

Nuove tecnologie a membrana nei processi di disinchiostrazione
della carta da macero.

Sperimentazioni e valutazioni economiche

NUOVE TECNOLOGIE A MEMBRANA NEI PROCESSI DI DISINCHIOSTRAZIONE DELLA
CARTA DA MACERO. SPERIMENTAZIONI E VALUTAZIONI ECONOMICHE

Nino Di Franco, Massimo Pizzichini, Mauro Rizzello, Claudio Russo

2005 ENEA

Ente per le Nuove tecnologie
l'Energia e l'Ambiente

Lungotevere Thaon di Revel, 76
00196 Roma

ISBN 88-8286-117-1



Nuove tecnologie a membrana nei processi di
disinchiostrazione della carta da macero.
Sperimentazioni e valutazioni economiche

Nino Di Franco, Massimo Pizzichini
Mauro Rizzello, Claudio Russo

Il presente studio è stato realizzato nel periodo maggio-ottobre 2004

Per informazioni è possibile contattare gli autori ai seguenti indirizzi di posta elettronica:

Nino Di Franco (nino.difranco@casaccia.enea.it)

Massimo Pizzichini (massimo.pizzichini@casaccia.enea.it)

Mauro Rizzello (mrizzello@virgilio.it)

Claudio Russo (claudio.russo@casaccia.enea.it)

INDICE

0. INTRODUZIONE	7
0.1 Piano del lavoro	8
1. L'INDUSTRIA DELLA CARTA.....	9
1.1 Materiali cellulósici riciclabili:il macero	9
1.2 Tipologie e qualità della carta da macero	10
1.3 Produzione e mercato di materiali cellulósici	12
1.3.1 Scenario internazionale.....	13
1.3.2 Scenario nazionale	15
2. IL PROCESSO PRODUTTIVO E L'IMPATTO AMBIENTALE.....	19
2.1 Produzione della carta a partire da fibre vergini	19
2.1.1 Processi di produzione	19
2.1.2 Macchina continua.....	21
2.2 Processo produttivo della carta a partire da macero	22
2.2.1 Problemi nella gestione del macero	22
2.3 L'impatto ambientale.....	23
2.3.1 Emissioni in atmosfera	23
2.3.2 Acque di scarico.....	24
2.3.3 Rifiuti solidi.....	24
2.4 Il modello "a scarico zero"	25
3. STAMPA FLESSOGRAFICA E DISINCHIOSTRAZIONE.....	27
3.1 Principi di stampa flessografica	27
3.2 Tipologie di inchiostri e tecniche di stampa	28
3.2.1 Composizione e classificazione	28
3.2.2 Inchiostri per stampa offset.....	29
3.2.3 Inchiostri per la stampa rotocalcografica.....	30
3.2.4 Inchiostri per la stampa flessografica.....	31
3.3 La stampa flessografica per quotidiani	31
3.4 Analisi delle problematiche relative alla disinchiostrazione in un processo misto offset e flessografico.....	33
4. LE TECNOLOGIE A MEMBRANA	35
4.1 I processi separativi a membrana	35
4.2 La filtrazione tangenziale e condizioni fluidodinamiche.....	35
4.3 Le tecniche di filtrazione a membrana	38
4.4 Classificazione e composizione delle membrane.....	39
4.4.1 Membrane ceramiche.....	41
4.4.2 Membrane polimeriche.....	43
4.5 Fluidodinamica del sistema	46
4.5.1 Selettività e reiezione	50
4.6 Principali campi applicativi delle tecnologie a membrana	51
5. SPERIMENTAZIONE CONDOTTA NEL CENTRO RICERCHE CASACCIA	53
5.1 Caratterizzazioni analitiche.....	53
5.1.1 Analisi del COD (Chemical Oxygen Demand)	53
5.1.2 Analisi del TOC (Total Organic Carbon).....	53
5.1.3 Analisi all'ICP-OES (Spettrofotometria di emissione atomica al plasma induttivamente accoppiato).....	54
5.1.4 Cromatografia ionica.....	55
5.1.5 Conducibilità.....	55
5.2 Impianti pilota ENEA	55
5.2.1 Impianto di microfiltrazione ceramica.....	55
5.2.2 Impianto di microfiltrazione polimerica.....	56
5.2.3 Impianto per osmosi inversa	58
5.3 Specifiche tecniche delle membrane impiegate.....	58
5.4 Metodologie sperimentali.....	59

5.5	Prove con refluo ottenuto dalla soluzione di inchiostro flessografico	60
5.5.1	<i>Caratterizzazione chimica dell'inchiostro flessografico</i>	60
5.5.2	<i>Caratterizzazione qualitativa dell'inchiostro flessografico impiegato nelle prove.....</i>	61
5.5.3	<i>Prove di microfiltrazione 1,4 µm con inchiostro in acqua 0,01 % p/p.....</i>	62
5.6	Prove con refluo proveniente da macero di giornale con inchiostro flessografico.....	64
5.6.1	<i>Caratterizzazione chimico-fisica del refluo di macero di giornale "La Repubblica"....</i>	65
5.6.2	<i>Prova di microfiltrazione (MF) membrana ceramica 0,2 µm</i>	67
5.6.3	<i>Prova di microfiltrazione (MF) 1,4 µm.....</i>	71
5.6.4	<i>Prova di microfiltrazione (MF) con membrana polimerica 500 Kd.....</i>	75
5.6.5	<i>Osmosi inversa (OI) del permeato di MF 0,2 µm.....</i>	79
5.7	Lavaggi e ricondizionamento delle membrane	81
5.7.2	<i>Membrana polimerica da MF 500 kD.....</i>	81
5.7.3	<i>Membrana da osmosi inversa.....</i>	82
5.8	Valutazione di alcuni parametri fluidodinamici del processo studiato.....	82
6.	ANALISI DEI DATI SPERIMENTALI.....	87
7.	ANALISI COSTI-BENEFICI	91
7.1	Individuazione dello stabilimento di riferimento.....	92
7.1.1	<i>Pulper (spappolatore)</i>	93
7.1.2	<i>Epurazione</i>	94
7.1.3	<i>Assortitore</i>	94
7.1.4	<i>Flottatore (disinchiostrazione offset)</i>	94
7.1.5	<i>Addensatore.....</i>	94
7.1.6	<i>Dispersore</i>	94
7.1.7	<i>Diluizione</i>	95
7.2	Dimensionamento dell'impianto a membrane	95
7.2.1	<i>Sezione di microfiltrazione.....</i>	98
7.2.2	<i>Sezione di osmosi inversa.....</i>	99
7.2.3	<i>Schema di impianto.....</i>	99
7.3	Determinazione della struttura dei costi industriali ex-ante	103
7.3.1	<i>Ricavi.....</i>	103
7.3.2	<i>Voci di spesa.....</i>	104
7.3.3	<i>Ripartizione dei costi annuali.....</i>	110
7.4	Determinazione del costo dell'impianto a membrane	110
7.4.1	<i>Costi associati al processo innovativo</i>	111
7.4.2	<i>Investimento</i>	111
7.4.3	<i>Costi nascenti</i>	113
7.4.4	<i>Costi cessanti.....</i>	115
7.5	Determinazione del VAN	116
7.6	Analisi di sensibilità	117
7.6.1	<i>Interesse</i>	117
7.6.2	<i>Vita dell'impianto.....</i>	118
7.6.3	<i>Costo del macero flessografico</i>	118
7.6.4	<i>Quota di macero flessografico nel mix di materie prime</i>	119
7.6.5	<i>Permeabilità delle membrane di microfiltrazione.....</i>	121
8.	CONCLUSIONI	123

0. INTRODUZIONE

L'industria cartaria italiana vanta una buona tradizione nel recupero dei maceri industriali¹, mentre la frazione cartacea che deriva dagli usi "domestici" o postconsumo², è invece attualmente poco valorizzata perché troppo eterogenea ed inquinata da materiali estranei.

Le fibre avviate a recupero presentano caratteristiche chimico-meccaniche che ne limitano il riciclaggio, in relazione anche alla tipologia di inchiostro impiegato per la stampa.

Per fabbricare le carte a più alto valore aggiunto (carte da stampa, per usi grafici o igienico-sanitari), le cartiere che utilizzano macero hanno due possibilità:

- 1) acquisire maceri selezionati di alta qualità ('bianchi'), oppure
- 2) installare un impianto di disinchiostrazione.

I maceri bianchi costano talvolta oltre dieci volte i maceri non selezionati; di conseguenza, volendo utilizzare materie prime più economiche è necessario investire in impianti di disinchiostrazione.

In questo ambito, un problema è rappresentato dai giornali stampati in *flessografia*, una tecnica di stampa che utilizza inchiostri all'acqua invece che a base di solventi (come nella stampa offset), e che risulta molto più amichevole sia dal punto di vista ambientale che della sicurezza.

Il tradizionale processo di disinchiostrazione dei maceri offset prevede uno stadio di flottazione per la rimozione dell'inchiostro, ma nel caso della stampa flessografica tale processo non è efficace poiché, a causa della loro idrofilia, i pigmenti flexo non vengono catturati dalle bolle d'aria durante la fase di flottazione, provocando una drastica riduzione del grado di bianco delle fibre oltre a rendere sporca l'acqua della sospensione, pregiudicandone la possibilità di riciclo e/o avvio al depuratore.

In ragione di tali motivi, le industrie che utilizzano fibre riciclate per produrre carte bianche non accettano in ingresso maceri contenenti stampati flessografici in percentuale maggiore del 5%.

Il trattamento esclusivo di maceri flessografici in impianti dedicati non è al momento una soluzione adottabile per l'impossibilità tecnico-economica di realizzare una raccolta differenziata monofrazione.

Maceri flessografici costituiscono dunque una sfida al processo di disinchiostrazione: una soluzione definitiva al problema non è stata ancora individuata, mentre lo scenario futuro vede l'immissione sul mercato di sempre maggiori quantità di giornali stampati in flessografia i quali, una volta recuperati, potranno essere utilizzati solo per la produzione di carte a basso valore aggiunto (imballaggi).

Da questo scenario emerge l'interesse a studiare e sviluppare un nuovo processo di disinchiostrazione per la stampa flessografica.

¹ Frazioni di materiali cellulosici derivanti da attività di trasformazione, quali i refili di stampa, gli scarti di produzione, i resi di riviste e quotidiani ecc.

² Frazione derivante dalla raccolta differenziata nei cassonetti stradali.

L'ENEA ha studiato e messo a punto a livello di laboratorio un processo di disinchiostrazione specifico per la stampa flessografica, impiegando tecnologie separative mediante membrane, in grado di rimuovere selettivamente le particelle di colorante e restituire un'acqua purificata.

Sulla base dei risultati sperimentali acquisiti l'ENEA, tenendo conto della realtà industriale nazionale, ha elaborato una proposta tecnica che prevede un trattamento misto di macero offset e flessografico, in modo da poter utilizzare gli impianti di disinchiostrazione esistenti, integrati con i processi a membrana.

Nello studio in oggetto viene dedicata particolare attenzione alla riduzione dell'impatto ambientale ed al riciclaggio dell'acqua depurata.

0.1 Piano del lavoro

Lo studio è volutamente di ampio respiro poiché si è voluto dar conto dell'intero quadro di riferimento entro cui si inserisce il problema della disinchiostrazione dei maceri flessografici. Inoltre, poiché le tecniche a membrana non sono mai state utilizzate a questi fini, si è dato spazio alla presentazione della relativa tecnologia e delle associate potenzialità di utilizzazione.

Lo studio è stato organizzato in sette parti:

- 1) una presentazione dell'industria cartaria nazionale ed internazionale, con particolare riferimento al mercato dei maceri
- 2) i processi produttivi, sia a partire da materie prime vergini (cellulosa) che da fibre riciclate
- 3) il processo di stampa flessografica e la tipologia degli inchiostri utilizzati
- 4) una panoramica sulle tecnologie a membrana
- 5) la sperimentazione condotta nei laboratori del Centro Ricerche della Casaccia dell'ENEA
- 6) l'analisi dei dati raccolti
- 7) le ricadute economiche associate all'introduzione della nuova tecnologia.

1. L'INDUSTRIA DELLA CARTA

1.1 Materiali cellulósici riciclabili: il macero

Si riporta in figura 1.1 il ciclo della fibra in Italia per l'anno 2002. ([1], [2]).

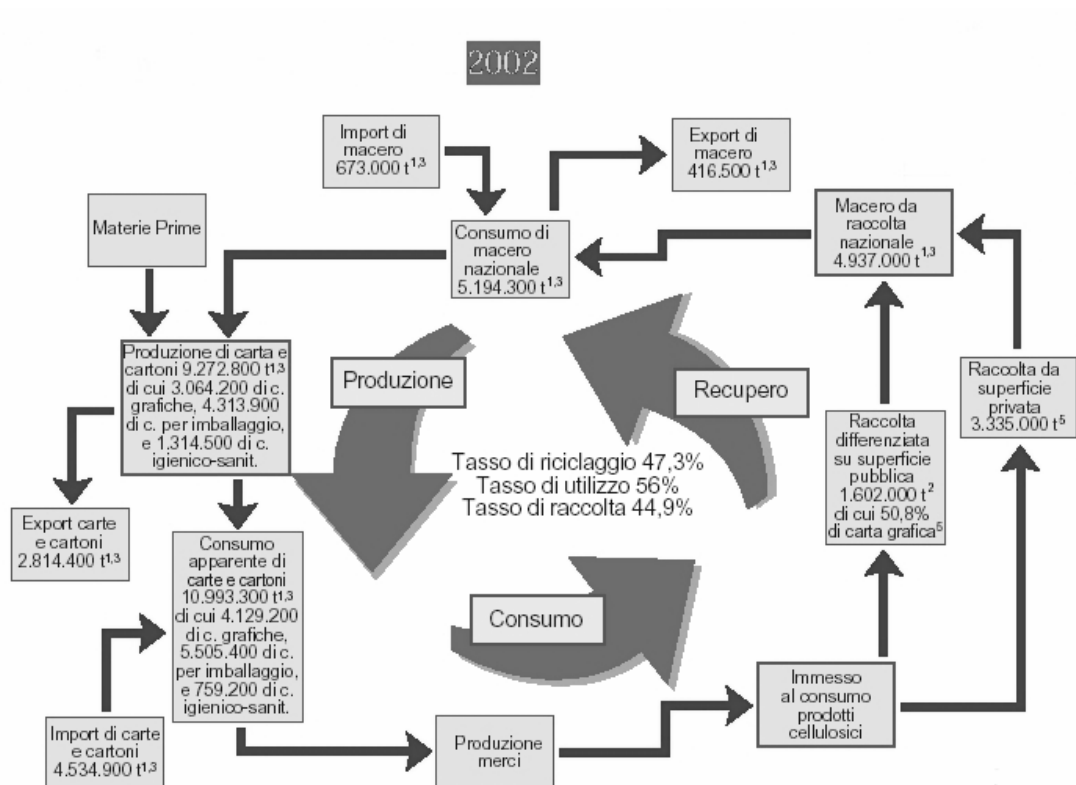


Figura 1.1 - Ciclo dei prodotti cellulósici

In complesso sono state raccolte 5 milioni di t/anno di carta da macero; di queste, circa 1,6 provengono dalla raccolta differenziata domestica. Materiali cellulósici sono presenti nei rifiuti solidi urbani in percentuali variabili tra il 25 ed il 35% [3], e tale quota, non intercettata dalla raccolta differenziata, è crescente.

Attualmente circa il 56% delle fibre utilizzate dall'industria cartaria italiana è rappresentato da carta riciclata, ma solo il 70% di queste sono raccolte in Italia, provenendo la parte rimanente da altri paesi. Il tasso di raccolta italiano (v. nota 4) è di circa il 45%, ed è uno dei più bassi a livello europeo considerando che paesi come la Germania [4] hanno tassi di raccolta intorno al 60%.

Per produrre circa 9,3 milioni di tonnellate di carta all'anno – di cui 3 milioni di carte per uso grafico – l'industria cartaria italiana consuma circa 5,2 milioni di tonnellate di carta da macero, di cui circa 800.000 tonnellate di giornale misto.

In totale si importano 673.000 tonnellate di macero, proprio a causa del modesto livello di raccolta interna, con la conseguenza di un più elevato costo del macero utilizzato e di una minore competitività dell'industria cartaria italiana rispetto alla concorrenza internazionale.

Oltre 4 milioni di tonnellate di carta e cartone sono destinate in discarica pur essendo recuperabili.

1.2 Tipologie e qualità della carta da macero

La carta da macero non è tutta uguale ed il suo valore aumenta in funzione della qualità. Le due principali classificazioni del macero sono in base:

- alla norma UNI EN 643, che suddivide i maceri in gruppi di prodotti e qualità;
- alla Lista Europea delle qualità di carta da macero, elaborata dalla Confederation of European Paper Industries (CEPI) e dal Bureau of International Recycling (BIR), che propone una lista suddivisa per gruppi di prodotto. Le tipologie risultano dettagliate in maniera tale che ogni tipologia evidenzia anche la propria qualità.

In generale, una cartiera che produca carta di una definita qualità a partire da macero necessita di un preciso mix di materie in ingresso (diversi tagli di macero con eventuali aggiunte di fibra vergine), e le variazioni di tale mix possono avvenire solo all'interno di intervalli ben definiti.

Nella figura 1.2 sono indicati gli utilizzi mirati ([5], [6]) dei diversi tipi di macero nei differenti comparti della carta.

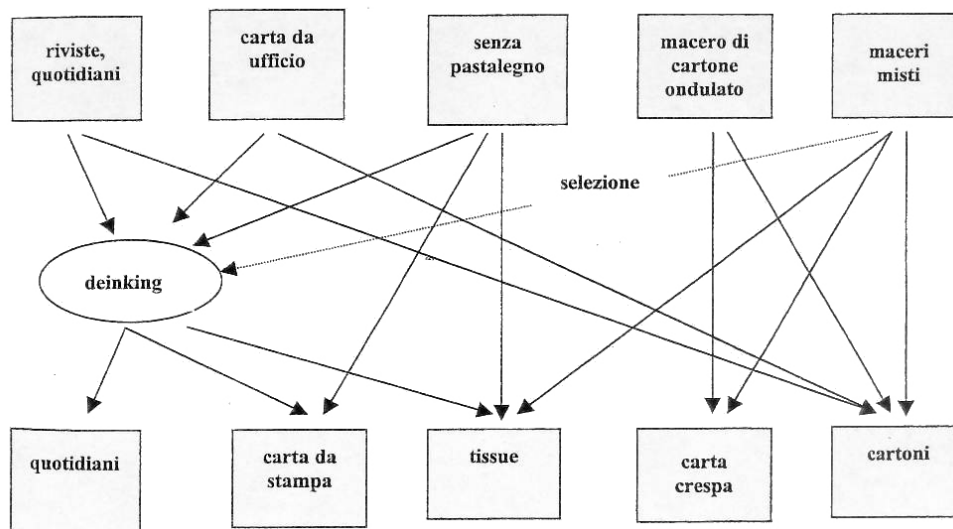


Figura 1.2 - Pertinenza dei diversi tipi di macero ai differenti comparti produttivi

Fissata la tipologia del prodotto, il mix ottimale viene sempre scelto su base economica: infatti i costi di produzione aumentano al diminuire della qualità del macero utilizzato, a causa dei maggiori costi dovuti alla maggior produzione di rifiuti (e relativa messa in discarica), e al maggior uso di additivi chimici. Viceversa, se il macero risulta di qualità migliore, diminuiscono i costi di produzione ma aumentano quelli di approvvigionamento.

Sotto il profilo delle fonti di raccolta, il macero si può distinguere in:

a) *macero da raccolta industriale e commerciale*: è costituito dai rifili di cartotecnica, casse di cartone ondulato, rese di quotidiani e periodici, tabulati ecc. Tale macero, localizzato presso industrie cartotecniche e editoriali, uffici, grandi magazzini, è raccolto da recuperatori professionali e quindi selezionato e imballato prima di essere fornito alle cartiere per rientrare nel ciclo produttivo;

b) *macero domestico*: proviene dalla raccolta differenziata, e contiene tutti quei prodotti cartari detenuti nelle abitazioni e nei piccoli negozi e uffici.

Si evince dall'analisi del grafico 1.1 [4] che circa il 70% circa del macero avviato a riciclo nelle cartiere italiane non proviene dalla raccolta differenziata comunale, ma da quella effettuata presso le imprese e gli impianti industriali. Tale macero presenta, quindi, un grado di omogeneità elevato, tanto che a volte raggiunge direttamente la cartiera, senza passare per la mediazione commerciale o attraverso le operazioni di selezione e adeguamento volumetrico.

Il Consorzio Nazionale Recupero e Riciclo degli Imballaggi a base Cellulosica, *Comieco*, ha per finalità il raggiungimento, attraverso una politica di sviluppo della raccolta differenziata e del recupero energetico, degli obiettivi di recupero e di riciclaggio previsti dal decreto Ronchi. Nell'ambito della raccolta degli imballaggi provenienti da rifiuto urbano, Comieco, d'intesa con CONAI, gestisce il sistema di ritiro, riciclo e recupero degli imballaggi a base cellulosica e dei materiali cellulosici provenienti dalla raccolta differenziata comunale. Nel contesto dell'Accordo Quadro ANCI-CONAI, Comieco stipula con i Comuni o con i gestori del servizio di raccolta, delle convenzioni che prevedono il riconoscimento di un corrispettivo economico a fronte del servizio di raccolta differenziata degli imballaggi di carta e cartone. Le convenzioni sono uno strumento volontario per i Comuni, pertanto i rifiuti di imballaggio cellulosici provenienti dalla raccolta differenziata possono essere avviati a riciclo attraverso la raccolta differenziata (RD) "convenzionata" o quella non soggetta a convenzioni.

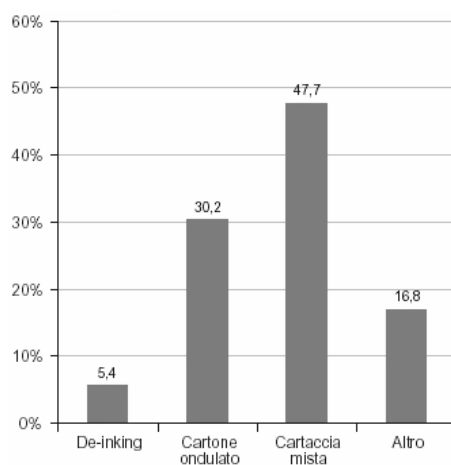


Grafico 1.1 - Merceologia delle materie prime seconde prodotte

Comieco eroga ai Comuni e ai gestori del servizio di raccolta degli imballaggi di provenienza domestica, un corrispettivo che è funzione dei materiali raccolti e della qualità misurata. Come previsto dall'allegato tecnico all'Accordo Quadro ANCI-CONAI, si è definito il valore convenzionale relativo al tenore di imballaggi contenuto nella raccolta differenziata ai fini della determinazione dei corrispettivi. Il valore convenzionale è stato desunto sulla base delle analisi della qualità del materiale oggetto della raccolta differenziata, svolte dal Consorzio ed è riportato in tabella 1.1 [3]:

Sistema di raccolta	Abitanti serviti dalla Raccolta Differenziata	Nuovi corrispettivi 2002 e 2003 ⁴⁴ [€/t]
Congiunta	Oltre 300mila	14,90
	Tra 100 e 300mila	15,77
	Inferiore a 100mila	17,04
Integrata	Oltre 300mila	29,26
	Tra 100 e 300mila	31,02
	Inferiore a 100mila	33,56
Selettiva	Oltre 300mila	72,38
	Tra 100 e 300mila	76,77
	Inferiore a 100mila	83,12

Tabella 1.1 - Corrispettivi erogati da Comieco

Il corrispettivo erogato da Comieco varia non solo in relazione alla tipologia del sistema di raccolta, ma anche in funzione della qualità degli imballaggi raccolti, come risulta in tabella 1.2 [3]:

Fascia di qualità [% di impurità]	% dei nuovi corrispettivi (2002 e 2003)
Inferiore al 10	100%
Tra 10 e 15	50%
Tra 15 e 20	25%

Tabella 1.2 - Accordo di programma quadro ANCI-CONAI; adeguamento dei corrispettivi per l'anno 2003

1.3 Produzione e mercato di materiali cellulosici

Il 2002 ha visto un incerto andamento dello scenario internazionale, causato dal rallentamento del tasso di sviluppo dell'economia e dalla contrazione della domanda interna, specie nei Paesi industrializzati. Nonostante ciò, il settore cartario in Italia ha registrato un'espansione dei quantitativi prodotti (+3,9% rispetto al 2001), spinto soprattutto dalla domanda estera (in particolare quella proveniente dall'Oriente), che è risultata l'elemento trainante dell'economia.

L'accresciuta disponibilità di macero a livello nazionale è stata resa possibile anche dallo sviluppo delle raccolte, specie al Centro e al Sud, al fine del conseguimento degli obiettivi di RD fissati dalla normativa nazionale.

In ogni caso, la progressione della raccolta di maceri non può essere sostenuta unicamente dal consumo interno da parte delle cartiere, il quale si va assestando ormai verso livelli definiti e comunque legati all'andamento dell'economia. Ciò provoca una sostanziale stazionarietà anche del recupero. In altre parole, per sviluppare ulteriormente la raccolta e il recupero di macero occorrerà ricercare nuove soluzioni tecnologiche che rendano utilizzabili anche tagli di macero attualmente non 'appetiti' dall'industria, e/o ricorrere alla domanda estera, considerate le condizioni di incipiente saturazione di quella interna.

Va segnalato l'aspetto della *qualità* del macero in entrata presso i centri di selezione, che rappresenta un elemento cruciale per l'operatività e l'economia delle imprese di recupero e conseguentemente per tutta la filiera.

1.3.1 Scenario internazionale

Il settore cartario nel 2002 ha registrato un aumento dei consumi di appena lo 0,8% rispetto al 2001. L'export verso i mercati asiatici e dell'Europa orientale ha presentato una dinamica positiva (+18% nei Paesi CEPI), portando la produzione cartaria dell'Europa occidentale ad una crescita del 2,6%.

Nel successivo grafico 1.2 appare il *trend* della produzione cartaria mondiale organizzato per area geografica: il Nord America presenta un andamento stazionario, l'industria europea è allineata all'andamento globale della crescita mentre l'industria asiatica mostra una crescita del +50% in dieci anni. Questi livelli stanno portando l'area asiatica a configurarsi quale traino della produzione cartaria mondiale, con forti conseguenze anche nel settore del macero.

Nonostante questa dinamica, il consumo di carta procapite in Asia (nel 2001) è ancora di 28,8 kg/(abitante*anno) mentre la media mondiale è di 52,5; il *trend* di crescita proseguirà probabilmente anche nel medio-lungo periodo.

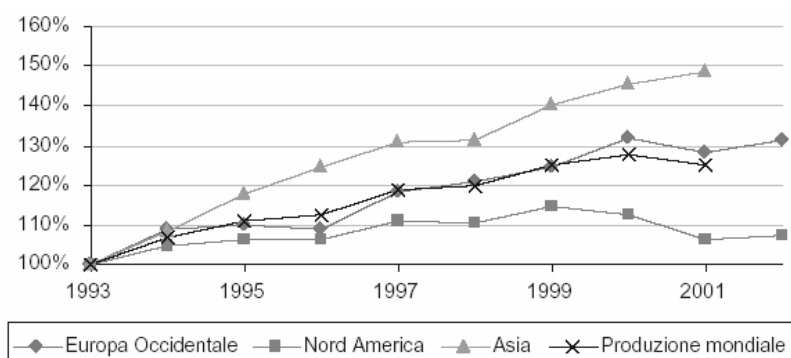


Grafico 1.2 - Andamento della produzione cartaria mondiale [2]

Inoltre, all'aumento della produzione di carte e cartoni riscontrata nell'area asiatica consegue una richiesta sempre crescente di materie prime e tra queste il macero rappresenta una parte preponderante. I Paesi in questione raggiungono prestazioni modeste dei rispettivi sistemi di raccolta, e ciò li obbliga ad importare grandi quantità di macero.

Emerge dunque il ruolo che i Paesi asiatici, soprattutto la Cina, ricoprono nel settore, in particolare nella definizione dell'equilibrio tra domanda e offerta di maceri a livello mondiale. Nonostante ciò, gli Stati Uniti sono ancora leader nelle esportazioni, ma non sono più gli unici o i principali fornitori cui la domanda asiatica, sempre più rivolta anche agli operatori europei, attinge. Nota negativa in questo quadro di miglioramento è proprio l'Europa, dove le prospettive di crescita risultano ridimensionate.

L'analisi del tasso di utilizzo³ permette di valutare la capacità tecnologica del sistema produttivo di un Paese di utilizzare macero quale materia prima.

Il panorama internazionale (grafico 1.3) presenta un forte distacco tra i Paesi la cui produzione cartaria è legata principalmente al legno e alla scarsa disponibilità di macero sul territorio nazionale, come Finlandia e Svezia, e le nazioni, come Germania, Regno Unito, Spagna e Olanda, che tradizionalmente presentano tassi di utilizzo del macero elevati (65-80%) in ragione della minore disponibilità interna di cellulosa.

Al gruppo dei Paesi 'virtuosi' si è aggiunta recentemente la Turchia, che ha raggiunto in pochi anni un tasso del 74,4%, Italia (56%) e Francia (58,4%) presentano tassi di utilizzo intermedi.

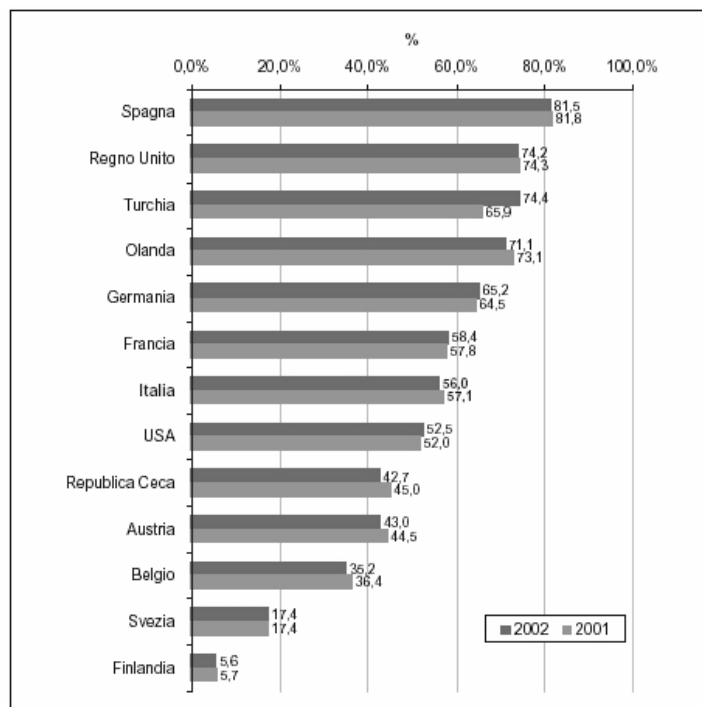


Grafico 1.3 - Tasso di utilizzo della carta da macero in Europa occidentale e Stati Uniti [4]

³ Tasso di utilizzo = consumo nazionale di macero/produzione nazionale di carte e cartoni.

1.3.2 Scenario nazionale

Nel 2002 il 56% di carta da macero è stato utilizzato come materia prima secondaria per la produzione cartaria, raggiungendo i 5,2 milioni di tonnellate.

Il fabbisogno di macero è soddisfatto in maniera quasi completa dalla raccolta nazionale.

Il tasso di utilizzo è diminuito dal 57,1% al 56% dal 2001 al 2002 (grafico 1.4), poiché la crescita produttiva cartaria ha interessato le merceologie con un utilizzo di macero più contenuto.

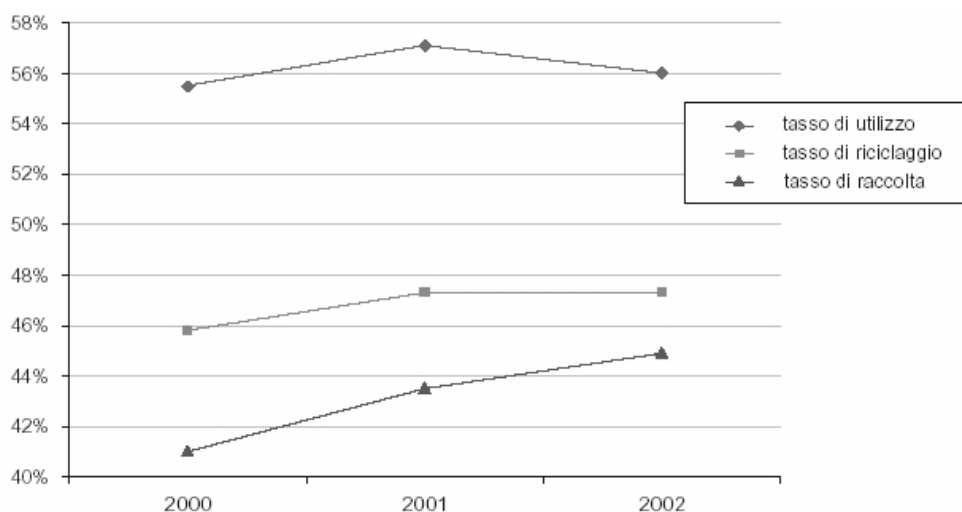


Grafico 1.4 - Progresso del tasso di utilizzo, di riciclaggio e di raccolta in Italia [4]

Nel 2002 il tasso di raccolta⁴ è aumentato al suo livello massimo del 44,9% (43,5% nel 2001).

Confrontando l'andamento del consumo nazionale di macero con quello della disponibilità dello stesso (grafico 1.5), si evidenzia che la raccolta, in termini di variazione percentuale, cresce di due volte rispetto al consumo.

Se tale *trend* si conserverà in futuro, la raccolta di macero troverà sbocco in misura sempre maggiore nell'esportazione, che già ora sta registrando una forte crescita (grafico 1.6).

⁴ Il tasso di raccolta è definito come rapporto tra la raccolta apparente di macero ed il consumo apparente di carta. Indica quanta parte della carta richiesta in complesso dagli utilizzatori sul territorio viene recuperata sul territorio stesso.

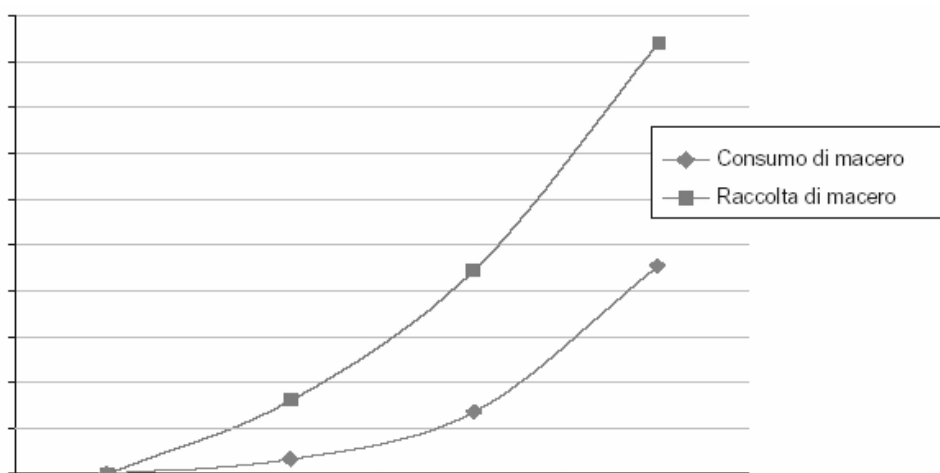


Grafico 1.5 - Progressione del consumo e raccolta di macero in Italia 2000-2003 [4]

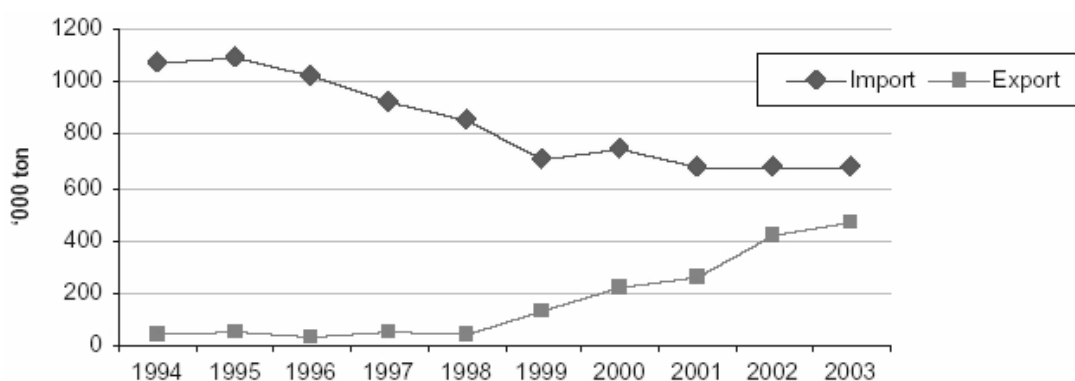


Grafico 1.6 - Andamento dell'import-export di macero italiano 1994-2003 [4]

L'analisi del tasso di utilizzo per comparto permette di osservare che a livello nazionale l'utilizzo del macero è fortemente focalizzato sugli imballaggi, mentre è decisamente al di sotto delle potenzialità del settore sia per il comparto igienico-sanitario, sia per quello grafico-editoriale (grafico 1.7).

Per quanto riguarda le fonti di approvvigionamento del macero, un contributo importante alla crescita è dato dalla raccolta su superficie pubblica, che per il 2002 si è attestata a 1,6 milioni di tonnellate, di cui il 75% (1,2 milioni di tonnellate) raccolti nell'ambito delle convenzioni Comieco.

Elaborando i dati e le assunzioni Comieco sulle diverse tipologie di raccolta su superficie pubblica (congiunta, selettiva e integrata) è possibile stimare la quota di imballaggi presenti mediamente nella raccolta in convenzione. Quest'ultima è costituita per il 49,2% da imballaggi e per il 50,8% da carta grafica (che incide sui consumi, al netto delle carte igienico-sanitarie, solo per il 45%).

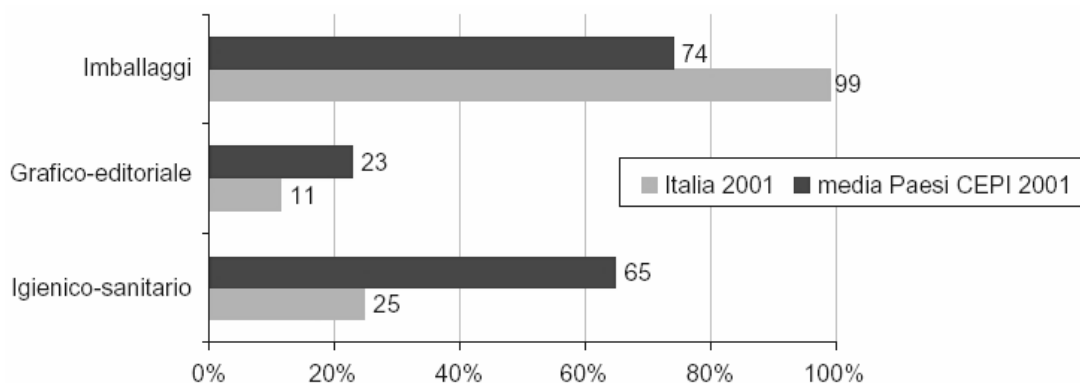


Grafico 1.7 - Tasso di utilizzo del macero per comparto merceologico [4]

Come rifiuti di imballaggio provenienti dalla raccolta differenziata e destinati a riciclaggio a seguito di valorizzazione, Comieco dichiara 671.000 tonnellate, su una raccolta complessiva di 1,6 milioni di tonnellate.

Per quanto riguarda infine i prezzi del macero, essi vengono negoziati in funzione della qualità dei materiali ottenuti, dei rapporti di forza tra i contraenti e di fattori macroeconomici quali gli andamenti dei mercati valutati e le quotazioni delle materie prime. Esiste una stretta correlazione fra disponibilità, consumo e domanda di prodotti cartari che si riflette sul listino; infatti i prezzi sono influenzati dall'andamento del contesto economico di riferimento ma anche, e in misura crescente, dalla domanda internazionale di macero in una logica sempre più globale.

I prezzi delle diverse tipologie di macero sono quotati in molte borse merci e in Italia la principale quotazione è fornita dalla Camera di Commercio di Milano (le voci principali sono elencate in tabella 1.3).

CARTE DA MACERO (uni en 643)	gen-04		feb-04		mar-04		apr-04		mag-04		giu-04	
	min	max	min	max	min	max	min	max	min	max	min	max
1.01 Carta e cartoni misti, non selezionati, privi di materiali inutilizzabili franco piattaforma di trattamento	7	11	10	15	12	17	12	17	10	15	8	13
1.02 Carte e cartoni misti	26	31	32	36	35	40	35	40	33	38	30	35
1.04 Carta e cartone ondulato di supermercati	34	36	40	43	45	48	45	48	43	46	40	43
1.05 Contenitori ondulati vecchi	38	43	45	50	50	55	50	55	48	53	44	50
1.11 Carta grafica selezionata da disinchiostrazione	55	60	60	65	60	65	60	63	58	63	53	58
2.02 Giornali invenduti	60	65	65	70	65	70	63	67	61	65	58	62
3.01 Refili di stampati misti, poco colorati, senza pasta di legno	95	105	95	105	95	105	95	105	90	100	85	95
4.02 Kraft ondulato usato 1	82	92	90	100	95	105	95	105	90	100	80	90

Tabella 1.3 - Carte da macero e rilevazioni dei relativi prezzi [7]

2. IL PROCESSO PRODUTTIVO E L'IMPATTO AMBIENTALE

2.1 Produzione della carta a partire da fibre vergini

Le fasi fondamentali per la produzione della carta sono essenzialmente quattro:

- 1) preparazione dell'impasto;
- 2) drenaggio e disidratazione;
- 3) essiccazione del foglio;
- 4) allestimento.

