

Reciclado celulósico

RED IBEROAMERICANA PARA LA REVALORIZACIÓN
DEL RECICLADO CELULÓSICO

MIGUEL ÁNGEL ZANUTTINI (Editor)



Reciclado celulósico

Red Iberoamericana para la Revalorización
del Reciclado Celulósico

Miguel Ángel Zanuttini (Editor)



Zanuttini, Miguel

Reciclado celulósico. - 1a ed. - Santa Fe : el autor, 2012.
303 p. : il. ; 0x0 cm.

ISBN 978-987-33-3070-4

1. Industria Papelera. I. Título
CDD 338.4

Fecha de catalogación: 17/12/2012

Red Iberoamericana para la Revalorización
del Reciclado Celulósico

Página web: www.fiq.unl.edu.ar/riarrec/

Reciclado celulósico. 2012

Editor: Miguel Ángel Zanuttini.

Diseño: Francisco A. Sánchez

Armado: Francisco A. Sánchez / Javier B. Jiménez.

Corrección de estilo: Julia Renaut

Hecho el depósito de la ley 11723.

ISBN: 978-987-33-3070-4

Todos los derechos reservados para la primera edición.

ÍNDICE

Prefacio.....	7
Aspectos generales	9
Proceso de desintegración o pulpeado.....	33
Destintado	73
Cornificación y reciclado.....	119
Química del papel.....	147
Biotecnología en el reciclado de papel	193
Controle da qualidade de papéis com fibras recicladas	229
Gestión ambiental en la fabricación de papel reciclado.....	263

PREFACIO

La industria del reciclado celulósico tiene actualmente una vigencia que, se estima, se acentuará en los próximos años. La inversión y los recursos necesarios para producir papel a partir de material recuperado son sensiblemente menores a los necesarios cuando se recurre a los recursos vegetales. Por otra parte, sus emisiones ambientales son similares a la correspondiente a la fabricación de papel en base a fibra virgen. El uso de fibras recicladas en reemplazo de éstas surgió especialmente para la producción de papel de embalaje y cartones y este sigue siendo el principal producto reciclado. El desarrollo de nuevas tecnologías en el área de destintado, separación de las impurezas, fraccionamiento, blanqueo y fabricación del papel incentivó a las industrias papeleras a aumentar el consumo de papel recuperado para estas y para otras calidades de papel. Otro factor importante para el crecimiento de esta industria ha sido que, en numerosos países, legislaciones o programas regionales y municipales incentivan o imponen uso de material reciclado como materia prima para la producción de papel. Debido al alto nivel de reuso, el crecimiento de las tasas de reciclado está encontrando limitaciones.

En este libro se analizan tendencias mundiales del reciclado celulósico, demandas de energía y emisiones ambientales en comparación a la industria basada en fibra virgen. Se discute el detrimento de calidad de la fibra

usada. Se describen las operaciones básicas de repulpado, depuración y destintado. Se analiza la química de la máquina papelera. Se analizan las aplicaciones actuales y potenciales de la biotecnología en los procesos de reciclado. Se discuten aspectos del control de calidad de los papeles que incluyen fibra reciclada haciendo referencia a la problemática del papel reciclado en contacto con alimentos. Se analizan finalmente aspectos de la gestión ambiental del reciclado celulósico.

Este libro ha sido posible por la motivación recibida y el apoyo económico otorgado en el período 2008-2011 por CYTED (Programa Iberoamericano de Ciencia y Tecnología para el Desarrollo) a la red RIARREC (Red Iberoamericana de Revalorización del Reciclado Celulósico). Se agradece especialmente al Prof. Fernando Aldana, Secretario General y al Prof. Dr. Roberto C. Villas-Bôas, Gestor AREA 3 del Programa CYTED.

ASPECTOS GENERALES

MIGUEL A. ZANUTTINI

Instituto de Tecnología Celulósica, FIQ,
Universidad Nacional del Litoral, Argentina.

INTRODUCCIÓN

El impacto del reciclado de los papeles de desperdicio en la producción industrial del papel resulta ampliamente significativo desde el punto de vista ambiental y socio-económico. La reutilización masiva de papeles y cartones implica, no solo la preservación de recursos forestales, si no que además representa una disminución en el volumen de desechos sólidos urbanos o una reducción de la necesidad de su incineración.

Varias son las ventajas del reciclado celulósico. La inversión global y los recursos necesarios para producir papel a partir de recortes son sensiblemente menores a la necesaria para producir papel a partir de recursos vegetales. El proceso es más simple ya que es principalmente mecánico, sin requerimiento de etapas con presión, sin temperatura e implica un bajo consumo de productos químicos. Por otra parte, sus emisiones ambientales de dióxido de carbono, óxidos de azufre, óxido de nitrógeno y partículas son similares a las emisiones de una planta de papel en base a fibra virgen y muy inferiores a las emitidas por una planta kraft (IPPC 2001).

El uso de fibras recicladas en reemplazo a las fibras vírgenes surgió en la segunda mitad del siglo XX, especialmente para la producción de papel de embalaje y cartones (Göttsching 2000). A partir de 1970 se comenzó a utilizar el papel recuperado para papeles gráficos e higiénicos que requieren un proceso de destintado. El desarrollo de nuevas tecnologías en el área

de destintado, separación de las impurezas, fraccionamiento, blanqueo y fabricación del papel incentivó a las industrias papeleras a aumentar el consumo de papel recuperado (Diesen, 1998). Otro factor importante ha sido que, en numerosos países, legislaciones o programas regionales y municipales incentivan o imponen uso de material reciclado como materia prima para la producción de papel (Göttsching y col., 2000).

Se estima que el consumo total de fibra para la industria del papel crecerá significativamente a nivel mundial en los próximos años. Como se muestra en la **Figura 1**, la demanda mundial actual de fibras para papel es de 420 millones de toneladas y crecerá a 480 millones de toneladas en el 2020. Se estima que la demanda de pulpas vírgenes crecerá solamente para el caso de las pulpas kraft blanqueadas. El 61% del crecimiento total corresponderá a las fibras recicladas.

En la actualidad, el crecimiento está impulsado por el aumento de la demanda de papeles sanitarios, papeles para cartón corrugado y cartones.

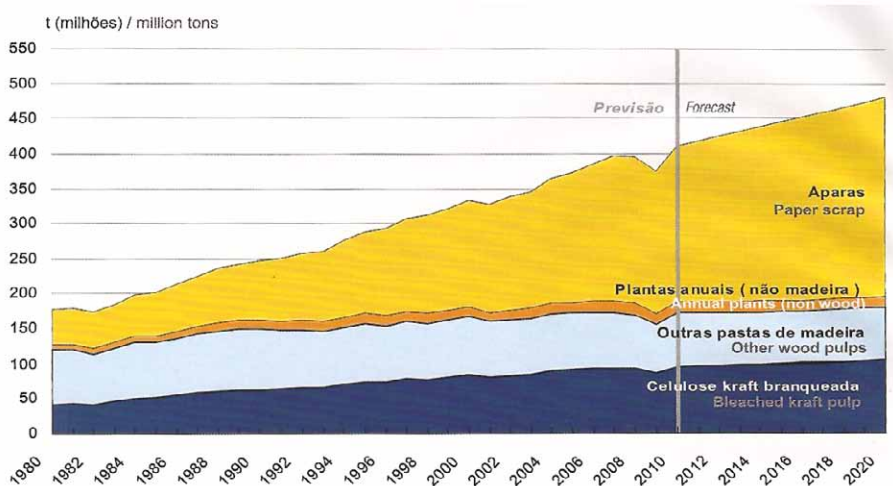


Figura 1: Demanda mundial de pulpas desde 1980 hasta 2011 y pronóstico hacia el 2020 en millones de toneladas (Farinha e Silva, Poyri 2011). Referencias: Fibras recicladas, Pulpas de plantas anuales, Otras pastas de madera, Celulosa kraft blanqueada.

En el año 2010, como lo muestra la **Figura 2**, estos papeles han tenido un crecimiento de alrededor del 3% y representan en conjunto más del 63% de la demanda mundial. En estos tres tipos de papeles, la participación de las fibras recicladas es muy alta.

Por su parte, los papeles de impresión presentarán índices menores de crecimiento que podemos asignar en parte a los avances tecnológicos que conducen a un creciente soporte de información en forma digital. Esto explica la reducción en el consumo de papel de diario y papeles con contenido de pulpa mecánica (UWC y CWC).

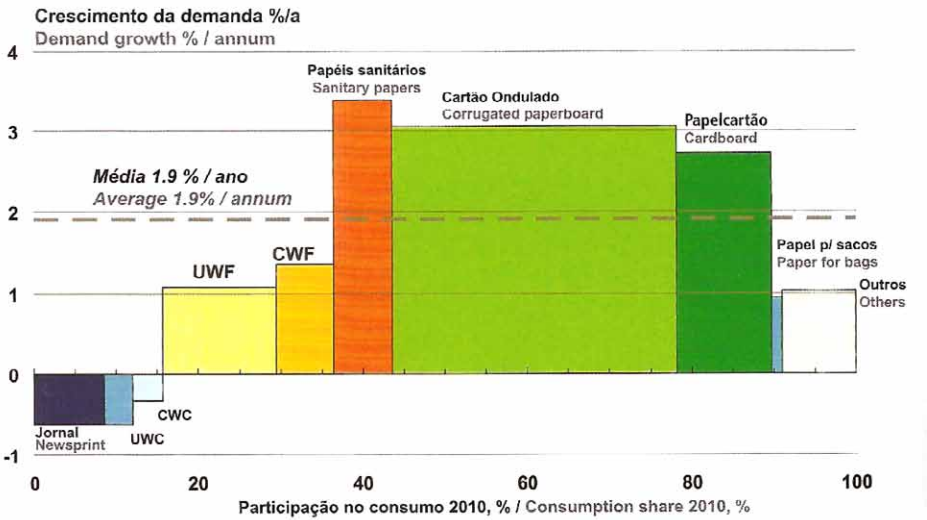


Figura 2: Crecimiento de la demanda y participación en el consumo mundial de papeles en el año 2010 (Farinha e Silva, Poyri 2011). Referencias: Papeles de Impresión y Escritura. UWC: No recubiertos conteniendo pulpa mecánica, CWC: Recubiertos conteniendo pulpa mecánica, UWF: No recubiertos libres de pulpa mecánica, CWF: Recubiertos libres de pulpa mecánica, Papeles Sanitarios, Papeles para cartón corrugado, Cartones, Papel bolsero, Otros.

TASAS DE RECICLADO

El nivel de reciclado de un país o región se mide con las tasas de reciclado siguientes.

- Tasa de utilización

$$\frac{\text{Cantidad anual de papel y cartón utilizado como materia prima}}{\text{Cantidad anual de papel y cartón producido}} * (100)$$

- Tasa de recolección

$$\frac{\text{Cantidad anual de papel y cartón recolectado}}{\text{Consumo aparente de papel y cartón}} * (100)$$

- Tasa de reciclado

$$\frac{\text{Cantidad anual de papel y cartón recuperado utilizado}}{\text{Consumo anual de papel y cartón}} * (100)$$

La **Figura 3** muestra las tasas de reciclado en distintas regiones del mundo. En Latinoamérica esta tasa es de 40%, valor menor a la tasa mundial según datos de 2010.

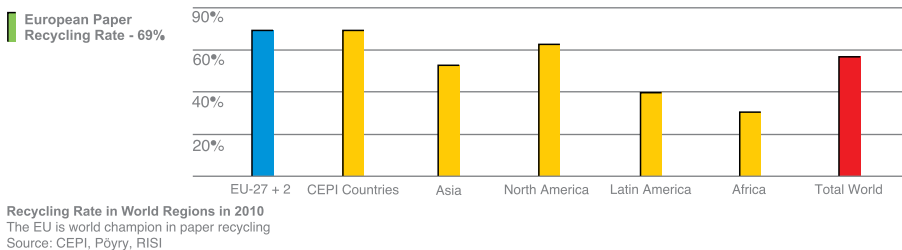


Figura 3: Tasas de reciclado en distintas regiones y en el mundo. Referencias: EU-27 + 2 (Europeos), Países CEPI, Asia, Norte América, Latino América, África, Total Mundial (Fuente: CEPI Sustainability report 2011, pag. 33).

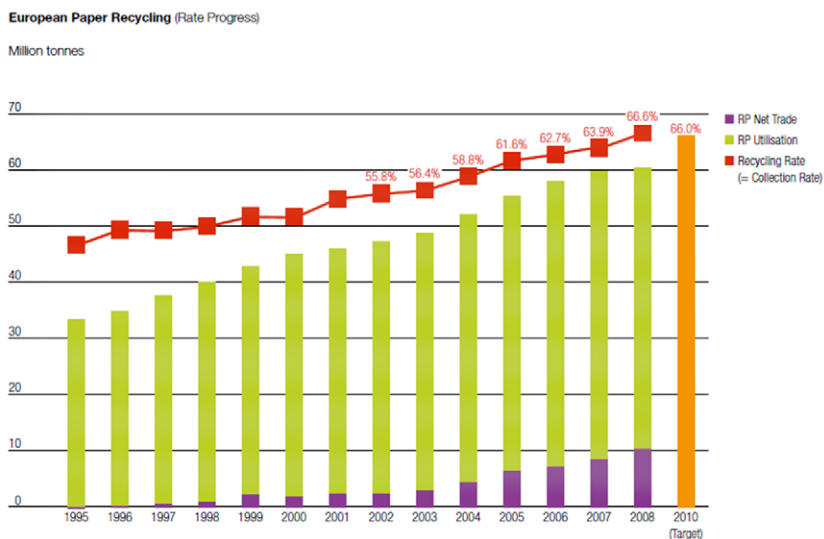


Figura 4: Comercio y utilización de papel reciclado en miles de toneladas y tasa de reciclado en Europa (Fuente: CEPI Sustainability Report 2009).

La **Figura 4** muestra que en Europa tanto la tasa de recolección como la tasa de utilización han crecido entre 1995 y 2010. La tasa de recolección es mayor debido al creciente comercio de papel recuperado hacia afuera de Europa.

CARACTERÍSTICAS DEL RECICLADO PAPELERO

Operaciones del Proceso

Las plantas de reciclado son, en su gran mayoría, integradas con una fábrica de papel. El proceso consiste en desfibrar el papel o cartón en agua, separar contaminantes, acondicionar las fibras obtenidas por refinado y luego reagruparlas formando un nuevo papel o cartón.

El desfibrado de papel recuperado (repulpado) se efectúa en el “púlper” en proceso continuo o discontinuo. Ambas formas pueden seleccionarse para trabajar a alta, media o baja consistencia presentando diferentes ventajas e inconvenientes. La desintegración se completa en una etapa secundaria generalmente por medio de despastilladores. Las operaciones de desintegración deben evitar en lo posible la reducción del tamaño (fraccionamiento) de los contaminantes que hace más difícil la posterior separación.

Luego del desfibrado, los sistemas de procesamiento se diferencian de acuerdo con el grado de papel a ser producido y el tipo de empaste usado. Se los puede dividir en dos categorías principales:

- a. Los procedimientos que aplican exclusivamente depuración mecánica, sin destintado. Empleados principalmente para la fabricación de productos como testliner, onda para cartón corrugado, cartón y cartulina.
- b. Los procesos que además de etapas mecánicas de depuración incluyen etapas químicas como el destintado que puede estar seguido de una etapa de blanqueo. Ejemplos de estos son la producción papel periódico, sanitarios y absorbentes (tissue), papel de impresión y copiado, papel de revista supercalandrados (SC) y los recubiertos livianos (LWC) y algunos grados de cartulinas o de pulpa destintada (DIF) de mercado.

La tarea de limpieza, o sea, de separación de contaminantes se hace por etapas de tamizado y/o depuración ciclónica.

Al igual que la etapa de desfibrado, la depuración debe realizarse de modo de no reducir el tamaño de los contaminantes para no dificultar su separación. Esto es válido no solo para las partículas sólidas contaminantes sino también para los agregados de tinta (dirt specks) y los materiales pegajosos (“stickies”) que tienen que mantenerse en un rango de dimensión lo suficientemente grande. Además, se debe evitar la fragmentación excesiva de la tinta porque, de lo contrario, en la etapa de flotación se reduciría la probabilidad de eliminación de ésta y aumentaría su redeposición en las fibras.

Después de la depuración, se hace necesaria muchas veces una etapa de dispersión en caliente a alta consistencia para reducir el tamaño de las partículas de los contaminantes termofusibles. Esto evita dificultades de proceso debido a materiales pegajosos y además evita aparición de manchas e impurezas en el papel final detectables por el ojo humano. En las plantas de producción de pasta destintada (DIP) esta etapa es aplicada después del destintado para dispersar las partículas de tinta remanentes y, además, es aprovechado para el mezclado de los químicos de blanqueo.

La necesidad de desarrollo de propiedades por medio del refino depende del papel a producir. Procesos para papeles tipo onda de corrugado y papel liner requieren de la aplicación de refino mientras que para calidades como cartones y papeles blancos el refino no es necesario o no es conveniente.

Los Capítulos 2 y 3 de este libro describen las operaciones de pulpeado y destintado respectivamente.

Demanda total de energía en los procesos de reciclado

En las fábricas de papel y cartón la energía suele ser el principal factor en costos de operación (IPPC 2001 pág. 241). Se requieren cantidades sustanciales de vapor para el calentamiento de agua, pasta, químicos y aire hasta la temperatura necesaria para el proceso y, sobre todo, para el secado del papel. Además, se requieren cantidades considerables de electricidad para la conducción de la maquinaria, bombeo, vacío, ventilación y tratamiento de aguas residuales.

Fábricas de reciclado energéticamente eficientes consumen calor y fuerza motriz según se muestra en la **Tabla 1**. Aquí, para el requerimiento de energía eléctrica, puede diferenciarse nuevamente entre las plantas que incluyen o no la etapa de destintado.

Tabla 1: Requerimientos de energía correspondientes a las Mejores Técnicas Disponibles (MTD).*

Fabricación basada en reciclado. Integradas: Reciclado y fabricación	Calor (GJ/t)	Fuerza motriz (MWh/t)
Papel sin destintado (por ejemplo, testliner, onda, etc)	6 – 6,5	0,7 - 0,8
Papel tissue con destintado en fábricas integradas	7 - 12	1,2 – 1,4
Fábricas integradas de papel de diario o de impresión y escritura con planta de destintado	4 – 6,6	1 – 1,5
Fábricas basadas en fibra virgen (pulpa de mercado)		
Papel tissue	5,5 - 7,5	0,6 – 1,1
Papel fino no recubierto	7 – 7,5	0,6 – 0,7

*Según IPPC 2001 (pág. XI y pág XIII).

En estos números se consideran sólo equipos principales. Es decir, bombas y agitadores no se incluyen los cuales puede significar entre un 20 y un 30% adicional. Consumos periféricos como suministro de agua y manejo de barros en los efluentes tampoco están incluidos.

El hecho de que la demanda térmica así como también gran parte de los requerimientos de fuerza motriz corresponden principalmente a la máquina papelera, hace que el requerimiento en plantas de papel reciclado sea solo algo mayor al correspondiente a las plantas basadas en pulpas de mercado según puede compararse de datos informadas en el IPPC (2001).

Demanda de energía en las diferentes etapas

Existe diversidad de esquemas de producción pero en líneas generales la **Tabla 2** muestra los consumos de las etapas principales en plantas de preparación de pasta de fibra reciclada para la producción de test liner o papel onda. Se agrupan las cuatro principales demandas que son desfibrado, depuración, dispersión y refino, considerando para esta última etapa un incremento de 4°SR.

Tabla 2: Demandas específicas de energía en las operaciones de proceso de producción de papel onda y papel testliner.*

Etapas	Demanda de energía	Principales demandas
	(kWh/tonelada de producción)	
Desfibrado	10 – 20	30 - 80
Desfibrado secundario (Despastillado)	20 – 60	
Depuración por zarandas	5 – 20	34 - 88
Recuperación de fibras en la depuración	20 – 40	
Depuración ciclónica	4 - 8	
Fraccionamiento	5 - 20	
Dispersión	30 – 80	30 - 80
Refino a baja consistencia (5 – 25 kWh/ton) por unidad de °SR). Suponiendo 4 °SR	20 - 100	20 - 100

*Fuente: Tabla 5.25, IPPC, 2001, pág. 276.

Otros procesos de preparación de pasta como los casos de pulpa blanca con etapa de destintado requieren en general menos energía en desfibrado, depuración y refino pero el consumo total resulta mayor como se mostró en la Tabla 1 por la demanda de la operación de destintado (y blanqueo).

Emisiones líquidas

Las directivas IPPC de la comunidad europea especifican las emisiones en los efluentes líquidos según tres tipos de plantas integradas de reciclado y fabricación de papel correspondientes a la mejor técnica disponible (Tabla 3). Las emisiones líquidas de los procesos muestran claramente un mayor nivel de carga orgánica no degradable y carga de inorgánicos cuando el proceso incluye una etapa de destintado. Esto se refleja en la mayor demanda química de oxígeno (DQO) existente.

Tabla 3: Niveles medios anuales de emisiones en los efluentes líquidos biológicamente tratados correspondientes a las MTD en plantas de procesamiento de fibra reciclada (> 50% de fibra reciclada) integradas con las fábricas de papel (Extraída de la tabla 5.32 IPPC 2001).

	Caudal m ³ /t	DQO kg/t	DBO kg/t	SST kg/t
Plantas Integradas sin destintado: Papeles onda, testliner, top liner blanco, cartulinas, etc.	<7	0,5 – 1,5	< 0,05 – 0,15	0,05 – 0,15
Plantas Integradas con destintado: Papel periódico, papeles de impresión y escritura, etc.	8 – 15	2 - 4	< 0,05 – 0,2	0,1 – 0,3
Plantas de tissue basadas en fibras recicladas	8 – 25	2 -4	< 0,05 – 0,5	0,1 – 0,4

Ref.: DQO: Demanda Química de Oxígeno, DBO: Demanda biológica de oxígeno, SST: Sólidos en suspensión totales.

Los aspectos medioambientales se tratan en el Capítulo 8 de este libro.

LIMITACIONES DE LA UTILIZACIÓN DE PAPEL RECUPERADO EN LA INDUSTRIA PAPELERA

La disponibilidad y calidad del papel recuperado están limitadas. En primer lugar, las fibras pueden estar contaminadas por otros materiales si la recolección de residuos no se realiza por separado. En el caso de Europa por ejemplo, es de esperar que la obligación establecida en la Directiva sobre residuos de año 2008 para recoger en el 2015 el papel y otros materiales por separado en todos los Estados miembros sea observada y cumplida.

La tasa tiene ya poco margen para el crecimiento ya que al volumen recuperado se le debe sumar una proporción de material que se pierde.

El suministro de papel adecuado para el reciclaje se ve amenazado por su potencial uso para la generación de energía como biomasa o por su

incineración (CEPPI, Sustainability report 2011 pag. 34). Es evidente que la incineración debería ser el destino final de la fibra una vez que todas las posibilidades para la creación de valor a través de productos de papel se hayan agotado.

Solamente cuando se trata de residuos mezclados o sucios, las alternativas viables económicamente son la incineración con recuperación energética y el compostaje (Paneque 2008).

Una amenaza adicional para los recicladores de papel en Europa es la creciente exportación de papel recuperado a Asia (CEPPI Sustainability report 2011, pág. 34) como lo muestra la **Figura 4**. Tasas de recuperación más altas son necesarias para adaptarse a cualquier aumento de las exportaciones.

PROPIEDADES PAPELERAS DE LAS FIBRAS RECICLADAS

En la mayoría de los casos, el reciclado de papel recuperado implica inevitablemente una mezcla de diferentes tipos de fibras que lleva a la pérdida de propiedades específicas que pueden obtenerse en las pulpas vírgenes.

En los procesos de reciclado existe además:

- Acumulación de fibras cortadas y finos, producidas en las sucesivas desintegraciones y operaciones de depuración y refinado.
- Acumulación de cargas (carbonato de calcio, caolines, talcos, etc.), que aumentan el gramaje sin contribuir a la resistencia.
- Acumulación de materiales extraños (aceites, almidón seco, resina/alúmina, pigmentos de tintas, etc.) que recubren a las fibras interfiriendo con las uniones.

Debido a esto, la pulpa de reciclado generalmente presenta una reducción en drenabilidad que puede afectar a la velocidad de la máquina papelera.

Además de esto, la principal pérdida de propiedades papeleras la produce el secado que han sufrido las fibras en ciclos de uso anteriores.

Se ha indicado reiteradamente que la presencia de los extractivos lipofílicos puede afectar notoriamente al enlace interfibrilar de las fibras recicladas (Fardin y Duran 2003, Nazhad 1994 y Rance 1982). En principio el contenido de extractivos lipofílicos en pulpas kraft es bajo. Laine y Stenius (1994) determinaron, por ejemplo, por extracción con DCM, contenidos de 0,3 a 0,1% que resultaron decrecientes con el nivel de deslignificación para pulpas con número kappa desde 57 a 18. No obstante el contenido superficial es dramáticamente superior ya que, como se determinó por medio de espectroscopía de rayos X (XPS), la proporción de superficie de las fibras cubierta con estos extractivos puede llegar a ser de 20% (Laine y Stenius 1994, Fardin y Duran 2003).

La presencia de extractivos puede tener lugar durante el pulpado. Fardin y Duran (2003) han sugerido, en base a estudios por XPS, que las sales de sodio de ácidos grasos de cadena larga pueden formar, sobre el final de la digestión, micelas que se rompen al reducirse la temperatura por debajo de niveles de estabilidad.

El secado puede producir una migración de estos materiales y su deposición preferencial en la superficie de las fibras (Nazhad 1994 y Rance 1982) con consecuencias negativas en la capacidad de enlace interfibrilar.

El refino mecánico es un recurso tradicionalmente aplicado para la recuperación de sus propiedades papeleras, particularmente para pulpas no blanqueadas. No obstante, la drenabilidad de la pulpa reciclada es adicionalmente reducida por la nueva generación de finos. Si bien existen importantes variables de refino, como es la operación a alta consistencia de pulpa, el hecho es que dicha pérdida de drenabilidad limita la intensidad de refino que puede aplicarse.

Una alternativa habitualmente utilizada es el agregado de agentes de resistencia en seco como el almidón catiónico, poliacrilamidas, etc., para mejorar la resistencia específica de enlace de las fibras.

La aplicación de enzimas puede ayudar en la reducción de problemas de proceso como presencia de “stickies”, mejora de la drenabilidad, reducción de la demanda de energía de refino y mejora de las propiedades pa-

peleras. En este libro se trata, en un capítulo específico, la aplicación de la biotecnología en el proceso de reciclado papelerero.

El uso de material de reciclado para el caso de la fabricación de papeles en contacto con alimentos encuentra limitaciones. Se requiere aquí una atención especial. Las normativas establecen limitaciones en el contenido de ciertos compuestos pero, además, se prohíbe a veces el uso de papel reciclado para alimentos húmedos o grasos. Una etapa de dispersión en caliente o una etapa de blanqueo para el caso de los papeles blancos conducen a reducir la contaminación por microorganismos y aumentan su calidad para aplicaciones alimenticias. En este libro se discute la aplicación del papel reciclado en contacto con alimentos en el capítulo relativo a control de calidad.

Efectos del secado sobre la calidad de las fibras

La principal limitación del papel reciclado es que presenta menor resistencia en relación a lo que podría esperarse de esas fibras en su estado virgen nunca secadas. Dependiendo de las condiciones de formación; de secado y de cómo fue usado ese papel, sus fibras presentan una reducción de la calidad papelerera. Como consecuencia del secado, las fibras tienen menor capacidad de absorber agua y de conformarse en la formación de papel y además pierden esbeltez.

Se ha mostrado que la composición química no se altera por los ciclos de secado (Bouchard y Douerk, 1993) pero el hinchamiento de la pared se reduce según puede medirse por el valor WRV -retención de agua en pulpas determinado por centrifugación- (Nazhad 1994, Jaime 1944, Lundberg y de Ruvo 1978) lo cual es asignado a la unión durante el secado de las microfibrilas, solo parcialmente reversible al rehidratar la fibra. La flexibilidad de la fibra medida con el método de Tam Doo y Kerekes (1981) resulta mayor, pero esto es asignado a la existencia de retorcimientos y quiebres (Alanko, 2003). La unión entre las fibrilas de la pared por efecto

del secado ha sido señalada como la causa de una pérdida de elasticidad de las fibras.

Por su parte, diferentes métodos de medición de la longitud de fibra han llevado a afirmaciones aparentemente no coincidentes. Ackermann (2000) no encontró efectos sobre la longitud de fibra, mientras que, la medición de la longitud por clasificación en húmedo indicó una reducción asignada a retorcimientos y quiebres de las fibras (Horn 1975). Los retorcimientos y quiebres además de las microcompresiones han sido también señaladas como las causas de la reducción de la longitud de fibra medida por métodos ópticos instrumentales (Equipo Optest) (Page y col. 1985).

Según Fors (2000) los retorcimientos y quiebres se incrementan notoriamente afectando así la resistencia del papel cuando el secado se realiza sin restricciones. El espesor de pared y el área transversal de las fibras se reducen (Jan y col. 1995) lo cual también puede ser asignado a la unión entre microfibrillas.

Otro efecto detrimental indicado es la unión parcialmente reversible de las microfibrillas de la fibrilación externa sobre la pared reduciendo la fibrilación externa y así la resistencia de enlace (Ackermann 2000, Gurnagul y col 2001).

Por otro lado la ya mencionada migración y/o redistribución de compuestos hidrofóbicos hacia la superficie de la fibra ha sido señalada por Nazhad (1994) como causa de pérdida de resistencia específica de enlace.

La estructura de la pared de las fibras se altera en el ciclo de uso debido a que las microfibrillas, originalmente separadas en la fibra virgen, se unen en el secado. Este es un proceso característico de las pulpas de bajo rendimiento. Las fibras celulósicas provenientes de pulpados mecánicos presentan menores efectos del secado. Esto puede ser asignado a la presencia de lignina y hemicelulosas entre las microfibrillas que previenen el efecto denominado como “cornificación” (Laivins y Scallan 1993, Scallan y Tigerston 1992).

El refinado de pulpas de reciclado genera finos rápidamente y reduce la drenabilidad (Fellers y col. 1978) que como ya se mencionó puede ser limi-

tante de la velocidad de máquina en la producción industrial de papel en base a fibra reciclada.

En la **Tabla 4** se resumen los efectos del secado sobre las propiedades químicas y físicas de pulpas químicas que han sido señalados por diferentes autores. Se agregan las causas y consecuencias que se resumen a partir de estos antecedentes.

Tabla 4: Resumen de efectos del secado sobre las propiedades de pulpas químicas (Mocchiutti 2007).

Propiedad química o física	Efecto	Bibliografía	Causas	Consecuencias*
- Química global	-	Bouchard y Douek (1993)	-	-
- WRV	↓	Nazhad (1994) Jayme (1944) Lundberg y col. (1978)	Enlace entre microfibrillas	1 y 2
- Flexibilidad de fibra según el método de Tam Doo y Kerekes	↑	Alanko (1993)	Retorcimientos y quiebres	
- Módulo elástico (tenacidad)	↑	Scallan y Tigerston (1992)	Enlace entre microfibrillas.	1 y 2
- Longitud de fibra	-	Akerman (2000 p.364)	-	-
- Longitud de fibra efectiva según la clasificación en húmedo	↓	Horn (1975)	Retorcimientos y quiebres	1
- Longitud de fibra efectiva según método óptico.	↓	Page y col. (1985)	Retorcimientos y quiebres	1
			Microcompresiones	1

-Longitud de fibra efectiva secada sin restricción a la contracción	↓	Fors (2000)	Retorcimientos y quiebres	1
- Espesor de pared y área transversal	↓	Jan y col. (1995)	Enlace entre microfibrillas	
- Fibrilación externa	↓	Ackermann (2000)	Enlace entre microfibrillas y en la superficie	1
- Resistencia específica de enlace		Gurnagul y col. (2001)		
- Resistencia específica de enlace	↓	Nazhad (1994)	Migración de compuestos hidrófobos a la superficie	1
*1: menor calidad papelera; 2: menor aptitud al refino				

La temática de pérdidas de propiedades de las fibras recicladas se desarrolla en detalle en el capítulo 4: “Cornificación y reciclado” en este libro.

Potencialidad de mejora de propiedades de las fibras recicladas

Las propiedades de las fibras recicladas se pueden mejorar por la aplicación de refino y/o el agregado de agentes de resistencia, siendo el almidón el más usado. Polímeros sintéticos como poliacrilamidas catiónicas son también usados para este fin, así como poliaminas, por ejemplo, el polivinilamina (PVAm) con distinto grado de hidrólisis. Los polielectrolitos cumplen otras funciones como agentes de retención o de drenaje o como “fijativos” de material pegajoso (“stickies”). Los temas relacionados a la química de la máquina papelera son discutidos en el capítulo 5 de este libro.

No obstante, posibles mejoras sustanciales pueden obtenerse por otras alternativas que han sido ensayadas en el laboratorio pero no han sido aplicadas aún en la industria. Estas implican procesos conocidos en procesos de pulpado pero resultan extrañas en un proceso principalmente mecánico como es el reciclado.

Una alternativa reiteradamente estudiada es el tratamiento alcalino de las pulpas recicladas. Freeland y Hrutfiord (1994) mostraron claramente cómo el hidróxido de sodio mejora la resistencia a la tracción de pulpas marrones de reciclado. Se ha asignado este efecto a la recuperación del hinchamiento de las fibras recicladas (Scott y Abubark 1994, Gurnagul 1995). Sin embargo, esta alternativa no encontró aún su aplicación industrial, posiblemente debido a las complicaciones que aparecen en el proceso por la necesidad de lavado o neutralización de la pasta tratada, y por el aumento en carga de compuestos orgánicos e inorgánicos en los efluentes líquidos.

Otra alternativa analizada ha sido la deslignificación y/u oxidación de pulpas con alto contenido de lignina. Mejoras en resistencia han sido encontradas por aplicación de oxígeno en medio alcalino por de Ruvo (1986). No obstante, en ese trabajo no ha sido discriminada la contribución relativa de cada efecto, es decir, la deslignificación y el tratamiento alcalino. Se han mostrado mejoras en propiedades por medio de la deslignificación de pulpas de alto contenido de lignina por aplicación de oxígeno por Zu-Xin Chen (1998) y por aplicación de ozono sobre pulpas de papel marrón y pulpa industrial de reciclado de cajas de cartón corrugado (pulpas OCC) por Zanuttini y col. (2007). Con resultados promisorios, la aplicación de enzimas lacasa ha sido ensayada con el objetivo de mejorar las propiedades de las pulpas recicladas marrones (Mocchiutti y col. 2008, Chen y col. 2012).

En relación al refino también se han considerado alternativas. En el ámbito del laboratorio, acciones mecánicas selectivas, como por ejemplo la acción de compresión pura sobre las fibras (Formento y col. 2003) ha mostrado ser particularmente conveniente.

McKee (1971) ha mostrado que la densificación del papel por aumento de la presión de prensado en húmedo puede mejorar notoriamente las propiedades de interés en un papel de embalaje. Tecnologías modernas

de prensado logran aplicar mayores presiones, sin embargo, la presión no puede recuperar completamente la pérdida de resistencia que han sufrido las fibras por el reciclado.

GRADOS DE PAPEL RECUPERADO

La recolección de papel se realiza por:

- Una recolección doméstica y en pequeñas empresas.
- Una recolección en las operaciones industriales o de comercio, sitios de desembalaje como supermercados, oficinas, y en las plantas de conversión como imprentas o plantas de cartón corrugado.

Pueden diferenciarse entre recolección pre-consumo y post-consumo. El material pre-consumo es recuperado en plantas de conversión como refiles en las imprentas o recortes en las plantas de cartón corrugado u otra operación de conversión, o como excedente de publicaciones no vendidas. Este material resulta con bajo o nula presencia de contaminantes. El material recuperado post-consumo es aquel recuperado después que el producto ha servido al consumidor.

La nueva “Lista europea de calidades estándar de papel y cartón recuperado” 2002 diferencia en cinco grupos además de grado y subgrado. La lista es breve y se reconoce que especificaciones especiales pueden ser necesarias en las negociaciones entre compradores y vendedores (ERPA 2002).

Las fábricas de papel y cartón pueden pedir una declaración del proveedor sobre el origen del material (ERPA 2002).

La lista diferencia cinco grupos que se listan a continuación:

Grupo 1.- Calidades ordinarias

Mezclas sin clasificar, mezcla clasificada, cartón gris, cartón corrugado de supermercado, cartón corrugado mezcla (OCC), revistas devolución, mezclas de periódicos y revistas, guías telefónicas.

Grupo 2.- Calidades medias

Periódico, periódico nuevo, refiles blancos livianamente impresos, refiles blancos fuertemente impresos, papeles impresos de oficina, papel oficina clasificado, libros sin pulpa mecánica, revistas coloreadas libre de pulpa mecánica, papel autocopiativo, cartón blanco sin pulpa mecánica cubierto de polietileno (PE), otros cartones cubiertos con PE.

Grupo 3.- Calidades altas

Refiles mezcla suavemente impresos, refiles blancos, papeles de escritura de oficina, papel kraft blanqueado impreso, papel recubierto libre de pulpa mecánica y suavemente impreso, cartón multipliego blanco conteniendo pulpa mecánica, papel periódico blanco (no impreso), papel blanco basado en pulpa mecánica no impreso, papel blanco libre de pulpa mecánica no impreso, refiles blancos con hasta 60% de pulpa mecánica y refiles blancos libres de pulpa mecánica.

Grupo 4.- Calidades kraft (Calidades conteniendo una alta proporción de fibra larga kraft no blanqueada).

Refiles de corrugado nuevo, corrugado no usado, cartón corrugado usado fabricado con papel kraft liner, cartón corrugado usado con al menos un papel kraft liner, bolsas kraft usadas, bolsas kraft no usadas, papel o cartón kraft usado, papel kraft nuevo.

Grupo 5.- Grados especiales

Mezcla no clasificada, cartón de embalaje de líquidos, papeles de envolver (laminados), etiquetas de papel resistente en húmedo, papeles blancos con resistencia en húmedo.

Puede verse que este listado se basa en la siguiente agrupación:

Grupo 1: Incluye a mezclas como las de corrugados, de cartones y de revistas y periódicos.

Grupo 2: Diversas calidades homogéneas basadas en pulpa mecánica o libres de pulpa mecánica, impreso o no impreso como diarios y papeles de oficina.

Grupo 3: Calidades blancas no impresas o suavemente impresas, libres de pulpa mecánica o incluyendo pulpa mecánica como papel periódico u otros papeles blancos sin imprimir.

Grupo 4: Incluye las calidades con alta proporción de fibra larga kraft como el cartón corrugado con dos o al menos un kraft liner y los papeles kraft.

Grupo 5: Involucra calidades especiales que presentan alguna dificultad especial para su reciclado.

REFERENCIAS

- Ackermann C., Gottsching L. y Pakarinen H. (2000). Capítulo 10: Papermaking potential of recycled fiber. En: Göttching, L. y Pakarinen, H. (Eds.), *Papermaking Science and Technology*, libro 7, p. 359.
- Alanko K. (1993). Recyclability of thermomechanical fibers. M.Sc. thesis, Helsinki University of Technology, Department of Forest Products Technology, Espoo, Finlandia.
- Bouchard J. y Douek M. (1993). The effects of recycling on the chemical properties of pulps. 2nd Research Forum on Recycling, CPPA, Montreal, p. 149.
- CEPI - Confederation of European Paper Industries. Report (2011). Sustainability Report. <http://www.cepi.org/content/default.asp?pageid=4>.
- CEPI - Confederation of European Paper Industries. Report (2009). Sustainability Report.
- Chen Y., Jinquan Wana, Maa Yongwen, Bing Tang, Han Wenjia, Ragauskas A.J. (2012). Modification of old corrugated container pulp with laccase and laccase-mediator system. *Bioresource Technology* 110, Pages 297-301.
- de Ruvo, A. y Htun M. (1983). Fundamental and practical aspects of papermaking with recycled fibers. *Trans. Symp. Cambridge. The role of fundamental research in papermaking*, London, vol.1, p. 195-225.
- Diesen, M. (1998). Capítulo 4: Raw material resources - secondary fiber supply. En: Diesen M. (Ed.) *Economics of Pulp and Paper Industry. Papermaking Science and Technology*, PI-Tappi Press, Finlandia, Libro 1.

- Eklund D. y Lindström T.** (1991). Paper Chemistry. An Introduction. DT Paper Science Publications, Grankulla, Finland, Chapter V, p. 106-133.
- ERPA C/O BIR – CEPI.** (2002). European Recovered Paper Association y Confederation of European Paper Industries (CEPI). The European List of Standard Grades of Recovered Paper and Board. <http://www.cenorm.be>
- Fardin P. y Duran N.** (2003). Modification of fibre surface during pulping and refining as analysed by SEM, XPS and ToF-SIMS. Colloids and Surface. *Physicochem. Eng. Aspect.* 223, 263-276.
- Farinha e Silva C.A.** (2010). Os Dois Pratos da Balança ou o Equilíbrio Insustentável do mercado. Considerações sobre o setor de papel e celulose. Guia de Compras Celulose e Papel 2010/2011.
- Formento J.C., Maximino M.G., Adell A.M. y Taleb M.C.** (2003). Selective refining actions on repulped long-fiber kraft paper. *Tappi J.*, online exclusive, 2(9).
- Fors C.** (2000). The effect of fibre charge consolidation in papermaking. Licentiate thesis, Estocolmo, Suecia.
- Freeland S.A. y Hrutfiord B.F.** (1994). Caustic treatment of OCC for strength improvement during recycling. *Tappi J.*, 77(4): 185-191.
- Göttsching L.** (2000). Capítulo 1: General aspects and basic statistics. En: Göttsching, L y Palarinen, H. (Eds.). *Recycled fiber and deinking. Papermaking Science and Technology*, PI-Tappi Press, Finlandia, Libro 7, p. 7.
- Göttsching L., Hans-Joachim Putz** (2000). Capítulo 2: Legislation for use of recycled fiber. En: Göttsching, L. y Palarinen, H. (Eds.). *Recycled fiber and deinking. Papermaking Science and Technology*, PI-Tappi Press, Finlandia, Libro 7, p.25-45.
- Gurnagul N.** (1995). Sodium hydroxide addition during recycling: Effects on fiber swelling and sheet strength. *Tappi J.*, 78(12): 119.
- Gurnagul N., Ju S. y Page D.H.** (2001). Fibre-fibre bond strength of once-dried pulps. *Journal of Pulp and Paper Science*, 27(3): 88-91.
- Horn R.A.** (1975). What are the effects of recycling on fiber and paper properties? *Paper Trade Journal*, February. p. 17-24.

- IPPC: Integrated Pollution Prevention and Control.** (2001). Documento de referencia de las Mejores Técnicas Disponibles (MTD o BAT) en la Industria de la pulpa y el papel. Diciembre 2001. Comisión Europea.
- Jang H.F., Howard R.C. y Seth. R.S.** (1995). Fiber characterization using confocal microscopy-the effects of recycling. *Tappi J.* 78(12): 131-137.
- Jayme G.** (1958). Properties of wood celluloses. I. Chemical and morphological factors influencing pulp-strength properties. II. Determination and significance of Water Retention Value". *Tappi J.*, 41(11): 178 A-180 A y 41(11): 180 A-183 A.
- Laivins G.V. y Scallan A.M.** (1993). The mechanism of hornification of wood pulps. En: *Products of Papermaking*, C.F. Baker, Ed., Pira, Leatherhead, Inglaterra, 2, p. 1235-1260.
- Lundberg R., y de Ruvo A.** (1978). The effect of lignin removal on the recovery of mechanical properties in recycled papers. *Svensk Papperstidning* 81(8): 266-269.
- Laine J., Hynynen R. y Stenius P.** (1997). The effect of surface chemical composition and charge on the fibre and paper properties of unbleached and bleached kraft pulps. *Proceedings of the 11th Fundamental Research Symposium*, Cambridge, p. 859-892.
- McKee R.C.** (1971). Effect of Repulping on Sheet Properties and Fiber Characteristics. *Paper Trade J.*, 155(21): 34-40.
- Mocchiutti P., Zanuttini M., Kruus K. y Suurnäkki A.** (2008). Improvement of the Fiber Bonding Capacity of Unbleached Recycled Pulp by Laccase/Mediator Treatment. *Tappi J.*, 10: 17-22.
- Mocchiutti Paulina** (2007). Tesis Doctorado en Química. UNL. "Mejora de propiedades papeleras de pulpas celulósicas lignificadas de recicló. Aplicación de tratamientos oxidativos enzimáticos y químicos". <http://biblioteca-virtual.unl.edu.ar:8180/tesis/handle/1/48>
- Nazhad M. y Paszner L.** (1994). Fundamentals of strength loss in recycled paper. *Tappi J.*, 77(9): 171-179.
- Page D.H., Seth R.S., Jordan B.D. y Barbe, M.C.** (1985). Curl, Crimps, Kinks and Microcompressions in Pulp Fibres - Their Origin, Measurement and

- Significance. Transactions of the Eight Fundamental Research Symposium. *Papermaking Raw Material*, Oxford, Vol.1, p.183-2.
- Rance H.F.** (1982). *Handbook of Paper Science*. Cap.2 The structure and physical properties of paper. Elsevier S.P.C.
- Scallan A.M. y Tigerstrom A.C.** (1992). Swelling and Elasticity of the cell walls of pulp fibers. *J. Pulp Paper Sci.*, 18(5): 188-192.
- Stenius P. y Laine J.** (1994). Studies of cellulose surface by titration and ESCA. *Applied Surface Science*, 75: 213-219.
- Scallan A.M.** (1983). The effect of acidic groups on the swelling of pulps: A review. *Tappi J.*, 66(11): 73-75.
- Scott G.M. y Abubakr S.** (1994). Evaluation of Long Soaking Times for Rehydration of Recycled Fibers. *Proceedings, 1994 Recycling Symposium*, TAPPI PRESS, Atlanta, p.127-130.
- Tam Doo P.A. y Kerekes R.J.** (1981). A Method to Measure Wet Fiber Flexibility. *Tappi*, 63(3): 113-116.
- Weise U.** (1998). Hornification mechanisms and terminology. *Paperi Ja Puu-Paper and Timber*, 80(2): 110-115.
- Zanuttini M.A., Mc Donough T.J., Courchene Ch.E. y Mocchiutti P.** (2007). Upgrading OCC and Recycled Liner Pulps by Medium-consistency Ozone Treatment?. *Tappi J.*, 6(2): 3-8.

PROCESO DE DESINTEGRACIÓN O PULPEADO

M. ÀNGELS PÈLACH¹ / PERE MUTJÉ¹

1- Grupo LEPAMAP, Departament d'Enginyeria Química, Agrària i
Tecnologia Agroalimentària, Universitat de Girona, España.

INTRODUCCIÓN

El primer paso en cualquier proceso de reciclado y destintado de papel recuperado es la operación de desintegración o pulpeado que tiene como objetivo conseguir una suspensión fibrosa apta para ser tratada posteriormente. Durante la desintegración es necesario conseguir una buena individualización de las fibras y, al mismo tiempo, una separación eficiente de los contaminantes presentes (tintas de impresión, productos termofusibles, agentes de resistencia en húmedo, recubrimientos plásticos o metalizados, componentes del estucado, autoadhesivos y otros) utilizando la mínima energía posible y alcanzando la máxima eficacia.

