



MEJORAS DE PROPIEDADES DEL PAPEL RECICLADO

Miguel Zanuttini - ITC – FIQ - UNL



Universidad Nacional del Litoral

FIQ

UNL

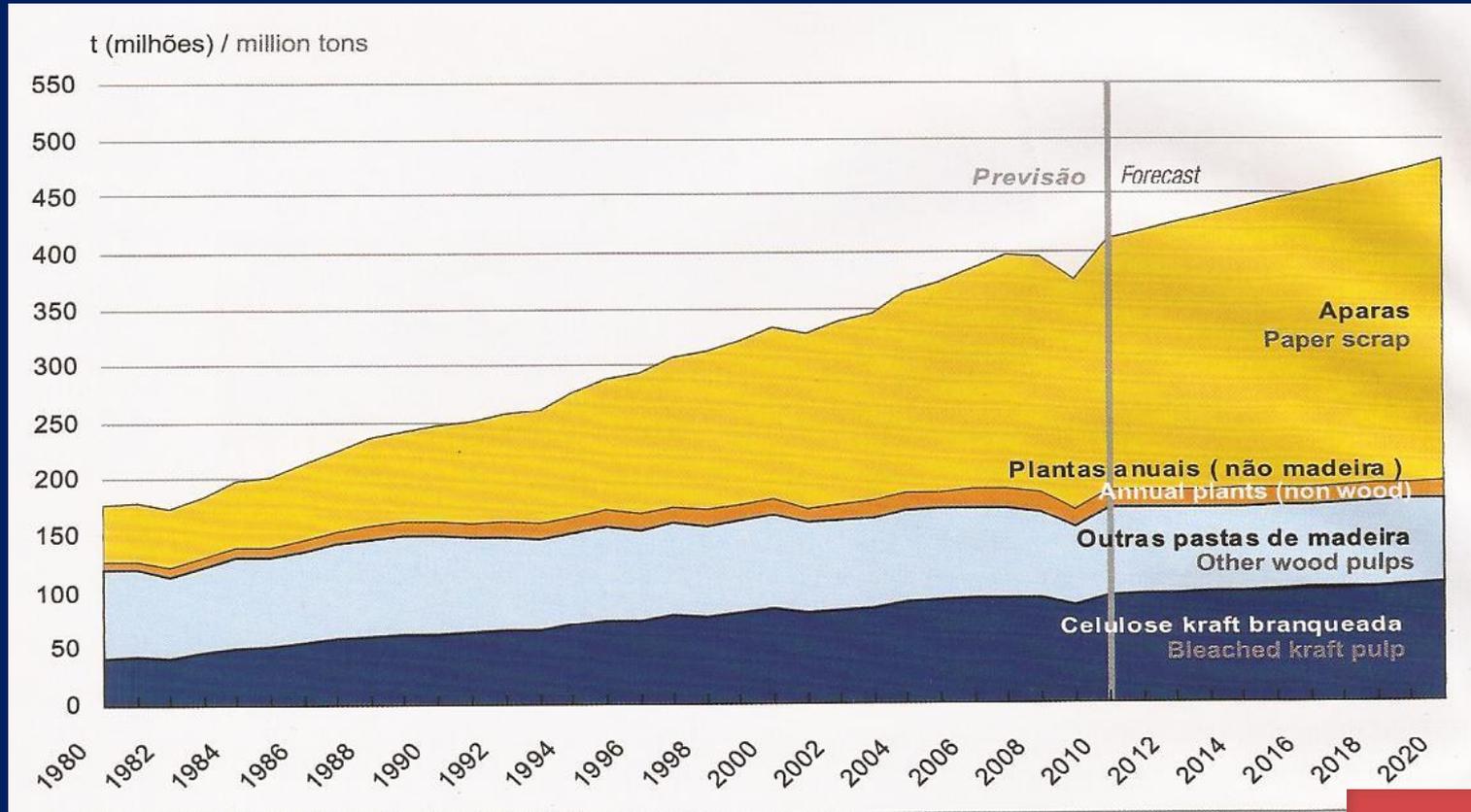
El reciclado de los papeles recuperados resulta ampliamente conveniente

- Punto de vista ambiental
 - Socio-económico
-
- ▶ Preservación de recursos forestales
 - ▶ Disminución en el volumen de desechos sólidos urbanos

Crecimiento de los volúmenes de reciclado

- ▶ La demanda mundial actual de fibras crecerá a 480 millones de toneladas en el 2025.
- ▶ El 61% del crecimiento corresponderá a las fibras recicladas

Consumo mundial de pulpas



Estimaciones de Jaakko Pöyry

FIQ

UNL

Crecimiento

En la actualidad, el crecimiento mundial está impulsado por:

- ▶ papeles sanitarios
- ▶ papeles para cartón corrugado
- ▶ cartulinas y cartones

En estos tres grados papeleros, la participación de las fibras recicladas es muy alta.

- ▶ Crecen alrededor del 3 %
- ▶ Representan en conjunto más del 63 % de la demanda mundial de papeles

Tasas:

En EEUU: Tasa de recolección en 2015: **66,8 %**

(American Forest & Paper Association, AF&PA)

En Europa: Las tasas han crecido en los últimos 20 años.

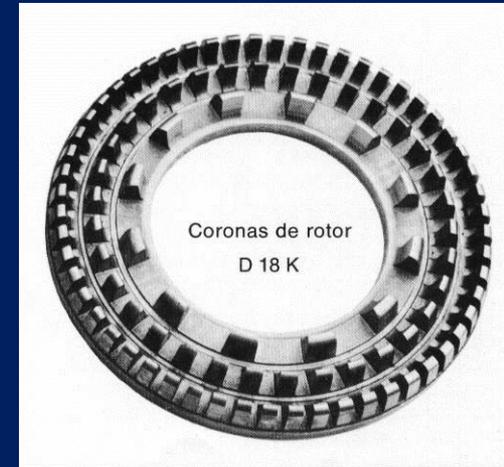
La tasa de reciclado 2015 : **71,5 %**

(European Recovered Paper Council, ERPC).

**Creciente comercio de papel recuperado hacia
afuera de Europa**

Operaciones del reciclado

- ▶ Desfibrado primario y secundario
- ▶ Depuraciones
- ▶ Refino (no aplicado para producir cartones)
- ▶ Destintado (papeles blancos)
- ▶ Dispersión térmica
- ▶ Blanqueo (papeles blancos)



Limitaciones en el reciclado

a) Contaminantes

b) Propiedades Mecánicas afectadas



Contaminación química del papel reciclado

El aumento de la tasa de reciclado puede conducir potencialmente a:

- ▶ acumulación
- ▶ dispersión no deseada

de sustancias químicas:

- No volátiles
- No son removidas por el agua de proceso.