Altre operazioni quali la calandratura e patinatura servono alla successiva caratterizzazione qualitativa del prodotto, migliorandone le caratteristiche ottiche e meccaniche in base alle esigenze di mercato e alla destinazione d'uso.

2.1.1 Processi di produzione

Le cellulose in commercio si presentano in spessi fogli che devono essere spappolati e dispersi. A tale scopo si usano gli spappolatori o pulper, capienti tine ad asse verticale dotate di uno o più rotori ad elica posti sul fondo. Lo spappolamento ha lo scopo di disperdere per quanto possibile i grumi di fibre, provvedendo alla completa apertura del contesto fibroso fino ad ottenere una sospensione di densità variabile dal 4% al 13% a seconda del tipo di spappolatore (bassa o alta densità).

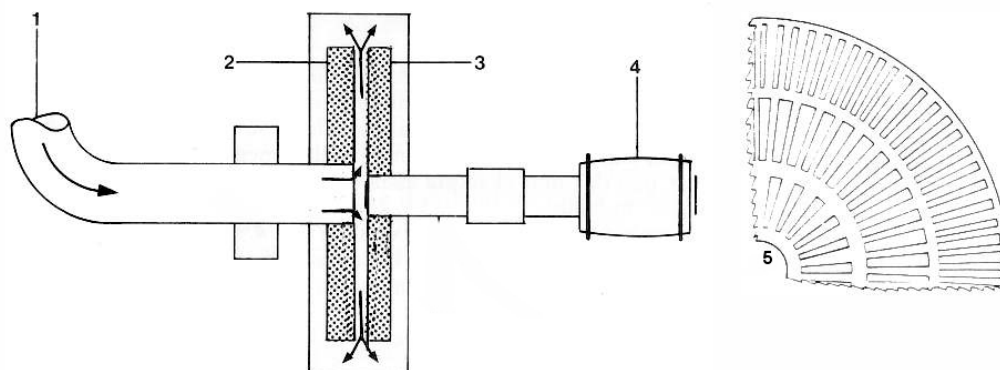
La successiva fase di *raffinazione* costituisce uno degli aspetti più critici dell'intero processo, poiché è proprio durante questa fase che si determinano proprietà del foglio quali:

- la resistenza alla trazione, alla lacerazione, allo scoppio e alle piegature;
- la compattezza;
- l'opacità;
- l'igroespansività.

La raffinazione viene effettuata sottoponendo le fibre in sospensione acquosa (ad una concentrazione variabile dal 2,5-3% al 10% e oltre), ad un trattamento meccanico dovuto al moto relativo di due organi (rotore e statore, vedi figura 2.1), muniti di lame a forma di barre con sezione quadrangolare. Le lame del rotore si muovono rispetto a quelle dello statore a distanza molto ravvicinata (regolabile), trascinando la sospensione fibrosa presente nella cavità tra una lama e l'altra e obbligando le fibre a passare negli spazi esistenti fra le due serie opposte di lame. In questo passaggio le fibre in sospensione acquosa vengono sottoposte ad elevate sollecitazioni di compressione, frizione e taglio, che determinano importanti modifiche alla loro struttura fisica.

Lo scopo è quello di rendere le fibre plastiche ed in grado di creare, su tutta la loro integra lunghezza, un numero elevato di legami (una maggiore ramificazione ed irruvidimento della superficie delle fibre consente una maggiore coesione tra di esse).

Se la raffinazione viene condotta in maniera troppo spinta si possono produrre effetti indesiderati quali perdite di bianco, di spessore, lacerazioni, accorciamenti, un'eccessiva idratazione della fibra [8].



1: entrata dell'impasto; 2: disco stazionario; 3: disco rotante; 4: motore; 5: disposizione delle lame del disco

Figura 2.1 - Schema di un raffinatori a dischi [8]

Successivamente la sospensione raffinata viene inviata in tino di stoccaggio, e inviata infine alla tina di miscela dove, in opportune proporzioni, l'impasto viene additivato con cariche, collanti, coloranti e additivi chimici (coesionanti, ritensivi, antilimo ecc.).

Le *cariche* sono sostanze minerali (caolino, ossido di titanio, talco, carbonato di calcio, barite ecc.) il cui scopo è quello di riempire gli interstizi tra le fibre, in modo da ottenere una superficie del foglio chiusa e piana, adatta alla stampa.

I *collanti*, in genere amidi, cere o resine, migliorano la stampabilità della carta, pertanto non vengono aggiunti a tutte le carte, ma solo a quelle per usi grafici. Inoltre rendono la carta resistente alla penetrazione dell'acqua (ma non la rendono impermeabile) in modo tale che vi si possa scrivere con inchiostro a base di acqua.

L'agitazione nella tina di miscela deve essere mantenuta uniforme e costante nel tempo, per evitare sedimentazioni dovute al diverso peso specifico delle varie componenti.

Così preparato, l'impasto viene poi inviato alla tina di macchina, la quale assolve alla duplice funzione di tenere sempre in agitazione l'impasto e di costituire un polmone di pasta pronta per essere avviata alla fabbricazione.

Una particolare pompa (la *fan-pump*) preleva impasto dalla tina di macchina, lo miscela con acqua ed invia la sospensione così diluita alle successive fasi di epurazione e assortimento.

L'epurazione avviene in cicloni a liquido (*cleaner*), i quali separano le impurità ad alto peso specifico (sabbia, polveri metalliche) imprimendo ad esse un moto rotatorio discendente, mentre l'impasto epurato fluisce in senso ascendente.

La pasta epurata alimenta poi la batteria di assortitori (*centri-screen*), dotati di un tamburo forato ad asse verticale; la pasta, spinta all'interno del tamburo, viene costretta attraverso i fori da un sistema di pale rotanti. Particelle leggere come grumi o schegge legnose si raccolgono sul fondo e quindi scartate o filtrate attraverso

ulteriori assortitori. A valle di queste macchine l'impasto è pronto per essere avviato in fabbricazione.

2.1.2 *Macchina continua*

La macchina per la produzione della carta si chiama continua in quanto il foglio di carta si genera senza interruzioni: la sospensione fibrosa si trasforma in un nastro continuo passando attraverso la parte umida e la seccheria.

La sospensione viene alimentata alla macchina nel modo più uniforme possibile, con flusso perfettamente regolare e omogeneo su tutta la larghezza della tela, e con una portata assolutamente costante per evitare variazioni di grammatura del foglio.

A ciò provvede la cassa d'afflusso, che costituisce l'elemento di passaggio dalla sezione "preparazione impasto" alla sezione "parte umida", e rappresenta il cuore della macchina continua. Essa distribuisce un flusso di pasta (di consistenza di circa l%), proveniente da una tubazione di grande diametro, in un sottile getto largo parecchi metri col minimo di turbolenza richiesto per una buona dispersione. La pasta viene fatta uscire attraverso una lunga feritoia regolabile in apertura, denominata "labbro", e viene distribuita su una tela a trama molto fitta chiusa ad anello in movimento continuo, detta "tela di formazione".

Il complesso tela-elementi drenanti-sistema di raccolta delle acque prende il nome di *tavola piana*. La sua funzione, oltre a supportare il feltro fibroso umido, consiste nell'iniziarne la disidratazione attraverso l'estrazione della maggior parte dell'acqua. Nella tavola piana si distinguono quattro zone di drenaggio:

- a) drenaggio per gravità, immediatamente a valle del labbro;
- b) drenaggio naturale su lame foils, fisse o regolabili, e su cilindri sgocciolativi rotanti;
- c) cassette aspiranti, collegate con la rete del vuoto;
- d) cilindro aspirante, posto in testa alla tavola piana e costituente il 'rinvio' della tela.

Dopo il cilindro aspirante un altro cilindro, sempre aspirante ma a minor grado di vuoto (pick-up), "aspira" il foglio dalla tavola piana e lo immette nella sezione presse. La funzione delle presse umide consiste nel comprimere uniformemente il foglio per sottrarne ulteriore acqua. All'uscita dalle presse, il contenuto di acqua nel nastro è ridotto a circa il 60% e si può ritenere che l'acqua in eccesso, rispetto a quella che può essere trattenuta per capillarità, sia stata completamente eliminata. L'acqua restante, trattenuta essenzialmente per capillarità, non può essere ulteriormente eliminata per via meccanica, e può essere asportata solo tramite l'azione del calore. Tale operazione avviene nella seccheria, costituita da una lunga serie di cilindri di ghisa riscaldati a vapore; il calore necessario all'evaporazione dell'acqua residua viene fornito da vapore saturo a bassa pressione che, alimentato nei cilindri essiccatori, condensa sul mantello interno del cilindro stesso.

Il calore generato dal passaggio di stato vapore-liquido si trasmette attraverso il mantello metallico dei cilindri e provoca l'evaporazione dell'acqua residua nel

foglio; feltri essiccatori aumentano l'aderenza tra foglio di carta e mantello metallico dei cilindri.

Raggiunta l'umidità prevista (6-7%), il foglio esce dalla seccheria e viene arrotolato da un cilindro avvolgitore (pope) in una grossa bobina.

Il taglio in rotoli ('bobinette') avviene per mezzo di riarrotolatori (bobinatrici) dotati di lame. Per il taglio in foglio vengono utilizzate invece delle "taglierine", che consentono di tagliare e raccogliere, in fogli di dimensione voluta, la carta avvolta in rotolo. La carta così ottenuta viene quindi avviata al confezionamento: i fogli una volta tagliati vengono raccolti su bancali e vengono protetti da un idoneo avvolgimento (generalmente polietilene termoretraibile o film estensibile) e inviati al cliente.

2.2 Processo produttivo della carta a partire da macero

Il processo produttivo delle carte riciclate è simile a quello appena descritto, fatta eccezione per la parte iniziale della preparazione dell'impasto.

In questa fase è fondamentale togliere dai maceri i materiali estranei (contaminanti come plastica, vetro, ferro, colle, paraffina ecc.) la cui presenza crea problemi alla produzione e condiziona la qualità. La pasta dopo la spapolatura passa attraverso una serie di epuratori studiati appositamente per carte da macero.

Il procedimento avviene in più fasi in modo da togliere inizialmente le parti più grossolane e via via le più piccole. Più il sistema di epurazione è sofisticato e più la qualità del prodotto finito si avvicina a quello di fibra vergine.

Una volta terminata la preparazione impasto la pasta viene immessa sulla tavola piana della macchina continua e prodotta con la stessa tecnica delle altre carte.

Per produrre carte con un sufficiente grado di bianco si ricorre alla disinchiostrazione.

L'Italia, povera di risorse forestali, ha molto sviluppato la tecnica per l'impiego delle carte da macero nel settore dell'imballaggio, e vanta un notevole know how e tradizione. Solo da alcuni anni si producono carte riciclate anche per il settore grafico.

2.2.1 Problemi nella gestione del macero

In genere qualunque cartiera dovrebbe essere alimentata con materie prime di qualità la più costante possibile, e ciò è ancor più stringente per le cartiere che trattano macero. Un problema può essere dovuto all'alta percentuale di cariche minerali introdotta da certi tipi di maceri (per es. a base di riviste patinate), le quali provocano usura a tubazioni e macchinari.

Altri problemi sono dovuti, come si è già visto, agli inchiostri flessografici o "all'acqua" (solubili in acqua, con relativo sporcamente delle acque), oppure agli inchiostri UV (essiccati sotto raggi ultravioletti, usati per la stampa di certi tipi di copertine da riviste). L'invecchiamento eccessivo di inchiostri offset provoca difficoltà nella loro rimozione durante la flottazione.

2.3 L'impatto ambientale

L'industria della carta è considerata ad alto impatto ambientale, sia perché necessita di ingenti volumi di risorse naturali, sia perché genera in quantità non indifferente emissioni gassose, reflui liquidi e rifiuti solidi. L'impiego di risorse naturali rinnovabili, la forte vocazione al riciclo e l'attenzione nell'impiego delle risorse idriche ed energetiche sono le basi con cui l'industria si muove verso una compiuta sostenibilità ambientale.

2.3.1 Emissioni in atmosfera

Le emissioni in atmosfera sono essenzialmente dovute alla combustione di olio e gas naturale per ottenere l'energia termica ed elettrica necessaria al funzionamento delle macchine in cartiera.

Il contributo già fornito dal settore alla riduzione di emissioni di gas serra tra il 1990 e il 2000 è quantificabile in un milione di tonnellate di CO₂. Per l'anno 2001 l'emissione di anidride carbonica dovuta al settore cartario è valutato a 533 kg per t di carta prodotta, corrispondente a 4.759.000 t/anno. Ove si realizzassero le condizioni normative e di sostegno economico necessarie allo sviluppo di sistemi energetici più efficienti, la riduzione delle emissioni di CO₂ per usi termici di processo potrà scendere, entro il 2010, fino a 230-280 kg di CO₂ per t di carta prodotta. Tale riduzione sarebbe ascrivibile per un quarto all'incremento di efficienza del processo e per tre quarti allo sviluppo della cogenerazione.

Il grafico 2.1 riporta l'ammontare dei gas tossici (CO) ed acidi (SO₂ e NO_x) emessi dai camini delle cartiere, distinguendo il contributo del gas naturale da quello dell'olio combustibile. Una progressiva sostituzione dell'olio con il gas naturale tenderebbe ad azzerare lo zolfo nei gas di scarico e diminuirebbe la produzione di ossidi di azoto e CO (il tenore di CO in un fumo da combustione di gas naturale è 10 volte inferiore a quello dell'olio combustibile).

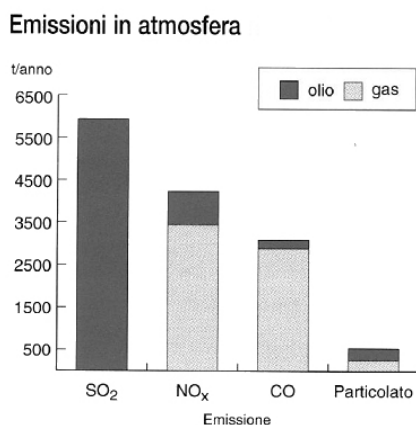


Grafico 2.1 - Emissioni in atmosfera

2.3.2 Acque di scarico

L'industria cartaria ha scaricato nel 2001, per ogni tonnellata di carta prodotta, acque reflue caratterizzate da un contenuto di COD pari a 3,4 kg e di solidi sospesi pari a 0,7 kg/t.

Tali valori sono oggi inferiori alla metà dei limiti fissati per legge e rappresentano il risultato dell'impiego di tecnologie di trattamento dei reflui che vanno dai classici trattamenti primari, secondari e terziari, all'ultrafiltrazione ed all'osmosi inversa per il recupero di fibra ed il recupero di acque riutilizzabili in altri processi.

Tali trattamenti sono in genere effettuati totalmente in cartiera con scarico delle acque depurate nella rete fognaria o nelle acque superficiali (grafico 2.2), oppure sono effettuati solo in parte in cartiera, con successivo conferimento delle acque ad un depuratore consortile nei casi di realtà industriali frammentate.

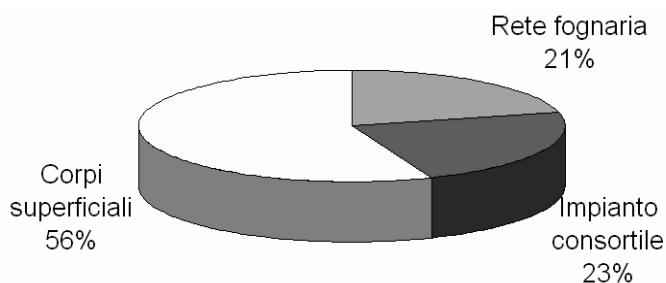


Grafico 2.2 - Destinazione delle acque reflue

2.3.3 Rifiuti solidi

Il valore della produzione specifica di rifiuti solidi per il 2001 è stato di 105 kg/t. Il settore cartario ha sviluppato negli ultimi anni tecniche di riutilizzo dei propri residui, essenzialmente fanghi prodotti da trattamenti biologici delle acque reflue, fanghi bianchi e fanghi da disinchiostrazione.

Mentre i primi vengono riutilizzati negli strati intermedi di carte per imballaggio, i fanghi bianchi vengono riutilizzati fino a totale esaurimento del contenuto di fibra e poi trattati biologicamente, in modo da ridurre al minimo il volume da avviare in discarica.

In alternativa vengono ceduti, alle condizioni previste dalle norme tecniche, ad altri operatori: cementifici, industria dei laterizi, per coperture di discariche e per recuperi ambientali (tabella 2.1).

Per quanto riguarda gli scarti da pulper⁵, attualmente questi, in assenza di metodi di smaltimento alternativi, vengono smaltiti in discarica.

⁵ Sono impurezze presenti nel macero consistenti essenzialmente in ammassi di fibre, plastiche, punti metallici, sabbia, vetro. Costituiscono mediamente il 7% del macero in ingresso.

Tipologia di rifiuti	%	Destinazione	%
Da depurazione chimico-fisica	13,7	Recupero energetico	6,1
Da depurazione biologica	13,4	Ripristino ambientale	37,6
Scarti di pulper	26,7	Cemento e laterizi	10,9
Scarti da disinchiostrazione	33,1	Altre industrie	8,9
Altri non pericolosi	12,8	Discarica	34,9
Pericolosi	0,3	Compostaggio	1,6

Tabella 2.1 - Tipologia e destinazione dei rifiuti di cartiera

2.4 Il modello “a scarico zero”

Le cartiere europee hanno da tempo affrontato il problema del riutilizzo dell’acqua non per ragioni di carenza idrica (si pensi a paesi come Germania, Svezia, Norvegia, Danimarca), ma soprattutto per ragioni ambientali, sotto una forte spinta sociale e politica.

Il modello da perseguire è quello della progressiva riduzione dei consumi idrici che, per qualche caso e per particolari tipologie di carta, potrebbe portare al cosiddetto “scarico zero”, il quale rappresenta un traguardo ambizioso non solo per le cartiere ma per tutte le realtà industriali.

Solo recentemente si è potuto giungere alla traduzione pratica del concetto di “scarico zero” in cartiere modello, ma è solo l’inizio di un percorso difficile che deve conciliare l’interesse ambientale con i costi di trattamento, che rimangono piuttosto elevati [9a, 9b]. Il problema principale da risolvere consiste nel progressivo arricchimento in contenuto salino delle acque che riclassero continuamente all’interno del processo. I convenzionali processi di depurazione infatti si basano sull’impiego della tecnologia dei depuratori biologici, eventualmente integrati con un trattamento chimico fisico. Questi processi mineralizzano la sostanza organica, ma hanno scarso effetto sul contenuto salino disciolto nell’acqua. Elevate concentrazioni saline comportano l’usura delle parti metalliche a contatto con l’acqua, l’ostruzione di tubazioni, il decadimento qualitativo della carta prodotta. Alcune aziende cercano di riutilizzare anche una bassa percentuale di acqua depurata con un certo carico organico e con elevate concentrazioni saline.

3. STAMPA FLESSOGRAFICA E DISINCHIOSTRAZIONE

3.1 Principi di stampa flessografica

La flessografia in Italia rappresenta un comparto compreso tra il 30 ed il 35% del prodotto stampato. Oltre agli imballaggi, su macchine flessografiche vengono stampate testate di diversa dimensione e diffusione, quali la *Repubblica*, il *Mattino* di Napoli, la *Gazzetta di Mantova*, la *Gazzetta di Reggio*, la *Nuova Sardegna*, la *Nuova Ferrara*, la *Gazzetta di Modena*, la *Tribuna di Treviso*, il *Tirreno*.

Il processo flessografico, rapportabile alla tipografia, utilizza come forma stampante una matrice in rilievo, che stampa a diretto contatto con il supporto (figura 3.1). L'elemento stampa, relativamente semplice, è composto da quattro elementi essenziali:

- rullo pescatore;
- rullo dosatore (anilox);
- cilindro porta-lastra;
- cilindro stampa.

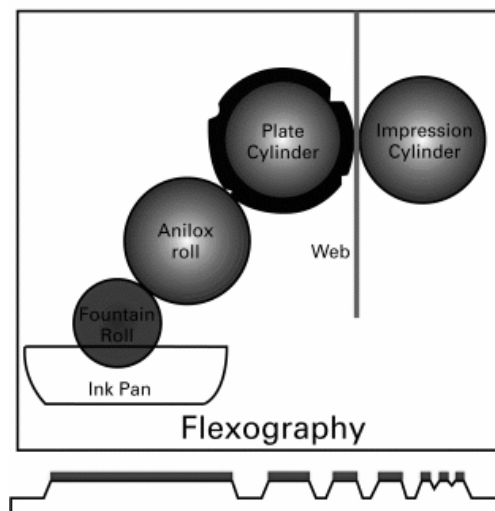


Figura 3.1 - Processi di stampa flessografica [10]

Il rullo pescatore, ricoperto in gomma, ruota nel calamaio (bacinella) parzialmente immerso nell'inchiostro, che poi trasmette al rullo dosatore; il rullo anilox è un cilindro completamente inciso con alveoli simili a quelli dei cilindri rotocalco, il cui compito è dosare l'inchiostro e trasferirlo uniformemente sulla lastra. La pressione fra lastra-forma, cilindro di pressione e supporto, determina il trasferimento dell'inchiostro dalla forma al supporto.

Variazioni al sistema sopra descritto sono possibili eliminando il *rullo* pescatore; la sua funzione viene svolta dal rullo anilox, che inchiostra direttamente la matrice, il cui eccesso sul *rullo* inciso anilox viene eliminato dalla racla.

Il principale vantaggio di questo sistema a rada, è che le variazioni di velocità di stampa non hanno praticamente influenza sullo spessore del film di inchiostro applicato.

Riguardo le forme da stampa, ci sono molti tipi di materiali e molti metodi di produzione; le due categorie più diffuse sono le lastre in gomma e in fotopolimero.

Le lastre in gomma sono modellate da un originale e vulcanizzate; questo materiale ha una grande affinità con una vasta gamma di inchiostri e ottime caratteristiche di rilascio dall'inchiostro su differenti supporti.

Le lastre in fotopolimero sono materiali plastici sensibili alla luce; sono utilizzate anche per la stampa tipografica e offset a secco. Il materiale di partenza per la preparazione delle lastre può essere costituito da un liquido viscoso o da fogli solidi di appropriato spessore. In ambedue i casi la lastra è formata esponendo il fotopolimero alla luce UV attraverso un film negativo a contatto che porta l'immagine da riprodurre. Le zone del fotopolimero esposte alla luce induriscono, mentre quelle non esposte rimangono inalterate e sono asportate con solvente o acqua, lasciando un'immagine in rilievo formata dal fotopolimero indurito.

La velocità di produzione delle macchine da stampa è condizionata dalla rapidità di essiccazione dell'inchiostro; nel caso dell'inchiostro flessografico, l'essiccazione è prodotta dalla evaporazione della fase liquida e cioè dei solventi. Di norma gli inchiostri sono formulati in modo da garantire sufficiente rapidità di essiccazione tale da permettere un'adeguata sovrapposizione nella stampa pluricolore. Non è sempre necessario avere una completa essiccazione fra i vari gruppi stampa della quadricromia, essa deve però essere sufficiente per l'accettazione del colore successivo e prevenire un'eccessivo scioglimento dei primi colori.

3.2 Tipologie di inchiostri e tecniche di stampa

3.2.1 Composizione e classificazione

I componenti essenziali presenti in tutti i tipi di inchiostri sono:

- sostanza colorante (fase solida);
- veicolo (fase liquida);
- additivi.

Le sostanze coloranti, il cui compito è dare il proprio colore al veicolo, sono divise in due categorie principali: i *pigmenti* (insolubili nel veicolo) e i *coloranti* (solubili), e sono caratterizzate da tonalità e forza colorante, solidità alla luce, resistenza agli agenti chimici ecc.

Lo scopo principale del *veicolo* è quello di avvolgere, di bagnare, di tenere in sospensione il pigmento o in soluzione il colorante in modo tale da formare una pasta stampabile e trasferirlo, per mezzo della macchina da stampa, fin sulla carta a solidificarsi. Il veicolo gioca un ruolo importante anche nel determinare le proprietà finali dello stampato: il grado di lucido, la resistenza allo sfregamento ecc.

Gli inchiostri utilizzati per la stampa offset impiegano come veicolo olio minerale (miscele di idrocarburi alto-bollenti di natura prevalentemente alifatica), mentre quelli impiegati per la stampa flessografica impiegano come veicolo acqua.

Gli *additivi* sono sostanze “ausiliarie”, il cui compito è quello di migliorare l’inchiostro o di impartirgli alcune caratteristiche fisiche.

Le composizioni percentuali indicative delle due tipologie di inchiostro sono riportate in tabella 3.1.

Le percentuali fra i vari componenti regolano il comportamento reologico sulla macchina da stampa, ossia la viscosità e lo scorrimento.

Inchiostro nero %	Offset	Flexo
Pigmento (nero carbone)	15	15
Olio minerale	55	-
Acqua	-	70
Resina	5	10
Solvente	20	-
Additivi	5	5

Tabella 3.1 - Composizione dell’inchiostro offset e flessografico

3.2.2 Inchiostri per stampa offset

Sono quelli a base oleoresinosa, che contengono oli minerali. Proprietà fondamentale è la natura degli idrocarburi che lo compongono, in particolare il contenuto in sostanze aromatiche; questo deve essere tale da raggiungere il potere solvente desiderato, senza però che l’effetto aggressivo degli aromatici danneggi i rulli o il telo gommato. Il principio fondamentale della stampa offset è basato sul fatto che la lastra da stampa è costituita da zone stampanti oleofile e zone non stampanti idrofile. La lastra viene prima umidificata con una soluzione acquosa e poi inchiostrata con un inchiostro grasso. Il presupposto di stampa è dato quindi dalla repellenza acqua-inchiostro: la lastra, per contatto, cede l’inchiostro al telo gommato (caucciù) che per pressione lo trasferisce al supporto. E quindi una conseguenza che l’intimo contatto fra acqua e inchiostro porti alla formazione di una emulsione fra i due componenti.

La *tensione superficiale* è la forza che dall’interno di un corpo agisce sulle singole particelle del corpo stesso, facendole ritirare in modo più o meno forte. Aggiungendo dell’alcool all’acqua, si disturba il gioco di interscambio fra le particelle d’acqua che si attirano vicendevolmente con la conseguenza che la tensione di superficie diminuisce e la goccia tende ad allargarsi.

Mentre la tensione superficiale viene misurata a confronto con l’aria, la *tensione interfacciale*, o tensione di superficie limite, è una forza che agisce fra due superfici, per cui la tensione interfacciale tra due sostanze non può essere calcolata in base alla tensione superficiale dei due componenti.

La tensione interfacciale è relativamente alta, se la forza di coesione di un liquido è superiore alla forza di adesione fra liquido e lastra; in questo caso il liquido scivola via e la lastra non viene umidificata. Se le forze di coesione tra liquido e metallo sono quasi pari alle forze di adesione tra liquido e metallo, si verifica una umificazione maggiore o minore della lastra.

Nelle zone non stampanti della lastra possono essere migliorate le caratteristiche di bagnabilità modificando chimicamente la superficie metallica, per esempio con uno strato di ossido. Su questo aderiscono molto bene i colloidi, quali la gomma arabica, che vengono assorbiti in superficie rendendo ancora più idrofile le zone non stampanti tanto da sviluppare forze sufficientemente repellenti verso l'inchiostro.

L'aggiunta di alcool all'acqua di bagnatura riduce la tensione superficiale e migliora quindi la bagnabilità della superficie metallica della lastra.

In fase d'inchiostrazione il rullo inchiostatore va a contatto con le parti stampanti della lastra; la tensione interfacciale delle parti stampanti e dell'inchiostro sul rullo è pari e le due pellicole di inchiostro si fondono. La pellicola d'acqua sulla superficie del rullo bagnatore viene respinta dalle parti stampanti. Da quanto finora esposto, appare evidente che l'acqua non è un nemico della stampa offset, anzi ne facilita il processo.

Gli inchiostri offset devono avere determinate caratteristiche. Essi devono essere insolubili in acqua; devono saper assorbire rapidamente in quantità limitata l'acqua di bagnatura; per riprodurre un puntino uniforme e nitido, devono avere una coesione relativamente alta, cioè possedere una forza di attrazione interna anche quando hanno emulsionato quantità di acqua più o meno grandi.

3.2.3 Inchiostri per la stampa rotocalcografica

Il principio di stampa rotocalcografica è relativamente semplice; consiste nel riempire di inchiostro gli alveoli incisi su un cilindro, asportandone poi dalla superficie l'eccesso per mezzo di una rada (ha il compito di rimuovere l'inchiostro in eccesso dalle aree non stampanti) e trasferendone sulla carta, per pressione, l'inchiostro rimasto negli alveoli, formando i grafismi della forma.

Il suo esempio di applicazione più specifico è la produzione di pubblicazioni periodiche (i «rotocalchi»), di francobolli e imballaggi sofisticati in carta, film plastici, alluminio ecc.

L'inchiostro, per poter penetrare con facilità negli alveoli, deve necessariamente avere viscosità molto bassa e buone proprietà di scorrimento; inoltre, deve poi poterne uscire con la medesima facilità durante il contatto con il supporto.

Una viscosità troppo alta, non consente un corretto riempimento degli alveoli o provoca addirittura un'insufficiente raclatura, per cui ne deriva una stampa non uniforme; anche inchiostri con viscosità troppo bassa danno risultati di stampa scadenti, perché l'inchiostro tende ad abbandonare gli alveoli troppo rapidamente e

la stampa appare chiazzata o con striature più chiare, specialmente in corrispondenza degli alveoli più profondi.

Con basse viscosità dell'inchiostro si possono verificare fenomeni di sedimentazione nel tempo o durante la pausa notturna; ciò può essere provocato dalla differenza di peso specifico fra i vari componenti dell'inchiostro, come ad esempio le cariche pesanti che si depositano sul fondo con una certa facilità, perché il loro peso specifico è molto superiore a quello dell'inchiostro che le contiene.

3.2.4 *Inchiostri per la stampa flessografica*

Il processo di stampa flessografica era noto con il nome di «stampa all'anilina», perché gli inchiostri usati inizialmente impiegavano coloranti all'anilina derivati dal catrame di carbone. La stampa rotativa rilievografica mediante matrici in gomma, conosciuta fin dalla fine dell'Ottocento, è probabilmente il punto di partenza della stampa flessografica.

La flessografia viene impiegata in un ampio *range* di utilizzazioni: per la stampa di imballaggi, supporti plastici, cartone ondulato, carta da banco, giornali, etichette, carta da parati, buste.

Un inchiostro flessografico è composto da tre ingredienti base: *sostanza colorante*, *resina*, *solvente*. La loro scelta dipende dall'uso finale dello stampato, del supporto, del tipo di macchina e della velocità di stampa. L'inchiostro deve avere bassa viscosità ed essere adatto al semplice sistema di inchiostrazione per produrre stampe nitide e di buona qualità.

Le macchine da stampa moderne hanno velocità di produzione fino a 300 metri al minuto e stampano da bobina a bobina. L'inchiostro deve essere formulato in modo tale da essiccare a questa velocità, anche quando il supporto è un materiale non assorbente. È essenziale che tutto il solvente nella fase di essiccazione sia rimosso dalla stampa prima del riavvolgimento in bobina onde evitare problemi di controstampo o di incollaggio.

3.3 La stampa flessografica per quotidiani

Con il tempo si è sempre più diffusa la stampa flessografica nel settore dei quotidiani. Questo passaggio è stato favorito dalla richiesta di una migliore qualità di stampa e dalla necessità di produrre matrici più velocemente e con costi inferiori.

Nel giornale il colore è un elemento molto interessante, sia per questioni estetiche sia come traino per le inserzioni pubblicitarie. La qualità di stampa nella pubblicità riveste un carattere di fondamentale importanza, per cui la precisione di registro alle altissime velocità è essenziale. Altro fattore importante è la costanza di qualità durante la tiratura; il sistema di inchiostrazione a rada consente un dosaggio costante dell'inchiostro anche ad alte velocità.

Gli inchiostri all'acqua per giornale sono anch'essi una scoperta recente. Nel processo tipografico e nell'offset gli inchiostri sono a base oleosa, la loro essiccazione avviene esclusivamente per penetrazione nella carta, la pellicola di

inchiostro che rimane sulla superficie della carta stessa non è però completamente indurita, ma solo parzialmente solidificata per la perdita di parte degli oli penetrati in profondità.

Il non completo indurimento della pellicola e la penetrazione degli oli minerali in profondità sono la causa di due fenomeni tipici che si riscontrano con questi processi di stampa: il primo fa sì che anche dopo diverse ore dalla stampa l'inchiostro sporchi le mani; il secondo, conosciuto con il termine di «trapasso», che l'immagine sia in parte visibile anche sul retro.

Gli inchiostri all'acqua essiccano principalmente per evaporazione e solo una parte di acqua penetra nel supporto. La pellicola di inchiostro secco è un solido composto di resina, pigmento e additivi saldamente legati alla carta; essi non causano quindi sporco alle mani o trapasso.

Confrontando l'acqua con solventi organici e oli minerali emergono alcuni vantaggi:

- riduzione dei costi di investimento;
- rapidità di avviamento e meno scarti;
- riduzione dei consumi di energia e minore manutenzione;
- sicurezza dell'ambiente e assenza di odore;
- rapida essiccazione e ancoraggio dell'inchiostro;
- minore dipendenza dal petrolio.

L'impiego di leganti diluibili con acqua ha permesso di sviluppare inchiostri con caratteristiche molto interessanti. La carta riceve facilmente l'inchiostro per la sua affinità all'acqua; una parte penetra immediatamente e il resto evapora, consentendo tempi di essiccazione brevissimi. Un altro aspetto interessante di questi inchiostri è rappresentato dal contrasto e dalla vivacità dei colori dovuti al fatto che i componenti del legante sono di colore chiaro e che il pigmento e le resine rimangono più in superficie rispetto agli inchiostri a base oleosa, nei quali le particelle più fini del pigmento vengono trascinate dagli oli in profondità.

Possiamo quindi riassumere i vantaggi della stampa flessografica nel modo che segue:

- la flessografia può essere impiegata sui più svariati supporti di stampa, assorbenti e non;
- anche nel caso di basse tirature si rivela efficiente sul piano dei costi;
- consente una stampa rapida e precisa con velocità di 300 m/min o superiori;
- è in grado di utilizzare una vasta gamma di inchiostri da stampa, tra cui inchiostri a base acquosa, inchiostri a base di solventi e inchiostri a UV;
- le forme rilievografiche presentano un'elevata resistenza alla tiratura, che può raggiungere vari milioni di copie;
- è possibile stampare su film estensibili senza perdita del registro;
- spesso i costi di investimento ed i costi operativi delle macchine flessografiche sono nettamente inferiori a quelli delle macchine offset e rotocalco;
- le operazioni di cambio lavoro si svolgono più rapidamente e con tempi di preparazione più brevi.

3.4 Analisi delle problematiche relative alla disinchiostrazione in un processo misto offset e flessografico

L'impiego della tecnologia flessografica per la stampa dei quotidiani è notevolmente aumentata negli ultimi venti anni, in conseguenza anche del fatto che essa consente il raggiungimento dei medesimi standard qualitativi garantiti dalle rotative offset.

In Italia la percentuale delle testate nazionali che stampa con tecnologia flessografica risulta pari a circa il 30% del prodotto stampato.

La disinchiostrazione di una miscela mista contenente stampati offset e flessografici risulta estremamente problematica con gli impianti esistenti. Disponendo delle attuali tecnologie, le condizioni ottimali di disinchiostrazione [11] per gli stampati derivanti dalle due differenti tecnologie di stampa non sono le medesime. In particolare, per separare l'inchiostro offset dalla fibra sono necessarie condizioni di spappolamento a pH basico. Tali condizioni possono risultare estremamente negative per gli inchiostri flessografici: in ambiente alcalino, infatti, le resine che li compongono favoriscono la dispersione degli stessi in fase acquosa e le particelle disciolte, estremamente piccole e idrofile, inficiano la flottazione dell'inchiostro, operazione fondamentale nei principali impianti di disinchiostrazione (la presenza di un quantitativo anche minimo di inchiostro flessografico si traduce in una significativa riduzione del grado di bianco dell'impasto a causa della notevole frammentazione del pigmento con conseguente scarsa efficacia della flottazione, v. grafico 3.1).

Inoltre, a causa del fatto che l'inchiostro flessografico è idrosolubile, buona parte di esso si trasferisce nel ciclo delle acque in cui, dopo la fase di addensamento dell'impasto successive alla flottazione primaria, l'acqua allontanata viene normalmente riutilizzata senza alcun trattamento (allo stato attuale) per diluire la pasta nelle fasi successive. Quest'acqua conterrà elevate quantità di fini e chiari che è importante recuperare, ma in presenza di stampati flessografici, trasporterà anche significative quantità di inchiostro.

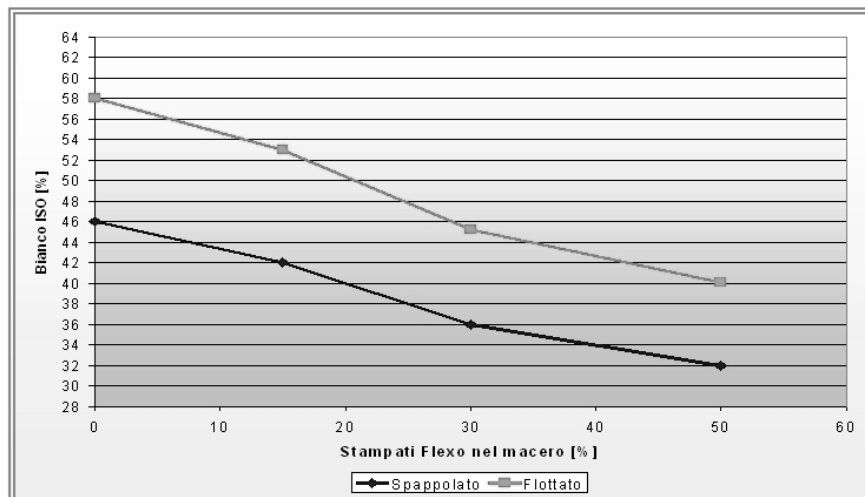


Grafico 3.1 - Effetto dell'incremento della quota di quotidiano flexo nel macero sul grado di bianco della pasta disinchiostata con metodi tradizionali [11]

A causa di ciò gli impianti di disinchiostrazione di tipo convenzionale accettano in ingresso un macero la cui composizione abbia al massimo una percentuale del 5-7% di stampati flessografici. Attualmente la resa invenduta dei quotidiani stampati in flessografia viene direttamente inviata a cartiere che producono cartone (riciclaggio senza disinchiostrazione) evitando di “contaminare” stampati in offset.

Differente è la situazione quando si considera la raccolta differenziata. In questo caso, infatti, è impensabile poter separare le differenti testate in funzione della loro tecnologia di stampa per avviarle verso un recupero dedicato. Tale problema si rende sempre più evidente in conseguenza del fatto che:

- il volume di quotidiani stampati in flessografia è in continuo aumento;
- i quantitativi di carta provenienti dalla raccolta differenziata crescono anch'essi nel tempo, in virtù di miglioramenti quantitativi e qualitativi del sistema di raccolta.

Per tutte queste ragioni sono quindi necessarie modifiche impiantistiche e di processo tali da consentire un corretto riciclaggio del macero misto.

Nell'intento di sviluppare un nuovo processo di disinchiostrazione specifica per la tipologia di inchiostro flessografico, sono state studiati processi separativi che fanno uso di particolari tipi di membrane, e che dovrebbero sostituire o integrare la tecnologia attuale della flottazione.

4. LE TECNOLOGIE A MEMBRANA

4.1 I processi separativi a membrana

I processi a membrana si basano sull'impiego di filtri semipermeabili o iono-selettivi per mezzo dei quali è possibile ottenere la separazione a livello molecolare e ionico dei soluti organici ed inorganici e dei solventi in cui sono disciolti.

Le Tecnologie di Membrana (TM) sono classificate dalla EPA (Agenzia USA per la protezione ambientale) come “tecniche pulite” di purificazione e concentrazione, con indubbi vantaggi economici in termini di consumi energetici, di semplificazione impiantistica (modularità della tecnologia) e di basso impatto ambientale (recupero di sostanze disperse, riduzione del carico inquinante).

4.2 La filtrazione tangenziale e condizioni fluidodinamiche

L'operazione di filtrazione è definita come una separazione di due o più componenti da un fluido. Nell'uso convenzionale è riferita alla separazione di un solido immiscibile da un liquido o da un gas. Il ruolo primario della membrana è quello di agire come barriera selettiva, che può permettere il passaggio di alcune componenti e trattenere le altre che compongono la miscela di partenza.

Le tecnologie di membrana consentono di separare soluti fra loro senza l'impiego del calore, cioè senza passare attraverso processi di evaporazione e condensazione.