En el proceso de desintegración del papel recuperado se da un efecto sinérgico entre variables térmicas, mecánicas y químicas. Cada una de ellas contribuye a la liberación de los contaminantes e individualización de las fibras, tanto de forma individual como combinada.

La desintegración del papelote puede llevarse a cabo básicamente de dos formas diferentes: en proceso continuo o en proceso discontinuo. Ambas formas pueden seleccionarse para trabajar a alta, media o baja consistencia presentando diferentes ventajas e inconvenientes. La elección del equipo, conocido como “púlper”, tiene que hacerse considerando aspectos

energéticos, de calidad de desfibrado pero también en función de la eficiencia de separación y posterior eliminación de tinta, en el caso de que sea necesario fabricar una calidad de papel que requiera un proceso de destintado.

La separación de las tintas y de los contaminantes debe ser completa para permitir su posterior eliminación en las etapas de tamizado, depuración y flotación. Aun así, los pegotes de tinta (*dirt specks*) y los materiales adhesivos (*stickies*) tienen que mantenerse en unos rangos de dimensión elevados para que sean eliminados eficientemente. Además, se debe evitar la fragmentación excesiva de la tinta porque en la etapa de flotación se reduciría la probabilidad de eliminación de ésta y aumentaría su redeposición en las fibras.

EQUIPOS PARA EL PULPEADO

La desintegración del papel recuperado se lleva a cabo en los pulpers o desintegradores, que trabajan básicamente de dos formas distintas: en proceso continuo o en proceso discontinuo. Ambos procesos pueden seleccionarse para trabajar a alta, media o baja consistencia presentando diferentes ventajas e inconvenientes.

La consistencia es una variable del proceso de destintado que tiene un efecto considerable en los resultados finales. Efectuar las desintegraciones a alta consistencia permite: i) obtener una buena individualización de las fibras en la suspensión papelera sin fragmentar de forma excesiva los contaminantes presentes; ii) reducir el consumo específico de energía y tiempo de desintegración; iii) mejorar el efecto de los productos químicos provocando una mejor liberación y dispersión de las tintas de impresión.

Desintegrar a alta consistencia incrementa el esfuerzo de cizalla o rozamiento entre fibras reduciendo el tiempo necesario para el desfibrado. Esto se traduce en un consumo específico de energía inferior. Esta fricción fibra-fibra intensa es beneficiosa sobretodo para el destintado ya que tam-

bién ayuda al desprendimiento y puesta en suspensión de las partículas de tinta de la superficie de las fibras o del estucado.

En la desintegración a baja consistencia (3–8%), la mayor parte de la energía suministrada se utiliza para mantener en movimiento grandes cantidades de líquido y no para la separación directa de las fibras. Trabajar con púlpers a baja consistencia tiene otras desventajas importantes entre las cuales destacan el elevado consumo de energía, la alta fragmentación de los contaminantes y la poca eficacia de los reactivos químicos ya que la velocidad de difusión es mucho más lenta.

El ahorro conseguido desintegrando a consistencias altas (15–18%) respecto a unas consistencias del 4–5% oscilan alrededor del 20–35% de energía eléctrica, 40–70% de vapor y 20% de productos químicos (Fabry, 2007). Debido a esto, desde mediados de los años ochenta la tendencia de la industria de destintado de papeles recuperados fue la de convertir los púlpers de baja consistencia en púlpers discontinuos de alta consistencia. Esta tendencia cambió hacia el uso de los púlpers tambor presentes en la mayoría de las instalaciones más modernas de destintado.

La ventaja más importante que presentan los púlpers continuos respecto a los discontinuos es la mayor capacidad de operación debido a la eliminación de los tiempos de carga y descarga y el hecho de que no se necesitan tinas de almacenamiento demasiado grandes. En cambio, por lo que respeta a los productos químicos empleados, en la desintegración en continuo, éstos tienen que ser universales para que sean eficientes sobre cualquier tipo de papel y además deben ser añadidos de forma constante. Todo ello implica un funcionamiento continuo de todos los equipos, bombas, válvulas y tuberías así como un elevado coste de aditivos químicos. En el pulpeado en continuo, la variación de la calidad del material de entrada se tiene que solucionar con etapas posteriores, por ejemplo, de despastillado.

La siguiente Figura (**Figura 1**) resume las diferentes tipologías de equipos para el pulpeado que se han descrito.

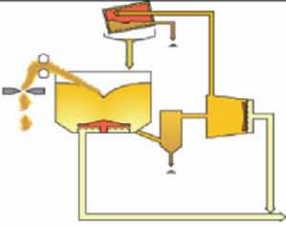
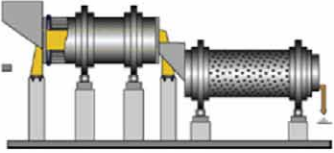
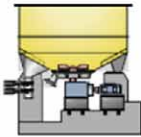

	Low Consistency	High Consistency
Continuous pulping		
Batch pulping		

Figura 1: Distintas tipologías de púlper para la puesta en suspensión de fibras recicladas (Ruffo & Malton, 2008).

Equipos para la desintegración en discontinuo

Los equipos que trabajan en discontinuo (*batch pulping*) normalmente están formados por un cilindro o tina de acero con un rotor concéntrico, con los correspondientes elementos verticales o deflectores así como guías horizontales que sirven para facilitar la circulación del flujo tal como se observa en los diagramas de la **Figura 2**.

Los rotores que se utilizan para la desintegración a baja consistencia, tanto en proceso continuo como discontinuo, se corresponden con los de la fotografía de la **Figura 3**. Normalmente son rotores planos de rozamiento con espacios muy próximos entre la platina de extracción y el rotor. Este rotor fuerza los fajos de fibras hacia la parte inferior donde la acción cortante y la intrusión de la pasta en los agujeros de la platina de extracción provocan el desfibrado.

Las velocidades periféricas de estos rotores suelen estar entre los 13 y 22 m/s (Egan & Demler, 2004). En la mayoría de los casos, los púlper a baja consistencia operan en continuo con una eliminación constante de

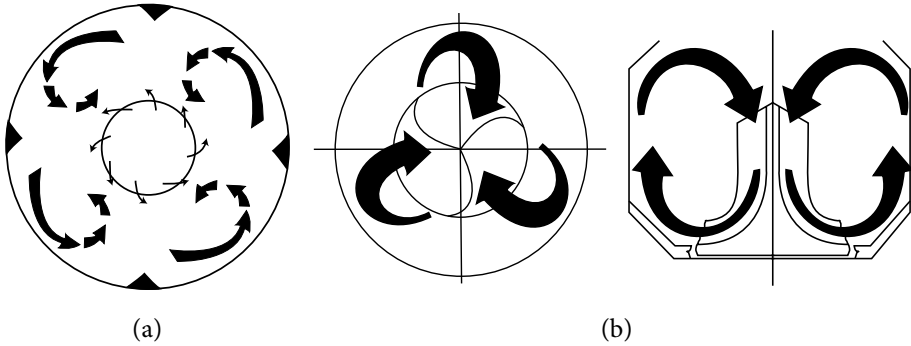


Figura 2: a) Movimientos de la suspensión dentro de un púlper discontinuo a baja (Fallows, 1996) y b) alta consistencia (Koffinke, 1983).

casi la totalidad del estoc desintegrado a través de la platina de extracción. El diámetro de los agujeros de la platina de extracción se puede optimizar teniendo en cuenta el efecto que tendrán en las etapas posteriores los grumos que se dejen pasar en esta operación. Para evitar una concentración excesiva de material no deseable en púlpers que funcionen en continuo, es necesario eliminarlos. Una parte de la suspensión se extrae del púlper y se bombea hacia púlpers secundarios o tamices de disco que actúan como despastilladores. El esquema de la **Figura 4** muestra un sistema completo de desintegración en continuo a baja consistencia.



Figura 3: a) fotografía de una agitador para desintegrar a baja consistencia (Holik, 2000) y b) esquema de funcionamiento (Egan & Demler, 2004).

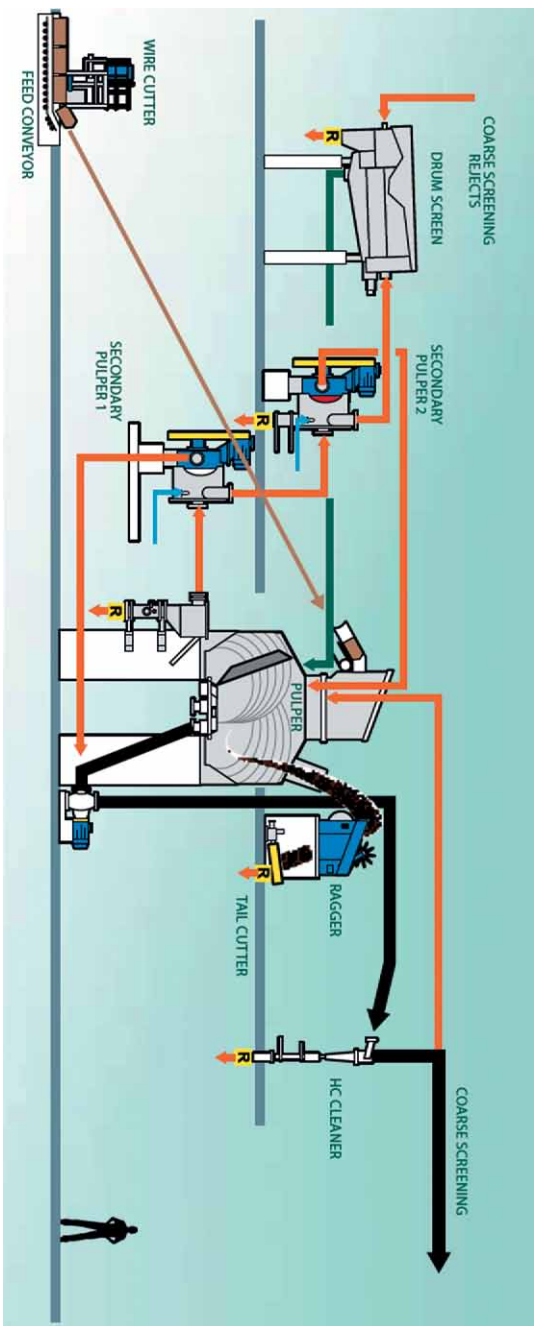


Figura 4: Esquema de funcionamiento de un sistema continuo de desintegración a baja consistencia, OptiSlush™ VC Pulper Station de Metso (Metso, 2009).



Figura 5: Diagrama de un púlper helico (Andritz, 2011) y fotografía de agitadores helicoidales (Holik, 2000).

Los equipos que trabajan en discontinuo a alta/media consistencia son conocidos como púlper helico por la forma de hélice que tienen los rotores utilizados (Figura 5).

Toda la zona ocupada por el rotor dentro del púlper se considera zona de desintegración a alta consistencia. Los elementos de recirculación tipo espiral están colocados de tal forma que se genera un movimiento de fuerzas hidráulicas horizontales y verticales dentro de la tina, capaces de inducir la turbulencia y aceleración necesarias a la suspensión tal como se mostraba en la Figura 2. En estos púlper discontinuos, una vez pasado el tiempo de desintegración necesario o bien, una vez alcanzado el contenido en grumos predeterminado, se vacían totalmente en una única operación. Esto incluye la separación de las partes más groseras y un despastillado posterior adicional. La Figura 6 muestra un esquema del sistema completo de pulpeado a alta consistencia y una fotografía.

Equipos para la desintegración en continuo

En el apartado anterior se ha detallado que el proceso de desintegración a baja consistencia generalmente es continuo con salida constante del estoc

desintegrado a través de la platina de extracción, tal como se mostraba en la **Figura 4**, extrayendo una parte de la suspensión del púlper y bombeándola hacia púlpers secundarios o tamices de disco que actúan como despastilladores.

Los equipos estrella para la desintegración en continuo son los púlpers tambor (*drum pulpers*). Estos equipos trabajan a alta consistencia y están formados por un tambor rotatorio ligeramente inclinado que mueve la

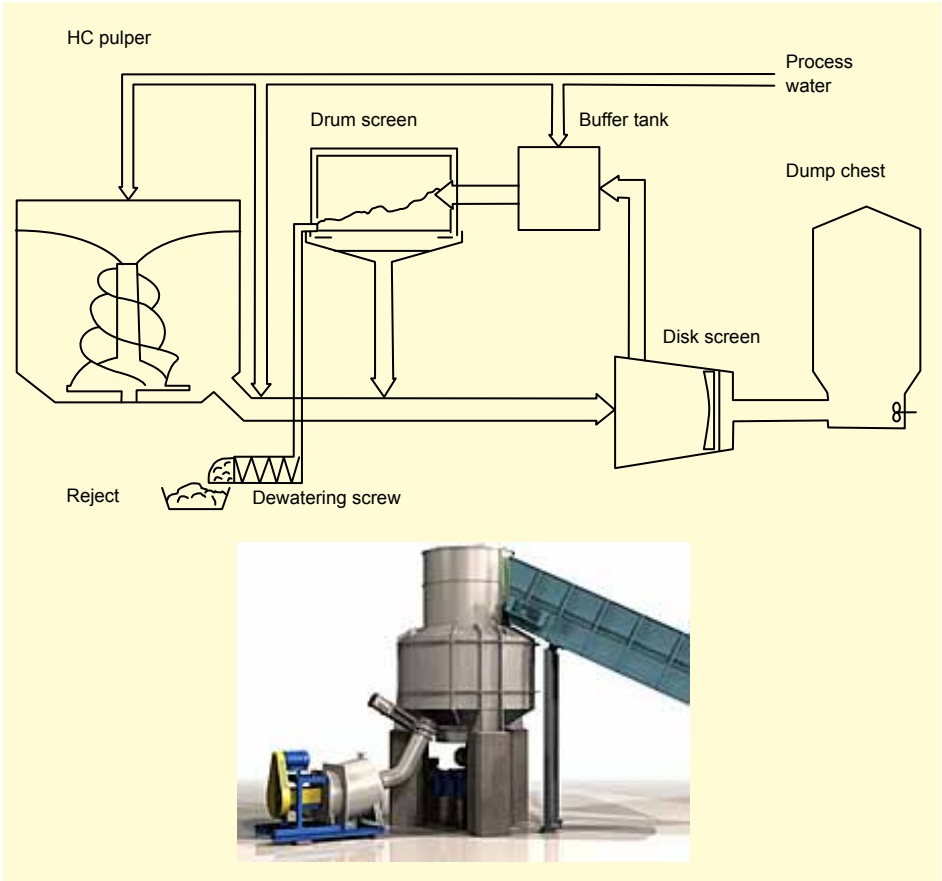


Figura 6: Sistema completo de pulpeo a alta consistencia para papel recuperado (Hollik, 2000) y fotografía de un equipo (Metso, 2011).

suspensión en sentido axial desde la parte superior hacia la inferior generando fricción mecánica dentro de la suspensión fibrosa, tal como muestra el esquema de la **Figura 7**.

Estos púlpers ligeramente inclinados (alrededor de 1°) giran a velocidades de 100–120 m/min con diámetros de 2.5–4 m y longitudes de 15 hasta 40 m (Fabry, 2010). Como puede observarse en la fotografía de la **Figura 8**, requieren mucho más espacio que los púlpers discontinuos de media y alta consistencia.

El movimiento periférico viene dado por fricción neumática o a través de engranajes. El tambor, tal como se observa en el esquema de la **Figura 8**, tiene dos zonas, una para la puesta en suspensión o desintegrado (*Drum pulper*) y otra para el tamizado (*Drum screen*) que pueden formar una unidad compacta o estar separadas y girar en dirección contraria.



Figura 7: Movimiento de la suspensión en el interior de un púlper tambor (Holik, 2000).

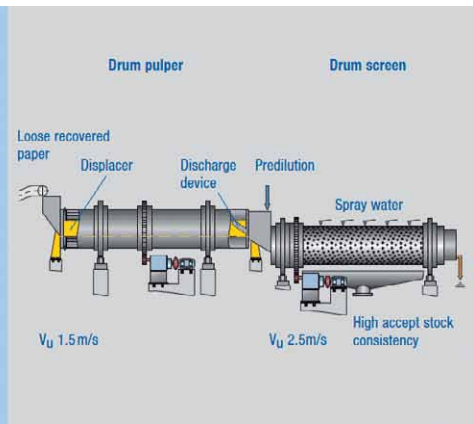


Figura 8: Fotografía y esquema de un púlper tambor de Voith (Voith Paper, 2011).

puesta en suspensión o pulpeado ocupa las dos terceras partes de la longitud del tambor. El resto se utiliza para el tamizado. El tambor está ligeramente inclinado para que el contenido avance axialmente desde la zona de desintegración a la de tamizado, con un tiempo de retención de unos 20 minutos. El púlper tambor trabaja a consistencias entre el 14% y el 20% en la zona de desintegración. A medida que el tambor gira, la suspensión cae libremente de arriba hacia abajo experimentando grandes fuerzas de cizalla. Puesto que estas fuerzas son mucho más débiles que en un púlper discontinuo, el tamaño de los contaminantes se mantiene bastante grande para ser posteriormente tamizados. Los productos resistentes a la humedad que se encuentren en las mezclas de papel recuperado no se pondrán en suspensión y terminarán siendo eliminados como deshecho.

El púlper tambor de la **Figura 8** incorpora la modificación tecnológica propuesta por Müller (2000) para Voith Paper. Consiste en un tambor rotatorio alrededor de un centro estacionario con un perfil de D. El tambor y la pared del dispositivo central forman un canal de desplazamiento semianular dentro del cual el material es arrastrado hacia arriba desde el fondo del púlper, tal como se observa en la **Figura 9**. Las fuerzas de cizalla

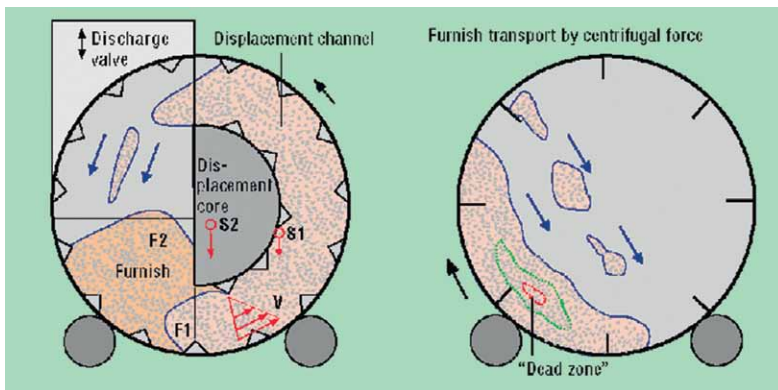


Figura 9: Movimiento del estoc en el púlper tambor TwinDrum™ de Voith (izquierda) comparado con el principio del púlper de tambor convencional (derecha) (Müller, 2000).

dentro del canal de desplazamiento generan intensas fuerzas de fricción entre fibras, asegurando una buena mezcla y posterior descenso de la pasta. La pasta circula por encima del dispositivo central y cae al fondo por ambos lados. Este movimiento continuado de amasado, mojado y ablandado a lo largo del tambor asegura una buena desintegración.

Las aplicaciones más comunes de los púlpers tambor se centran en los estocs de papeles recuperados que posteriormente son destinados a la producción de pasta destintada (DIP), generalmente periódicos (ONP) y revistas (OMG), así como calidades marrones con baja resistencia en húmedo.

Actualmente la lista de fabricantes más importantes de equipos de pulpeado son Andritz (www.andritz.com), GL&V (www.glv.com), Cellwood Machinery AB (www.cellwood.se), Kadant (www.kadant.com), Licar (www.licar.es), Metso (www.metso.com), Papcel (www.papcel.cz) y Voith (www.voithpaper.com).

FUERZAS QUE ACTUAN EN UN PROCESO DE DESINTEGRACIÓN

De acuerdo con Paraskevas (1983), el desfibrado del papel recuperado tiene lugar de dos formas diferentes: por rozamiento mecánico y por efecto hidráulico.

El desfibrado por rozamiento mecánico consiste en someter la suspensión de pasta a múltiples tratamientos hidromecánicos cortos. Esta acción tiene lugar a gran velocidad y cerca de los elementos rotatorios y del plato fijo. Los cambios en la velocidad, la multiplicidad y elevada frecuencia de los remolinos y las zonas de cambio de presión generadas entre el rotor y el plato fijo provocan el desfibrado. Estas fuerzas están presentes cuando el papel está simultáneamente cerca y haciendo fricción con las partes mecánicas estáticas y rotatorias.

El desfibrado por efecto hidráulico se refiere a la interacción entre las fibras, inducida por diferentes perfiles de flujo a diferentes velocidades. En una suspensión acuosa de fibras, se originan localmente fuerzas de cizalla

provocadas por las variaciones locales de viscosidad debido a la distribución no uniforme de las fibras en el púlper. En suspensiones de elevada consistencia el movimiento tiene lugar en forma de gradiente. Cada punto tiene su propia velocidad, y por lo tanto, su propio gradiente individual de velocidad. Estas velocidades son siempre inferiores a las que se consiguen más cerca del rotor.

Paraskevas es el autor que primero estudió los efectos de la consistencia del pulpeado sobre el efecto del desfibrado y sobre el consumo de potencia. Los resultados que se obtuvieron se encuentran representados en la **Figura 10**.

Cuando la consistencia de desintegración o pulpeado aumenta, el efecto de rozamiento pierde su intensidad y en cambio, la interacción entre fibras se vuelve cada vez más pronunciada, simplemente porque las fibras están más próximas entre ellas y próximas a otras partículas sólidas. La interacción entre fibras continúa aumentando con la consistencia hasta que la viscosidad es tan elevada que impide que haya diferencias de velocidad. Las fuerzas de fricción entre fibras son mucho menos intensas que las fuerzas de impacto, pero mucho más frecuentes.

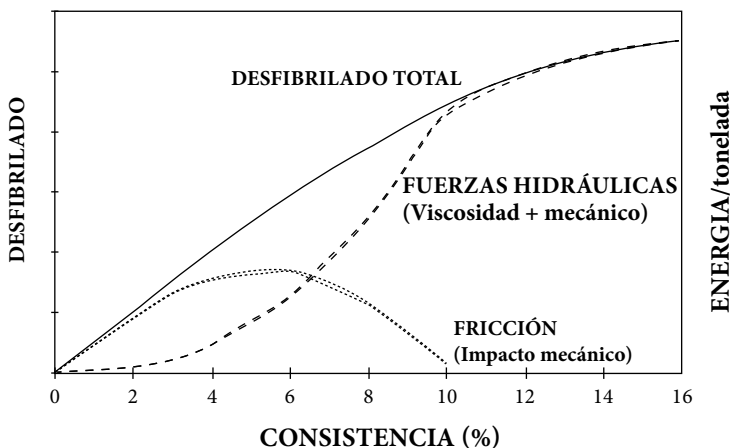


Figura 10: Efecto de la consistencia sobre el desfibrado y consumo de energía (Paraskevas, 1983).

En 1984 Siewert propuso que el desfibrado podía entenderse como el producto de las fuerzas de tracción que actúan sobre el papelote o material a desintegrar. Estas fuerzas de tracción se producen cuando un trozo de papel es sujetado por una parte estática del púlper y el resto está en movimiento. También surgen fuerzas de tracción cuando una parte del material a desintegrar se fija sobre un elemento mecánico estático y la otra es sometida a una acción de cizalla por parte de la suspensión. La magnitud de las fuerzas de tracción depende de la inercia de los grumos y de la viscosidad aparente de la suspensión. También se generan fuerzas de tracción cuando un trozo de papel o grumo penetra entre dos corrientes de la suspensión que se mueven en sentido opuesto. Estos tres tipos de fenómenos tienen lugar de forma simultánea.

Todas estas fuerzas que actúan en el púlper se pueden caracterizar por su magnitud, frecuencia, naturaleza y lugar donde son inducidas hacia los grumos. La resistencia del papel a estas fuerzas depende de su composición, tipo de fabricación y de la extensión con la cual el papel ha estado en contacto con el agua. Hay diferentes métodos de generación de estas fuerzas que actúan sobre los grumos:

- fuerza inducida por "efecto de impacto".

Se trata de una fuerza de rozamiento mecánico, producida entre el rotor del púlper y los deflectores localizados por debajo o alrededor de la periferia del diámetro exterior del rotor.

Estos elementos están próximos pero no se tocan y esto provoca que la pasta sea hidráulicamente forzada hacia este espacio confinado donde el impacto de las fibras sobre estas partes promueve el incremento de velocidad sobre la pasta para impulso hidráulico.

- fuerza inducida por "efecto viscoso".

En este caso, la suspensión que envuelve el grumo tiene una velocidad relativa diferente. Las fuerzas viscosas arrastran el grumo y lo rompen. La interacción entre grumos aumenta con la consistencia a medida que se alejan de la zona de rozamiento de alta turbulencia debido al rozamiento entre los sólidos que se mueven a diferentes velocidades y direcciones. Las fuerzas de viscosidad actúan lejos de las partes mecánicas.

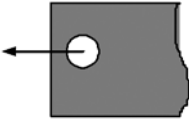
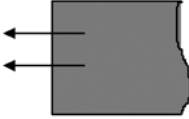
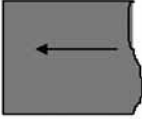
- fuerza inducida por "efecto de aceleración".

Se da una interacción entre las fibras debida a las diferentes corrientes de flujo que hay en el depósito. Si una parte del grumo es captado por el movimiento del rotor, la parte restante es arrastrada por una aceleración violenta. El grumo es sometido a un fuerte estrés (desfibrado hidráulico) que dependerá de la aceleración de la suspensión y de la inercia al desplazamiento de la parte arrastrada.

Con el fin de someter el grumo al esfuerzo cortante, tienen que actuar dos fuerzas de diferente magnitud. La fuerza más débil, de las dos que puedan actuar simultáneamente, determinará la tensión dentro del grumo. Cualquier combinación de los tres métodos que se han citado se puede aplicar sobre un grumo de fibras celulósicas.

En la **Tabla 1** se resumen y representan simbólicamente estos tres métodos de aplicación de fuerzas en la suspensión fibrosa.

Tabla 1: Métodos de aplicación de fuerzas sobre la suspensión fibrosa (Holik, 1988).

Tipo de fuerza inducida	Acción	Símbolo
Impacto	Grumo en contacto con rotor y deflectores	
Viscosidad	Suspensión con velocidad relativa respecto al grumo	
Aceleración	Reacción lenta del grumo a una aceleración intensa de la suspensión	

Estos tres métodos de inducción de fuerzas deben ser valorados con el objetivo de conocer su contribución al proceso de desintegración. Los criterios de valoración son los siguientes:

- la cantidad de fuerza inducida al grumo.
- la frecuencia o intensidad de aplicación en el proceso de individualización.
- el tamaño mínimo de grumo obtenido.

Bennington *et al.* (1998b) desarrollaron posteriormente un modelo matemático de desfibrado suponiendo que la interacción entre fibra y rotor es el principal responsable del desfibrado. El modelo matemático sigue una cinética de primer orden y la progresión en el desfibrado se debe al contacto continuado entre las fibras y el rotor. El grado de desfibrado depende de las fuerzas aplicadas a la suspensión a través del rotor y también de la resistencia del papel a desfibrar. El modelo fue validado utilizando diferentes tamaños de rotor helicoidal (Bennington *et al.*, 1998a) y distintos tipos de papeles reciclados (Brouillette *et al.*, 2000).

Fabry *et al.* (1999; 2001; 2002; 2004); Mutjé *et al.* (2001); Puig, J. (2004) y Vilaseca *et al.* (2005) muestran en sus trabajos que a partir de la generalización del concepto de viscosidad aparente y la aplicación del análisis dimensional es posible la obtención de un factor de cizalla que englobe la totalidad de las fuerzas implicadas en la desintegración.

EVALUACIÓN DE LA DESINTEGRACIÓN

Los distintos tipos de material fibroso que se pueden desintegrar necesitan cantidades de energía bastante diferentes para conseguir un nivel de individualización deseado. Por eso la desintegración del material fibroso puede consumir entre un 5 y un 15% de la energía total utilizada en la fabricación del papel. La energía consumida por el desfibrado depende, sin embargo, de muchos otros factores como por ejemplo, el tipo de púlper y sus dimensiones, la geometría del rotor, el espacio muerto entre el rotor y

la platina de extracción, la platina de extracción (como factor de capacidad en procesos continuos), el tipo de proceso (continuo o discontinuo), la temperatura, la consistencia de desintegración o los reactivos añadidos.

Hay dos criterios de medida para clasificar el material de entrada de acuerdo con su facilidad para ser desintegrado: el consumo específico de energía (SEC) y el índice de Somerville (SV). El ahorro económico en el púlper será función de estos dos parámetros.

El consumo específico de energía (SEC) se puede calcular a partir de la fórmula publicada por Merrett (1987):

$$\text{SEC} = \frac{P \cdot t_p}{0.9 \cdot M \cdot 60}$$

donde:

SEC=Consumo específico de energía (kW·h/t);

P=Potencia del motor (kW);

t_p =Tiempo de desintegración (min);

M=Masa de material fibroso (t) y

0.9=Factor que ajusta el contenido en humedad promedio del material fibroso.

o bien a partir de la fórmula propuesta por Savolainen *et al.* (1991):

$$\text{SEC} = (3)^{1/2} VI \cos\phi n \text{ (t/m)}$$

donde:

V=Voltaje (V);

I=Intensidad de corriente (A);

ϕ =Angulo de desfase;

n=Coeficiente de transferencia de energía;

t=Tiempo de desintegración (h) y

m=Masa de material fibroso (t).

El índice de Somerville (SV) proporciona el porcentaje en peso de material no desfibrado en la suspensión desintegrada. Para obtener este valor se utiliza un tamiz con ranuras de 0.15 mm de anchura y 45 mm de longitud, según norma Tappi UM242.

Cuando se evalúa la desintegración de mezclas de papeles, el objetivo es determinar el tiempo necesario y la energía específica consumida para llegar a un nivel de desfibrado valorado según índice Somerville. Puig (2004) y Fabry (2007) realizan una buena revisión sobre la evaluación energética del proceso de desintegración de papeles recuperados.

REQUERIMIENTOS BÁSICOS PARA UNA DESINTEGRACIÓN EFICIENTE Y ECONÓMICA

Para una aplicación eficiente y económica del proceso de desintegración o pulpeado hay que tener en cuenta los siguientes aspectos (Holik, 1988):

- i. La característica principal para determinar el comportamiento de un material fibroso en una etapa de desintegración es su longitud de rotura en húmedo ya que es la propiedad que mejor se correlaciona con la energía de desintegración (SEC).
- ii. Puesto que se produce una pérdida muy grande y muy rápida de resistencia del material fibroso en los primeros instantes de la puesta en suspensión, es importante asegurar que todo el material se moja tan rápido como sea posible para iniciar una desintegración efectiva. El púlper tiene que ser capaz de homogeneizar y efectuar una descomposición preliminar rápida con humidificación completa del material fibroso. Una buena humectabilidad de la carga reduce la fuerza del entramado fibroso y por lo tanto, las fuerzas de tensión que deben transferirse del rotor al papel se reducen. Ahora bien, cantidades grandes de agua o consistencias muy bajas, también reducen la economía de la desintegración porque se pierde efectividad debido a pérdidas hidráulicas importantes.

- iii. Para introducir fuerzas elevadas a la pasta en suspensión, debe haber una velocidad diferencial elevada entre el material en suspensión y el rotor. Este requerimiento puede conseguirse con una velocidad de agitación alta, que tiene la desventaja del alto consumo de energía y/o con una circulación lenta de la suspensión. Esta última situación puede conseguirse con una viscosidad elevada de la suspensión, es decir, con consistencias altas o bien con deflectores dentro del púlper. A consistencias altas el diseño del púlper tiene que asegurar la uniformidad del flujo de pasta en el interior del depósito.
- iv. Para obtener una intensidad de aplicación elevada de la fuerza de inducción, la longitud del eje del rotor tiene que ser lo más grande posible y la acción que se aplica sobre el material en suspensión, efectiva y uniforme a lo largo de todo este eje.
- v. Los contaminantes son procesados de acuerdo con sus propiedades de resistencia. Aquellos que tengan más resistencia serán parcialmente rotos por efectos de impacto y podrán ser fácilmente eliminados por tamizado.
- vi. La desintegración global incluye también los equipos complementarios que generalmente son despastilladores. La transferencia del estoc fibroso desde el púlper hasta estos equipos tiene que ser lo más rápida posible, especialmente para aquellos papeles con resistencia elevada.

DESPASTILLADO

La operación de despastillado tiene como objetivo la separación de las fibras restantes en los grumos o haces fibrosos que no han sido desintegrados durante el proceso de pulpeado. Estos grumos y pastillas pueden proceder de calidades estucadas, de aplicación de tratamientos superficiales o contenidos elevados de resinas de resistencia en húmedo. Para desestructurar completamente estos grumos es necesaria la etapa de despastillado. Aunque los despastilladores son los equipos utilizados con este objetivo, los depuradores de disco (**Figura 6**) o los púlpers secundarios (ver **Figura**

ra 4) ejercen un efecto despastillador más suave. En una operación de despastillado, las consistencias de trabajo están alrededor del 3%–6%.

La operación de despastillado también mejora la separación de las tintas de impresión y reduce el tamaño de los pegotes y grumos que deben ser eliminados a posteriori en procesos de destintado. Cuando se tratan papeles recuperados difíciles de desintegrar, la desintegración seguida de un despastillado es la combinación más económica desde el punto de vista energético.

La eficiencia del despastillado depende enormemente de los contaminantes que contiene la pasta procedente del papel recuperado. El principio de funcionamiento de un despastillador es parecido al de un desintegrador o púlper. Actúan las mismas fuerzas de aceleración, viscosidad, impacto o su combinación, siendo más importantes y con más probabilidad en los despastilladores que en los púlpers. La aplicación de temperatura o el uso de reactivos químicos mejoran el proceso de despastillado.

Los depuradores de disco o púlpers secundarios son parecidos a los púlpers normales, no sólo por su forma sino también por sus características de flujo. Los filtros de disco tienen agujeros más finos y la intensidad de energía aplicada es alta, dándose en ellos un despastillado más efectivo que en los púlpers secundarios. Se utilizan principalmente para el tamizaje grueso de las suspensiones que contienen una gran cantidad de grumos o pastillas. A bajas consistencias pueden presentar agujeros más gruesos con un tratamiento de rechazos posterior. A consistencias altas, el depurador permite tratar los rechazos fuera del púlper evitando, de esta forma, su colapso. La principal ventaja de los depuradores de disco es que lo separan todo. Como contrapartida, tienen una gran limitación en el efecto despastillador. Los depuradores de disco se utilizan para tratar mezclas de papel recuperado destinadas a la producción de papel y cartón para embalajes.

TAMIZADO Y DEPURACIÓN

El tamizado y depuración son operaciones de separación mediante el uso de tamices o barreras cuyo objetivo principal es la eliminación de los contaminantes sólidos de la pasta reciclada. Gracias al tamizado se llegan a conseguir los requerimientos de limpieza de las pastas recicladas, eliminando desde películas plásticas hasta pequeñas partículas y stickies que están por debajo del límite visible. La suspensión fibrosa se tamiza a través de agujeros o ranuras más pequeños que la mayoría de las partículas que tienen que ser separadas, pero más grandes que las fibras.

En la tecnología del tamizado se han conseguido avances importantes, especialmente cuando hablamos del tamizado con ranuras. En función del tipo de pasta, se pueden utilizar ranuras por debajo de 0.10 o 0.15 mm lo cual significa una reducción de hasta 3 veces el ancho utilizado a mediados del siglo XX. De todas formas no es sólo el ancho de la ranura el único criterio de separación pues la hidrodinámica del proceso tiene una gran importancia (Julien Saint Amand, 2005). Tanto las configuraciones de los tamices como los sistemas de tamizado se tienen que adecuar al grosor de partícula, forma y deformabilidad de los contaminantes. A veces también se hace necesaria la separación de las fibras en función de su longitud o flexibilidad. Este tipo de separación se lleva a cabo mediante el fraccionamiento que utiliza los mismos equipos que el tamizado.

En sus inicios, los equipos que se utilizaban para el tamizado eran tamices vibratorios abiertos. Hoy en día los tamices son cerrados y presurizados para incrementar su capacidad, excepto algunos tamices de colado de tamizado grosero.

No es posible conseguir un tamizado completo de la suspensión de fibras recicladas en una sola etapa. En función de la composición de la suspensión fibrosa harán falta diferentes equipos y diferentes diseños de línea. Lo que hay que conseguir en cualquier sistema de reciclado/destintado es eliminar las partículas más grandes tan pronto como sea posible, evitando al mismo tiempo que se rompan excesivamente los contaminantes. Un tamizado adecuado mejora la eficacia de las etapas que lo siguen. Evitar la

pérdida de fibras en los procesos de tamizaje es tarea del todo imposible. Estas pérdidas se pueden reducir significativamente pasando los desechos de un proceso de tamizado hacia una segunda, tercera o hasta una cuarta etapa de tamizado. La última etapa (*tailing screen* o tamiz de cola) determina la pérdida total de fibras del sistema.

La eficacia de limpieza de un sistema de tamizado incrementa con el flujo de desecho. Cuanto más desecho más eficacia pero al mismo tiempo, más fibras se pierden. Siempre hay que llegar a un compromiso entre la eficacia de limpieza que se quiere, la pérdida de fibras, los costes de inversión, la selección de tamices y el número de etapas.

La **Figura 11** muestra la integración de diferentes etapas de tamizado en un sistema de preparación de pastas para utilizar en la fabricación de test liner a partir de mezclas de papel recuperado. En la parte de preparación de la suspensión podemos ver un tamizado grosero (*coarse screening*) en el rango de trabajo de media consistencia (MC) llevado a cabo mediante un tamiz de disco con agujeros y un tamizado fino (*fine screening*) en el rango de trabajo de baja consistencia (LC) usando un tamiz cilíndrico con ranuras.

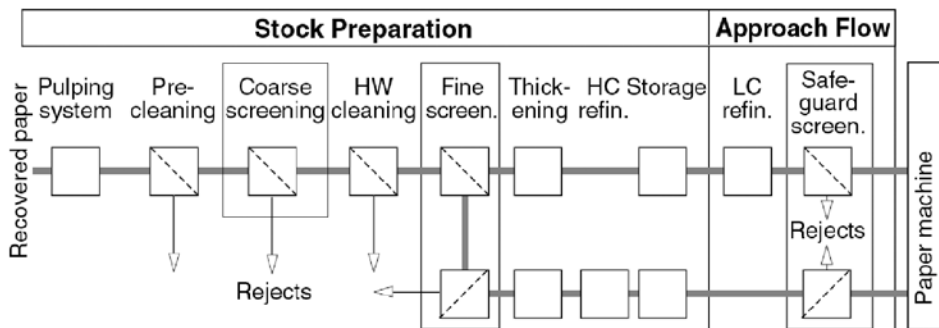


Figura 11: Etapas de tamizado en la preparación de pasta para fabricar test liner a partir de mezcla de papel recuperado. (Holik, 2000).

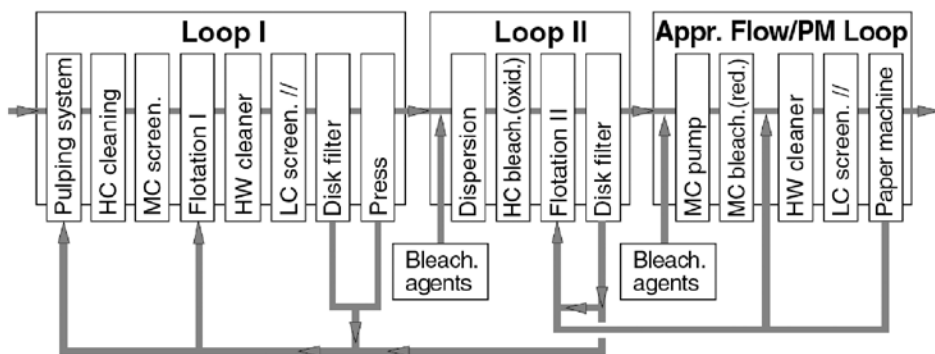


Figura 12: Integración del tamizado en un sistema de preparación de pastas destinadas para papel de periódico utilizando como materia primera periódicos (ONP) y revistas viejas (OMG). (Holik, 2000).

La Figura 12 muestra un sistema de preparación de pasta para destintar y hacer papel prensa utilizando periódicos y revistas viejas con un tamiz cilíndrico de agujeros a MC (3–4%) y otro tamiz cilíndrico de ranuras a LC (~ 1%), ambos en el primer ciclo del proceso.

Equipos para el tamizado

Se pueden utilizar distintos tamices en distintas partes de un proceso de reciclado/destintado de papel recuperado en función de la materia prima, del producto final, del desecho que hay que eliminar, del contenido en grumos o de la consistencia de trabajo.

Todos los tamices tienen en común un cuerpo con conexiones para la entrada, aceptados, desechos y a veces también para desechos ligeros, con un rotor con palas de limpieza y un tamiz. El cuerpo puede estar presurizado o trabajar a presión atmosférica. Los tamices pueden ser planos (tamices de disco) o cilíndricos (tamices cilíndricos). Las perforaciones tipo agujero normalmente están entre 0.8–1.5 mm de diámetro para los tamices cilíndricos y de 2.0–3.0 mm de diámetro para los tamices planos.

Los tamices con ranuras generalmente son cilíndricos y el ancho de la ranura suele ser superior a los 0.1–0.4 mm.

Tamizado grosero

Para el tamizado grosero que se lleva a cabo después del pulpeado, se pueden utilizar tanto los tamices de disco como los cilíndricos. Ambos trabajan bajo presión. Los tamices de disco o púlpers secundarios se utilizan para mezclas de pasta con contenidos elevados de contaminantes además de grumos y pastillas. Se utilizan estos tipos de tamices porque son más insensibles a los contenidos elevados de contaminantes y además, ofrecen una buena eficacia de despastillado. Para suspensiones fibrosas más limpias y demandas de más calidad, el uso de los tamices cilíndricos es más adecuado.

El tamizado grosero aprovecha el potencial desintegrador de los tamices de disco. Con ello se minimiza la pérdida de fibras y se asegura una estabilidad operacional en tamizados posteriores.

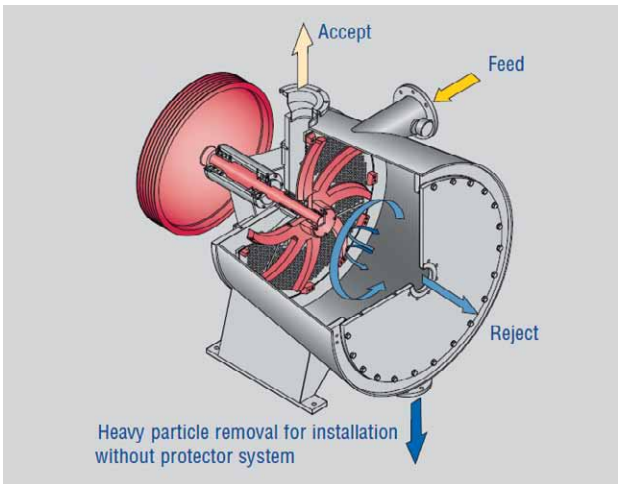


Figura 13: Diagrama de un tamiz de disco Fibersorter™ con rotor de palas y tamiz plano. (Voith, 2012).

La Figura 13 muestra el diagrama de un tamiz de discos comercial (Fibersorter™). El rotor gira a unas velocidades periféricas de 20–30 m/s y dispone de una serie de palas curvadas que mantienen las oberturas libres con pulsos de succión, transportando los contaminantes y

los grumos hacia el exterior. El espacio entre el rotor y el tamiz es de unos 2–4 mm. El efecto despastillador se debe principalmente a los deflectores que hay alrededor del rotor.

Los depuradores cilíndricos también se utilizan en el tamizado grosero, generalmente usando tamices de agujeros. Su objetivo es minimizar las pérdidas fibrosas, aunque su potencial despastillador sea inferior al de los tamices de disco. Estos tamices cilíndricos se utilizan cuando el contenido en grumos es inferior al 5%. Trabajan bajo presión y a consistencias alrededor del 3.5%. La mayoría de configuraciones de estos tamices cilíndricos se basan en un flujo centrífugo, con el rotor en la parte interior. Otros tamices cilíndricos presurizados se basan en un flujo centrípeta, con configuraciones que sitúan el rotor en la entrada o bien en la salida de los aceptados. Por último, habría que destacar las configuraciones comerciales combinadas de flujo centrífugo y centrípeta con cestas concéntricas.

En la **Figura 14** se puede observar el esquema de un tamiz cilíndrico presurizado de agujeros con cesta con rotación centrípeta para tamizado grosero.

Los rotores marcan de forma importante la diferencia entre el tamizado grosero y el fino y pueden variar considerablemente. El rotor ha de mantener el tamiz libre de residuos y grumos mientras fluidifica la suspensión. Para el tamizado presurizado con cestas, es decir, con tamices cilíndricos, generalmente encontramos dos tipos de rotores, con o sin deflectores. La **Figura 15** muestra tres fo-

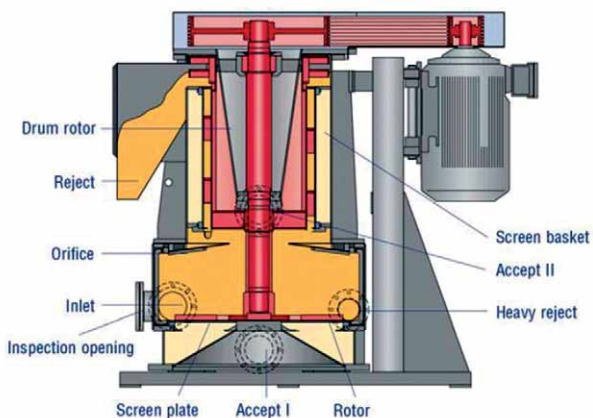


Figura 14: Tamiz cilíndrico presurizado de agujeros con cesta con rotación centrípeta para tamizado grosero Combisorter™ de Voith. (Voith, 2011b).



Figura 15: Rotores para tamizado grueso. (Holik, 2000).

tografías de rotores típicos para tamizado grueso a media consistencia (MC).

El tipo de rotor “*lobed*” utilizado para el tamizado grueso con aberturas de agujero trabaja con elevadas eficiencias. El tipo de rotor “*step*” es muy versátil y se puede utilizar tanto para tamices de agujero como de ranura. La acción suave del rotor tipo “*bump*” se utiliza con tamices de ranura y aporta una eficacia de limpieza alta pero también con una elevada fragmentación.

La etapa final de un sistema de tamizado grueso, conocida con el nombre general de tamiz de cola, trabaja normalmente con ratios de eliminación bajos sobre los desechos de tamizado que llegan y que presentan muchas partículas contaminantes así como también fibras largas. Los tamices de etapa final con diseño abierto suelen ir equipados con tamices planos perforados. La **Figura 16** muestra el esquema y la fotografía de un tamiz de etapa final usado especialmente para mezclas de papeles marrones (Rejectsorter™). Se trata de un tamiz abierto (no trabaja bajo presión), con un rotor con deflectores que continuamente fuerzan la suspensión contra el tamiz, eliminando el material retenido y devuelven la suspensión fibrosa al tamiz. Los aceptados van saliendo mientras el material retenido se diluye con agua. El desecho sale de forma continua concentrado al 20–30% de consistencia.