**El destintado reduce el contenido
de algunos contaminantes**

Origen de los contaminantes críticos:

Se han identificado **10.000** compuestos presentes en el papel.

Pivnenko (2015) identificó **51 sustancias** como **potencialmente críticas**:

- Aceites minerales:
 - tintas de impresión
 - contaminación del papel reciclado.
- Ftalatos: tintas, lacas y suavizante de tissue, etc
- Fenoles: papeles térmicos y tintas de impresión
- Parabenos (ésteres de ácido p-hidroxibenzoico):
conservantes y biocidas.
- Otros grupos de químicos.
PCB y DIPN (Diisopropil naftaleno)
usados en papeles autocopiativos

Origen de los contaminantes

Gran parte de los contaminantes son introducidos en:

- ▶ Los procesos de fabricación del papel
- ▶ La producción de papeles especiales (términos o autocopiativos)
- ▶ La impresión del papel.

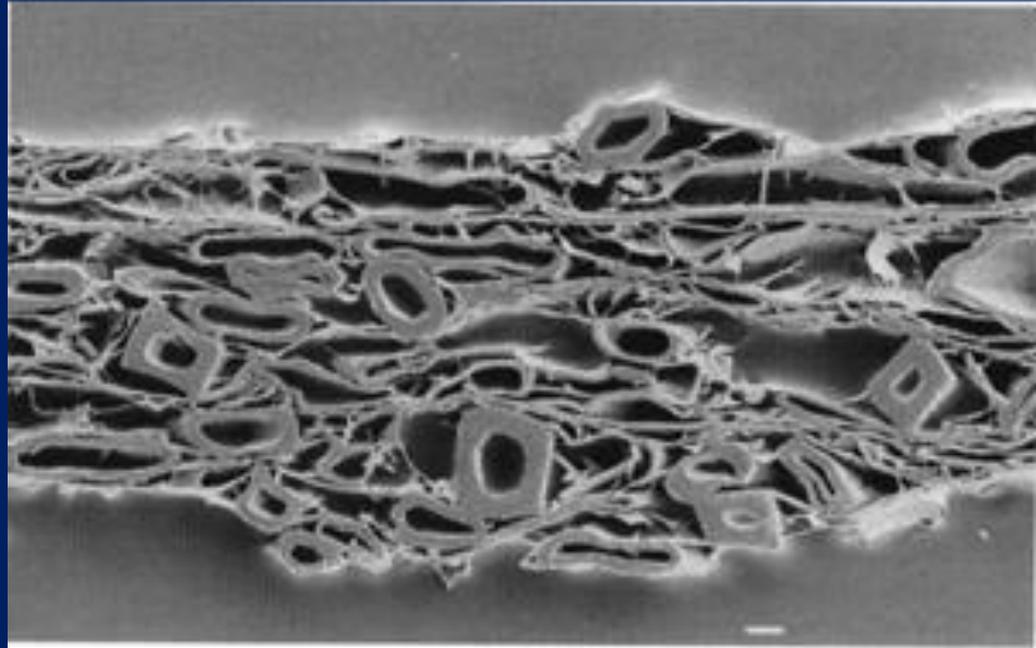
Responsabilidad de la industria papelera o de impresión

Contaminantes que limitan su uso para contacto con alimentos y por extensión a todo papel de embalaje

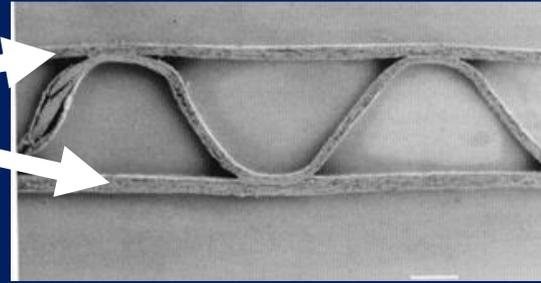
Propiedades mecánicas del papel reciclado

- ▶ Paper Onda y Papel Liner
- ▶ Cartones y cartulinas
- ▶ Papel tissue

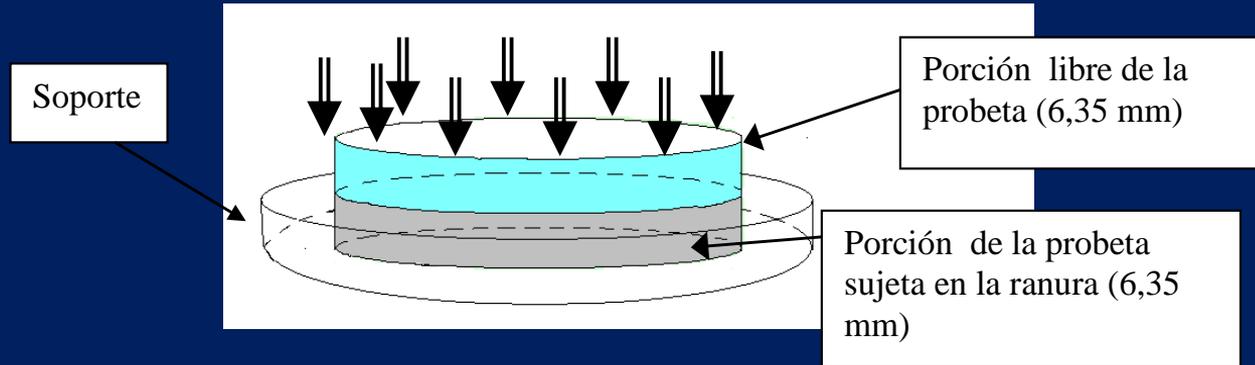
Diferentes Propiedades de interés



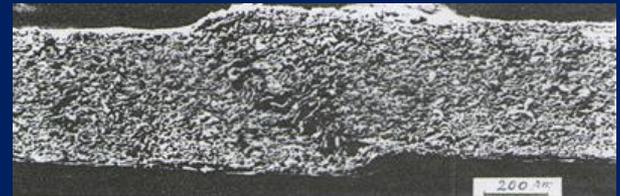
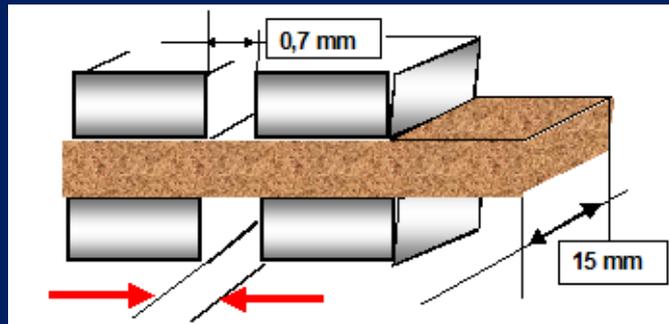
Papel Liner de corrugado