Una schematica rappresentazione di una separazione a membrana è riportata in figura 4.1.

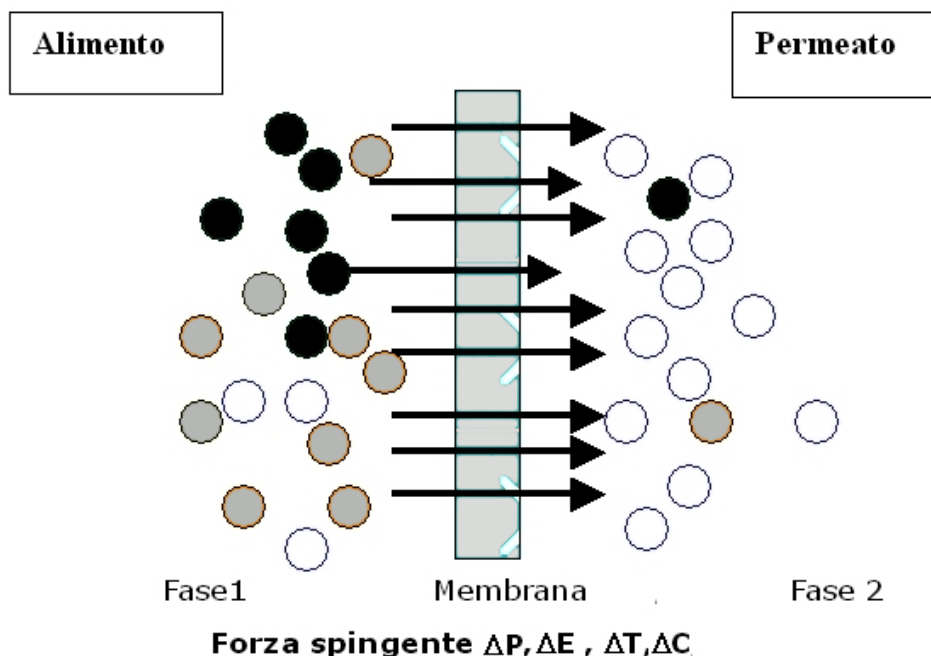


Figura 4.1 - Rappresentazione di un sistema bifasico separato da una membrana

Le particelle di soluto in acqua sono separate sulla base delle dimensioni e della struttura molecolare, sotto la spinta di una “driving force” (pressione, potenziale elettrico, tensione di vapore, concentrazione).

La fase 1 è costituita dall'alimento o “feed” e può essere composta da diverse specie molecolari, mentre la fase 2 è considerata permeato o “downstream”. La separazione fra le molecole avviene perché la membrana ha la capacità di trasportare un componente dalla fase 1 alla fase 2, con una velocità superiore rispetto alle altre. La membrana non è una barriera ideale, e lascia passare anche molecole indesiderate (figura 4.1).

Nella tabella 4.1 si schematizzano i principali processi a membrana, le fasi coinvolte e la forza motrice.

Processo	Fase 1	Fase 2	Forza motrice
Microfiltrazione (MF)	Liquida	Liquida	Pressione parziale
Ultrafiltrazione (UF)	Liquida	Liquida	Pressione parziale
Osmosi inversa (OI)	Liquida	Liquida	Pressione parziale
Gas separation (GS)	Gas	Gas	Pressione parziale
Dialisi (DI)	Liquida	Liquida	Differenza di concentrazione
Elettrodialisi (ED)	Liquida	Liquida	Differenza di potenziale elettrico
Pervaporazione (PV)	Liquida	Gas	Pressione parziale
Termo-osmosi (TO)	Liquida	Liquida	Differenza di temperatura/ pressione parziale

Tabella 4.1 - Forza spingente nei processi a membrana

È importante sottolineare che le prestazioni di una membrana e la sua efficienza sono misurate da due parametri fondamentali:

1. la *selettività*, che esprime la capacità della membrana di separare le molecole fra loro
2. il *flusso di permeato*, che esprime la produttività (volume che passa attraverso una superficie unitaria di membrana per unità di tempo)

Le membrane si basano sulla tecnologia di *filtrazione tangenziale* per liquidi, controllata dalla pressione (tabella 4.1).

La filtrazione tradizionale (dead end) avviene perpendicolarmente al filtro, e ciò genera un rapido intasamento dei pori con perdita di produttività del sistema separativo (schema di sinistra delle figure 4.2 e 4.3). Nella filtrazione tangenziale il liquido, ritenuto dal filtro, viene spinto ad alta velocità di scorrimento da una pompa, che quindi rimuove in continuo il deposito che viene a formarsi sulla membrana. Ciò permette una produttività più elevata del filtro grazie al ridotto effetto di ostruzione dei pori (schema di destra delle figure 4.2 e 4.3). La filtrazione tangenziale offre quindi l'opportunità di operare in condizioni stazionarie, con un flusso di permeato costante a parità di pressione idraulica applicata.

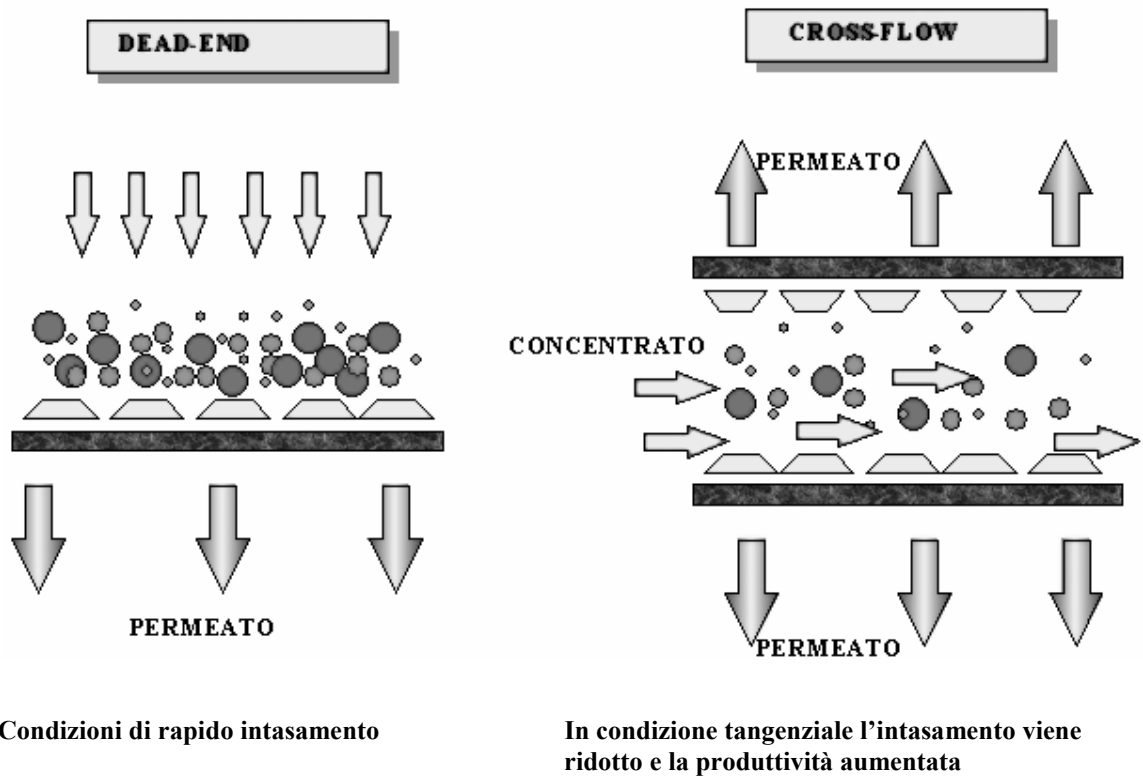


Figura 4.2 - Confronto tra filtrazione tradizionale (dead end) e tangenziale (cross flow)

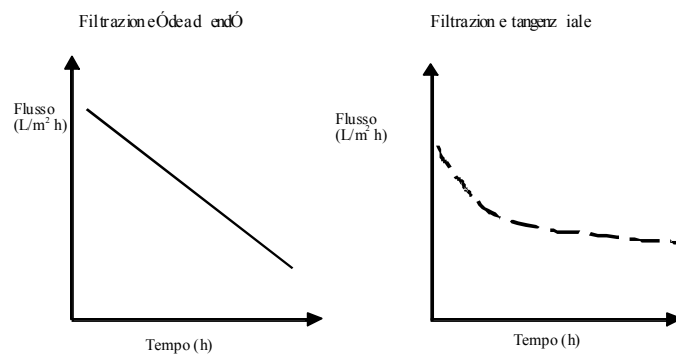


Figura 4.3 - Andamento del flusso di permeato nella filtrazione perpendicolare e tangenziale

Ciò che distingue i processi a membrana rispetto ad altre tecniche separative è l'applicazione della pressione idraulica, che aumenta la velocità di trasporto dei soluti e del solvente. La natura della membrana e la sua conformazione strutturale influenzano, insieme ai parametri chimico-fisici, il meccanismo di trasporto dei soluti e quindi la selettività del processo. Dalle figure precedenti si nota che in condizioni di flusso tangenziale la produttività si stabilizza nel tempo.

4.3 Le tecniche di filtrazione a membrana

In un processo a membrana che opera in condizioni di flusso tangenziale (figura 4.2), si distinguono sempre le seguenti tre correnti di fluido:

- un alimento, che viene pompato nel modulo a membrana;
- un permeato, che costituisce la corrente di fluido che fluisce attraverso il filtro;
- un concentrato o retentato, che costituisce la soluzione e i soluti respinti dal filtro.

Il processo a membrana consente quindi il recupero delle correnti di permeato e concentrato che possono costituire entrambe prodotti d'interesse pratico e commerciale.

Gli impianti a membrana sono modulari e si caratterizzano per un basso impatto ambientale: le membrane a fine ciclo d'uso possono essere lavate e rigenerate con acqua e soluzioni chimiche che costituiscono gli unici effluenti residui del processo.

A livello applicativo, il filtro-membrana è assemblato in un sistema ingegnerizzato, detto modulo, che permette di sfruttare le proprietà perm-selettive della membrana stessa.

A sua volta il modulo filtrante, cioè l'unità funzionale minima, può essere assemblato in contenitori opportuni (detti 'vessel', v. figura 4.8) o in unità a cassetta per formare sistemi filtranti di tipo industriale.

La tabella 4.2 indica gli intervalli dimensionali per processi separativi a membrana controllati dalla pressione idraulica.

A livello generale si può affermare che l'OI ritiene tutte le componenti chimiche escluso il solvente "acqua"; la NF ritiene i cationi bivalenti e i glucidi, l'UF ritiene le macromolecole o le particelle con dimensioni comprese fra 10 e 200 Å°.

Il processo di MF si colloca nell'intervallo di ritenzione delle particelle con diametro dell'ordine dei micron, nell'intervallo 0,1-10 µm.

Le particelle più grandi dei 10 µm sono più facilmente eliminabili attraverso filtrazioni convenzionali. Per questo motivo la maggior parte degli impianti di filtrazione tangenziale, compresi quelli di MF, sono accoppiati ad un prefiltra convenzionale che ha lo scopo di rimuovere le particelle e le impurezze di dimensioni maggiori per salvaguardare così anche l'integrità strutturale delle membrane.

Processo separativo	Nome	Intervallo di selettività (µm)
Osmosi inversa	OI	$10^{-4} - 10^{-3}$
Nanofiltrazione	NF	$10^{-3} - 10^{-2}$
Ultrafiltrazione	UF	$10^{-2} - 10^{-1}$
Microfiltrazione	MF	$10^{-1} - 10^1$

Tabella 4.2 - Legenda dei processi separativi

La MF è un processo separativo che rimuove le particelle sospese rispetto alle sostanze disciolte in soluzione: quindi è una tecnica che permette di trasformare una sospensione in una soluzione.

In generale la filtrazione tradizionale consente la separazione di due o più componenti da un fluido di alimento, caratterizzato da una torbidità più o meno evidente. Nell'uso convenzionale la separazione è riferita a quella di un solido immiscibile, da un liquido o da un gas. La filtrazione con membrane estende ulteriormente questo concetto includendo le separazioni dei soluti disciolti in soluzione. La membrana permette il passaggio di alcuni componenti sciolti perfettamente in soluzione (soluzione limpida) e la ritenzione di altri contenuti nella miscela di alimentazione, con il risultato che entrambi i fluidi, separati e ritenuti, si sono arricchiti in uno o più componenti.

Le membrane non devono intendersi come strutture filtranti inerti rispetto alle specie chimiche in soluzione, poiché possono essere chimicamente o fisicamente modificate per permettere il passaggio di corrente, di alcune specie chimiche con meccanismi di scambio ionico e di canale ionico preferenziale. Così le membrane possono essere passive o reattive, in funzione della loro proprietà di alterare la natura chimica delle specie permeanti.

4.4 Classificazione e composizione delle membrane

Nella tabella 4.3 si riportano a confronto le principali caratteristiche dei processi in fase liquida controllati dalla pressione, in particolare di MF, UF ed NF-OI.

La tabella indica il tipo di struttura delle membrane, la pressione di esercizio e il meccanismo separativo, che è del tipo esclusione molecolare per MF e UF, ed è del tipo solubilizzazione-diffusione per l'OI e la NF. Per compiere le specifiche separazioni le membrana di MF e UF devono avere dei pori con certe dimensioni geometriche e caratteristiche conformazionali che conferiscono la selettività al processo. Nell'OI la separazione avviene con un meccanismo più complesso che prevede una certa compatibilità fra soluto e il materiale costituente la membrana (solubilità).

	Microfiltrazione	Ultrafiltrazione	Nanofiltrazione- Osmosi inversa
Separa:	particelle (batteri, lieviti...)	macromolecole (proteine)	soluti a bassi pm (sali, zuccheri)
Pressione osmotica:	trascurabile	trascurabile	alta (7-30 bar)
Pressione applicata:	< 2 bar	1-10 bar	10-70 bar
Membrana:	simmetrica (non sempre)	simmetrica	asimmetrica
Spessore attivo:	10-150 µm	0,1-1,0 µm	0,1-1,0 µm
Separazione per:	esclusione	esclusione	solubilizzazione-diffusione

Tabella 4.3 - Confronto fra le tecniche di MF, UF ed OI

La *selettività* è la capacità della membrana di discriminare (separare) soluti a diverso peso molecolare o a diversa conformazione strutturale in alcuni casi particolari (per es. membrane polimeriche) la permeazione avviene con un meccanismo di solubilità del soluto nella matrice del polimero del film, accompagnato anche dal fenomeno di diffusione nella matrice del film, a fronte di un gradiente di concentrazione sulle due facce della membrana.

Oltre che in relazione al processo separativo specifico, le membrane possono essere ulteriormente classificate in base a:

- composizione: sintetiche (polimeriche) e naturali (acetato di cellulosa);
- organizzazione strutturale: porose, compatte, composite ecc.

Un'altra classificazione riguarda la natura chimica della membrana solida che può essere costituita da:

- polimeri naturali o sostanze polimeriche;
- materiali ceramici e metallici.

La composizione chimica delle membrane è particolarmente importante ai fini dello sviluppo applicativo del processo separativo. Infatti, la composizione del polimero filtrante deve essere compatibile con la chimica del processo considerato e con le condizioni dei lavaggi, con cui si rigenera la produttività dei filtri dopo un certo periodo di funzionamento.

Inoltre, la composizione chimica del polimero che compone la membrana non è indifferente al processo separativo considerato, poiché la stessa polarità della membrana diventa determinante per i fenomeni di trasporto dei soluti o dell'acqua.

Per brevità di trattazione si accenna soltanto alla composizione delle membrane impiegate nel presente studio, che sono polimeriche di microfiltrazione (MF) e di osmosi inversa (OI) e ceramiche di MF.

La differenza fra le due categorie di membrana riguarda principalmente il materiale costruttivo, rispettivamente polimerico e ceramico, ma anche la microconformazione strutturale.

Ad esempio, le membrane polimeriche presentano una porosità strutturale, ottenuta nel processo di polimerizzazione, che porta alla formazione di micropori con certe dimensioni statistiche (cut-off). Nelle membrane ceramiche la porosità si ottiene dalla compattazione di granuli di materiale ceramico, generalmente allumina. La porosità è quella che si ottiene dagli spazi liberi lasciati dall'interposizione di granuli a diversa dimensione strutturale.

Nelle figure 4.4 e 4.5 sono riportate le foto al SEM delle sezioni di una membrana polimerica (UF) e di una ceramica [12].

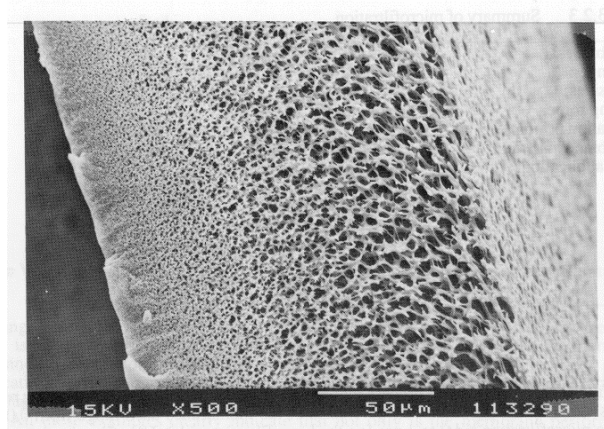


Figura 4.4 - Fotografia al SEM di una sezione di una membrana in polisulfone da ultrafiltrazione

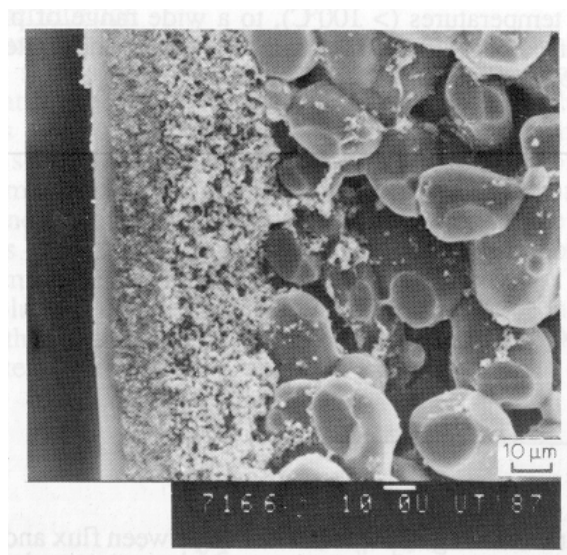


Figura 4.5 - Fotografia al SEM di una sezione di una membrana ceramica di Al_2O_3

4.4.1 Membrane ceramiche

Le membrane ceramiche sono principalmente costituite da una combinazione di metalli (alluminio, titanio, zirconio ecc.) con un non-metallo (ossigeno, azoto, carbonio ecc.) in forma di ossido, nitrato o carburo. Sono preparate generalmente tramite sinterizzazione o con la tecnica sol-gel; le più importanti sono quelle preparate con allumina ($\gamma-Al_2O_3$) e ossido di zirconio o zirconia (ZrO_2).

In genere tali materiali inorganici conferiscono alle membrane ceramiche stabilità termica e chimica superiori rispetto a quelle polimeriche. I materiali polimerici hanno un *range* di temperature di utilizzo che varia dai 25 °C ai 300 °C, mentre con materiali ceramici si possono raggiungere temperature di processo anche di 800 °C.

Allo stesso modo la stabilità chimica di tali materiali è notevole e ne permette l'uso in ogni *range* di pH e con la maggior parte dei solventi organici (che limitano l'impiego dei materiali polimerici). Da ciò consegue che, adottando membrane ceramiche per applicazioni che comportano un alto grado di *fouling* (intasamento), si possono utilizzare tutti i tipi di soluzioni detergenti, anche acidi forti o soluzioni fortemente alcaline. Di conseguenza, la vita media di una membrana ceramica è generalmente di gran lunga superiore a quella di una membrana polimerica. La stabilità meccanica è un parametro di poca rilevanza a meno che non si lavori ad elevate pressioni o con materiali particolari (self-supported).

In figura 4.6 sono riportate le sezioni di quattro tipi di membrana ceramica, a differenti superfici filtranti.

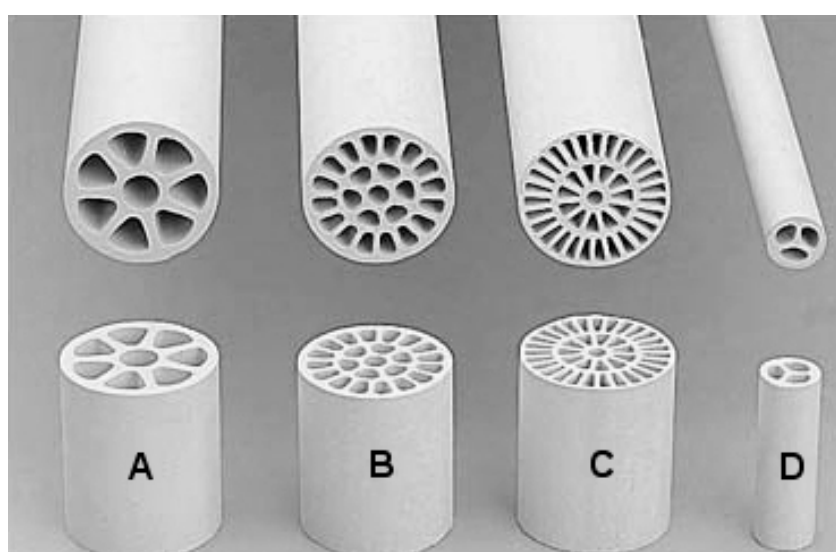



Figura 4.6 - Sezione trasversale di monoliti con diversa dimensione dei canali filtranti : A - Margherita ; B - Girasole ; C - Dalia; D - Treflè (Tami Industries, Nyons - F)

La soluzione da filtrare (alimento) in pressione viene spinta sulla testa del modulo: per effetto della componente radiale della pressione, parte del liquido permea attraverso la membrana, mentre per effetto della componente tangenziale il liquido non permeato viene spinto verso l'uscita della membrana, raccogliendo le particelle troppo grosse per essere filtrate.

In figura 4.7 sono mostrate le caratteristiche costruttive di diverse tipologie di membrana. Le configurazioni disponibili sono molteplici, con possibilità di variare numero e diametro dei canali e lunghezza dell'elemento. A livello applicativo il filtro-membrana è assemblato in un sistema ingegnerizzato, detto *modulo*, che permette di sfruttare le proprietà perm-selettive della membrana stessa. In commercio sono disponibili moduli predisposti ad accettare un numero di membrane fino a 99 elementi. A sua volta il modulo filtrante, cioè l'unità funzionale minima, può essere assemblato in appositi contenitori (vessel) o in unità a cassetta (dipende dalla geometria di membrana) per formare sistemi filtranti di tipo industriale (figura 4.8).



Name	1 ch*	Clover*	7 ch*	1 ch	2 ch	5 ch	13 ch	32 ch	Daisy*	Sunflower*	Dahlia*	25 ch
External diameter (mm)	10	10	10	20	20	20	20	20	25	25	25	41
Number of channel	1	3	7	3	2	5	13	32	8	23	39	25
Channel diameter (mm)	6	3.5	2	14	10	6	3.5	2	6	3.6	2.5	6
Surface (m ²)	0.02	0.04	0.08	0.05	0.09	0.13	0.21	0.33	0.2	0.35	0.5	0.63

Figura 4.7 - Caratteristiche costruttive di membrane ceramiche (Tami Industries, Nyons - F)



Figura 4.8 - Moduli per membrane ceramiche (SEPRA S r l, Cesano Maderno - I)

4.4.2 Membrane polimeriche

I polimeri utilizzabili come barriera o materiale di membrana sono numerosi, ma in pratica il loro numero è limitato poiché essi devono conferire al film polimerico proprietà meccaniche, di resistenza chimica e di calibrazione della porosità.

La categoria delle membrane porose si applica soprattutto nella MF/UF/NF; le membrane porose ‘dense’ (o elastomeri), sono invece utilizzate nella separazione di composti in fase gassosa (tali tecniche di membrana prendono il nome di ‘pervaporazione’ e ‘separazioni in fase gassosa’ – GS –). Nelle membrane porose i parametri principali sono la distribuzione e le dimensioni dei pori, la stabilità termica e la stabilità chimica del materiale costituente; nella seconda classe di membrane, invece, la scelta del materiale è ciò che determina le *performance* (selettività e flusso) delle membrane.

Alcune caratteristiche chimico-fisiche delle membrane di MF polimeriche, in rapporto alla loro composizione chimica, sono riportate in tabella 4.4.

Struttura della membrana	Materiale
Polimerica idrofobica	Politetrafluoroetilene (teflon)
	Polivinilidenfluoruro (PVDF)
	Polipropilene (PP)
Polimerica idrofilica	Estere di cellulosa
	Policarbonato (PC)
	Polisulfone e Polietersulfone
	Poliimmide e Polieterimmide (PI/PEI)
	Poliammide (PA)

Tabella 4.4 - Polimeri delle membrane di MF

I materiali polimerici impiegati nella produzione di membrane, sono principalmente: acetato di cellulosa, triacetato di cellulosa, poliammidi aromatiche, diacetato di cellulosa, esteri di cellulosa, poliacrilonitrile, polibenzoimidazolo.

Le membrane attualmente più utilizzate sono quelle a base di poliammide (PA) composita.

Le membrane utilizzate per l’osmosi inversa appartengono alla famiglia delle membrane “non ioniche” , cioè preparate a partire da polimeri nei quali non è necessaria la presenza di gruppi funzionali ionizzabili. La struttura chimica del polimero, come già sottolineato, è un parametro molto importante perché da esso dipendono le proprietà della membrana (selettività, produttività, durata, lavaggio). Il polimero deve consentire una certa permeabilità all’acqua per ottenere portate significative, deve essere chimicamente resistente per evitare fenomeni di degradazione o fenomeni di assorbimento, e non deve interagire con gli agenti chimici usati per i lavaggi (detergenti o complessanti).

Sono due le strutture chimiche più frequenti per questo tipo di membrane:

- *strutture dense omogenee*, costituite da un film denso ed omogeneo (con un contenuto d’acqua inferiore al 30%), che non presenti porosità. Questa struttura presenta un basso flusso di permeato, inversamente proporzionale allo spessore;
- *strutture anisotrope*, costituite da un film di polimero gelificato (con un contenuto d’acqua del 40-80%), costituito da una faccia dissalante molto più densa rispetto all’altra faccia del film.

La forma delle membrane è generalmente correlata alla geometria del modulo su cui vengono montate e possono essere quindi di forma *piana*, *tubolare*, a *fibra cava* ed a *spirale avvolta* (più utilizzata data la sua più semplice preparazione). Nella figura 4.9 si riporta uno schema rappresentativo della struttura interna di un modulo a spirale avvolta (la conformazione geometrica più utilizzata, soprattutto nell'addolcimento dell'acqua di mare).

La configurazione a spirale avvolta è scelta per la sua efficienza ed economia. Essa è composta da una busta formata da fogli di membrana e da particolari reti di spaziatrice, il tutto arrotolato su di un tubo plastico forato (tubo permeato).

La membrana è mantenuta rigida da una ricopertura esterna in vetroresina oppure da una rete rigida e sulle testate è trattenuta da particolari dispositivi (ATD) che servono ad impedire la telescopizzazione durante il funzionamento.

Nella figura 4.9 è presentata la sovrapposizione di 4 film diversi che vengono arrotolati intorno ad un tubo centrale, su cui sono saldati i tre fogli principali (membrana, spaziatore a rete, collettore del permeato). Il quarto foglio avvolge esternamente il modulo cilindrico.

Partendo dalla rete di spaziatrice, su cui viene inviata la soluzione da filtrare (alimento) in pressione, si possono vedere i tre diversi strati sovrapposti. Sotto la rete si colloca la membrana selettiva vera e propria, che lascia passare una corrente di permeato, raccolta da una membrana impermeabile che convoglia il flusso nell'asse centrale del modulo.

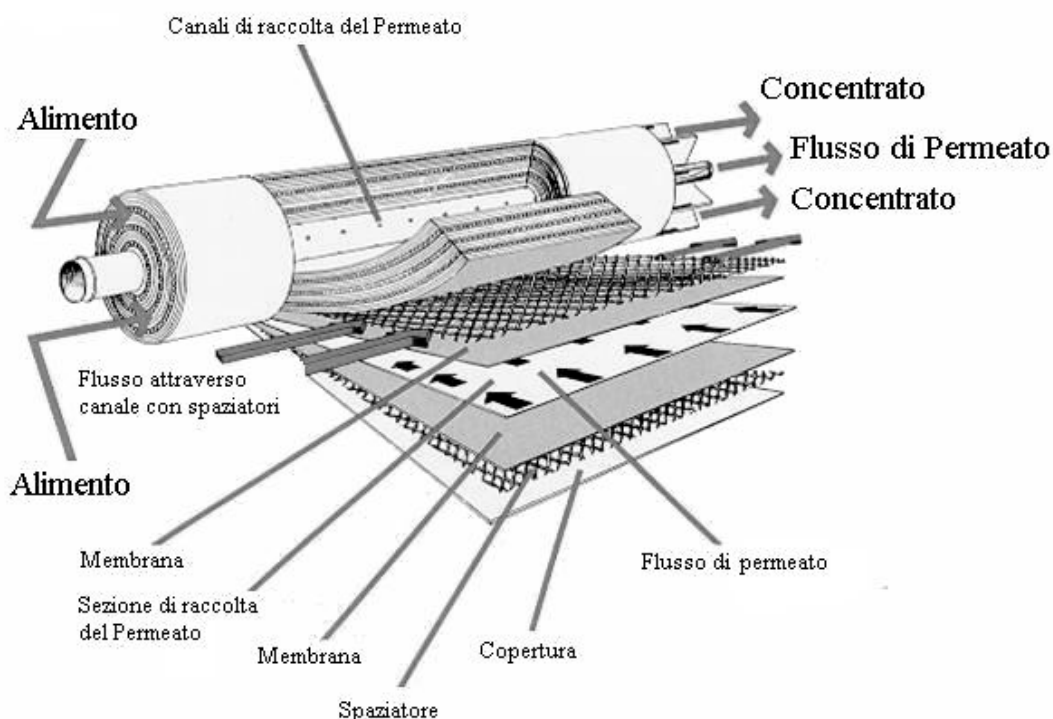


Figura 4.9 - Schema di modulo a spirale avvolta (GE Osmonics, MN - USA)

La soluzione da filtrare viene spinta sulla testa del modulo in cui incontra la rete di spaziatura su cui è forzata a scorrere longitudinalmente, essendo saldati gli altri due fogli di membrana (una attiva e l'altra impermeabile al permeato).

L'alimento attraversa l'intera lunghezza del modulo, per raccogliersi sul lato opposto come corrente di concentrato. Il permeato viene invece raccolto nell'asse del modulo, che infatti presenta una via di entrata e due vie di uscita (permeato e concentrato).

Questo sistema apparentemente complicato è molto efficace perché consente di raggiungere grandi superfici filtranti in piccoli volumi d'ingombro.

La forma e le dimensioni delle maglie della rete contribuiscono ad incrementare la turbolenza del mezzo. Infatti, nello scorrimento del fluido da filtrare fra le maglie dello spaziatore di membrane spiralate, si genera turbolenza idraulica che facilita la rimozione del retentato e la riduzione dello strato limite.

Le scelte delle caratteristiche chimiche dei materiali, nonché la costruzione meccanica delle membrane, permettono di lavorare anche ad elevate temperature di esercizio (80 °C) (meno delle ceramiche) e sono resistenti all'attacco di molti solventi come alcoli, chetoni, esteri ed acque contenenti specie aggressive (acido solforico, soda, nitrato ferrico, formaldeide ecc.), ad alto/basso pH.

4.5 Fluidodinamica del sistema

Per analizzare il meccanismo di trasporto attraverso una membrana porosa è necessario introdurre alcune considerazioni generali che riguardano:

- la dimensione dei pori (generalmente il diametro dei pori);
- la densità dei pori (numero di pori per unità di superficie delle membrane);
- la porosità della membrana (volume vuoto rispetto al peso complessivo).

Una membrana semipermeabile porosa può contenere un certo numero di pori per unità di superficie, ma questi canali possono avere dimensioni diverse, il che condiziona fortemente le prestazioni separative del filtro.

In una situazione ideale, il flusso attraverso le membrane può essere descritto dalla legge di Darcy dove il flusso risulta direttamente proporzionale alla pressione applicata [13]:

$$J_p = -L_p \cdot \frac{dP}{dx} \Rightarrow J = K \cdot \Delta P$$

L_p è il coefficiente di permeabilità del solvente e K è la costante di permeabilità della membrana che include le sue caratteristiche strutturali e di composizione, numero dei pori, spessore del film, viscosità della soluzione ecc... Approssimando la conformazione dei pori della membrana a capillari rettilinei, si può applicare la legge di Hagen-Poiseuille :

$$J = \frac{\varepsilon \cdot r^2 \cdot \Delta P}{8\eta \cdot \Delta x} \Rightarrow K \frac{\varepsilon \cdot r^2}{8\eta \cdot \Delta x} \cong \frac{1}{R_t}$$

Nella relazione di Hagen-Poiseuille i parametri sono:

ε = superficie porosa libera

Δx = spessore della fibra

r = raggio medio del poro

η = viscosità della soluzione

$$\Delta P = (P_{in} - P_{out}) - (\pi_{in} - \pi_{out})$$

π = pressione osmotica, generalmente trascurabile nei processi di UF e MF, meno trascurabile in quelli di NF e non trascurabile in quelli di OI.

La costante di permeabilità K risulta inversamente proporzionale alla resistenza totale al flusso di permeato (R_t), la quale può essere espressa come somma di tutte le resistenze al flusso generate da vari fenomeni [14]:

$$R_t = R_m + R_c + R_f + R_{cp} + R_g$$

I termini della somma indicano le resistenze che si possono formare quando una soluzione fluisce attraverso una membrana: R_c è la resistenza dovuta alla formazione del *cake* sulla superficie della membrana; R_f è la resistenza dovuta all'intasamento dei pori della membrana; R_{cp} è dovuta alla concentrazione per polarizzazione, cioè alla formazione di uno strato molto concentrato di soluti adiacente alla membrana; R_g è dovuta alla formazione dello strato di gel (gel layer); infine R_m è la resistenza intrinseca della membrana valutabile, fissati i valori di T e ΔP , attraverso una prova di filtrazione con acqua pura tramite la relazione:

$$R_m = \frac{(\Delta P)_T}{\eta \cdot J_0}$$

dove J_0 è il flusso di *start up* della prova. Di conseguenza il flusso di permeato, cioè la produttività della membrana, dipende dalle caratteristiche costruttive, dalla pressione applicata $(\Delta P)_T$, ed è inversamente proporzionale alla resistenza idraulica della membrana rispetto alla viscosità della soluzione. La selettività del filtro dipende dalla distribuzione statistica del diametro dei pori, correlabile in qualche modo al cut-off o taglio molecolare della membrana. Il cut-off esprime la dimensione statistica del diametro dei pori della membrana, espressa in dalton (unità di misura del peso atomico: 1/12 della massa del C_{12}).

Nel grafico 4.1 si riporta la distribuzione statistica del diametro dei pori di una membrana di UF.

Più la gaussiana è stretta, più alta è la selettività della stessa; più la gaussiana è larga, minore è la selettività del filtro.

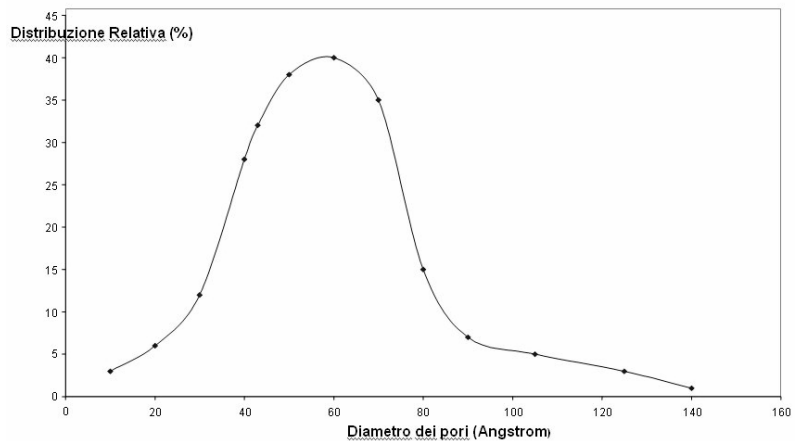


Grafico 4.1 - Andamento statistico della dimensione dei pori di una membrana

La selettività più alta si ottiene con membrane che hanno tutti i pori con le stesse dimensioni, ma questo è molto difficile per le polimeriche ed impossibile per quelle ceramiche. Il mercato mondiale delle membrane dipende proprio da queste caratteristiche strutturali e di composizione chimica. Le membrane migliori sono quelle che mostrano la più alta selettività verso i soluti (gaussiana stretta), elevato numero di canali per unità di superficie filtrante, minimo spessore del film, elevata resistenza meccanica, stabilità del polimero o del materiale costruttivo della membrana, standardizzazione della produzione, cioè il filtro deve avere le stesse caratteristiche strutturali in grandi produzioni di manufatti, siano essi in forma piana, tubolare che di fibre cave.

Durante i processi di separazione a membrana le *performance* del sistema possono cambiare molto nel tempo, con conseguenze che generano un declino del flusso fino ad un valore pressoché costante, con l'andamento mostrato nel grafico 4.2.

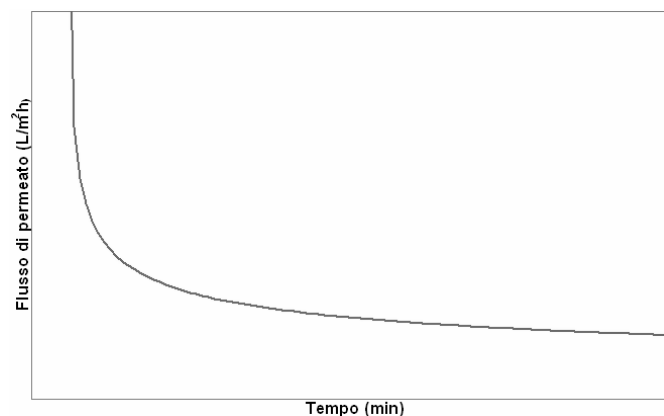


Grafico 4.2 - Andamento tipico del flusso in funzione del tempo

Questo notevole abbassamento del flusso del permeato può essere causato da più fenomeni, tra cui i principali sono il *fouling* (intasamento dei pori della membrana dovuto anche a fenomeni di adsorbimento di particelle sulla superficie) e la concentrazione di polarizzazione (formazione di uno strato molto concentrato di soluto vicino alla membrana) che non sono completamente indipendenti l'uno dall'altro visto che il *fouling* può essere generato da fenomeni di polarizzazione.

Tutti questi fattori (figura 4.10) inducono resistenze addizionali al trasporto attraverso la membrana.

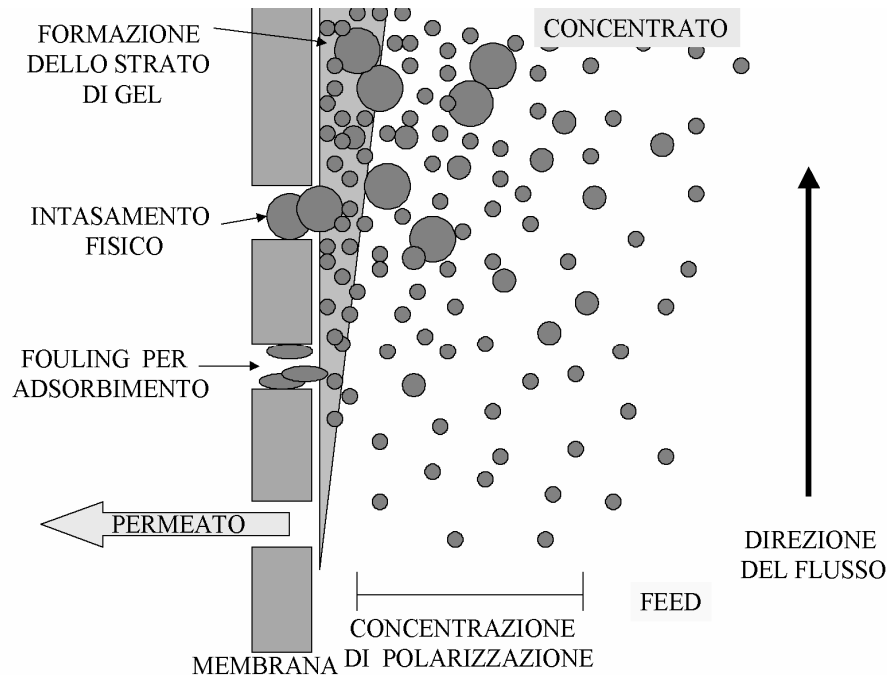


Figura 4.10 - Schematizzazione dei vari fenomeni di intasamento

Come visto in precedenza il flusso è dato da:

$$\text{Flusso} = \frac{\text{Driving Force}}{\text{Resistenza Totale}}$$

e diminuisce all'aumentare della resistenza generata. Discorso leggermente diverso va fatto per l'osmosi inversa (OI). Questa è un processo di filtrazione selettiva dell'acqua, ottenuto applicando una differenza di pressione superiore alla pressione osmotica della soluzione da purificare. In tal modo si ottiene un flusso di solvente (acqua) proporzionale alla differenza fra la pressione applicata e quella osmotica. L'OI è una tecnica utilizzabile per la separazione o la concentrazione di soluti sciolti in soluzioni acquose, ed in particolare per la dissalazione dell'acqua di mare.