Tamizado fino

El tamizado fino tiene lugar normalmente dentro del rango de baja consistencia aunque a veces también se da a media consistencia. Los equipos más utilizados para llevar a cabo el tamizado fino suelen ser los tamices de cesta presurizados. La precisión de estas cestas respecto al ancho de ranura y al perfil de ángulo tiene que ser muy alta. Los resultados dependen enormemente

de la geometría exacta de estos parámetros. Así, las partículas que son muy abrasivas tienen que ser eliminadas de la suspensión antes de estos tamizados finos. Esta eliminación se llevará a cabo en los hidrociclones que trabajan a baja consistencia. Esta es la razón por lo cual el tamizado fino siempre está situado detrás de una etapa de depuración a baja consistencia (LC). Por ejemplo, para llevar a cabo un tamizado fino de fibra reciclada procedente de papeles de impresión y escritura, las cestas con ranuras de ancho superior a 0.1 mm son muy útiles. Para los estocs marrones, los anchos de ranura de la cesta suelen ser superiores a los 0.15 mm.

A principios de los años 90 se desarrolló la técnica *wedge wire* para la construcción de las cestas de ranura curvadas. Los primeros tamices que salieron al mercado fueron los diseños de VOITH S, ESCHER-WYSS Stabsiebkorb, SUNDS Nimega basket y VOITH Eco-Bar and C-Bar. Un esquema del tipo de cesta de estos tamices se presenta en la **Figura 17**. El espacio entre las barras se corresponde con el ancho de las ranuras que debe ser muy precisa en toda la superficie de la cesta de tamizado. Con técnicas de fabricación eficientes para estos tipos de tamices se pueden conseguir tolerancias de ± 0.01 mm.

Esta construcción de barras con forma de cuña permite ranurar a todo lo largo de la cesta y ofrece un área de apertura máxima para un ancho

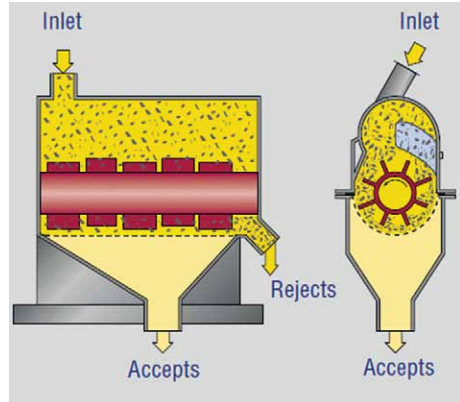


Figura 16: Esquema de funcionamiento de un tamiz de cola Rejectsorter™. (Voith, 2012b).

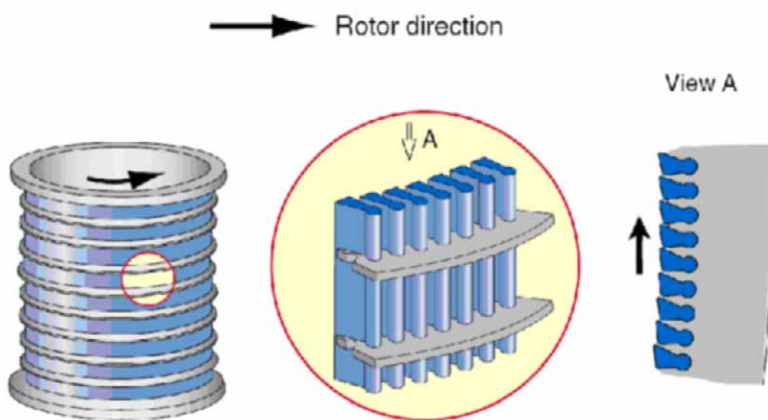


Figura 17: Esquema de un tamiz de cesta con barras con un detalle del perfil de superficie. (Holik, 2000).

determinado. También permite diferentes perfiles superficiales y diseños de secciones abiertas, modificando en definitiva las condiciones de flujo dentro del área de trabajo.

Para el tamizado fino dentro del rango de media consistencia (MC), se utilizan rotores tipo *bump* (Figura 15) y tipo *foil* (Figura 18). Cuando se trabaja dentro del rango de baja consistencia generalmente se usan los rotores tipo *foil*.



Figura 18: Fotografía de un rotor tipo *foil* usado para el tamizado fino. (Voith).

En los sistemas de tamizado fino también existe la etapa final del proceso, como ocurría con el tamizado grosero. Por razones de calidad, sólo los tamices con ranuras se usan en las etapas finales de los sistemas de tamizado fino. Ello es debido, evidentemente a las altas demandas de eficacia de este estadio. En este punto hay que adoptar

un compromiso entre la calidad de un tamizado efectivo y la eficacia de recuperación de fibras.

Los mecanismos del tamizado

El tamizado engloba diferentes mecanismos de separación de partículas en la superficie de un tamiz plano y el paso de estas partículas a través de las aperturas del tamiz. La probabilidad del proceso de tamizado está dominada por fenómenos hidrodinámicos de separación bastante complejos y que pueden encontrarse en detalle en revisiones bibliográficas extensas (Julien Saint Amand, 2005). El rotor nos asegura el transporte de las partículas hacia los distintos flujos así como la generación de pulsos de presión que controlan la variación de la velocidad en la superficie de las ranuras y ayudan a remover los contaminantes de la superficie de los tamices.

Las partículas son eliminadas en el tamiz en función de su grosor, forma y deformabilidad. Las partículas no deformables y con dimensiones superiores a las aperturas del tamiz son retenidas. Es cuestión de probabilidad que las partículas con dimensiones una, dos o tres veces inferiores a la apertura del tamiz sean eliminadas, tal como verse en la **Figura 19**.

La probabilidad de eliminar partículas es mayor con un mínimo número de contactos entre la superficie del tamiz y la partícula. Para evitar que una partícula retenida vuelva a contactar con el tamiz hace falta su separación lo más rápida posible. Esto significa tener un flujo

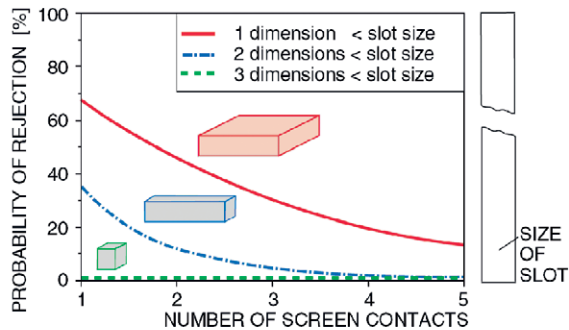


Figura 19: Probabilidad de eliminación de partículas en función de su grosor y de la frecuencia de contactos. (Holik, 2000).

de desechos muy alto. También se hace necesaria una buena mezcla en la parte interior del tamiz para evitar que las partículas se concentren cerca de éste. El inconveniente de esta buena mezcla es que se incrementa la cantidad de fibras eliminadas.

Fraccionamiento

La operación de fraccionamiento que tiene como objetivo separar las fibras en función de su longitud o flexibilidad se lleva a cabo en tamices de disco o tamices cilíndricos. Los equipos que se usan son los mismos que para el tamizado. Únicamente presentan algunas diferencias en sus condiciones de trabajo. Con los tamices de disco y cilíndricos, los agujeros suelen ser más pequeños en el fraccionamiento que en el tamizado. Las cestas con ranuras tienen aberturas mucho más estrechas o bien presentan diferentes perfiles. Generalmente, mientras que para el tamizado la división del flujo en el desecho es del 5–25%, en el fraccionamiento es superior, al 30–40%. La fracción de desecho es la que contiene las fibras más largas. La etapa de fraccionamiento no tiene desecho propiamente dicho. El objetivo del fraccionamiento es la separación de las fibras (cortas o largas) para tratarlas a posteriori por separado. Todo depende de los requerimientos que se necesiten después de un fraccionamiento. Así, se fracciona para refinar de forma independiente, para eliminar contaminantes más abundantes en la fracción de fibra larga, o incluso

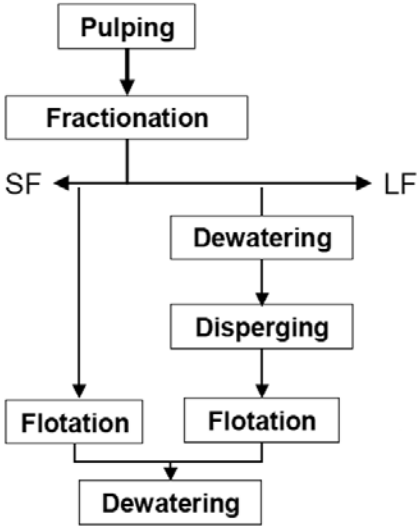


Figura 20: Sistema simplificado de una línea de destintado. (Carré, 2008).

para someter los dos tipos de fibra (fibra corta: SF y fibra larga. LF) al proceso de eliminación de tinta por flotación por separado (**Figura 20**) consiguiendo un ahorro energético de un 17% y una reducción de pérdidas de fibra del 37% tal como propone Carré (2008).

DEPURACIÓN CICLÓNICA

La depuración centrífuga se aplicó por primera vez en la industria papelera en el año 1906 y hoy en día, prácticamente no existen fábricas que tratan fibras recuperadas que no tengan una etapa de depuración.

El principal objetivo de la depuración centrífuga es la eliminación de las partículas de la suspensión que afectan a la calidad del papel o que pueden provocar un desgaste excesivo en los equipos del proceso. Estos contaminantes que se eliminan pueden ser pesados (HW o *heavyweight*) como arena, piezas metálicas y fajos fibrosos o bien ligeros (LW o *lightweight*) como espumas plásticas o material plástico en sí. Para una eliminación eficiente, estas partículas tienen que tener una densidad bastante diferente de la del agua y también distinta forma y grosor respecto a los demás componentes de la suspensión.

Los procesos de depuración centrífuga usan hidrociclones como el que es muestra en la **Figura 21**. De ahí también el nombre de depuración ciclónica. Los depuradores centrífugos o hidrociclones que nos encontramos en la industria papelera pueden tener un diámetro de cabeza entre 60 y 500 mm y una capacidad entre 5 y 500 m³/h. Los hidrociclones más grandes (diámetro_{cabeza} >200 mm) suelen ser depuradores de alta densidad (HD) usados para la depuración grosera, mientras que los depuradores más pequeños (diámetro_{cabeza} <100 mm) se utilizan en rangos de baja consistencia y para depuraciones más finas.

El campo centrífugo generado en los hidrociclones fuerza las partículas pesadas hacia fuera mientras que las partículas ligeras se mueven por el centro. Las corrientes que contienen estas partículas más pesadas se separarán del flujo principal y se convertirán en los aceptados o bien el dese-

cho, en función de si la depuración es grosera o fina.

La utilización de estos hidrociclones en los procesos de obtención de fibras recicladas presenta algunas diferencias respecto a su utilización con fibras vírgenes. A saber, que usando fibras recicladas encontramos muchas más partículas para separar y su tipología y composición es mucho más variada. La depuración centrífuga nos puede eliminar estos tipos de partículas de la suspensión de fibras recicladas siempre que cumplan unas características diferenciales determinadas:

- Densidad o gravedad específica superior a la del agua (metal, cristal y arena) o inferior (plásticos) para permitir la separación centrífuga. Algunos stickies no se pueden separar por depuración centrífuga porque presentan densidades muy similares a la del agua.
- Grosor dentro del rango de los diámetros de perforación de los tamices de 8–20 mm hasta por debajo de 5 mm, como por ejemplo las cargas. Los depuradores centrífugos pueden eliminar partículas más pequeñas que mediante el tamizado.
- Deformabilidad, como por ejemplo la de los stickies que permita el paso a través de las aberturas de los tamices. Los hidrociclones pueden eliminar estas partículas siempre y cuando su densidad sea suficientemente diferente y tengan grosores importantes.

La depuración centrífuga es esencialmente un proceso de separación que complementa otros procesos como por ejemplo el tamizado. En las Figuras 11 y 12 se ha mostrado la integración de estos estadios de depuración en sistemas más globales. En la línea de tratamiento de pastas para

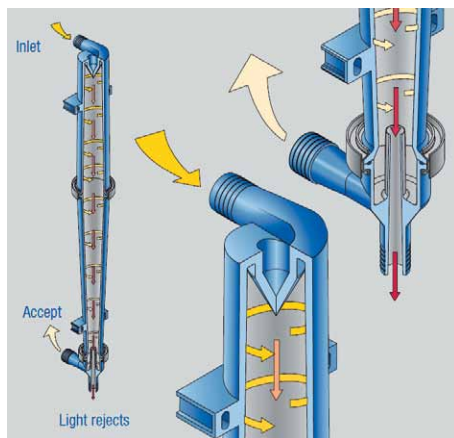


Figura 21: Esquema de un hidrociclón para eliminación de contaminantes ligeros (LW) a bajas consistencias (max. 1,5%) (Voith).

test liner (**Figura 11**) la depuración grosera HW se coloca después del pulpeado. Se lleva a cabo una nueva depuración más fina en el rango de bajas consistencias. El sistema presentado en la **Figura 12** para producción de papel prensa incluye una depuración HW adicional dentro del rango de bajas consistencias.

Los hidrociclones sólo pueden trabajar de forma efectiva si el diseño y las condiciones de trabajo están de acuerdo con unos requerimientos específicos. Por eso, en un sistema de procesado de fibras recicladas nos podemos encontrar con diferentes diseños de depuradores.

Los mecanismos de la depuración

Los mecanismos de depuración mediante hidrociclones ha sido tema de estudio desde hace años y están perfectamente recogidos en la revisión bibliográfica realizada por Julien Saint Amand (2005b). En un hidrociclón, el flujo rotatorio que se necesita para crear un campo centrífugo se genera dirigiendo la suspensión tangencialmente a través de una entrada apropiada. La geometría de entrada convierte la energía de bombeo en un flujo rotatorio. El rozamiento sobre las paredes del ciclón desacelera la suspensión. Para mantener una aceleración centrífuga correcta, el radio del ciclón se va reduciendo hacia la parte inferior. Así, la mayoría de hidrociclones tienen una sección de entrada en la parte superior de tipo cilíndrico y una sección inferior cónica. Las partículas más pesadas al chocar con las paredes pierden gran parte de su energía cinética y al frenar, son separadas y eliminadas por la parte inferior o bien superior del ciclón.

Conseguir una eficacia de separación, o sea, una depuración elevada, es posible si se tienen en cuenta los siguientes aspectos:

- Mantener un diferencial de presión elevado entre la entrada y los aceptados lo que permite una velocidad tangencial y una aceleración centrífuga más altas. Puesto que la pérdida de presión afecta directamente a las necesidades energéticas del ciclón, las razones económicas limitarán esta pérdida de carga.

- Diámetros de ciclón pequeños, lo que comporta limitaciones prácticas ya que es necesario evitar el colapso en las conexiones de entrada y salida. El mínimo diámetro posible dependerá de las dimensiones de las partículas.
- Bajas consistencias puesto que consistencias más elevadas provocan que la red fibrosa sea más densa y se restringe el movimiento de las partículas.
- Bajos contenidos en grumos, con efecto similar a trabajar a consistencias elevadas.
- Temperaturas de trabajo altas, para reducir la viscosidad del agua y por lo tanto, reducir la resistencia del flujo al movimiento radial.
- Carga hidráulica apropiada y separación de los flujos de aceptados y desecho adecuados. Un flujo de desecho muy alto mejora la separación pero incrementa las pérdidas fibrosas.
- Una eliminación de desechos adecuada.

Los hidrociclones pueden operar a contracorriente o unidireccionalmente, en función de las direcciones de los flujos de desecho y de los aceptados respecto al flujo de entrada. Los ciclones que trabajan en

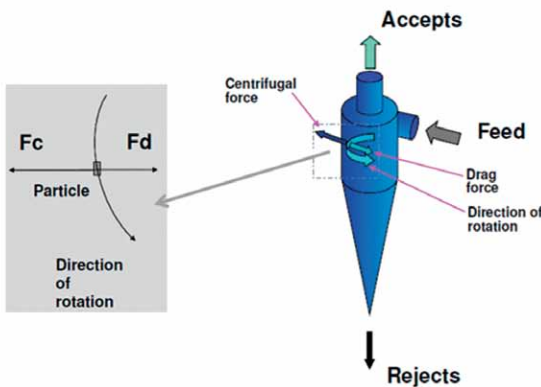


Figura 22: Diagrama de un hidrociclón trabajando a contracorriente para la eliminación de contaminantes pesados (Vinuesa, 2009).

contracorriente presentan flujos de aceptados y de desecho a los lados opuestos del hidrociclón (Figura 22). La configuración final depende de si se separan partículas ligeras (LW) o pesadas (HW).

Los hidrociclones que trabajan unidireccionalmente, presentan flujos de aceptados

y de desechos en el mismo lado que siempre será el lado opuesto al de la entrada.

En depuradores unidireccionales cuando se trabaja con partículas pesadas (HW), los desechos se recogen en el mismo lado de la pared del depurador, aprovechando el principio de fuerza centrífuga de estas partículas pesadas. Para los depuradores de partículas ligeras (LW) son los aceptados los que se recogen en el lado de la pared.

En función del rango de consistencias de trabajo, los depuradores también se clasifican como depuradores de alta consistencia (HC), también conocidos con el nombre de depuradores de alta densidad (HD); media consistencia (MC) y baja consistencia (LC).

Los depuradores ciclónicos a alta densidad o alta consistencia son utilizados principalmente para la depuración grosera. Normalmente se sitúan después del pulpeado del papel reciclado, con el objetivo de eliminar los contaminantes pesados tales como la arena, el metal o las partículas de cristal actuando de protección de la depuración por tamizado o despastillado que se lleva a cabo a posteriori. Estas partículas pesadas desgastan mucho los equipos y por lo tanto es importante protegerlos adecuadamente. La eficacia de estos depuradores está limitada a las partículas grandes y depende de los parámetros de diseño (diámetro de cabeza), consistencias (entre 3.5 y 5.5%), pérdida de presión (50 a 250 kPa) y condiciones de descarga de los desechos.

Las configuraciones de una instalación de hidrociclones en los procesos de reciclado/destintado de papeles recuperados suelen ser dos:

- en batería, configuración en la que se conectan en paralelo los depuradores individuales (Figura 23).
- en canasta, configuración en la cual los hidrociclones pequeños

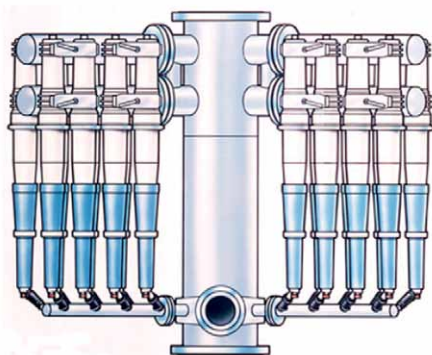


Figura 23: Esquema de una batería de hidrociclones (Vinuesa, 2009).

están incluidos dentro de una estructura de acero inoxidable. Generalmente se utilizan para trabajar a baja consistencia y con eficiencias elevadas (Figura 24).

Típicamente, las instalaciones de hidrociclones suelen contar con sistemas en cascada de 3 ó 4 etapas, para utilizar el mínimo espacio posible y poder recuperar el máximo de fibras celulósicas (Figura 25).

DISPERSIÓN Y TRITURACIÓN (KNEADING)

El proceso de dispersión y/o trituración forma parte actualmente de cualquier proceso moderno de producción de pasta reciclada y destintada. Durante el reciclado de calidades marrones, la dispersión a temperatura elevada se utiliza para dispersar los contaminantes termofusibles con el fin de evitar problemas de pegotes. En las plantas de producción de pasta destintada (DIP) la dispersión homogeneiza el estoc, dispersa las partículas de tinta residual para hacerlas invisibles al ojo humano y además,



Figura 24: Esquema de una canasta de hidrociclones (GL&V, 2009).

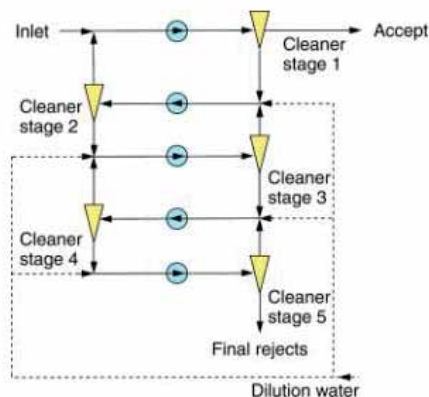


Figura 25: Sistema de hidrociclones en cascada (Holik & Stetter, 2012).

permite aplicar una etapa de blanqueo (Kumar *et al.* 2007). Los objetivos principales de un sistema de dispersión y trituración dentro de un proceso de obtención de pastas recicladas y/o destintadas son los siguientes:

- Reducir los specks y stickies por debajo del límite visible distribuyéndolos finamente o convirtiéndolos en flotables.
- Romper las partículas de estucado o aquellas procedentes de tratamientos superficiales.
- Separar las partículas de tinta de las fibras recicladas antes del proceso de destintado o reducir su tamaño si ya han pasado por etapas de eliminación de tinta.
- Mezclar los agentes de blanqueo.
- Tratar las fibras mecánicamente para conservar o mejorar sus propiedades de resistencia.
- Tratar las fibras térmicamente para incrementar la densidad específica.
- Asegurar la descontaminación por microorganismos.

La dispersión no elimina contaminantes pero los reduce a medidas cuyo efecto no es detectable o bien los separa de las fibras para eliminarlos en procesos posteriores. La dispersión implica la aplicación de fuerzas de cizalla muy altas sobre las partículas contaminantes para ser dispersadas. Para transferir esta cantidad de energía de dispersión, la consistencia de trabajo tiene que ser alta, alrededor del 22–30%. La etapa de dispersión por lo tanto, tiene que localizarse en aquellos puntos en los que haya un *loop* de separación de agua puesto que es ahí donde la pasta se espesa a altas consistencias. Trabajar a altas consistencias también favorece el blanqueo, sobretodo el blanqueo oxidativo. Así, se pueden aprovechar los dispersores para hacer la función de mezcladores de los

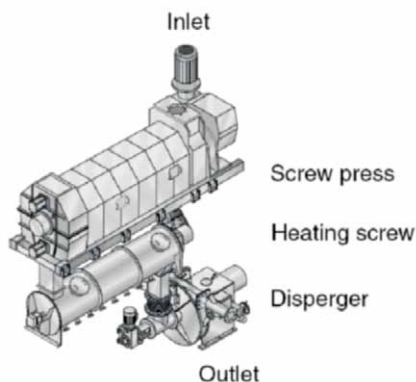


Figura 26: Sistema de dispersión completo (Kumar *et al.* 2007).

agentes de blanqueo. Si las demandas de propiedades sobre el estoc final son muy elevadas, la dispersión se puede dar en dos puntos del sistema, muchas veces, usando los mismos equipos.

La energía que hace falta aplicar en los procesos de dispersión/trituración depende de la viscosidad de la suspensión, de la temperatura, del tipo de relleno y de la velocidad periférica de los equipos. Los procesos posteriores a la dispersión dependerán de la consistencia y condiciones de presión e incluyen muchas veces etapas de blanqueo a media y alta consistencia o bien diluciones al 5%. La **Figura 26** muestra un sistema de dispersión completo con una prensa de tornillo para el espesamiento (*screw press*), el elemento calefactor (*heating screw*) y el dispersor.

BIBLIOGRAFÍA

- Andritz** (2011). “Fibre Solve FSH. High Consistency Pulping”. Disponible en <http://grz.g.andritz.com/c/com2011/00/01/25/12532/1/1/0/260185158/pp-pulprecycled-highconsistencypulping-fibresolve-fsh.pdf>. Consultado el 20/10/2011.
- Bennington C.P.J., Smith J.D., Sui O.S., Wang M.H.** (1998b). “Characterization of repulper operation for newsprint deinking”. TAPPI Pulping Conference, Montréal, October 1988:1083–1095.
- Bennington C.P.J., Sui O.S., Smith J.D.** (1998a). “The effect of mechanical action on waste paper defibering and ink removal in repulping operations”. *Journal of Pulp and Paper Science*, 24(11): 341–348.
- Brouillette F., Daneault C., Dorris G.** (2000). “Désencrage des vieux journaux et des vieilles revues : est-il avantageux de réduire le pH du triturateur”. Conférence Technologique Estivale, Québec, 7–9 June 2000: 87–92.
- Carré, B.** (2008). “Simplified deinking process: from lab to mill trials”. ECO-TARGET Final Open Conference, Stockholm, 12 Nov. 2008.
- Egan J.J., Demler C.L.** (2004). “Improved Low Consistency Pulper Rotor Design: report on new rotor development”. 2004 Fluent User’s Group Meeting de Kadant Black Clawson. Disponible en http://www.cadfamily.com/download/CAE/Fluent-Modeling/egan_kadant.pdf. Consultado el 20/05/2011.
- Fabry B.** (2007). “Pulping and ink detachment”. 8th Advanced Training Course on Deinking Technology, Grenoble, 29–31 May. 2007.
- Fabry B.** (2010). “A review of drum pulping parameters and their influences on deinking”. *Progress in Paper Recycling*, 9(3) Fall 2010:17–32.
- Fabry B., Carré B., Crémon P.** (2001). “Pulping optimization: effect of pulping parameters on defibering, ink detachment and ink removal” 6th PAPTAC Research Forum on Recycling, Magog, Quebec, 1–4 October 2001: 37–44.
- Fabry B., Carré B.** (2002). “Comparison between different type of pulper devoted to deinking processes”. TAPPI Pulping Conference, San Diego, 8–12 September 2002.

- Fabry B., Carré B.** (2004). "A new approach to characterize pulping processes for deinking". 11th PTS/CTP Deinking Symposium, Leipzig, Germany, 27–30 April 2004.
- Fabry B., Roux J.C., Carré B.** (1999). "Characterisation of friction during pulping: an interesting tool to achieve good deinking" 5th PAPTAC Research Forum on Recycling, Ottawa, 1–6 September 1999: 28–30.
- Fallows, J.D.** (1996). "Pulper & pulper screens". TAPPI Deinking Short Course, Houston, 10–12 June 1996, section 4.
- Holik H.** (1988). "Towards a better understanding of the defibering process" TAPPI Engineering Conference, Chicago, 19–22 September 1988: 223.
- Holik H.** (2000). "Unit Operations and Equipment in Recycled Fiber Processing", Capítulo 5, Libro 7 (Recycled Fiber and Deinking) de la colección Papermaking Science and Technology, editada por Götttsching y Pakarinen para Finnish Paper Engineers' Association y TAPPI.
- Holik H., Stetter A.** (2012). "Paper and Board, 4. Stock Preparation" Ullmann's Encyclopeida of Industrial Chemistry, DOI: 10.1002/14356007.o18_o12, Edited by Wiley–VCH Verlag GmbH&Co.
- Julien Saint Amand, F.** (2005). "Principles and technology of Screening/Fractionation" 7th CTP/PTS Advanced Training Course on Deinking, Grenoble, May 31–June 1, 2005.
- Julien Saint Amand F.** (2005b). "Principles and technology of Cleaning" 7th CTP/PTS Advanced Training Course on Deinking, Grenoble, May 31–June 1, 2005.
- Koffinke, R.A.** (1983). "High consistency pulping developments", TAPPI Pulping Conference vol. 1, Houston, 24–26 October 1983, p. 133–137.
- Kumar S., Fabry B., Carré B., Cochaux A., Julien Saint Amand F., Galland G.** (2007). "Past, present and future of dispersion and kneading", 8th CTP/PTS Advanced Training Course on Deinking, Grenoble, 29–31 May 2007.
- Merrett, K.J.** (1987). "Repulping at high consistencies". *Appita*, 40(3): 185–188.
- Metso** (2009). "OptiSlushTM VC Pulper Station. More compact layout". Disponible en [http://www.metso.com/MP/marketing/Vault2MP.nsf/BYWID2/WID-080404-2256E-35E4A/\\$File/OptiSlush_VC_PS_lowres.pdf?openElement](http://www.metso.com/MP/marketing/Vault2MP.nsf/BYWID2/WID-080404-2256E-35E4A/$File/OptiSlush_VC_PS_lowres.pdf?openElement)) consultado el 18/05/2011.

- Metso** (2011). “OptiSlush HC High consistency pulping”. Disponible en <http://www.metso.com/pulpandpaper/MPwFiber.nsf/WebWID/WTB-090525-2256F-DF554?OpenDocument>. Consultado el 18/05/2011.
- Müller W.** (2000). “New drum pulper concepts—continuous, compact, flexible, efficient and innovative”, *Twogether*, Voith Paper Customer Magazine, Issue 9, 2000. Disponible en http://www.us.voithpaper.com/media/vp_en_twogether9_07_aufloesetrommel.pdf. Consultado el 20/05/2011.
- Mutjé P., López A., Puig J., Vilaseca F., Pèlach M.A.** (2001). “Desintegración de papelote. Determinación del factor de cizallamiento”. *Ingeniería Química*, 33: 115–119.
- Paraskevas S.** (1983). “High consistency repulping: benefits & drawbacks”. TAPPI Pulping Conference Vol. 1, Houston, 24–26 October 1983: 129–132.
- Puig J.** (2004). “Evaluación del proceso de desintegración de papeles recuperados”. Tesis doctoral de la Universitat de Girona. Disponible en <http://hdl.handle.net/10803/7782>.
- Ruffo R., Malton S.** (2008). “Energy savings in stock preparation for recycled paper”, *Appita Journal*, 61(2): 163–172.
- Savolainen A., Jussila T., Nijula S.** (1991). “Defibering and specific energy consumption in bale pulpers”. *Tappi Journal*, 71(11): 147–153.
- Siewert W.** (1984). “Die auflosetechnologie im stoffdichtebereich um 15% und ihre ergebnisse”. *Das Papier*, 38(7).
- Vilaseca F., Pèlach M.A., López A., Presta S., Mutjé P.** (2005). “Shear factor and energy saving in repulping of waste paper”. *Afinidad*, 62(515): 11–13.
- Vinuesa J.L.** (2009). “Pulp Cleaning and energy savings”. Proyecto final de master del Master en Ingeniería Papelera y Gráfica, Universitat de Girona, Junio 2009.
- Voith Paper** (2011). “Pulping TwinDrum™”. Disponible en <http://www.voithpaper.de/product.php?pk=481>, consultado el 18/05/2011.
- Voith Paper** (2012). “Screening Fibersorter™ FS.B for pre-screening”. Disponible en <http://www.voithpaper.de/product.php?pk=669>. Consultado el 20/02/2012.
- Voith Paper** (2012b). “Screening Rejectsorter™ for tail screening”. Disponible en <http://www.voithpaper.de/product.php?pk=68>, consultado el 6/02/2012.

DESTINTADO

M. ÀNGELS PÈLACH¹ / JUAN CARLOS VILLAR²

- 1- Grupo LEPAMAP, Departament d'Enginyeria Química, Agrària i Tecnologia Agroalimentària, Universitat de Girona (Espanya).
- 2- Grupo Celulosas y Papel, Departamento de Productos Forestales, CIFOR-INIA, Madrid (Espanya).

INTRODUCCIÓN

La utilización de fibras recicladas en productos papeleros de calidades medias o bajas (cartón ondulado, cartoncillo, embalaje) no es suficiente para conseguir los objetivos de reciclaje plasmados por ejemplo en la nueva Declaración Europea sobre Reciclado del Papel 2011-2015, firmada por la mayoría de asociaciones europeas de industrias papeleras y de transformación. El objetivo marcado para el año 2015 es el de conseguir una tasa de reciclaje del 70%, definiendo tasa de reciclaje como el porcentaje de papel reciclado respecto al papel total consumido. Las fibras secundarias procedentes de los procesos de destintado tienen que ser incorporadas en la fabricación de papeles de alta calidad, principalmente en papeles de impresión y escritura para conseguir mayores tasas de reciclaje y utilización. El sector de los papeles gráficos es el que presenta un mayor potencial de incorporación de fibras recicladas tal como muestra la **Figura 1**.

En la **Figura 1** se puede observar que para los países CEPI, el papel prensa representó el año 2010 un 10% de la producción total de la industria de fabricación de papel y cartón, con una tasa de utilización de papel recuperado del 92,8% y un uso del 18,5% del volumen total de papel recuperado utilizado. En cambio, los papeles gráficos representaron para los

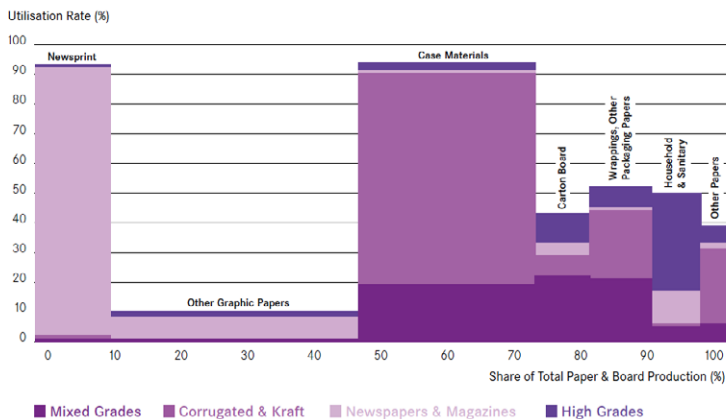


Figura 1: potencial de utilización de papel recuperado por parte de los distintos sectores papeleros de los países CEPI (CEPI, 2011). Grados de papel : Newsprint, Other Graphic Papers, Case Materials, Carton Board, Wrapping Papers and Other Packaging Papers, Household and Safety, Other papers.

países CEPI un 35,5% de la producción total, incorporando únicamente un 10,6% de papel reciclado y representando en volumen el 7,4% del total de papel recuperado utilizado.

Un proceso de destintado es una extensión del proceso de reciclado, imprescindible en la fabricación de papeles de alta calidad. Todos aquellos componentes que pueden provocar una reducción del grado de blancura, principalmente las tintas, deben ser eliminados, pero además, deben ser eliminados los aditivos utilizados durante la impresión, conversión y uso final del papel. Desde un punto de vista de reciclaje, todos estos aditivos son contaminantes.

Las exigencias del mercado actual sobre las pastas recicladas y destintadas, conocidas como pastas DIP, para ser incorporadas en los procesos de fabricación de papeles para impresión y escritura son comparables a las demandadas en pastas vírgenes. No se admite la producción de papeles de alta calidad utilizando fibras recicladas si no se obtienen las mismas prestaciones finales. Para conseguir estos requerimientos tan estrictos hacen falta sistemas de tratamiento de los papeles recuperados complejos, pero al mismo

tiempo muy eficientes (~99%) respecto a la eliminación de contaminantes que pueden estar dentro de rangos de magnitudes bien distintas tal como muestra el diagrama de la **Figura 2**.

Los sistemas de reciclado y destintado a nivel industrial combinan de forma optimizada todas las operaciones de eliminación de contaminantes (tamizado, depuración, flotación, lavado,...) basándose en propiedades que los diferencian de las fibras, finos y cargas.

Un sistema de tratamiento puede incorporar una misma operación de separación en diferentes puntos para aprovechar al máximo su efectividad de separación. La **Figura 3** muestra una valoración de la eficiencia de diferentes operaciones de separación en función de los tamaños de partícula. Por ejemplo, puede observarse que la eficiencia de los depuradores es excelente si el diámetro de partícula es grande y su densidad bastante diferente a la del agua y de las fibras celulósicas en suspensión. En diferentes condiciones, la efectividad de la separación puede ir bajando hasta ser nula.

La eliminación de los contaminantes, y entre ellos las tintas, se basa en sus distintas propiedades comparadas con fibras, finos y cargas (Carré, 2007).

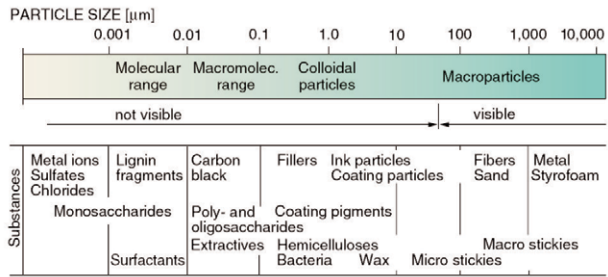


Figura 2: Distribución de las magnitudes de partículas posibles en un proceso de destintado (Holik, 2000).

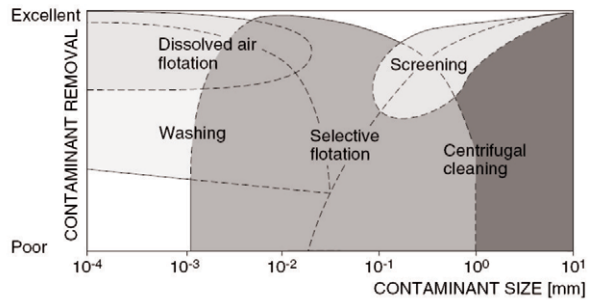
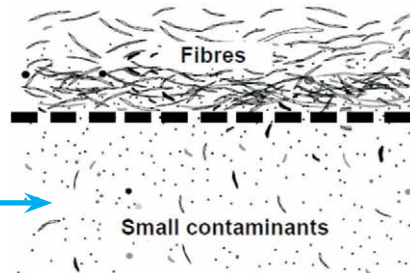


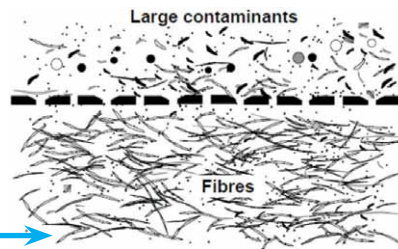
Figura 3: Eficacia de los diferentes procesos de eliminación de contaminantes en el procesado de papel recuperado (Holik, 2000).

Diferencias en tamaño:

Las partículas más pequeñas que las fibras se pueden eliminar por **lavado**



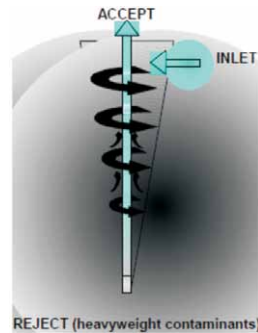
y aquellos contaminantes mayores que las fibras, si son lo bastante rígidos, se pueden eliminar por **tamizado**.



Diferencias de densidad:

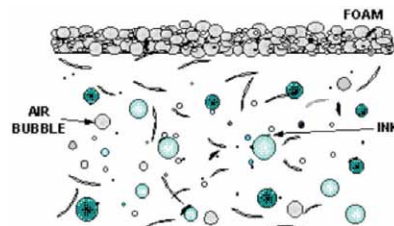
Las etapas de **depuración** permiten eliminar partículas de alta densidad

y también contaminantes ligeros



Diferencias de propiedades superficiales:

La **flotación** permite eliminar partículas hidrofóbicas.



En este capítulo se describen aquellas operaciones cuyo objetivo principal es la eliminación de tinta, i.e., la flotación y el lavado.

FLOTACIÓN

La flotación es una técnica de separación importante que ha sido utilizada desde hace más de cien años en la minería para concentrar el mineral extraído de las minas. Hace menos de cuarenta años que esta técnica de separación se aplica a la eliminación de tinta residual procedente de la desintegración de papeles recuperados (Ortner, 1981). Muchas de las teorías desarrolladas para la industria minera son aplicables al proceso de destintado por flotación, siempre y cuando se tengan en cuenta las diferencias entre los dos procesos. La **Tabla 1** muestra, de manera esquemática, estas principales diferencias.

La flotación es un proceso de separación durante el cual un conjunto de burbujas se introducen en el seno de un tanque agitado que contiene la suspensión fibrosa y los contaminantes a eliminar. Las burbujas de aire, de naturaleza hidrofóbica, tienden a unirse a los contaminantes hidrófobos (tinta, stickies, pigmentos y ligantes) formando agregados que son eliminados en la superficie en forma de espumas. En cambio, las fibras, más hidrofílicas, no tienen tanta afinidad con las burbujas de aire y permanecen dentro de la suspensión. Este proceso es capaz de eliminar contaminantes de tamaños comprendidos entre 40 y 100 μm . El objetivo principal de la flotación en la industria papelera es el destintado o eliminación de las tintas de impresión.

Para una flotación eficiente es indispensable, en primer lugar, la separación de las partículas de tinta de las fibras para que se puedan mover libremente por la suspensión. Ello requiere de procesos previos eficientes, tanto mecánicos como químicos. Las partículas de tinta de una suspensión pueden presentar distintos tamaños. En principio, la mayor parte de partículas de tinta (derivadas de negro carbón y pigmentos) están dentro del rango de 0.02-0.1 mm. Las tintas base agua o tintas flexográficas aglomeradas están entre 1-5 mm. Los aglomerados de tinta offset pueden superar los 100 mm.

El proceso de flotación depende de una gran variedad de factores y en los últimos 20 años se han realizado esfuerzos considerables en entender,

Tabla 1: Diferencias entre el proceso de destintado por flotación y la flotación de minerales (Heindel, 1999).

Parámetro	Destintado por flotación	Flotación de Minerales
Energía superficial de las partículas	Complejo por contener: Partículas con baja energía superficial y carácter hidrófobo (adhesivos). Partículas con energía superficial mediana (tintas hidrófobas). Partículas con energía superficial alta (cargas y fibras).	Acostumbran a ser partículas con una elevada energía superficial y carácter hidrofílico
Tamaño de las partículas	Amplia distribución de tamaños	Amplia distribución de tamaños
Densidad de las partículas	Muy baja, a menudo inferior al agua	A menudo superior al agua
“Liberación” de las partículas del soporte	Mediante una desintegración y en presencia de reactivos químicos	Mediante molturación sin la presencia de reactivos químicos
Propiedades de la suspensión	Muy heterogénea Temperaturas altas (40-60 °C) Posible redeposición de partículas Presencia de una red fibrosa que tiende a formar flóculos cuando se trabaja a consistencias >1%.	Homogénea Bajas temperaturas La redeposición no es importante
Caracterización final del producto	Mediante: - Blancura de la hoja final. - Análisis de imagen - Contenido en stickies.	Mediante análisis químicos
Impacto de la eficacia del proceso en el resto de etapas	Disminución de la calidad del producto y problemas de maquinabilidad	La pureza del producto final se ve afectada

modelizar y controlar el proceso de flotación. La complejidad del proceso ha dificultado en gran medida el desarrollo de un modelo que lo defina a la perfección. Los primeros estudios describieron la flotación mediante una analogía con los reactores químicos (Jameson *et al.*, 1977), pero estos estudios fueron mejorados por una descripción probabilística. Diferentes autores (Bloom & Heindel, 1997^a; Bloom *et al.*, 1997b; Heindel, 1999; Julien Saint Amand, F., 1999, Schuhmann, 1942, Schulze, 1993, Schulze, 1991, Schulze, 1994a, Schulze, 1994b) han descrito el proceso de flotación como la probabilidad que sucedan un conjunto de microprocesos. Finalmente, otros autores muestran en sus trabajos que el proceso de flotación sigue una cinética de primer orden (Nguyen *et al.*, 1998, Ralston, 1992, Woodburn, 1970, Yoon *et al.*, 1996, Pélach, 2002, Labidi *et al.*, 2007). En los últimos años se han realizado avances importantes en el estudio de la flotación como un fenómeno de transporte de materia (Ajersch & Pelton, 1996; Beneventi *et al.*, 2006; Beneventi *et al.*, 2007; Beneventi *et al.*, 2009; Dorris *et al.* 2011).

La flotación descrita como un modelo probabilístico

En general, el proceso de flotación se puede describir como una secuencia de subprocesos que implican:

- La aproximación de una partícula de tinta a una burbuja de aire y su colisión en el seno de una fase acuosa.
- La unión de la partícula de tinta a la superficie de la burbuja.
- La formación de un contacto entre 3 fases.
- La estabilización de los agregados formados y su transporte hacia la superficie en la que serán eliminados en forma de espuma.

Así, el proceso de flotación puede contemplarse como un proceso probabilístico en el cual la captura de las partículas de tinta por parte de las burbujas de aire implica los fenómenos de colisión, adhesión y estabiliza-

ción. Así, la probabilidad de flotación puede describirse como el resultado de estas probabilidades tal como muestra la ecuación siguiente:

$$P_f = P_c \cdot P_a \cdot P_{CTF} \cdot P_s$$

Donde:

P_f es la probabilidad de flotación;

P_c es la probabilidad de colisión;

P_a es la probabilidad de adhesión;

P_{ctf} es la probabilidad de que se produzca el contacto entre las tres fases y

P_s es la probabilidad de estabilización.

La descripción más detallada de cada una de las probabilidades mencionadas permite un mejor conocimiento del proceso global de flotación, teniendo en cuenta que la flotación es la operación por excelencia de eliminación de tinta.

Probabilidad de colisión

Durante el proceso de flotación, la colisión entre una partícula de tinta y una burbuja de aire sólo se producirá si la trayectoria de la partícula está situada dentro del “cilindro” de radio R_c alrededor de la burbuja de aire, tal y como se muestra en la **Figura 4**. R_c se conoce con el nombre de radio de captura y su valor dependerá de las características del flujo y del tamaño de la burbuja y de la partícula de tinta.

La burbuja y la partícula se acercan entre ellas siguiendo sus respectivas líneas de flujo. Cuando entran en contacto dentro del radio de captura, la colisión se da correctamente.

La probabilidad de que la colisión se produzca viene determinada por la ecuación:

$$P_c = \left(\frac{R_c}{R_b} \right)^2$$

donde:

P_c es la probabilidad de colisión;
 R_c es el radio de captura y
 R_b es el radio de la burbuja de aire.

Esta ecuación representa la relación entre las partículas que se encuentran a una distancia R_c de la burbuja, y que por lo tanto colisionarán con ésta, respecto al número total de partículas que se aproximan a la burbuja. Esta ecuación asume que las partículas de tinta son bastante pequeñas, de tal forma que las fuerzas inerciales que sufren son negligibles y tienden a seguir las líneas de flujo alrededor de la burbuja. Los resultados experimentales de modelización de esta probabilidad de colisión demuestran que un aumento del radio de captura conlleva un aumento de la eficacia de flotación. Según Szatkovski & Frayberger (1995) existe un tamaño de burbuja óptimo que depende del tamaño de las partículas de tinta que se deben eliminar así como del régimen fluido-dinámico del sistema. La burbuja de aire tiene que ser unas cinco veces mayor que las partículas de tinta a separar. La Figura 5 muestra dos ejemplos de la relación de medidas relativas burbuja-tinta.

Para niveles de turbulencia elevados, la estabilización tinta-burbuja requiere diámetros de burbuja mayores con respecto a la tinta. En cambio, si los diámetros de la tinta y de la burbuja son comparables, el nivel de turbulencia tendría que disminuir notablemente para conseguir que el agregado fuera estable. Las partículas con un diámetro superior a 100 μ m requie-

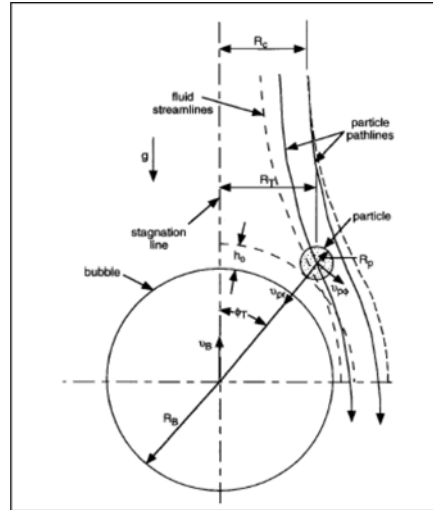


Figura 4: Representación del radio de captura R_c en el acercamiento de una partícula a una burbuja de aire (Bloom & Heindel 1997a).