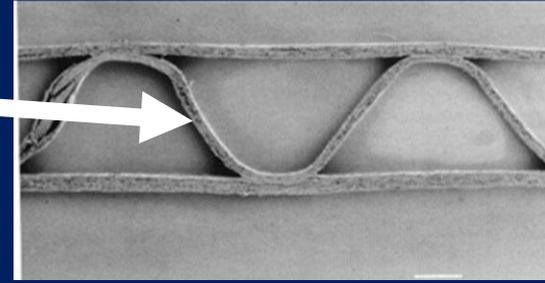
- RCT



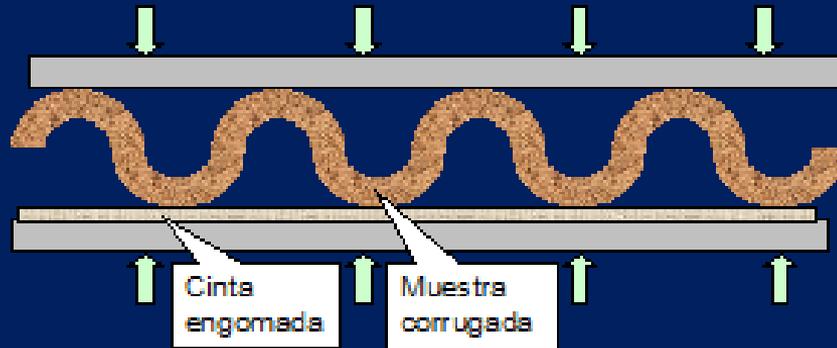
- SCT



Papel Onda de corrugado



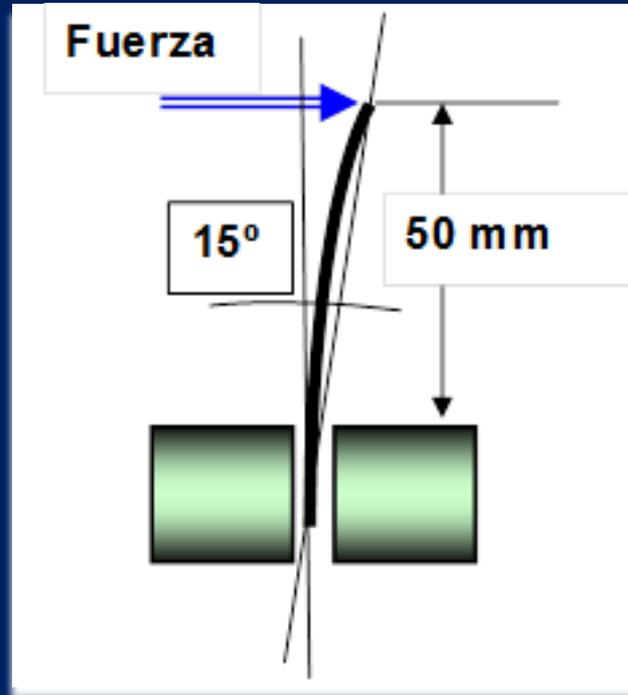
- CMT



- Corrugabilidad

Cartones y Cartulinas

- Rigidez



- Tracción Z : Resistencia a la delaminación

Papel Tissue

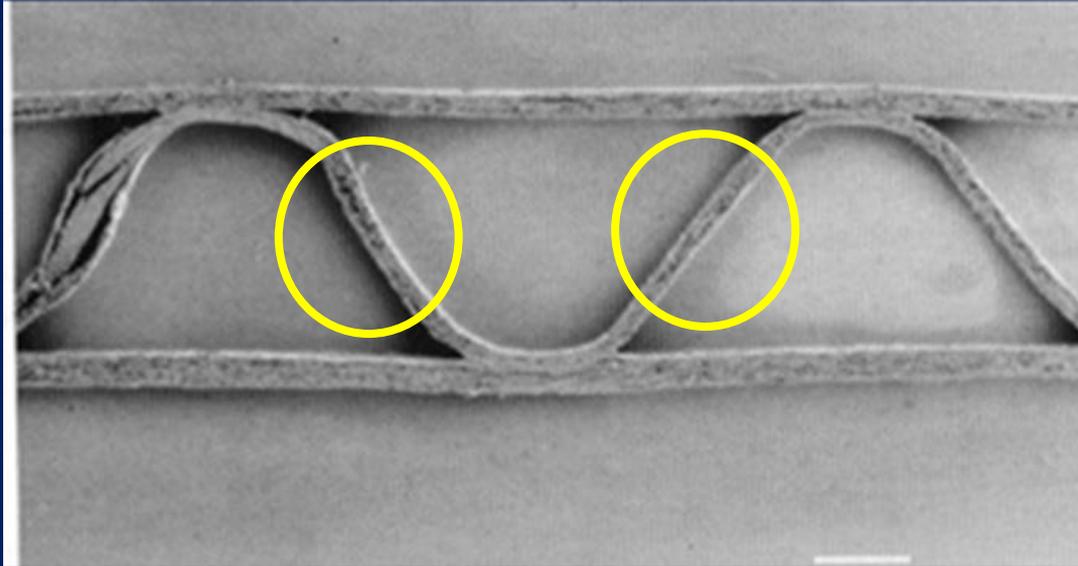
- Resistencia a la Tracción
- Suavidad (respuesta al crepado)

Propiedades particulares que deben analizarse separadamente:

- Resistencia a la Tracción
- Resistencia a la Compresión
- Rigidez
- Resistencia a la delaminación

La resistencia de enlace es importante en todas

Resistencia a la delaminación:

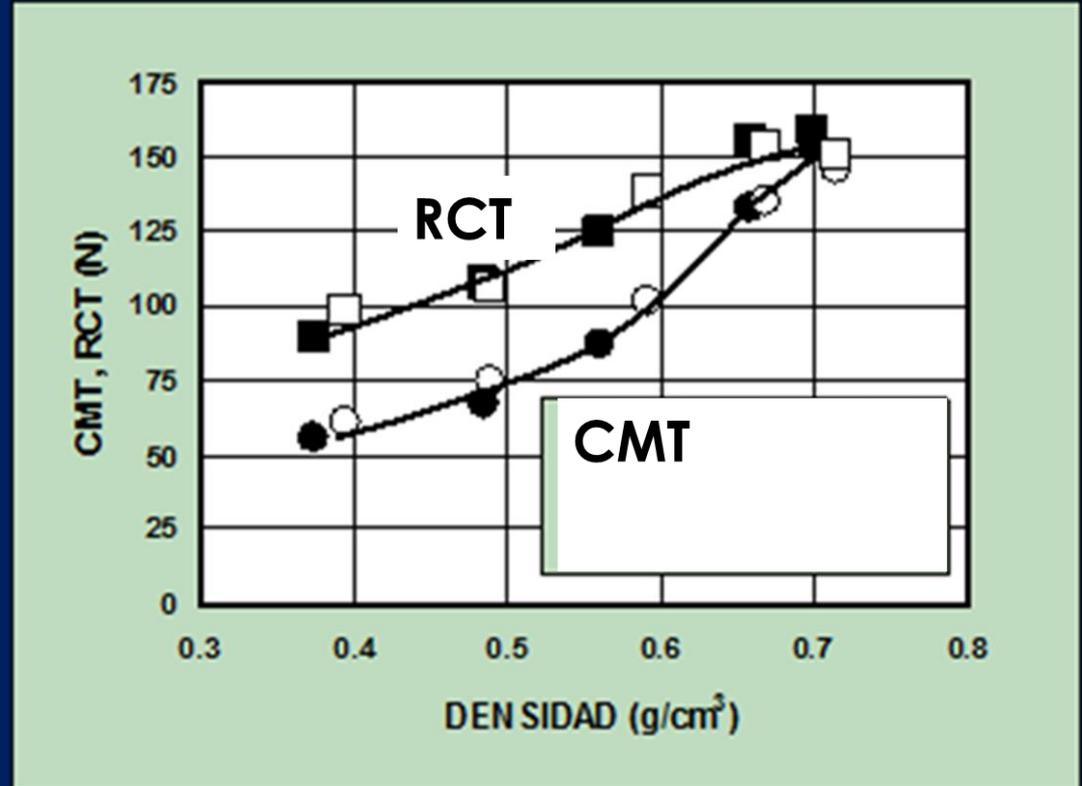


En papeles de bajo o media resistencia, la onda falla por delaminación

La delaminación se inicia en el corrugado

Efecto de densificación por aumento de la presión de prensado

Aumento del contacto entre fibras



Referencias disponibles en la pag. web de la RIADICYP (<http://www.riadicyp.org/index.php/libros>):

- Capítulo VI. “Propiedades del Papel” en Libro “Panorama de la Industria de Celulosa y Papel en Iberoamérica 2008”.
- Libro: “Reciclado Celulósico”. Red Iberoamerica de Revalorización del Reciclado Celulósica”, 2012.

Causas de la limitación en la propiedades

- ▶ La inevitable mezcla de fibras diferentes que lleva a:

Pérdida de propiedades específicas de pulpas vírgenes

La calidad del papel a reciclar es clave

Una ayuda: Calidad del recorte:
Norma IRAM 3130 del 30/4/2015.

Especifica la calidad y define contenidos máximos de:

- Material Inservible
- Material extraño
- Material inaceptable



Causas de la limitación en la propiedades

En los procesos de reciclado existe además:

- ▶ Acumulación de fibras cortadas y finos
- ▶ Acumulación de cargas
- ▶ Acumulación de materiales extraños:
 - Aceites,
 - Almidón seco,
 - Resina/alúmina, encolantes.
 - Pigmentos de tintas,
 - etc.

Causas de la limitación en la propiedades

Efectos del secado:

- ▶ A) La “cornificación”, es un proceso característico de las pulpas químicas.

Asociación interna entre las capas de la fibra: Rigidización de la pared fibrosa.

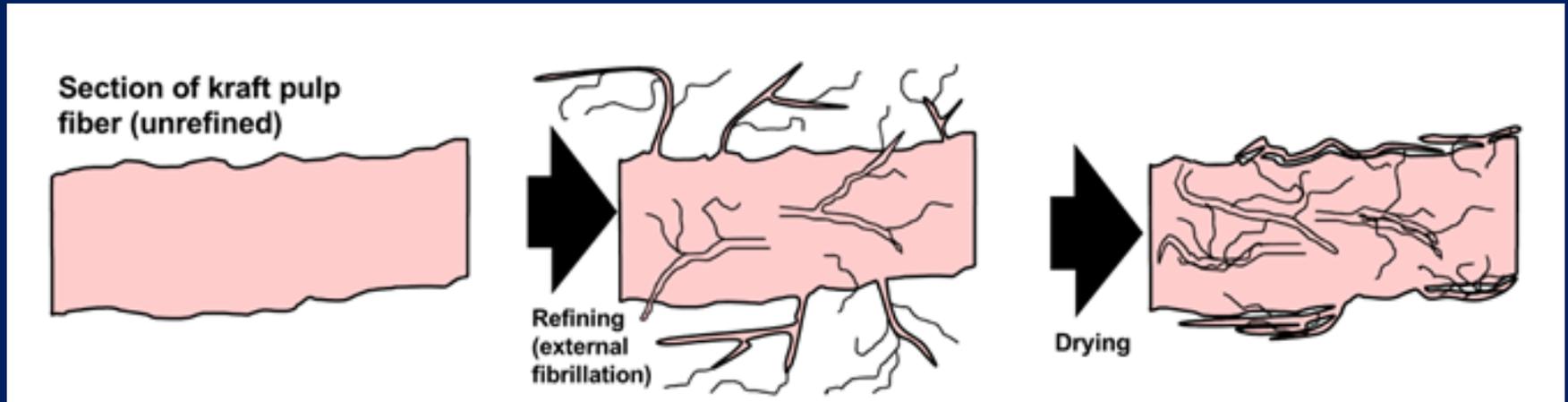
- * Inadecuada respuesta al refinado

- * Menor conformabilidad para formar el papel

- ▶ B) Colapso de las fibras: aumenta la flexibilidad
- ▶ C) Migración de químicos hidrofóbicos hacia la superficie.

Causas de la limitación de propiedades

- ▶ D) Inactivación de la superficie.
 - Las microfibrilas se adhieren sobre las fibras

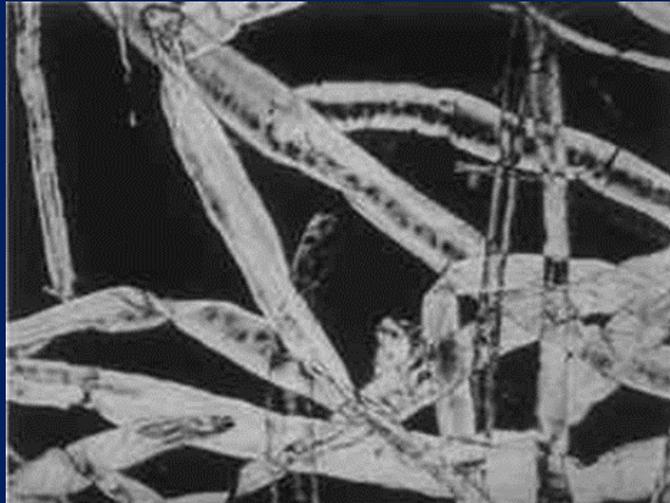
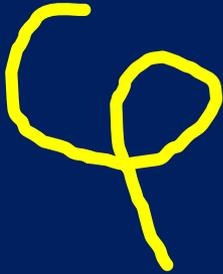