L'OI necessita di una spinta idraulica che deve vincere la pressione osmotica e le resistenze di membrana per produrre un flusso di solvente. Le resistenze che si oppongono a questo fenomeno sono:

- il valore di pressione osmotica della soluzione, ricavabile dall'equazione di Van't Hoff:

$$\pi = \frac{cjRT}{M}$$

dove cj indica la concentrazione del soluto (g/l), M il peso molecolare del soluto (g/mol), R la costante dei gas (0,0821 l atm/K moli);

- la resistenza idraulica opposta dalla membrana al passaggio dell'acqua (R_m);
- la spinta idraulica per ottenere un flusso significativo di acqua pura, come prodotto utile del processo di OI.

Le membrane per osmosi inversa hanno una porosità molto bassa, < 1 nm, per cui vengono trattenuti soluti con pesi molecolari inferiori ai 200 dalton. Le molecole d'acqua, avendo un diametro di circa 0,2 nm possono passare liberamente seguendo un modello solubilizzazione/diffusione (per esempio con una membrana di acetato di cellulosa).

La *driving force*, quindi, è una differenza di pressione che viene applicata a seconda del caso e che può andare dai 10-25 bar per acque salmastre ai 40-80 bar per l'acqua di mare. Il flusso medio ottenibile si aggira tra i 10-50 l/m² h.

4.5.1 Selettività e reiezione

Come già visto, la selettività è un parametro fondamentale che incide sulle prestazioni di una membrana e sulla sua efficienza.

La selettività è la capacità della membrana di discriminare (separare) soluti a diverso peso molecolare o a diversa conformazione strutturale.

In osmosi inversa la selettività della membrana è misurata dalla reiezione ai sali R , che è in relazione al decrescere della concentrazione salina dell'acqua prodotta e dell'alimentazione. Essendo un numero adimensionale, essa non dipende dalle unità di misura in cui vengono espresse le concentrazioni:

$$R = \left(1 - \frac{C_p}{C_f}\right) \times 100\%$$

C_p concentrazione dei sali permeato

C_f concentrazione dei sali nell'alimento.

Se la membrana è completamente semipermeabile, cioè lascia passare solo l'acqua, il flusso di soluti è zero e la reiezione salina è = 100%. Viceversa è $R=0\%$ per una membrana non selettiva verso il soluto in questione.

A livello pratico non si raggiunge quasi mai il valore 100% di reiezione, che tuttavia si attesta, nel processo acqua-mare, intorno a valori del 99,7-99,8%.

Per avere un'idea del recupero di acqua purificata si può determinare il fattore di recupero nel seguente modo:

$$\%recupero = \frac{J_p}{J_f} \times 100\%$$

con J_p flusso permeato e J_f flusso di alimentazione.

In termini schematici i fattori che influenzano la ritenzione (e quindi la selettività) nelle membrane di UF e MF possono essere il peso molecolare del soluto, la struttura tridimensionale delle molecole di soluto, la composizione chimica della membrana, la configurazione della geometria di membrana (infatti si registrano reiezioni diversi a soluti per membrane piane, a fibre cave o a geometria spiralata), la presenza di diversi soluti in soluzione e formazione della membrana di deposito (quando una specie di soluto, come proteine o grassi, si assorbe o si deposita sulla superficie attiva di membrana, essa determina il vero cut-off – taglio molecolare – di membrana e non quello dichiarato dal costruttore).

Questi problemi, che influenzano la selettività e le prestazioni delle membrane, sono dunque legati a fenomeni che si vengono a creare sulla superficie della membrana stessa e che ne influenzano fortemente i parametri di processo.

4.6 Principali campi applicativi delle tecnologie a membrana

Attualmente i processi a membrana sono impiegati in molti settori produttivi ed il loro spettro applicativo è in continua espansione. Fra le applicazioni principali si citano quelle nell'industria tessile [15], nell'industria agro-alimentare [16] ed enologica [17]; nel settore ambientale le applicazioni interessano soprattutto il settore lattiero-caseario (il trattamento del siero di latte con separazione e concentrazione di proteine [18]), la desalinizzazione dell'acqua di mare o salmastra [19-20], il trattamento delle acque reflue [21]; in campo biotecnologico le applicazioni riguardano tra l'altro il recupero di principi attivi da brodi di fermentazione, lo sviluppo di bioreattori a membrana ad elevate prestazioni idrolitiche ecc...

Tuttora la maggiore quota di mercato derivante dalla commercializzazione dei moduli a membrana riguarda proprio il settore biomedico, ed è valutata in circa 3 milioni di dollari USA, in particolare per le applicazioni di emodialisi, in sostituzione delle funzioni di *clearance* renale (rene artificiale) e la plasmaferesi.

Nel settore del trattamento delle acque, l'interesse industriale riguarda sia il rispetto delle normative ambientali in termini di rilascio degli effluenti, sia il recupero della risorsa idrica per impieghi alternativi, ad esempio nell'agricoltura, negli usi civili e all'interno dei cicli produttivi industriali.

Altre applicazioni riguardano la separazione di anidride carbonica dal metano nello sfruttamento del gas da pozzi petroliferi profondi parzialmente esauriti; oppure l'arricchimento in metano, dal 40 all'80%, del biogas generato, per esempio, dalle fermentazioni anaerobiche di materiale organico.

5. SPERIMENTAZIONE CONDOTTA NEL CENTRO RICERCHE CASACCIA

5.1 Caratterizzazioni analitiche

Per la caratterizzazione chimico fisica dei reflui e delle frazioni separate in membrana sono stati determinati in laboratorio il COD, il TOC, i Solidi Sospesi, il residuo secco; sono state inoltre effettuate analisi all'ICP-OES.

5.1.1 Analisi del COD (Chemical Oxygen Demand)

Lo strumento utilizzato per la misura del COD è un "Reattore per analisi COD Mod. Record 6/test" prodotto dalla I.S.Co. Srl.

Attraverso la determinazione del COD è possibile determinare la quantità di sostanze ossidabili chimicamente con ossidanti energetici (bicromato di potassio in ambiente fortemente acido) presenti in una soluzione acquosa. Questa determinazione viene eseguita mediante "titolazione di ritorno" dell'eccesso di bicromato, aggiunto in quantità nota, dopo che sia terminata l'ossidazione della soluzione contenente le sostanze chimicamente ossidabili. La quantità di sostanze ossidabili presente nel campione è proporzionale alla quantità di bicromato consumata.

5.1.2 Analisi del TOC (Total Organic Carbon)

Lo strumento utilizzato per l'analisi del Carbonio Organico Totale è un DC-190 High-Temperature TOC Analyzer (tabella 5.1).

Il sistema DC-190 consiste in un tubo a combustione verticale al quarzo impaccato con catalizzatore al platino, ricevente un flusso continuo di O₂ o aria a 200 c³/minuto. La fornace è mantenuta normalmente alla temperatura di 680 °C, ma può essere regolata fino a 900 °C. I campioni da analizzare (50 µl) sono automaticamente introdotti nel tubo a combustione attraverso un iniettore *air-actuated*. Il campione subisce un'ossidazione catalitica ossidandosi completamente a CO₂ e H₂O.

Metodo	Combustione catalitica ad alta temperatura 680-900 °C (catalizzatore di Pt su Allumina)
Rivelatore	Non dispersive Infrared (NDIR)
Range	0,2 ppmC — 50000 ppmC ; 0,08 µgC — 160 µgC
Precisione	± 2% sul valore misurato ± 0,1 ppmC ± 0,04 µgC

Tabella 5.1 - Caratteristiche tecniche dello strumento DC-190 High-Temperature TOC Analyzer

Il flusso di gas porta via il vapore contenente CO₂ fuori dal tubo a combustione passando attraverso un condensatore e un separatore gas/liquido per trattenere la maggior parte dell'H₂O. Infine, per rimuovere l'H₂O rimasta, il gas passa attraverso un deumidificatore operante tra 0-10 °C.

Il gas secco contenente CO₂ viene, quindi, introdotto in un gorgogliatore di lavaggio e nel rivelatore IR non dispersivo specifico per la CO₂ (NDIR) per la quantificazione. Il rivelatore NDIR è costituito da una sorgente a raggi infrarossi, un *beam chopper*, una cella per il campione e un *detector* tarato sulla CO₂ la cui quantità deve essere misurata.

5.1.3 *Analisi all'ICP-OES (Spettrofotometria di emissione atomica al plasma induttivamente accoppiato)*

La concentrazione di varie specie in soluzione è stata determinata mediante la tecnica di spettrofotometria di emissione atomica a plasma indotto (ICP-AES). A tal fine si è impiegato un VARIAN Vista MPX dotato di un rivelatore CCD che consente l'analisi simultanea di 72 elementi. I campioni sono stati analizzati direttamente, senza alcun pretrattamento, utilizzando le seguenti condizioni di analisi (tabella 5.2).

La quantità di soluzione campione per la determinazione di un singolo elemento con un sistema tradizionale di nebulizzazione varia da 1 a 3 ml. Comunque la quantità di soluzione occorrente dipende, oltre che dal numero di elementi da determinare, anche dal tempo di integrazione selezionato e dal numero di misure ripetute. Ne deriva che l'analisi di una ventina di elementi con uno spettrometro sequenziale, come nel nostro caso, ha richiesto circa 10 ml di soluzione campione.

Potenza	1,2 kW
Flusso gas plasmageno (Ar)	15 l/min
Flusso gas ausiliario (Ar)	1,5 l/min
Pressione al nebulizzatore	1 kPa
Tempo di lettura	5 sec
Velocità pompa peristaltica	15 rpm (giri/min)
Tempo di lavaggio	5 sec
Numero di repliche	3
Spray chamber	Ciclonica
Nebulizzatore	A flussi concentrici
Torcia	3 camere monolitica
Iniettore	Quarzo

Tabella 5.2 - Condizioni di analisi per ICP-AES

5.1.4 Cromatografia ionica

Per le analisi degli anioni e dei cationi sui permeati di MF, UF ed OI è stato utilizzato il cromatografo ionico ED50 della Dionex con rivelatore di conducibilità e soppressori autorigeneranti ASRS e CSRS-ULTRA 4 mm. L'iniettore a siringa è il modello 3900 della Rheodyne con un loop di 20 µl. La colonna degli anioni è la IonPac AS9-HC con carbonato di sodio 9 mM come eluente; la colonna dei cationi è la IonPac CS12A con acido metansolfonico (MSA) 20 mM come eluente. Le analisi sono state effettuate in condizioni isocratiche.

5.1.5 Conducibilità

La conducibilità di una soluzione diluita può essere considerata come la somma dei contributi individuali della conducibilità dei singoli ioni presenti in soluzione moltiplicati per la loro concentrazione (legge di Kohlraush della migrazione indipendente), nell'ipotesi in cui ciascuno ione porti la propria porzione della conducibilità totale senza venire influenzato dalle altre specie presenti in soluzione. Ciò è espresso dalla relazione:

$$\chi = \frac{\sum_i \lambda_i^{\circ} c_i}{1000}$$

dove:

χ rappresenta la conducibilità in S/cm specifica per ogni ione,

λ_i° la conducibilità equivalente limite (conducibilità dello ione diviso la concentrazione estrapolata a diluizione infinita) e rappresenta la mobilità dello ione in soluzione,

c_i la concentrazione dello ione in eq/l.

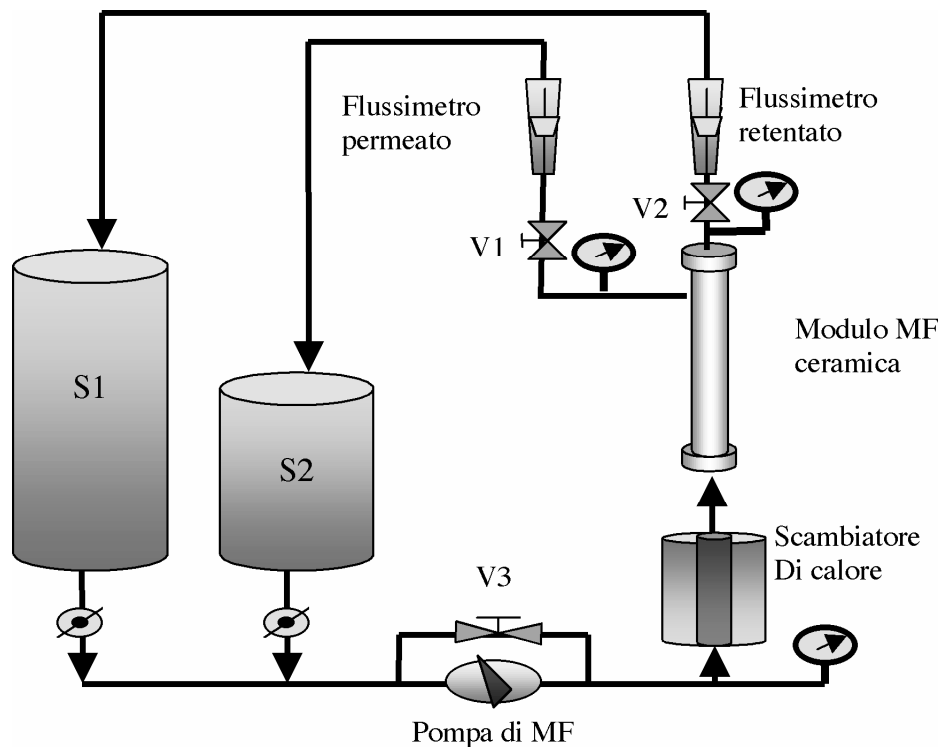
La relazione di proporzionalità tra conducibilità e concentrazione può essere considerata valida viste le concentrazioni molto basse relative a questo tipo di analisi (dell'ordine delle mM). Con l'aumentare della concentrazione la relazione perde di validità.

5.2 Impianti pilota ENEA

5.2.1 Impianto di microfiltrazione ceramica

L'alimento, stoccato nel serbatoio di alimentazione (S1), viene pompato con una pompa centrifuga da microfiltrazione EBARA al modulo a membrana, passando attraverso uno scambiatore di calore refrigerato ad acqua per mantenere la temperatura dell'alimento costante.

La pressione di esercizio viene regolata da una valvola (V2) sulla linea del retentato (eventualmente si può variare la pressione anche sul permeato con la valvola V1) e i valori dei flussi di permeato e retentato vengono letti da due flussimetri posti nelle rispettive linee. Il permeato è infine inviato nel serbatoio di raccolta (S2) mentre il retentato torna al serbatoio di alimentazione (S1).



- S1 : serbatoio di alimentazione
 S2 : serbatoio per la raccolta del permeato
 V1 : valvola di regolazione della pressione nella linea permeato
 V2 : valvola di regolazione della pressione nella linea retentato
 V3 : valvola di by-pass della pompa

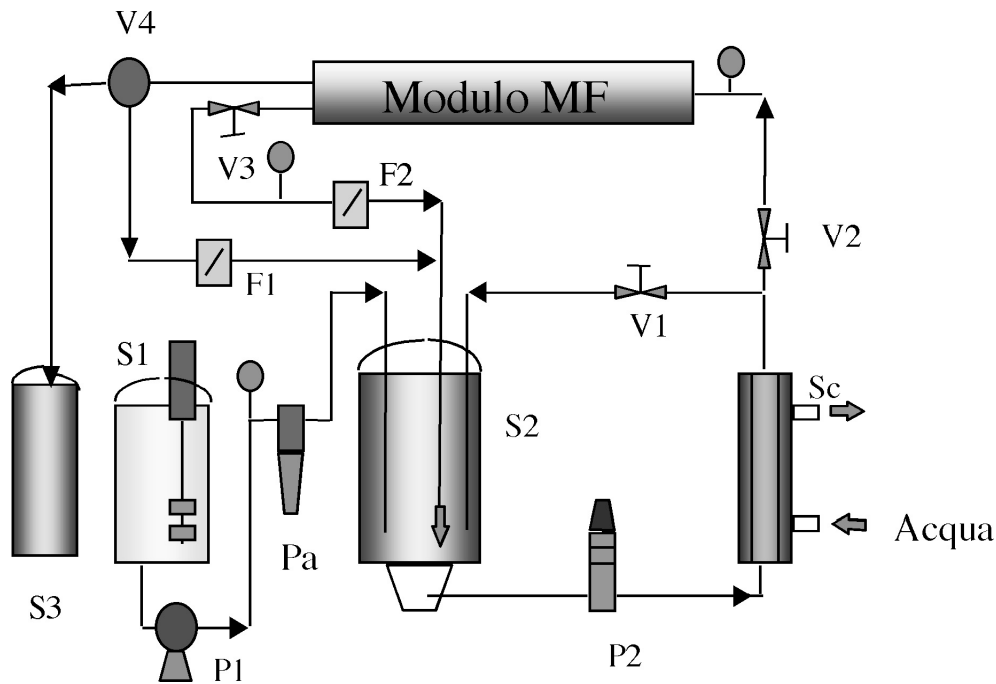
Figura 5.1 - Schema impiantistico dell'unità di microfiltrazione ceramica

Quando si lavora in modalità ricircolo totale, entrambe le linee di permeato e retentato sono convogliate nel serbatoi S1. La pressione è misurata con dei manometri in alimentazione (a monte della sezione di filtrazione), sulla linea del retentato e sulla linea del permeato (figura 5.1).

5.2.2 Impianto di microfiltrazione polimerica

Nella figura 5.2 si riporta lo schema semplificato dell'impianto pilota di microfiltrazione polimerica utilizzato, con le necessarie apparecchiature e le strumentazioni di controllo del processo.

Il refluo di alimentazione viene caricato all'inizio in un serbatoio di prealimentazione (S1) da dove, per evitare che residui grossolani possano compromettere la prestazione della membrana, viene pompato attraverso un filtro da 100 μm (Pa) nel serbatoio di alimentazione. Successivamente l'alimento viene inviato con una pompa da ultrafiltrazione GRUDFOS da 4000-9000 l/h (P2) verso il modulo a membrana polimerica previo passaggio in uno scambiatore di calore refrigerato ad acqua (Sc) per assicurare una temperatura costante di processo.



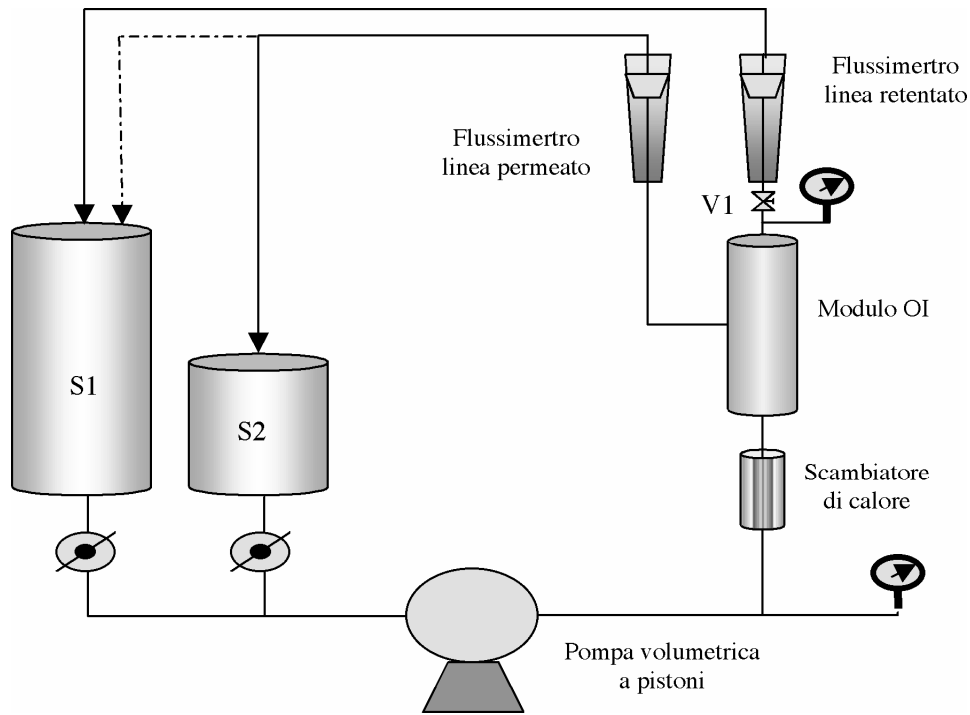
- S1 : serbatoio di prealimentazione e lavaggio membrane
 S2 : serbatoio di alimentazione
 S3 : recipiente raccolta permeato;
 Sc : scambiatore di calore refrigerato ad acqua
 V1 : valvola di by pass impianto
 V2 : valvola di intercettazione alimento
 V3 : valvola di regolazione pressione linea retentato
 F1 : flussimetro linea permeato
 F2 : flussimetro linea retentato
 P1 : pompa di prefiltrazione e caricamento impianto
 P2 : pompa di UF
 Pa : prefiltro

Figura 5.2 - Schema impiantistico dell'unità di microfiltrazione polimerica

La portata è regolata da due valvole a spillo rispettivamente sul by-pass (V1) e sulla linea del retentato (V3). Il permeato può essere raccolto in un apposito recipiente (S3) in modalità 'a concentrare', oppure reinserito nel serbatoio di alimentazione (S2) quando si è in modalità 'a ricircolo totale'. Le portate di retentato e permeato sono misurate attraverso due flussimetri (F1 e F2) in corrispondenza dell'uscita del permeato e del retentato dal modulo di filtrazione.

5.2.3 Impianto per osmosi inversa

In figura 5.3 si riporta lo schema semplificato dell'impianto pilota di osmosi inversa.



S1 : serbatoio di alimentazione

S2 : serbatoio per la raccolta del permeato

V1 : valvola di regolazione della pressione nella linea ritentato

Figura 5.3 - Schema impiantistico dell'unità da osmosi inversa

Dal serbatoio di stoccaggio (S1) il refluo viene pompato attraverso una pompa volumetrica a pistoni modello 277 della CAT PUMPS da 500-2000 l/h verso lo scambiatore di calore e verso il modulo da osmosi inversa. Le correnti separate di permeato e retentato sono convogliate l'una verso il recipiente di stoccaggio del permeato (S2) (o in alternativa nella modalità a ricircolo totale di nuovo verso il serbatoio di alimentazione), l'altra verso il serbatoio di alimentazione (S1). Attraverso una valvola (V1) sulla linea del retentato si può regolare la pressione di esercizio e di conseguenza le portate di permeato e retentato.

5.3 Specifiche tecniche delle membrane impiegate

Le caratteristiche specifiche per ogni membrana sono sintetizzate in tabella 5.3.

Tipo di membrana	Tecnologia	Specifiche delle membrane
1	MF ceramica	Monolite Tami, conformazione margherita, 8 canali Diametro canale = 6 mm Superficie filtrante = 0,2 m ² Cut-off = 0,2 µm
2	MF ceramica	Monolite Tami, conformazione girasole, 23 canali Diametro canale = 3,6 mm Superficie filtrante = 0,35 m ² Cut-off = 1,4 µm
3	MF polimerica	Spirale, modulo 4"x40", polietersulfone Superficie filtrante = 3,8 m ² Cut-off = 500 kdalton Spaziatore parallelo 80 mil
4	OI polimerica	Fibre cave, poliammide Superficie filtrante = 10 m ² Cut-off = alta reiezione salina

Tabella 5.3 - Specifiche tecniche delle membrane impiegate

5.4 Metodologie sperimentali

In questo capitolo verranno descritte le tecniche a membrana adottate per separare i pigmenti da inchiostri flessografici tal quali e da reflui di carta da macero flessografica.

L'alimento lavorato tende a simulare quello presente in cartiera, ed è costituito sostanzialmente da una soluzione acquosa di particelle microdisperse di cellulosa e da sali minerali in gran parte introdotti proprio nel processo di fabbricazione della carta, carbonati, collanti, tensioattivi, pigmenti di inchiostro ecc.

La rimozione delle particelle microdisperse è stata perseguita applicando tecniche di microfiltrazione tangenziale, impiegando membrane diverse sia per composizione chimica sia per conformazione dei moduli filtranti.

L'alimento è stato microfiltrato e successivamente trattato in osmosi inversa per eliminare la componente salina dallo stesso.

Sono state provate membrane ceramiche e polimeriche da microfiltrazione, con diversi tagli molecolari, ricercando le condizioni idrodinamiche ottimali per il miglior funzionamento della membrana.

Una volta scelta la conformazione geometrica del filtro ed il suo taglio molecolare, si è operato con l'impianto pilota al fine di ottimizzare le condizioni idrodinamiche.

Le membrane sono state provate in due diverse condizioni idrauliche:

- a ricircolo totale – permeato e concentrato sono sempre reimmessi nel serbatoio di alimentazione;
- in condizioni di concentrazione dell'alimento – il permeato viene continuamente rimosso dal retentato.

Nelle diverse configurazioni idrauliche, è stato valutato l'indice di sporco della membrana ed è stata analizzata la composizione chimica del permeato.

Anche in OI si è usata la stessa metodologia della MF, ponendo attenzione ad operare ad una pressione relativamente bassa, in modo da ridurre il consumo energetico del processo. Sperimentalmente è stata utilizzata una membrana Du Pont avente una superficie di 10 m².

Le analisi chimiche effettuate sul permeato hanno consentito di valutare l'elevata reiezione ai sali minerali e alle componenti organiche, come dimostrano i dati del TOC.

5.5 Prove con reflu ottenuto dalla soluzione di inchiostro flessografico

5.5.1 Caratterizzazione chimica dell'inchiostro flessografico

L'inchiostro flessografico è ottenuto chimicamente con il legame polare fra gruppi polari dei pigmenti, ed un polimero legante (binder) costituito da resine a base poliacrilica e stirene acrilica, che veicola il sistema colore nel mezzo acquoso.

Gli inchiostri flessografici hanno un pH di circa 8-9, e contengono additivi antischiuma a base di composti siliconici.

Ad ogni tipo di colore è associato un pigmento specifico, per esempio il colore nero è dato unicamente dal carbone (nero fumo) legato al supporto polimerico.

Nel colore rosso, ed anche in un tipo di colore blu (0,72 BASF) impiegato nella ricerca in oggetto, è presente un additivo costituito dalla rodamina, un composto chimico dal peso molecolare 381 dalton, la cui formula di struttura è riportata in figura 5.4.

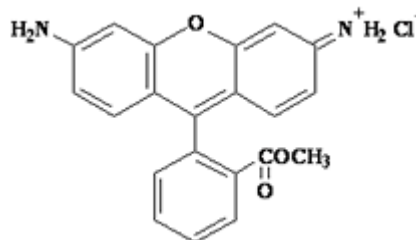


Figura 5.4 - Struttura chimica della Rodamina B

Questa molecola ha la proprietà di esaltare alcune tonalità di colore anche in ragione delle sue proprietà di fluorescenza.

Lo spettro di assorbimento della rodamina nel visibile è riportato nel grafico 5.1.

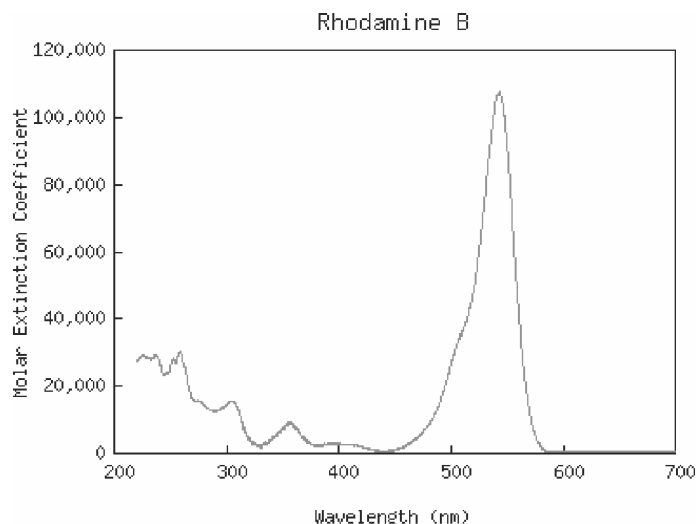


Grafico 5.1 - Spettro di assorbimento della Rodamina B in etanolo

Il complesso flessografico pigmenti-resina si presenta in forma di microparticelle disperse, che presentano una dimensione dell'ordine di 0,5-2 μm .

Nelle prove preliminari di filtrazione, effettuate in scala laboratorio su piccoli volumi di inchiostro blu BASF 0,72 sciolto in acqua e impiegando anche filtri "dead-end" sotto vuoto, si è potuto valutare il taglio molecolare indicativo per effettuare le separazioni volute.

5.5.2 Caratterizzazione qualitativa dell'inchiostro flessografico impiegato nelle prove

Per le prove di ritenzione dei pigmenti, è stato impiegato un sistema filtrante sottovuoto attraverso cui è stata fatta filtrare una soluzione di inchiostro flessografico blu della BASF, allo 0,01% in peso. Sono stati impiegati filtri in nitrato di cellulosa della Soc. Sartorius, con taglio molecolare rispettivamente di 3 μm , 1,2 μm , 0,45 μm e 0,2 μm .

Per valutare l'efficienza della separazione sono stati analizzati allo spettrofotometro i permeati dell'inchiostro.

Il confronto fra i risultati analitici è riportato nel grafico 5.2.

Come si nota dal grafico, i permeati con filtri a maggior taglio molecolare (3 e 1,2 μm) presentano una maggiore assorbanza, dovuta alla maggior concentrazione del pigmento.

Il permeato a 3 μm è visibilmente colorato in blu, mentre quello a 0,45 μm presenta un color rosa scuro.

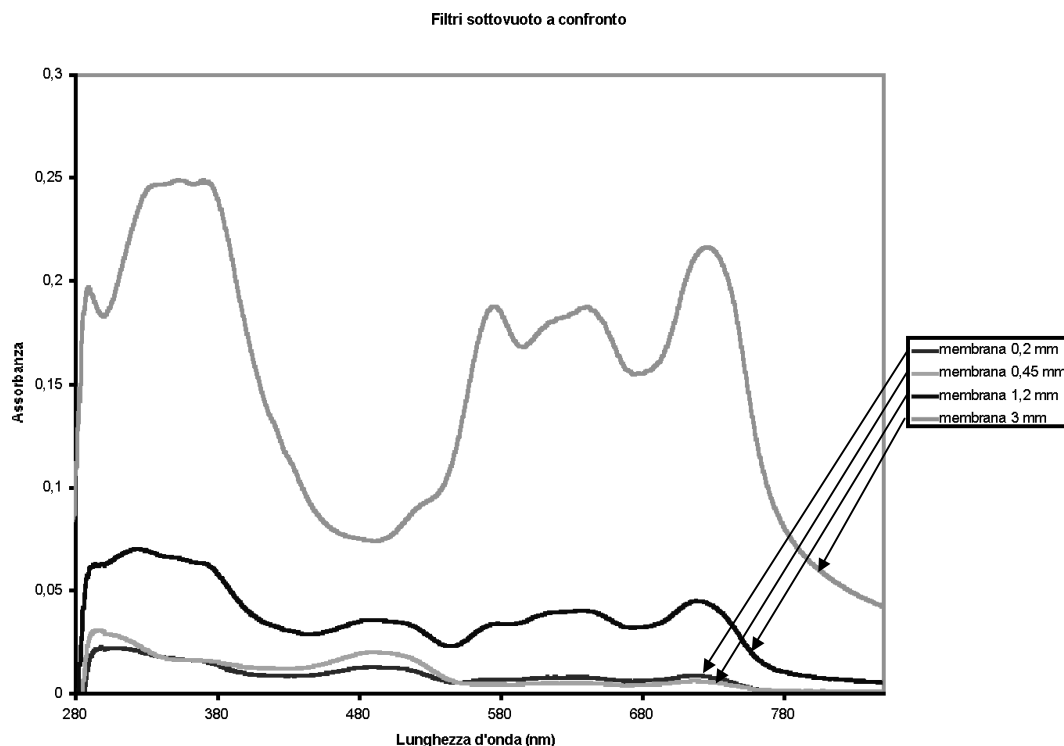


Grafico 5.2 - Spettrogramma del filtrato dalla prova con filtri sottovuoto

Il filtrato 3 μm mostra una valle in corrispondenza delle lunghezze d'onda dei blu (circa 450 nm), dovuta al fatto che la radiazione relativa a tali lunghezze d'onda non viene assorbita, essendo blu il colore predominante. Gli altri filtrati, che mostrano valori di assorbanza tanto minori quanto minore è il taglio molecolare, in corrispondenza delle lunghezze d'onda del blu, mostrano un andamento opposto a quello del filtrato 3 μm per l'assenza della componente blu in soluzione. Da queste considerazioni qualitative si può ritenere che membrane con taglio molecolare dell'ordine del micron siano adeguate a ritenere la componente cromofora principale dell'inchiostro flessografico.

5.5.3 Prove di microfiltrazione 1,4 μm con inchiostro in acqua 0,01 % p/p

L'inchiostro flessografico, di colore blu, è stato disciolto in acqua di rete ad una concentrazione pari allo 0,01% p/p (percentuale in peso) con aggiunta di un tensioattivo.

Sono stati usati 60 l di soluzione acquosa di inchiostro flessografico. La soluzione non contiene fibre.

È stata usata una membrana ceramica con taglio molecolare pari a 1,4 μm .

Inizialmente si è voluto far funzionare l'impianto con alimento costituito da sola acqua, in modo da ottenere la curva di permeabilità della membrana, in funzione della pressione di esercizio ΔP a temperatura costante (15 °C) (grafico 5.3), ed in funzione della temperatura a pressione costante ($\Delta P=3,3$ bar) (grafico 5.4).

Dopo le caratterizzazioni segue la sperimentazione di filtrazione della membrana con la soluzione di inchiostro flessografico sciolto in acqua.

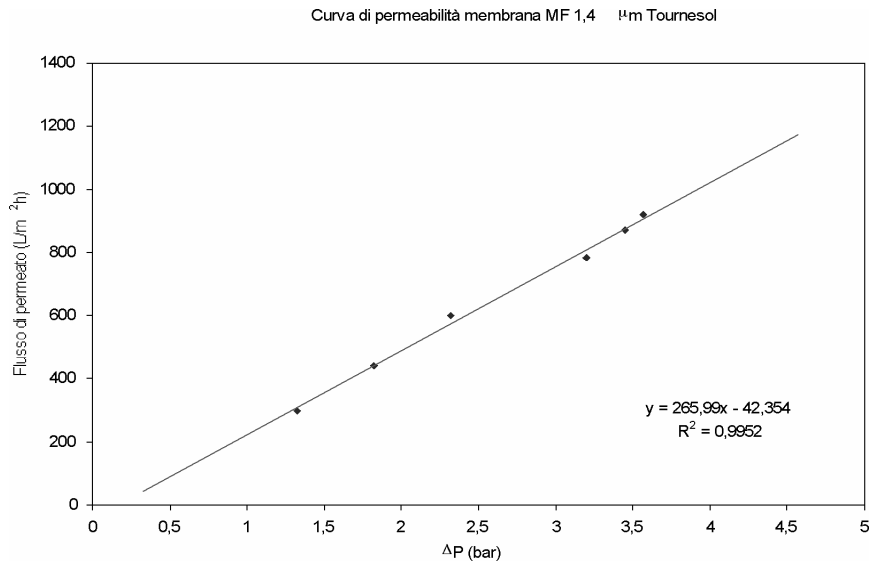


Grafico 5.3 - Permeabilità idraulica della membrana ceramica 1,4 μm, in funzione della pressione

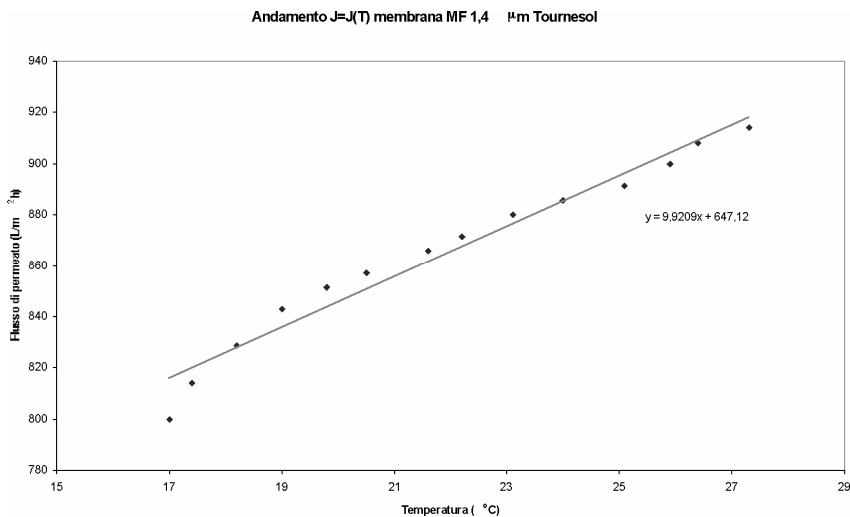


Grafico 5.4 - Permeabilità idraulica in funzione della temperatura

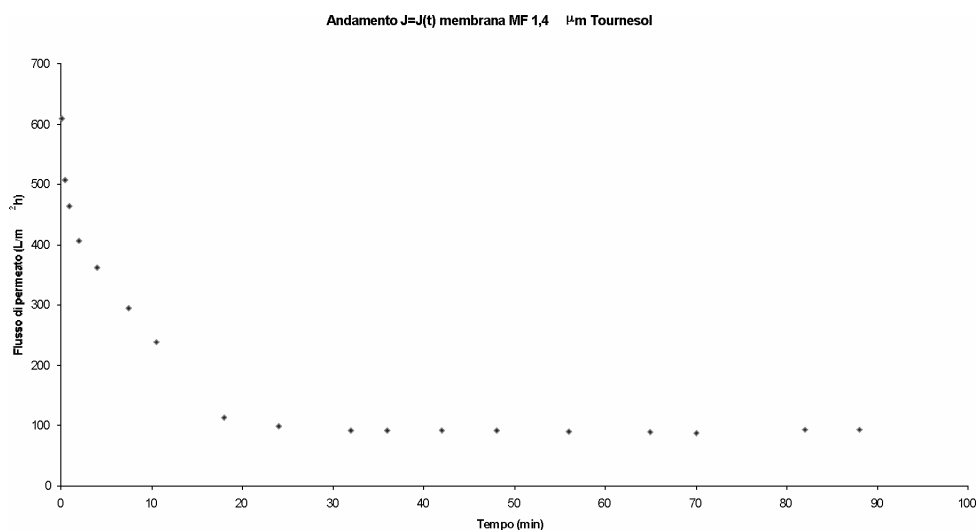


Grafico 5.5 - Andamento del flusso di permeato in funzione del tempo a ricircolo totale della membrana MF 1,4 μm

L'efficienza del processo a membrana viene caratterizzato da parametri quali il flusso di permeato J ($\text{l}/\text{m}^2\text{h}$) nel tempo (min) e l'indice di *fouling*. La prova è stata condotta per circa 90 minuti a ricircolo totale con una pressione di esercizio ΔP di 3,3 bar a circa 25 °C. Il flusso di permeato nel tempo è riportato nel grafico 5.5.

I valori di flusso scendono rapidamente nei primi 20 minuti, per poi stabilizzarsi ad un valore di circa 100 $\text{l}/\text{m}^2\text{h}$ di esercizio, che viene mantenuto piuttosto costante fino a 90 minuti di prova.

Il permeato ottenuto nelle prove con la membrana da 1,4 μm risulta sufficientemente limpido, ma possiede ancora una tonalità leggermente rosa, che si mostrerà comune in tutte le prove successive e dovuto alla presenza di rodamina. L'eliminazione di questa leggera componente avverrà in seguito attraverso il processo di osmosi inversa.

5.6 Prove con refluo proveniente da macero di giornale con inchiostro flessografico

Una volta dimostrata la reiezione della membrana all'inchiostro (in assenza di fibre), è stata realizzata una serie di prove con un refluo il più simile possibile a quello che si avrebbe in un processo industriale (in presenza di fibre). Tale simulazione è stata realizzata preparando un refluo tramite spappolamento in acqua di carta di giornale quotidiano stampato in flessografia (per la sperimentazione è stato usato il giornale "La Repubblica"), con le seguenti percentuali in peso:

- acqua: 150 kg
- giornale: 3 kg
- tensioattivi: 0,1%.

La soluzione è stata portata a pH basico (12) con l'aggiunta di soda.

Non disponendo di spappolatori industriali, si è provveduto a spappolare la carta lasciandola macerare per due giorni all'interno di un contenitore da 150 l, agitando la soluzione tramite una frusta a motore. Il refluo filtrato ottenuto è stato pari a 100 l.

Le prove sono state eseguite impiegando diverse membrane con materiali e conformazioni differenti per individuare la tipologia di membrana ottimale.

Le prove di MF sono state realizzate con diverse tipologie di membrana (diversi cut-off) poiché il passaggio della MF risulta essere quello più critico nella sperimentazione in oggetto.

Per ogni membrana impiegata è stata determinata la curva di permeabilità all'acqua in funzione della pressione e della temperatura e successivamente il flusso di permeato nel tempo a ricircolo totale e a concentrare con il refluo proveniente da macero. Per determinare lo sporcamento delle membrane è stato calcolato l'indice di *fouling*.