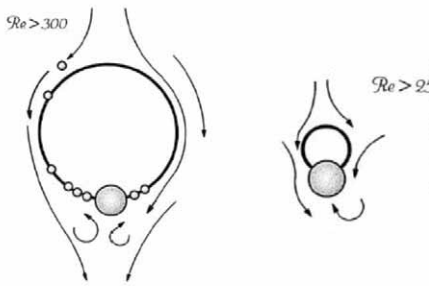


Figura 5: Relación de tamaños burbuja-tinta en función del régimen fluido-dinámico (Julien Saint Amand, F., 1997).

rirán niveles de turbulencia inferiores a los que normalmente se encuentran en una celda de flotación. En cambio, las partículas de tinta pequeñas (microscópicas) seguirán las líneas de flujo alrededor de las burbujas sin llegar a colisionar.

Para que el proceso de flotación sea eficiente, hace falta que se produzcan colisiones. Pero, al mismo tiempo es necesario que estas colisiones conlleven la adhesión de las

partículas de tinta a la superficie de las burbujas, es decir, es necesario conocer los parámetros que afectan a la probabilidad de adhesión.

Probabilidad de adhesión

No todas las partículas que colisionan con una burbuja de aire se unen a ella. Para que tenga lugar la adhesión, es necesario que las partículas sean lo bastante hidrófobas para unirse a la burbuja mediante la formación de un contacto entre las tres fases (tinta, burbuja y líquido) con un ángulo de contacto finito. Cuando una partícula de tinta se acerca a una burbuja de aire a una distancia suficientemente pequeña, pueden tener lugar dos tipos de interacciones:

- Una colisión de partículas grandes en la que la superficie de la burbuja se deforma enormemente y, se puede iniciar un contacto entre las tres fases o bien que la partícula rebote.
- Un deslizamiento de pequeñas partículas a lo largo de la superficie de la burbuja con una leve deformación de la superficie (punto de contacto).

La interfase líquido-gas es deformable y si la inercia de la partícula es suficiente, ésta puede provocar una depresión sobre la superficie de la

burbuja y colisionar o bien rebotar. El proceso de colisión se basa en el hecho de rotura de la capa líquida. La etapa final del proceso de colisión es la regresión de la película de agua mediante la cual el líquido se retira del punto de rotura o de agregación inicial entre partícula y burbuja y se forma un ángulo de contacto con el sólido. La probabilidad de adhesión está fuertemente influenciada por la físico-química de la suspensión. En la Figura siguiente (Figura 6) se muestran las posibles estructuras que pueden adoptar las partículas una vez se han absorbido a la superficie de una burbuja de aire.

La estructura de adhesión depende de la magnitud de las fuerzas de cohesión entre las partículas. Si las fuerzas de cohesión son débiles, la absorción se produce mediante una monocapa. Si las fuerzas de cohesión son un poco más elevadas, se puede producir la adhesión de una segunda capa de partículas a las ya adheridas a la burbuja. Finalmente, si las fuerzas de cohesión superan las fuerzas de adhesión, las partículas formarán un agregado que puede unirse a la burbuja a través de una sola partícula.

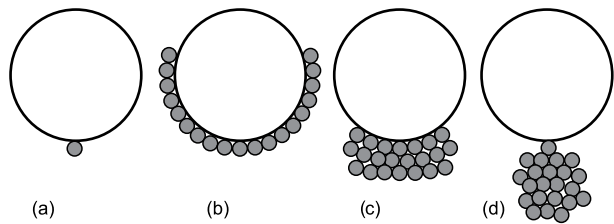


Figura 6: Esquema de partículas que se adhieren a una burbuja de aire. a) Una sola partícula, b) Formando una monocapa, c) Formando una multicapa, d) Formando un agregado de partículas que se unen a la burbuja mediante una sola partícula (Omota *et al.*, 2006a)

La adhesión de una partícula de tinta a la superficie de una burbuja de aire, conlleva la rotura de la película de suspensión que rodea la burbuja de aire, produciéndose un contacto entre tres fases (aire-tinta-suspensión). Una vez se ha formado el agregado, éste ha de mantenerse estable durante el proceso ascensional hasta la superficie de la suspensión, donde será eliminado en forma de espuma. Esta estabilidad va ligada a la probabilidad de estabilización.

Probabilidad de estabilización

La estabilización del agregado burbuja/partícula, desde el momento en que se forma hasta que alcanza la superficie espumosa, depende del sumatorio de fuerzas externas que actúan sobre él. Esta probabilidad de estabilización está controlada por la energía de adhesión partícula/burbuja y en menor extensión, por las condiciones hidrodinámicas de la suspensión.

No es difícil calcular la probabilidad de estabilización del agregado a partir del balance de fuerzas existentes sobre partículas esféricas en una interfase líquido/gas. Las fuerzas que actúan son las siguientes:

- a) Fuerza de la gravedad (F_g).
- b) Fuerza de empuje estático sobre la parte inmersa (F_b).
- c) Presión hidrostática del líquido sobre el área de contacto (F_{hid}).
- d) Fuerza capilar ejercida sobre la línea de contacto entre las tres fases (F_{ca}).
- e) Presión capilar dentro de la burbuja de aire y que actúa sobre el área de contacto de la partícula adherida (F_{pc}).
- f) Fuerzas de separación adicionales representadas globalmente como el producto de la masa de la partícula por la aceleración, en el campo de flujo externo (F_d).

De todas las fuerzas citadas, la fuerza capilar y la fuerza de presión hidrostática contribuyen a mantener unido el agregado mientras que, las demás fuerzas contribuyen a separar la tinta de la burbuja. Algunos estudios creen que una vez se ha formado el agregado tinta-burbuja, la fuerza de unión entre la tinta y la burbuja es bastante fuerte como para resistir las turbulencias presentes en la celda de flotación.

Este modelo probabilístico que acabamos de describir está ampliamente aceptado para explicar el proceso de flotación, ahora bien, es un modelo matemáticamente complejo y no tiene en cuenta fenómenos como la pérdida de fibras y la estabilidad de las espumas.

La flotación descrita como una cinética de primer orden

Se acepta que, para unas determinadas condiciones, el proceso de flotación sigue una cinética de primer orden respecto a la cantidad de partículas de tinta y burbujas de aire que interactúan por unidad de volumen y tiempo (Julien Saint Amand, 1999). La forma más simple de esta ecuación cinética viene dada por la expresión:

$$\frac{dC}{dt} = -k \cdot C^n \cdot C_b^m$$

Donde:

C es la concentración de partículas (nº partículas/L);

C_b es la concentración de burbujas de aire (nº burbujas/L);

n y m son números adimensionales;

t es el tiempo de flotación (min) y;

k la constante cinética de flotación.

Si el caudal de aire dentro de la celda de flotación es constante y suficientemente grande como para asegurar que tanto la concentración de burbujas de aire como la superficie libre a la cual pueden adherirse se mantienen constantes, la expresión anterior se convierte en una cinética de primer orden:

$$\frac{dC}{dt} = -kC$$

La constante cinética tiene que contemplarse como un factor de proporcionalidad necesario para comparar la flotación de diferentes tipos de partículas en condiciones determinadas. La constante cinética es función del caudal de aire introducido, del tamaño medio de las burbujas de aire y de las características de la celda de flotación además de la composición de la suspensión.

La flotación descrita como un transporte de materia

En la literatura más reciente se describen modelos del proceso de flotación a través de los mecanismos que permiten transportar las partículas de tinta desde el seno de la suspensión hasta las espumas considerando a éstas como sistemas dinámicos que están en contacto con la suspensión papelera durante buena parte del proceso de flotación (Ajersch & Pelton, 1996; Beneventi *et al.*, 2006; Beneventi *et al.*, 2007; Beneventi *et al.*, 2009; Dorris *et al.*, 2011). Estos mecanismos se muestran en la **Figura 7**.

El primer mecanismo (i) se correspondería con el proceso de flotación descrito siguiendo una cinética de primer orden.

El atrapamiento mecánico (M_E) de las partículas sólidas (ii) hace referencia a todo tipo de partículas, es decir, hidrofóbicas e hidrofílicas arrastradas hacia la espuma por parte de las burbujas de aire. Según distintos autores (Ajersch *et al.*, 1996; Deng, 2000, Dorris *et al.*, 1997) la transferencia de sólidos por atrapamiento mecánico es proporcional a la transferencia de agua hacia las espumas según la ecuación:

$$M_E = \phi \cdot \left(\frac{WL_0}{t_f} \right) \cdot t$$

Donde ϕ es el coeficiente de transferencia de sólidos; WL_0 es la pérdida de agua cuando la espuma es eliminada a una altura 0 pasado un tiempo de flotación t_f .

El tercer mecanismo correspondiente a la formación de espuma y drenaje del agua (W_L) (iii) y se explica por el drenaje al que se ve so-

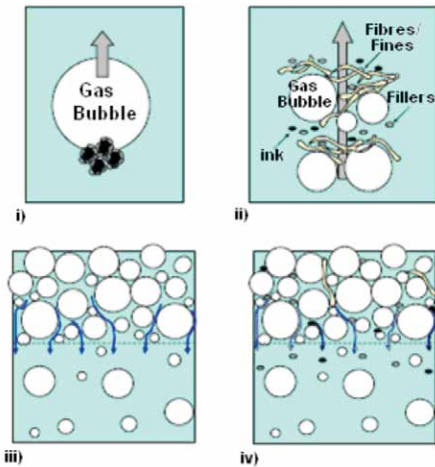


Figura 7: Mecanismos de transferencia de sólidos: i) flotación de partículas hidrofóbicas; ii) atrapamiento mecánico de las partículas sólidas, iii) formación de espumas y drenaje del agua; iv) drenaje de los sólidos atrapados en las espumas (Beneventi, 2005).

metido por la fuerza de la gravedad el agua presente en las espumas de flotación. Según Beneventi (Beneventi *et al.*, 2003, Beneventi *et al.*, 2005) se puede expresar según:

$$WL = \left(\frac{WL_0}{t_f} \right) \cdot e^{-L_D \cdot h} \cdot t$$

Donde L_D es el coeficiente de drenaje del agua y h es la altura de la espuma antes de ser eliminada.

Y por último el drenaje de las partículas sólidas (iv), es decir, de fibras, finos, cargas y partículas de tinta sería proporcional al caudal de agua según la expresión:

$$S_D = -\psi \cdot \left(\frac{WL_0}{t_f} \right) \cdot (1 - e^{-L_D \cdot h}) t$$

Donde ψ es el coeficiente de drenaje de las partículas sólidas

En resumen, la eliminación de partículas de una suspensión papelera durante un proceso de flotación se podría expresar como:

$$P_R = F + M_E + S_D$$

Siendo, P_R la probabilidad de flotación, F la flotación de partículas hidrofóbicas, M_E el atrapamiento mecánico de partículas sólidas y S_D el drenaje de partículas sólidas.

Tecnología asociada a los mecanismos de eliminación de tinta por flotación

Durante un proceso de separación por flotación, las etapas principales que se suceden son la colisión entre las partículas de tinta y las burbujas de aire, la unión entre ellas y la eliminación de los agregados que se forman.

Los mecanismos de adhesión de las partículas de tinta a las burbujas de aire están basados en interacciones físico-químicas, mientras que la colisión de las partículas sólidas con las burbujas de aire y la eliminación posterior están regidas por interacciones hidrodinámicas.

Se puede simplificar la nomenclatura de los mecanismos de eliminación de tinta considerando que ésta se lleva a cabo mediante un proceso de aireación seguido de una mezcla y posterior separación de los agregados formados. Las interacciones hidrodinámicas están involucradas en estos tres mecanismos básicos.

Aireación

La comprensión del proceso de aireación de las suspensiones fibrosas determina la calidad de los equipos de flotación y por extensión, de todos los procesos de flotación. La aireación hace referencia a la introducción de aire dentro de la celda de flotación de forma correcta y en cantidades adecuadas. En función de la medida de las burbujas de aire y de la consistencia de la suspensión, existe un límite en la cantidad de aire que se puede introducir con tal de mantener un movimiento libre de burbujas y fibras. Este límite está alrededor del 50% del volumen total en condiciones normales de flotación.

Los mecanismos de formación de burbujas durante la aireación dependen de la tecnología de la celda de flotación. Klassen (1963) y Serres (1993) clasifican las celdas de flotación, basándose en la forma de introducir el aire y las concentran en tres grandes grupos.

- Grupo I: Introducción de aire de forma mecánica. Diseño desarrollado inicialmente para la flotación de minerales y adaptado a la industria del destintado por Voith y Lamort. En este tipo de celdas, las burbujas de aire se forman por agitación mecánica de la suspensión.
- Grupo II: Introducción de aire de forma neumática. Diseño desarrollado por Sunds-Swemac, Black Clawson-IHI, Ahlstrom-Kamyr y Kvaerner-Hymac. La clasificación desde el punto de vista neumático hace

referencia a la introducción de aire comprimido a través de una membrana porosa o de un cilindro perforado. El tamaño de las burbujas de aire generadas depende de diferentes parámetros entre los cuales hay que destacar el diámetro de los agujeros, el flujo de aire y las propiedades superficiales de la suspensión papelera.

- Grupo III: Introducción de aire de forma hidrodinámica. Diseño desarrollado por Lamort, Escher-Wyss, Voith y Beloit. Este diseño hidrodinámico hace referencia a la introducción de aire por autosucción a través de inyectores, de acuerdo con el principio de Venturi. El efecto de succión del inyector depende de la velocidad del flujo y de la presión a la cual está sometido el aire antes de ser liberado a presión atmosférica. El tamaño de las burbujas depende de la turbulencia que hay en la zona de aireo. Turbulencias elevadas, es decir, velocidades de inyección altas, generan burbujas más pequeñas.

Mezcla

Durante el proceso de mezcla, las partículas de tinta tienen que adherirse a las burbujas de aire y mantenerse en este estado agregado hasta que son eliminadas de la suspensión fibrosa. En esta parte del proceso los mecanismos físico-químicos de adhesión de las partículas de tinta a las burbujas de aire tienen una gran importancia, pero también son realmente importantes las interacciones hidrodinámicas.

El proceso de adhesión de la tinta a las burbujas de aire se lleva a cabo por la acción de una zona de flujo turbulento que es una continuación de la zona de aireación. De hecho, la adhesión comienza una vez el aire introducido entra en contacto con la suspensión fibrosa, es decir, en la zona de aireación. El aspecto hidrodinámico de la unión de tinta a las burbujas de aire es muy complejo puesto que es necesario considerar todo el campo de flujo turbulento y el movimiento de las partículas de tinta y de las burbujas de aire en cada uno de los remolinos en los que se ven atrapados durante un espacio de tiempo muy corto.

Eliminación del aire

Después de la zona de mezcla, la pasta entra en la celda de flotación propiamente dicha donde la turbulencia es inferior. Las burbujas en el proceso de ascensión pueden captar partículas de tinta siempre y cuando el volumen de la celda lo permita. Uno de los objetivos principales de la celda de flotación es eliminar los agregados tinta-burbuja. Si la velocidad de ascensión de la burbuja a través de la suspensión de pasta es inferior a la velocidad de salida del flujo de aceptados, o bien, si el tiempo de residencia es demasiado bajo como para permitir que la burbuja llegue a la superficie, entonces la tinta no será eliminada en las espumas y las burbujas de aire entrarán en el flujo de aceptados. Las burbujas de aire demasiado pequeñas o bien demasiado grandes no son efectivas para el destintado por flotación.

Celdas de flotación

Finch y Hardie (1999) y posteriormente Julien Saint Amand (2007) publicaron la evolución de las celdas de flotación para el destintado del papel reciclado. En sus trabajos se observa que su evolución a lo largo de las últimas décadas ha ido también acompañada de las distintas fusiones de los proveedores de estos equipos. Las celdas de flotación que han existido son muchas y variadas y no se pretende repetir en este capítulo dicha evolución. Únicamente se detallan las alternativas que el mercado mundial ofrece en estos momentos, a través de los proveedores actuales: Voith, Kadant, Metso, GL&V, Andritz, Comer SPA o Valmet Raisio.

La primera instalación industrial para el destintado por flotación se realizó en Norte América en el año 1955 adaptando las celdas Denver originalmente diseñadas para la flotación de minerales. En Europa, la primera instalación de destintado por flotación data del 1959 con un equipo diseñado por Voith, la celda Voith Paddle (Kemper, 1999). Actualmente Voith instala las celdas EcoCell y EcoCell con sistema de bajo consumo energético (LowEnergyFlotation™) presentado en la **Figura 8**. Estas celdas

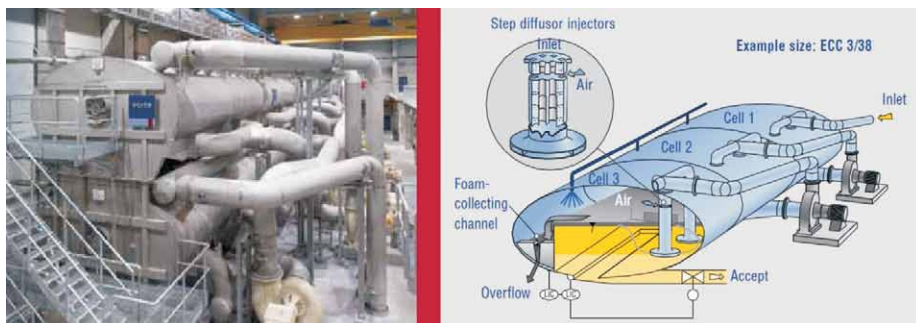


Figura 8: Fotografía y esquema de la celda de flotación EcoCell con LowEnergyFlotation™ (LEF) (Voith, 2011) <http://www.voithpaper.de/product.php?pk=594>.

son elípticas y constituidas por distintas celdas individuales (4 o 5 primarias y 2 secundarias). El stock de entrada se realiza por la parte superior que se mezcla con el aire que entra a través de los inyectores situados a medio camino del tubo de entrada vertical previo a la zona de mezcla. Las espumas se eliminan por rebose y normalmente se tratan en una etapa de flotación secundaria. Cambiando los inyectores y bombas de impulsión se crea el concepto LEF (LowEnergyFlotation).

Las celdas de flotación comercializadas actualmente por Kadant Inc. derivan de la historia de la compañía (E&M Lamort, Kadant-Lamort, Kadant Inc.). Se trata de la celda de flotación Mac Cell (Figura 9). Esta celda circular y presurizada está dividida en 3-5 celdas básicas superpuestas. La suspensión pasa de la parte superior al fondo aireándose de nuevo cada vez que entra en una nueva celda inferior. La aireación se da por autoaspiración usando agitadores estáticos. El aire inyectado en cada celda sube a través de las celdas superiores hacia la capa de espuma superficial que se elimina

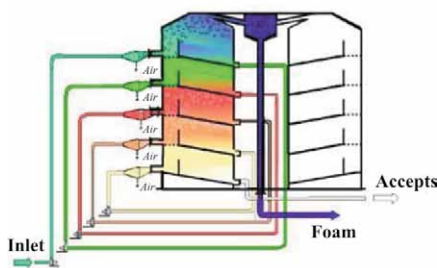


Figura 9: Esquema de funcionamiento de la celda de flotación Mac Cell de Kadant (http://www.kadant.com/stock_prep/deinking/mac_cell_deinking.html).

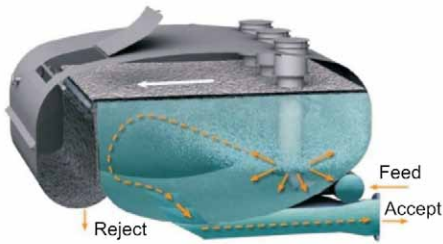


Figura 10: Esquema de una celda de flotación OptiCell de Metso (Metso, 2012) ([http://www.metso.com/MP/marketing/Vault2MP.nsf/BYWID2/WID-080520-2256E-B78C3/\\$File/DIP_11_pages_10_11_flotation.pdf?openElement](http://www.metso.com/MP/marketing/Vault2MP.nsf/BYWID2/WID-080520-2256E-B78C3/$File/DIP_11_pages_10_11_flotation.pdf?openElement)).

bajo presión. Las válvulas permiten el control del flujo y composición del desecho.

La celda de flotación comercializada por Metso (Figura 10) conocida como OptiCell cuenta con un mezclador dinámico de auto-aspiración de aire. La innovación realizada con los inyectores es la parte más importante de esta celda, con boquillas mejoradas, alimentación de corriente ascendente y elementos para el control del tamaño de burbuja facilitan y mejoran la eliminación de tinta por flotación.

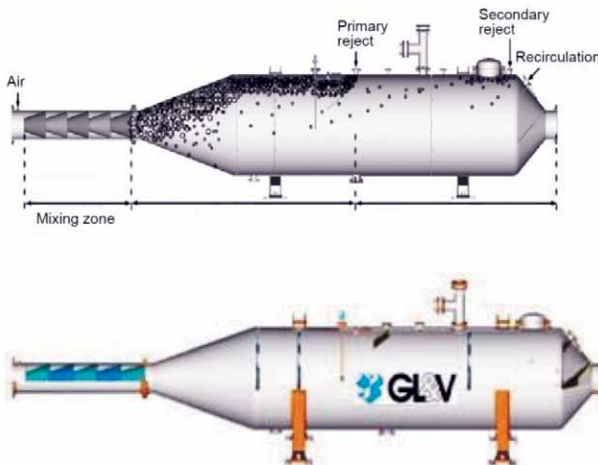


Figura 11: Esquema de una celda de flotación PDM (Pressurized Deinking Module) de GL&V (GL&V, 2012) (http://www.glv.com/Pulp_Paper/Pulp_Technologies/Recycled/DeInk/PDM_II/ProductDescription.aspx).

GL&V comercializa una celda de flotación evolucionada a partir del módulo de destintado presurizado (PDM) puesto en el mercado por Beloit (Figura 11). Este concepto se diseñó para que la suspensión siguiera un flujo lineal desde la aireación, mezcla y zona de separación opuesta a la entrada. La inyección de aire se realiza bajo presión.

Andritz comercializa el sistema SelectaFlot (Figura 12), con sistema de multiinyectores. La suspensión de pasta se bombea a través de los inyectores que aportan tamaños de burbuja optimizados con el mínimo consumo energético. Estas celdas de flotación también disponen del sistema patentado de eliminación de espumas FoamEx que destruye mecánicamente las espumas de destintado concentrándolas para facilitar su eliminación.

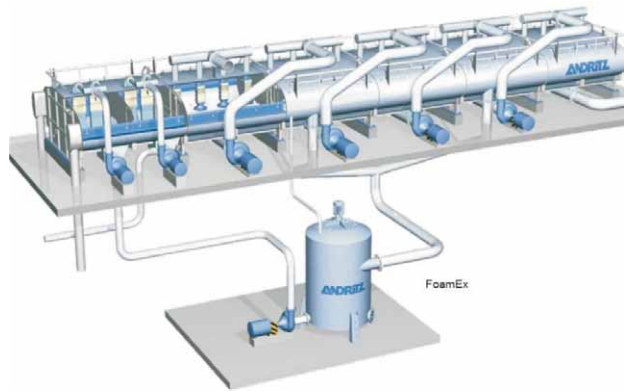


Figura 12: Esquema del sistema de flotación SelectaFlot y eliminación de espumas FoamEx de Andritz (Andritz, 2012) (<http://grz.g.andritz.com/c/com2011/00/01/25/12529/1/1/0/322708489/pp-pulprecycled-flotation-selectaflot.pdf>).

En la Figura 13 se puede observar un esquema y un dibujo de la celda de flotación Cybercel de Comer Spa en Italia. Esta celda de flotación fue introducida en el mercado en el año 1996, sustituyendo el modelo Spidercel del año 1992. Esta celda de flotación tipo torre tiene un agitador estático para la inyec-

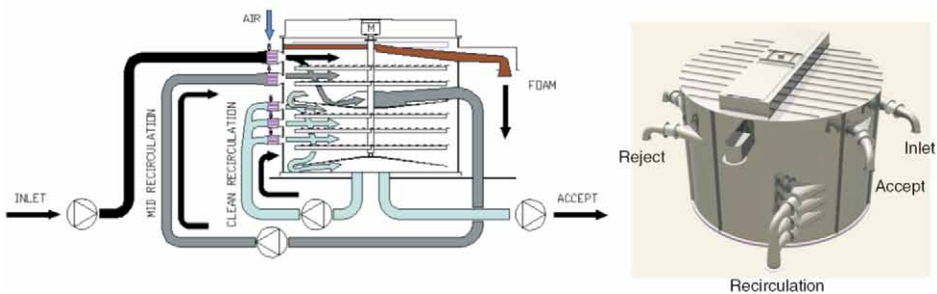


Figura 13: Esquema y dibujo de la celda de flotación Cybercel de Comer Spa (Comer, 2010). (http://www.comertech.com/index.php?option=com_content&view=article&id=16&Itemid=23&lang=en)

ción de aire y un mezclador mecánico para la distribución de las burbujas. La suspensión fluye en dirección opuesta a las burbujas de aire ascendentes. Se recircula parte de la suspensión y se airea de nuevo. Las espumas se eliminan mediante el uso de rasquetas.

Evidentemente existen y han existido otras celdas de flotación comercializadas pero no se pueden ver todas en este reducido capítulo de revisión.

Las condiciones de trabajo más típicas en los procesos de flotación son de consistencias de trabajo entre 0.8-1.5% y temperaturas entre 40-70 °C. El pH suele estar entre valores de 7-9 y la dureza del agua 5-30 °dH cuando se usan jabones como tensioactivos. Con los otros tipos de tensioactivos (que veremos en el próximo apartado), estos requerimientos de dureza no son tan importantes. El volumen de aire relativo, expresado como el volumen de aire total respecto al volumen de suspensión total suele ser superior al 300%. Algunos sistemas de flotación trabajan a volúmenes de aire superiores al 1000%.

Además de las partículas de tinta, las espumas de flotación también contienen componentes orgánicos como fibras y finos y también pigmentos y cargas. Las pérdidas de fibras, finos, pigmentos y cargas se pueden minimizar reduciendo el desecho de la flotación, es decir, las espumas, por ejemplo pasándolas por una etapa de flotación secundaria. Estas etapas de flotación secundarias generalmente trabajan a consistencias inferiores. La composición sólida de la suspensión es bastante diferente. Contiene muchas menos fibras y muchos más finos y pigmentos. Esto querrá decir que los parámetros de operación tendrán que ser ajustados a cada tipo de suspensión.

Para finalizar este apartado de flotación, incluir gráficamente la gran variedad de tintas de impresión eliminables a través de un proceso de destintado por flotación (**Figura 14**).

Suitability of Various Printing Methods for Flotation Deinking

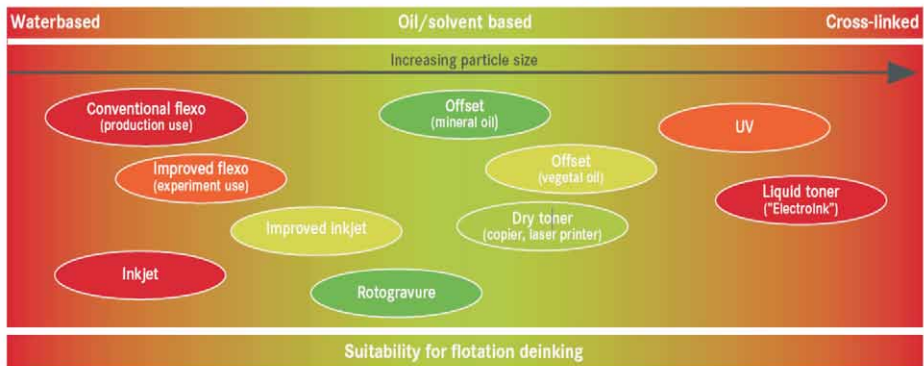


Figura 14: Idoneidad del destintado por flotación sobre distintas tintas de impresión (CEPI, 2009).

LAVADO

El destintado por lavado es un proceso mecánico de eliminación de tinta, cargas y partículas contaminantes por espesamiento o aclarado de la suspensión papelera. Es un proceso basado esencialmente en la diferencia de tamaños que existe entre las fibras y las partículas de tinta. El principio de separación consiste en depositar la suspensión de fibras y partículas de tinta sobre tamices de dimensiones de malla apropiadas que permiten el paso de las partículas de tinta y retienen las fibras. El lavado se puede llevar a cabo dentro de un rango bastante amplio de consistencias y condiciones operatorias en función del equipo escogido. La mayoría de los sistemas comerciales se basan en un flujo de agua a contracorriente para minimizar el consumo de agua e incrementar el rendimiento en fibras.

Un lavado efectivo depende principalmente del tamaño de las partículas de tinta y se aplica mayoritariamente a tintas dispersables ($D_p < 10$ mm) o bien cuando se requiere una eliminación de cargas importante, por ejemplo, en la fabricación de papel tisú. Los contaminantes disueltos y coloidales también son eliminados en el filtrado. Un lavado efectivo tiene

que eliminar los contaminantes sin eliminar las fibras. Con el objetivo de obtener una buena dispersión de las pequeñas partículas de tinta y una repulsión alta entre los elementos, es necesario modificar las propiedades superficiales. Eso se puede conseguir incrementando el pH o añadiendo agentes dispersantes a la suspensión. Estos métodos impiden la aglomeración de las partículas puesto que incrementan la repulsión estérica entre ellas.

El mecanismo de lavado de las tintas de impresión es mucho más fácil de comprender con el diagrama de la **Figura 15**.

La tecnología del lavado deriva de la tecnología de espesamiento (eliminación de agua y de partículas solubles y coloidales), combinada con las tecnologías de fraccionamiento (separación entre fibra larga y fibra corta) y depuración (eliminación de contaminantes grandes). El lavado se distingue del espesamiento en que en los sistemas de lavado, los sólidos contenidos en el filtrado se separan generalmente a posteriori en unidades de flotación por aire disuelto (DAF) y son eliminados del sistema. En un espesamiento sencillo, el filtrado se recircula o bien se separan los sólidos del filtrado y se reutilizan de nuevo en el proceso.

En los casos ideales, la cantidad de tinta eliminada es proporcional a la cantidad de agua eliminada, siempre y cuando las partículas de tinta sean lo bastante pequeñas para no ser retenidas en la torta fibrosa y estén bien dispersadas.

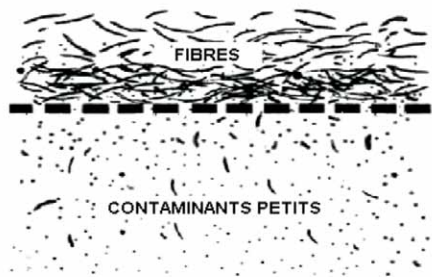


Figura 15: Mecanismo de destintado por lavado (Carré, 2007).

La eficacia del lavado también depende de la consistencia de entrada. En general, los equipos de lavado diseñados para trabajar con rangos de consistencias altos, es decir, espesando la pasta del 3% al 15-30%, son menos eficientes y más caros que los equipos de baja consistencia que espesan la pasta desde el 1% hasta el 5-10% de consistencia. El destintado por lavado

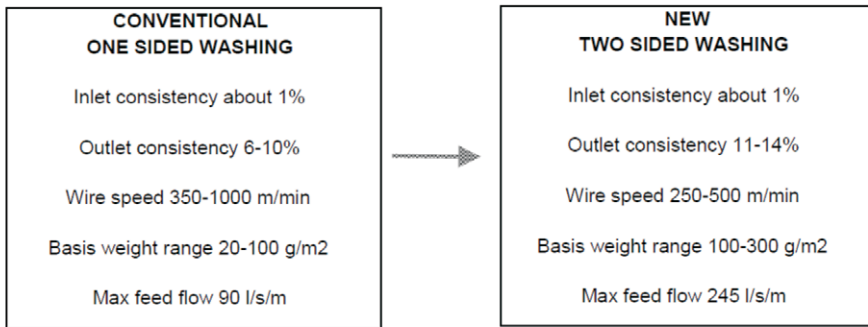


Figura 16: Desarrollos en la tecnología de lavado (Nerg *et al.*, 1999)

requiere un gran consumo de agua (hasta 100 m³/t) y por lo tanto proporciona un efluente considerable y muy cargado.

Los desarrollos de la tecnología de lavado se resumen en el cuadro de la **Figura 16**.

Los equipos que se usan en las etapas de lavado comprenden desde los filtros de bandas, filtros de bandas a presión, filtros de disco, filtros estáticos, tamices curvados e inclinados y tamices a presión.

LA QUÍMICA DEL DESTINTADO

Tal como hemos visto en apartados anteriores, el objetivo principal de un proceso de destintado es la eliminación de las tintas de impresión y de los contaminantes que pueden afectar el proceso de fabricación de papel o las propiedades finales de éste. En un proceso de destintado, lo primero que se debe llevar a cabo es la separación de la tinta de las fibras, lo cual se consigue mediante la desintegración. Existen diferentes etapas de eliminación de contaminantes desde los más groseros hasta los de tamaño microscópico. La eliminación de tinta propiamente se realiza tanto a través de la flotación como del lavado, que permitirán separar la tinta de las fibras, tal como muestra gráficamente la **Figura 17**.

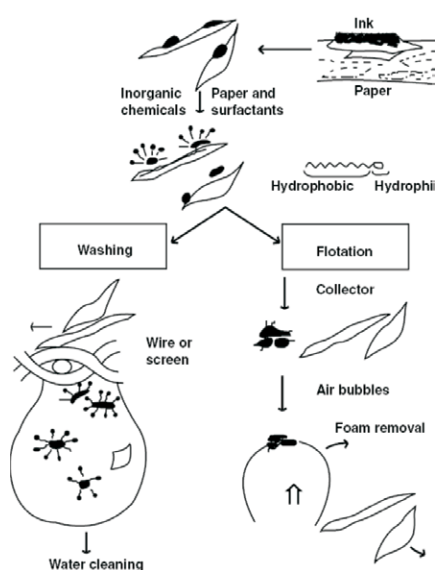


Figura 17: Esquema del proceso de destintado por flotación y por lavado.

La aplicación de reactivos químicos durante el destintado de papeles recuperados ha cambiado de forma importante en los últimos años, debido principalmente al desarrollo de nuevos equipos de proceso y a la búsqueda efectuada en las formulaciones químicas de los tensioactivos. Las funciones principales de los productos químicos que se añaden a un tratamiento de papel reciclado son promover la liberación de la tinta, facilitar la estabilización y eliminación de ésta y evitar las pérdidas de blancura de la suspensión cuando contiene porcentajes importantes de pasta mecánica.

La combinación adecuada de los productos químicos depende fundamentalmente de la naturaleza del papelote y del proceso de destintado. Los productos químicos idóneos son aquellos capaces de convertir el papel en una pasta destintada de calidad aceptable con los instalaciones disponibles y unas condiciones de operación determinadas. Cualquier variación en la composición del papel o en el proceso de destintado tiene que ir acompañada del cambio correspondiente en la composición de los productos químicos aunque, actualmente se busca la formulación química más flexible para soportar estos cambios.

Los reactivos químicos más utilizados

Los productos químicos esenciales utilizados en el destintado por flotación de papel recuperado son: el hidróxido sódico, el silicato sódico, el

peróxido de hidrógeno y los tensioactivos. Estos reactivos químicos se añaden principalmente en la etapa de desintegración y las propiedades que ofrecen a la suspensión se detallan a continuación.

Hidróxido sódico

El hidróxido sódico se utiliza en el proceso de destintado para mejorar la individualización de las fibras y la separación de la tinta. El pigmento de la tinta se libera de la matriz fibrosa por rotura del vehículo (generalmente aceites minerales o vegetales) que se saponifica por efecto del hidróxido sódico. La adición de hidróxido sódico aumenta el pH y la ionización de los grupos carboxílicos de las fibras de celulosa. Esta ionización incrementa la dispersión y la repulsión entre la fibra y la tinta tal como se observa en la **Figura 18**.

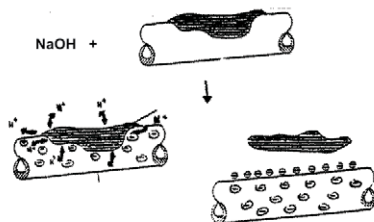
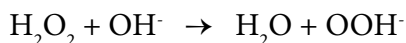


Figura 18: Acción del hidróxido sódico en la liberación de los pigmentos de las tintas.

La rotura de la tinta se complementa con los esfuerzos cortantes existentes en el púlper. El hidróxido sódico también hidroliza los grupos éster de las partículas de tinta provocando su rotura en pequeñas partículas y aportando a la suspensión moléculas de jabón que pueden actuar como tensioactivos. Gurnagul (1995) demostró que la adición de hidróxido sódico afecta el hinchamiento de las fibras procedentes de pastas termo-mecánicas, pero no tiene un efecto significativo sobre las pastas kraft no refinadas de bajo rendimiento, blanqueadas o no.

Como efecto negativo, la adición de hidróxido sódico a las pastas mecánicas provoca un amarillamiento de la suspensión. Este fenómeno es debido a la formación de grupos cromóforos en la lignina. El agente al-

calino incrementa, por otro lado, la acción blanqueante del peróxido de hidrógeno produciendo aniones perhidroxilo según la reacción:



Las dosis de hidróxido sódico añadidas tienen que mantener un equilibrio entre proporcionar suficiente alcalinidad para una buena saponificación, hidrólisis de las resinas y flexibilización de las fibras y minimizar la formación de cromóforos.

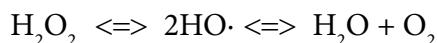
La desintegración en presencia de hidróxido sódico también disminuye el consumo de energía puesto que el hinchamiento de las fibras, generalmente procedentes de pastas mecánicas, provocado por este reactivo mejora la humidificación de la suspensión haciendo decrecer rápidamente su resistencia, lo cual facilita la individualización de las fibras.

Peróxido de hidrógeno

El peróxido de hidrógeno se añade al proceso de desintegración de papeles recuperados para contrarrestar la pérdida de blancura que aporta el medio alcalino sobre las fibras procedentes de pasta mecánica. Para explicar su actuación como agente blanqueante hay dos corrientes de opinión. Una de ellas considera que el peróxido de hidrógeno previene la formación de grupos cromóforos coloreados (dobles enlaces conjugados con anillos aromáticos), así como también evita la reversión de blancura en la pasta química. La otra corriente considera que el peróxido no previene la formación de los grupos cromóforos sino que los oxida una vez formados para eliminar el color.

El peróxido de hidrógeno sin embargo, se descompone fácilmente inactivando su efecto blanqueante. Esta descomposición puede ser debida a la elevada alcalinidad de la suspensión, provocando una rotura heterolítica del peróxido, tal como se ha visto en la reacción anterior, o bien, debida a la presencia de iones metálicos pesados (manganeso, cobre, hierro,

aluminio) que descomponen el peróxido mediante otro tipo de reacción homolítica:



La descomposición heterolítica del peróxido es necesaria para generar los aniones perhidroxilo activos para el blanqueo, pero concentraciones elevadas de álcali aceleran la descomposición del agente blanqueante inactivándolo con el tiempo. Estas descomposiciones del peróxido de hidrógeno pueden minimizarse mediante el uso de agentes estabilizantes y agentes quelantes. Generalmente se utilizan los silicatos como agentes estabilizantes y el DTPA (ácido dietilentriaminpentacético) y EDTA (ácido etilendiamintetracético) como agentes quelantes.

Silicato sódico

La adición de silicato sódico en el proceso de desintegración se inició probablemente por sus propiedades desactivantes de iones metálicos que descomponen el peróxido de hidrógeno y por lo tanto, por su efecto estabilizador del medio en el cual actúa el peróxido de hidrógeno. A este reactivo químico se le pueden atribuir tres funciones importantes:

- i. Estabiliza el peróxido de hidrógeno actuando como quelante de metales pesados mediante un mecanismo de intercambio iónico.
- ii. Actúa tamponando el pH a un valor de 11,3, manteniendo así un nivel de alcalinidad adecuado para un destintado eficiente.
- iii. Actúa como detergente, dispersando la tinta que ha sido liberada y emulsificando el vehículo de ésta. El silicato sódico presenta también características humectantes que ayudan a la penetración de los reactivos químicos del destintado en la superficie de las fibras, y previene la redeposición de la tinta liberada (Pèlach, 2001).

A bajas alcalinidades, el efecto tampón del silicato es negligible y la mejora de blancura conseguida con el destintado de papeles prensa y revista se debe a la facilidad del silicato de emulsificar y dispersar la tinta. A alcalinidades elevadas, las ventajas detergentes del silicato son menospreciadas y las mejoras de blancura que se consiguen con su presencia son debidas a la acción taponadora.

Los silicatos son productos químicos muy eficientes en el destintado de papelotes y también bastante económicos, pero presentan ciertos inconvenientes. A elevadas dosis pueden precipitar en forma de silicato cálcico provocando incrustaciones en depuradoras, filtros y circuitos de agua. Este es un problema atribuido a su interacción con los iones calcio. También hay que decir que su naturaleza altamente aniónica perjudica el correcto funcionamiento de algunos productos químicos del destintado y contribuye a incrementar los valores de DQO de los efluentes a causa del poder dispersante de los sólidos en suspensión. Así pues, es necesario limitar la cantidad de silicato que se adiciona en el proceso de destintado y compensar el efecto estabilizante. Se pueden utilizar otros tipos de reactivos químicos como las zeolitas, aunque raramente consiguen cumplir todas las funciones que tiene el silicato. Existen investigaciones sobre nuevos silicatos modificados e incluso distintos agentes alcalinos como $Mg(OH)_2$ que pueden aportar mejoras en la blancura de la pasta final, reduciendo la contaminación de las aguas (\downarrow DQO) y la demanda catiónica de las pastas DIP producidas (Caula, 2006).

Agentes quelantes

Los agentes quelantes son un tipo de compuestos de coordinación o “complejos” formados por iones metálicos o átomos que coordinan, es decir, se ligan directamente a un cierto número de moléculas neutras o iones negativos. Son ligantes polidentados de naturaleza orgánica que generalmente contienen un grupo ácido y un grupo coordinado (un átomo con un par de electrones sin compartir. El agente quelante reacciona con los iones me-

tálicos presentes en la suspensión fibrosa formando complejos solubles y evitando así la descomposición homolítica del peróxido de hidrógeno. Los quelantes más utilizados son el DTPA (ácido dietilentriaminpentacético) y el EDTA (ácido etilendiamintetracético). El DTPA es el agente quelante más utilizado para el destintado de papel gracias a su estabilidad ante la oxidación en medio alcalino.

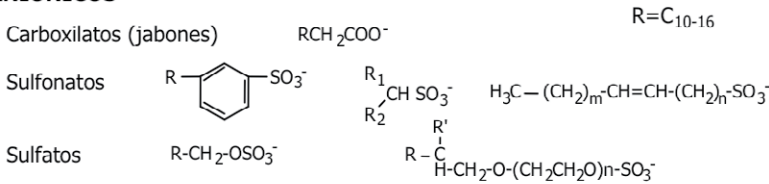
Tensioactivos

Los tensioactivos son especies químicas constituidas por moléculas que contienen grupos con afinidades opuestas: un extremo polar y otro no polar. La parte polar es hidrofílica y favorece la disolución de la molécula en disolventes polares mediante puentes de hidrógeno u otras interacciones electrostáticas. La parte no polar es hidrofóbica o lipofílica, normalmente se corresponde a una cadena larga hidrocarbonada de 8 a 18 átomos de carbono y sólo muestra débiles interacciones soluto-disolvente, tales como las fuerzas de dispersión de London.

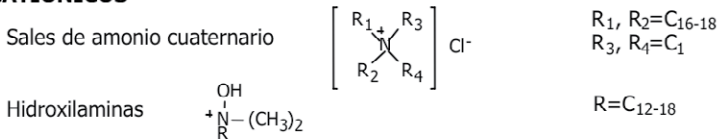
La estructura molecular de los tensioactivos determina su comportamiento en las interfases y las propiedades físico-químicas de sus soluciones, y especialmente su capacidad de formar estructuras en medios coloidales. Los tensioactivos se pueden clasificar en cuatro grandes grupos en función de la naturaleza de la estructura hidrofílica, como muestra la **Figura 19**.

Los tensioactivos iónicos, presentan un grupo iónico cargado en la parte hidrofílica de la molécula con mucha afinidad por el agua gracias a las interacciones electrostáticas con los dipolos de las moléculas de agua. En función del tipo de carga se habla de tensioactivos aniónicos y de tensioactivos catiónicos. Los tensioactivos aniónicos presentan un grupo iónico cargado negativamente en la parte hidrófila de la molécula y en solución acuosa liberan iones cargados positivamente. Los tensioactivos catiónicos, en cambio, presentan un grupo iónico cargado positivamente y reaccionan de manera contraria ya que liberan aniones en fase acuosa y su actividad

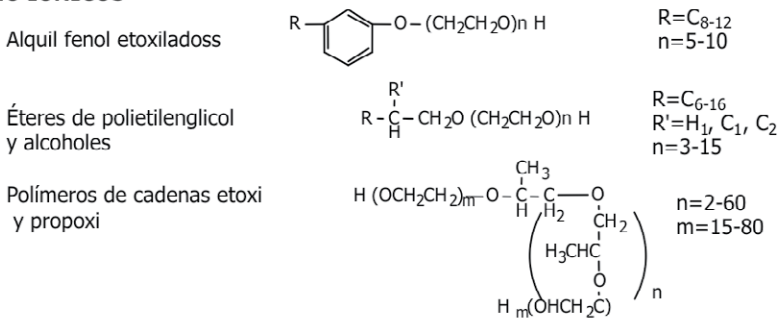
ANIÓNICOS



CATIÓNICOS



NO IÓNICOS



AMFÓTEROS

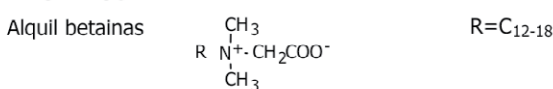


Figura 19: Clasificación de los tensioactivos en función de su estructura hidrofílica.

superficial se debe a la parte catiónica, juntamente con la cadena orgánica (Pèlach, 2003).

Los tensioactivos no-iónicos, son los que no presentan carga en su parte polar sino una sucesión de grupos ligeramente hidrofílicos. Cada uno de estos grupos presenta una leve afinidad por el agua. Su unión confiere cierta solubilidad a estas moléculas de tensioactivos, las cuales también contienen largas cadenas carbonadas.

Finalmente, los tensioactivos anfóteros se caracterizan por tener dos grupos funcionales, uno con propiedades ácidas y otro con propiedades

básicas. Según cual sea la naturaleza de estos grupos y sobretodo, según el pH del medio, la molécula será catiónica o aniónica. Encontramos dentro de este grupo las alquilbetaínas y los ácidos aminocarbónicos.

Propiedades de los tensioactivos

El método de actuación de los tensioactivos durante el destintado es complejo puesto que pueden presentar distintas formas en función de sus propiedades características como la concentración micelar crítica (CMC), el balance hidrofílico-lipofílico (HLB), la temperatura de turbulencia, la conductividad del medio u otros factores que pueden influir en la eficacia del proceso. La concentración micelar crítica es la más analizada.

La concentración micelar crítica se define como la concentración a partir de la cual las moléculas de tensioactivo saturan las interfases y los monómeros empiezan a interactuar entre ellos para formar micelas o agregados multimoleculares. En las micelas, las moléculas de tensioactivo se organizan de forma que la parte hidrofóbica se dispone en contacto mutuo mientras que la parte hidrofílica se encara hacia el medio acuoso. Las micelas pueden presentar geometrías diferentes dependiendo de la estructura del tensioactivo y de la composición química del medio. La **Figura 20** muestra diversas estructuras micelares posibles.