- Pérdida de hemicelulosas en la superficie

Causas de la limitación en la propiedades

- ▶ E) Reducción de la longitud de fibra efectiva

Retorcimientos - Quiebres - Curvado



Causas de pérdida de propiedades

Propiedad física	Efecto	Referencias	Causas
- WRV (hidratación)	↓	Nazhad (1994) Jayme (1944) Lundberg y col. (1978)	Enlace entre microfibrillas
- Flexibilidad de fibra según el método de Kerekes	↑	Alanko(1993)	Retorcimientos y quiebres
- Modulo elástico (tenacidad)	↑	Scallan y Tigerston (1992)	Enlace entre microfibrillas.
- Longitud de Fibra	-	Akerman (2000 p.364)	-
- Longitud de Fibra efectiva según la clasificación en húmedo	↓	Horn (1975)	Retorcimientos y quiebres

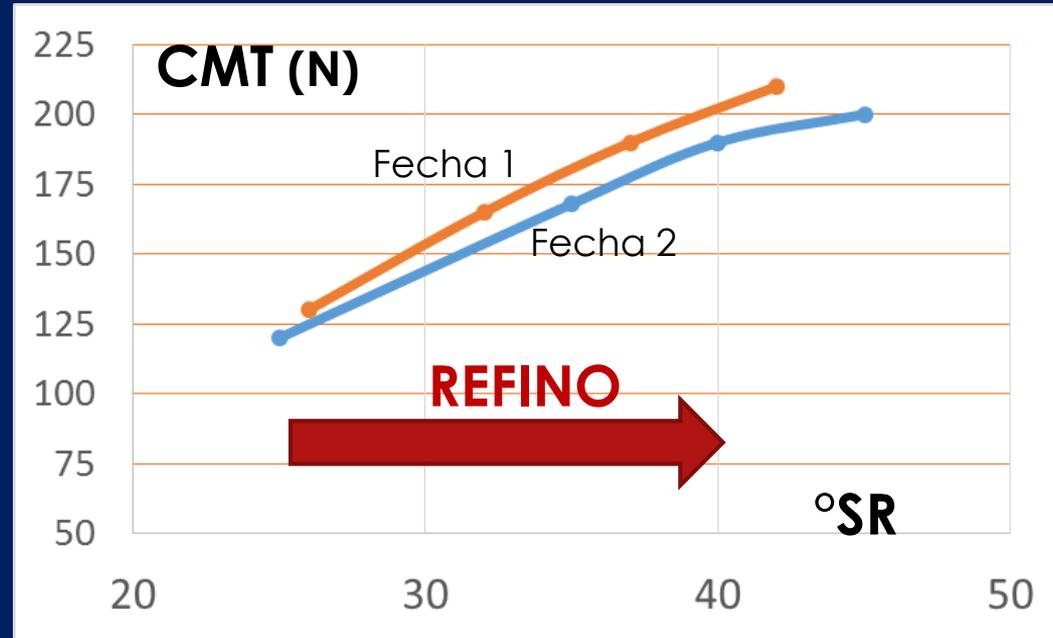
Causas de pérdida de propiedades

Propiedad Física	Efecto	Referencias	Causa
- Longitud de Fibra efectiva	↓	Page y col. (1985)	Microcompresiones
	↓	Fors (2000) Page y col. (1985)	Retorcimientos y quiebres
- Espesor de pared y área transversal	↓	Jan y col (1995)	Enlace entre microfibrillas
- Fibrilación Externa	↓	Akerman (2000)	Enlace entre microfibrillas y en la superficie
- Resistencia específica de enlace	↓	Gurnagul y Page (2001)	
- Resistencia específica de enlace	↓	Nazhad (1994)	Migración de compuestos hidrófobos a la superficie

Alternativas de mejoras

► Refino:

Refino de
dos pulpas
industriales
en el
laboratorio



- La pulpa responde deficientemente al refino:
Limitación por pérdida de drenabilidad

Alternativas de mejora de propiedades

Tratamientos químicos o enzimáticos

- ▶ Tratamientos alcalinos
- ▶ Tratamientos oxidativos
- ▶ Tratamientos enzimáticos (mejora de drenabilidad)

Limitación:

- ▶ Pérdida adicional de hemicelulosas
- ▶ Costosos y generan alta carga orgánica en los efluentes

Uso de agentes de resistencia

Agente	
Almidones catiónicos o anfóteros	PVAm
Poliaminas	etc.
CMC	

Debe ser compatibles con:

- ❑ Resto de los aditivos: Encolantes, agentes de retención, agente de control de stickies, etc.
- ❑ Demanda catiónica (cargas del sistema)

Nivel de mejora alcanzable

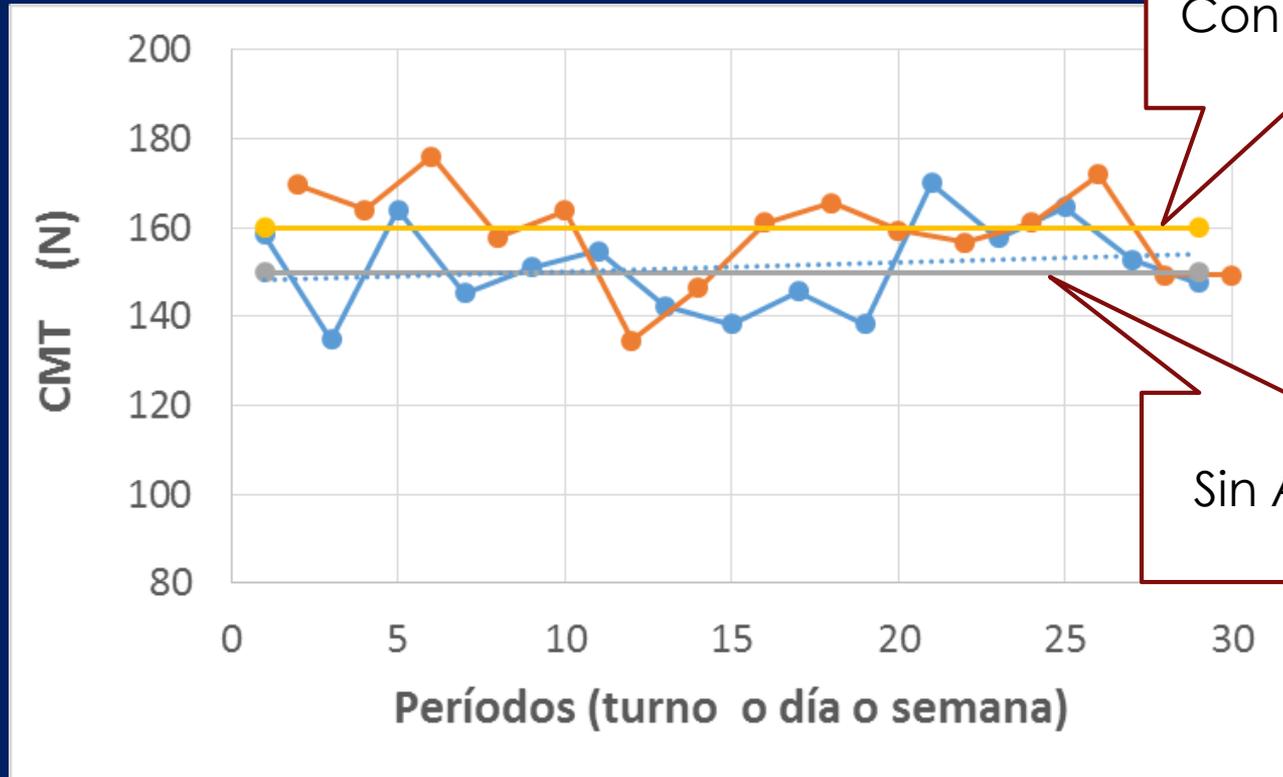
Las mejoras son acotadas:

- ▶ Límites por costos del aditivo
- ▶ Límites de retención (almidones)

- ▶ Mejoras similares o menores que la variabilidad del proceso

Detección por trabajo por períodos alternados (un turno o un día o una semana)

Detección de la mejora



Mecanismo de los agentes de resistencia

Mejora del Enlace interfibrilar:

- ▶ Efectos superficial
- ▶ Ayuda al mecanismo de disposición (entrecruzamiento) de las fibrilas externas.
- ▶ Ampliación de la zona de contacto (almidones)

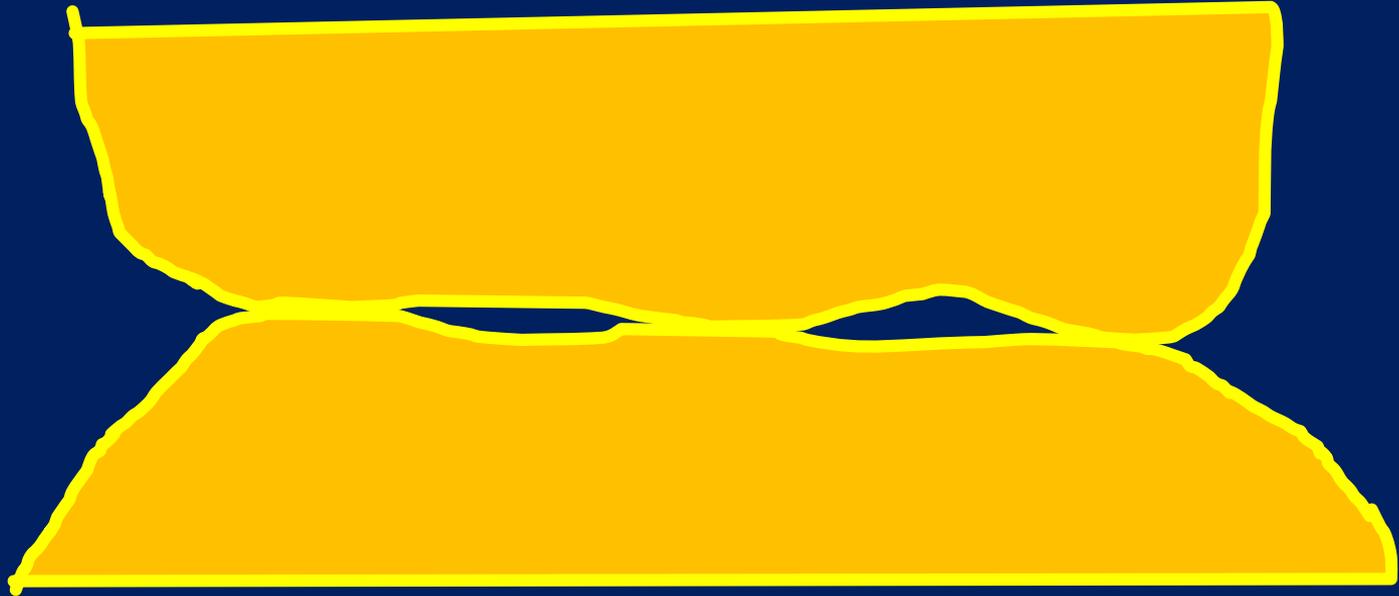
Mecanismos superadores

- Presencia de partículas adhesivas sobre las fibras.