Nel calcolare le curve del flusso di permeato si è tenuto conto del fatto che l'innalzamento della temperatura stessa tende a compensare in parte il fenomeno di *fouling*, ed è per questo che si è utilizzata la curva di permeabilità, che descrive la variazione di flusso di permeato all'aumentare della temperatura ottenendo la variazione della quantità di flusso per ogni grado °C.

5.6.1 Caratterizzazione chimico-fisica del refluo di macero di giornale "La Repubblica"

Il refluo ottenuto dal macero di giornale "La Repubblica" è stato filtrato su filtro da 90 µm e, prima del processo a membrane, su un prefiltra in cotone da circa 50 µm. Le determinazioni chimico-fisiche del prefiltrato sono riportate in tabella 5.4.

Parametro	Valori
pH	12,76
Conducibilità (µS/cm)	7710
Densità (g/cm ³)	1
Viscosità a 25 °C (kg/m s)	1,0556 · 10 ⁻³
Solidi Sospesi Totali a 105 °C (g/l)	4,59
COD (ppm di O ₂)	1196,58

Tabella 5.4 - Caratterizzazione chimico-fisica del prefiltrato da macero di giornale

La composizione ionica del refluo è stata determinata con un cromatografo ionico previa filtrazione sottovuoto con filtro da 0,45 µm. I risultati sono riportati in tabella 5.5.

Specie ionica	Valore (ppm)
Fluoruri (F ⁻)	10,47
Cloruri (Cl ⁻)	23,87
Nitrati (NO ₃ ⁻)	13,37
Fosfati (PO ₄ ³⁻)	8,84
Solfati (SO ₄ ²⁻)	23,25
Sodio (Na ⁺)	1336,20
Potassio (K ⁺)	41,70
Magnesio (Mg ⁺⁺)	15,12
Calcio (Ca ⁺⁺)	142,93

Tabella 5.5 - Composizione ionica del refluo

Per determinare il contenuto in metalli pesanti, il refluo è stato analizzato con l'ICP OESed. I *detection limits* dello strumento sono riportati in tabella 5.6.

Metallo pesante	Detection limit
Cu	0,005 mg/l
Zn	0,05 mg/l
Cd	0,02 mg/l
Co	0,02 mg/l
Cr	0,03 mg/l
Ni	0,15 mg/l
Pb	0,50 mg/l
V	0,35 mg/l

Tabella 5.6 – “Detection limits” per i metalli pesanti

Gli unici elementi rilevati sono stati il rame e lo zinco, entrambi pari a 0,3 mg/l .

5.6.2 Prova di microfiltrazione con membrana ceramica 0,2 μm

Le prime prove con il refluo da macero di giornale sono state realizzate con una membrana ceramica da 0,2 μm con una conformazione a margherita (“Marguerite”) costituita da 8 canali, ciascuno di diametro idraulico pari a 6 mm (figura 4.6).

Le curve di permeabilità idraulica in funzione della pressione e della temperatura sono riportate rispettivamente nei grafici 5.6 e 5.7.

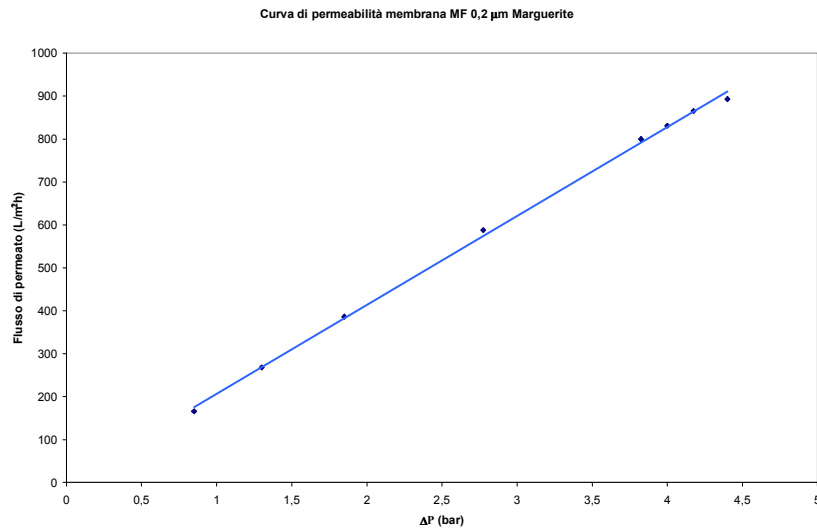


Grafico 5.6 - Permeabilità idraulica della membrana ceramica 0,2 μm , in funzione della pressione

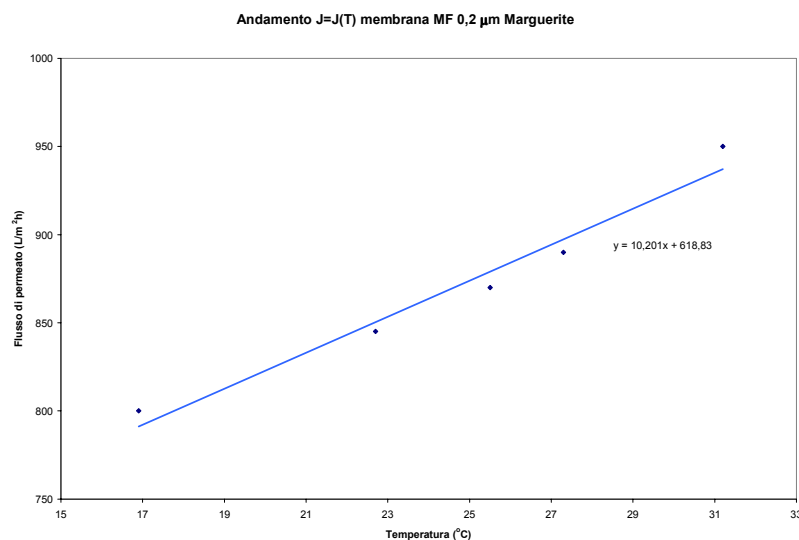


Grafico 5.7 - Permeabilità idraulica in funzione della temperatura

Si è passati poi alle prove sul campione di refluo, che sono state effettuate inizialmente a ricircolo totale per valutare lo sporramento della membrana nel tempo, e successivamente a concentrare, per verificare la variazione del flusso di permeato con l'aumento della concentrazione nel refluo.

Come detto precedentemente, si riporta tale grafico ad una temperatura costante di 25 °C, normalizzando il tutto con un fattore correttivo pari al coefficiente angolare della retta della curva di permeabilità prima descritta, pari a:

$$\frac{\Delta J}{\Delta T} = \frac{950 - 800 [lm^{-2}h^{-1}]}{31.2 - 16.9 [^{\circ}C]} \cong 10 \text{ } lm^{-2}h^{-1} \text{ } ^{\circ}C^{-1} \quad (1)$$

Tale relazione è utile poiché, una volta che si va a lavorare con l'alimento proveniente dal macero, scelta una temperatura convenzionale di lavoro pari a circa 25 °C, si andranno a correggere i valori di flusso di permeato in base alla seguente formula:

$$J_{corr} = [(25 - T) * L_t] + J \quad (2)$$

dove:

- J_{corr} è il valore corretto del flusso di permeato, che tiene conto della variazione della temperatura;
- 25 °C è la temperatura (°C) di riferimento;
- T è la temperatura (°C) misurata in un determinato istante;
- L_t è la variazione dei litri di permeato per ogni grado centigrado ($l/m^2h \text{ } ^{\circ}C$)
- J è il valore del flusso di permeato (l/m^2h) misurato alla temperatura T ; da correggere attraverso la formula (2) rispetto alla temperatura di riferimento (25 °C)

È da notare che, anche se tale variazione è stata calcolata attraverso l'impiego della sola acqua come alimento, il suo valore non si discosta molto dal caso in cui si utilizzi come alimento quello ottenuto dallo spapolamento del macero, e ciò è dovuto principalmente al fatto che le fibre sono presenti in quantità molto inferiore rispetto all'acqua: si è difatti partiti con una soluzione in cui il macero costituiva appena il 2% in peso, e tale percentuale è andata progressivamente diminuendo in virtù dei filtri da 90 µm. Il flusso di permeato nel tempo a ricircolo totale è riportato nel grafico 5.8.

Andamento $J=J(t)$ membrana MF 0,2 μm

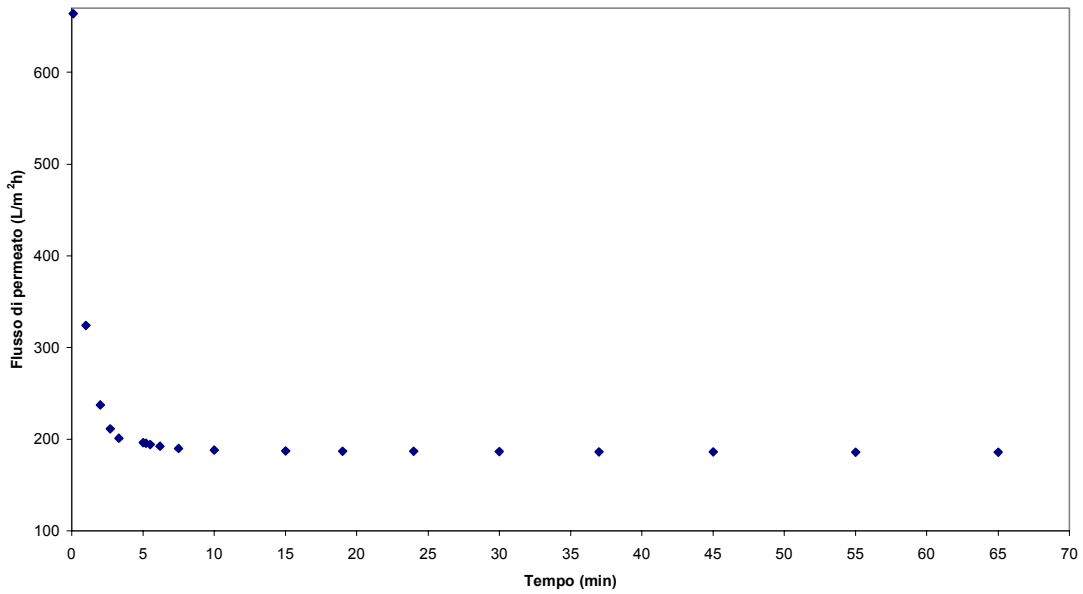


Grafico 5.8 - Andamento del flusso di permeato in funzione del tempo a ricircolo totale della membrana MF 0,2 μm

La prova a ricircolo totale ha mostrato una permeabilità iniziale di 680 l/m²h, e che è andata subito calando, per ovvie ragioni di sporcamento (fouling). Passati 10 minuti circa, tale flusso si è attestato ad un valore costante pari a circa 185 l/m²h, come si può notare nel grafico. Si ricava poi l'indice di *fouling* attraverso il coefficiente angolare della retta di interpolazione nel grafico 5.9.

Fouling membrana Tournesol 0,2 μm

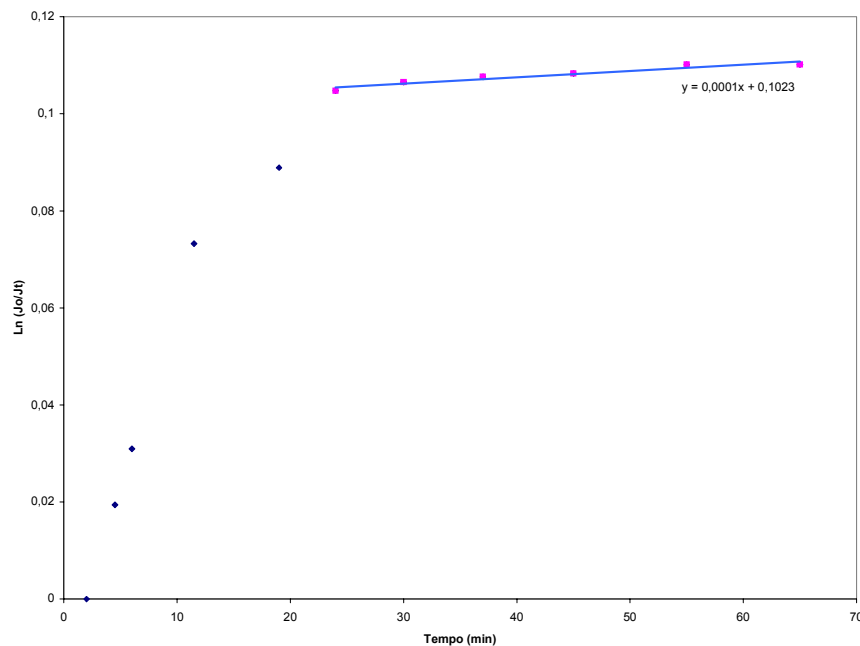


Grafico 5.9 - Calcolo dell'indice di fouling per la membrana MF 0,2 μm

L'indice di *fouling* della prova a ricircolo totale con la membrana ceramica 0,2 μm è pari a 0,0001 (s⁻¹).

La prova di filtrazione a concentrare con membrana 0,2 μm è durata circa 30 minuti, ottenendo un rapporto volumetrico di concentrazione (VCR) pari ad 8,4. I parametri di processo sono riportati in tabella 5.7.

Volume iniziale feed (l)	42
Volume finale retentato (l)	5
Volume finale permeato (l)	37
VCR	8,4
T media (°C)	24,5
ΔP (bar)	3,3

Tabella 5.7 - Parametri di processo

Dove:

$$\text{VCR} = \frac{V_{in}}{V_{conc}} \quad (3)$$

$$\Delta P = \frac{P_i + P_u}{2} \quad (4)$$

Il flusso di permeato e il grafico per determinare il coefficiente di *fouling* nella prova a concentrare, sono riportati rispettivamente nei grafici 5.10 e 5.11.

Si nota difatti che il flusso di permeato si va a portare ad un valore di circa 165 l/m²h in un intervallo di tempo pari a 30 minuti, rispetto al valore di circa 185 l/m²h nel caso di ricircolo totale in condizioni stazionarie.

L'indice di *fouling* per la prova a concentrare risulta pari a 4,2 · 10⁻³ (s⁻¹), valore maggiore all'indice di *fouling* (0,1 · 10⁻³) relativo alla prova a ricircolo totale.

Ciò dimostra che, all'aumentare della concentrazione del refluo, la membrana tende ad intasarsi sempre più.

Andamento $J=J(t)$ a concentraremembrana MF 0,2 μm

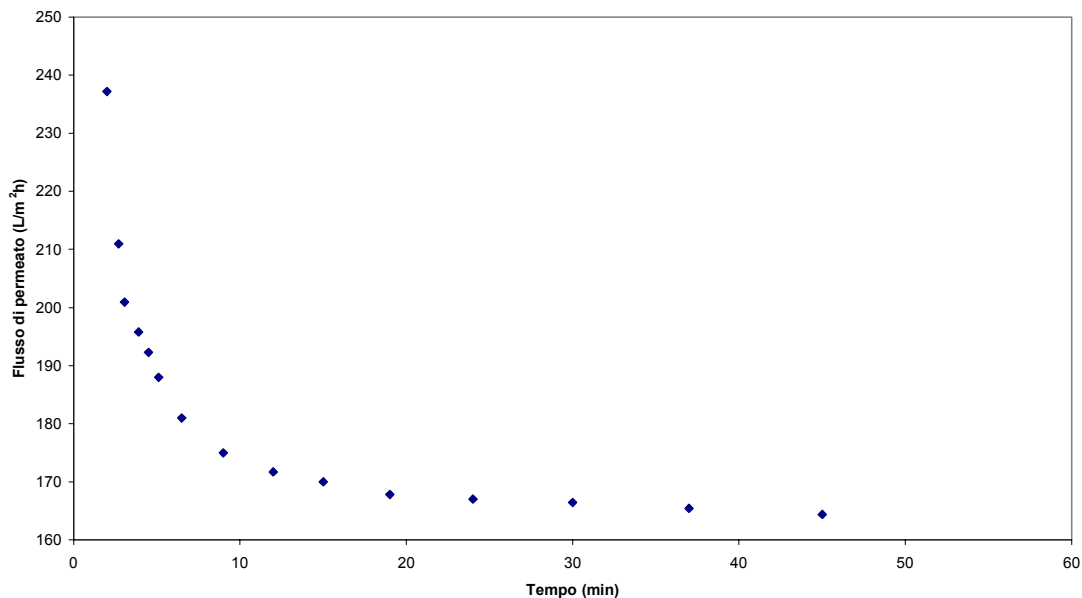


Grafico 5.10 - Andamento del flusso di permeato in funzione del tempo nella prova a concentrare

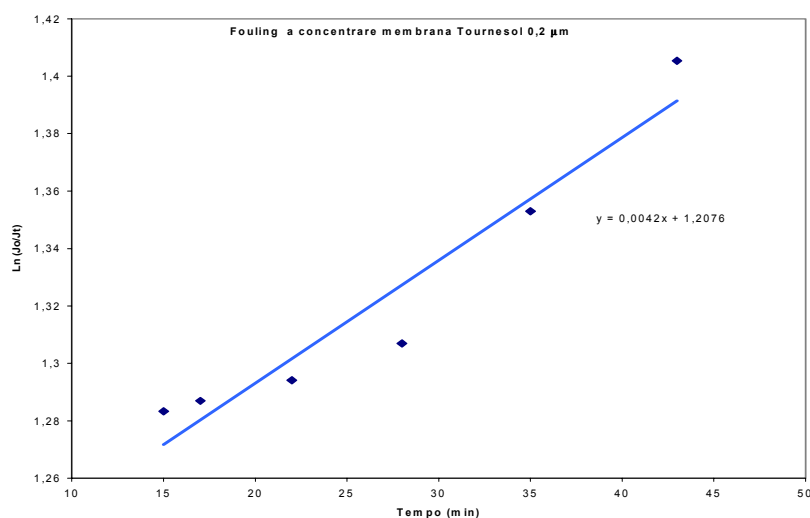


Grafico 5.11 - Calcolo dell'indice di fouling nella prova a concentrare

5.6.3 Prova di microfiltrazione (MF) 1,4 μm

La prova è stata effettuata tramite una membrana ceramica di taglio molecolare pari a 1,4 μm con 23 canali ciascuno di diametro idraulico pari a 3,6 μm . Analogamente alla precedente, tende a trattenere il pigmento dell'inchiostro flessografico ma ha il vantaggio di offrire una maggiore superficie effettiva di filtrazione.

Lo svantaggio invece può essere dovuto alle dimensioni dei canali, che risultano di diametro inferiore in virtù della maggiore superficie a disposizione, il che potrebbe costituire un ostacolo maggiore al passaggio delle fibre contenute nell'alimento, provocando quindi intasamenti (e conseguenti perdite di carico) che devono essere comunque evitati. Le prove effettuate hanno dimostrato una buona efficienza anche in questo caso: le fibre non hanno mostrato alcuna sorta di problema relativo all'intasamento, e tale merito è da attribuirsi all'applicazione dei prefiltri a monte dell'impianto pilota.

La curva di permeabilità è riportata nel grafico 5.3, inerente la soluzione di solo inchiostro flessografico.

La variazione del flusso di permeato rispetto alla temperatura ha mostrato, nel caso della membrana ceramica di porosità 1,4 µm, un fattore correttivo pari a:

$$\frac{\Delta J}{\Delta T} = 12 \text{ lm}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1} \quad (5)$$

La temperatura di riferimento risulta sempre pari a 25 °C.

Come nel caso precedente, si è tenuto conto di tale variazione andando a tracciare il grafico relativo alla curva del flusso di permeato nel grafico 5.12. Le prove sono state effettuate sia a ricircolo totale che a concentrare senza trattare il permeato di MF in OI.

L'andamento del flusso di permeato J a ricircolo totale in funzione del tempo è rappresentato nel grafico 5.12.

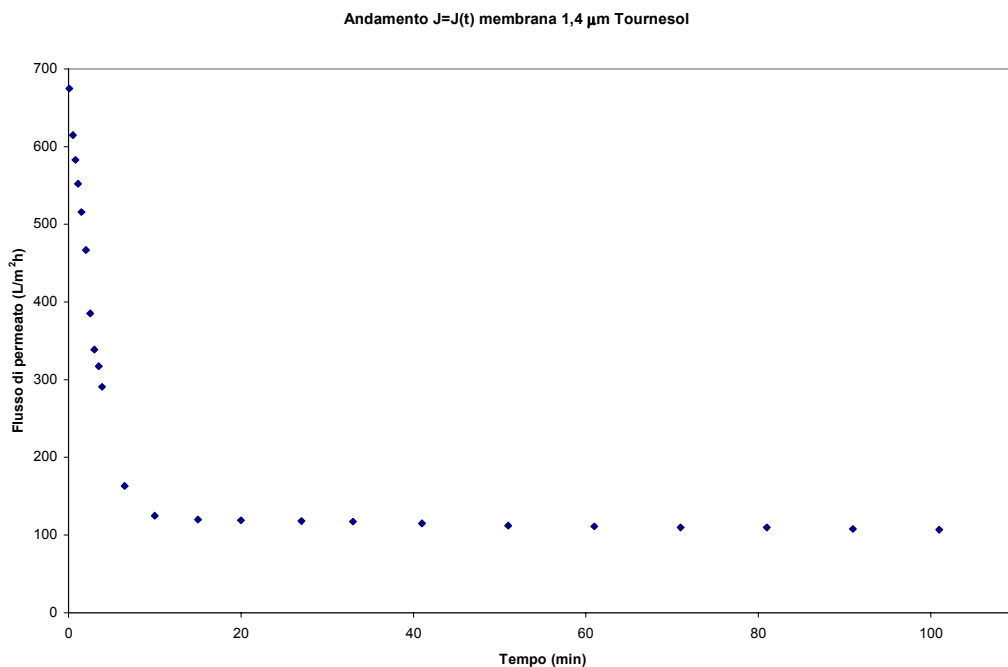


Grafico 5.12 - Andamento del flusso di permeato in funzione del tempo a ricircolo totale della membrana MF 1,4 µm

In questo caso, il valore di permeabilità che si raggiunge in condizioni stazionarie dopo 20 minuti, risulta circa 110 l/m²h. Per quanto attiene all'indice di *fouling*, il valore è determinato dal coefficiente angolare della retta di interpolazione nel grafico 5.13.

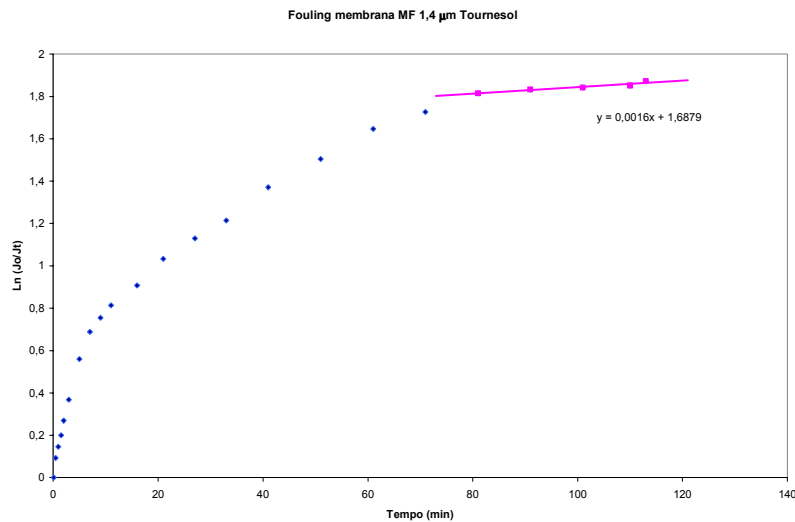


Grafico 5.13 - Calcolo dell'indice di fouling per la membrana MF 1,4 µm

L'indice di *fouling* risulta pari a 0,0016.

Analogamente al caso precedente, si è andati a concentrare per circa 30 minuti, fino ad ottenere un VCR di circa 3,5. I parametri di processo sono riportati in tabella 5.8.

Volume iniziale feed (l)	23
Volume finale retentato (l)	7
Volume finale permeato (l)	16
VCR	3,3
T media (e relativo intervallo) (°C)	25 (intervallo: 23,4-26,6)
ΔP (bar)	3,3

Tabella 5.8 - Parametri di processo

Andando a concentrare, si ottiene la curva in figura nel grafico 5.14.

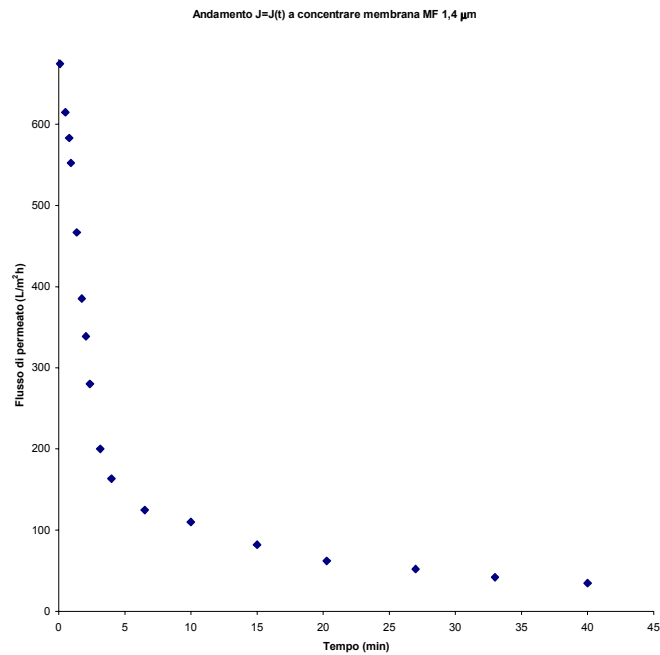


Grafico 5.14 - Andamento del flusso di permeato in funzione del tempo nella prova a concentrare

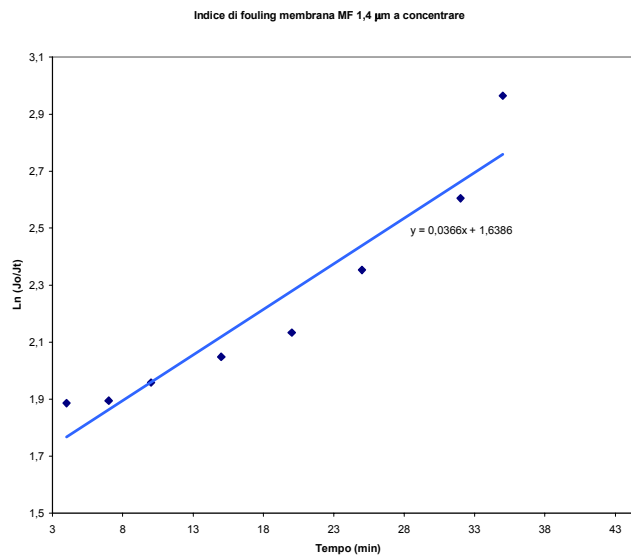


Grafico 5.15 - Calcolo dell'indice di fouling nella prova a concentrare

I valori di flusso di permeato passano dai 110 l/m²h nella prova a ricircolo totale a 35 l/m²h nella prova a concentrare, raggiungendo un VCR=3,3 dopo circa 30 minuti.

Si è poi provveduto a calcolare l'indice di *fouling*, ottenuto dal coefficiente angolare della retta nel grafico 5.15, pari a 0,0366.

Parametro	Alimento	Permeato VCR 3,5
pH	12,76	12,53
Conducibilità ($\mu\text{S}/\text{cm}$) a 14,5°C	7710	6320
Densità (g/cm^3)	1	0,999
Solidi Totali (ppm) a 105 °C	4590	3180
Solidi Sospesi (ppm)	1510	-
COD (ppm di O ₂)	1196,58	361,3
Fluoruri (F ⁻) (ppm)	10,47	9,33
Cloruri (Cl ⁻) (ppm)	23,87	23,60
Nitrati (NO ₃ ⁻) (ppm)	13,37	12,15
Fosfati (PO ₄ ³⁻) (ppm)	8,84	7,95
Solfati (SO ₄ ²⁻) (ppm)	23,25	23,15
Sodio (Na ⁺) (ppm)	1336,20	1015,80
Potassio (K ⁺) (ppm)	41,70	30,60
Magnesio (Mg ²⁺) (ppm)	15,12	5,1
Calcio (Ca ²⁺) (ppm)	142,93	73,45

Tabella 5.9 - Caratterizzazione chimico-fisica del permeato di microfiltrazione 1,4 μm

I risultati analitici della prova di microfiltrazione 1,4 μm sono riportati in tabella 5.9.

La membrana da 1,4 μm , come la membrana 0,2 μm , tende ad abbattere principalmente i solidi sospesi e il COD (70%), mentre non ritiene le diverse specie saline.

5.6.4 Prova di microfiltrazione (MF) con membrana polimerica 500 Kd

La membrana polimerica da microfiltrazione è stata impiegata per confrontarne la produttività rispetto alle membrane ceramiche, essendo il suo costo commerciale pari a circa 1/10 delle precedenti. La membrana impiegata ha un taglio molecolare (cut-off) pari a 500 Kd ed è costituita da polietersulfone, con spaziatori paralleli da 80 mil (millesimo di inch). Le curve di permeabilità della membrana da 500 Kd, in funzione della pressione e della temperatura, sono riportate rispettivamente nei grafici 5.16 e 5.17.

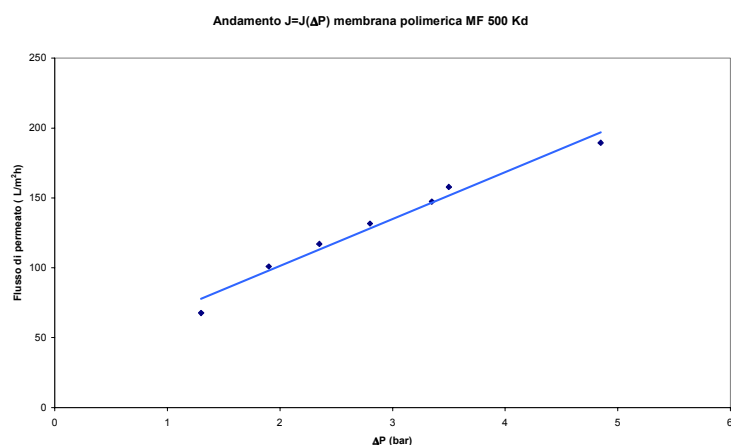


Grafico 5.16 - Permeabilità idraulica della membrana ceramica 500 Kd in funzione della pressione

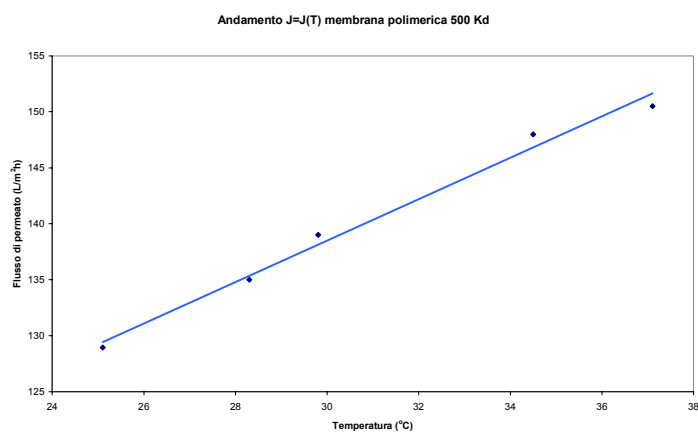


Grafico 5.17 - Permeabilità idraulica in funzione della temperatura

Le prove sono state effettuate sempre a ricircolo totale e a concentrare, senza trattare il permeato di MF in osmosi inversa. I parametri di processo della prova sono riportati in tabella 5.10.

Volume iniziale feed (l)	70
Volume finale retentato (l)	25
Volume finale permeato (l)	45
VCR	2,8
T media (e relativo intervallo) ($^{\circ}C$)	25
ΔP (bar)	2,85

Tabella 5.10 - Parametri di processo

Il flusso di permeato, per i 66 minuti della prova a ricircolo totale è riportato nei grafici 5.18a e 5.18b.

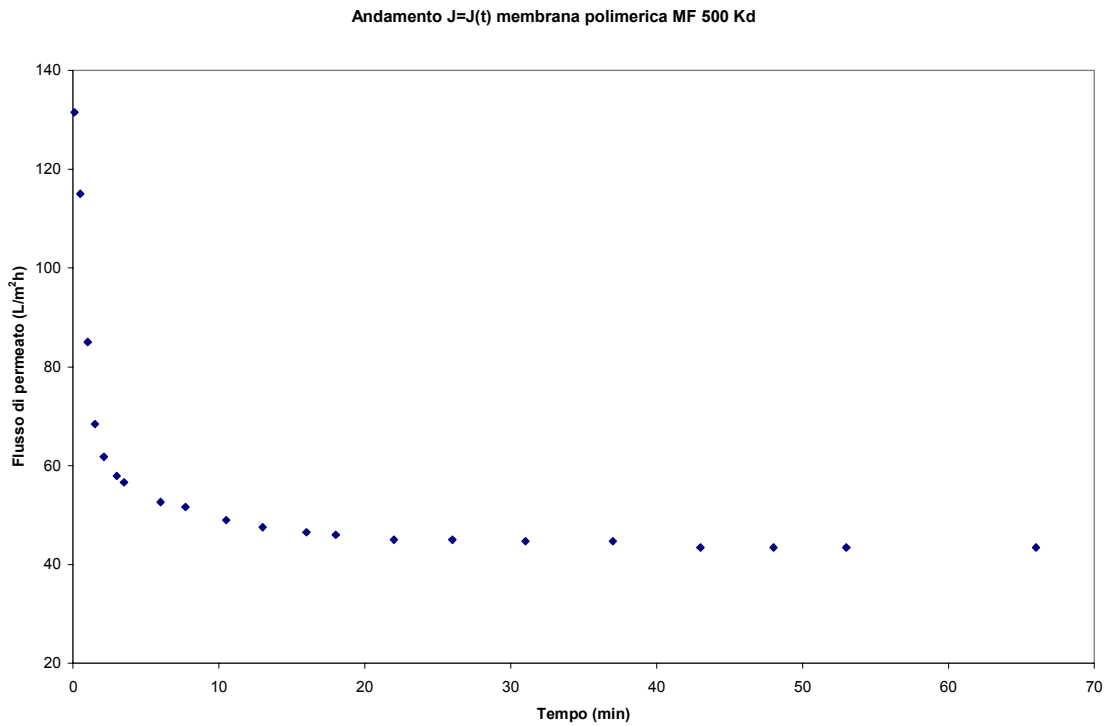


Grafico 5.18a - Andamento del flusso di permeato in funzione del tempo della membrana MF 500 Kd

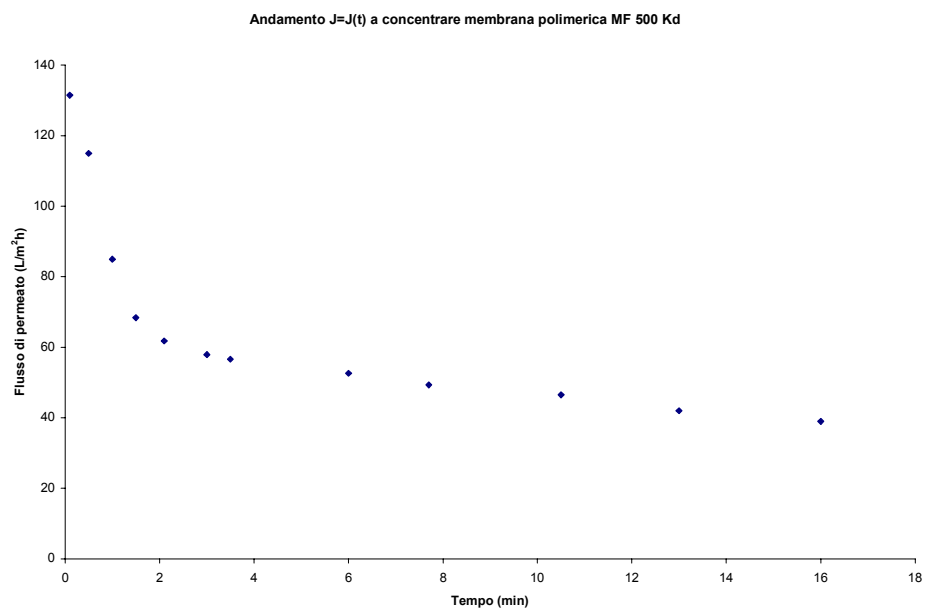


Grafico 5.18b - Flusso di permeato V/sl tempo nella prova a concentrare

Si nota che dopo circa 25 minuti, il flusso di permeato si attesta ad un valore costante di circa 45 l/m²h. La prova a concentrare è durata circa 16 minuti. L'indice di *fouling* per le prove a ricircolo totale e a concentrare è calcolato tramite il grafico 5.19.

I risultati analitici delle frazioni separate in MF 500 Kd sono riportati in tabella 5.11.

La membrana da 500 Kd mostra un abbattimento leggermente maggiore del COD (76%) rispetto alle membrane ceramiche (70%) e mostra anche una maggiore reiezione, soprattutto nei confronti del sodio (60%).

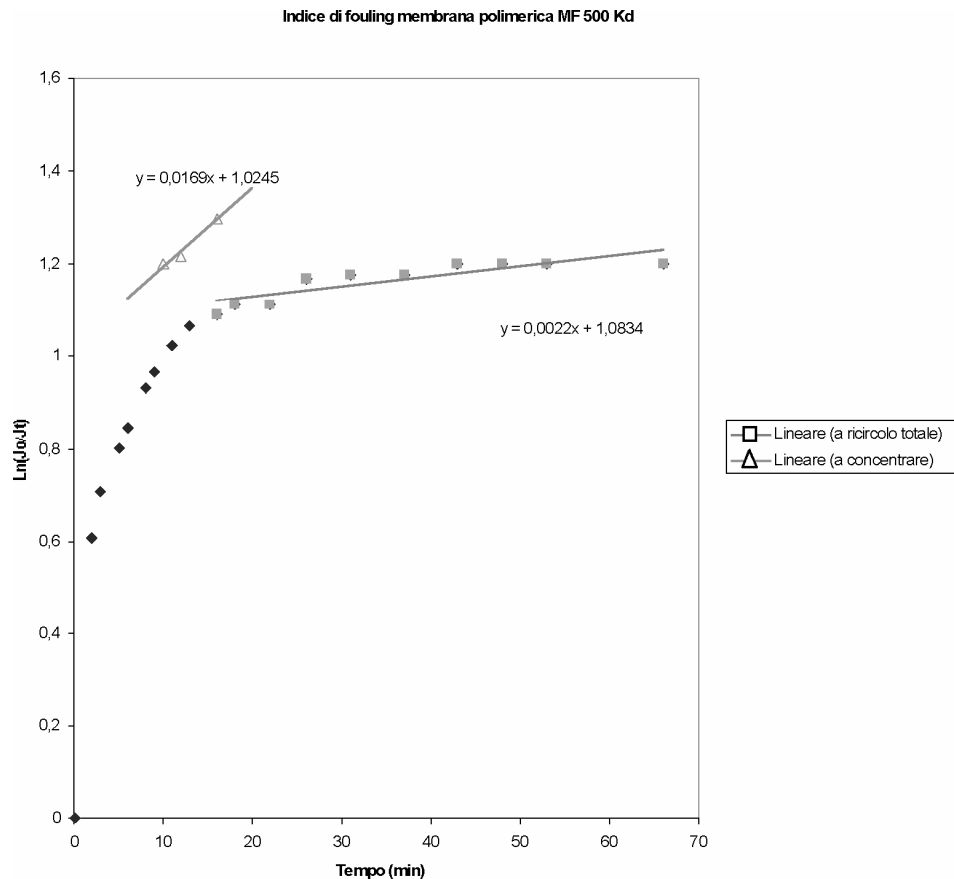


Grafico 5.19 - Calcolo degli indici di fouling nella prova a ricircolo totale e a concentrare

Parametro	Alimento	Permeato - VCR 2,5
pH	12,76	11,91
Conducibilità ($\mu\text{S}/\text{cm}$) a 14,5°C	7710	2612
Densità (g/cm^3)	1	0,999
Solidi Totali (ppm) a 105 °C	4590	1562
Solidi Sospesi (ppm)	2970	-
COD (ppm di O ₂)	1196,58	284,5
Fluoruri (F ⁻) (ppm)	10,47	3,32
Cloruri (Cl ⁻) (ppm)	23,87	18,87
Nitrati (NO ₃ ⁻) (ppm)	13,37	11,70
Fosfati (PO ₄ ⁻) (ppm)	8,84	7,30
Solfati (SO ₄ ⁻) (ppm)	23,25	21,80
Sodio (Na ⁺) (ppm)	1336,20	526
Potassio (K ⁺) (ppm)	41,70	29,55
Magnesio (Mg ⁺⁺) (ppm)	15,12	0,5
Calcio (Ca ⁺⁺) (ppm)	142,93	53,20

Tabella 5.11 - Caratterizzazione chimico-fisica del permeato di microfiltrazione 500 Kd

5.6.5 Osmosi inversa (OI) del permeato di MF 0,2 μm

Il permeato di microfiltrazione 0,2 μm è stato trattato in osmosi inversa con una membrana a fibre cave. La prova in osmosi è stata realizzata unicamente a ricircolo totale prelevando dei campioni di permeato per le analisi chimico-fisiche. Il flusso di permeato nel tempo è riportato nel grafico 5.20.

Il flusso di permeato si attesta dopo circa 20 minuti ad un valore di circa 18 l/m²h.