La formación de micelas es importante en fenómenos superficiales como por ejemplo en la detergencia o la solubilización y afecta directamente a la tensión superficial. La formación de micelas provoca variaciones en propiedades de la solución como la tensión superficial, la conductividad o la turbulen-

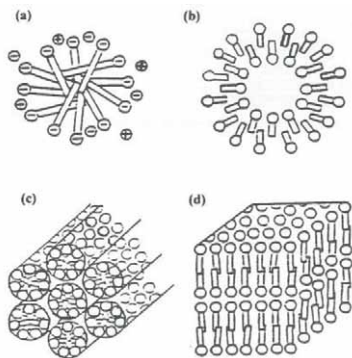


Figura 20: (a) Micelas esféricas, (b) vesículas, (c) micelas cilíndricas, (d) micelas laminares.

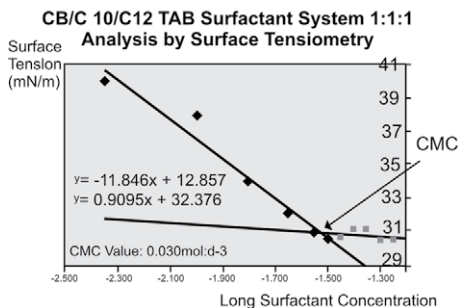


Figura 21: Determinación de la CMC mediante medidas de tensión superficial de una mezcla de tensioactivos C8/C10/C12 Bromuro de trimetilamonio.

cia. Estos cambios en las propiedades de la solución permiten calcular la CMC del tensioactivo. La Figura 21 muestra un ejemplo de la determinación de la CMC mediante medidas de tensión superficial.

Los principales factores que afectan al valor de la CMC son la estructura del tensioactivo, la presencia de algún electrolito, la presencia de compuestos orgánicos y la temperatura de la solución. La longitud de la cadena hidrocarbonada

es uno de los parámetros que más afecta a la CMC. Experimentalmente se ha observado que la CMC decrece si se aumenta el carácter hidrofóbico del tensioactivo. Por ello, a medida que se incrementa el número de átomos de carbono en la cadena hidrofóbica, la concentración mínima a partir de la cual empiezan a aparecer las micelas disminuye. También se sabe que la ramificación de la cadena hidrocarbonada provoca un aumento de la CMC, probablemente debido al aumento de la solubilidad del tensioactivo provocado a su vez por la ramificación. En lo que respecta a la influencia de la parte hidrofílica, generalmente, los tensioactivos iónicos presentan valores de CMC más elevados que los tensioactivos no-iónicos, para una misma longitud de cadena hidrofóbica.

El valor HLB o balance hidrofílico-lipofílico es un indicador de las características de comportamiento del tensioactivo. Valores bajos de HLB se corresponden con solubilidades en agua y polaridades de la molécula de tensioactivo bajas. Por otro lado, valores elevados de HLB se traducen en solubilidades en agua elevadas y moléculas tensioactivas altamente polares.

La temperatura de turbulencia afecta principalmente los tensioactivos aniónicos y es aquella temperatura por encima de la cual se separa la fase más rica en tensioactivo de la solución original. La eliminación de tinta de

una suspensión fibrosa se puede incrementar optimizando la temperatura de turbulencia en relación con la temperatura de desintegración.

Tal y como puede desprenderse de lo que se ha expuesto, los tensioactivos juegan un papel muy importante en el proceso de destintado por flotación. La relación entre la estructura del tensioactivo y los fenómenos de adsorción a las diversas interfases afectan tanto al desprendimiento, aglomeración y dispersión de la tinta durante el proceso de desintegración, como a la adhesión de la tinta a las burbujas y a la espuma formada en la celda de flotación. Por lo tanto, es necesario conocer bien sus propiedades para entender el proceso de destintado.

Los tensioactivos tienden a concentrarse en las interfases líquido-líquido y líquido-gas, con la cadena hidrófoba orientada hacia su ambiente preferido. La adsorción superficial conduce a cambios físicos pronunciados, siendo particularmente evidente la disminución de la tensión superficial. Este fenómeno es responsable de las propiedades de las soluciones de tensioactivos: solubilización, mojado, emulsificación, formación de espumas, dispersión, floculación y detergencia.

Los tensioactivos se absorben también en la interfase sólido-líquido, manifestándose en la reducción del ángulo de contacto entre el líquido y el sólido. Un valor nulo de ángulo de contacto se corresponde con un mojado total. La capacidad de un líquido de mojar un sólido está, por tanto, ligada a valores bajos de tensión superficial del líquido, hecho que se consigue con los tensioactivos.

Por último también hay que comentar el efecto de la presencia de iones calcio en la suspensión fibrosa. Los tensioactivos tipo jabón (aniones carboxilato) forman jabones cálcicos con el calcio presente en las aguas. El calcio, además de precipitar los ácidos grasos, reduce la carga superficial tanto de las partículas de tinta como de los aglomerados tinta-jabón. La presencia de iones calcio es una de las principales causas de pérdida de sólidos en un sistema de destintado. Según Turvey (1990), los iones calcio forman complejos con los componentes de las tintas (principalmente con el pigmento negro carbón) y se adhieren a la superficie de las fibras. La

superficie de la fibra se vuelve más hidrofóbica e incrementa su tendencia a flotar.

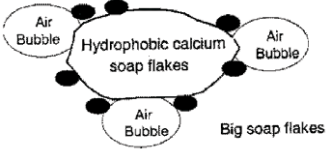
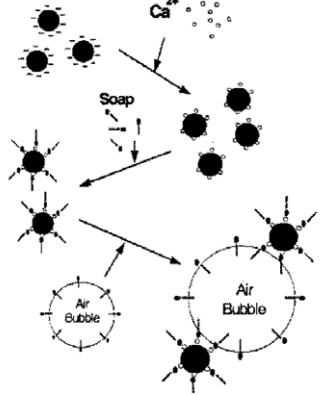
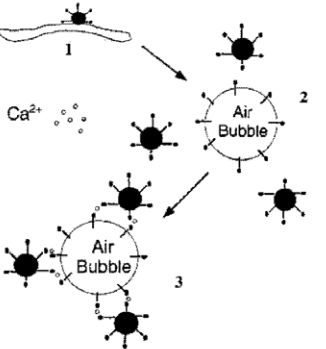
La físico-química de la flotación

La flotación es el método más utilizado para eliminar la tinta de las suspensiones. Las investigaciones dedicadas a los aspectos físico-químicos de la flotación fueron de las primeras que se llevaron a cabo por la gran importancia y complejidad de las propiedades superficiales y por la presencia de los aditivos químicos y agentes tensioactivos. La físico-química de la flotación estudia, principalmente, las fuerzas de atracción y repulsión y los fenómenos interfaciales entre los diferentes elementos del sistema (mayoritariamente tinta, fibras, aire y agua) que rigen el proceso de separación de tinta y contaminantes de la suspensión acuosa. Así, las variables que afectan a la físico-química de la flotación son aquellas que alteran tanto la tensión superficial del medio (pH, presencia de iones, tipo y concentración de tensioactivo) como su carga global o potencial Z.

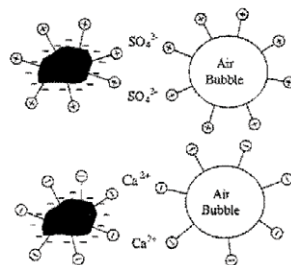
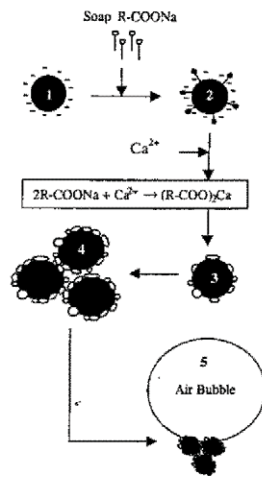
Los diferentes mecanismos de flotación que se proponen en la bibliografía se centran en explicar los mecanismos de actuación de los tensioactivos para la formación del agregado tinta-burbuja. Estos mecanismos tienen en cuenta, básicamente, el tipo de tensioactivo (aniónico, catiónico o no-iónico) y la naturaleza de la tinta (base aceite o base agua). A partir de aquí, los mecanismos consideran la estructura de los tensioactivos (longitud de la cadena hidrofóbica y tipo de grupo iónico) y la presencia de iones en el medio (sobretudo de iones calcio que precipitan con los tensioactivos carboxilados, o jabones) como los elementos que modificaran la eficacia de la eliminación de tinta de la suspensión.

En la **Tabla 2** se describen gráficamente los mecanismos físico-químicos de flotación más relevantes que se encuentran en la literatura.

Tabla 2: Resumen de los mecanismos físico-químicos de flotación.

Autor	Mecanismo	Comentario	
Bechstein (1972)	Considera la precipitación de grandes aglomerados de jabón cálcico que actúan de agente colector.	No explica el mecanismo para otros tensioactivos aniónicos que no precipitan con el Ca^{2+} .	 <p>The diagram shows a central oval labeled 'Hydrophobic calcium soap flakes'. It is surrounded by several smaller circles labeled 'Air Bubble'. Arrows point from the soap flakes to the air bubbles, indicating attachment. Below this, a larger oval labeled 'Big soap flakes' is shown, representing the agglomeration of these components.</p>
Ortner (1975)	Los iones Ca^{2+} que envuelven la tinta (con carga superficial negativa) provocan la precipitación del tensioactivo sobre la tinta a través de su extremo polar. Las burbujas de aire se unen con los agregados por su parte hidrofóbica residual.	Da mucha importancia a la influencia de la carga negativa superficial de la tinta. Es el primero que contempla la absorción del tensioactivo sobre la tinta por el extremo polar.	 <p>The diagram shows several ink particles, represented as black circles with radiating lines indicating a negative charge. Above them are calcium ions (Ca^{2+}) and soap molecules. Arrows show the soap molecules adsorbing onto the ink particles. Below, air bubbles are shown with arrows pointing towards the ink-soap aggregates, indicating their attachment to the hydrophobic part of the soap.</p>
Hornfeck (1982)	El precipitado de jabón cálcico es el responsable de la adhesión tinta-burbuja. El tensioactivo se adhiere a la superficie de la tinta y de la burbuja por el extremo hidrofóbico mientras que los iones calcio actúan de puente entre las cabezas polares.	Se supone que el jabón queda en disolución y no precipita con los iones Ca^{2+} . Dada la carga negativa de la superficie de las fibras, el tensioactivo también se podría aproximar a la tinta por su extremo cabo polar.	 <p>The diagram is divided into three numbered stages: 1. A single ink particle and a calcium ion. 2. A soap molecule adsorbing onto the ink particle. 3. An air bubble attaching to the ink-soap aggregate, with calcium ions acting as a bridge between the soap's polar head and the ink particle.</p>

Autor	Mecanismo	Comentario
Larsson (1982)	<p>El tensioactivo se adhiere a la tinta por el extremo hidrofóbico aumentando su potencial Z.</p> <p>La presencia de iones Ca^{2+} precipita el jabón sobre la superficie de la tinta, provocando una disminución del potencial Z y un aumento de su hidrofobicidad. Se facilita la formación de agregados de tinta hidrofobos que son recogidos por las burbujas de aire.</p>	<p>Mecanismo complejo.</p> <p>La adsorción del tensioactivo a la tinta se da por interacciones dispersivas.</p> <p>La flotabilidad depende del diámetro de los agregados de tinta hidrofobos que se forman.</p>
Putz (1991)	<p>Se supone que la tinta (sea base aceite o base agua) siempre tiene carga superficial negativa.</p> <p>El tensioactivo siempre se adhiere a la tinta y a las burbujas de aire por su extremo hidrofóbico.</p> <p>Los grupos polares quedan orientados hacia la fase acuosa. Los iones del medio hacen de puente entre la tinta y las burbujas de aire.</p>	<p>Válido tanto para tintas base aceite como base agua. Es el único que propone un mecanismo para tensioactivos catiónicos.</p> <p>El contraión será el calcio o el sulfato según sea el tensioactivo aniónico o catiónico.</p> <p>Para tensioactivos no-iónicos la aproximación tinta-burbuja se da por fuerzas de Van der Waals y puentes de hidrógeno.</p>



A pesar de la diversidad de propuestas, todos los mecanismos de flotación tienen en común las interacciones hidrofóbicas entre la tinta y las burbujas de aire favorecidas por la presencia de tensioactivos en el medio.

En resumen, los tensioactivos son imprescindibles en los procesos de destintado por flotación y los criterios de elección del tensioactivo más adecuado deben incluir:

- Eliminación efectiva de la tinta de la superficie del papel durante la desintegración.
- Formación controlada de espuma, suficiente para promover una buena recogida de tinta pero sin provocar pérdidas excesivas de materia fibrosa.
- Niveles aceptables de retención de tensioactivo sobre las fibras secundarias con el objetivo de no generar problemas de interferencia con los aditivos de fabricación de papel posteriores tales como los agentes de resistencia.
- Biodegradabilidad aceptable.

DISEÑO DE UNA PLANTA DE RECICLAJE/DESTINTADO

El diseño de una planta de reciclaje/destintado de papel es un proceso complejo y para el cual hay que tener en cuenta dos factores importantes:

- Las características de la materia prima.
- Las propiedades finales de la pasta que se quiere obtener.

Proceder a la eliminación de tinta no siempre es posible ni viable, tal como muestra la fotografía de la **Figura 22**. La materia prima formada por calidades más bajas, marrones, entran en los circuitos de reciclaje pero no de destintado. En ambos circuitos se lleva a cabo una eliminación de contaminantes. En el circuito de destintado, también se elimina la tinta, mientras que en el circuito de reciclado, se mejoran las propiedades mecánicas de las fibras. Existe otra diferencia importante entre ambos, el rendimiento del proceso. Mientras que el reciclado de papeles marrones tiene unos ren-

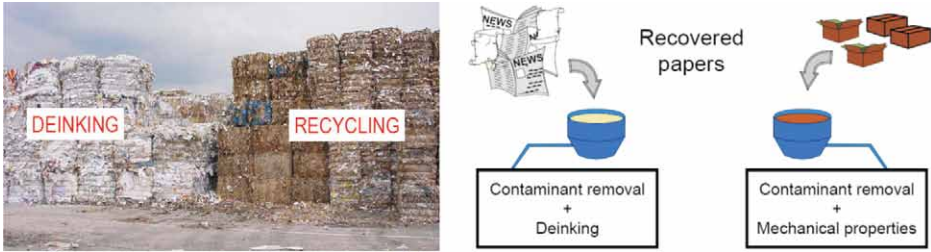


Figura 22: Diferencias entre calidades y tratamientos sobre el papel recuperado que entra en una planta (Cochaux *et al.*, 2006).

dimientos cercanos al 95%, el reciclado y destintado para la producción de pastas más blancas tiene unos rendimientos que oscilan entre el 50 y el 85%.

Los procesos de reciclaje sin destintado o con etapas de eliminación de tinta (destintado) son combinaciones de las distintas operaciones que se han descrito en los apartados anteriores. El número de etapas del proceso depende de la materia prima y de los requerimientos de calidad de la pasta reciclada/destintada que se va a producir. Los diferentes modelos que se muestran a continuación permiten observar la diferencia entre ellos teniendo en cuenta la naturaleza del material de entrada y la calidad y/o especificaciones deseadas en el producto final.

La **Figura 23** muestra una línea de reciclaje para papeles marrones completa. Esta línea incluye distintas etapas de tamizaje (ranuras y agujeros), una etapa de separación o fraccionamiento de la fibra larga que pasa a etapa separada de tamizado con agujeros y depuración ciclónica. Incluye una etapa de dispersión al final del proceso con el objetivo de reducir las partículas de tinta residuales a tamaños no visibles al ojo humano y parecer prácticamente pasta destintada.

Los procesos industriales que incluyen las etapas de eliminación de tinta son los que más han evolucionado. Actualmente todos los proveedores proponen procesos de destintado multietapa que incluyen distintos loops con múltiples depuraciones, tamizados y etapas de flotación, dos o más procesos de blanqueo (oxidativo y reductor) y también una o dos etapas de

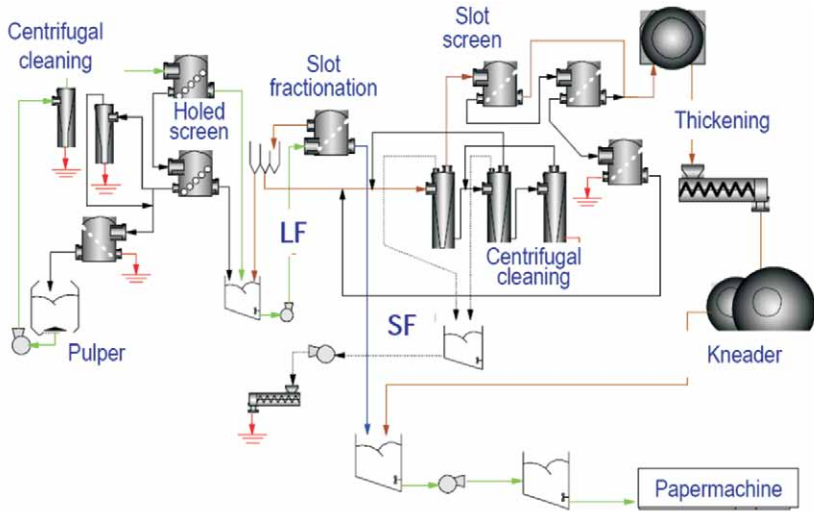


Figura 23: Línea de reciclaje con etapa de fraccionamiento, tamizado y dispersión (Cochaux *et al.*, 2006).

dispersión en caliente. Las plantas de destintado más modernas que producen pasta destintada (DIP) para papel prensa, trabajan con dos loops, con dos etapas de flotación, adición de peróxido en el púlper, una dispersión intermedia y algunas veces con un post-blanqueo, una depuración de alta densidad y una de baja densidad y dos procesos de tratamiento de aguas mediante flotación por aire disuelto (DAF).

Debido a los elevados costes energéticos que están sufriendo las industrias papeleras, las tendencias más actuales en las plantas de destintado son la implementación de una etapa de fraccionamiento de la pasta antes de la dispersión con el objetivo de dispersar únicamente la fracción de fibra larga en la cual se concentran los specks y los macro stickies.

Para la producción de papeles LWC, generalmente al final del proceso se añade una etapa de refino para poder reducir la masa lineal (*coarseness*) de la pasta TMP. También se puede incluir una etapa de lavado para la eliminación de pigmentos y cargas (*ash control loop*).

Para la producción de pastas de alta calidad procedente de papeles de oficina recuperados, algunas industrias funcionan con 3 loops incluyendo

3 etapas de flotación, 3 etapas de espesado/lavado, 2 etapas de dispersión, 3 etapas de blanqueo (4 si se considera la adición de peróxido en el púlper como etapa de blanqueo), depuraciones múltiples y etapas de tamizado (Carré & Galland, 2007).

BIBLIOGRAFÍA

- Ajersch M., Pelton R. (1996), "Mechanisms of pulp loss in flotation deinking" *Journal of Pulp and Paper Science*, 29(9): 338-345.
- Bechstein G., Unger E. (1972), "Ein Beitrag zur Klärung der Wirkungsweise von Sammlern beim Deinkingflotationsprozess", *Zellstoff und Papier*, vol. 10 pp. 297-306.
- Beneventi D., Pugh R.J., Carre B., Gandini A. (2003) "Surface rheology and foaming properties of sodium oleate and $C_{12}(EO)_6$ aqueous solutions", *Journal of Colloid and Interface Science*, 268(1): 221-229.
- Beneventi D., Allix J., Zeno E., Nortier P., Carré B. (2009), "Simulation of surfactant contribution to ink removal selectivity in flotation deinking lines" *Separation and Purification Technology*, 64: 357-367.
- Beneventi D., Benesse M., Carré B., Saint Amand F.J., Salgueiro L. (2007), "Modelling deinking selectivity in multistage flotation systems". *Separation and Purification Technology*, 54: 77-87.
- Beneventi D., Cid A., Fabry B., Pélach M.A., Mutjé P. (2006), "Modelling of flotation deinking: contribution of froth removal height and silicate on ink removal and yield". *Journal of Pulp and Paper Science*, 32(2): 73-79.
- Beneventi D., Ottenio P., Carré B. (2005), "A new set of semi-empirical equations for modelling flotation deinking: from laboratory to pilot plant", *Proceedings of Centenary flotation symposium*.
- Beneventi D., Carré B. (2003), "Physico-Chemical aspects of deinking". The 6th Advanced Training course on denking technology, Grenoble, 18-20 March.
- Bloom F., Heindel T.J. (1997a), "A Theoretical Model of Flotation Deinking Efficiency", *Journal of Colloid and Interface Science*, 190: 182-197.

- Bloom F., Heindel T.J.** (1997b), “Mathematical modelling of the flotation deinking process”. *Mathematical and Computer Modelling*, 25(5): 13-58.
- Carré B., Galland G.** (2007), “Overview of deinking technology”. 8th Advanced Training Course on Deinking Technology, Grenoble, 29-31 May 2007.
- Caula G.** (2006), “Estudi de reactius alternatius pel blanqueig de pastes termomecàniques. Efecte en les propietats òptiques de les pastes i les aigües”, Projecte final de Carrera, EPS Universitat de Girona.
- CEPI** (2011), “Key Statistics 2010, European Pulp and Paper Industry”. Disponible en http://www.cepi.org/docshare/docs/1/CMCLPODBNLBNILCKECKIOHDHBDVAV9VNPDWD437E4G5N/CEPI/docs/DLS/KeyStats2010_FIN_WEB-20110630-00011-01-E.pdf, consultado el 02/12/2012.
- Cochaux A., Fabry B., Carré B., Galland G.** (2006), “Overview of paper recycling technology”. Sustainpack meeting, Delft/Netherlands.
- Deng Y.** (2000), “Effect of fiber surface chemistry on the fiber loss in flotation deinking”. *TAPPI Journal*, 83(6): 1-8.
- Dorris G.M., Page N.** (1997), “Deinking of toner-printed papers. Part I: Flotation kinetics, froth stability and fibre entrainment”, *Journal of Pulp and Paper Science*, 23: 206-215.
- Dorris G., Ben Y., Richard M.** (2011), “Overview of flotation deinking”. *Progress in Paper Recycling*, 20(1): 3-42.
- Finch J.A. Hardie C.A.** (1999), “An example of innovation from the waste management industry: deinking flotation cells”. *Minerals Engineering*, 12(5): 467-475.
- Gurnagul N.** (1995), “Sodium hydroxide addition during recycling: effects on fiber swelling and sheet strength”. *Tappi Journal*, 78(12): 119-124.
- Heindel T.J.** (1999), “Fundamentals of flotation deinking”. *TAPPI Journal*, 82(3): 115-124.
- Holik H.** (2000), “Unit Operations and Equipment in Recycled Fiber Processing”, Capítulo 5, Libro 7 (Recycled Fiber and Deinking) de la colección *Papermaking Science and Technology*, editada por Götttsching y Pakarinen para Finnish Paper Engineers’ Association y TAPPI.
- Hornfeck K.** (1982), “Flotationshilfsmittel und deren Einfluss auf den Deinking Prozess”. *Wochenblatt für Papier-fabrikation*, vol. 110, no. 15, pp. 542-544.

- Jameson G.J., Nam S., Moo Young M.** (1977), “Physical factors affecting recovery rates in flotation”. *Minerals Science Engineering*, 9(3): 103-118.
- Julien Saint Amand F.** (1997), “Hydrodynamics of flotation: Experimental studies and theoretical analysis”. *Proceedings of 1997 TAPPI Recycling Symposium*, Tappi Press, Atlanta.
- Julien Saint Amand F.** (1999), “Hydrodynamics of deinking flotation”. *International Journal of Mineral Processing*, 56: 277-316.
- Julien Saint Amand F.** (2007), “Ink removal by flotation and washing: hydrodynamic and technological aspects”. 8th Advanced Training Course on Deinking Technology, Grenoble, 29-31 May 2007.
- Kemper M.** (1999), “State-of-the-art and new technologies in flotation deinking”. *International Journal of Mineral Processing*, 56(1-4): 317-333.
- Labidi J., Pèlach M.A., Turon X., Mutjé P.** (2007), “Predicting flotation efficiency using neural networks”. *Chemical Engineering and Processing*, 46: 314-322.
- Larsson A., Stenius P., Ström G.** (1982), “Zur Oberflächenchemie des Deinking Prozess”, *Wochenblatt für Papier-fabrikation*, vol. 110, no. 14, pp. 502-506.
- Nerg H., Posui J., Hourula I., Juutinen V., Heimonen J.** (1999), “How to simplify RCF Process?”. *Proceedings of 1999 TAPPI Recycling Symposium*, Tappi Press, Atlanta.
- Nguyen A.V., Ralston J., Schulze H.J.** (1998), “On modelling of bubble-particle attachment probability in flotation”. *International Journal of Mineral Processing*, 53(4): 225-249.
- Ortner H.E.** (1981), “Recycling of papermaking fibers: Flotation deinking”, TAPPI Press, Atlanta.
- Ortner H., Wood R.F., Gartemann H.** (1975), “Deinking–Stand und Entwicklung”, *Wochenblatt für Papier-fabrikation*, vol. 103, no. 6, pp. 597-601.
- Pèlach M.A., Puig J., Roux J.C., Vilaseca F., Mutjé P.** (2003), “The use of cationic surfactants to enhance the deinkability of coated fine papers” *Appita Journal*, 56(5): 351-354.
- Pèlach M.A., Puig J., Vilaseca F., Roux J.C., Mutjé P.** (2002), “Ink particle interactions in a flotation deinking process”. *Appita Journal*, 55(1): 54-59.

- Pèlach M.A., Puig J., Vilaseca F., Mutjé P.** (2001), "Influence of chemicals on deinkability of wood-free fully coated fine paper", *Journal of Pulp and Paper Science* 27(10): 353-358.
- Putz H.J., Schaffrath H.J., Götttsching L.** (1991), "Deinking of oil and water-born printing inks – a new flotation deinking model-". *Proceedings of the 1st Research Forum on Recycling*, 29-31. October, Toronto, 183-190.
- Ralston J.**, (1992), "The influence of particle size and contact angle in flotation" en *Colloid chemistry in mineral processing*, eds. J.S. Laskowski & J. Ralston, Elsevier, Amsterdam.
- Schuhmann R.** (1942), "Flotation kinetics I", *Journal of Physical Chemistry*, 46: 891-902.
- Schulze H.J.** (1991), "The fundamentals of flotation deinking in comparison to mineral flotation", *1st Research Forum on Recycling CPPA Press*, pp. 161.
- Schulze H.J.** (1993), "Flotation as a heterocoagulation process: Possibilities of calculating the probability of flotation." en *Coagulation and flocculation* Dobias, B., New York.
- Schulze H.J.** (1994a), "Comparison of the elementary steps of particle/bubble interaction in mineral and deinking flotation". *Eighth International Conference on Colloid and Surface Science*.
- Schulze H.J.** (1994b), "Zur hydrodynamik der flotations-elementarvorgänge", *Wochenblatt Für Papierfabrikation*, 122(5): 160-168.
- Serres A., Colin E.** (1996), "The new MAC flotation deinking cell from LA-MORT". *Wochenblatt für Papier-fabrikation*, 124: 16.
- Szatkovski M., Frayberger W.L.** (1995), "Model description mechanisms of the flotation process". *Trans. Instn. Min. Metall (Sect. C: Mineral Process Estr. Metall.)*, pp. 129.
- Turvey R.W.** (1990), "The role of calcium ions in flotation deinking". *Proceedings of PITA Annual Conference*, pp. 47.
- Woodburn E.T.** (1970), "Mathematical modelling of flotation processes", *Minerals Science and Engineering*, 2: 3-17.
- Yoon R.H., Mao L.** (1996), "Application of extended DLVO theory, IV—derivation of flotation rate equation from first principles", *Journal of Colloid and Interface Science*, 181: 613-626.

CORNIFICACIÓN Y RECICLADO

ALDO A. LOSSADA¹

1- Profesor Honorario de la UNL. Instituto de Tecnología Celulósica,
FIQ, UNL, Argentina

EL FENÓMENO DE LA CORNIFICACIÓN

Una de las propiedades más apreciadas de los productos celulósicos es su posibilidad de recuperación industrial por reciclado (repulpado). Se conoce además que mientras dicha operación no cambia sensiblemente la calidad de dos de sus grandes categorías papeleras (diarios y embalajes), afecta las dos restantes (escritura e impresión). El deterioro principal es la pérdida de resistencia a la tracción. Puede advertirse inmediatamente que mientras el primer grupo se integra con pasta mecánica o de muy alto rendimiento, en el segundo predominan las pulpas químicas blanqueadas, lo cual sorprende en principio porque éstas son las menos susceptibles de deterioro biológico, químico o mecánico.

Esta aparente anomalía se explica a través de un proceso específico derivado ya del repulpado simple, sin refinado intermedio (mojado, desintegración, prensado y secado del material), el que fue denominado “hornification” por el profesor Jayme en 1964, aludiendo al endurecimiento característico de las fibras recicladas. Aquí se empleará en lo sucesivo el término castellano cornificación. El mismo investigador (1) definió y cuantificó el fenómeno como la variación porcentual del valor de retención de agua en pulpa o WRV (“Water Retention Value”). Si designamos WRV_i y WRV_r a los valores de retención de agua inicial y posterior al reciclado, se tiene:

$$\text{Cornificación} = 100 * \left(\frac{WRV_i - WRV_R}{WRV_i} \right)$$

La cornificación se vincula así primariamente con la pérdida de capacidad de retener agua en la fibra reciclada (“rewetting”), que afecta a las pulpas químicas. Puede entonces describirse el fenómeno como un cerramiento irreversible de poros en la pared celular, acompañado de pérdida de capacidad de unión inter-fibras (“bonding”), según lo indica la merma de resistencia antes citada. La temperatura, la presión o la reiteración de ciclos, aumentan la intensidad del fenómeno, aunque en forma decreciente hasta alcanzar valores asintóticos, pero debe destacarse que ya la simple desintegración y secado de la pulpa a baja temperatura provoca una cornificación incipiente de la fibra.

El cerramiento de poros explica otra característica de la cornificación, la rigidez de las fibras, tal como pasa con un hilo de nylon que será más rígido que el multi-filamento de igual densidad y volumen global, porque en este último caso los componentes fibrosos pueden deslizarse entre sí, aspecto que se profundizará más adelante.

CORNIFICACIÓN Y MORFOLOGÍA FIBROSA

A nivel microscópico los cambios observados por Bowden & Kibblewhite (1997), sobre pulpa kraft de mercado reciclada pueden resumirse así: el secado inicial causa la mayor reducción en el ancho y espesor de la fibra, con paralela merma de WRV. Los tratamientos posteriores de remojo y secado continúan reduciendo el tamaño de la fibra y aumentando su colapso, pero en escala reducida. Weise y Paulapuro (1996), penetraron hasta la subestructura de la pared con microscopía electrónica y sus observaciones pueden resumirse así:

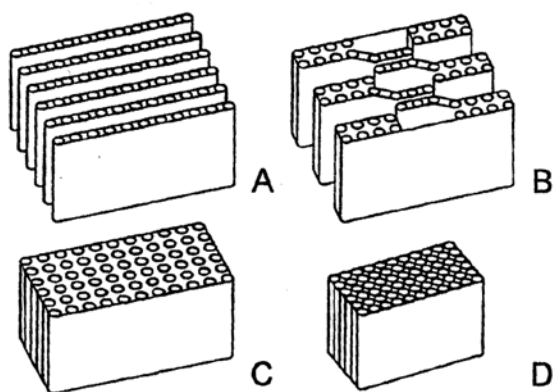


Figura 1: Esquema del mecanismo de cornificación según Weise U., H Paulapuro 1996 (3).

La etapa inicial corresponde a la fibra húmeda original que presenta una clara separación entre las láminas fibrilares (delaminación), espacio que es ocupado por gel de lignina-hemicelulosa residual, con una disposición irregular de las láminas, dando lugar a macro-poros. En una primera etapa de secado (30% sólidos), las láminas fibrilares de la pared se acercan entre sí y comienza el colapso a nivel fibra, proceso que se acentúa en la etapa siguiente, con cierre total de poros y menor espesor de pared, aunque manteniéndose el ancho de fibra. Por sobre el 75% de sequedad se alcanza el mínimo espesor de pared y se opera un encogimiento del ancho de la cinta fibrosa resultante del colapso total de fibra. Este estado final es revertido por cada ciclo de pulpado posterior, pero sólo en forma parcial ya que no se recuperan ni las dimensiones ni la capacidad de humectación originales.

CORNIFICACIÓN Y PROPIEDADES PAPELERAS

Howard y Bichard (1992), estudiaron la influencia de la repetición de ciclos de repulpado integrado por remojo, desintegración, refinado, prensado y secado sobre una pulpa kraft blanqueada.

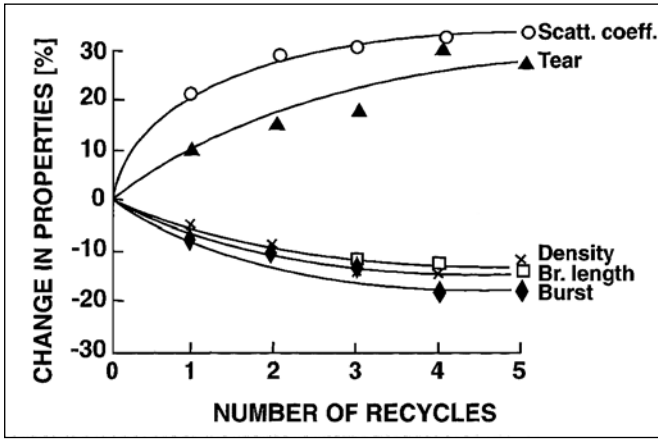


Figura 2: Efectos del reciclado sobre propiedades papeleras. (Howard y Bischard, 1992).

Es destacable el fuerte descenso final, alrededor del 15%, en resistencia a la tracción y reventamiento, y la baja sensible de densidad de la hoja, no obstante el colapso del lumen que se ha señalado como variación morfológica macro. Por el contrario, se nota un aumento superior al 20% en desgarro y en coeficiente de dispersión luminosa. Estas variaciones son decrecientes al aumentar el número de ciclos, y hacia el quinto se llega al máximo anotado, aunque el mayor gradiente de propiedades corresponde al primer reciclo. Experiencias previas de McKee (1971), reciclando pulpa kraft blanqueada, mostraron las mismas tendencias generales: aumento de desgarro algo menor, consistente con menor disminución de tracción y densidad aparente. Este trabajo agrega resultados sobre rigidez de la hoja con aumento del orden del 10% y de resistencia al doblez, que baja hasta cerca del 40%.

La caída de resistencia y el aumento de dispersión luminosa son índices de una fuerte reducción en la capacidad de enlaces inter-fibras (“bonding ability”), mientras la merma de densidad, comprobada a pesar del aplastamiento de las fibras, depende –según se verá más adelante- de su menor conformabilidad. Por su parte, el aumento de desgarramiento es coherente con la reducción de uniones inter-fibras, ya que esto favorece el mecanismo de arranque de fibras desde la red, con menor gasto de energía, antes que su corte por cizallamiento (Giertz, 1995).

Sorpresivamente, los cambios producidos por reciclaje de una pulpa mecánica en condiciones similares, son opuestos al caso anterior. Se observan aumentos progresivos en resistencia a la tracción que llegan hasta un 10%, y algo mayor en densidad, mientras baja la dispersión luminosa, indicando cierta mejora de bonding (Howard y Bichard, 1992). La mayor densidad reflejaría mayor flexibilidad de fibras parcialmente colapsadas, característica que aumenta si se agrega un tratamiento químico incipiente, en una pulpa quimi-termo mecánica.

La cornificación influye además en otras propiedades papeleras de las pulpas químicas. Hay registros de aumento de la estabilidad dimensional de la hoja, y de reducción de su resistencia a la delaminación, ambos casos asociables al menor bonding (Gottsching y Pakarinen 2000). Estas dos propiedades interesan al amplio sector paplero de los embalajes industriales (corrugados y cartones): la estabilidad dimensional reduce el serio problema del curvado de la hoja, ligado a envases, carpetas etc., mientras la resistencia a la delaminación, afecta la fabricación de los productos más pesados en formadores múltiples. Menos aparente, pero de sensible importancia económica para la industria, la pulpa reciclada responde mejor al prensado y al secado, debido a su menor capacidad de retener agua (“dewatering”), por cerramiento de poros.

CORNIFICACIÓN Y COMPOSICIÓN QUÍMICA

El comportamiento distintivo entre pulpas mecánicas y químicas indica claramente que la remoción de lignina es causa necesaria de cornificación, ya que permite la delaminación fibrosa original por eliminación de vínculos transversales (“cross links”) inter-laminares, pero no hay correlación directa entre el contenido de lignina y cornificación (Bouchard y Douek, 1994), luego no es causa suficiente.

En una pulpa química reciclada se ha registrado experimentalmente la remoción de material hemicelulósico. Alexander *et al.* (9), a mediados del siglo pasado ya lo destacan sin cuantificar, para reciclado con refino intermedio. Eastwood y Clarke (1978), mostraron que la simple desintegración en equipo estándar de laboratorio British -sin refino-, causa una remoción leve pero sensible de pentosanos desde la pulpa. Otros autores encontraron un máximo de 0,3% de hidratos de carbono disueltos por reciclado de una pulpa kraft (Bouchard y Douek, 1994; Gurnagul, 1995).

Otro aspecto destacado es el de la cristalinidad de las pulpas recicladas. En el pasado se ha sostenido el aumento global de la cristalización, así Newman y Hemmingson (1997) , propugna que el secado a temperatura la aumenta progresivamente con el número de ciclos. Por el contrario, estudios más recientes establecen que la cornificación no aumenta la cristalinidad de la celulosa ni el grado de orden de las hemicelulosas (Bouchard y Douek, 1994). Por su parte, un aumento eventual de cristalinidad podría atribuirse a la disminución de la proporción de celulosa amorfa (Weise, 1998).

Se ha especulado además con algunos cambios en la química superficial de las fibras asociados a la cornificación, tales como la migración de extractivos lipofílicos hacia capas superficiales, interfiriendo así enlaces H, o la disociación de grupos carboxílicos con aumento de la hidrofiliidad. Tales fenómenos no pueden justificarse en procesos de cornificación con secado a baja temperatura, donde ya se hace sensible el fenómeno.

CORNIFICACIÓN Y OPERACIONES PAPELERAS

Se revisarán sintéticamente en esta sección las acciones desarrolladas por las operaciones papeleras básicas, y sus efectos sobre las propiedades relacionadas con la cornificación.

Refino

La reiteración de la operación de refino es una práctica inseparable del reciclaje industrial, con la excepción de aquellos productos papeleros menores donde sea más importante preservar el volumen específico que restablecer resistencia, como pueden ser los cartones. Por su importancia y complejidad, con resultados a veces contrapuestos, el refino amerita un tratamiento más detenido.

Los más importantes efectos admitidos del refino sobre pulpas químicas, y a la vez los más afectados por la cornificación, son la fibrilación interna (FI) y la fibrilación externa (FE). Como efectos complementarios se tienen: la generación de finos, el enderezamiento y la deformación de fibras, y los cortes y daños permanentes en las mismas cuando se extrema la operación (Page, 1989). El concepto general “fibrilación” puede asimilarse al de generación de superficies libres en la fibra, situación que puede darse a nivel interior o nivel superficial, y que en ambos casos será índice de la capacidad de retención (sorción) de agua (“swelling”) en las regiones respectivas. Dos métodos principales se usan para medir la fibrilación. El primero es el antes nombrado Valor de Retención de Agua (WRV), que determina la cantidad total de agua retenida o embebida por la pared húmeda de la fibra después de una centrifugación estandarizada, que separará el agua que ocupa los intersticios superficiales de la mata fibrosa (agua libre). El segundo, o de Exclusión de Solutos, mide el tamaño de poros en la fibra en base a la penetración en la misma de un polímero de volumen celular cuantificado. No hay acuerdo sobre la validez de estos métodos de evaluación, mientras para de Ruvo y Htun (1983), el primero es más sim-

ple, empírico y describe mejor el fenómeno global, para Laivins y Scallan (1996), el segundo es más preciso en presencia de finos.

Estos últimos investigadores (1993), han descrito y esquematizado el proceso de swelling interno como opuesto al de cornificación, es decir un fenómeno de debilitamiento de los enlaces H inter-laminares, con progresiva separación hasta culminar en la delaminación de la fibra húmeda, como capas concéntricas separadas por agua sorbida. Aunque FI y FE son conceptos de raíz común, significando áreas con capacidad de retener agua, sus roles en las propiedades de la fibra son diferentes. Mientras la FI influye en la conformabilidad de las fibras húmedas, la FE representa la intensidad potencial de enlace entre las mismas. Estos conceptos serán objeto de profundización en secciones posteriores.

En el refinado de barras convencional, las fuerzas de compresión transversal sobre las fibras son responsables principales de la FI, mientras la abrasión por cizallamiento genera FE (Kerekes y Senger, 2006). Las partículas fibrilares levantadas sobre la superficie, pueden más tarde convertirse en finos por desprendimiento (Page, 1989). Como en los refinadores citados ambas fuerzas están ligadas en forma proporcional a través del coeficiente de rozamiento, es decir, no pueden variarse en forma independiente, las pruebas experimentales de aquellos conceptos fueron obtenidas en laboratorio bajo condiciones especiales que favorecieran la delaminación de la pared (Hartman, 1985; Lossada *et al.* 2001), o la fibrilación externa (Kang y Paulapuro, 2006).

Tradicionalmente se ha considerado a la FI como efecto dominante en bonding (Nazhad, 2005), pero en las últimas décadas ha crecido la importancia asignada a la FE (Nazhad, 2005; Gurnagul y Page, 2001), lo que constituye una importante cuestión no resuelta. Uno de los problemas principales que presenta el caso es la dificultad de medición independiente de cada efecto, a pesar de su clara diferenciación conceptual. El método de Exclusión de Solutos mide la cantidad de agua total en los poros, es decir, básicamente la fibrilación interna, mientras en el WRV es menos definido. Así, una variante muy poco usada del WRV, propuesta por Silvy *et al.* (1964), distingue entre WRV y WRV exterior, lo que permitiría obtener

por diferencia el WRV interior, admitiendo implícitamente que el WRV es un valor global que incluye el agua retenida por la fibrilación externa. Por su parte la FE es especialmente difícil de cuantificar, y recientemente Kang y Paulapuro (2006), la han expresado como porcentaje entre las áreas de las fibrilas separadas y de la superficie de fibras aisladas, medido con microscopía óptica por análisis de imagen.

Una cuestión fundamental a nuestros fines es la evolución relativa de FI y FE ante la reiteración de etapas de refino, inherente al reciclaje industrial, y los últimos autores citados, verificaron la tendencia declinante de la FI, fenómeno que podría vincularse a una reducción de poros intra-fibra producida por los esfuerzos de compresión intensivos. Por su parte la FE parece renovarse en cada etapa, confirmando resultados previos de Klungness y Caulfield (1982), quienes estudiaron los cambios fundamentales que afectan las uniones inter-fibras, estableciendo que la cornificación reduce el área superficial y el volumen específico (que representan respectivamente la FE y la FI), pero que por refino reiterado se restablece el área superficial pero no totalmente el volumen.

En cuanto a la generación progresiva de finos en las etapas de refino de pulpas recicladas (finos secundarios), no puede descartarse su influencia en cornificación dado que su capacidad de sorción de agua duplica a la de la fracción fibrosa (Stone y Scallan, 1967). Szwarcztajn y Przepysz (1978) informan que el WRV de la fracción fina de una pulpa kraft refinada decrece al secar desde un 600% hasta el 400%. Sobre su influencia en el bonding, si bien se admite en general su rol como promotor de resistencia, se observan contradicciones. Mientras de Ruvo y Htun (1983) establecen que los finos secundarios generados por repetición del refino tienen menor WRV porque se unen entre sí al secar la pulpa actuando como mera carga orgánica, Laivins y Scallan (1996), objetan el uso del WRV para medir el swelling de los finos, y usando el método de Exclusión de Solutos concluyen que los finos secundarios contribuyen al swelling en una forma desproporcionada en relación a su escaso contenido. Es total en cambio el reconocimiento de la incidencia negativa de los finos generados por reciclaje en la drenabilidad de la pulpa.

Por último, a las deformaciones de las fibras producidas por el pulpado original (curvado, quiebres, dislocaciones) el refinado múltiple las agravaría, superando el efecto corrector (enderezamiento, alargamiento) comprobados para una operación suave como el batido PFI (Mohlin *et al.*, 1996). Resulta razonable suponer que la progresiva rigidización de la fibra reciclada afirme las deformaciones y, en el caso extremo, favorezca daños irreversibles, aunque simulaciones de laboratorio no muestran mayores efectos de corte de fibras en varios ciclos de operación normales.

Las fuerzas de compresión y cizallamiento, multiplicadas por re-refinado, tienen además otro efecto importante en cornificación: contribuyen sensiblemente a la remoción de hemicelulosas por lixiviación y/o estrujado. Su correlación positiva con la rigidización fibrosa es un hecho comprobado (Gottsching y Pakarinen, 2000; Eastwood y Clarke, 1978; Cao *et al.* 1999), y más adelante se revisará el posible mecanismo del fenómeno.

Otro efecto de importancia debe asignarse a la cornificación, con incidencia que acentuará el re-refinado, pero ahora relacionado con la resistencia de la fibra y no con el bonding. Como resultado de la disolución de hemicelulosas citada en sección anterior, Alexander *et al.* (1968), detectaron un aumento en la resistencia intrínseca de la fibra, que atribuyen a la reducción del ángulo fibrilar en la capa S₂, y a la compactación progresiva de la pared de la fibra reciclada, que promueven una mejor repartición de las cargas.

Prensado

El prensado, constituye una operación mucho más simple que la anterior, ya que sus acciones son exclusivamente de compresión transversal sobre las fibras, de las que derivan en húmedo fuerzas extraordinarias de tensión superficial. Mientras a nivel inter-fibras estas acciones son muy importantes y favorables para promover el bonding por aumento del área unida (fuerzas de Campbell o de consolidación de la red), a nivel intra-fibra de una pulpa reciclada producen cornificación por cierre mecánico de poros.

De estos dos efectos contrapuestos solamente el primero se reflejará como aumento de resistencia a la tracción de la hoja actual, mientras la cornificación por prensado reducirá esta propiedad también en el ciclo siguiente. Carlsson y Lindstrom (1984), han comprobado que incrementando la presión, o el tiempo a presión constante, se reduce el WRV y la resistencia de una pulpa nunca secada, no refinada.

Puede suponerse que en esta operación, además del cerramiento de poros por efecto mecánico y de tensión superficial, junto con el agua se remueve algo de gel hemicelulósico por “exprimido”, promoviendo la rigidización posterior por el mecanismo descrito en refino. El porcentaje de fibras colapsadas aumenta con la intensidad de prensado, y con ello el área de contacto interfibras entre las caras planas de fibras flexibilizadas por el aplastamiento. Debe advertirse que en reciclado, si llegaran a establecerse enlaces celulósicos irreversibles entre las paredes del lumen cegado, tendríamos el efecto contrario por rigidización. En suma, el prensado reiterado cornifica reduciendo resistencia, pero a la vez el cerramiento de poros promueve el desgoteado de la pulpa (Wang *et al.* 2003), favoreciendo la economía del reciclado.

Secado

Como operación final, el secado termina cerrando los grandes poros y muchos de los pequeños, reduciendo así significativamente el swelling de la pulpa Giertz (1995), encuentra analogías entre el proceso que tiene lugar en el interior de la pared a nivel molecular durante el secado, con el de la unión ente fibras durante la formación de la hoja en la máquina papelera (consolidación): cuando comienza el secado primero se evapora el agua libre y luego lo hace el agua unida. Para llenar los espacios del agua evaporada, las lamelas se re-pegarán por enlaces H, siempre que a nivel celular de celulosa y hemicelulosas se alcance la cercanía nanométrica necesaria. Esta condición resulta limitada por la cadena ramificada –de mayor ancho molecular-, de este último compuesto.