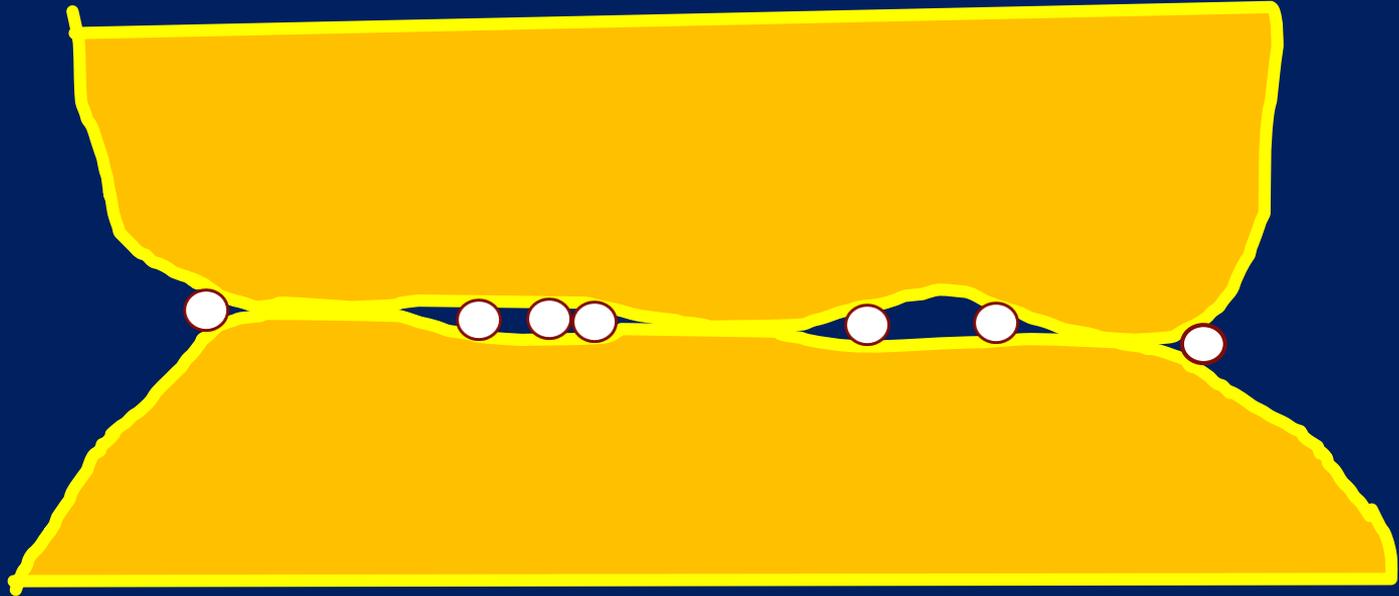
Completar el contacto interfibrilar

- Adición de nanocelulosa fibrilar:
Adición de nuevos elementos resistentes

Contacto entre fibras

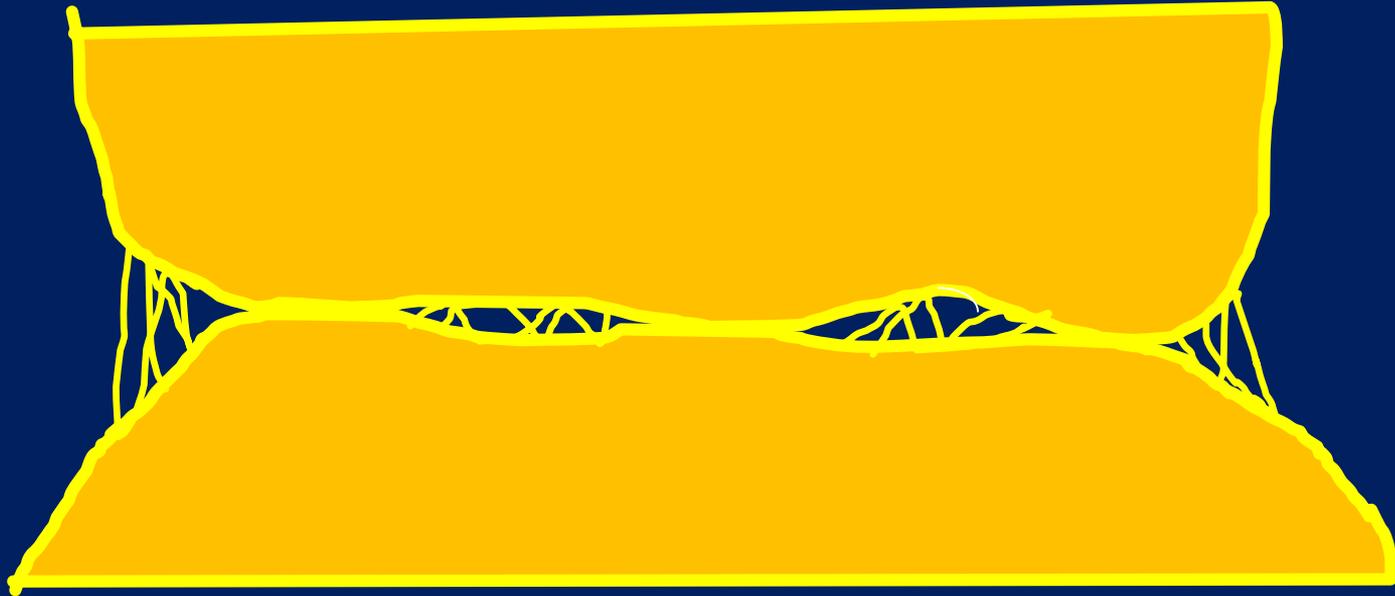


Agregado de complejos de polielectrolitos (PECs) (geles adhesivos de 100 nm)



PECs: Complejos de polielectrolitos (Hubbe 2005, Galvan, Mocchiutti, Schnell 2008 - 2016)

Agregado de nanocelulosa fibrilar

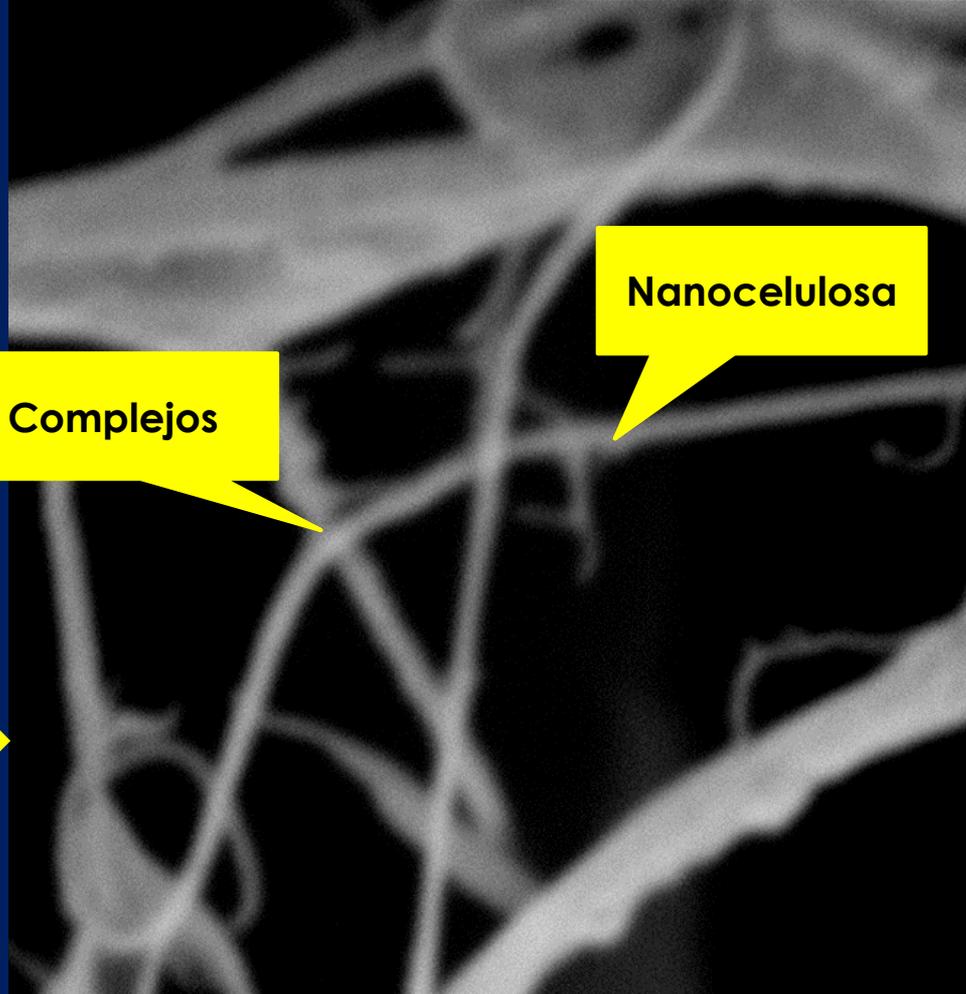


Agregado de nanocelulosa y complejos

Microscopia SEM



Complejos



A scanning electron microscope (SEM) image showing a network of interconnected, fibrous structures. The fibers are light gray against a dark background. Two yellow callout boxes with black text point to specific features: 'Complejos' points to a junction where fibers meet, and 'Nanocelulosa' points to a single fiber. A scale bar at the bottom left shows 800 nm. Technical data at the bottom right includes 110000x magnification, 10kV voltage, and a date/time stamp of SEP 05 2016 18:46.