Sulle differenti frazioni separate in microfiltrazione ed osmosi inversa, sono state effettuate analisi chimico-fisiche i cui risultati sono riportati in tabella 5.12.

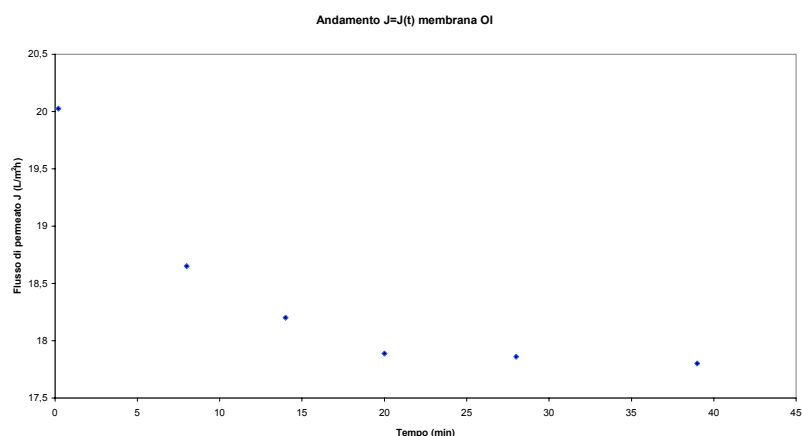


Grafico 5.20 -Flusso di permeato V/s tempo a ricircolo totale della membrana OI

	Alimento di MF 0,2 μm	Permeato MF 0,2 μm ed alimento OI (VCR 8,4)	Permeato di OI	Reiezione della membrana OI (%)
pH	12,76	12,41	9,13	
Conducibilità ($\mu\text{S}/\text{cm}$) a 4,5 °C	7710	6180	8,70	
Densità (g/cm^3)	1	0,999	0,997	
Solidi Totali (ppm) a 105 °C	4590	2390	90	98
Solidi Sospesi (ppm)	2270	-	-	100
COD (ppm di O_2)	1196,58	320,51	4,27	98,7
Fluoruri (F^-) (ppm)	10,47	8,93	-	100
Cloruri (Cl^-) (ppm)	23,87	23,47	0,02	99,9
Nitrati (NO_3^-) (ppm)	13,37	11,95	-	100
Fosfati (PO_4^{3-}) (ppm)	8,84	7,85	-	100
Solfati (SO_4^{2-}) (ppm)	23,25	23,11	0,93	96,0
Sodio (Na^+) (ppm)	1336,20	987,87	1,2	99,9
Potassio (K^+) (ppm)	41,70	26,50	0,22	99,5
Magnesio (Mg^{++}) (ppm)	15,12	4,9	0,02	99,9
Calcio (Ca^{++}) (ppm)	142,93	67,39	0,09	99,9

Tabella 5.12 - Caratterizzazione chimico-fisica del permeato di MF 0,2 e OI

Come si nota dai risultati riportati in tabella 5.12, la microfiltrazione trattiene completamente i solidi sospesi, mentre non ha effetti sulle specie ioniche disciolte. L'abbattimento del COD da parte della membrana di MF è del 73%. La membrana da osmosi inversa abbatte il COD del 98,7% ed ha una reiezione al cloruro di sodio (NaCl) del 99,9%.

In genere a livello industriale è necessario disporre di un'acqua povera di sali per evitare aumenti di concentrazioni ed eventuali depositi che possano pregiudicare la qualità della carta prodotta: proprio per questo motivo è indispensabile la fase di osmosi inversa, non essendo la microfiltrazione selettiva nei confronti delle specie ioniche.

5.7 Lavaggi e ricondizionamento delle membrane

Dopo ogni prova di filtrazione le membrane di MF ed OI sono state ricondizionate con una procedura di lavaggio per riportare le membrane alle prestazioni iniziali.

Le procedure di lavaggio delle specifiche membrane sono diverse fra loro, per questo sono state studiate e messe a punto procedure specifiche per ogni modulo a membrana.

5.7.1 Membrana ceramica da MF 0,2 μm e 1,4 μm

Questo tipo di membrana non presenta particolari problemi per il ricondizionamento in quanto sopporta lavaggi molto aggressivi sia basici che acidi anche ad alte temperature.

La procedura di lavaggio, nel caso specifico delle prove sostenute, è stata effettuata, dopo un risciacquo con acqua di rete, con delle soluzioni di soda e di acido nitrico o ipoclorito di sodio. In particolare il risciacquo con l'acqua di rete è stato realizzato con 30 litri per 5-10 minuti ripetendo il processo 2-3 volte. Dopo il risciacquo è stata impiegata una soluzione di 20 litri di NaOH 1 M a ricircolo totale fino a temperature di 60-65 °C per circa 30 minuti. Dopo un ulteriore risciacquo con acqua è stata impiegata una soluzione di 20 litri di HNO₃ all'1% a ricircolo totale fino a temperature di 40-50 °C per circa 20 minuti. In alternativa alla soluzione di HNO₃ è possibile utilizzare una soluzione di NaClO allo 0,5% di Cl₂ libero.

Dopo un risciacquo finale con acqua di rete, o meglio con il permeato di OI, la membrana ha riacquisito le prestazioni iniziali con i medesimi valori di permeabilità all'acqua.

Il tempo complessivo di ricondizionamento è stato valutato in circa 2 ore.

5.7.2 Membrana polimerica da MF 500 kD

Le procedure di lavaggio per le membrane polimeriche presentano generalmente maggiore difficoltà rispetto a quelle ceramiche. Nel nostro caso la membrana da MF è in polietersolfone e polisolfone, entrambi materiali abbastanza resistenti anche a lavaggi aggressivi. In ogni caso sono stati necessari più cicli di lavaggio ripetuti dopo il risciacquo con acqua.

In particolare dopo 2-3 cicli di risciacquo, di circa 10 minuti l'uno, con 50 litri di acqua di rete, è stata impiegata una soluzione di 50 litri di NaOH 0,5 M per 40 minuti alla temperatura di 50 °C. Dopo un risciacquo con acqua è stata impiegata una soluzione di 50 litri HNO₃ allo 0,2-0,5% sempre per 40 minuti a circa 30-40 °C. Il risciacquo finale è stato effettuato col permeato di osmosi.

Per riottenere le prestazioni iniziali è stato necessario ripetere il ciclo completo 2-3 volte.

Il tempo complessivo di ricondizionamento è stato di circa 3-4 ore.

5.7.3 Membrana da osmosi inversa

Questa membrana non richiede un lavaggio aggressivo. Dopo un risciacquo con 50 litri di acqua di rete per 10 minuti, è sufficiente far ricircolare 50 litri del permeato di osmosi per 10-20 minuti o impiegare soluzioni di NaOH 0,05 M o HNO₃ 0,05% per 20 minuti, a temperatura ambiente, seguite dal risciacquo finale con il permeato di osmosi. Il tempo totale di ricondizionamento è stato di circa 70-80 minuti.

5.8 Valutazione di alcuni parametri fluidodinamici del processo studiato

Per valutare le prestazioni delle membrane con i diversi reflui trattati è necessario determinare sia parametri dipendenti dalla fluidodinamica del sistema (velocità di scorrimento e numeri di Reynolds) sia parametri legati allo sporco della membrana (resistenza di membrana, resistenza del cake).

La velocità di scorrimento sulla membrana è stata calcolata come rapporto tra portata di alimento e la sezione del canale di attraversamento dei moduli a membrana. Tale sezione, per le membrane ceramiche, è determinata come la somma delle sezioni dei singoli canali, considerati aventi sezione circolare. Per le membrane polimeriche tale sezione viene invece calcolata dal prodotto tra le dimensioni dello spaziatore e la lunghezza della membrana avvolta.

La turbolenza del fluido di lavoro, identificata dal numero di Reynolds è calcolata dalla relazione

$$Re = \frac{d_h \cdot v_s \cdot \rho}{\mu} \quad (6)$$

dove

v_s è la velocità di scorrimento (m/s)

ρ è la densità della soluzione (kg/m³)

μ è la viscosità dinamica della soluzione (kg/m s)

D_h è il diametro idraulico (m) valutato, per le membrane ceramiche, come il diametro del singolo canale, per le membrane spiralate come il rapporto:

$$D_h = \frac{4A}{P_e}$$

dove:

A = sezione di attraversamento (m²)

P_e = perimetro effettivamente bagnato (m)

I risultati per quanto attiene la velocità di scorrimento, il diametro idraulico ed il numero di Reynolds, sono riportati in tabella 5.13.

	Velocità Scorrimento (m/s)	D _h (mm)	Numero di Reynolds
Membrana ceramica MF 0,2 μm	4,91	6	27.908
Membrana ceramica MF 1,4 μm	4,61	3,6	15.722
Membrana polimerica MF 500 Kd	0,15	3,22	457

Tabella 5.13 - Parametri fluidodinamici di processo

Le velocità di scorrimento per le membrane ceramiche (circa 4,6 m/s) sono 30 volte maggiori di quelle della membrana polimerica (0,15 m/s). Inoltre nelle membrane polimeriche il numero di Reynolds, pari a 457, sta ad indicare un flusso non turbolento. Ciò spiega le prestazioni decisamente migliori delle membrane ceramiche. Inoltre è particolarmente interessante notare la diversa turbolenza presente nelle membrane ceramiche con differente conformazione: nelle membrane a conformazione girasole il numero di Reynolds è pari a 15.722, mentre in quelle a conformazione “margherita” è pari a 27.908. La maggior turbolenza nei moduli a margherita determina una minore concentrazione di polarizzazione e quindi una più bassa concentrazione del refluo sulla superficie di membrana e questo determina flussi di permeato maggiori.

Per quanto riguarda la resistenza di membrana e la resistenza dovuta ai fenomeni di intasamento, i valori sono stati determinati considerando le relazioni

$$R_m = \frac{(\Delta P)_T}{\mu J_0}$$

dove:

J₀ è il valore di flusso iniziale della prova di permeabilità con l'acqua in m³/m²s

(ΔP)_T è la pressione di esercizio a temperatura costante in kg/m s²

μ è la viscosità dell'acqua espressa in kg/m s

$$R_s = \frac{(\Delta P)_T}{\mu J_\infty} - R_m$$

dove

J_{∞} rappresenta il valore di flusso con il refluo reale a ricircolo totale quando si sono raggiunte le condizioni di stabilità.

I risultati relativi alle resistenze di membrana (R_m), di sporcamento (R_s) per le differenti membrane sono riportati in tabella 5.14.

	R_m con acqua (m^{-1})	R_s con refluo (ricircolo totale)
Membrana ceramica MF 0,2 μm	$1,5728 \cdot 10^{12}$	$5,3403 \cdot 10^{12}$
Membrana ceramica MF 1,4 μm	$1,3328 \cdot 10^{12}$	$8,8982 \cdot 10^{12}$
Membrana polimerica MF 500 Kd	$7,9569 \cdot 10^{12}$	$13,6421 \cdot 10^{12}$

Tabella 5.14 - Calcolo delle resistenze di membrana e sporcamento

Le resistenze dovute allo sporcamento nelle prove di filtrazione con il refluo risultano maggiori nel processo di microfiltrazione polimerica rispetto alla microfiltrazione ceramica. Inoltre le resistenze allo sporcamento risultano maggiori per le membrane MF 1,4 μm rispetto a quelle da MF 0,2 μm . Tale risultato è un'ulteriore conferma delle migliori prestazioni della membrana ceramica MF 0,2 μm a conformazione margherita.

Per dimensionare il processo a livello industriale è indispensabile l'impiego di modelli matematici per determinare l'andamento del flusso di permeato nel tempo. In particolare, considerando che le membrane vengono ricondizionate quando perdono l'80% della loro permeabilità iniziale, è necessario prevedere dopo quanto tempo sia necessario un ciclo di lavaggio. Il modello maggiormente impiegato è il seguente:

$$t = \frac{\ln \frac{J_0}{J_t}}{b}$$

dove

- J_0 è il flusso iniziale
- J_t è il flusso al tempo t_r
- t_r è il tempo dopo il quale il flusso si è ridotto dell'80% rispetto a J_0
- b è il coefficiente di *fouling*.

La relazione è particolarmente utile in quanto i parametri in gioco sono noti dalle sperimentazioni svolte.

I risultati sono riportati in tabella 5.15.

	t_r (ore)
Membrana ceramica MF 0,2 μm (VCR 8,4)	6,38
Membrana ceramica MF 1,4 μm (VCR 3,3)	0,73
Membrana polimerica MF 500 Kd (VCR 2,5)	1,58

Tabella 5.15 - Tempi di riduzione del flusso pari all'80% rispetto al valore iniziale

I risultati ottenuti nella valutazione del tempo necessario dopo cui effettuare un ciclo di lavaggio sono delle stime indicative in quanto valutate su degli impianti pilota con condizioni fluidodinamiche notevolmente peggiori rispetto agli impianti industriali. In ogni caso il tempo previsto è accettabile soltanto per le prove di microfiltrazione ceramica 0,2 μm , effettuate tra l'altro ad un rapporto volumetrico di concentrazione (VCR) maggiore rispetto alle altre prove.

6. ANALISI DEI DATI SPERIMENTALI

Il refluo da macero di giornale è stato trattato con differenti membrane da microfiltrazione per determinare quali fossero le migliori prestazioni. In particolare sono state impiegate membrane ceramiche da 0,2 μm a conformazione margherita e 1,4 μm a girasole e membrane polimeriche da 500 Kd in polietersulfone. Il flusso di permeato e l'indice di *fouling* per le prove a ricircolo totale e a concentrare è riportato in tabella riassuntiva 6.1.

	Flusso di permeato a ricircolo totale (l/m²h)	Indice di <i>fouling</i> a ricircolo totale	Indice di <i>fouling</i> a concentrare
Microfiltrazione ceramica 0,2 μm	185	$0,1 \cdot 10^{-3}$	$4,2 \cdot 10^{-3}$
Microfiltrazione ceramica 1,4 μm	110	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$36,6 \cdot 10^{-3}$
Microfiltrazione polimerica 500 Kd	44	$2,2 \cdot 10^{-3}$	$16,9 \cdot 10^{-3}$

Tabella 6.1 - Tabella riassuntiva relativa ai flussi di permeato e agli indici di fouling

Come si nota dalla tabella, il coefficiente di sporco per la prova di MF ceramica 1,4 μm è di un ordine di grandezza superiore a quello relativo alla prova con membrana ceramica MF 0,2 μm . Tale risultato dipende dalle diverse condizioni fluidodinamiche all'interno dei moduli a membrana: infatti, essendo i canali della membrana MF 1,4 μm di diametro pari a 3,6 mm, rispetto ai 6 mm di quella a 0,2 μm , le portate e le velocità di scorrimento sulla membrana sono differenti e soprattutto diverse sono le dimensioni dello strato limite.

Il COD delle frazioni separate in microfiltrazione ed in osmosi inversa del permeato di MF 0,2 μm , e l'abbattimento percentuale, sono riportati in tabella 6.2.

Tecnica	COD Alimento (ppm)	COD Permeato (ppm)	Abbattimento (%)
Microfiltrazione ceramica 0,2 μm	1196,58	320,51	73,2
osmosi inversa del permeato di MF 0,2 μm	320,51	4,27	98,7
Microfiltrazione ceramica 1,4 μm	1196,58	361,30	69,8
Microfiltrazione polimerica 500 Kd	1196,58	284,50	76,2

Tabella 6.2 - Tabella riassuntiva dei COD calcolati e dell'abbattimento percentuale

Come si nota l'abbattimento della microfiltrazione sia polimerica che ceramica risulta sempre dell'ordine del 70% circa. L'osmosi inversa purifica definitivamente il refluo, producendo un'acqua di estrema qualità.

Per quanto riguarda le analisi analitiche, i risultati relativi alle diverse frazioni separate nelle prove di filtrazione sono riassunti in tabella 6.3.

Composti e grandezze fisiche	Feed	Permeato di MF 0,2 μm (VCR 8,4)	Permeato di OI	Reiezione OI (%)	Permeato MF 1,4 mm (VCR 3,5)	Permeato MF 500 Kd (VCR 2,5)
pH	12,76	12,41	9,13		12,53	11,91
Conducibilità (μ S/cm) 14,5°C	7710	6180	8,70		6320	2612
Densità (g/cm ³)	1	0,999	0,997		0,999	0,999
S.S. Totali (ppm)	4.590	2.390	20	98	3.180	1562
COD (ppm di O ₂)	1196,5	320,51	4,27	98,7	361,3	284,5
TOC (ppm)		201,3	4,82	-	233,7	104,6
Fluoruri (ppm)	10,47	8,93	0,1	99	9,33	3,32
Cloruri (ppm)	23,87	23,47	0,02	97,9	23,60	18,87
Nitrati (ppm)	13,37	11,95	0,3	90	12,15	11,70
Fosfati (ppm)	8,84	7,85	0,02	99,7	7,95	7,30
Solfati (ppm)	23,25	23,11	0,93	96,0	23,15	21,80
Sodio (ppm)	1336,2	987,87	1,7	98,8	1015,80	526
Potassio (ppm)	41,70	26,50	0,22	99,5	30,60	29,55
Magnesio (ppm)	15,12	4,9	0,02	99,9	5,1	0,5
Calcio (ppm)	142,93	67,39	0,09	99,9	73,45	53,20

Tabella 6.3 - Risultati analitici relativi alle diverse frazioni separate

Dai risultati analitici si rileva che, indipendentemente dalle prestazioni delle membrane, sia le membrane ceramiche che polimeriche di microfiltrazione hanno lo stesso abbattimento del COD (circa 70%) e del TOC, mentre non sono selettive nei confronti delle specie ioniche. L'osmosi inversa permette invece di ottenere un permeato di particolare purezza con un completo abbattimento del COD (98,7%) ed una reiezione salina di circa 96-99%.

Confronto dei flussi di permeato delle membrane impiegate

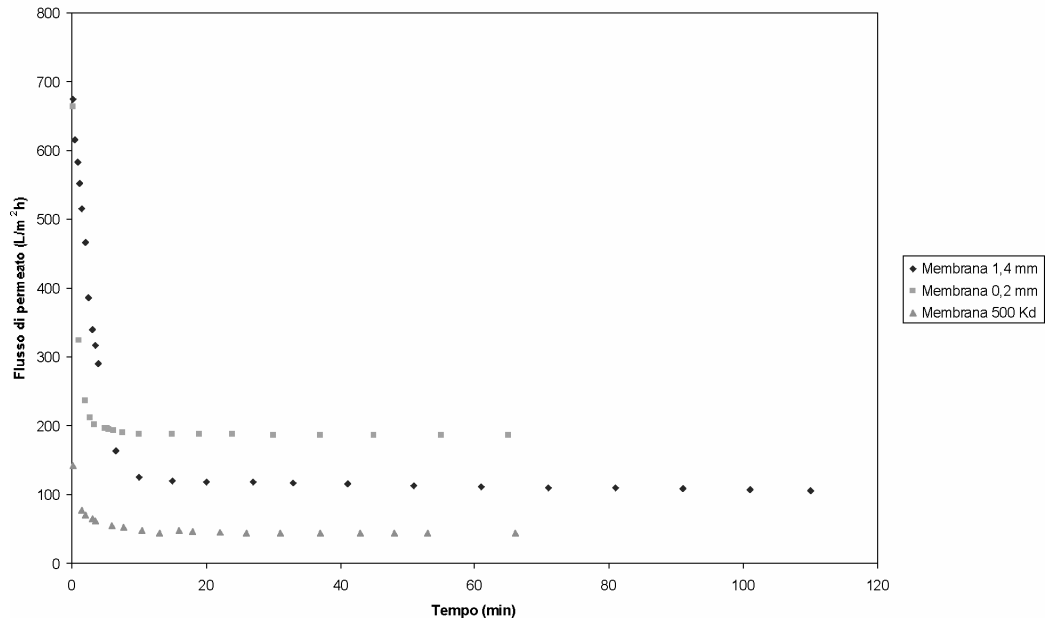


Grafico 6.1 - Confronto dei flussi di permeato a ricircolo totale ottenuti nelle prove

Confronto delle permeabilità tra le membrane

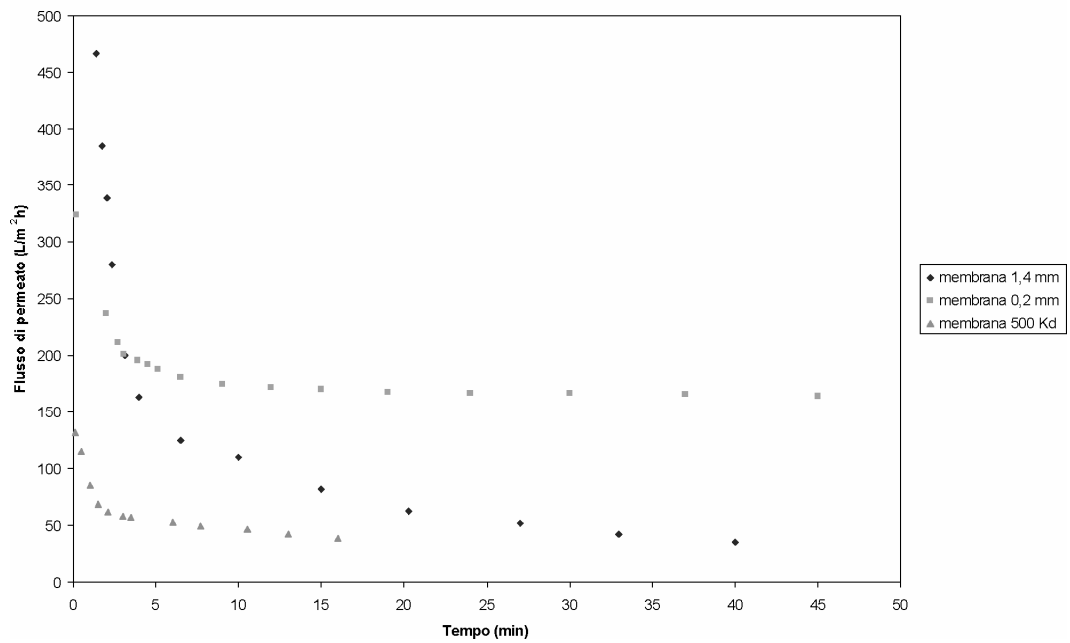


Grafico 6.2 - Confronto dei flussi di permeato a concentrare ottenuti nelle prove

Come si nota, il flusso di permeato per le membrane ceramiche è di gran lunga superiore a quello della membrana polimerica. Inoltre è evidente che la membrana da 0,2 μm a conformazione margherita, lavora molto meglio che la membrana da 1,4 μm a conformazione a girasole. Tale risultato dipende dalle diverse condizioni idrodinamiche di lavoro (vedi paragrafi precedenti).

Dai risultati ottenuti, è evidente che le prestazioni migliori sono offerte dalla membrana ceramica 0,2 μm .

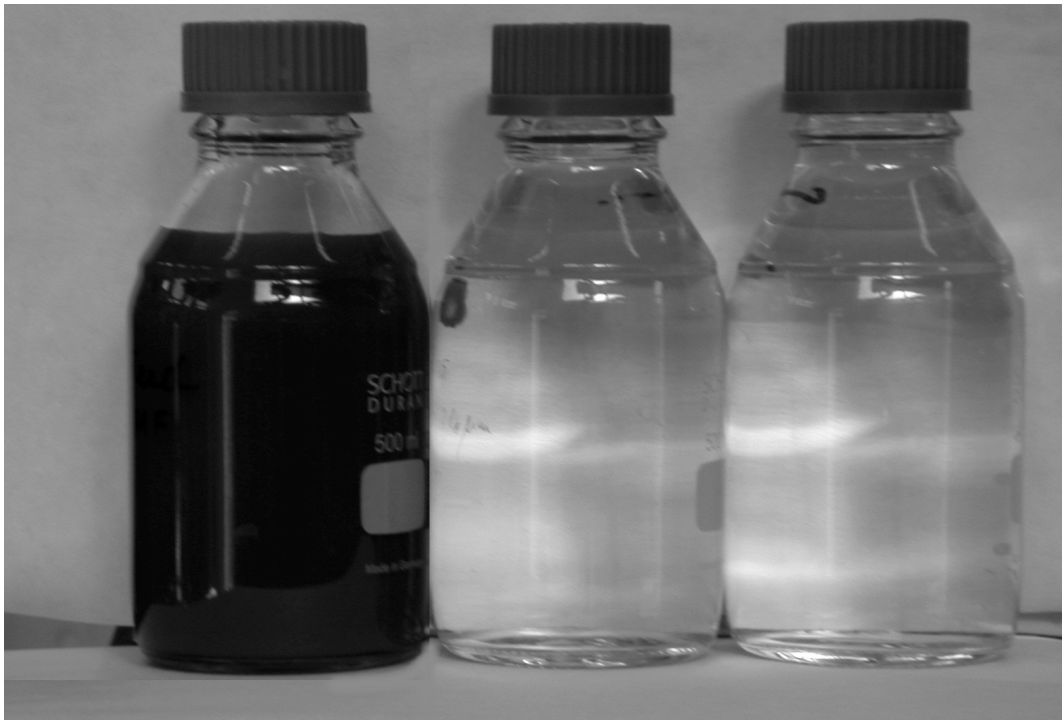


Figura 6.1 - Foto dell'alimento tal quale, del permeato di MF e di quello di OI

7. ANALISI COSTI-BENEFICI

Le tecnologie a membrana applicate alla chiarificazione di acque da disinchiostrazione di maceri misti offset e flessografici hanno fornito positivi risultati sperimentali. La conseguente ipotesi di industrializzazione non può che partire, a monte della fase più propriamente progettuale, da un'analisi dei costi e dei ricavi che vengono generati dall'introduzione della nuova sezione impiantistica.

In particolare, lo scenario che verrà di seguito studiato prevede l'introduzione, a livello di "retrofitting", di un impianto a membrane per il trattamento di acque da disinchiostrazione all'interno di uno stabilimento esistente. Poiché la tecnologia a membrana non viene attualmente utilizzata nel campo della disinchiostrazione, la parametrizzazione del relativo problema tecnico-economico relativo all'intero settore produttivo cartario sarebbe stata molto complessa, e di scarso valore scientifico. Infatti problemi di fattore scala, di variabilità della natura e dei prezzi delle materie prime e dei prodotti, oltre che alla speranza di penetrazione della nuova tecnologia avrebbero reso il problema probabilmente indeterminato a causa del numero troppo elevato di incognite.

Si è deciso allora di ipotizzare un caso pragmaticamente più probabile di accadimento e foriero di affidabilità nei risultati. Si è cercato di introdurre la nuova tecnologia in un impianto esistente, e di osservarne le ricadute economiche in termini di costi cessanti e costi nascenti a livello di struttura generale dei costi aziendali. A fronte poi dei costi di investimento per la nuova tecnologia, dei tassi di interesse praticati nel settore cartario, della vita attesa per impiantistiche similari, si è strutturata un'analisi costi-benefici che individua la redditività relativa dell'ipotesi industriale indagata. Poiché anche in questo caso particolare diversi parametri conservano estesi campi di variabilità, l'analisi economica è stata supportata da una serie di analisi di sensibilità condotte proprio in funzione delle variabili ritenute più critiche.

Verranno di seguito trattati i seguenti argomenti:

- individuazione dello stabilimento di riferimento;
- dimensionamento dell'impianto a membrane;
- determinazione della struttura dei costi industriali "ex-ante" (prima dell'installazione dell'impianto a membrane);
- determinazione del costo dell'impianto a membrane;
- determinazione della struttura dei costi industriali "ex-post";
- calcolo degli indicatori di *performance* economica: valore attuale netto, indice di profitto, tasso interno di rendimento, tempo di ritorno attualizzato;
- analisi di sensibilità per diversi parametri ritenuti critici.

7.1 Individuazione dello stabilimento di riferimento

Il lavoro ipotizza l'installazione di un nuovo impianto a membrane all'interno di uno stabilimento supposto già esistente. L'individuazione di un simile stabilimento di riferimento, che sia rappresentativo dell'intero settore industriale, può stabilirsi a partire dai dati ISTAT (grafico 7.1). Assumendo come parametro discriminante la produzione annua (in termini di tonnellate/anno), la stratificazione del settore cartario italiano vede, su un totale di 97 stabilimenti produttivi al 2002:

- 55 siti (il 57%) con una produzione inferiore a 50.000 t/anno;
- 37 siti (il 38%) con produzione compresa tra 50.000 e 200.000 t/anno;
- 5 siti (il 5%) con produzione superiore a 200.000 t/anno.

Si sono considerate come poco significative cartiere con produzioni minori di 50.000 t/anno; tali cartiere presumibilmente a causa delle scarse dimensioni hanno problemi di sopravvivenza sul mercato e scarsa propensione ad investire in nuove tecnologie (come la sezione a membrane); ugualmente si sono ritenute non rappresentative del settore le aziende più grandi a causa della bassa concentrazione numerica.

Di conseguenza il segmento rappresentativo, escludendo gli estremi, è stato individuato in un valore di produzione annua pari a 70.000 t/anno (200 t/giorno).

Tale è quindi il valore scelto per il dimensionamento dell'impianto.

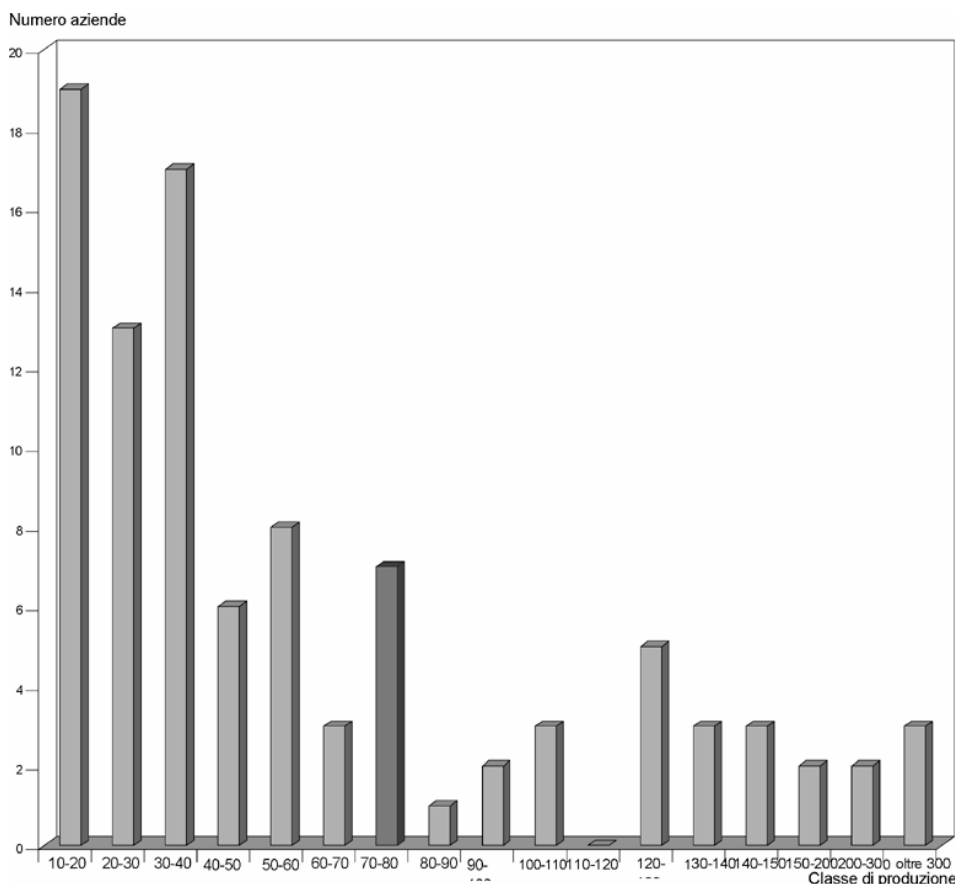


Grafico 7.1 - Distribuzione delle industrie cartarie per classe di produzione

Di seguito viene indicato lo schema generale dell'impianto prima dell'introduzione della sezione a membrane (figura 7.1).

Nello schema si evidenzia:

- un primo passaggio di spappolamento del macero misto flessografico e offset;
- uno stadio di epurazione;
- uno stadio tradizionale di flottazione alcalina (in linea con il processo tradizionale, in cui l'inchiostro offset viene rimosso attraverso esso);
- uno stadio di dispersione e lavaggio di diluizione, fino ad arrivare all'ingresso della macchina continua.

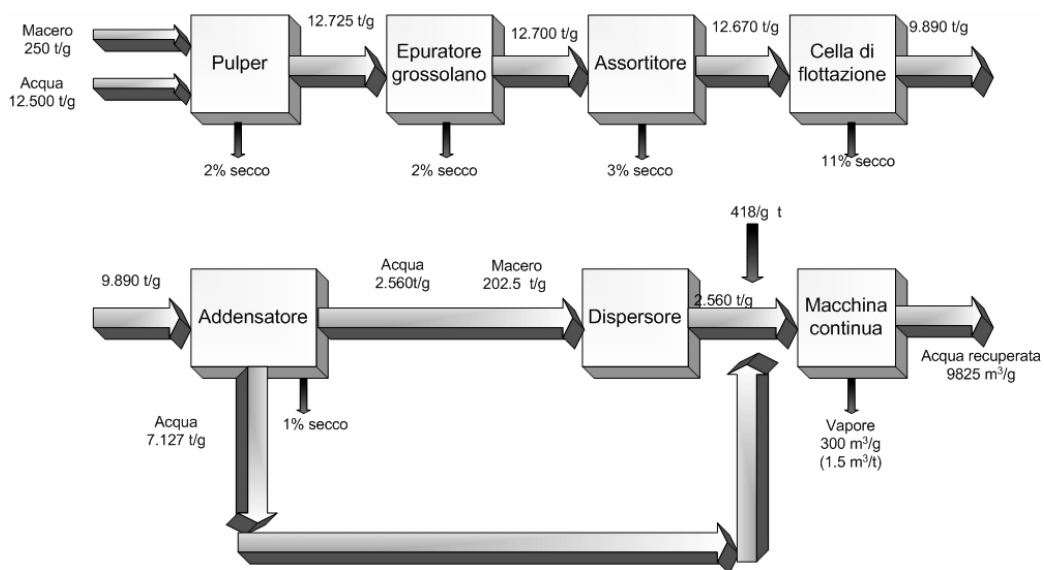


Figura 7.1 - Schema di processo dell'impianto standard

Di seguito vengono brevemente descritte le principali unità di funzionamento.

7.1.1 Pulper (spappolatore)

Il macero misto in ingresso (le cui frazioni sono stabilite in base alla qualità desiderata della carta da produrre) viene fornito alle cartiere sotto forma di balle pressate dalle imprese di raccolta e commercio delle carte.

Lo spappolamento ha la funzione di disperdere in acqua il materiale fibroso secco per ricavarne singole fibre ed ottenerne una sospensione fibrosa pompabile in modo economico, cioè con costi energetici bassi: a tale scopo viene fortemente diluito con acqua di riciclo proveniente dalla macchina continua e dal reintegro dall'esterno (acque di falda o di effluenti superficiali), fino a raggiungere densità di circa il 2% (2 parti di fibra su 100 di acqua).

Vengono inoltre aggiunti prodotti chimici usati a tale scopo, come la soda, il silicato di sodio, saponi e acidi grassi. Il requisito di questa operazione è la completa impregnazione del materiale fibroso al fine di rompere i legami tra le fibre senza danneggiarle. A tale scopo vengono usati tamburi o pulper di agitazione.

7.1.2 Epurazione

Si trova a monte della flottazione e ha come scopo la rimozione di particelle estranee dalla sospensione (sabbia, frammenti metallici, schegge) o di particolari componenti (grumi di fibre o di cariche) il cui peso specifico risulti diverso da quello delle fibre e che possono compromettere i processi a valle o diminuire la qualità del prodotto.

In genere l'epurazione viene esercitata mediante batterie di idrocycloni (epuratori centrifughi) la cui capacità di epurazione si basa sulla forza centrifuga di separazione indotta dalla velocità del flusso in alimento. Le parti raccolte sul fondo, più pesanti, vengono generalmente inviate in discarica, mentre l'impasto accettato prosegue per le ulteriori fasi di lavorazione.

7.1.3 Assortitore

In genere la separazione di materie estranee la cui densità è simile a quella delle fibre (in particolare cere, lacche, adesivi e particole di inchiostro – in genere particelle con un peso specifico uguale a quello della fibra diluita e che non si riesce ad eliminare con metodi gravimetrici), avviene negli assortitori, che possono operare con pressione o senza.

7.1.4 Flottatore (disinchiostrazione offset)

Attraverso la disinchiostrazione per flottazione l'inchiostro offset viene asportato: le piccole particelle di inchiostro offset vengono rese idrofobe con l'aggiunta di adeguati prodotti chimici e quindi agglomerati fino a dimensioni flottabili: attraverso l'introduzione di bolle d'aria, tali agglomerati salgono in superficie e vengono asportati insieme alla schiuma tramite un raschiatore.

7.1.5 Addensatore

A valle della flottazione è presente un addensatore (in genere filtro-pressa o pressa a vite) il cui scopo è quello di portare la densità delle fibre in acqua da un valore del 2% (proveniente dallo stadio di flottazione) ad un valore dell'8% circa, estraendo quindi il 75% di acqua dalla sospensione. Essa viene quindi inviata alla fase di dispersione, mentre l'acqua di processo recuperata dalla fase di addensamento viene riutilizzata più a valle nella fase di diluizione.

7.1.6 Dispersore

Nonostante i notevoli miglioramenti della efficienza dei sistemi di epurazione nel trattamento del macero, non è comunque possibile eliminare tutte le sostanze potenzialmente sgradite (cere, bitume, adesivi, partiture di inchiostro).

Come alternativa rimane la dispersione di tale particelle: la sospensione in uscita dall'addensatore, che presenta una densità di fibre pari all'8%, è condotta al dispersore, il cui compito è quello di disperdere, cioè ridurre di dimensioni, tutto ciò che non viene catturato dall'epurazione grossolana. Nel dispersore la sospensione viene forzata fra dischi scalati statici e rotanti, dotati di particolari nervature che non deteriorano le fibre ma disperdono le varie impurità, in particolar modo le particelle di inchiostro.

In questo modo vengono evitati problemi relativi alla qualità ottica della carta in uscita, evitando la formazione di punti scuri visibili ad occhio nudo, presenti tipicamente nei fogli di carta riciclata non adibita ad uso grafico.

7.1.7 Diluizione

Prima di sottoporre la sospensione all'epurazione finale, viene diluita alla concentrazione (2%) che si desidera in ingresso alla cassa l'afflusso a monte della macchina continua: a tal fine si hanno diversi contributi di acqua provenienti dal processo di addensamento, dall'acqua recuperata nella sezione della macchina continua (o reintegrata dall'esterno), e quella in uscita dal dispersore.

7.2 Dimensionamento dell'impianto a membrane

In seguito all'introduzione di macero flessografico all'interno del processo appena descritto, è necessario modificare lo schema a blocchi di figura 7.1 in modo tale da introdurre la nuova sezione a membrane. Nello schema in figura 7.2 viene ripreso l'intero processo, in cui è presente e ben evidenziata la nuova sezione.

La differenza rispetto al caso precedente si ha soprattutto in fase di flottazione, in cui, oltre alla presenza di inchiostro offset, si trovano presenti anche i pigmenti di inchiostro flessografico. Tale stadio non è in grado di rendere idrofobi anch'essi, che viceversa si rendono solubili in acqua, che diventa di colore scuro. È quindi necessario chiarificare tale acqua per non ridurre il grado di bianco della carta da produrre: a tale scopo viene prodotta la nuova sezione a membrane, il cui compito è quello di separare i pigmenti di inchiostro flessografico da tale volume di acqua, rendendola limpida e quindi riutilizzabile nel ciclo di produzione.

In particolare si è pensato di riutilizzare tale acqua nella fase di diluizione più a valle.

È importante sottolineare il fatto che la sezione a membrane non costituisce un'alternativa al processo attuale di disinchiostrazione tramite flottazione, ma è un'aggiunta ad esso.

Di seguito viene presentata la tabella in cui è presente il bilancio di massa dell'intero processo, considerando sia le perdite in termini di secco (fibre) sia in termini di umido (acqua).