Cuantificando la cornificación según la definición original de pérdida de retención de agua (WRV), Weise (1998), identifica dos fases de cornificación: la denominada “húmeda” se produce por simple remoción de agua a baja temperatura, mientras la cornificación “seca”, corresponde a secado en estufa, asimilable a la operación industrial. Para este autor, la cornificación húmeda, determinada sobre una pulpa nunca secada, ocurre a partir del 40% de sequedad y se describe a través de los conocidos cambios morfológicos. Como éstos no ocurren a nivel microscópico para una muestra de pulpa de mercado re-secada a 105° C, cuyo WRV cae al 50% del caso anterior, el autor especula que los cambios observados se darían a nivel molecular, a través de un proceso de “fijación” por el calor. Laivins y Scallan (1993), consideran el efecto de remoción de agua más significativo que el efecto de la temperatura, para la cornificación.

Admitiendo la influencia de la temperatura en cornificación, el secado, que a veces se toma como su causa, puede considerarse más bien el agente sellador o activador de un proceso latente que permite consolidar enlaces potenciales irreversibles en la pared de la fibra, al eliminarse el agua remanente de las anteriores operaciones papeleras.

Otras operaciones

El calandrado, que resulta un caso extremo de prensado dirigido a alisar la superficie de la hoja, produce una lógica reducción de la tendencia al swelling en repulpado. Se registran informes sobre significativas diferencias de respuesta al reciclado en pulpas de fibra larga y corta: mientras las de madera blanda pierden resistencia, en las de latifoliadas el efecto es positivo (Hubbe *et al.* 2007).

Otras operaciones papeleras como aditivos, impresión, laminado, pegado etc., influyen el proceso de reciclado más bien por su efecto contaminante que por su influencia directa en cornificación.

MORFOLOGÍA FIBROSA Y RESISTENCIA

Apoyando la comprensión cabal del rol de la cornificación, se revisarán aquí algunos conceptos mecánicos básicos sobre morfología de la fibra y su capacidad de establecer enlaces inter-fibras. La resistencia a la tracción del papel es controlada por la resistencia a la tracción de las fibras y por la resistencia de las uniones inter-fibras, y a su vez estas últimas dependen del área de unión entre fibras y de la fuerza de dichas uniones. La influencia cuantitativa de estas variables está dada por la clásica ecuación de Page, válida para fibras no dañadas y sin deformaciones (Seth y Page, 1996), que se expone a continuación en una forma simplificada:

$$\frac{1}{T} = \frac{9}{8 * Z} + \frac{12 * k}{b * RBA}$$

donde:

T: Resistencia a la tracción de la hoja

Z: resistencia a la tracción “zero span” de la hoja

k: constante dependiente de propiedades físicas y morfológicas de la fibra

b: resistencia al cizallamiento por unidad de área de unión inter-fibras

RBA: área de unión relativa inter-fibras en la hoja

Vemos aquí la resistencia de la hoja expresada como la suma de dos términos. En el primero se presenta la resistencia intrínseca de la fibra, que según se vio, aumenta con la cornificación en un proceso normal de reciclado, es decir en ausencia de daño irreversible. El segundo término corresponde a la energía de unión inter-fibras, derivada fundamentalmente de los enlaces H establecidos. Como toda energía, la cohesiva propia del papel es el producto de dos factores, uno de extensión y otro de nivel o intensidad, que en la ecuación de Page están representados respectivamente por la RBA, o área relativa de unión entre fibras, y la b o fuerza

específica de unión, también expresada como SBS. Destaquemos que ambos parámetros pueden asociarse naturalmente con los efectos de refino antes revisados. La RBA depende de la flexibilidad o conformabilidad en húmedo de la fibra, que condiciona las superficies de contacto necesarias para el establecimiento de enlaces H, concepto que resulta naturalmente asimilable al de FI, mientras la b o SBS, depende del área superficial activa, antes asociada a la FE. Dada la homogeneidad entre estos conceptos, se entiende que la cornificación afecte de manera respectivamente similar a ambos factores de bonding durante el reciclaje.

Debe notarse que a pesar de esta correspondencia conceptual entre FI y RBA y entre FE y b o SBS, varíe su forma de expresión. Los efectos de refino FI y FE se expresan naturalmente como capacidad de sorción de agua interna o externa, cuantificables según los métodos citados oportunamente, como fenómenos homólogos sumables. Por parte de los factores de bonding, la RBA se expresa como porcentaje de unión entre fibras y se determina por extrapolación del coeficiente de dispersión luminosa a resistencia de tracción cero, mientras la b o SBS requiere métodos experimentales directos sofisticados, (34) o indirectos a partir de la energía total de bonding (Silvy *et al.* 1964).

Cabe ahora ahondar en la mecánica de la pérdida de flexibilidad de la fibra (rigidización), por cornificación. La resistencia a la flexión (S_b) está dada por el producto del Momento de Inercia (I) y el Módulo Elástico o Módulo de Young (E) del material, en este caso la pared fibrosa. Se ha comprobado que el E de la fibra de pulpa química aumenta sensiblemente por refino normal en correspondencia con la reducción del ángulo fibrilar de S_2 y el acercamiento inter laminar (Alexander *et al.* 1968). Debe distinguirse este módulo axial E del módulo radial determinado por Scallan y Tigerstrom (1992), que desciende por refino indicando una fibra más deformable transversalmente. Por su parte, el momento de inercia de la pared delaminada tiende a reducirse teóricamente en proporción al cuadrado del número de láminas libres (Stone y Scallan, 1967; Lossada, 1998). Es decir que el mecanismo dominante en la progresiva rigidez de las fibras

húmedas por cornificación es el re-pegado irreversible de las láminas fibrilares, que aumenta sustancialmente el momento de inercia.

A diferencia de las pulpas químicas, las de muy alto rendimiento pueden mantener su capacidad de retención de agua, es decir de mantener constante el volumen de poros en la pared fibrosa (fibrilación interna). La lignina es el agente de los enlaces cruzados en la estructura lamelar de microfibrilas, que impide el swelling. En experiencias de reciclado con TMP (Page, 1989) se ha comprobado un significativo aumento de flexibilidad y aplastamiento de las fibras, que justifica el comportamiento excepcional de las pulpas mecánicas recicladas en lo referente a resistencia a la tracción.

HIPÓTESIS SOBRE EL MECANISMO DE LA CORNIFICACIÓN

Entender las causas profundas de los cambios causados por la cornificación, además de su valor científico resulta clave para una eventual corrección. Nazhad (2005), señala que el mecanismo responsable de la cornificación ha sido objeto de un gran debate que arranca a mediados del siglo pasado y aún no está resuelto. Todavía se discute la raíz del fenómeno y el por qué de su irreversibilidad. Se registra a continuación una síntesis de las hipótesis más acreditadas, compiladas desde distintos reviews (Weise, 1998; Hubbe *et al.* 2007; Nazhad y Paszner, 1994), donde predominan las referentes a la cornificación profunda, que se ha vinculado a la rigidización de la fibra.

Inicialmente la cornificación se explicó como un acercamiento entre las cadenas de hidratos de carbono de la pared. Al remover el agua retenida por la fibra virgen húmeda, las láminas fibrilares se aplanan y entran en estrecho contacto, cerrándose los poros preexistentes. En su origen se admite la participación de fuerzas mecánicas externas y de fuerzas internas, como la tensión superficial y las fuerzas de Van der Waals. No se explica la irreversibilidad del cambio al remojar la fibra.

La intervención de fuerzas de unión internas variables, es otra de las hipótesis. Para Milichovsky (1990), habría distintos niveles de energía en

los enlaces H inter-fibrilares, y los débiles podrían ser fácilmente abiertos por hidratación. Tal especulación contrasta con principios generales de la físico-química, según los cuales la energía de los enlaces depende de la electronegatividad de los elementos interesados, que aquí no cambian. Como variante, otros autores (Alexander *et al.* 1968) postulan una mayor fuerza de los enlaces H, derivada de la reorientación y alineación de las cadenas de hidratos de carbono, llegándose a construir uniones irreversibles entre las superficies laminares. Queda aquí de nuevo sin explicar la causa primera del reordenamiento irreversible logrado al remover agua desde la fibra.

Otra hipótesis se basa en el aumento del grado de cristalización pregonado en experiencias de secado a temperaturas hasta 170°C, las que permitirían un aumento de las fuerzas de enlace, suficiente para unir dos regiones cristalinas en una. En principio, cuanto más grandes sean los cristales, menor será el área superficial de enlaces capaz de enlaces H y por lo tanto, menor la sorción de agua para un peso dado de material cristalino, es decir, mayor la cornificación (Laivis y Scallan, 1993). Tal mecanismo parece poco probable en cornificación por secado a baja temperatura, o por prensado.

Si aceptamos el conocido modelo de Kerr y Goring, la pared de una fibra de pulpa química sería comparable a un sándwich múltiple de capas gruesas celulósicas separadas por láminas muy finas de hemicelulosas, mechadas con porciones aisladas de lignina. La remoción de gel hemicelulósico desde el interior de las fibras, comprobada a nivel incipiente después de la simple desintegración de pulpa en laboratorio y aumentada por el refinado y el prensado papeleros, fue planteada como causa de cornificación profunda en los '70s (Eastwood y Clarke, 1978). Más recientemente, Cao *et al.* (1998), estudiaron la remoción selectiva de lignina y hemicelulosas en una TMP con clorito y extracción alcalina respectivamente, y encontraron que el contenido de xilanos correlacionaba bien con la cornificación al cabo de cuatro ciclos. En una misma línea de pensamiento, Laivins y Scallan (1993), consideran que las hemicelulosas cubren las lamelas impidiendo la formación de enlaces H entre microfibrilas durante el secado y

manteniendo los espacios inter-laminares accesibles al agua. Según estas hipótesis, las hemicelulosas constituirían un escudo protector hidrofílico que impedirá el establecimiento de enlaces H inter-celulósicos hidrofóbicos. No se trataría de variación de energía en los enlaces, sino de estabilidad frente al agua. Cuando en ciertos puntos inter-laminares la remoción de hemicelulosas “destape” hidroxilos celulósicos cercanos, podrán establecerse enlaces irreversibles que rigidizarán progresivamente las fibras. La cornificación comprobada en proceso de simple prensado, sin calentamiento ni refino (Carlsson y Lindstrom 1984), apoyaría esta hipótesis, si se piensa que esta operación mecánica puede provocar remoción del gel hemicelulósico que llena los poros, en los puntos de mayor presión. Debe notarse además que este mecanismo resulta compatible con el de cerramiento de poros y el de las fuerzas exteriores; más aún, los complementa.

Se considerarán a continuación las hipótesis que corresponden al rol de la condición superficial de las fibras cornificadas, reiterando que actualmente se está priorizando la importancia relativa de este cambio, frente al de la cornificación profunda, en lo que respecta a la resistencia de la pulpa. Eastwood y Clarke (1978) fueron los precursores de este enfoque y describen el mecanismo como una “inactivación” de los hidroxilos superficiales, vinculada a la remoción de hemicelulosas. Nazhad (2005) destaca que la complejidad del comportamiento de las hemicelulosas en el desarrollo de la resistencia del papel dificulta la obtención de conclusiones sobre su efecto en cornificación superficial, y considera que en secado a alta temperatura justificaría el fenómeno una migración de extractivos de la madera. Puede objetarse que las pastas mecánicas serían las más susceptibles a tal mecanismo, pero las mismas no cornifican.

Se han elaborado numerosas hipótesis adicionales en torno a la formación de enlaces irreversibles en la superficie de la fibra cornificada, sobre distintas bases: micro-compresión; interacción fibra-agua; cargas eléctricas superficiales; etc. Por el momento, éstas resultan meras especulaciones teóricas.

HACIA UNA HIPÓTESIS UNIFICADORA

Destacan Hubbe *et. al* en su review (2007), que una de las cuestiones más interesantes de la cornificación desde el punto de vista químico es el de la irreversibilidad del cerramiento de los poros, y opone a las teorías de uniones H el ejemplo de la alta reversibilidad que ordinariamente muestran los enlaces inter-fibras cuando se desintegra un papel en húmedo. Los mismos autores admiten que en este caso las superficies de las fibras tienen topografías irregulares independientes, poco propicias para acercarse y generar uniones permanentes, a diferencia de las superficies de un poro inter-fibra cuyas paredes tienen topografías coincidentes, pero observa que, aunque plausible, no se conocen evidencias de tal mecanismo.

Podría proponerse como excepción de reversibilidad de las uniones inter-fibras –y en apoyo del mecanismo de uniones H en cornificación-, la conocida resistencia al agua y a las grasas del papel denominado “manteca”, obtenido a través de un refinado muy intenso de pulpas químicas blanqueadas, operación que probablemente elimine al máximo las hemicelulosas residuales. Esta variedad papelera, hoy desplazada por films plásticos, era una pesadilla de los recicladores de antaño por su resistencia a la desintegración. Por su parte, la integridad de una fibra de algodón, cuyas uniones estructurales son íntegramente enlaces H inter celulósicos a nivel molecular, microfibrilar, fibrilar y laminar (McKee 1971), y más aun, la de una fibra de pulpa química blanqueada de madera, que ha soportado drásticos procesos químicos y mecánicos, son pruebas claras de la irreversibilidad de dichas uniones -ahora a nivel intra-fibra-, cuando se dan las condiciones necesarias para su generación.

Señala Nazhad en su review crítico (2005), que la energía teórica de unión entre dos cadenas de celulosa -con miles de hidroxilos disponibles para enlace- es varias decenas de miles de veces mayor a la de una unión covalente. Como en la práctica no se cumplen los requisitos de vecindad y sólo se concretan unas pocas uniones entre estas estructuras lineales, puede deducirse que las mismas serán mucho menos probables cuando se interpongan unas cadenas ramificadas de hemicelulosas. Debe aceptarse que

si se dan condiciones especiales de composición (hidroxilos celulósicos) y de acercamiento entre superficies (topografía, prensado), es viable su irreversibilidad. Esta posibilidad, verificada en el caso del papel manteca, entre fibras de textura gruesa irregular, crecería al grado de probabilidad con lamelas celulósicas concéntricas vecinas, privadas de su original revestimiento hemicelulósico en la pared celular.

En una visión unificadora es importante destacar que el mecanismo de enlace H así justificado sería aplicable también a la cornificación externa. Indica Giertz (1995), que al refinar la pulpa se separan fibrilas superficiales que quedan cubiertas por una capa muy fina de hemicelulosas. La remoción de hemicelulosas superficiales por las fuerzas cizallantes del refinado podría justificar esta cornificación, en base a un mecanismo similar al de la cornificación profunda. Las partículas superficiales y la pared de la fibra madre, ambas cornificadas por remoción de hemicelulosas, tenderían a re-pegarse con mayor hidrofobicidad en cada reciclo, reduciendo la superficie específica. No se trataría de “inactivación” de las hemicelulosas superficiales de la hipótesis de Eastwood y Clarke (1978), sino de su eliminación parcial progresiva, y tampoco se trata de mayor intensidad de enlaces superficiales sino de mayor estabilidad en húmedo de los mismos.

Como se viera oportunamente, en el reciclo industrial cada etapa de desintegración-refinado-prensado remueve hemicelulosas internas y superficiales haciendo que las fibras sean más susceptibles de cornificación, pero a la vez el re-refinado mejora mecánicamente la fibrilación externa levantando desde la superficie de la fibra nuevas partículas por abrasión. De tales acciones contrapuestas, las mecánicas prevalecen, y la cornificación externa es revertida total o parcialmente en cada ciclo (Kang y Paulapuro 2006).

EVOLUCIÓN DE LA CORNIFICACIÓN POR RECICLADO

En base a los antecedentes disponibles, los cambios por cornificación de pulpas químicas que se proponen para sucesivos ciclos de un proceso in-

dustrial limitado a las operaciones papeleras básicas, podría sintetizarse así:

Pulpa virgen original (“never dried pulp”):

La pulpa química nunca secada tiene el máximo potencial de bonding vía fibrilación, como propiedad latente que deriva de un contenido mínimo de lignina y cierto porcentaje de hemicelulosas residuales en el seno y la superficie de las fibras. La fabricación integrada de papel arranca con una pulpa virgen húmeda que va directamente a refino. La cubierta hidrofílica de hemicelulosas residuales entre las lamelas fibrilares favorece los efectos positivos de la compresión y flexión, desarrollando la FI (apertura de poros y conformabilidad), y el cizallamiento hará lo propio con la FE (capacidad de enlaces inter-fibras), ambos a un nivel ideal. El siguiente prensado afirmará los efectos de la compresión (colapso, conformabilidad, cornificación incipiente por cerramiento parcial de poros y remoción de hemicelulosas). Esta pulpa estará en condiciones de alcanzar una combinación de resistencia y drenabilidad óptimos si el refino se reduce a una moderada generación de finos, y la limitación del volumen de poros derivada del prensado optimizará la eficiencia del secado.

Pulpa una vez secada (Pulpa de mercado, “Market Pulp”)

En algunos estudios esta pulpa se considera virgen no cornificada, pero debe advertirse que ha sufrido ya un proceso paplero de prensado y secado pero sin refino, lo que implica un primer reciclado. La planta papelera recibe pulpa virgen secada que es sometida en primer lugar a la desintegración en pulpers, sin mayores cambios posibles salvo una leve remoción de hemicelulosas por lixiviación. Le sigue un segundo refino que aumentará los finos secundarios y que afirmará los efectos positivos marcados para el caso de la pulpa nunca secada, aunque con una leve disminución,

debido a la cornificación incipiente que afectó a ésta, ya que no todos los poros originales se reabrirán. Como contrapartida, el cerramiento de poros mejora el desgote y la energía de secado. Del segundo prensado podría esperarse un balance todavía positivo -aunque menos favorable-, sobre la conformabilidad, y un aporte extra a la remoción de hemicelulosas. En resumen, esta compleja variedad de efectos puede producir una pulpa tan resistente como la anterior, con algo menos de drenabilidad y energía de secado.

Pulpa secada dos veces

Cualitativamente los cambios inducidos serán los mismos, pero predominarán sus efectos negativos por el avance de la cornificación, y en esta etapa se notará el mayor salto relativo de propiedades papeleras. El área relativa de uniones inter-fibras se reducirá por rigidización de las fibras y la resistencia de la hoja se sostendrá especialmente vía fibrilación externa.

Pulpa con reciclos múltiples

Con la reiteración de ciclos se exacerban los efectos derivados de la cornificación. Sería progresiva la caída irreversible de la FI, operando la FE como restauradora parcial de resistencia, con fibras cada vez más rígidas y vulnerables al daño.

TRATAMIENTOS ANTI CORNIFICACIÓN

Puede adelantarse que resultan muy limitadas las mejoras alcanzadas a nivel industrial en relación a la cantidad de estudios relacionados, constituyendo un problema pendiente de poco probable solución radical.

MÉTODOS CORRECTIVOS

El método ordinario usado para restablecer la resistencia original en el material reciclado es el tratamiento mecánico en refinadores a barras, de discos o cónicos. Para superar el efecto negativo del refino convencional, considerado en una sección anterior, se necesitaría desarrollar un concepto totalmente novedoso, que minimice los esfuerzos mecánicos actualmente predominantes. Los de compresión transversal sobre las fibras, porque son contraproducentes para reabrir los poros y restaurar la flexibilidad de una pared compactada, y los de cizallamiento por su conocido efecto generador de finos, reductores de drenabilidad, con muy bajo rendimiento energético. Tales acciones adversas en reciclado deberían ser reemplazadas por esfuerzos flexibilizantes, tendientes a restaurar la conformabilidad fibrosa.

De las restantes variantes correctoras propuestas, una de las más simples y económicas -y que por ello tiene uso comercial-, es el tratamiento alcalino. Sin embargo su mayor contribución comprobada es facilitar la desintegración del papel reciclado, por debilitamiento de los enlaces interfibras (Nazhad 2005), y de hecho es el proceso universal para “ablandar” los papeles con resistencia en húmedo. Weise (1998) informa casos de mayor recuperación de propiedades en fibras kraft cornificadas, por tratamiento alcalino fuerte que por refino, y mientras Eastwood y Clarke (1978) informan que el tratamiento del papel recuperado con hidróxido de sodio aumenta la drenabilidad y la resistencia, Bath *et al.* (1991), registran una pérdida muy importante de resistencia en ensayos de doble reciclado con refino intermedio de una pulpa kraft no blanqueada, que no mejora el tratamiento alcalino. La dudosa influencia del álcali para recuperar swelling en pulpas químicas resulta en apoyo indirecto a la hipótesis del rol de las hemicelulosas en cornificación, ya que la hidrólisis alcalina inherente al proceso promovería la disolución de dichos componentes, aumentando la cornificación potencial según el mecanismo antes considerado.

Un enfoque distinto, que apuntaría a mejorar la penetración de agua en la pared, es el agregado de agentes tensoactivos, y en este caso se citan resultados promisorios pero limitados a un solo ciclo de reúso. Por su parte

el tratamiento enzimático con celulasas o hemicelulasas, presenta como principal aporte una mejora en drenabilidad, que a su vez permite aplicar mayor intensidad de refinado para recuperar resistencia. No está claro el mecanismo del método, pero cabe pensar que es ajeno al aumento de swelling.

Métodos preventivos

Para anticiparse a un fenómeno es condición necesaria conocer al menos sus causas profundas. Como se ha visto, en cornificación éste es un problema aun no resuelto, por lo que no debe extrañar que escaseen los tratamientos preventivos. Parte de las soluciones propuestas como mecanismo corrector no resultan económicamente viables a nivel industrial. En esta línea pueden mencionarse los procesos dirigidos a aumentar el potencial de enlaces superficiales por carboximetilación (Hubbe *et al.* 2007), que implica un proceso complejo y oneroso.

A mediados del siglo pasado se informó que el agregado de azúcares inhibe la cornificación por adición de hidroxilos en la superficie y en la pared de las fibras. Aunque el procedimiento es de dudosa aplicación industrial, más recientemente se ha ratificado el aumento del WRV por adición de sacarosa y glicerol, pero su efectividad sólo alcanza a cada ciclo de repulpado (Laivins y Scallan 1993). Para mantener un alto WRV en reciclado, se ha propuesto también la introducción de cargas en los poros de la pared fibrosa precipitando carbonato cálcico, método antes ensayado para preservar la resistencia de papeles con muy alta carga mineral.

Por otra parte, reforzando la comprobación de Cao *et al.* (1999), sobre el hecho que las pulpas con mayor contenido hemicelulósico son más reciclables, se registran experiencias sobre su mayor resistencia (Hubbe *et al.* 2007). Surgiría naturalmente de estos hallazgos la preservación de las hemicelulosas durante el pulpado original como método preventivo de cornificación, concretable mediante procesos “ad hoc”; ciclo de digestión selectivo, reducción relativa de álcali activo; adición de antraquinona, etc.

ÁREAS DE ESTUDIO PROPUESTAS

Se exponen a continuación algunas de las áreas vinculadas a la cornificación, que ameritan ser profundizadas.

- Ahondar en el rol de los componentes de la madera, en especial las hemicelulosas, sobre la preservación de las propiedades.
- Determinar los cambios de organización producidos en los componentes amorfos de la pared fibrosa.
- Afirmar los roles de la FI y FE en cornificación, y su evolución relativa al aumentar los ciclos.
- Mejorar y simplificar los métodos de medición de la FE.
- Evolución físico-química de la superficie fibrosa durante el proceso.
- Desarrollo de procesos y equipos de refinación que prioricen los esfuerzos flexibilizantes por sobre la compresión transversal y el cizallamiento.

COMENTARIO FINAL

La cornificación es un campo todavía sujeto a controversias, y los cambios que genera el fenómeno están muy ligados a muy variadas condiciones experimentales del reciclado, las que influyen los resultados haciendo difícil establecer conclusiones generales precisas. Las limitaciones de uso paplero derivadas en principio de las propiedades afectadas por el proceso (resistencias a la tracción, reventamiento, doblez y delaminación), están balanceadas por mejoras en otras propiedades (desgarro, dispersión luminosa, estabilidad dimensional, rigidez, energía de secado), de similar relevancia según sea la aplicación papelera, de modo que el problema radica en la correcta selección del uso final de la pulpa reciclada.

REFERENCIAS

- Alexander S. D., Marton R. and Mc Govern S. D. (1968). "Effect of beating and wet pressing on fiber and sheet properties...". Tappi J. 18(4) J151.
- Bhat, G.R.; J.A. Heitmann and T.W. Joyce (1991). "Novel Techniques for Enhancing the Strength of Secondary Fiber," Tappi J. 74 (9):151.
- Bawden, A. D., Kibblewhite, R. P.(1997). "Effects of Multiple Drying Treatments on Kraft Fiber Walls," J. Pulp Paper Sci. 23 (7): J340-J346.
- Bouchard, J., and Douek, M. (1993). "Effects of recycling on the chemical properties of pulps". 1st Res. Forum on Recycling, CPPA, Montreal, 149-154.
- Britt Mohlin U., Svensk Papperstidning. 98, N° 9, 398 (1995).
- Cao, B., U. Tschirner and S. Ramaswamy. (1998). "Impact of pulp chemical composition on recycling" . Tappi Journal 81 (12) :119-127.
- Cao, B., U. Tschirner and S. Ramaswamy (1999). "A study of changes in wet-fiber flexibility and surface condition of recycled fibers". Paperi Ja Puu-Paper and Timber 81 (2) : 117-122.
- Carlsson G, Lindstrom T (1984). "Hornification of cellulosic fibers during wet pressing". Svensk Papperstidning 87(15):R119-R125.
- De Ruvo, A. and Htun, M. (1981). "Fundamental and practical aspects of paparmaking with recycled fibres" Trans. Symp. "The role of fundamental research in papermaking". Cambridge, UK, vol.1, pp.195-225.
- Eastwood F. D and Clarke B. (1977). Trans. Symp. Oxford. BPBIF Symp. Fibre-water Interactions in Papermaking, Vol. 2., Oxford, 1977, p. 835.
- Giertz H, W. (1995). Seminario 22° Congreso Técnico. Celulosa y Papel, Buenos Aires.
- Gottsching L. and Pakarinen H. (2000). "Recycled fiber and deinking". Libro 7 de la serie Papermaking Science and Technology, TAPPI and PI, Finlandia 1999. pag 360.
- Gurnagul H. (1995). "Sodium hydroxide addition during recycling: Effects on fiber swelling and sheet strength". Tappi J.78(12) 119.
- Gurnagul, N., Ju, S. and Page, D. H. (2001). "Fibre-fibre bond strength of once-dried pulps". JPPS 27(3), p. 88.

- Hartman, R.R. (1985).** “Mechanical treatment of pulp fibers for paper property development”. Trans. 8th. Fundamental Res. Symp. Oxford, UK, pp.413-442.
- Howard, R.C., Bichard, W.J. (1992).** “The basic effect of recycling on pulp properties”, JPPS, 18(4): J151.
- Hubbe M. A., Venditti R. A. and Rojas O. J. (2007).** “What happens to cellulosic fibers during papermaking and recycling?. A review” Hubbe, M.A., Venditti, R.A., Rojas, O.J. *Bioresources* , 2(4) , 739-788.
- Jayme G. (1958).** “Determination and Significance of Water Retention Value”. *Tappi* 41(11): 178 A-180 A and 180 A-183 A.
- Kang, T. and Paulapuro, H. (2006).** “Recycle Potential of Externally Fibrillated Chemical Pulp”. *Progress in Paper Recycling*. 15 2, p. 11-17.
- Kerekes, R. J., and Senger, J. J. (2006).** “Characterizing refining action in low-consistency refiners by forces on fibres”, JPPS. 32(1): 1-8.
- Klungness, J. H., and Caulfield, D. F. (1982).** “Mechanisms Affecting Fiber Bonding During Drying and Aging of. Pulps”, *Tappi J.*, 65(12), 94.
- Laivins G. V. and Scallan A. M. (1996).** “The influence of drying and beating on the swelling of fines.” JPPS 22(5) J178.
- Laivins G. V., Scallan AM (1993).** The mechanism of hornification of wood pulps. In: Baker CF (ed), *Products of papermaking*. Trans 10th fundamental research symposium. Pira International, Oxford, pp 1235–1260.
- Lossada A. A. (1998)** “Reviewing the dependence of wet fiber flexibility factors: I and E” *Paperi ja puu* 80(3) 259 8 (1998).
- Lossada A. A. Formento J. C. and Pino A. L. (2001).** “Refining selected actions on chemical pulps in a PFI beater. Part I : Effects of radial compression stresses”. *Paperi Puu* 83(4) 326.
- McKee R.C. (1971).** “Effect of repulping on sheet properties and fiber characteristics”. *Paper Trade. J.*, 155(21): 34-40.
- M. Milichovsky (1990).** “A new concept of chemistry refining processes,” *TAPPI J.*, 73, (10), pp. 221-232.
- Mohlin, U.B., Dahlbom, J., Hornatowska, J. (1996).** “Fiber deformation and sheet strength”. *Tappi J.* 79:105–111.
- Nazhad M.M. y Paszner L. (1994).** “Fundamentals of strength loss in recycled paper”. *Tappi J.*, 77(9):171-179.

- Nazhad M. M. (2005).** Recycled fiber quality – A review. *Ind. Eng. Chem.* 11(3) 314.
- Newman, R. H., and Hemmingson, J. A. (1997),** “Cellulose Cocrystallization in. Hornification of Kraft Pulp,” 1997 ISWPC: (01) 1-4.
- Page, D.H.** “The beating of chemical pulps - the action and the effects,” Proceedings of the 9th Fundamental Research Symposium, Fundamentals of Papermaking, Cambridge, 1989 1, p. 1 - 38. Edited by C.F. Baker & V.W. Punton- Published 1989 by Mechanical Engineering Publications in London.
- Scallan A. M., Tigerström A.C. (1992).** “Swelling and elasticity of the cell walls of pulp fibres”. *JPPS* 18(5), pp. 188-193.
- Seth, R.S., Page, D.H. (1996).** “The problem of using Page’s equation to determine loss in shear strength of fiber-fiber bonds upon pulp drying”. *Tappi Journal*, Vol 79 (9), p. 206-210.
- Silvy, J., Sarret, G. and Jestin, F. (1964).** “Evaluation des fractions d’eau de rétention extra- fibres et intra-fibres dans la mesure du W.R.V”. Proceedings of EUCEPA/European. TAPPI Conference on Beating, Venice, Italy, p.169-185.
- Stone J. E. and Scallan A. M. (1967).** The Effect of Component Removal Upon the Porous Structure of the Cell Wall of Wood. II Swelling In Water and the Fiber Saturation Point. *Tappi J.* 50(10) 496.
- Szwarcasztajn E. and Przypysz K. (1978).** *Trans. Symp. Fiber and Water Interactions.* Oxford, Vol. 2, p. 857.
- Weise U, Paulapuro H (1996).** “Relation between fiber shrinkage and hornification”. *Das Papier* 50(6):328–333.
- Weise, U. (1998).** “Hornification – Mechanisms and Terminology,” *Paperi Puu* 80(2), pp. 110-115.
- Wang, X., Maloney, T.C. and Paulapuro, H. (2003).** “Internal fibrillation in never-dried and once-dried chemical pulps”. *Appita Journal*, 56(6): 455-459.

QUÍMICA DEL PAPEL

ALEJANDRO ABRIL¹ / GLADYS MOGOLLÓN²

1 – Instituto Cubano de Investigaciones de los Derivados de la Caña de Azúcar, ICIDCA, Cuba.

2 – Laboratorio Nacional de Productos Forestales. Universidad de Los Andes. Mérida. Venezuela.

La Química del papel, constituye en la actualidad una disciplina vinculada con la tecnología del papel, que estudia los fenómenos de la parte húmeda de la máquina de papel, así como los diferentes aditivos que se emplean en la producción de papel, su selección, dosificación e interacciones.

Su importancia radica en que en la parte húmeda de la máquina de papel, se deciden importantes aspectos de la producción del papel, como son la formación de la hoja, el drenaje, la espuma y el aire ocluido. La selección correcta de la composición fibrosa y los aditivos, determina las propiedades del papel y su calidad, así como juega un papel fundamental en lograr una adecuada relación costo efectividad en el proceso productivo.

Los aditivos empleados se clasifican en Aditivos de Control o de Proceso y Aditivos Funcionales. Los Aditivos de Proceso, son aquellos que su función principal consiste en mejorar la operación de la parte húmeda. En este grupo se encuentran los Agentes de Retención y Drenaje, los Antiespumantes y Eliminadores de Aire, los Dispersantes de Resina y los Bactericidas. Los Funcionales, modifican las propiedades del papel producido. En este grupo están los agentes Encolantes, los Agentes de Resistencia en Seco y en Húmedo, los Rellenos o Cargas, los Colorantes y Matizantes y los Abrillantadores Ópticos Fluorescentes.

Las disciplinas químicas utilizadas en la Química del Papel son la Química coloidal en el estudio de los fenómenos de adsorción, estabilidad coloidal del sistema, fenómenos electrocinéticos, la Química de los Polímeros, en el estudio de los diferentes aditivos de características poliméricas que se emplean en la actualidad y la Química Orgánica e Inorgánica en el estudio de diferentes aditivos de estas características.

QUÍMICA COLOIDAL DE LAS SUSPENSIONES PAPELERAS

Introducción

La producción de papel, se realiza en medio acuoso, a partir de una suspensión constituida por diferentes componentes como pulpas (obtenidas a partir de diferentes especies maderables y no maderables), rellenos o cargas, agentes encolantes, sales inorgánicas, carbohidratos disueltos, polímeros sintéticos, y otros. Teniendo en cuenta la tendencia al cierre total o parcial de los circuitos de agua de las máquinas de papel y al empleo de papeles reciclados en casi todas las formulaciones, la concentración de estos componentes en los circuitos de agua se incrementa, lo que complica aun más el estudio de estos sistemas y el diseño de aditivos y componentes fibrosos para una producción determinada.

En el estudio de estos sistemas, es necesario considerar el número de componentes utilizados, sus posibles interacciones, las características de los polímeros utilizados (estructura, pesos moleculares y distribución, densidad de carga y grado de sustitución), las impurezas aniónicas disueltas, las sales disueltas y la calidad y el pH del agua.

Los finos y rellenos, así como otros componentes e impurezas presentes en los sistemas papeleros presentan tamaños en el orden de las micras, por lo que muestran un comportamiento que puede ser estudiado por la química coloidal. Las fibras celulósicas, tienen longitudes en el orden de milímetros y espesores de micras, sin embargo, la superficie es irregular

con múltiples fibrillas y microfibrillas, además de poros, por lo que desarrolla una gran superficie específica. Los grupos funcionales presentes (hidroxilo, carboxilo y otros), favorecen la adsorción de diferentes compuestos e interactúan con el agua del sistema. Estas características hacen que también muestren un comportamiento coloidal.

Definiciones Generales

Medio dispersante o fase continua: en el caso de los sistemas papeleros es el agua.

Fase dispersa: Las diversas partículas que se encuentran dispersas en agua en el sistema de aguas de la máquina de papel. Incluyen fibras, finos, hemicelulosas, colas, rellenos, impurezas y otras.

Sistema paplero de parte húmeda o sistema paplero: el conjunto de partículas que se encuentran en el sistema de aguas de la máquina de papel incluyendo las sales disueltas como el alumbre y otros compuestos disueltos.

Tipos de sistemas coloidales en agua u otros disolventes:

- *Dispersión.* Son termodinámicamente inestables, por lo que su estado cambia en el tiempo. Las fases se separan espontáneamente en un tiempo determinado. Es necesario aplicar energía para dispersar nuevamente una fase en otra.
- *Suspensión.* Las partículas de la fase dispersa son muy pequeñas, del orden de las micras. Provocan el fenómeno de dispersión de la luz.

Electrolitos coloidales. Son estables termodinámicamente. Un ejemplo son las micelas que se forman cuando un tensoactivo se disuelve en agua.

Interacciones medio dispersante-fase dispersa.

- *Coloides liofílicos.* Las partículas interactúan favorablemente con el medio dispersante.
- *Coloides liofóbicos.* Las partículas interactúan negativamente o no interactúan con el medio dispersante. Las partículas tienden a agre-

garse por esta causa. Cuando el medio dispersante es el agua, se denominan hidrofílicos e hidrofóbicos.

Precipitación de las partículas en los sistemas coloidales.

- *Sedimentación.* Es el término más general. Las partículas pierden su estabilidad, se aglomeran y se observa una clara separación entre el medio dispersante y las partículas, que van al fondo del recipiente o a la superficie.
- *Coagulación.* Desestabilización del sistema coloidal por neutralización de cargas superficiales provocada por electrolitos o cambios de pH.
- *Floculación.* Formación de flóculos o aglomerados de partículas por la adición de un agente externo.

Ley de Stokes

Permite determinar la velocidad de sedimentación de partículas esféricas, sólidas, monodispersas y que no tienen ningún tipo de interacción entre ellas ni con el medio dispersante.

$$dx/dt = 2a^2/9 \eta (\delta_2 - \delta_1)g$$

Donde:

dx/dt : Velocidad de sedimentación

a : Radio de la partícula

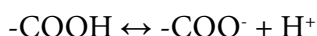
η : Viscosidad del medio dispersante

δ : Densidad (1 Medio, 2 Partícula)

En la Ley de Stokes se puede apreciar que la velocidad de sedimentación es proporcional al cuadrado del radio de las partículas, por lo que mientras más pequeña sea la partícula, más estable será la dispersión. También se puede apreciar que mientras más semejantes sean las densidades del medio y la partícula, menor será la velocidad de sedimentación y por lo tanto más estable será el sistema.

La doble capa eléctrica, el potencial Z

Cuando las partículas de la fase sólida se ponen en contacto con el agua, casi siempre se genera una carga superficial, que puede ser positiva o negativa, dependiendo de la composición química de la partícula y de sus interacciones con el agua. Las partículas de celulosa al dispersarse en agua, adquieren una carga superficial aniónica, debido fundamentalmente a la existencia de grupos carboxilo en su superficie. También pueden existir otros grupos funcionales como los sulfónicos y otros de acuerdo al tipo de pulpa empleado. En el caso de las fibras recicladas, una gran cantidad de residuos de ácidos y otros compuestos pueden adsorberse en la superficie de las fibras, contribuyendo a la creación de cargas superficiales. Los grupos funcionales, se ionizan de acuerdo a la ecuación:



A bajos valores de pH, el equilibrio está muy desplazado para la izquierda y, en la neutralidad o valores altos de pH, a la derecha (grupo totalmente ionizado), por lo que el pH ejerce una importante influencia en la carga superficial.

En la **Figura 1**, se muestra esquemáticamente la aparición de las cargas eléctricas en una fibra celulósica en agua. La superficie de la celulosa cargada negativamente, atrae iones cargados positivamente de la fase acuosa. Estos cationes, forman una capa estable y bien definida cercana a la superficie de la partícula, denominada capa de Stern o capa fija. A cierta distancia de la superficie de la partícula, las fuerzas electrostáticas de atracción van disminuyendo y a su vez la energía térmica del sistema tiende a distribuir los iones uniformemente, estableciéndose un equilibrio. A esta zona se le denomina capa difusa o móvil.

Las características de estas capas dependen de la densidad de carga, de los iones presentes en la fase acuosa y de las propiedades químicas de la superficie. A cierta distancia de la superficie, existe una línea fronteriza entre los iones que se encuentran en posiciones fijas por fuerzas de atracción y aquellos

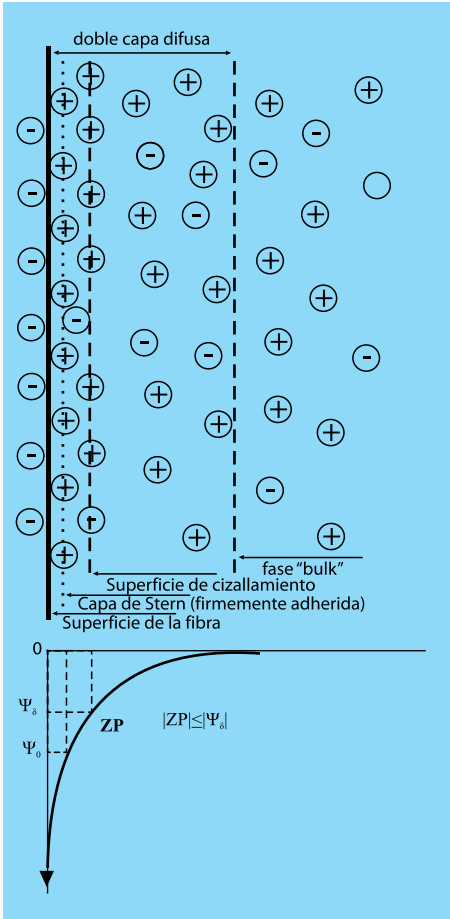


Figura 1: Esquema de la doble capa eléctrica en una superficie celulósica (Beck, U.; Muller, F. Bayer Farben Rev. 31. 1980).

que se mueven libremente en la fase acuosa. A esa línea fronteriza se le denomina plano de cizallamiento. El potencial eléctrico del sistema, varía con la distancia desde la superficie de la partícula a la fase acuosa. El valor del potencial de la superficie al plano de cizallamiento, se denomina potencial Z.

El potencial Z

El Potencial Z, es una de las magnitudes de mayor importancia, en el estudio de la química de la parte húmeda, ya que es una medida de la carga superficial de las partículas en suspensión y guarda una estrecha relación con la estabilidad coloidal de las suspensiones.

Mientras mayores sean las dimensiones de la doble capa eléctrica, mayor será la estabilidad de la suspensión y será mayor el valor del Potencial Z, positivo o negativo.

En general, los sistemas papeleiros que no contienen electrolitos o

polielectrolitos catiónicos, tienen un potencial Z negativo. Mientras mayor sea el valor, mayor será la estabilidad coloidal de la suspensión.

Cuando, por agregado de un polielectrolito catiónico o alumbre, el valor del potencial Z es 0, desaparece la doble capa eléctrica y por lo tanto la estabilidad de la suspensión. Esta es la situación ideal para la producción de papel, con el resultado siguiente:

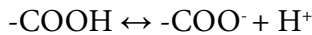
- Mayor retención en la malla
- Mayor drenaje
- Mayor resistencia de la hoja, al lograrse un mayor acercamiento entre las partículas
- Mejor encolado por mejor retención de las gotas de emulsión del encolante.
- Menor concentración de aguas residuales y menor carga contaminante
- Mayor resistencia de la hoja húmeda

En la práctica, se considera que el óptimo se encuentra entre -5 y $+5$ mV.

La neutralidad de carga afecta en ocasiones negativamente la formación y el papelero debe encontrar un nivel óptimo para cada caso específico.

Efecto del pH en el potencial Z

El pH de la suspensión tiene un efecto importante en el potencial Z.



Al disminuir el pH (mayor concentración de iones H^+), el equilibrio se desplaza a la forma ácida, disminuyendo la carga superficial de la partícula y por tanto el potencial Z. Para la celulosa pura, el potencial $Z = 0$, se alcanza a pH de 2,75.

Efecto de los electrolitos

Las sales disueltas, ejercen un efecto de compresión sobre la doble capa eléctrica, siendo mayor el efecto, mientras mayor sea la fuerza iónica del electrolito. El valor de

la carga positiva tiene un efecto importante en la estabilidad de las suspensiones de carga negativa. Un ejemplo de este efecto está en el alumbre papero ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), donde los cationes Al^{+++} , pueden provocar la coagulación de las suspensiones papeleras y un potencial $Z = 0$.

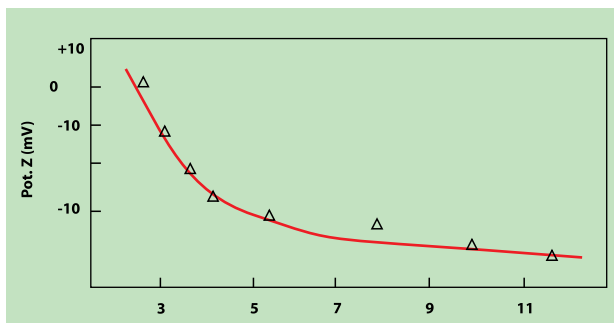


Figura 2: Efecto del pH en el Potencial Z de la celulosa. Muller, F. Wochenblatt fur papierfabrikation 99 (1971), 1.

Fenómenos electrocinéticos. La medición del potencial Z

Se producen cuando ocurre un desplazamiento relativo de la capa difusa con respecto a la capa fija en el plano de cizallamiento, generándose un potencial eléctrico (Potencial Z). Este potencial solamente se pone de manifiesto en estos fenómenos, representando la vía para su medición.

- *Electroforesis*. Consiste en el movimiento de partículas coloidales bajo el efecto de un campo eléctrico de corriente directa, en una celda electroforética.
- *Electroósmosis*. Se basa en el movimiento del medio dispersante a través de una membrana osmótica, bajo la influencia de un campo eléctrico.
- *Potencial de flujo*. Es el potencial eléctrico que se genera al atravesar la fase dispersante una membrana o capilar. Es el fenómeno inverso a la electroósmosis.
- *Efecto Dorn*. Es el efecto inverso a la electroforesis. Es el potencial generado durante la sedimentación de un sistema coloidal.

Para el caso de la electroforesis, se utiliza la ecuación:

$$V_e = \varepsilon \cdot Z / 4\pi \eta$$

Donde:

V_e : Movilidad electroforética

ε : Constante dieléctrica

η : Viscosidad del medio

Z : Potencial Z

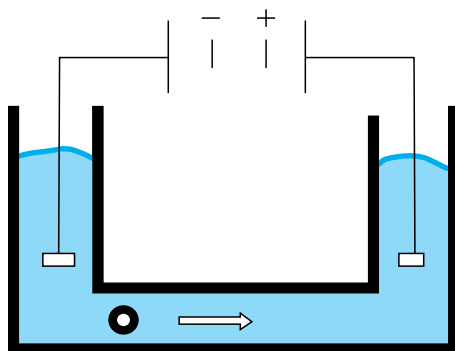


Figura 3: Celda electroforética.

Para esta ecuación, se considera la doble capa eléctrica como un condensador eléctrico plano, de superficies lisas, no porosas. Las partículas se asumen iguales, esféricas y sin ningún tipo de interacción entre ellas.

Esta ecuación solamente se cumple para partículas de tamaño coloidal y con bajas fuerzas iónicas del medio.

Para el caso de suspensiones papeleras se emplea en la medición la porción más fina (finos y rellenos), con el fin de obtener resultados de mayor validez.

Medición del Potencial Z

Existen en el mercado varios equipos para la medición del potencial Z. Basados en la medición de la velocidad electroforética están el Z Meter, el Láser Z meter y otros. También están comercializados equipos en línea. Estudios realizados han demostrado que el potencial Z, medido por fenómenos electrocinéticos diferentes, dan resultados semejantes, lo cual se considera como una medida de la validez del método. Existen también equipos basados en ultrasonido.

La Teoría de la Estabilidad de los Coloides Liófilos

También conocida como teoría DLVO por las iniciales de sus autores Derjaguin, Landau y Verwey y Overbeek.

Estudia de forma teórica el balance de fuerzas entre partículas esféricas en suspensión. Considera que existen fuerzas electrostáticas de repulsión y fuerzas de atracción del tipo de Van der Waals.

El balance de fuerzas depende en gran medida de las distancias entre las partículas.

Los resultados cualitativos son muy útiles para explicar el comportamiento de las suspensiones en cuanto a su estabilidad.