Nanocelulosa

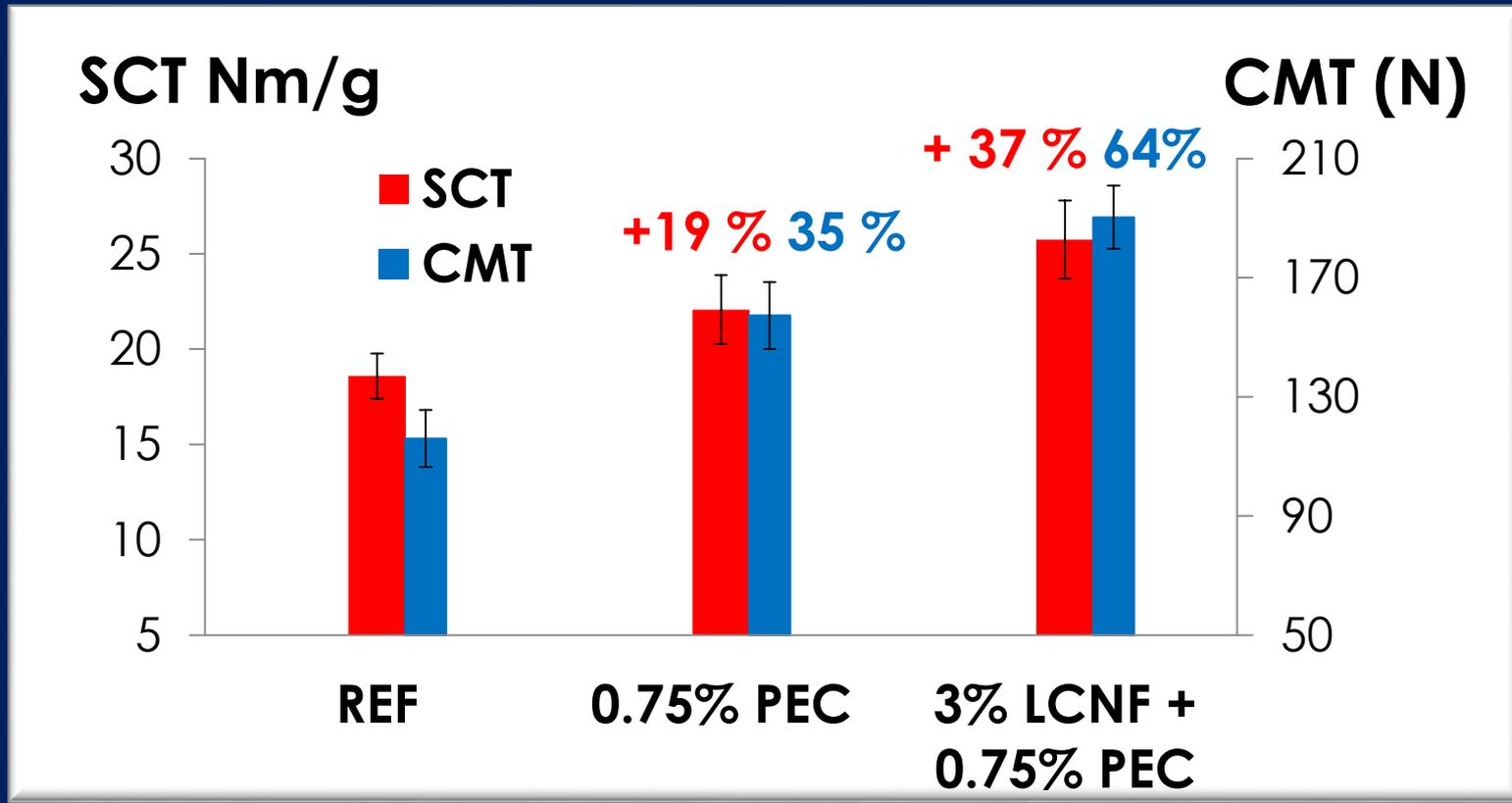
800 nm

110000x
2.50 μ m

10kV -Image
CRH

SEP 05 2016 18:46
Lab caract nanoscop

Mejora por adición de complejos (PECs) y nanocelulosa



Aspectos a destacar

- ▶ Aumento de las tasas de reciclado:

Embalaje

Cartones y cartulinas

Tissue

Son papeles de crecimiento mundial (3%) con alta participación del reciclado.

- ▶ Potencial contaminación química: originados en la industria papelera (producción de papel, papeles especiales, impresión)
- ▶ Resistencia mecánica a mejorar: Rol muy importante de la resistencia de enlace.
 - Tratamientos químicos: baja o nula aplicabilidad.
 - Refino y agentes de resistencia: efectos acotados.
 - Alternativas superadoras: en implementación (nanocelulosa).

Referencias

- ▶ Hubbe, M. A. (2005b). "Dry-strength development by polyelectrolyte complex deposition onto non-bonding glass fibers," *J. Pulp Paper S.ci.* 31 (4), 159-166.
- ▶ Hubbe et al. (2007). "How fibers change in use, recycling," *BioResources* 2(4), 739-788.
- ▶ Zanuttini M. Capítulo VI. "Propiedades del Papel" en Libro "Panorama de la Industria de Celulosa y Papel en Iberoamérica 2008".
- ▶ Zanuttini M. : "Reciclado Celulósico". Red Iberoamerica de Revalorización del Reciclado Celulósico", 2012.
- ▶ Mocchiutti P, María V. Galván, María S. Peresin, Carla N. Schnell, Miguel A. Zanuttini (2015). Complexes of xylan and synthetic polyelectrolytes. Characterization and adsorption onto high quality unbleached fibres.. *Carbohydrate Polymers* 116 ,131–139.
- ▶ Galván M Verónica, María Soledad Peresin, Paulina Mocchiutti, Niko Granqvist, Miguel Ángel Zanuttini, Tekla Tammelin (2015). Effects of charge ratios of xylan-poly(allylamine hydrochloride) complexes on their adsorption onto different surfaces. *Cellulose* 22(5), 2955-2970.

▶ Gracias por su atención

▶ Gracias a AFCP