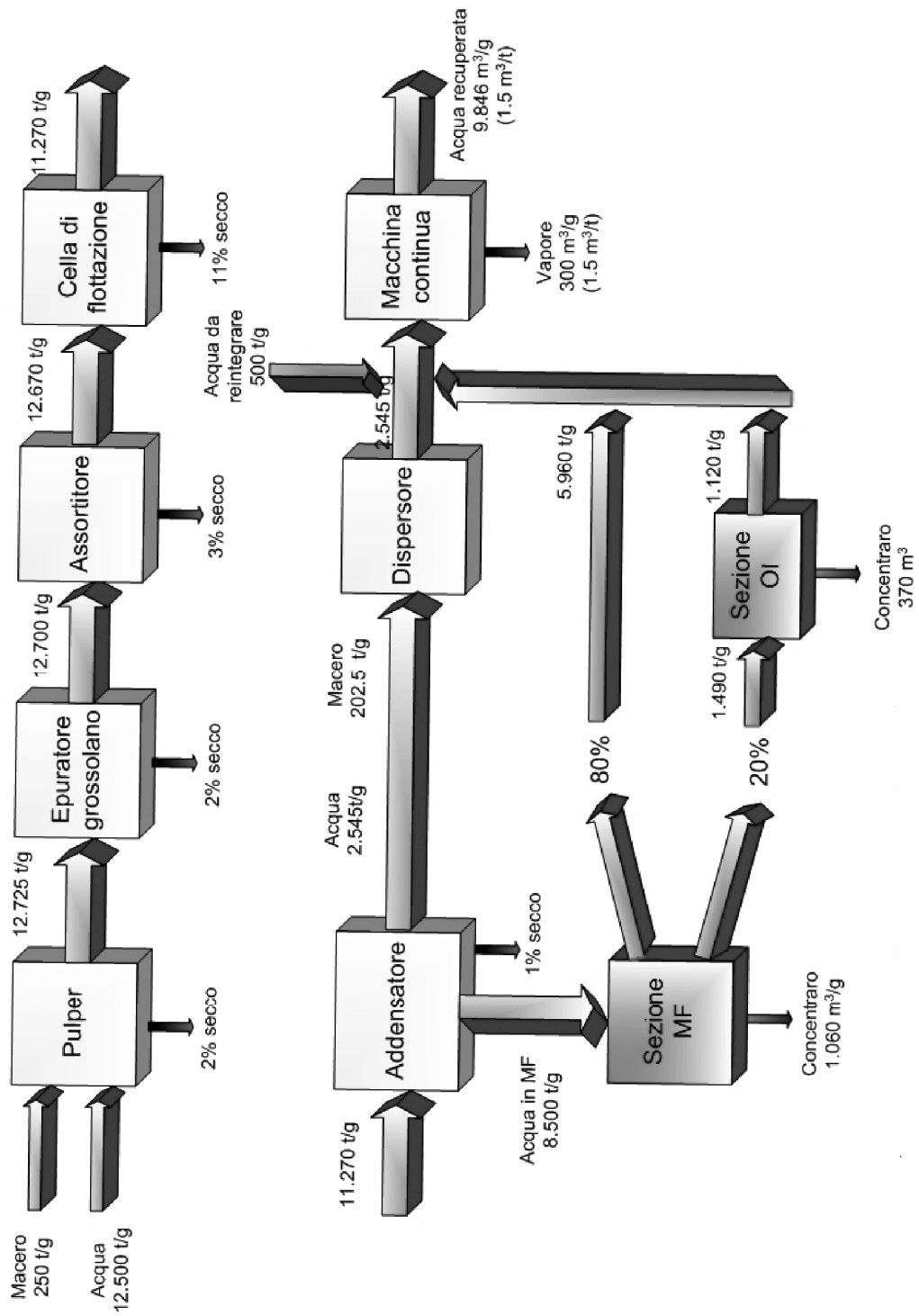


Figura 7.2 - Schema di processo dell'impianto dopo l'introduzione delle sezioni a membrane

Densità (t fibra/t acqua)	Portata totale (t/giorno)	Scarto fibra (% rispetto all'ingresso)	Acqua di processo (m ³ /giorno)	Scarti umidi (m ³ /giorno)	Quantità di secco (t/giorno)
					250 fibra in ingresso
0,02	12750	2	12500 acqua ingresso pulper	16,6 scarto pulper	5 scarto fibra pulper
0,02	12728,3	2	12483,3 acqua ingresso epur. grossolana	16,6 scarto epur.grossolana	5 scarto fibra epur. grossolano
0,02	12706,6	3	12466,6 acqua ingresso assortitore	25 scarto assortitore	7,5 scarto fibra assortitore
0,02	12674,1	11	12441,6 acqua ingresso flottazione	1375 scarto flottazione	27,5 scarto fibra flottazione
0,02	11271,6	1	11066,6 acqua ingresso addensatore	8521,3 acqua in MF (77%)	2,5 scarto fibra addensatore
0,08			2545,3 acqua in uscita vs il dispersore		
0,02			5964,9 acqua diluizione da MF		
			1118,4 acqua diluizione da OI		
			521,3 acqua da reintegrare		
0,02		1	10150 acqua in ingresso all'epuratore fine	62,5 scarto acqua epuratore	2,5 scarto fibra epuratore fine
				10087,5 acqua alla MC	200 fibra alla MC
	Bilancio acqua		1496,3 acqua al depuratore		
			1375 acqua al trattamento fanghi		
			300 acqua persa per vaporizzazione		
			3171,3 totale acqua da reintegrare		
			15,8 consumo specifico di acqua (m³/t)		

Tabella 7.1 - Bilancio di massa del processo di flottazione

Dal bilancio di massa riportato in tabella risulta che la quantità di acqua in ingresso alla sezione di MF risulta pari a circa 8500 m³/giorno. Di questi 8500 m³/giorno, circa 7435 m³/giorno costituiscono il permeato, mentre 1065 m³/giorno vanno a costituire il concentrato che viene inviato al depuratore. Dei 7500 m³/giorno solo il 20% (1490 m³/giorno) subisce il trattamento di osmosi inversa, mentre il restante 80% (5960 m³/giorno) viene inviato direttamente alla fase di diluizione. Tali percentuali discendono da un bilancio dei sali che si hanno all'intero del circuito, in modo tale da mantenere la salinità a valori accettabili.

Calcolate quindi le portate da dovere trattare attraverso la microfiltrazione e l'osmosi inversa, note le permeabilità delle membrane (vedi capitolo 6), si può risalire al numero di membrane necessarie e quindi al dimensionamento del nuovo impianto.

7.2.1 Sezione di microfiltrazione

Si devono trattare circa 8500 m³/giorno, pari a 354 m³/h. Impostando da progetto un VCR (rapporto volumetrico di concentrazione) pari a 8, si ottengono:

- 1065 m³/giorno di concentrato
- 7435 m³/giorno di permeato.

Il flusso di permeato da ottenere in 1 ora risulta quindi pari a:

$$\frac{7435 \text{ m}^3 / \text{g}}{24 \text{ h}} \cong 309 \text{ m}^3 / \text{h} = 309.000 \text{ l} / \text{h} \quad (1)$$

La membrana più opportuna, scelta attraverso la sperimentazione, risulta quella ceramica da 0,2 μm.

La superficie di membrana necessaria, si ottiene dal rapporto tra il flusso di permeato calcolato nella (1) e il valore del flusso di permeabilità della membrana in esame, in situazione stazionaria:

$$\frac{309000 \text{ l} / \text{h}}{210 \text{ l} / \text{m}^2 \text{ h}} \cong 1471 \text{ m}^2 \quad (2)$$

Nota la superficie di ogni singola membrana (in commercio si trovano membrane da 0,35 m² di superficie filtrante), avendo scelto come unità principali moduli contenenti ognuno 99 candele, la cui superficie filtrante totale risulta pari a 34,65 m², il numero di essi risulta pari a:

$$\frac{1.471 \text{ m}^2}{34,65 \text{ m}^2} = 43 \text{ moduli}$$

A questi va aggiunto un 20% in più che tiene conto dei moduli aggiuntivi necessari al lavaggio delle membrane, per cui il numero complessivo sale a circa 52 moduli.

Il costo unitario per le membrane ceramiche risulta pari a circa 660 €/m², quindi il costo di ogni singolo modulo risulta pari a circa 22.870 € (comprensivo del vessel di contenimento delle membrane, ma non del piping, carpenteria e pompe necessarie, il cui costo è presente in tabella 7.8) per un costo complessivo pari a:

$$C_{\text{membrane MF}} = 22.870 \times 52 = 1.189.188 \text{ €}$$

7.2.2 Sezione di osmosi inversa

Il dimensionamento di tale sezione è analogo al precedente: dovendo trattare il 20% del permeato di MF, pari a circa 1490 m³/giorno ed impostando un VCR pari a 4, risulta:

- 372 m³/giorno di concentrato

- 1118 m³/giorno di permeato

Analogamente al caso precedente, dividendo per valore del flusso di permeabilità della membrana si risale al valore della superficie filtrante necessaria:

$$\frac{(1118/24) \times 1000}{20} = 2330 m^2$$

Nella formula precedente è adottato un valore di permeabilità pari a quello ottenuto nelle prove di laboratorio: in realtà, a livello industriale si può aumentare il suo valore fino a percentuali maggiori del 30%, ottenendo quindi una superficie filtrante minore (e di conseguenza di minor costo).

Il numero di membrane necessarie (per moduli da 32 m² ciascuno) risulta pari a :

$$\frac{2330 m^2}{32 m^2} = 72$$

Per l'osmosi inversa si dispone di moduli contenenti ognuno 6 membrane da 32 m² ciascuna, per una superficie totale pari a 192 m². Il numero totale di moduli risulta pari a:

$$\frac{72}{6} = 12$$

Maggiorando tale valore del 20% in più (necessario per le fasi di lavaggio), il numero complessivo dei moduli sale a 14.

Il costo unitario per le membrane di osmosi inversa risulta pari a circa 25 €/m². Il costo di ogni singolo modulo risulta pari a circa 4.800 € (escludendo *housing*, *piping*, carpenteria e pompe) per un costo complessivo pari a:

$$C_{\text{membrane OI}} = 4.800 \times 14 = \text{ca } 68.000 \text{ €}$$

7.2.3 Schema di impianto

Di seguito vengono illustrati, in maniera semplificata, gli schemi idraulici delle sezioni di microfiltrazione e di osmosi inversa. Essi, in genere, vengono scelti dal progettista dell'impianto sulla base delle specifiche tecniche del processo e delle dimensioni.

La scelta nello schema idraulico dipende dalla natura dell'alimento, dal tipo di moduli impiegati, dalle caratteristiche delle pompe di alimentazione dell'impianto ecc. La scelta ottimale è quella che consente di sfruttare al meglio le prestazioni delle membrane, con il minor consumo energetico.

Nello schema presentato in figura 7.4 si evidenziano sostanzialmente i due modi principali di accoppiamento delle membrane: in serie e parallelo.

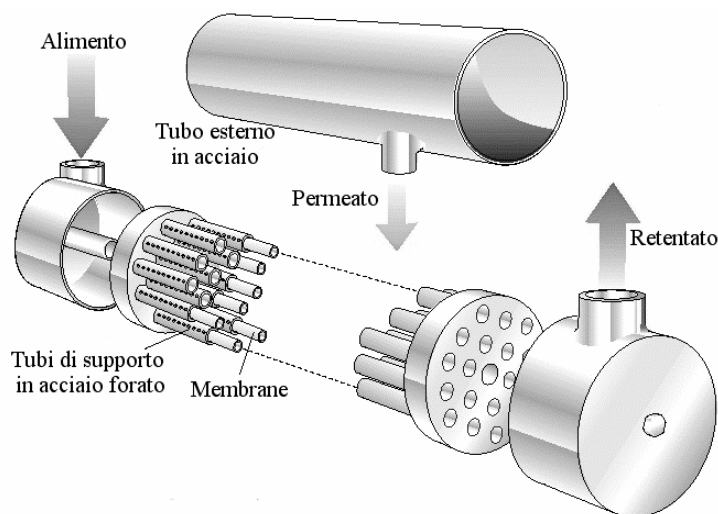


Figura 7.3 - Particolare di un modulo per membrane ceramiche

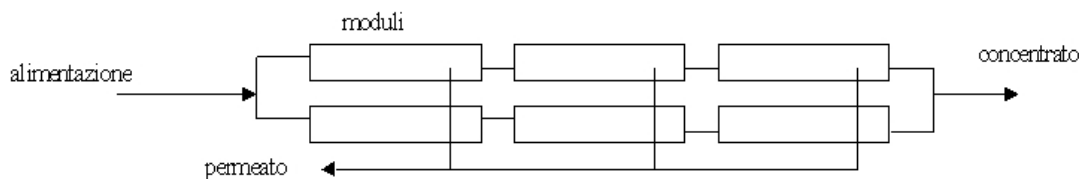


Figura 7.4 - Accoppiamento delle membrane

Lo schema in serie viene usato per sfruttare meglio l'idrodinamica del retentato (concentrato) che passa da un modulo all'altro, mentre lo schema in parallelo è applicato per minimizzare le perdite di carico dovute all'attraversamento delle membrane da parte del retentato.

I due schemi si integrano per originare ad un sistema misto (parallelo+serie) impiegato soprattutto in impianti di medie dimensioni con significative superfici di membrana.

Nel caso in esame (figura 7.5) si è considerata la serie di due moduli (ad esempio 1 e 2), la cui perdita di carico totale, in via conservativa, risulta pari a circa 0,4 bar. Tale serie è messa poi in parallelo con altre serie, fino ad arrivare ad un numero totale di 5 per sezione. Anche il numero totale di sezioni risulta pari a 5. Tale scelta si giustifica considerando che l'impianto funziona in continuo (24h/24h), per cui 4 sezioni lavorano l'alimento da filtrare proveniente dal processo di disinchiostrazione, mentre la quinta risulta in fase di lavaggio. Attraverso un sistema di valvole, la sezione che era in lavaggio, una volta ripulita, viene staccata dalla pompa di lavaggio e quindi inizia a filtrare l'alimento proveniente dal processo, contemporaneamente si interrompe il processo di filtrazione su un'altra sezione che conseguentemente viene messa in lavaggio. Lo schema in figura risulta molto semplificato, dato che in esso non sono presenti manometri, flussometri, conducimetri, quadri elettrici per il comando di tutte le apparecchiature, serbatoi di acqua e di reagenti ecc.).

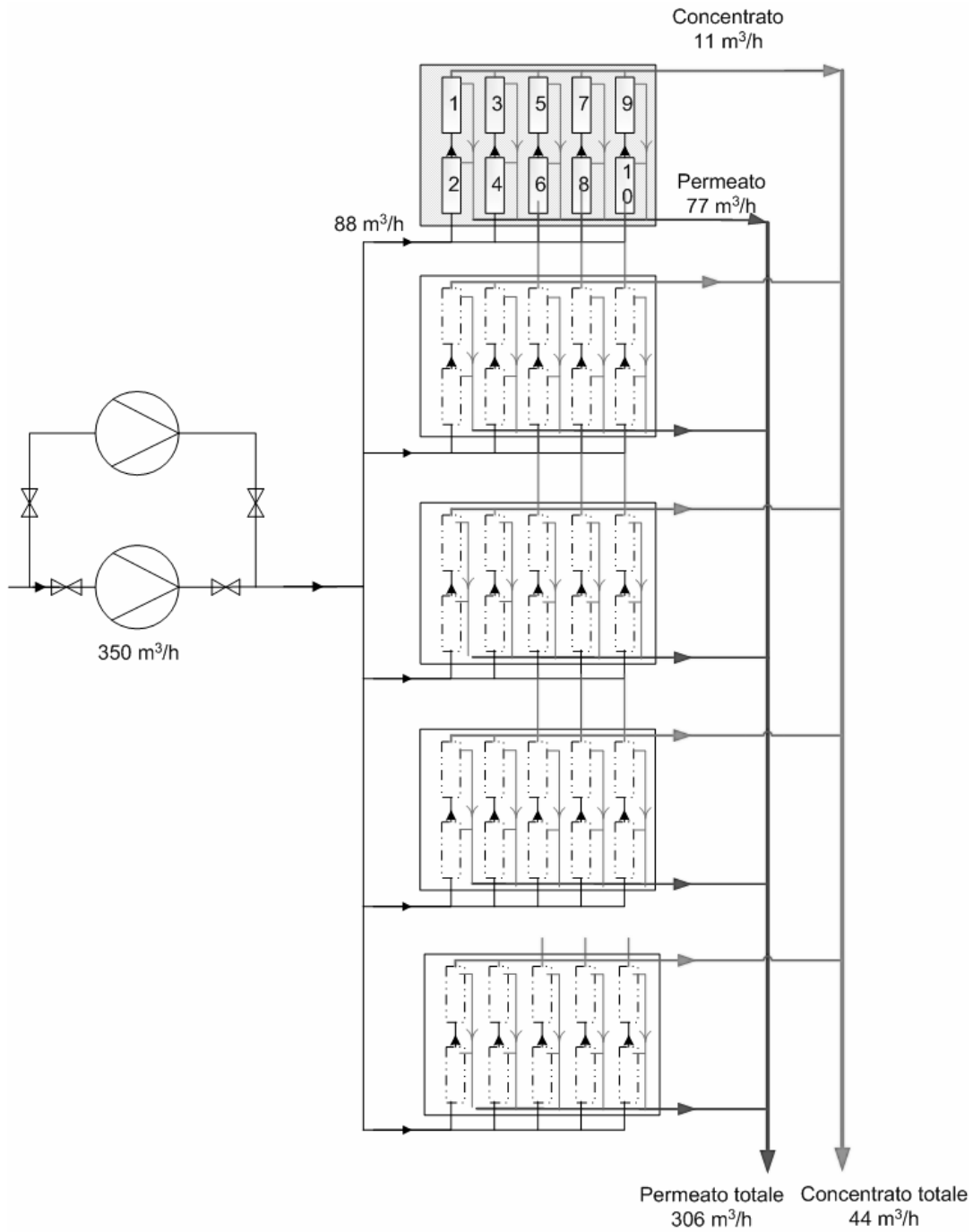


Figura 7.5 - Schema impiantistico generale della sezione di microfiltrazione

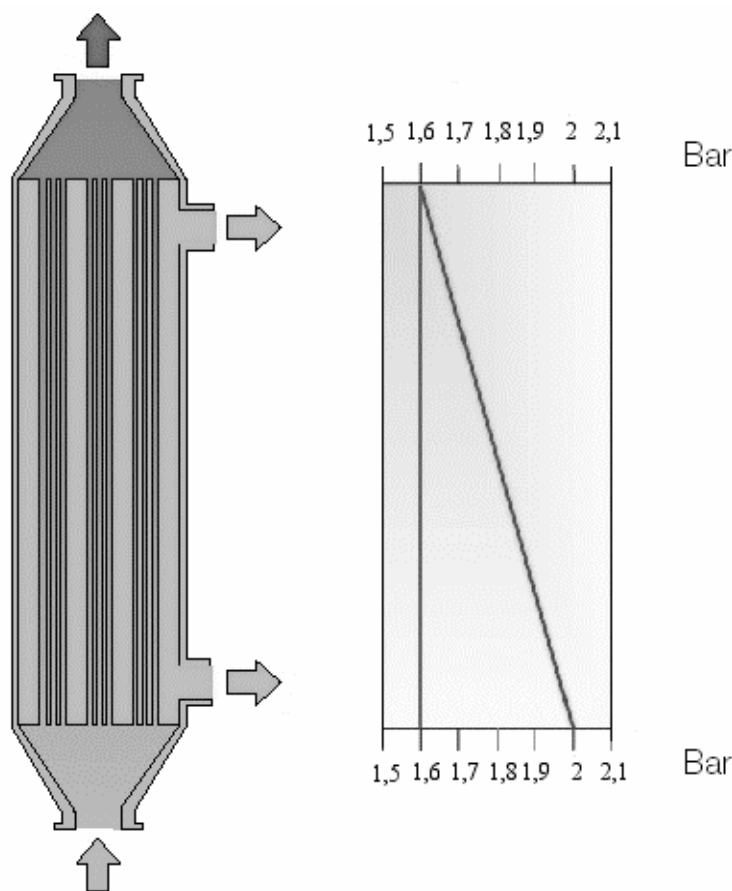


Figura 7.6 - Profilo della pressione internamente ai moduli in serie

La portata e la prevalenza necessarie vengono assicurate da una pompa di tipo centrifugo che preleva da un serbatoio il liquido da trattare e che alimenta tutte le sezioni in parallelo. Si sono scelte le pompe adeguate per l'impianto, che assicurano una prevalenza pari a 2, 5 bar in ingresso, con un consumo energetico pari a 27 kW. È inoltre prevista un'ulteriore pompa in by-pass alla precedente, per evitare interruzioni dovute a guasti o manutenzione ordinaria. Analogamente è prevista un'ulteriore pompa (oltre ad una di by-pass) per la fase di lavaggio, che assicura la stessa prevalenza ma che lavora con portate ridotte del 25% (la potenza assorbita è di circa 16 kW).

Per la sezione di osmosi inversa, il discorso è analogo: si usano in questo caso membrane da otto pollici di diametro per 1 metro di lunghezza, della serie "Low pressure", le quali assicurano le migliori *performance* energetiche. La pressione media interna ad ogni singola membrana, necessaria affinché il processo osmotico avvenga nella maniera corretta è circa 14 bar. Tale valore è abbastanza basso, ma è giustificato dal fatto che si lavora sul permeato di microfiltrazione, che è abbastanza limpido e il cui quantitativo di sali è minimo. In questo caso si usa una pompa di tipo centrifugo da 40 kW (oltre ad una di by-pass) a più stadi, mentre il lavaggio è assicurato da una pompa da 14 kW. Dal punto di vista impiantistico si inseriscono sei membrane in serie all'interno di un unico tubo detto "vessel".

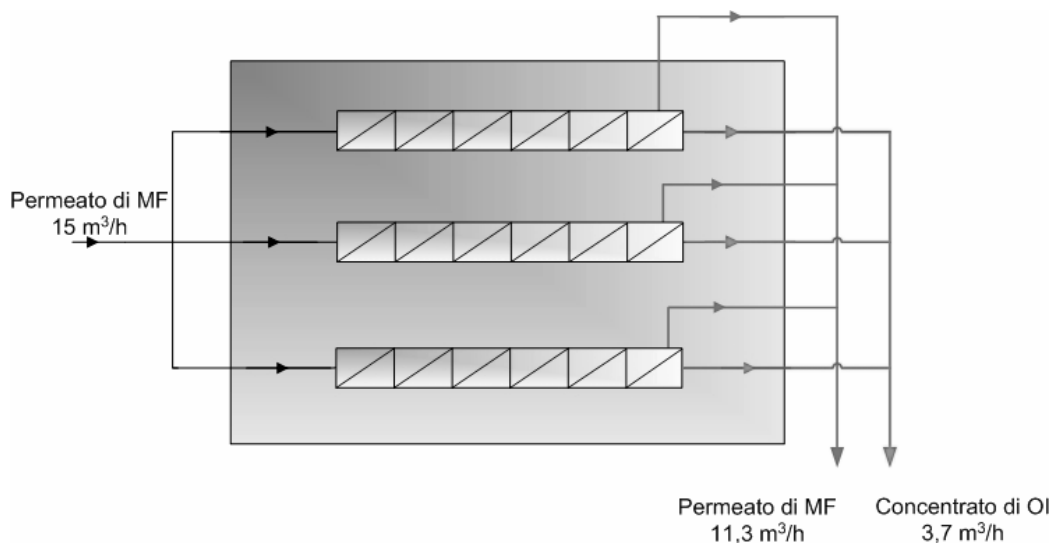


Figura 7.7 - Schema impiantistico generale per la singola sezione di osmosi inversa

La perdita di carico totale associata ad ogni vessel è di 1,2 bar. L'impianto, analogamente al caso precedente, consiste di 5 sezioni, ognuna delle quali contiene 3 vessel in parallelo. In figura 7.7 viene schematicamente rappresentata un'unica sezione con le relative portate.

7.3 Determinazione della struttura dei costi industriali ex-ante

Di seguito verrà analizzata la struttura dei ricavi e dei costi correnti, esclusi cioè gli oneri di capitale su impianti e immobili, che insiste sullo stabilimento considerato.

I costi correnti sono ripartiti secondo le seguenti macro-voci:

- materie prime;
- energia;
- personale;
- trasporti.

Questa fase costituisce in pratica la 'situazione zero', rispetto alla quale andranno in seguito valutati i costi cessanti ed i costi nascenti indotti dall'introduzione della nuova tecnologia a membrane.

7.3.1 Ricavi

L'unico ricavo atteso dallo stabilimento è attribuibile alla vendita di carta da giornale. Non si considerano in questo studio ulteriori voci di entrata, quali l'eventuale vendita di energia elettrica (lo stabilimento è dotato di un impianto di cogenerazione dimensionato per le sole esigenze aziendali, senza cessioni alla rete) o di eventuali sottoprodotti (fanghi bianchi o fanghi di disinchiostrazione).

Il ricavo RI è dato da:

$$RI = P_a \cdot C_p$$

in cui P_a è la produzione annua (t/a); C_p è il prezzo di mercato della carta prodotta (€/t).

P_a è pari a 70.000 t/anno (par. 7.1) mentre, per il prezzo della carta, il mercato individua specifiche categorie per ognuna delle quali si stabilisce una quotazione di vendita. Come prezzi di riferimento, sono stati adottati quelli riportati in tabella 7.2 [22]).

CARTE, CARTONI, CARTONCINI (Euro/ton)	set-03		ott-03		nov-03		dic-03		gen-04		feb-04	
per giornali quotidiani e per stampa	min	max	min	max	min	max	min	max	min	max	min	max
10 calandrata per quotidiani 45 g/m ²	520	550	570	600	520	550	520	550	520	550	510	540
30 patinato LWC, rotocalco	730	750	795	810	730	750	730	750	720	740	720	740
50 carta con legno in fogli	830	850	890	920	790	810	780	800	780	800	770	790
170 carta con legno in bobina	730	750	825	845	720	740	720	740	710	730	710	730
300 carta per fotocopie, tipo A (risma)	3,07	3,17	3,19	3,29	3,02	3,12	3,00	3,10	3,00	3,10	2,90	3,00

Tabella 7.2 - Quotazioni delle diverse tipologie di carte da giornale

La qualità scelta per la tipologia di impianto adottato è individuata dalla categoria 10 (calandrata per quotidiani, grammatura 45 g/m²) il cui prezzo medio risulta pari a:

$$C_p = 540 \text{ €/t}$$

Essendo la produzione stimata annua pari a 70.000 tonnellate/anno, si ricava:

$$RI = P_a \cdot C_p = 37.800.000 \text{ €/anno}$$

7.3.2 Voci di spesa

Il complesso delle spese correnti (esborsi che avvengono con scadenza annuale), è esprimibile come:

$$SP = C_{mac} + C_{per} + C_{en} + C_{man} + C_{mat} + C_{tr} + C_{rif}$$

in cui:

- C_{mac} è il costo di approvvigionamento del macero
- C_{per} è il costo per il personale
- C_{en} è il costo per approvvigionamenti energetici
- C_{man} è il costo per manutenzione
- C_{mat} è il costo per materiali ausiliari (additivi, lubrificanti ecc...)
- C_{tr} è il costo per trasporti
- C_{rif} è il costo per lo smaltimento dei rifiuti.

Macero

Il costo di acquisizione del macero C_{mac} è dato da:

$$C_{\text{mac}} = Q_{\text{mac}} \cdot P_{\text{mac}}$$

in cui:

P_{mac} è il prezzo unitario del macero pagato

Q_{mac} è la quantità annua di macero lavorato.

Quest'ultima è funzione del rendimento di produzione (η) dell'impianto (rapporto tra quantità prodotta in uscita e la quantità in ingresso), il cui valore è stato fissato all'80%.

Nel caso in esame, avendo stabilito una produzione annua (P_a) pari a 70.000 tonnellate, la quantità di macero in ingresso è pari a :

$$Q_{\text{mac}} = P_a / \eta = 70.000 / 0,80 = 87.500 \text{ t/anno}$$

In genere il macero in ingresso è costituito da un mix variabile di diverse tipologie di carta, ed il mix ottimale si stabilisce in base alla tipologia del prodotto da fabbricare (carta da giornale, tissue, cartone o cartoncini) e al tipo di processo.

Nel caso in esame (produzione di carta da giornale) il mix è costituito da:

- resa quotidiani;
- giornali e riviste;
- refili stampati.

Alle tre frazioni sono associate le seguenti percentuali (grafico 7.2):

I quantitativi associati ad ogni categoria sono riassunti in tabella 7.3.

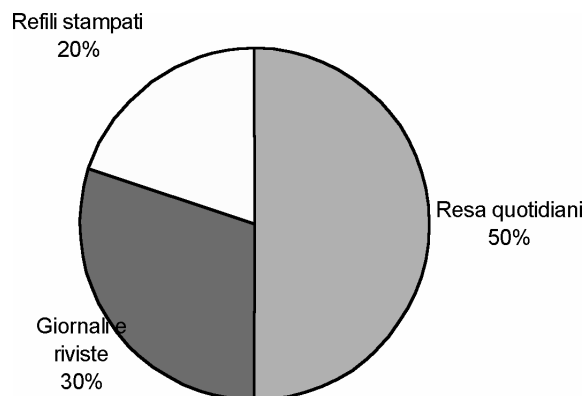


Grafico 7.2 - Ripartizione delle qualità di macero presenti nel mix in ingresso

Categoria	% Q_{mac}	Quantità (t/anno)
Resa quotidiani	50	43.750
Giornali e riviste	30	26.250
Refili stampati	20	17.500
totale	100	87.500

Tabella 7.3 - Quantitativi delle qualità di macero presenti nel mix in ingresso

Il prezzo unitario del macero (P_{mac}) pagato si riferisce a specifiche categorie individuate dalla qualità della carta da macero e regolate attraverso la norma UNI EN 643.

In tabella 7.4 [22] vengono riportate le quotazioni medie delle principali frazioni di macero sul mercato italiano (€/t) nel periodo settembre 2003-febbraio 2004.

CARTE DA MACERO (uni en 643)	set-03		ott-03		nov-03		dic-03		gen-04		feb-04	
Euro/T	min	max	min	max	min	max	min	max	min	max	min	max
1.01 Macero raccolta differenziata	15	10	10	15	10	14	7	11	7	11	10	15
1.02 Carte e cartoni misti	39	45	35	40	27	32	24	29	26	31	32	36
1.04 Cartone ondulato 70%	47	52	40	45	35	37	32	34	34	36	40	43
1.05 - Cartone ondulato 100%	55	60	50	55	40	45	36	41	38	43	45	50
1.11 Giornali e riviste	69	72	67	77	57	62	55	60	55	60	60	65
2.02 resa quotidiani	72	77	72	77	60	65	60	65	60	65	65	70
3.01 rifili stampati	100	115	100	120	95	105	95	105	95	105	95	105
4.02 ondulato Kraft 1	102	112	80	90	85	95	80	90	82	92	90	100

Tabella 7.4 - Quotazioni delle diverse tipologie di macero

I prezzi minori sono associati a carte da macero contenenti impurità in percentuale maggiore e che quindi devono essere pulite in modo maggiore per assicurare le caratteristiche richieste.

Carte da macero di più elevato valore sono principalmente usate per la produzione di carte grafiche e tissue, ma il costo di approvvigionamento risulta superiore.

Considerando il prezzo medio per ciascuna delle categorie scelte, il costo del macero da acquisire è riassunto in tabella 7.5.

Qualità macero	Prezzo medio (€/t)	Quantità (t/anno)	Spesa (€/anno)
Resa quotidiani	65	43.750	2.843.750
Giornali e riviste	60	26.250	1.575.000
Refili stampati	100	17.500	1.750.000
Totale		87.500	6.168.750

Tabella 7.5 - Costi associati ad ogni qualità di macero

Il C_{mac} è di conseguenza 6.168.750 €/anno.

Personale

Il costo del personale C_{per} è dato da:

$$C_{\text{per}} = N_{\text{ad}} \cdot C_{\text{ad}}$$

in cui:

- N_{ad} è il numero di addetti in stabilimento
- C_{ad} è il salario medio per addetto

N_{ad} è stato valutato dai dati ISTAT sull'occupazione del comparto cartario in Italia nell'anno 2003 (banca dati Prodcum). Nell'intervallo di produzione 50.000-80.000 t/anno è stato rilevato il numero di addetti per le aziende del comparto produzione carta presenti in Italia (tabella 7.6).

Escludendo a priori dati statisticamente anomali (non riportati in tabella), si ricava una media di 0,85 addetti per ogni 1000 t/anno di prodotto. Di conseguenza N_{ad} risulta:

$$N_{\text{ad}} = 0.85 \cdot 70 = 60 \text{ addetti.}$$

Azienda n.	Produzione (1000 t/anno)	N. addetti	Addetti/1000 t
1	50,09	29	0,58
2	57,87	35	0,60
3	65,18	60	0,92
4	67,97	91	1,34
5	72,35	88	1,22
6	72,44	27	0,37
7	72,80	60	0,82
8	74,79	42	0,56
9	75,25	53	0,70
10	75,50	84	1,11
11	77,99	102	1,31
12	81,13	50	0,62
Medie	70,28	60,08	0,85

Tabella 7.6 - Distribuzione produzione/addetti nel comparto cartario per produzione compresa tra 50.000 e 80.000 t/anno

Totale	Operai	Impiegati
Retrib. marzo 2004 (€)	Retrib. marzo 2004 (€)	Retrib. marzo 2004 (€)
1.680,87	1.696,01	1.628,62

Tabella 7.7 - Contratto Collettivo di Lavoro 'Carta e Cartone', stima della distribuzione della retribuzione mensilizzata, occupazione dipendente per operai e impiegati (marzo 2004)

La retribuzione del personale nel comparto cartario è stata rilevata dai dati ISTAT sulle retribuzioni contrattuali nell'industria. Il contratto "Carta, editoria e grafica" riporta, nel settore "Carta e cartone", i dati di tabella 7.7.

La retribuzione su base annua di una risorsa pesata è dunque pari a:

$$1.680,87 \cdot 12 \text{ mesi} = 20.170,44 \text{ €/anno}$$

Assumendo che le imposte sul salario a carico del datore di lavoro assommino al 30%, il costo della singola risorsa è pari a:

$$C_{ad} = 20.170,44 / 0,7 = 28.814,9 \text{ €/anno}$$

Il costo totale del personale risulta quindi:

$$C_{per} = N_{ad} \cdot C_{ad} = 60 \times 28.814,9 = 1.728.894,85 \text{ €/anno}$$

Energia

Lo stabilimento produttivo necessita di energia termica per l'essiccazione della carta e di energia elettrica per il trascinamento dei macchinari. Tali flussi energetici sono forniti da un impianto di cogenerazione basato su turbina a gas alimentata a metano.

Per una produzione intorno a 200 t/giorno, è installato in azienda un turbogas da 3,5 MWe, in grado di soddisfare sia la richiesta termica sia quella elettrica.

Una simile macchina assorbe circa 1200 Nm³/h di gas naturale, corrispondenti ad un consumo annuo di (335 giorni di lavoro/anno):

$$1.200 \times 335 \times 24 = 9,648 \text{ M Nm}^3/\text{anno}$$

In via conservativa si assume un consumo annuo di $10 \cdot 10^6 \text{ Nm}^3$ di gas naturale.

L'industria cartaria, nel corso del 2002, ha mediamente pagato il gas naturale 0,208 €/Nm³ comprese le imposte [23].

I precedenti dati forniscono, per gli assorbimenti energetici:

$$C_{en} = 10.000.000 \cdot 0,208 = 2.080.000 \text{ €/anno}$$

Manutenzione

Il costo per manutenzione (ordinaria e straordinaria) C_{man} è stato valutato [23] da interviste nel settore, da cui si deriva che questa voce costituisce circa il 4,5-5,5% del fatturato. Assumendo conservativamente una percentuale del 5,0%, il costo per manutenzione è in definitiva:

$$C_{man} = RI \cdot 0,05 = 1.890.000 \text{ €}$$

Materiali ausiliari

Il costo per materiali ausiliari, principalmente additivi per la disinchiostrazione e la sbianca, è stato anch'esso rilevato da interviste con operatori cartari [23], dalle quali si è ricavato un dato pari al 1-1,5% del fatturato. Assumendo conservativamente una percentuale del 1,5%, il costo per materiali ausiliari è pari a:

$$C_{mat} = RI \cdot 0,015 = 567.000 \text{ €}$$

Rifiuti

Gli scarti di processo, provenienti dalle singole sezioni, sono stati ottenuti dal bilancio di massa calcolato in 7.2. Essi consistono principalmente in fanghi essiccati e reflui liquidi.

Per quanto attiene ai fanghi, questi vengono prima pressati, riducendo il loro contenuto di acqua fino a valori del 50%, per poi essere essiccati fino ad ottenere un valore prossimo al 90% in secco.

Il costo per smaltimento rifiuti provenienti dall'essiccazione dei fanghi è dato da:

$$C_{rif} = Q_{rif} \cdot C_{sm}$$

in cui:

- Q_{rif} è la quantità annua di rifiuti smaltiti (t/anno);
- C_{sm} è il costo unitario di smaltimento (€/t).

Q_{rif} è stimato in circa 55 t/giorno (v. bilancio di massa 7.2) mentre C_{sm} è stato determinato tramite interviste di operatori del comparto [23], dalle quali si è rilevato un dato (conservativo) per smaltimento presso inceneritore (nel raggio di 300 km) pari a:

$$C_{sm} = 77 \text{ €/t}$$

Tale costo risulta indicativamente in linea anche con smaltimenti in discarica controllata. Il costo totale sostenuto risulta pari a:

$$C_{rif} = Q_{rif} \cdot C_{sm} = (55 \cdot 335) \cdot 77 = 1.418.725 \text{ €/anno}$$

Per quanto riguarda i reflui liquidi di cartiera, provenienti dalle diverse fasi descritte nel paragrafo 7.1, questi vengono sottoposti a trattamenti biologici o chimico-fisici ad opera di depuratori interni alla cartiera, in modo tale da ristabilire i valori previsti per legge di COD e BOD tali da poter essere scaricati in effluenti superficiali o reimpiegati nel processo. Il costo di esercizio per essi risulta trascurabile rispetto a quello proveniente dallo smaltimento dei fanghi.

Trasporti

Il costo di trasporto C_{tr} è relativo al trasporto del macero dalla piattaforma all'impianto di disinquinazione, ed è dato dalla relazione:

$$C_{tr} = Q_{mac} \cdot D \cdot C_{km}$$

in cui:

D è la distanza media (km) di trasporto; supponendo che l'impianto venga realizzato in posizione baricentrica rispetto al proprio bacino di approvvigionamento, la piattaforma più vicina sarà presumibilmente compresa nel raggio di 50-100 km.

C_{km} è il costo chilometrico per unità di peso. È stato rilevato in letteratura un dato pari a 14 €/t x 100 km), per un costo totale pari a:

$$C_{tr} = Q_{mac} \cdot D \cdot C_{km} = 87.500 \cdot 14 = 1.225.000 \text{ €/anno}$$

7.3.3 Ripartizione dei costi annuali

Nel grafico 7.3 viene riportata la ripartizione relativa dei vari costi annuali individuati nei precedenti paragrafi. Le proporzioni relative rispecchiano abbastanza fedelmente quanto avviene realmente presso il comparto cartario.

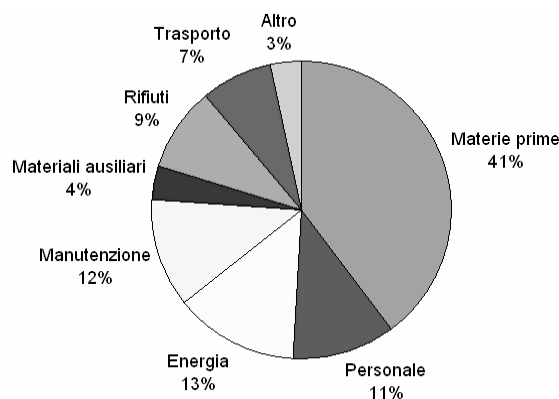


Grafico 7.3 – Ripartizione costi di un impianto di deinking con una produttività pari a 200 t/giorno

7.4 Determinazione del costo dell'impianto a membrane

A seguito dell'introduzione della sezione a membrane all'interno del ciclo precedentemente descritto, si verificherà una variazione nella struttura dei costi appena descritta a seguito della sopravvenuta di:

- 1) costi cessanti;
- 2) costi nascenti.

La voce dovuta ai ricavi (per la vendita di carta finita) resterà viceversa invariata, poiché si postula che l'introduzione della nuova sezione impiantistica non incrementi la quantità e qualità di carta prodotta.

7.4.1 Costi associati al processo innovativo

I costi sostenuti per la nuova sezione comprendono sia quelli fissi, relativi all'investimento sugli impianti, sia quelli variabili, dipendenti dal consumo energetico, dal consumo di reattivi e dalla manodopera. Lo schema prevede l'impiego di una sezione di MF dimensionata per trattare circa 8500 m³/giorno (paragrafo 7.2) e di una sezione di OI per trattare circa 1490 m³/giorno.

7.4.2 Investimento

Nelle tabelle che seguono (tabelle 7.8 e 7.9) si riportano le voci costituenti l'investimento per ogni singola sezione sia in termini assoluti sia percentuali.