La energía total de interacción entre las partículas será:

$$V_{\text{Total}} = V_{\text{R}} + V_{\text{A}}$$

Donde: V_{Total} = Energía total de interacción

V_{R} = Fuerzas de repulsión

V_{A} = Fuerzas de atracción

La energía total de interacción (V_{Total}), se representa gráficamente en la **Figura 4**:

La curva para la energía total de interacción muestra dos mínimos.

- El primer mínimo corresponde a una distancia muy pequeña entre las partículas. En el mismo ocurre una sedimentación prácticamente irreversible, teniendo en cuenta la alta barrera de potencial requerida para redispersar el sistema.
- El segundo mínimo ocurre a una distancia mayor, lo que se asemeja al caso de los sistemas celulósicos, donde las partículas

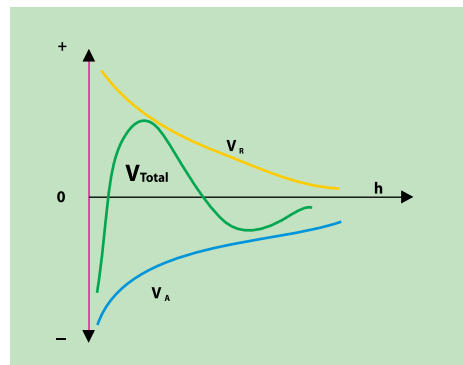


Figura 4: Expresión gráfica de la teoría DLVO.

no pueden acercarse tanto por factores estéricos. En este caso es evidente que la sedimentación es reversible, teniendo en cuenta la baja energía requerida para la redispersión.

De la teoría DLVO, se deduce, que es posible influir en general sobre las fuerzas de repulsión entre las partículas, ya que las de atracción vienen dadas por las características del material, que en el caso de los sistemas papeleros está constituido por la mezcla de fibras y otros componentes a emplear.

El objetivo en general de la Química de la parte húmeda consiste en lograr la menor estabilidad posible de las suspensiones papeleras (mayor sedimentación o floculación), con el fin de lograr la mayor retención posible, mayor resistencia del papel y otros beneficios que se mencionaron en las cercanías del Potencial $Z = 0$.

Las fuerzas de repulsión se pueden reducir, mediante la adición de sales que compriman la doble capa eléctrica o electrolitos, polielectrolitos, polímeros y otros compuestos que se adsorban en la superficie de las partículas disminuyendo las fuerzas de repulsión entre las mismas, al disminuir el espesor de la doble capa eléctrica, o neutralizar las cargas en la superficie de las partículas. También pueden provocar otros tipos de asociación entre las partículas por diferentes mecanismos de floculación.

Titulación polielectrolítica

Otra manera de caracterizar un sistema es realizar, sobre el filtrado de la pulpa o agua blanca de máquina, una titulación con un polielectrolito de carga opuesta. Esta técnica está basada en la formación de un complejo entre dos polielectrolitos, y es generalmente, aunque no siempre, estequiométrica o 1:1. Los titulantes típicos son: aniónico el PVSK (Polivinilsulfato de potasio) y catiónico el Poly-DADMAC (Cloruro de Polidialil dimetil amonio).

La titulación puede realizarse por medio del agregado de un indicador a las soluciones de polielectrolitos catiónico utilizando, como titulante, un

polielectrolito aniónico fuerte, de alta densidad de carga de concentración conocida. Si el sistema es inicialmente aniónico, se agrega un exceso de polímero catiónico de concentración conocida y se titula por retorno. La detección visual del punto final de esta titulación es muchas veces difícil. El cambio de color puede observarse mejor a través de medidas de absorbancia con determinaciones espectrofotométricas. Mocchiutti y Zanuttini (2007) discutieron aspectos prácticos de esta titulación.

La titulación puede hacerse utilizando el detector de potencial de flujo o “streaming current detector”. El principal elemento del equipo es un vaso de teflón cilíndrico dentro del cual se desplace un pistón con movimiento vertical oscilante a frecuencia constante. La solución del vaso está comunicada con el volumen del interior del pistón por una abertura ubicado en la parte superior del recorrido del pistón. El movimiento de éste causa que la muestra líquida fluya entre éste y la pared del recipiente. El potencial eléctrico alternativo es explicado por el desplazamiento de la nube difusa de contrapones, de los polielectrolitos u otros transportadores de carga. Dos electrodos internos a diferentes alturas sirven para medir ese potencial de corriente.

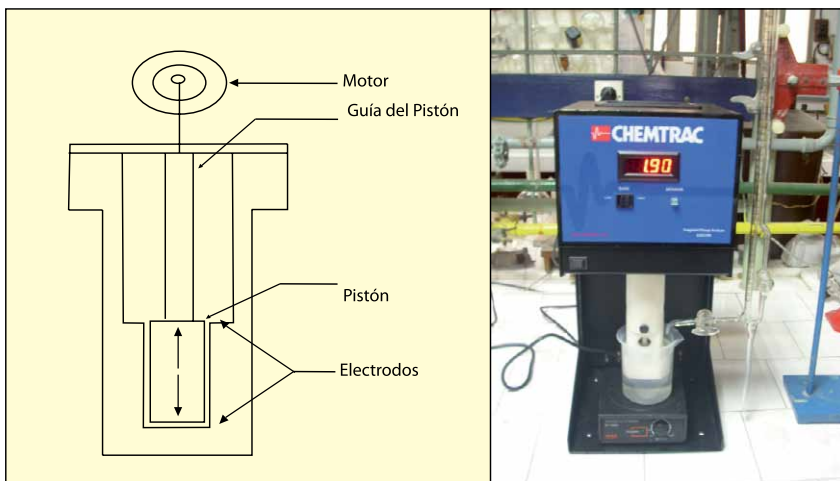


Figura 5: Equipo para medida de potencial de corriente.

El titulante se agrega desde una microbureta al vaso de titulación y se sigue la anulación gradual del potencial. Luego de alcanzarse la neutralidad, el exceso del titulante provoca que el potencial se invierta gradualmente. El valor cero de potencial es el punto de equivalencia de la titulación. En la industria, este equipo puede ser usado en forma automática para el control de agregado de químicos.

MECANISMOS DE FLOCULACIÓN DE SUSPENSIONES

A continuación se describen los diferentes mecanismos que explican el efecto de los diferentes tipos de agentes floculantes y sistemas de retención.

Mecanismo de neutralización de cargas opuestas (coagulación)

La sedimentación ocurre por el efecto de un electrolito o polielectrolito de carga opuesta a la de las partículas, que neutraliza sus cargas, destruyendo la doble capa eléctrica y en consecuencia su estabilidad coloidal, al disminuir la repulsión entre las partículas, provocando la sedimentación de la suspensión. A este proceso se le denomina coagulación. En este tipo de proceso, los flóculos formados son pequeños y en general pueden ser redispersados.

En este proceso, el potencial Z resultante es cercano a cero y/o existe neutralidad según la titulación polielectrolítica. Un ejemplo de este mecanismo es el efecto del alumbre o de polielectrolitos de bajo peso molecular y alta densidad de carga.

Floculación por formación de puentes poliméricos

La floculación se produce por la adición de polímeros de alto peso molecular, solubles en agua. Estos polímeros se considera que son capaces

de enlazar dos o más partículas, provocando la agregación de las mismas y su floculación. Los polímeros deben ser lineales y capaces de adquirir una configuración extendida. Pueden ser de carácter catiónico, aniónico, o no iónico. En este tipo de proceso, el potencial Z no tiene que ser necesariamente 0, para que ocurra la floculación. Los flóculos formados son grandes y en general no se pueden redispersar. Ejemplos de agentes que actúan por este mecanismo son las poliacrilamidas catiónicas o aniónicas y los polímeros de óxido de etileno.

Fijación en mosaicos o formación de parches

Este mecanismo explica el efecto de los Polielectrolitos en general catiónicos de masa molecular media (menor de un millón), o de estructura ramificada, que por sus dimensiones no deben ser capaces de enlazar a dos o más partículas.

En este caso, las cadenas del polielectrolito catiónico se adsorben en las zonas cargadas negativamente de las partículas, creando zonas positivas en la superficie de éstas. Esta adsorción, reduce las fuerzas de repulsión, debilita la doble capa eléctrica y provoca fuerzas de atracción entre las

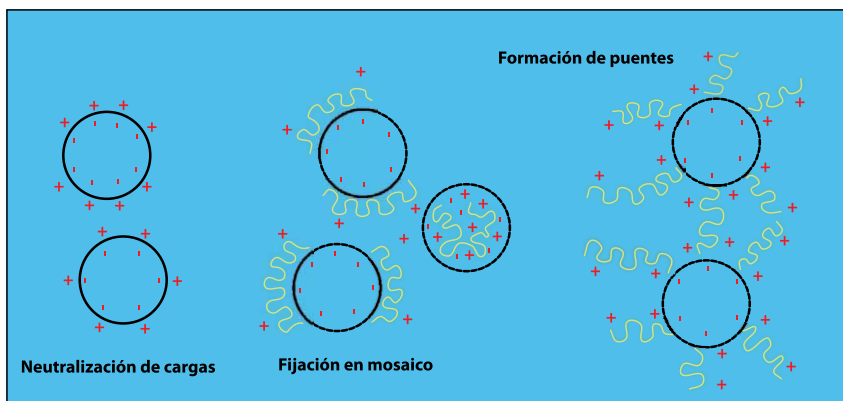


Figura 6: Mecanismos de floculación. (Beck, U.; Muller, F. Bayer Farben Rev. 31. 1980).

zonas de carga opuesta entre las partículas. Estos efectos combinados provocan la floculación del sistema. Los flóculos formados son de tamaño medio y el potencial Z no tiene que llegar a cero. Los flóculos formados son en general estables.

Ejemplos de polímeros que actúan por este mecanismo, son las poliamidaminas, poliaminas y polietileniminas.

Sistemas duales

Consisten en la combinación de dos tipos de polímero para lograr un mayor efecto floculante. Un ejemplo consiste en la aplicación primero de un polielectrolito catiónico de masa molecular media, como una poliamidamina o polietilenimina, que le confieren carga positiva a las partículas y posteriormente un polielectrolito aniónico de alto peso molecular como una poliácridamida aniónica. Esta combinación provoca una fuerte floculación, en general superior a la de los agentes aislados.

En la práctica, al parecer lo que ocurre es una combinación de todos los mecanismos, predominando uno de ellos de acuerdo a las características de los agentes empleados.

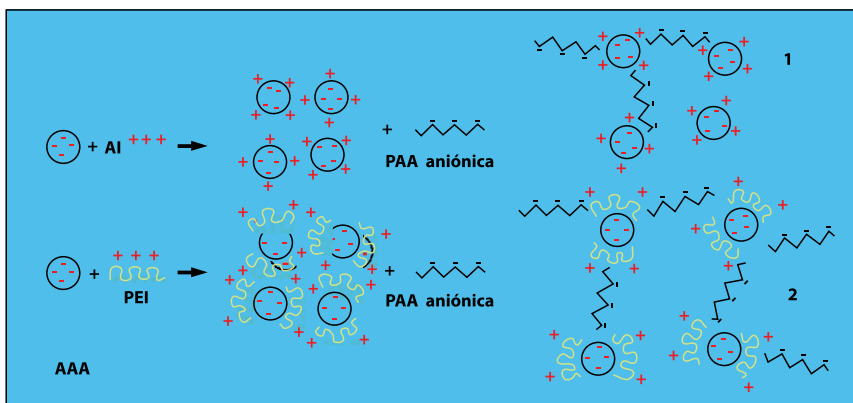


Figura 7: Sistemas de floculación duales. (Beck, U.; Muller, F. Bayer Farben Rev. 31. 1980).

Floculación del tipo de enrejado o micropartículas (network)

Este tipo de floculación, se produce por la adición de dos (o más) componentes, que interactúan formando un enrejado que atrapa las partículas de la suspensión, rompiendo su estabilidad y provocando la floculación.

La interacción entre los componentes, puede ser del tipo electrostática o por puentes de hidrógeno.

Como se observa en la **Figura 8**, el enrejado se forma por la adición del segundo componente. El mismo es inestable termodinámicamente y se destruye por sinéresis. Al destruirse, las celdas retienen las partículas que capturaron y las precipita sobre las fibras.

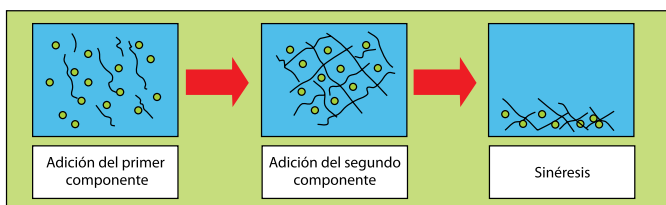


Figura 8: Floculación de micropartículas "Network". (Beck, U.; Muller, F. Bayer Farben Rev. 31. 1980).

AGENTES DE RETENCIÓN Y DRENAJE Y AGENTES DE FIJACIÓN

Agentes de retención y drenaje

Los agentes de retención y drenaje son ampliamente usados en la producción de papel. El agente usado desde los orígenes del papel, fue el alumbre papelerero (sulfato de aluminio) que además de participar junto a la colofonia en el encolado, mejoraba la retención de cargas y rellenos, el drenaje y la fijación de otros componentes.

En la actualidad, existe un considerable número de agentes de retención y drenaje en el mercado, constituidos por polímeros sintéticos o modificados.

En la **Figura 9**, se muestran los efectos de estos agentes en el proceso papelerero.

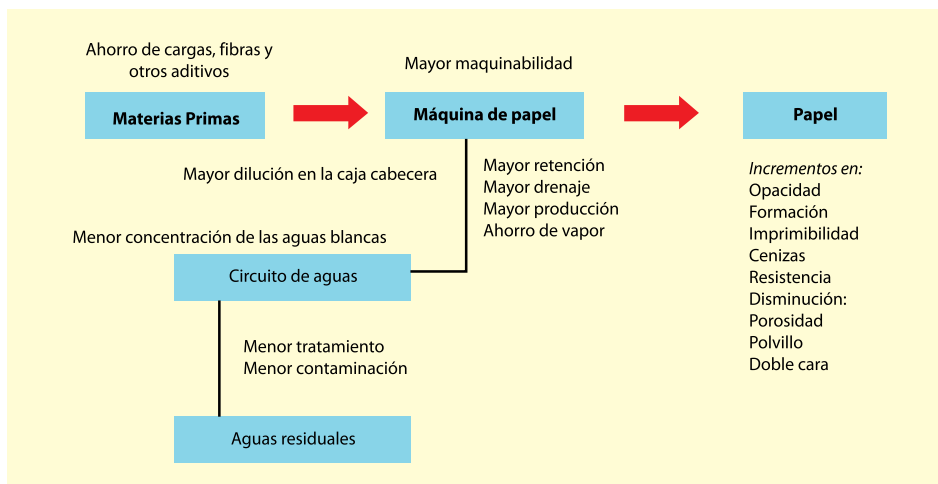


Figura 9: Efecto de los agentes de retención y drenaje.

Mecanismos de acción de los agentes de retención y drenaje

Los agentes de retención y drenaje están constituidos en general por polímeros sintéticos o naturales modificados, o compuestos inorgánicos como el alumbre y otros. Su efecto en la parte húmeda de la máquina de papel lo realizan a través de los mecanismos de floculación antes descritos, actuando en general como agentes floculantes de la suspensión papelerera.

Para el cálculo de la retención en la máquina de papel se utilizan las expresiones siguientes:

$$\text{RetenciónTotal(\%)} = (\text{Papel Producido(t)} / \text{Materias primas empleadas(t)}) \cdot 100$$

$$\text{Retención del primer paso(\%)} = (100 - C_w / C_h) \cdot 100$$

Donde:

Cw : Contenido de sólidos del agua blanca (%)

Ch : Contenido de sólidos de la caja cabecera (%)

Retención de rellenos y finos

Los rellenos empleados en la producción de papel, no tienen prácticamente ninguna afinidad por las fibras. Sin la adición de ningún agente, la retención de los mismos es muy baja, dada solamente por el efecto de la filtración sobre la hoja en formación sobre la malla.

El sulfato de aluminio o el aluminato de sodio, permite incrementar la retención, pero de forma limitada.

Los agentes de retención poliméricos incrementan de forma considerable la retención de rellenos y finos, por lo que en la actualidad se emplean también en las producciones que no emplean rellenos, por todos los efectos favorables que provocan en la fabricación del papel. Estos agentes incrementan también de forma considerable la retención de otros componentes como agentes encolantes, colorantes y otros. En la **Figura 10** se observa una suspensión de fibras, finos y rellenos, antes de la adición de un agente de retención y después, **Figura 11**.



Figura 10: Suspensión sin la adición de AR.



Figura 11: Adición de AR. Abril, A.
Resultados no publicados.

Incremento del drenaje o desgote en la malla

Casi todos los agentes de retención a dosis superiores a las empleadas para incrementar la retención, incrementan de manera considerable el drenaje de agua en la malla, lo que permite incrementar en algunos casos la velocidad de la máquina de papel en un 20 – 30%, con el correspondiente incremento en la producción. En otros casos se puede disminuir el consumo de vapor, o trabajar con una mayor dilución en la caja cabecera, lo que trae una mejor formación del papel.

El incremento del drenaje se produce al romperse la estabilidad coloidal de la suspensión, ya que en la doble capa eléctrica participan también moléculas de agua, lo que hace que retenga agua, dificultando los procesos de filtración.

La adsorción de los polímeros en las superficies de los finos y fibras, también modifican su tensión superficial, disminuyendo su capacidad de adsorción de agua y su hinchamiento. Una confirmación de esta hipótesis radica en el empleo de enzimas del tipo celulasa y hemicelulasas.

La demanda de una dosis superior de agente para lograr este efecto en el drenaje, se debe al parecer porque se necesita una concentración crítica del mismo para modificar drásticamente las características de la suspensión provocando el incremento marcado en el drenaje.

Impurezas aniónicas (“Anionic Trash”)

El cierre de los circuitos de agua y el empleo creciente de papel reciclado, ha traído como consecuencia un incremento en el contenido de diferentes compuestos aniónicos en la parte húmeda de la máquina de papel. Entre estos compuestos están hemicelulosas, restos de tintas, derivados de la lignina, ácidos orgánicos, restos de aditivos del blanqueo como silicato de sodio y otros compuestos como tensoactivos, abrillantadores ópticos, resinas, adhesivos, bactericidas y otros.

Estas impurezas aumentan la denominada “demanda catiónica” ya que reaccionan con los polielectrolitos catiónicos (constituyen la mayoría de los agentes de retención y drenaje) formando complejos inactivos, por lo que disminuyen y en algunos casos neutralizan totalmente el efecto de estos agentes.

Tipos de agentes de retención y drenaje

En la Tabla siguiente, se muestran los principales productos empleados como agentes de retención y drenaje.

Tabla 1: Agentes de retención y drenaje y de fijación.

Productos	Tipos	Características
Poliacrilamidas (PAA)	Aniónicas, catiónicas y no iónicas. Pesos Moleculares $\geq 10^6$	Retención y drenaje Flóculos grandes, sensibles a las fuerzas de cizallamiento
Poliamidaminas(PAAM) Poliaminas (PA) Polietileniminas(PEI)	Catiónicas. Pesos Moleculares $\leq 10^5$	Retención, drenaje y agentes de fijación.
Polivinilaminas (PVAm)	Catiónicas. Pesos Moleculares $\geq 10^6$	Retención, drenaje y agentes de fijación. Son muy versátiles. Se pueden diseñar a la medida
Polióxido de etileno (PEO)	No iónico. Pesos Moleculares $\geq 10^6$	Aplicaciones especiales
Almidón catiónico y anfotérico Carboximetilcelulosa Galactomananos modificados (gomas)	Polímeros naturales modificados. . Pesos Moleculares de 10^4 10^6	En general se utilizan en combinación con polímeros sintéticos

Polimeros catiónicos / PAA aniónica	Sistemas Duales	Altos efectos de retención y drenaje
Almidón cat.(o PAAcat)+sílice coloidal PAA(cat.) +Bentonita Almidón cat + Hidróxido de aluminio Almidón anfotérico + Policloruro de Al Resinas fenólicas + PEO	Sistemas de Micropartículas	Excelentes efectos de retención y drenaje Flóculos pequeños y estables Buena formación del papel Alta retención de agentes encolantes y otros aditivos
Celulasa/hemicelulosa	Enzimas	Favorecen el drenaje

Factores que influyen en la efectividad de los agentes de retención y drenaje

Los factores relacionados con la estructura química que influyen en la efectividad de estos agentes son:

- Grupos funcionales.
Influyen el tipo y posición que ocupan en la cadena del polímero. En el caso de las aminas, influye si son aminas primarias, secundarias, terciarias o cuaternarias.
- Forma molecular.
Las moléculas del polímero pueden ser lineales, ramificadas o no, entrecruzadas. Adquiriendo una configuración diferente en solución. En todos los casos, el volumen efectivo que ocupan influye en la efectividad del producto.
- Carga y densidad de carga.
Pueden ser catiónicos aniónicos o no iónicos, con mayor o menor cantidad de grupos iónicos en la cadena del polímero. Esto se denomina densidad de carga (Equivalentes /g) la cual depende del pH del medio, en el caso de grupos amino, carboxilo y otros.
- Masa molecular.

Influyen el valor de su masa molecular promedio y su distribución de masas moleculares, que debe ser lo más uniforme posible.

Otros factores relacionados con el medio son los siguientes:

- pH
- Impurezas aniónicas
- Tipo de pulpas
- Tipo de rellenos
- Temperatura

Aplicación de los agentes de retención y drenaje

- Preparación: La mayoría de los agentes de retención y drenaje se suministran en solución acuosa al 10-30% de sólidos. Se deben diluir en un factor de 1:100, empleándose mezcladores instantáneos del tipo de columnas de empaquetaduras o del tipo LUSAP de BASF. En la **Figura 12** se muestra el sistema LUSAP.
- Punto de adición: Juega un papel fundamental en la efectividad de estos agentes. Se añaden en general entre la bomba mezcladora y la caja cabecera, en un punto que asegure un buen mezclado y no existan fuerzas de cizallamiento muy fuertes. Se acostumbra probar varios puntos de adición para encontrar el punto óptimo de adición.
- Dosis: para lograr efectos sobre la retención, se utilizan dosis del orden del 0,05%, (sobre componente activo) y de 0,08 para el

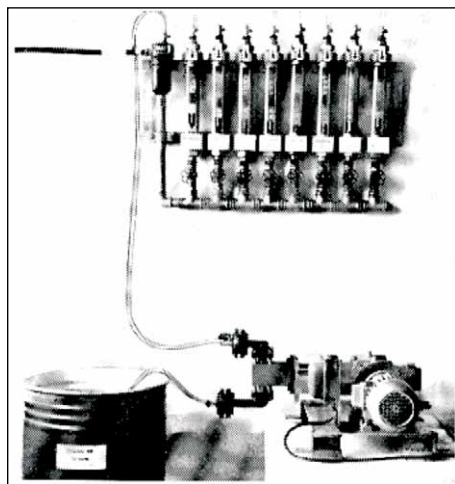


Figura 12: Sistema LUSAP. Información técnica, BASF.

drenaje. Las dosis varían en dependencia del tipo de pulpas, impurezas aniónicas y de las características de la máquina de papel y del agua empleada en el proceso. En general, las pulpas obtenidas de plantas anuales requieren dosis mayores de agentes de retención, al parecer por su alto contenido de grupos ácidos provenientes de las hemicelulosas.

Agentes de fijación

Se utilizan para eliminar el efecto negativo de las impurezas aniónicas, por formación de complejos, los que se pueden eliminar del proceso, o permanecer como agregados estables en la pasta y ser finalmente incorporado al papel. Al eliminar o neutralizar el efecto de las impurezas aniónicas, se logra una mayor eficiencia de los agentes de retención y drenaje, encolantes y otros.

En general se emplean, como agentes de fijación, polielectrolitos catiónicos de masas moleculares medias y una alta densidad de carga.

ENCOLADO DEL PAPEL

El objetivo del encolado, consiste en retardar la penetración del agua o de soluciones acuosas en la estructura del papel, evitando la excesiva penetración de tintas, permitiendo la adecuada impresión y escritura del papel. Si el papel está destinado a cartón corrugado, el encolado del papel onda y papel tapa (liner), el encolado controla la velocidad de penetración del adhesivo de almidón en el pegado.

Es importante señalar que el encolado no le confiere al papel resistencia en húmedo.

El proceso de encolado se clasifica en masa y superficial, dependiendo de donde se aplica el agente encolante (antes o después de la formación del papel).

Factores de la superficie del papel que influyen en el encolado

- Ángulo de contacto y capilaridad.
Cuando el agua se pone en contacto con la superficie del papel, pueden ocurrir tres procesos:
 - Mojado de la superficie
 - Se esparce el agua sobre la superficie
 - Penetra en las fibras por capilaridad

El grado de retardo de la penetración del agua por la superficie se puede determinar por el ángulo de contacto que forma una gota de agua sobre la superficie del papel. El valor del ángulo viene dado por el nivel de repulsión que ejerce (hidrofobicidad) la superficie del papel sobre la gota de agua. En la **Figura 13** se muestran los ángulos característicos para los casos extremos, repelente al agua y no encolado y el rango en que se considera que el papel está encolado.

Se incluye también los resultados del trazo de tinta patrón, que aunque son cualitativos, ilustran muy bien el efecto del encolado.

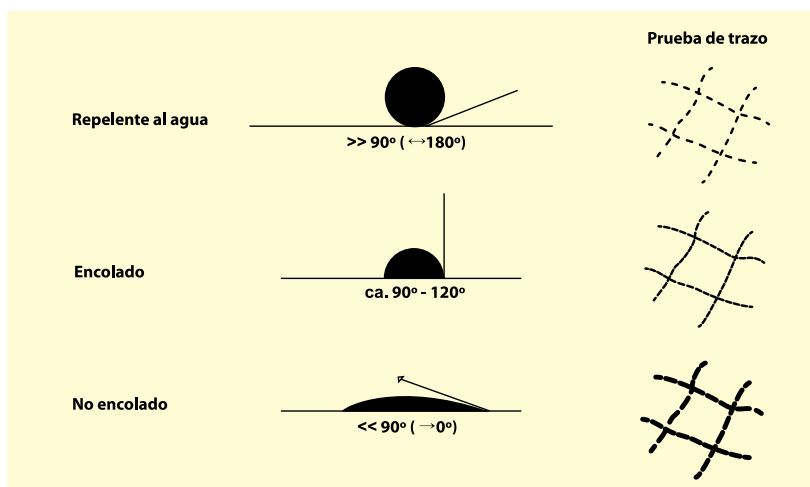


Figura 13: Prueba del ángulo de la gota y del trazo de tinta patrón.

Acción capilar. Ecuación de Washburn

Esta ecuación, describe la velocidad de penetración de un líquido en un capilar:

$$d l / dt = (\tau / \eta) \cdot (r / l) \cos \delta$$

Donde :

r = Radio del capilar

l = Longitud de penetración del líquido

τ = Tensión superficial del líquido

η = Viscosidad

δ = Ángulo de contacto entre el líquido y el capilar.

De la ecuación se puede observar, que la velocidad de penetración, disminuirá si se disminuye el radio del capilar y se incrementa el ángulo de la superficie del líquido. Esto se puede lograr, con la adición de un agente que:

- Disminuya el radio de los poros.
- Incremente el carácter hidrófobo de la superficie de las fibras.

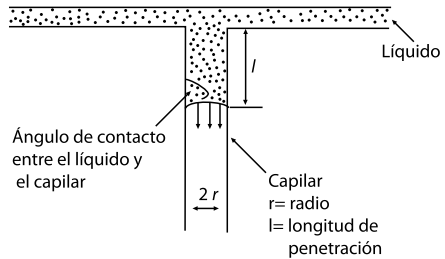


Figura 14: Flujo de líquido a través de un capilar. Ecuación de Washburn.

El proceso de encolado consiste en la adición de un agente que sea capaz de lograr alguno o los dos efectos anteriores.

Características generales de los agentes encolantes

- Debe incrementar el carácter hidrófobo de la superficie, aumentando el ángulo de contacto entre el líquido y la superficie. ($> 90^\circ$)

- En general están constituidos por moléculas anfipáticas, (con un extremo polar y el otro no polar).
- El agente de encolado debe distribuirse uniformemente y fijarse sobre la superficie del papel.
- Debe ser inerte frente al agua.
- No debe afectar otras propiedades del papel.
- El proceso de encolado debe ser simple, incluyendo la preparación y dosificación del agente encolante.

En la **Figura 15** se muestran las características de las moléculas anfipáticas de los agentes encolantes.

Como se observa en la Figura, el extremo polar de las moléculas del agente encolante se fija por atracción electrostática, por puentes de hidrógeno o por reacción química, con

los grupos polares de los extremos no polares la celulosa, orientándose los extremos no polares hacia el exterior de la superficie, creando una capa hidrofóbica, que repele en agua, limitando su penetración.

En las **Figuras 16, 17 y 18** se observan fotos de microscopía de barrido (5000 aumentos) de superficies de papel sin encolar, encolada con colofonia y encolada con un agente encolante polimérico respectivamente. Se destaca, que la superficie, no se cubre totalmente por el agente encolante, sino que se crean zonas o puntos de características hidrofóbicas, que provocan la repulsión del agua y el efecto encolante.

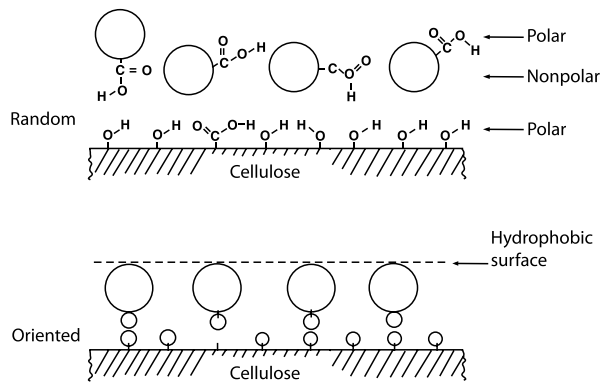


Figura 15: Orientación de las moléculas del agente encolante para lograr el encolado del papel.

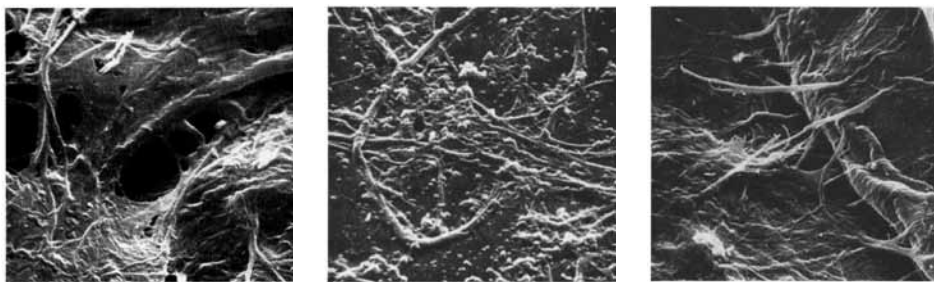


Figura 16 (Izquierda): Superficie sin encolar. Abril, A. Resultados sin publicar. **Figura 17** (Centro): Superficie encolada con colofonia. Abril, A. Resultados sin publicar. **Figura 18** (Derecha): Superficie encolada con un agente encolante polimérico. Abril, A. Resultados sin publicar.

Encolado con colofonia

La colofonia, con la adición de alumbre (sulfato de aluminio) ha sido el método tradicional de encolado, utilizado prácticamente desde los inicios de la producción industrial de papel, hasta nuestros días. A pesar del surgimiento de diferentes agentes encolantes de alta efectividad, la colofonia, modificada o no, se sigue empleando en numerosas fábricas de papel.

La colofonia, está constituida por una mezcla de ácidos resínicos monocarboxilados con una estructura hidroxifenantreno alquílica, principalmente, abiético y pimárico. Su fórmula empírica es $C_{19}H_{27-33}COOH$.

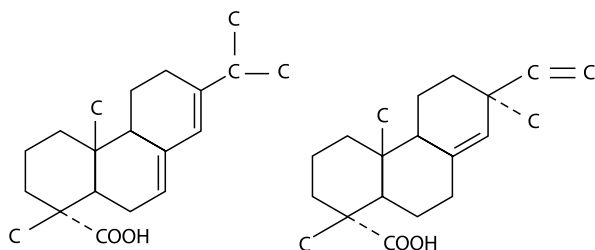


Figura 19: Ácidos Resínicos.

- Preparación de la colofonia: la colofonia se neutraliza con álcalis hasta un 75-100% de neutralización, con calentamiento, generalmente con vapor directo. A este proceso se le llama saponificación.
- Adición: la colofonia se adiciona en un punto después de la refinación, ya que en este proceso se crean nuevas superficies que se quedarían sin encolar. Debe lograrse un buen mezclado con la suspensión fibrosa. Para que la colofonia desarrolle el encolado es necesario la adición de alumbre, o de algún polielectrolito catiónico. En general, el alumbre se añade a continuación de la colofonia, pero también se puede realizar al revés (encolado inverso).
- El alumbre: el alumbre, para los papeleros es el sulfato de aluminio. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16-18 \text{H}_2\text{O}$. En solución acuosa y en dependencia del pH del medio, el Al^{+++} forma diferentes complejos con diferente carga, hasta llegar al hidróxido de aluminio. En la **Figura 20** se muestran las estructuras de estos complejos.

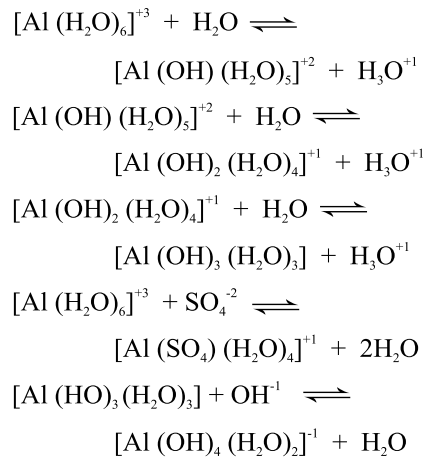


Figura 20: Complejos del Al^{+++} en agua.

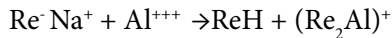
Otro proceso que se produce es la formación de polímeros entrecruzados, donde las cadenas están constituidas por iones Al y grupos hidroxilo. A este proceso se le denomina olación.

Mecanismo del encolado con colofonia

No existe un criterio unánime acerca del mecanismo exacto por el que se produce el encolado con colofonia.

En general se considera que el sulfato de aluminio juega un doble papel:

- a) Como agente de retención
- b) Reaccionando con la colofonia para formar diresinato de aluminio y resina libre.



Resina saponificada Alumbre Resina libre Diresinato de aluminio

El diresinato de aluminio y la resina libre, forman un agregado de partículas de resina. Estas partículas se fijan a las fibras por la acción del alumbre, al parecer por un mecanismo de neutralización de cargas. El pH óptimo del proceso cuando se emplea alumbre es de 4,5.

Efecto del secado

Las partículas de cola se precipitan sobre las fibras de forma desordenada, estando aún hinchadas e hidratadas y sin ninguna orientación.

El secado a altas temperaturas, en el rango de la temperatura de ablandamiento de la resina precipitada (Temperatura de sinterización) (110-120°), hace que el material fluya y se distribuya sobre la superficie de las fibras, además, promueve la polimerización del hidróxido de aluminio del diresinato, provocando la insolubilización e inmovilización de la resina así como su fijación sobre la superficie de las fibras.

También, la alta temperatura, permite la movilidad del precipitado, haciendo que las moléculas se orienten con sus grupos polares hacia la superficie de las fibras y los no polares hacia la interfase aire-partícula, creando una superficie hidrófoba.

Modificaciones del proceso de encolado con colofonia

Se han desarrollado diferentes modificaciones del proceso, entre los que se encuentran los siguientes:

- **Colofonia con alto contenido de resina libre (Tipo Bewoid).** Presentan un bajo grado de saponificación (5-15%). Se afectan menos por la dureza del agua y las bajas temperaturas de secado.
- **Resinas fortificadas (Tipo Collodin).** Se obtienen por reacción de la colofonia con anhídrido maleico o fumárico, logrando la adición de un segundo grupo carboxilo a la colofonia, con lo que se fortalece su extremo polar y su capacidad de fijación a las fibras.
- **Encolado “pseudoneutro”.** Consiste en el empleo de aluminato de sodio, mezclas de aluminato de sodio/alumbre, policloruro de aluminio (PAC), o polielectrolitos catiónicos, como agentes de precipitación y fijación de la colofonia (de alto contenido de resina libre), permitiendo desarrollar el encolado a pH de 6,5 a 7,0. Permite el empleo del carbonato de calcio como relleno.

Encolado en medio neutro

El encolado tradicional con colofonia, no permite realizar el proceso de producción de papel en medio neutro, que presenta las ventajas siguientes:

- Permite el empleo del carbonato de calcio como relleno, de alta disponibilidad, bajo precio y muy buenas propiedades
- Menor consumo de energía en la refinación
- Mayor retención y drenaje en la máquina de papel
- Mayor resistencia y durabilidad del papel
- Menor corrosión de los equipos
- Mejor imprimibilidad
- Papel menos corrosivo

Agentes reactivos de encolado en medio neutro

Los más empleados son el AKD y ASA

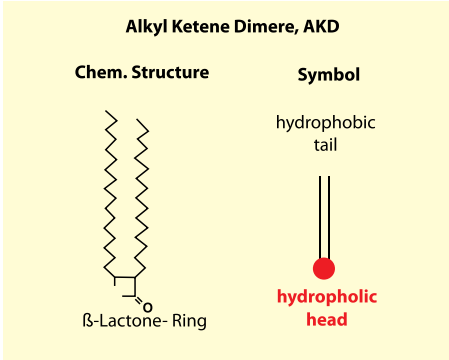


Figura 21: Estructura del AKD.

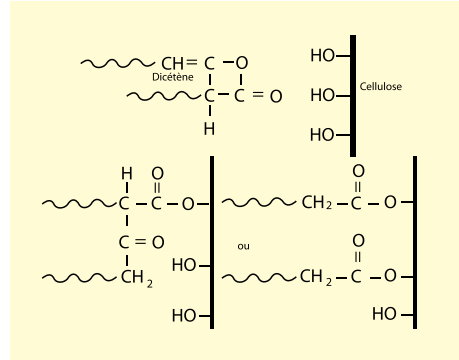


Figura 22: Reacción del AKD con la celulosa.

Spreading of AKD

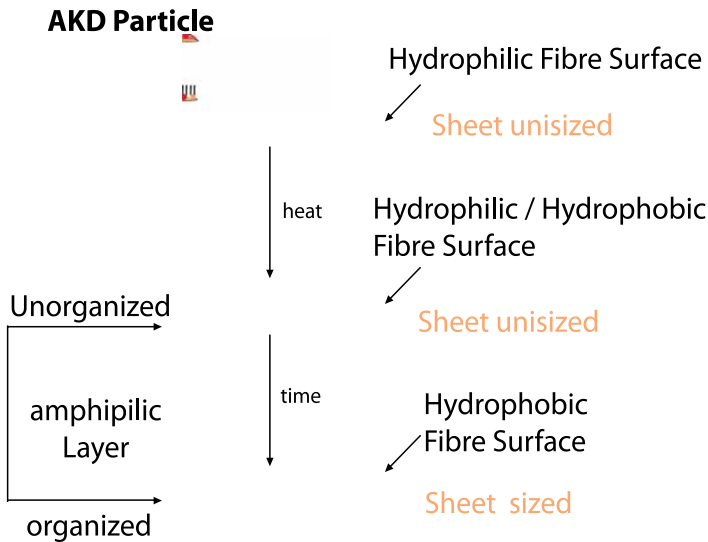


Figura 23: Distribución, fijación y orientación del AKD en la superficie fibrosa. Applications of Sizing agents, Schall, N. Int.Paper tecn. Sem. Wet end Chemicals, BASF, August 2000.

Resinas del tipo ASA

Ventajas y desventajas del empleo de resinas del tipo AKD y ASA:

Ventajas

- Sistema simple de aplicar de un solo componente
 - Permite el uso del carbonato de calcio como relleno. Sinergismo con el carbonato de calcio
 - Permite trabajar en medio neutro
- Incrementa la durabilidad del papel
- Alta eficiencia con bajas dosis de adición
- Bajas temperaturas de secado

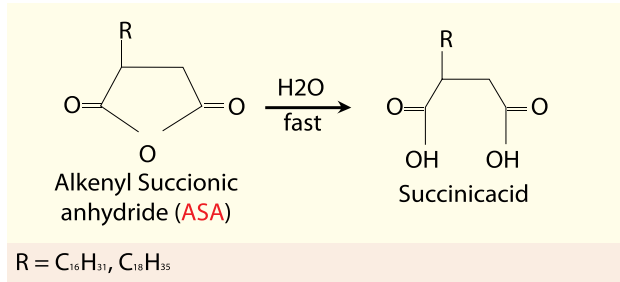


Figura 24: Estructura de las resinas del tipo ASA.

Desventajas

- El AKD tiene muy baja estabilidad al almacenamiento
- En ocasiones es inestable durante su aplicación
- Puede formar manchas de resinas en el papel
 - No es muy eficiente cuando se emplea caolín u otro relleno
 - Se afecta por impurezas aniónicas y por la presencia de alumbre

Agentes encolantes poliméricos (PAS)

Los PSA se preparan en forma de emulsiones estabilizadas con almidones modificados. Se fijan en las superficies fibrosas por atracciones electrostáticas. Su fijación se favorece con el empleo de Polielectrolitos catiónicos.

Medición del grado de encolado

El más empleado es el método e Cobb, que consiste en determinar la cantidad de agua que se absorbe por un área determinada de papel en un tiempo determinado a una temperatura dada, después de eliminar el agua que queda libre en la superficie. La determinación se realiza en un equipo estandarizado. El valor se reporta en g/m^2 , para un tiempo estándar. El método es muy simple y se puede realizar de manera rápida en cualquier fábrica. De forma cualitativa, se puede realizar con una pluma de fuente,

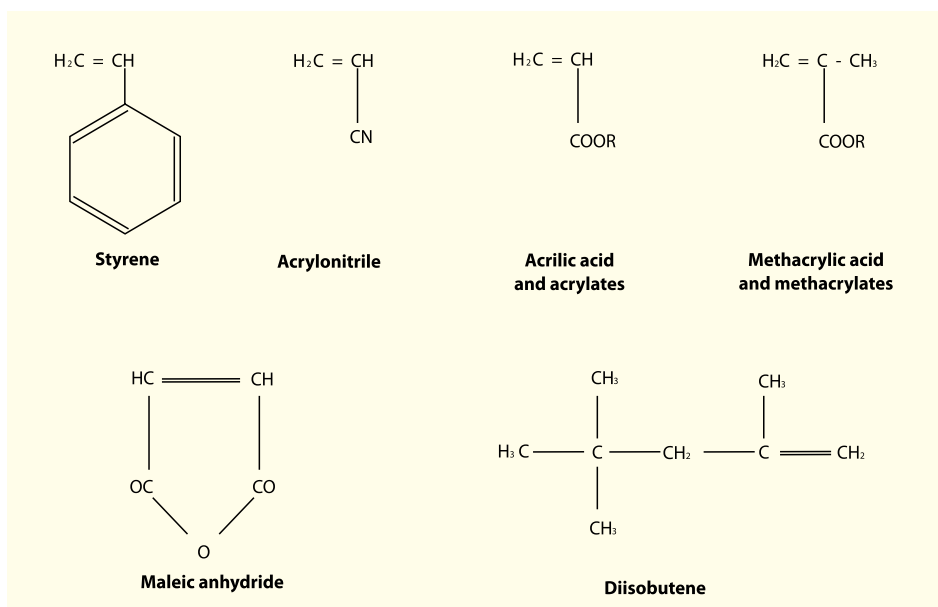


Figura 25: Monómeros empleados en la obtención de PAS.

con una tinta patrón, comparando los trazos de tinta que quedan en el papel, con trazos obtenidos en papeles de encolado conocidos. Existen otros métodos que emplean equipos de mayor complejidad.

RELLENOS O CARGAS

Los rellenos o cargas, se utilizan principalmente en los papeles de imprenta o escribir, con el fin de mejorar la opacidad, blancura, lisura, imprimibilidad y bulto. También disminuyen los costos de producción, ya que en general los rellenos son más baratos que las fibras y de mayor densidad.

Tipos de rellenos

Tabla 2: Rellenos o cargas.

Relleno o carga	Composición	Fórmula
Caolín	Alumino silicato	$Al_4(OH)_8(Si_4O_{10})$
Carbonato de calcio natural (GCC)	Tiza, Piedra caliza, Mármol	$CaCO_3$
Carbonato de calcio precipitado (PCC)	Carbonato de calcio	$CaCO_3$
Talco	Mg-silicatos	$3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$
Sulfato de calcio (Gypsum)	Sulfato de calcio	$CaSO_4$
Dióxido de titanio	Dióxido de titanio	TiO_2
Óxido de aluminio hidratado		
Sílice precipitado		
Pigmentos plásticos		

En la **Tabla 2**, se muestran los principales tipos de rellenos o cargas empleados en la fabricación de papel. Los más empleados son el caolín y el carbonato de calcio.

Propiedades de los rellenos

Propiedades ópticas

Brillantez (Brightness)

Se define como la luz reflejada difusa por un material, a $457\mu\text{m}$. En el caso de los rellenos, depende de la brillantez original del material y del tamaño de partícula. Se prefieren los rellenos de mayor brillantez y blancura, con el fin de contribuir a la del papel final.

Blancura

Es un concepto que depende de la apreciación humana. Existen diferentes criterios de medición. Uno de ellos es considerar la reflectancia a $584\mu\text{m}$.

Amarillez

Se determina como la diferencia de reflectancia entre $584\mu\text{m}$ y $457\mu\text{m}$. Debe ser lo más baja posible

Tamaño y distribución de tamaño de partículas

La **Figura 26** muestra una distribución de tamaño de partícula típico para el carbonato de calcio grado relleno (filler) y grado recubrimiento (coating).

Abrasividad

Los rellenos deben ser lo menos abrasivos posible, ya que una alta abrasividad afecta la malla y otros componentes de la máquina de papel, así como rodillos, calandria y los equipos de impresión. Se mide en el equipo AT 1000 o Valley.

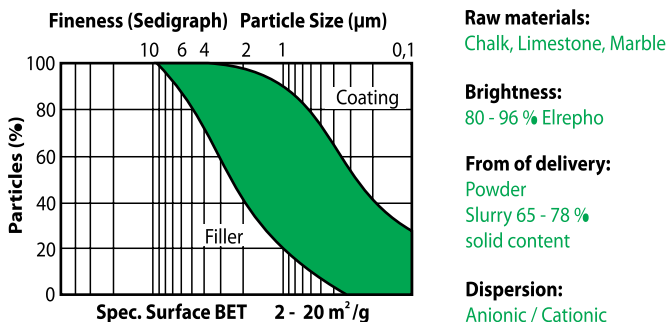


Figura 26: Distribución de tamaño de partículas de CaCO_3 natural (tiza, piedra caliza y mármol). Calcium Carbonate Fillers, Hummel, W. Int.Paper tecn. Sem. Wet end Chemicals, BASF, August 2000.