Investimento per MF	Spesa sostenuta (€)	Incidenza % MF
Moduli a membrana	930.000	67%
Housing, piping, carpenteria	450.300	32%
Pompe (MF x 2+ lavaggio x2)	5.700	<1%
Altro	9000	<1%
Totale	1.395.000	100%

Tabella 7.8 - Ripartizione dei costi fissi per la sezione di microfiltrazione

Investimento per OI	Spesa sostenuta (€)	Incidenza % OI
Moduli a membrana	69.600	51%
Housing, piping, carpenteria	53.400	41%
Pompe	10.000	6%
Altro	3.000	2%
Parziale nell'anno 0	136.000	100%
Parziale nell'anno 5 *	49.600	
Totale	185.600	

Tabella 7.9 - Ripartizione dei costi fissi per la sezione di osmosi inversa

* Al quinto anno sarà necessario installare un nuovo set di membrane, il cui costo attualizzato, assumendo un costo del capitale pari al 7%, è pari a: $69600 \cdot \frac{1}{(1+i)^5} \cong 49600\text{€}$

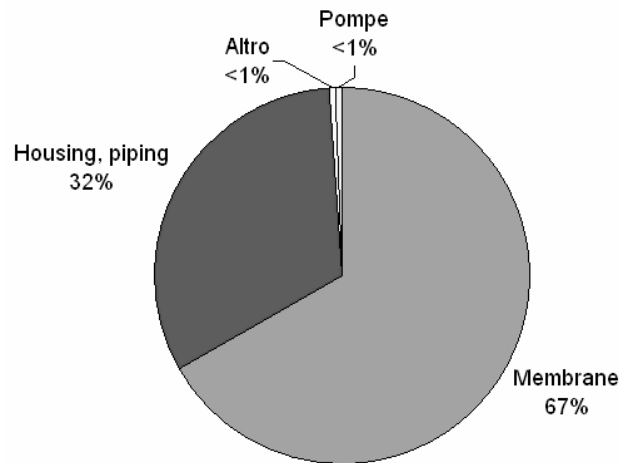


Grafico 7.4 - Ripartizione percentuale dei costi fissi per la sezione di microfiltrazione

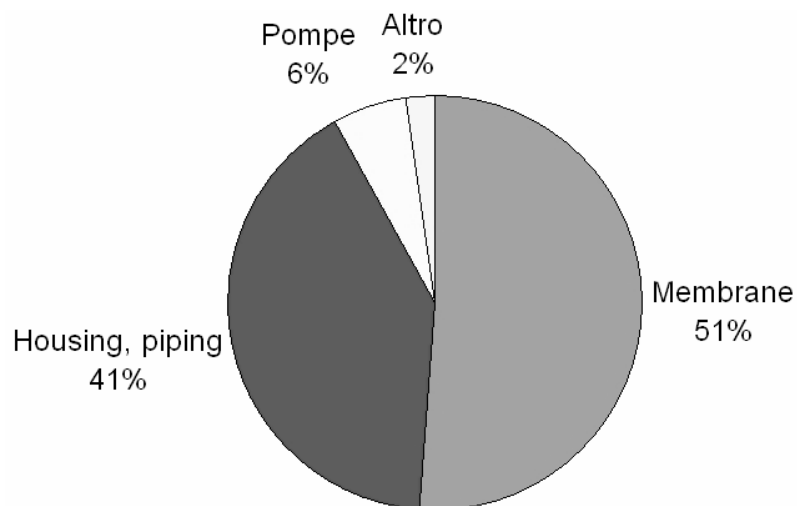


Grafico 7.5 - Ripartizione percentuale dei costi fissi per la sezione di osmosi inversa

L'investimento totale risulta essere quindi la somma dell'investimento per la sezione di MF e di quello per la sezione di OI. Tale somma si ritiene comprensiva anche dei costi del software del sistema automatico di regolazione, controllo e gestione nel processo. I controlli riguardano in particolare: la misura della portata di permeato, la pressione di esercizio, la temperatura, i flussi di permeato in tempo reale, le procedure di lavaggio delle membrane, lo stop impianto in funzione nella pressione di esercizio o del livello di alimento del serbatoio ecc...

Il costo della manodopera può essere quindi completamente azzerato con l'impiego di un PLC e sensori specifici (manometri, flussometri, conduttimetri ecc.).

L'investimento complessivo per l'impianto risulta essere in definitiva pari a circa:

$$I_0 = 1.580.000 \text{ €}$$

Nel grafico 7.6 viene indicata la ripartizione percentuale relativa ai costi d'investimento.

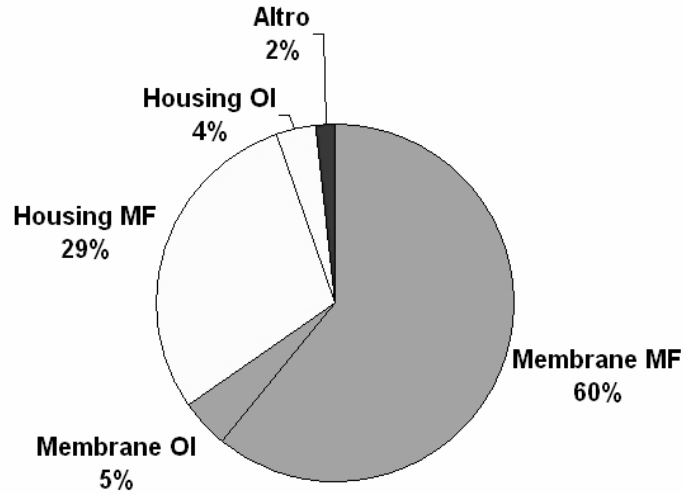


Grafico 7.6 - Ripartizione percentuale dei costi fissi totali

7.4.3 Costi nascenti

In tabella 7.10 sono riportati i costi nascenti del nuovo processo.

Voci di costi nascenti	Energia (kWh/anno)	Costo (€)
Consumo energetico del processo di MF	321.471	19.931
Consumo energetico del processo di OI	539.259	33.434
Reattivi chimici per il lavaggio delle membrane (4% del totale)	-	2.320
Manutenzione (4% del totale)	-	2.320
Totale	860.730	≈ 58.000

Tabella 7.10 - Ripartizione dei costi variabili associati al nuovo processo

La ripartizione percentuale dei costi variabili associati al nuovo processo è rappresentata nel grafico 7.7.

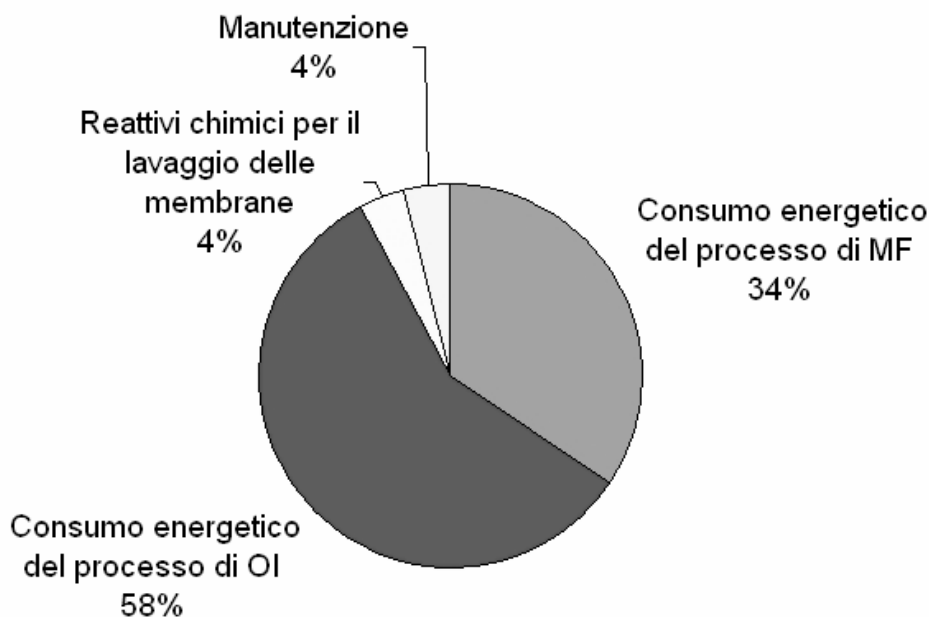


Grafico 7.7 - Ripartizione percentuale dei costi variabili associati al nuovo processo

La voce che incide maggiormente nel calcolo delle spese è quella relativa al consumo energetico dell'intero processo; il costo unitario del kWh è assunto pari a 0,062 €/kWh (dato Assocarta). La richiesta di energia elettrica per la sezione a membrane viene acquistata dalla rete, e non autoprodotta. La scelta deriva dall'ipotesi di aver introdotto la nuova sezione in un impianto già esistente, per il quale l'impianto di cogenerazione è dimensionato per servire la richiesta della linea produttiva ex-ante. Sarebbe improponibile economicamente aumentare la potenza installata del turbogas, per cui si ricorre all'acquisto di energia elettrica dalla rete, secondo i piani tariffari previsti, ed in ogni caso l'ipotesi rende la valutazione economica ancor più conservativa.

Il calcolo della potenza assorbita dalle pompe (e quindi dell'energia elettrica richiesta) è stata calcolata mediante le specifiche delle pompe prescelte (centrifuga a bassa pressione per la microfiltrazione e centrifuga multistadio per l'osmosi inversa). In particolare, la pompa necessaria per la sezione di microfiltrazione deve assicurare una portata pari a circa 350 m³/h ed una prevalenza pari a circa 2-3 bar, necessaria per vincere le perdite di carico lungo i moduli in serie e lungo i condotti. La pompa per la sezione di osmosi inversa deve invece assicurare una portata di circa 62 m³/h ed una prevalenza pari a 15 bar: essa risulta nettamente maggiore rispetto a quella richiesta della sezione di microfiltrazione, e ciò è dovuto al fatto che, oltre a vincere le perdite di carico lungo le membrane in serie (pari a 0,2 bar per membrana), è necessaria all'interno della membrana una pressione media di circa 15 bar affinché il processo di osmosi inversa avvenga nel modo più corretto.

7.4.4 Costi cessanti

L'introduzione della sezione a membrane permette di avere in ingresso un mix di macero in cui la percentuale ammissibile di giornale flessografico sia maggiore rispetto alle condizioni attuali.

Si ipotizzano quindi le stesse percentuali iniziali per le varie qualità di macero, riassunte in tabella 7.11.

Qualità	% Q _{mac}	Quantità (t/a)
Resa quotidiani	50	43.750
Giornali e riviste	30	26.250
Refili stampati	20	17.500
Totale	100	87.500

Tabella 7.11 - Costi associati ad ogni qualità di macero

L'introduzione del macero flessografico in sostituzione totale (100%) del precedente macero da resa di quotidiani (solo offset) all'interno del mix in ingresso alla cartiera permette un risparmio sugli acquisti di materie prime. Risulta infatti, da indagini di mercato e interviste ad operatori del settore, che il prezzo del macero flessografico risulta normalmente inferiore rispetto a quello offset di una quota variabile tra 1 e 10 €/t. Come ipotesi iniziale, la variazione di prezzo tra le 2 tipologie di macero è stata assunta pari a 10 €, in corrispondenza di:

- un costo pari a 65 €/t per macero offset;
- un costo pari a 55 €/t per macero flessografico.

Le spese totali per l'acquisto del macero risultano quindi suddivise come in tabella 7.12.

Qualità	% Q _{mac}	Quantità (t/anno)	Spesa (€/t)	Spesa totale (€)
Resa quotidiani	50	43.750	55	2.406.000
Giornali e riviste	30	26.250	60	1.575.000
Refili stampati	20	17.500	100	1.750.000
Totale	100	87.500		5.731.000

Tabella 7.12 - Costi associati ad ogni qualità di macero con introduzione di flessografico

Si nota che, a fronte dell'introduzione di macero flessografico in sostituzione totale di quello offset, si ha un risparmio (*costo cessante*) per la voce "acquisizione macero" di:

$$43.750 \text{ (t/anno)} \times 10 \text{ (€/t)} = 437.500 \text{ €/anno.}$$

Tali risultati sono stati ottenuti nelle condizioni più favorevoli, costituite dal fatto di aver sostituito completamente il macero offset in favore di quello flessografico, ed inoltre di aver assunto una differenza di prezzo massima (10 €/t) tra le due categorie.

In tabella 7.13 vengono riportati i parametri economici fino a questo punto individuati.

	Produzione di carta	t/giorno	200
I ₀	Investimento per la sezione a membrane	€	1.580.000
C _n	Costi nascenti totali	€/anno	58.000
C _c	Costi cessanti totali	€/anno	437.500
FCL	Flusso di cassa annuale lordo = C _n - C _c	€/ anno	379.500
T	Coefficiente di tasse dirette		0,30
FCN	Flusso di cassa netto = FCL (1-T)	€/ anno	265.700
n	Anni	anno	10
A	Rateo di ammortamento = I ₀ /n	€/ anno	158.000
S	Sconto fiscale = (I ₀ /n) T	€/ anno	47.400
FC	Flusso di cassa totale = FCN + S	€/ anno	313.100
	Interesse	anno ⁻¹	0,07
	Fattore di annualità (n=10, i=7%)	anno	7,02

Tabella 7.13 - Parametri economici per l'impianto a membrane

7.5 Determinazione del VAN

Come noto, il VAN esprime il vantaggio complessivo dell'iniziativa in termini monetari, e si determina attualizzando la serie di flussi di cassa generati dalla realizzazione dell'iniziativa medesima.

Il VAN è determinato dalla seguente relazione:

$$VAN = FC \cdot FA - I_0$$

in cui:

- FC è il flusso di cassa generato annualmente, come calcolato in tabella 7.13
- I₀ è l'investimento complessivo, come determinato in tabella 7.13
- FA è il fattore di annualità, dato dalla relazione:

$$FA = \frac{(1+i)^n - 1}{(1+i)^n \cdot i}$$

in cui “i” è l’interesse di calcolo ed “n” è il numero di anni di durata dell’iniziativa. Avendo assunta una vita di 10 anni, l’interesse (reale) venga per il momento assunto pari al 7%. In queste condizioni, FA risulta pari a 7,02.

Stanti le precedenti assunzioni, il VAN relativo all’introduzione di una sezione a membrane finalizzata alla disinquinamento di maceri flessografici è:

$$\text{VAN} = 618.200 \text{ €}$$

Il TIR* è pari a 0,15, mentre il TRA** è uguale a 6,4 anni.

7.6 Analisi di sensibilità

A corredo delle prime risultanze individuate nel paragrafo precedente, è opportuno verificare se l’intera ipotesi progettuale mostra elementi di criticità nei riguardi di particolari variabili. Allo scopo verrà condotta un’analisi di sensibilità per quei parametri ritenuti particolarmente influenzanti la redditività dell’impianto a membrane.

7.6.1 Interesse

Si riporta nel grafico 7.9 l’andamento del VAN al variare del tasso di interesse.

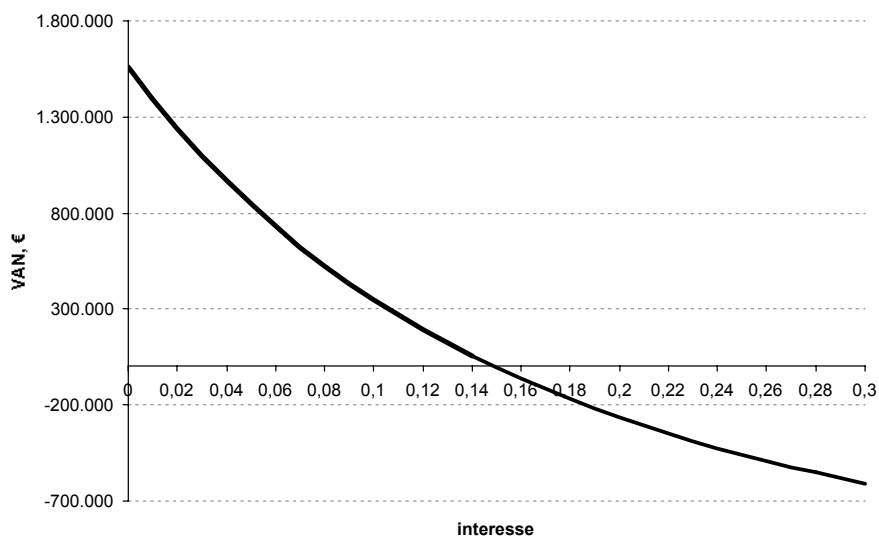


Grafico 7.9 - Andamento del VAN in funzione dell’interesse

* Il TIR (Tasso Interno di Rendimento) è definito come quel valore del tasso di interesse che rende il VAN pari a zero, e per il suo calcolo è necessario ricorrere a metodi di calcolo iterativi. Tale indicatore è rappresentativo della redditività dell’iniziativa, ma mentre il VAN esprime la convenienza globale estesa a tutta la vita dell’investimento, il TIR esprime la convenienza per anno di vita.

** Il TRA (Tempo di Ritorno Attualizzato) esprime il numero di anni in corrispondenza dei quali è VAN=0.

In corrispondenza dell'interesse reale di calcolo (7%) si ottiene il VAN pari a 618.200 €, mentre il TIR risulta pari al 15%. L'interesse sul capitale non risulta quindi critico per l'iniziativa: esso può variare in un ampio intervallo, ma il VAN resta positivo, Come si osserva nel grafico 7.9, per passare nell'area di redditività negativa il tasso di interesse deve aumentare più del 100% rispetto al tasso adottato (7% contro un TIR del 15%).

7.6.2 Vita dell'impianto

Nel successivo grafico 7.10 è riportato l'andamento del VAN rispetto alla vita 'n'.

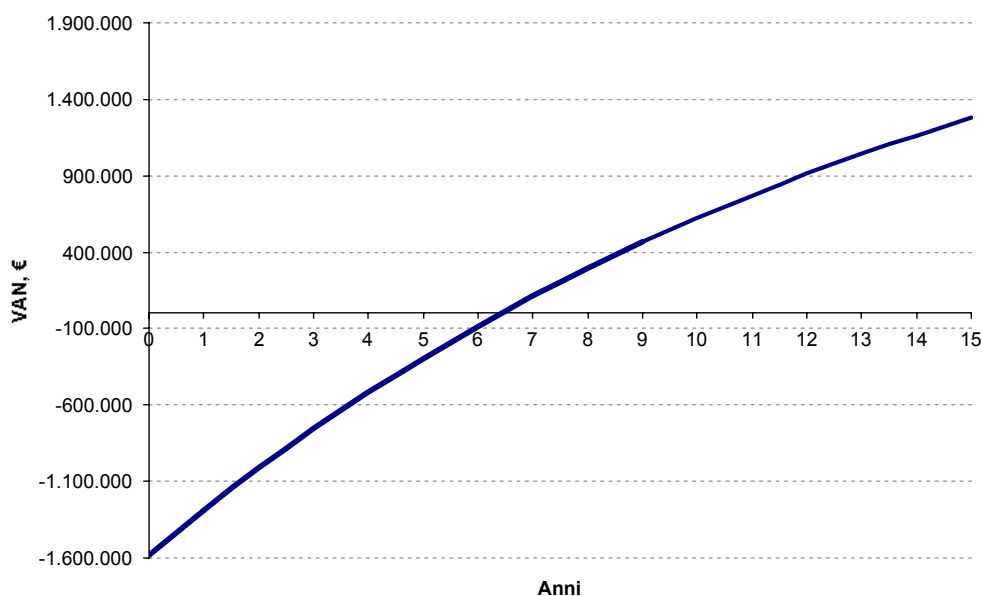


Grafico 7.10 - Andamento del VAN in funzione del numero di anni di vita dell'impianto

Nelle ipotesi fatte, in corrispondenza della vita prescelta per l'impianto, si ottiene un VAN pari a 618.200 €, con un tempo di ritorno degli investimenti TRA pari a 6,4 anni.

Tale valore potrebbe risultare elevato per l'imprenditoria italiana. Si deve considerare comunque che l'impianto a membrane è una tecnologia non ancora testata per la fase di disinchiostrazione, ed è quindi suscettibile di migliorie che potranno interessare l'intero processo, portando ad ottimizzazioni impiantistiche con sicuri miglioramenti delle performance economiche.

7.6.3 Costo del macero flessografico

Individuare le dinamiche di mercato del costo del macero flessografico risulta la previsione più difficoltosa, perché correlata ad una serie di fattori difficilmente prevedibili.

Attualmente (estate 2004), la variazione di prezzo del macero flessografico, rispetto a quello offset, è di circa 10 €/t, ma accade nell'arco del tempo che tale differenza

diminuisca conseguentemente alla disponibilità di macero presso le piattaforme di selezione; in particolare i costi di maceri offset e flessografici tendono ad uniformarsi in periodi di scarsa disponibilità di macero; viceversa la divergenza si amplifica quando c'è abbondanza di macero.

L'andamento del VAN in funzione della differenza di costo tra maceri offset e maceri flessografici è riportata nel grafico 7.11.

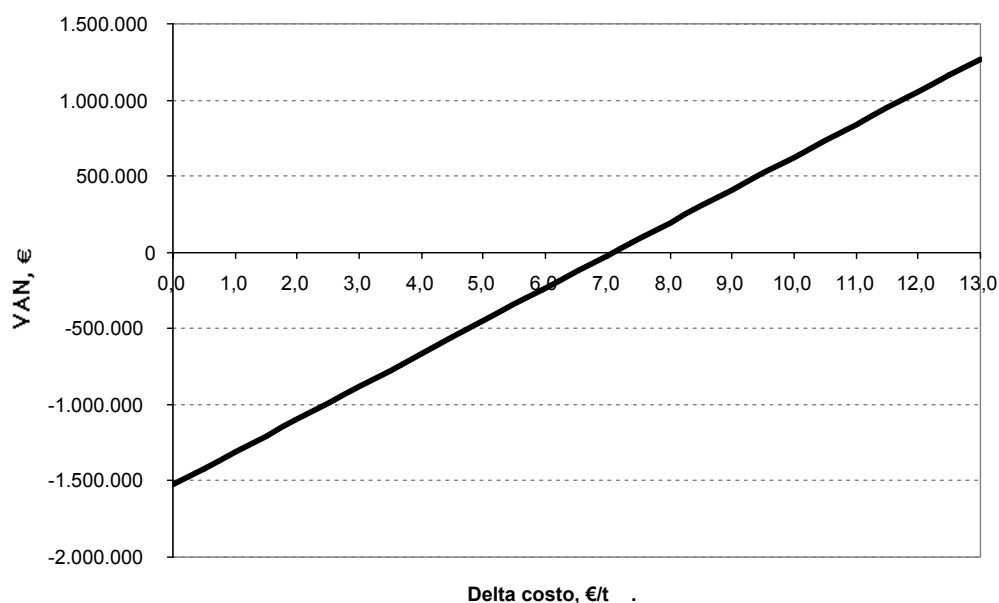


Grafico 7.11 - Andamento del VAN in funzione del delta costo tra maceri offset e flessografici

Si nota che il VAN risulta positivo per differenze maggiori a 7 €/t; ciò evidenzia quanto la redditività risulti critica rispetto a tale parametro: una variazione di solo il 30% rispetto alle attuali valutazioni comporta il passaggio nell'area di redditività negativa.

Si consideri che per quelle aziende in cui non si faccia l'investimento relativo alla tecnologia a membrane, il macero offset nel medio periodo diventerebbe insostituibile rispetto al flessografico, e il suo costo di approvvigionamento potrebbe aumentare in virtù di una maggiore scarsità sul mercato, con conseguenti diseconomie di gestione.

7.6.4 Quota di macero flessografico nel mix di materie prime

Modificando tale percentuale dallo 0 al 100% della frazione 'resa di giornale' (si ricorda che nello stabilimento di riferimento le rese di giornali coprono il 50% del mix totale di macero in ingresso), si ottiene il grafico 7.12.

Il grafico mostra come, anche mantenendo fisso il delta costo tra macero offset e macero flexo a 10 €/t, perché il VAN sia positivo occorre che, della frazione del mix in ingresso costituita da 'resa di giornale', almeno il 70% sia costituito da macero flessografico.

Ciò evidenzia l'estrema criticità del VAN rispetto alla variabile in oggetto.

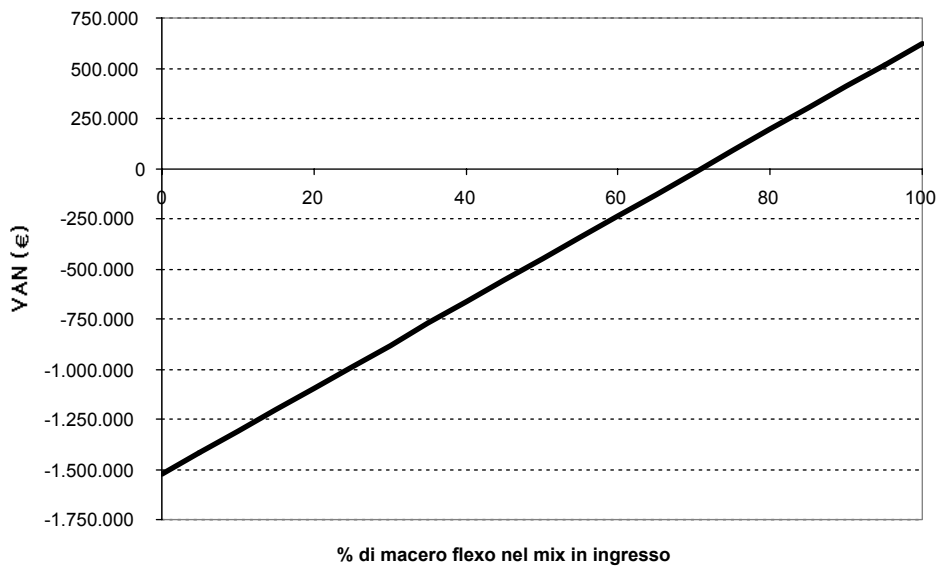


Grafico 7.12 - Andamento del VAN in funzione della percentuale di macero flessografico nel mix in ingresso (solo frazione 'resa di giornale')

Considerato che le due ultime variabili sono risultate le più critiche ai fini della redditività dell'iniziativa, è stato costruito il grafico (7.13) di correlazione a VAN=0.

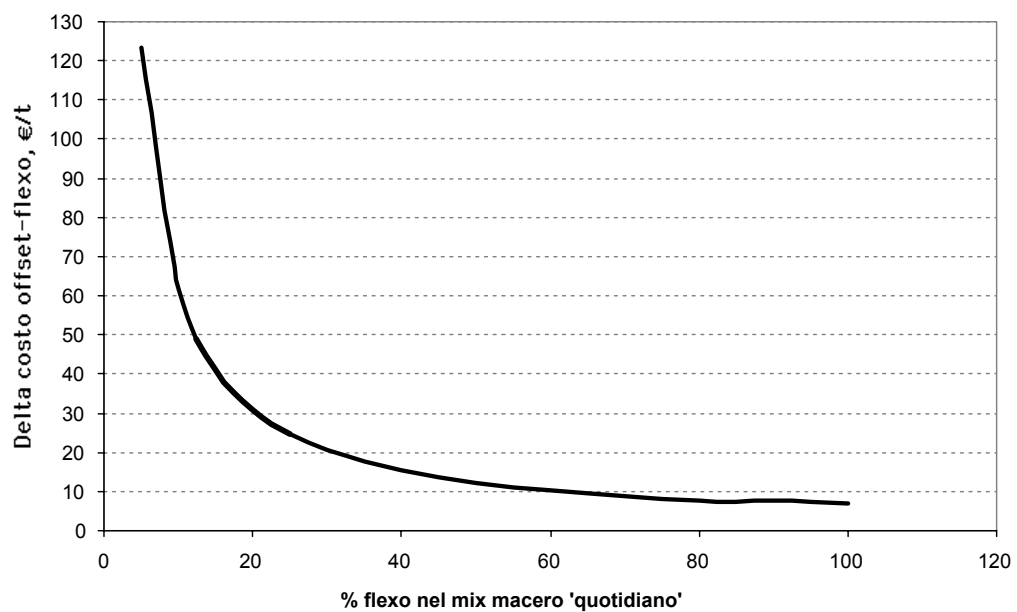


Grafico 7.13 - Correlazione delta costo-% di macero flessografico nel mix in ingresso

7.6.5 Permeabilità delle membrane di microfiltrazione

In laboratorio è stata determinata una permeabilità di 210 l/m² h per le membrane ceramiche da microfiltrazione, e con questo dato è stato eseguito il dimensionamento della sezione a membrane. Il dato di permeabilità, all'atto dell'ingegnerizzazione dell'impianto produttivo, sarà comunque superiore a quanto determinato in laboratorio per una serie di ragioni:

- già attualmente esistono in commercio tipologie di membrane ceramiche con permeabilità più elevata di quelle testate
- nelle condizioni di carico in un impianto industriale, l'idrodinamica del sistema potrà essere ottimizzata, e sarà sicuramente più spinta la fase di prefiltrazione (che assicura un miglior rendimento di membrana)

Al miglioramento della permeabilità a regime, diminuisce la superficie di membrana da installare, diminuisce il costo relativo e di conseguenza migliora il VAN. Nel grafico 7.14 viene illustrata la correlazione tra VAN e permeabilità, la quale evidenzia come, per un certo miglioramento percentuale della permeabilità, il VAN aumenti di una percentuale maggiore (per un aumento del 10% della permeabilità il VAN aumenta del 13%).

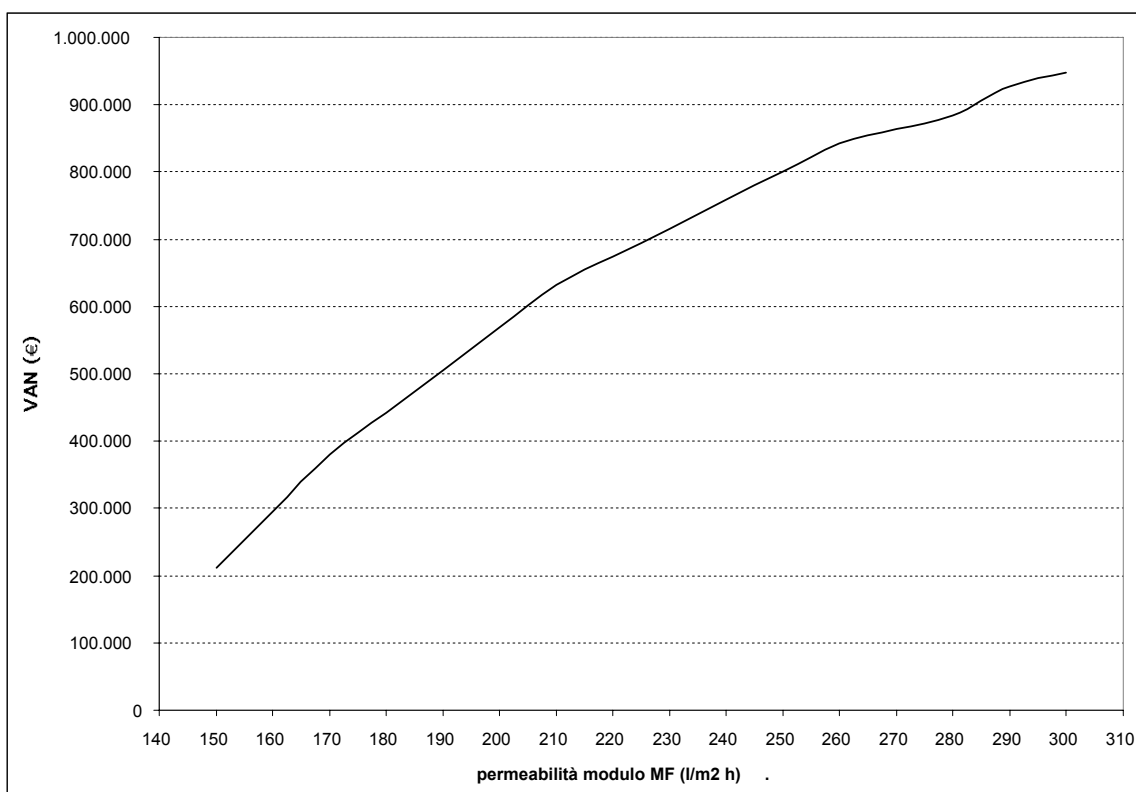


Grafico 7.14 - Andamento del VAN in funzione della permeabilità delle membrane ceramiche di microfiltrazione

8. CONCLUSIONI

Al momento, la carta stampata con inchiostri flessografici, cioè solubili in acqua, pone seri problemi in sede di riciclo della relativa fibra cellulosica. La principale difficoltà deriva dal processo di disinchiostrazione, che viene normalmente eseguito tramite flottazione.

Questo processo non è efficace per la stampa flessografica a causa dell'idrofilia e della finezza dei pigmenti, e gli studi condotti negli ultimi anni, principalmente orientati sulla tecnica del lavaggio della sospensione fibrosa [24], o sul miglioramento del processo di flottazione stesso [25], [26], non hanno finora consolidato tecniche che le cartiere abbiano recepito nei loro cicli di lavorazione. Ne consegue che gli stampati flessografici vengono lavorati solo da cartiere senza impianto di disinchiostrazione per la produzione di carte di basso valore aggiunto (cartoni), se non addirittura avviati in discarica. Cartiere con impianto di deinking accettano al massimo il 5% di stampati flessografici nel mix di maceri in ingresso.

In questo contesto nasce lo studio dell'ENEA, finalizzato a mettere a punto una tecnologia nuova, adatta alla disinchiostrazione degli stampati flessografici o di maceri misti flexo-offset, al fine di recuperare fibra idonea alla produzione di carte di maggior valore ('bianche').

Sono state applicate tecniche di filtrazione tangenziale (processi a membrana) su un liquido torbido e scuro, ottenuto dallo spappolamento del quotidiano "La Repubblica", seguite da una fase di filtrazione meccanica, che recupera la maggior parte delle fibre cellulosiche.

Il liquido è stato purificato con tecnica di microfiltrazione (MF) impiegando membrane polimeriche e ceramiche da 0,2 μm a conformazione 'margherita'; queste ultime hanno fornito le prestazioni migliori in termini di alta produttività (210 l/m²h) e basso sporcamento (*fouling*).

Il permeato di MF ceramica si presenta perfettamente limpido e incolore ma con un contenuto salino dell'ordine dei 2÷3 g/l. Tale liquido è stato quindi trattato in una sezione ad osmosi inversa da cui si è ottenuta, come permeato, un'acqua iposalina (20 mg/l), integralmente riutilizzabile nel ciclo produttivo di cartiera.

Questi risultati sono stati utilizzati per sviluppare un processo misto di trattamento basato sull'impiego di carta offset e flessografica, con l'intento di fornire all'industria cartaria una soluzione che consenta di utilizzare anche i suoi impianti tradizionali (la sezione di trattamento a membrane può essere affiancata in retrofit ad un esistente impianto di flottazione).

Successivamente è stata studiata un'applicazione della nuova tecnologia ad un impianto su scala industriale, ed è stata condotta un'analisi costi-benefici completa per la nuova sezione impiantistica. In corrispondenza delle seguenti condizioni al contorno:

- un differenziale di costo tra maceri offset e maceri flessografici pari a 10 €/t
- la completa sostituzione, nel mix di materie prime in ingresso al ciclo produttivo, del macero offset con macero flessografico
- un costo del capitale pari al 7% e durata dell'iniziativa pari a 10 anni
- una permeabilità in microfiltrazione di 210 l/m² h

si ottiene un valore attuale netto di circa 625.000 €, con un elevato tasso interno di rendimento (15%), e con un tempo di ritorno attualizzato di media entità (6 anni). Successive analisi di sensibilità hanno individuato nel costo finale del macero flessografico (in termini di differenziale di costo rispetto a quello offset) e nella percentuale di macero flessografico nel mix delle materie prime i fattori di gran lunga più critici.

Permeabilità e relative *performance* dell'impianto a membrane reale saranno presumibilmente superiori a quanto constatato in laboratorio grazie ad un'opera di ottimizzazione impiantistica, di conseguenza saranno ancor migliori i ritorni economici. In particolare la miglior conformazione di membrana dovrebbe essere, invece della 'margherita', la conformazione a 'girasole' la quale, a parità di volume, presenta la maggior superficie filtrante e di conseguenza, a parità di condizioni, le più alte permeabilità.

Ai fini della penetrazione della nuova tecnologia nel settore cartario è auspicabile dunque uno sforzo del mondo imprenditoriale e della ricerca pubblica e privata affinché:

- vengano studiate nuove tipologie di membrane e nuovi assetti impiantistici che aumentino le *performance* idrodinamiche con auspicabili abbattimenti dei costi unitari;
- vengano concordati dei tavoli comuni tra produttori e recuperatori di carta per tenere i costi delle varie frazioni di maceri i più stabili possibile;
- si possa accedere a finanziamenti agevolati a favore dell'innovazione tecnologica e della difesa dell'ambiente.

In conclusione, va riconosciuto che la stampa flessografica, per i suoi indubbi vantaggi dovuti principalmente all'uso dell'acqua invece che dei composti organici come solvente per i pigmenti, stia acquisendo sempre nuove quote nel mercato nazionale degli stampati. Questo rende plausibile uno scenario in cui solo le aziende in grado di trattare indifferentemente maceri flessografici e/o maceri offset potranno produrre carta in condizioni economicamente vantaggiose, ed in questo caso chi avrà investito in tecnologie innovative potrà conservare significative quote di mercato.

BIBLIOGRAFIA

- [1] COMIECO, (2002), *Raccolta, riciclo e recupero di carta e cartone*.
- [2] ASSOCARTA, (2002), *Assemblea ordinaria Assocarta*.
- [3] POGUTZ, S., TENTATI, A., (2003), *I mercati del recupero, un'analisi di sistema*, Maggioli Editore.
- [4] FISE-ASSOAMBIENTE-UNIONMACERI, (2003), *L'Italia del recupero*, 4° edizione, sezione "Carta" (scaricabile dal sito www.fise.org)
- [5] CEPI, (ottobre 2003), *Special Recycling 2002 Statistics*.
- [6] DI FRANCO, N., LANDOLFO, P.G., MURA, A., (2001), *Studio finalizzato all'introduzione di tecnologie innovative per il riciclaggio della carta ed allo sviluppo e qualificazione del mercato dei materiali cellulosici riciclabili in relazione ai possibili sbocchi di mercato, Rapporto Finale della convenzione ENEA-Comieco, ENEA*.
- [7] MIM Monitor Internazionale Maceri, n. 12, luglio 2004, Comieco.
- [8] *Introduzione alla fabbricazione della carta*, Aticelca (Associazione Italiana per la Cellulosa e la Carta).
- [9a] FABIANI C., GIUBILEO G., PIZZICHINI M., VIOLANTE V. (1987) "Steady state modelling of a hollow fiber enzymatic reactor", *Bioch. Bioengineering*, 456.
- [9b] SODERMAN L. J., TEPPLER M., JANTUNEN E. (1993) "The zero effluent paper mill", *18th Mechanical Pulping Conference*, 15-17 June 1993, Oslo, Norway, Book 3, pp 433-448.
- [10] KEMPER M. (1999) "State of the art and new technologies in flotation deinking", *Int. Miner. Process.* Vol. 56 pp 317-333.
- [11] GALLO I., MOSELE G., GALLAND, CARRÈ, "La disinchiostrazione di stampati offset e flessografici miscelati: analisi delle problematiche relative al trattamento congiunto dei due tipi di macero".
- [12] MULDER, M. (1991), *Basic principles of membrane technology*, Kluwer Academic Publishers, P.O. Box 17, 3300 AA Dordrecht, The Netherlands, pagg 210-211.
- [13] CHERYAN M.: "Ultrafiltration Handbook", *Ultrafiltration Applications*, Technomic Publishing Comp. Inc. (1986).
- [14] Comunicato del dr. Riva L. della BASF, Milano, al dr. Pizzichini M..
- [15] CIARDELLI G., CORSI L., MARCUCCI M., "Membrane separation for wastewater reuse in the textile industry", *Resources Conservation and Recycling* (2000) 31, pp. 189-197.
- [16] MAVROV V., BÉLIÈRES E., "Reduction of water consumption and wastewater quantities in the food industry by water recycling using membrane processes", *Desalination* 131(2000), pp. 75-86.

- [17] GONÇALVES F. ET AL., (2001), “White wine clarification by micro/ultrafiltration: effect of removed colloids in tartaric stability”, *Separation and purification Technology* 22-23, pp. 423-429.
- [18] PIZZICHINI M., RUSSO C., FELIZIANI P., ENEA-BIOTEC C.R. Casaccia, Roma: “Prodotti ad alto valore biologico dal siero di caseificazione”, *AGRIculture*, n. 3, 05-08-2003, pp. 15-19.
- [19] VAN DER BRUGGEN B., VANDECASTEELE C., (2002), “Distillation vs. membrane filtration: overview of process evolutions in seawater desalination”, *Desalination* 143, pp. 207-218.
- [20] PIZZICHINI M., RUSSO C., ENEA Casaccia – Divisione Biotecnologie ed Agricoltura: “Confronto fra le tecnologie dissalative dell’acqua di mare”, *Acqua & Aria*, n. 4, aprile 2002, pp. 77-83.
- [21] MUHAMMAD H., AL-MALACK, ANDERSON G. K., (1997), “Use of crossflow microfiltration in Wastewater treatment”, *Wat. Res.* Vol. 31, No .12, pp. 3064-3072.
- [22] MIM – “Monitor Internazionale Maceri”: n. 11 (aprile 2004), Comieco
- [23] DI FRANCO N., LANDOLF, P. G., MARCIANI L., (2004), “Una nuova filiera per la produzione di pasta disinchiostata da carta da macero”, ENEA.
- [24] KRISHNAGOPALAN, G.A. (1994), “Deinking Flexographic Newsprint: Technology for Wash Filtrate Clarification”, in *Recycling Symposium Proceedings, TAPPI*
- [25] IRENEE, J. P., (1996), Effective Flotation Deinking of ONP with Increasing Levels of Flexographic Print, in *Pulping Conference Proceedings, TAPPI*
- [26] HEISE, O. U., SCHRIVER, K. E., HORNG, A. J., (1999), “A novel flotation deinking chemistry to remove flexo Inks: 30 tons/day pilot-plant results”, *TAPPI JOURNAL*, Vol. 82(3)

Edito dall'ENEA
Funzione Centrale Relazioni Esterne
Unità Comunicazione

Lungotevere Thaon di Revel, 76 – 00196 Roma
www.enea.it

Edizione del volume a cura di Giuliano Ghisu

Stampa: Laboratorio Tecnografico ENEA – C.R. Frascati

Finito di stampare nel mese di febbraio 2005