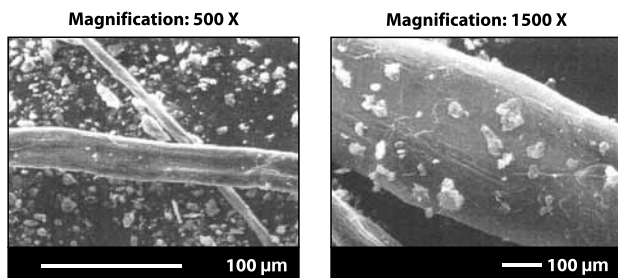


Figura 27: CaCO_3 natural en fibras de pulpa. Abril, A. Resultados sin publicar.

El carbonato de calcio como relleno

Ventajas del uso del CaCO_3 como relleno

- Menor costo y mayor disponibilidad del CaCO_3 , comparado con el caolín y otros rellenos.

Mayor brillantez.

- El empleo del CaCO_3 , requiere realizar el proceso de producción de papel en medio neutro.

- Esto conduce a mayor resistencia del papel a iguales contenidos de relleno, mayor durabilidad y permanencia del papel y menor abrasión de los equipos.
- Mayor permeabilidad y mayor drenaje de la hoja, debido a la forma redondeada de las partículas de CaCO_3 .

Carbonato de calcio natural

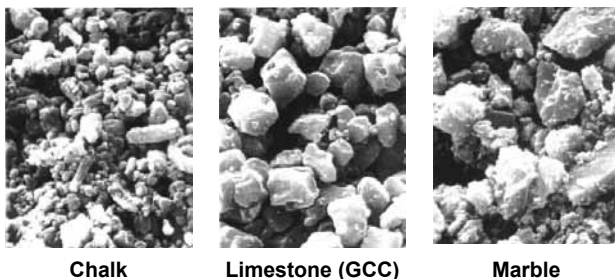


Figura 28: Tipos de carbonato de calcio natural Tiza, Piedra caliza y mármol. *Calcium Carbonate Fillers*, Hummel, W. Int. Paper tecn. Sem. Wet end Chemicals, BASF, August 2000.

Carbonato de calcio precipitado

El carbonato de calcio precipitado se obtiene por reacción química entre el CO_2 y la cal, y tiene la ventaja de lograr, mediante el control del proceso de obtención, tamaños de partícula y formas geométricas, que les permiten aportar una alta opacidad y blancura, al nivel de poder sustituir parcialmente al dióxido de titanio.

ADITIVOS DE RESISTENCIA EN SECO

El origen de la resistencia del papel

La resistencia del papel depende de cuatro factores:

- Resistencia intrínseca de la fibra
- Resistencia de los enlaces
- Número de enlaces
- Distribución de fibras y enlaces (formación).

Las fundamentales son los enlaces de hidrógeno. El proceso de refinación provoca la fibrilación de las fibras de celulosa, incrementando su superficie e incrementando la accesibilidad y reactividad de los grupos hidroxilo y carboxilo. Los enlaces por puente de hidrógeno se crean durante el prensado y secado de la hoja húmeda, entre los grupos hidroxilos (OH-) de la celulosa y las moléculas de agua del medio, que sirven de puente entre las diferentes fibras de celulosa.

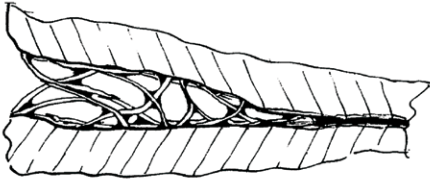


Figura 29: Fibrillas de celulosa durante la remoción de agua.

Por tanto, para mejorar la resistencia en seco es necesario promover uno o varios de estos fenómenos. Muchos polímeros solubles en agua y que forman puentes de hidrógeno, se utilizan como agentes de resistencia en seco.

Agentes de resistencia en seco

Se emplean para incrementar la resistencia del papel y la resistencia superficial. Se pueden aplicar en masa y superficialmente. Los productos más empleados son los almidones modificados, la carboximetilcelulosa (CMC), las poliacrilamidas modificadas, Gomas (manogalactanos y otros polímeros sintéticos).

Las propiedades que se incrementan con estos agentes son las siguientes:

- Resistencia a la tensión en seco
- Resistencia al estallido
- Resistencia al dobléz
- Rigidez
- Resistencia al arrancado
- Resistencia a la abrasión superficial
- Resistencia al aplastamiento CMT, SCT

En algunos casos pueden afectar el rasgado, la compresibilidad, el calibre y la opacidad.

AGENTES DE RESISTENCIA EN HÚMEDO

Los papeles resistentes en húmedo, se caracterizan por mantener entre un 20-50% su resistencia original, después que se han saturado totalmente con agua.

El papel al mojarse, pierde más del 80% de su resistencia, al debilitarse los enlaces de puentes de hidrógeno que mantienen unidas a las fibras.

Los agentes de resistencia en húmedo, se caracterizan por reforzar las uniones entre las fibras con enlaces covalentes, o enlaces cruzados, que no se debilitan por la acción del agua. La mayoría de los agentes de resistencia en húmedo, también incrementan la resistencia en seco del papel.

La resistencia en húmedo de un papel se determina midiendo una propiedad de resistencia del papel (tensión o estallido), en seco y en húmedo. Se reporta como la relación porcentual del valor obtenido en húmedo entre el valor en seco.

$$R_h = V_h/V_s \cdot 100$$

Donde:

V_h = Valor de la propiedad en húmedo

V_s = Valor de la propiedad en seco

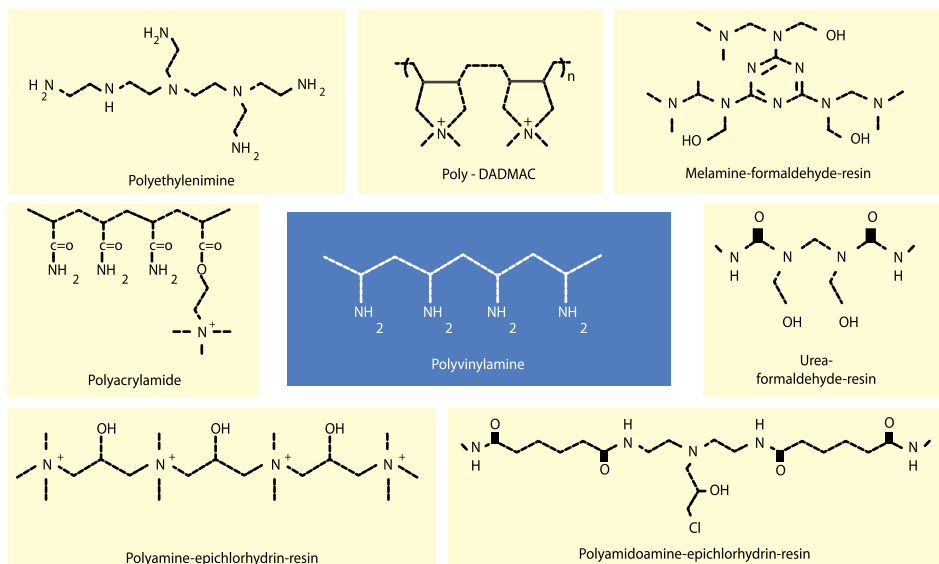


Figura 30: Principales agentes de resistencia en húmedo. Int.Paper tecn. Sem. Wet end Chemicals, BASF, August 2000.

Dosis y punto de adición

Los agentes de resistencia en húmedo se adicionan en una dilución de 1:100, en un punto cercano a la caja cabecera, donde se produzca un buen mezclado con la pasta, pero sin un efecto de cizallamiento muy elevado, que pueda degradar el polímero. Se emplean dosis de 0,5 a 1,0% base materia activa. En general se suministran en solución acuosa al 10-20%. El pH del medio, depende del tipo de resina a emplear, ya que algunas reaccionan en medio ácido (Urea y Melamina Formaldehído) y otras en medio neutro o ligeramente alcalino.

Aspectos negativos

Los papeles resistentes en húmedo, solamente se pueden repulpear bajo un tratamiento especial, de acuerdo al tipo de agente empleado.

ANTIESPUMANTES Y ELIMINADORES DE AIRE

El aire disuelto y la espuma provocan las afectaciones siguientes:

- Roturas en el papel
- Manchas y huecos en el papel
- Menor drenaje
- Menor opacidad
- Mayor consumo de energía en la refinación y bombeo

En general, solamente se le presta atención a la espuma y no al aire disuelto, que provoca también los efectos negativos anteriores.

La espuma y el aire disuelto, se pueden eliminar o disminuir por métodos mecánicos (Equipos tipo Deculator) o combinación de estos con antiespumantes y eliminadores de aire.

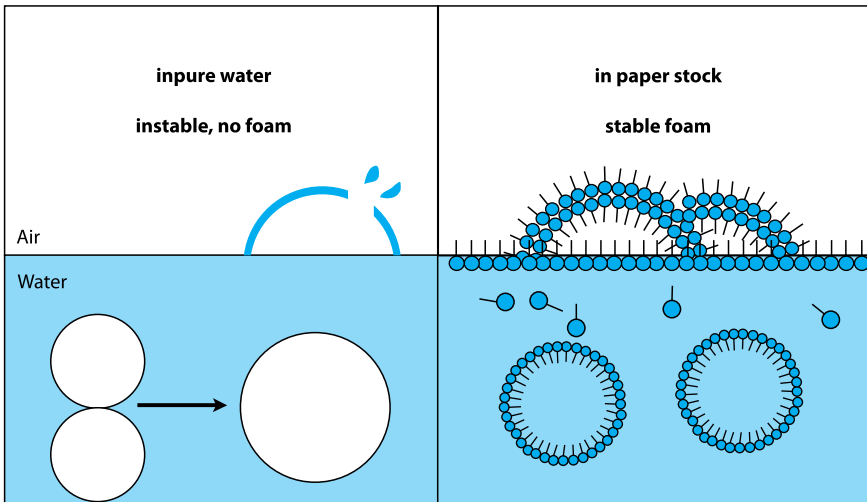


Figura 31: Formación de espuma. Int.Paper tecn. Sem. Wet end Chemicals, BASF, August 2000.

Características de los Antiespumantes y eliminadores de aire

Los antiespumantes, solamente eliminan el aire libre, que es el responsable de la formación de espuma. Ejemplos de estos productos son los hidrocarburos, que se acostumbra adicionar por goteo en las zonas de espuma. No eliminan el aire disuelto.

Los eliminadores de aire, están constituidos por hidrocarburos modificados con grupos hidroxilo, carboxilo, amino y otros, que aumentan su polaridad. Son fácilmente emulsificables.

Se adicionan en dosis del 0,01 – 0,1% (base papel producido) en diferentes puntos de la máquina de papel. Se adicionan de forma estable y controlada. Los antiespumantes afectan la resistencia del papel y el efecto de los otros aditivos, por lo que se debe evitar adicionarlos en exceso.

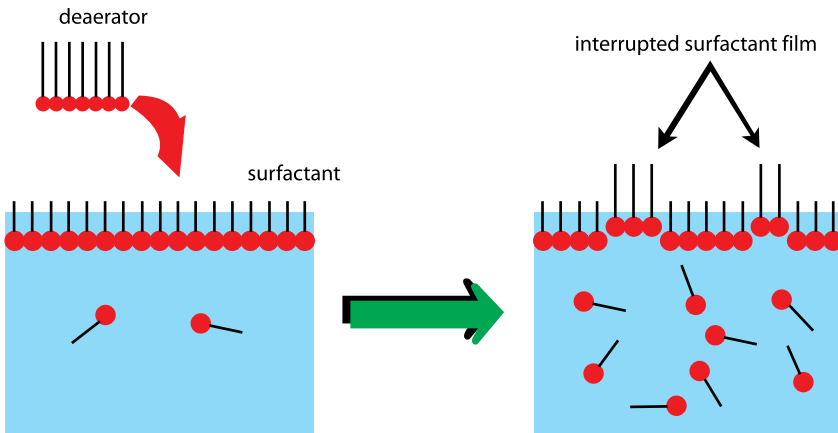


Figura 32: Efecto de los eliminadores de aire. Int. Paper Tecn. Sem. Wet-end Chemicals, BASE, August 2000.

MATIZANTES Y ABRILLANTADORES ÓPTICOS FLUORESCENTES (AOF)

Se utilizan para incrementar la apariencia de blancura del papel. Los Matizantes, en general son colorantes básicos azules o mezclas de azul y violeta. Su efecto consiste en eliminar la tonalidad amarilla del papel, dando una imagen de mayor blancura. Disminuyen dos o tres unidades la brillantez del papel. Se usan en dosis muy bajas (0,02-0,05%). En la Figura se describe su efecto.

Los abrillantadores ópticos fluorescentes, son compuestos orgánicos, derivados del estilbeno, de una estructura altamente conjugada. Tienen la propiedad de absorber luz ultravioleta y emitir en el rango de la luz visible, en la zona de 457 μm , por lo que incrementa la brillantez del papel y la apariencia de blanco.

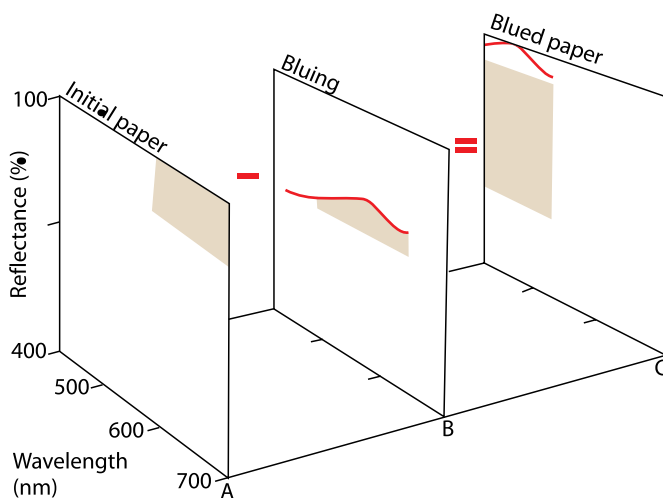


Figura 33: Efecto de los Matizantes. Bayer, Información Técnica.

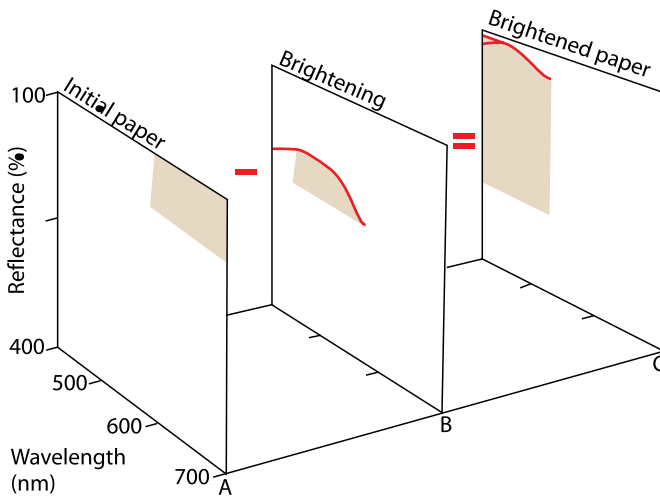


Figura 34: Efecto de los Abrillantadores Ópticos Fluorescentes. Bayer, Información Técnica.

LA SELECCIÓN DE LOS ADITIVOS QUÍMICOS

Las principales reglas para la selección de los aditivos químicos a emplear en la producción de un papel determinado son las siguientes:

- Definir claramente las propiedades requeridas en el papel a producir, las materias primas fibrosas disponibles, el costo de producción y el estado técnico del equipamiento.
- Seleccionar en primer lugar el tipo de relleno a emplear, de acuerdo a su disponibilidad local y calidad.
- De acuerdo al relleno a emplear, seleccionar un sistema de encolado (ácido o neutro). Emplear agentes de encolado de firmas reconocidas. Solicitar asesoría técnica del productor.
- Emplear un sistema de retención y drenaje. Tener en cuenta su simplicidad, eficiencia y que se adapte a los requerimientos del papel a producir.
- Seleccionar un eliminador de aire y un bactericida de alta eficiencia.

- Utilizar otros aditivos en caso de ser necesarios.
- Tener siempre una o más alternativas de aditivos para los que se están empleando, de diferentes suministradores.
- Evaluar el efecto económico de cada aditivo, teniendo en cuenta todas las ventajas y desventajas de su empleo. Tener en cuenta los factores medioambientales.
- Al introducir un nuevo aditivo, organizar cuidadosamente las pruebas de introducción. Realizar corridas de la duración suficiente para poder acumular la información necesaria para tomar decisiones concluyentes.
- En las pruebas, informar a todos los técnicos y obreros las características de la misma. Nunca probar más de un producto a la vez.
- Realizar previamente ensayos de laboratorio y planta piloto con los nuevos productos, en caso de ser posible.
- Controlar la calidad de los aditivos a emplear.
- Confeccionar los procedimientos, cartas tecnológicas y otros documentos técnicos para la aplicación y control del empleo de los aditivos.
- Estar informado de los nuevos aditivos que surgen en el mercado.

BIBLIOGRAFÍA CONSULTADA

- Antonietti, M. (2003).** Topics in Current Chemistry. Colloid Chemistry II, Springer.
- BASF Ludwigshaven.** (2000) Seminario Química del Papel.
- Birdi, K. S. (2002)** Handbook of Surface and Colloid Chemistry. 2nd Ed. CRC. Press Inc. Spain.
- Britt K.W. (1964).** Handbook of pulp and paper technology, Reinhold Pub. Corp.
- Casey, J. (1990)** Pulpa y Papel. Química y Tecnología Química. Vol. 3. Editorial Limusa. México D.F. México. 950 p.
- Goodman J. E. (1966)** Discussions of the Faraday Society 42. 64-68.
- Lindström, T, Söremark, C, Heinegård, C, and Martin-Löf, S. (1974)** The importance of electrokinetic properties of wood fiber for papermaking. Tappi J, 57(12): 94-96.
- Muller F. (1972)** Colles Synthétiques pour papier, Bayer Farben Revue 21.
- Mocchiutti, P., Zanuttini, M. A. (2007)** Key considerations in the determination of polyelectrolyte concentration by the colloidal titration method. BioRes. 2(3), 399-407.
- Paulapuro, H. (2000)** Papermaking Science and Technology. Papermaking Part 1: Stock Preparation and Wet End. Book 8. Finnish Paper Engineers' Association and TAPPI. Helsinki, Finland.
- Roberts J. C. (1995)** Paper Chemistry. Second ed.
- Rojas, O. J. (2003)** Química del Papel. Cenpapel.
- Scott, W. (1996)** Principles of Wet End Chemistry. Tappi Press. Atlanta. USA. 185 pp.
- Troemel G. (1981)** Naßfestmittel für Papier, Bayer Farben Revue 33.
- Unbehend, J. E. (1992)** Pulp and Paper Manufacture. Stock Preparation. Part VII, Vol. 6.
- The Joint Textbook Committee of the Paper Industry.** TAPPI & CPPA. Third edition. Atlanta, GA, U.S.A. & Montreal, Que., Canada.

BIOTECNOLOGÍA EN EL RECICLADO DE PAPEL

ANDRÉS M. DOVALE SANTAMARÍA / HADER H. ALZATE GIL
/ GERMÁN C. QUINTANA MARÍN / JORGE A. VELÁSQUEZ
JIMÉNEZ

Grupo Pulpa y Papel. Universidad Pontificia Bolivariana. Colombia

ROL DE LA BIOTECNOLOGÍA EN EL RECICLADO PAPELERO

El debate sobre el impacto causado por la humanidad sobre el ambiente ha alcanzado su máxima expresión. Nuestras actividades destructivas ya no pueden ser negadas, por lo tanto un compromiso se ha desplegado: el desarrollo sostenible; éste se ha convertido en una prioridad para quienes construyen las políticas mundiales. Entre la inmensa variedad de tecnologías para alcanzar el objetivo de sostenibilidad, la biotecnología ha tomado un lugar importante en varios campos, tales como: producción de alimentos, materias primas renovables, prevención de polución y producción de papel; aunque en algunos casos la aplicación de la biotecnología sobre el impacto ambiental ha sido menospreciado. De cualquier manera, los problemas técnicos y económicos aún deben ser solucionados. El empleo de bioproductos ha tenido un considerable impacto en términos de reducción de desechos y ahorro en consumo de energía, tal como en el empleo de tintas biodegradables provenientes de la semilla de soya, empleadas en impresiones, lo cual hace el proceso de reciclado más fácil (Zechendorf, 1999).

Durante décadas el empleo de fibras secundarias ha aumentado considerablemente, y el destintado es una etapa importante en el reciclado de

fibras. Destintados convencionales utilizan una gran cantidad de reactivos químicos los cuales requieren costosos sistemas de tratamiento de aguas residuales. En búsqueda de superar estas desventajas, se han implementado tratamientos biológicos y más específicamente destintado enzimático el cual ha tenido un fuerte interés debido a su alta eficiencia y bajo impacto ambiental (Xu *et al.*, 2009).

El papel recuperado es principalmente empleado como materia prima para fabricar cartones de embalaje, producción de periódico y muchos otros tipos de papel. Este tipo de materia prima de bajo costo puede llegar a convertirse en productos de buena calidad por medio del destintado. Sin embargo, algunos tipos de papeles con tintas especiales son difíciles de destintar. Siendo la causa de bajos niveles de blancura, y algunos tipos de tinta como la “toner” tienden a provocar puntos negros en las pulpas (Magnin *et al.*, 2002).

La dificultad de la remoción de tintas depende principalmente del tipo de tinta, del proceso de impresión y del tipo de fibra:

- Algunos tipos de papeles como los periódicos, impresos con tintas a base de aceite, pueden ser destintados relativamente fácil por destintado convencional.
- Papeles con impresiones de no impacto (impresión xerográfica, impresión láser) son más difíciles de destintar y la cantidad de este tipo de papeles aumenta su proporción dentro del crecimiento de papeles reciclados.
- Similarmente las tintas con colores entrecruzados provenientes de la litografía Offset son igualmente difíciles de remover. Este tipo de impresiones tienen un crecimiento del 25% anualmente en EE.UU, una tendencia que al parecer quieren seguir el resto de países del mundo.
- Periódicos con impresiones flexográficas base agua pueden causar problemas en los destintados convencionales (Vidotti *et al.*, 1992).
- El papel desperdicio de oficina es el que causa mayor dificultad para destintar, ya que la mayor porción de estas fibras son impresas usando fotocopiadoras e impresoras láser las cuales funden las tintas a las fibras, complicando su proceso de remoción por procesos convencio-

nales. Estos papeles de desperdicio de oficina son una fuente invaluable de fibras de alta calidad que pueden ser empleadas si los procesos de destintado son mejorados (Bajpai y Bajpai, 1991).

Claramente la remoción de la tinta es el mayor obstáculo técnico para el empleo del papel reciclado. Muchos de los procesos de destintado convencionales requieren grandes cantidades de reactivos químicos, resultando en altos costos en los tratamientos de aguas de desecho para poder cumplir las regulaciones ambientales. Los procesos de destintado también son una fuente importante de producción de residuos sólidos debido a la remoción de cargas inorgánicas y finos que produce el destintado (Alzate, 2011). Estos desechos se han convertido en grandes problemas para las plantas de destintado las cuales quisieran verse más beneficiadas teniendo un proceso más efectivo y menos contaminante. Los procesos biotecnológicos como el destintado enzimático parece ser una novedosa solución a estos problemas (Bajpai y Bajpai, 1991).

El uso de enzimas es uno de los métodos para resolver estos inconvenientes. Principalmente hay tres objetivos que se quieren atacar con las enzimas:

1. Componentes sobre la superficie de la fibra. Hemicelulasas y celulasas pueden alterar la superficie de las fibras por medio de una modificación de los enlaces químicos en la vecindad de las partículas de tinta y por lo tanto liberan la tinta para poder ser removida por lavado o flotación.
2. El almidón estucado puede ser hidrolizado por enzimas amilolíticas.
3. Las tintas a base de aceites vegetales pueden ser degradadas por lipasas (Magnin *et al.*, 2002).

Una propuesta biotecnológica de destintado es una propuesta alternativa al empleo de productos químicos en la etapa de desintegración. La metodología enzimática emplea un medio neutro, lo cual permite una reducción de la carga de contaminantes y es comparativamente más conve-

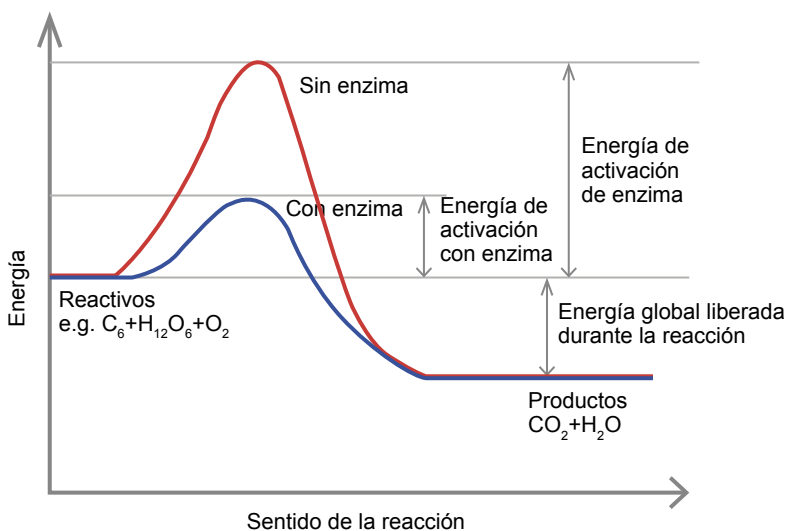


Figura 1: Fuente: Gill R. Advances in use of Fibre Modification Enzymes in Paper Making. XXI TECNICELPA/VI CIADICYP. Vol. 58 (2010: Portugal).

niente para el sostenimiento del ambiente. Diferentes tipos de enzimas se han utilizado para este propósito (Pèlach *et al.*, 2003).

La aplicación de este método es bastante novedosa. Woodward *et al.* (1994), proponen que las enzimas se unen a la superficie de la fibra modificándola y favoreciendo el desprendimiento durante el repulpeo. En el caso de la celulosa, algunos autores consideran más importante la hidrólisis y degradación superficial de ésta, lo cual implica la remoción de la tinta de las fibras. Varios autores consideran que tanto los efectos enzimáticos como los efectos mecánicos son básicos en el proceso. Pèlach *et al.* (2003) indican que los resultados publicados, en torno al tema de destintado enzimático, son contradictorios (Alzate, 2011).

Las enzimas actúan de forma muy específica. También son sustancias químicas catalizadoras, que disminuyen la energía de activación de una reacción como lo muestra la **Figura 1**, sin ser consumidas por la misma reacción. Estas se mantienen activas hasta su desnaturalización o desactiva-

ción por moléculas inhibitoras. Dependiendo del tipo, cada enzima trabaja óptimamente en un rango de temperatura y pH específico (Gill, 2010).

La globalización de la industria de pulpa y papel es un fenómeno relativamente nuevo que ha sido precursor de cambios y oportunidades. La industria del papel hoy en día, emplea avanzadas tecnologías químicas y mecánicas que proveen productos de consumo de alta calidad pertenecen a nuestra continua demanda, y sostienen el estilo de vida de nuestra nueva economía global. Debido a esto, han surgido los problemas actuales e incluso surgirán los futuros inconvenientes en la industria papelera. Algunas empresas líderes en la industria papelera han establecido que el capital de manufactura del papel es muy alto y por ello se encuentran limitados en creatividad y en el espíritu emprendedor de la industria, junto con estos dos problemas se encuentra el bajo costo de fuentes de fibras en el hemisferio norte, el cual ha contribuido fuertemente a la disminución de costos de manufactura de las industrias papeleras a través de un rediseño importante del corazón de sus tecnologías de manufactura. Inmerso en estas dificultades están disfrazadas unas oportunidades sin precedentes para los investigadores, quienes deben desarrollar eficazmente nuevos procesos biotecnológicos que sean rápidamente empleados en las industrias de hoy, además de proveer grandes ganancias de los recursos invertidos en la medida que sean comercialmente viables. Este camino hacia el futuro estará determinado por nuevas alianzas con las industrias, el gobierno y organizaciones de investigación (Ragauskas, 2002).

La necesidad de las industrias de encontrar soluciones biotecnológicas ha cambiado, hoy en día los objetivos generales de las industrias papeleras son incrementar la eficiencia en costos, desarrollar tecnologías benignas ambientalmente hablando y mejorar la calidad de sus productos. Los métodos biotecnológicos podrían ayudar a resolver estos inconvenientes. La primera vez en la historia que el sector de la industria papelera tuvo un cambio en la actitud y empezó a modificar considerablemente los diseños de sus procesos fue a finales de 1980 cuando el problema del cloro salió a la luz. Desde ese momento, otros métodos que ofrecen ventajas ambientales han sido desarrollados y compiten con los biotecnológicos. Aunque estas

tecnologías se han quedado atrás debido a la especificidad que los biocatalizadores ofrecen, siendo de solución incluso para los diseños de nuevos productos.

Debido al rápido desarrollo de nuevas tecnologías en biociencias, se ha hecho difícil juzgar la competitividad y viabilidad económica de aproximaciones biotecnológicas, de cualquier manera cualquier observación proveniente de la investigación puede llegar a ser un punto de partida para el éxito de estos procesos en un futuro (Viikari, 2002).

ENZIMAS DE MÁS FRECUENTE USO Y SU APLICACIÓN

Celulasas

Celulasas. El término celulasas involucra un complejo de, por lo menos, tres actividades diferentes, las que a su vez existen en una multiplicidad de formas para llevar a cabo la hidrólisis total de la celulosa. De esta manera las endo- β -1,4-glucanasas rompen al azar los enlaces internos de la molécula en las regiones amorfas, producen un rápido decremento en la longitud de la cadena y un lento incremento de los grupos reductores libres. Las exo- β -1,4-glucanasas remueven unidades de glucosa o celobiosa a partir del extremo libre no reductor de la cadena de celulosa, dando como resultado un incremento rápido en los azúcares o grupos reductores y poco cambio en el tamaño del polímero. Finalmente la β -glucosidasa hidroliza la celobiosa producida por las actividades anteriores, dando como producto final la glucosa (Dovale, 2009).

En la industria textil las celulasas juegan un papel muy importante en el desteñido de mezclilla o denim (tejido utilizado en la confección de ropa de trabajo) ya que se usan para remover el color azul índigo y dar una apariencia de desteñido/deslavado (*biostoning/biobleaching*).

Tradicionalmente el desteñido de este tipo de prendas se efectuaba con piedra pómez (*stone wash*). Una pequeña cantidad de enzima puede sus-

tituir varios kilos de piedras. Con la reducción de las piedras se produce menos daño a las telas, menos desgaste de las lavadoras y menos polvo de piedra pómez en el ambiente de la lavandería. El *biostoning* ha abierto nuevas posibilidades en el acabado de tela vaquera, aumentando la variedad de tratamientos de acabado. También se incrementa la productividad del proceso de deslavado, ya que las lavadoras contienen menos piedras y más prendas. Por otro lado, las celulasas se añaden a los detergentes quita pelusas, la enzima degrada las microfibrilas que se separan parcialmente de las fibras principales, restituyendo a las fibras una superficie suave y a la prenda su color original. Dentro de la industria alimentaria, las celulasas se usan para favorecer la extracción y filtración de jugos de frutas o verduras, filtración de mostos, extracción de aceites comestibles, etc. Asimismo se usan en la hidrólisis parcial de materiales lignocelulósicos para mejorar la digestión de rumiantes (Dovale, 2009).

Hemicelulasas

Las hemicelulosas representan cerca del 20-25% de la biomasa lignocelulósica. Las hemicelulosas son químicamente más heterogéneas que las celulosas y generalmente consisten en una cadena principal de uno o dos azúcares con enlaces laterales y otras sustituciones y ramificaciones de diferentes configuraciones. La hemicelulosa más importante en la pared celular primaria de la madera es la xiloglucana, la cual tiene una cadena principal de (1,4)-D-glucosa. Los residuos de xilanos están adheridos a la cadena principal en intervalos regulares, los cuales se encuentran glicosilados con residuos de D-galactosa y D-fucosa sucesivamente. Las hemicelulosas más importantes en la pared secundaria de la madera son las xilanas y las glucomananas. La hidrólisis de las hemicelulosas es análoga a la de las xilanas, pero depende de la especificidad de la enzima para las estructuras residentes en los polímeros. (Ek *et al.*, 2009).

En la **Figura 2** se muestra la especificidad de las hemicelulasas sobre el sustrato. La mayoría de las hemicelulasas pueden ser divididas en dos

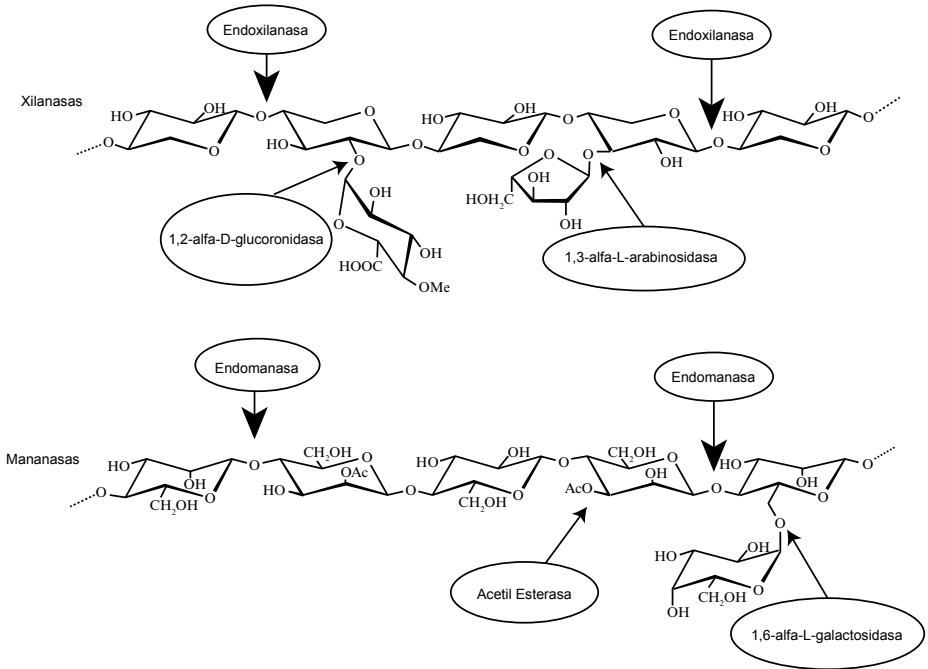


Figura 2: (Ek *et al.* 2009).

grupos: endo-enzimas y enzimas eliminadoras de sustituyentes. Estas enzimas son hidrolasas (rompen los enlaces de los ésteres y los enlaces glucosídicos con adición de agua).

Similar a las celulasas, algunas hemicelulasas también adhieren módulos de unión con celulosa, presuntamente para poder acercar el sustrato con la celulosa. En algunos casos las hemicelulasas adhieren módulos diferentes de unión, de xilanas y mananas.

Las xilanas y mananas son empleadas en la industria papelerá para el blanqueo de las pulpas.

Xilanasas (12)

Xilanasas. Las xilanas son heteropolisacáridos y su degradación total para producir xilosa y/o arabinosa es llevada a cabo, como en la celulosa, por un grupo de enzimas que participan sinérgicamente. Las más conocidas son las endo- β -D-xilanasas, las cuales rompen al azar los enlaces glicosídicos de la cadena principal de la molécula. La arabinofuranosidasa hidroliza las cadenas laterales de arabinosa, mientras que las acetil xilan esterasas liberan grupos acetatos. La glucoronidasa remueve las cadenas laterales de ácido glucorónico a partir de unidades de xilosa. Las β -xilosidasas son enzimas activas sobre oligosacáridos cortos, llevando a cabo la hidrólisis de los enlaces β -1,4-*aril*-xilopiranosido produciendo xilosa (Dovale, 2009).

Una de las aplicaciones más importantes de las xilanasas es en la industria de la pulpa y del papel. El pulpeo Kraft involucra el cocimiento alcalino de la pulpa para remover el 95% de la lignina presente en la madera. El 5% remanente le confiere a la pulpa el color café pardo oscuro. El blanqueo es un proceso que tradicionalmente se realiza por un proceso multi-etapas, que utiliza cloro o dióxido de cloro. Los productos alternos de estos compuestos químicos son sustancias orgánicas cloradas. En los últimos diez años, la industria de la pulpa y el papel utiliza mezclas de xilanasas en el proceso de bioblanqueo, con esto se ha logrado realzar la blancura de las pulpas y disminuir la cantidad de químicos utilizado en las etapas de blanqueo, además de resultar muy efectivas con respecto a los costos. Hoy en día, un número significativo de fábricas en todo el mundo utilizan el proceso completo de blanqueo con xilanasas. Además, diferentes productos, incluyendo papeles para revistas y papeles con determinado tejido que son manufacturados con pulpas tratadas enzimáticamente, han sido introducidos al mercado con éxito.

Cabe señalar que es indispensable que la preparación de xilanasas esté completamente libre de celulasas, ya que esto traería serias implicaciones económicas en términos de pérdida de celulosa, calidad de la pulpa degradada y un incremento en los costos del tratamiento de efluentes.

Las xilanasas, como las celulasas, también se usan en la industria alimentaria en la clarificación de jugos y vinos, licuefacción de mucílago de café; extracción de saborizantes y pigmentos, aceites de plantas y semillas; maceración de materia vegetal; acondicionamiento de piensos para aves y cerdos y en la industria de la panificación, entre otras.

En la industria de la panificación las xilanasas, especialmente la endo-1,4- β -xilanasas, se adicionan a la masa para mejorar su calidad, obteniéndose productos de panadería con mejor textura y sabor. El efecto de las xilanasas es incrementar el volumen específico de los panes, sin provocar un efecto colateral negativo en el manejo de la masa. Este efecto sobre el mejoramiento del volumen del pan puede atribuirse a la distribución de agua de la fase del pentosano presente hacia la del gluten, resultando eventualmente en un mejor horneado. Asimismo, se ha publicado recientemente que las arabinasas, β -L-arabinofuranosidasas, β -L-arabinofuranohidrolasas y estererasas juegan un papel importante en la textura, calidad y propiedades organolépticas de los productos de panificación.

Taleb *et al.*, (2008) encontró que el refinado con molino PFI en presencia de las enzimas proporcionó aumentos en drenabilidad del orden del 20% con la mezcla celulasas - hemicelulasas y del 25% para el caso de la xilanasas, con la mayor dosis aplicada (0,2% con base en pulpa seca). Por otra parte, se aumentó la resistencia al rasgado, probablemente por efecto de pérdida de componentes esenciales para la hidratabilidad de las fibras.

Tradicionalmente la Xilanasas y mananasas se ha empleado como ayudante en el blanqueo. El descubrimiento de que las xilanasas pueden facilitar el blanqueo de pulpas fue hecho a finales de los ochenta y esta tecnología ha sido establecida en muchos países como Finlandia y Canadá. El empleo de xilanasas los reactivos químicos consumidos en el proceso de blanqueo pueden ser disminuidos de 10-20% con valores agregados de mejor calidad del producto. La xilanasas generalmente es agregada en etapas iniciales del blanqueo, y cubre la degradación de menos del 10% de las xilanasas de la pulpa. Las xilanasas no degradan directamente la lignina pero una forma de demostrar que sí tienen efecto es mirando el número

de kappa el cual disminuye cuando la xilanasas es agregada, por tanto si contribuye a su degradación (Ek *et al.*, 2009).

Además de las xilanasas, otras hemicelulasas como las mananasas, pueden ser empleadas para facilitar el blanqueo de pulpas. Ambas, tanto las xilanasas como las mananasas se han dividido en muchas familias de enzimas con diferentes especialidades. Aunque en general el blanqueo con hemicelulasas es llevado a cabo agregando unas mezclas de enzimas, experimentos con enzimas puras demuestran que la mayor parte del efecto es dependiente de una simple enzima, la endoxilanasas. Aunque la endomananasas puede ayudar en el proceso de blanqueo de pulpas por sí sola, normalmente se emplean en conjunto con otras, debido que la solubilización de las mananas toma mucho más tiempo que las xilanas, esto explica el efecto débil de las mananasas en el blanqueo (Ek *et al.*, 2009).

Amilasas

Las amilasas son enzimas que hidrolizan las moléculas de almidón para dar productos que incluyen las dextrinas y progresivamente más pequeños polímeros compuestos por unidades de glucosa. Estas enzimas son de gran importancia hoy en día en la biotecnología con aplicaciones en las industrias de comida, fermentación, textil y papelera (Gupta *et al.*, 2003). Aunque las amilasas pueden ser producidas a través de diferentes formas incluyendo plantas, animales y microorganismos, las cuales suplen las demandas de las industrias. Hoy en día una gran cantidad de amilasas producidas por microorganismos están disponibles comercialmente y han prácticamente reemplazado las antiguas hidrólisis químicas de almidón en procesos industriales (Gupta *et al.*, 2003).

La historia de la amilasa empezó en 1811 cuando en primer almidón fue hidrolizado por una enzima. El descubrimiento fue realizado por Kirshhoff. Luego de esto se reportaron muchos resultados con amilasa digestivas y amilasas de malta. Fue hasta 1930 que Ohlsson sugirió la división de las amilasas en α y β amilasa de acuerdo con el tipo anomérico pro-

ducido por la reacción enzimática. α -amilasa es ampliamente distribuida y extensamente estudiada. Las amilasas se pueden dividir en 2 tipos, endo y exo-amilasas. Las endo-amilasas catalizan la hidrólisis de forma aleatoria las moléculas del interior del almidón. Esta acción causa la formación de oligosacáridos lineales y ramificados de longitud variable. Las exo-amilasas hidrolizan los enlaces desde el extremo no reductor de la molécula, generando productos de bajo peso molecular, en este grupo se incluyen las β -amilasas que generan disacáridos de glucosa (maltosa), las α -glucosidasas y las glucoamilasas que generan residuos de glucosa. Actualmente un gran número de enzimas se conocen por hidrolizar el almidón en diferentes productos, aunque es necesaria una combinación de varias enzimas para degradar completamente el almidón.

Un gran número de investigaciones existen acerca de la amilasa y sus aplicaciones, finalmente las α -amilasa son una de las más populares e importantes para la industria de las amilasas. Y las investigaciones recientes resaltan varios aspectos de las α -amilasas provenientes de los microorganismos.

Lipasas

Las lipasas son enzimas específicas que catalizan la hidrólisis de grasas y aceites. La activación interfacial de las lipasas ocurre en la interfase lípido-agua, un fenómeno que puede darnos idea de las estructuras características únicas de este tipo de enzimas. Las lipasas contienen una unidad de oligopéptido que protege el sitio activo. Este sitio también es llamado lid (se puede mover como una pestaña). Debido a la interacción con la interfase hidrofóbica, como las gotas lipídicas, hay un movimiento interno de tal manera que se expone el sitio activo, proveyendo libre acceso para el sustrato (activación interfacial). Los sitios activos se caracterizan generalmente por su composición de triada; serina, histidina y aspartato, los complejos acetil-enzima, son los intermediarios típicos en todas las reacciones catalizadas por lipasas. Además de su función biológica en las

bacterias, hongos, plantas y animales superiores, las lipasas han recibido gran atención como biocatalizadores en numerosos procesos industriales incluyendo las áreas de aceites y grasas, detergentes, horneado, quesos, superficies difíciles de limpiar como el cuero y procesado de papel. También las lipasas son las enzimas más empleadas en los procesos de producción de compuestos orgánicos sintéticos, catalizando la reacción o mejorando la estereoselectividad en la hidrólisis de los ésteres de ácidos carboxílicos o de las reacciones reversibles de solventes orgánicos. Este nuevo uso de la lipasa, la síntesis orgánica, enfatiza los avances metodológicos y las aplicaciones selectas de las enzimas (Reetz, 2002).

Las lipasas se han empleado para el control de pitch, el cual es el nombre común para los extraíbles heterogéneos de las maderas principalmente compuestos por ésteres de triglicéridos no iónicos o ácidos grasos. Los depósitos de pitch en el papel representan un problema, especialmente en las máquinas de pulpeo mecánico y pulpas al sulfito. Los depósitos de pitch disminuyen la calidad gráfica de los papeles provocando puntos oscuros, y también puede causar rompimiento del papel en las máquinas formadoras.

Los extraíbles se reúnen alrededor de núcleos de triglicéridos. Se ha mostrado que adicionando lipasas, estas enzimas hidrolizan los triglicéridos a glicerol y ácidos grasos, lo cual reduce el problema de los depósitos de pitch. Por medio de esta adición de lipasa los depósitos disminuyen hasta en un 30% y mejoran tanto la blancura como la resistencia del papel. El efecto de la resistencia mecánica es debido que se mejoran la interacción de los enlaces fibra-fibra cuando los triglicéridos depositados sobre las superficies de las fibras son removidos. Las lipasas son normalmente agregadas directamente después del refinado y blanqueo (Ek *et al.*, 2009).

Lacasas

Las lacasas son enzimas que pertenecen al grupo de las oxidoreductasas y representan una herramienta capaz de modificar fibras lignocelulósicas. Durante los últimos años, los investigadores habían centrado el empleo de

la lacasa como mediador en la etapa de blanqueo de pulpas maderables y no maderables, aunque hoy en día ha cambiado el foco de atención hacia el potencial de la lacasa en la polimerización, entrecruzamiento y función de materiales lignocelulósicos (García *et al.*, 2010).

Estudios realizados por García y otros, encontraron que el tratamiento enzimático con lacasa y galato de lauril es un nuevo proceso capaz de generar encolado interno en las pulpas. Otros compuestos como el galato de octil y α -tocoferol, son capaces de conferir el encolado interno después del proceso de curado. El éxito alcanzado con este nuevo proceso de encolado interno abre la puerta a nuevas alternativas diferentes al proceso convencional y crea un ambiente de motivación para la investigación del mecanismo de acción, los efectos en diferentes pulpas y por ende mejor entendimiento y mejora del proceso (García *et al.*, 2010).

Estudios realizados por Da Silva *et al.*, (2006), aseguran que el tratamiento con lacasa proveniente de *Trametes hirsuta*, produce cambios en la composición química de pulpas kraft sin blanquear, los cuales contribuyen al aumento en la capacidad de enlazarse. Otras ventajas fueron encontradas al comparar con la pulpa de control, las cuales fueron:

- Una disminución parcial de los efectos de desnaturalización de la hornificación de la fibra.
- Aumento en la cantidad de materiales extraíbles por solventes polares debido a la oxidación de la pulpa.
- Disminución de la masa molecular aparente de la lignina kraft y aumento de los grupos carbonilos y ácidos de la lignina (Da Silva *et al.*, 2006).

Cadena y otros coinciden que el tratamiento con lacasa reduce el contenido de grupos carboxílicos en un porcentaje de alrededor de 27% por efecto de la remoción de los ácidos hexenurónicos. Con esta disminución, adicionalmente se alteran las cargas de la superficie de las fibras, disminuyendo el potencial Z de las fibras en suspensión. Lo cual se puede ver como una disminución en los costos de procesado, ya que si se disminuye el contenido de los grupos ionizables, se puede esperar que se reduzca

el consumo de los aditivos catiónicos en el procesado del papel. Además incrementa el índice de rasgado, de explosión y la energía necesaria para asegurar propiedades fisicomecánicas óptimas en el papel. Lo cual es congruente con la medida de SR la cual muestra que hay tendencia a formar nuevos enlaces debido a cambios morfológicos en la fibra (Cadena *et al.*, 2010).

Según Eugenio *et al.* (2010), el tratamiento con lacasa proveniente de *Pycnoporus sanguineus* y acetosiringona (compuesto fenólico) es efectivo como ayudante en el proceso de blanqueo de pulpas kraft.

Además los análisis estadísticos de los datos experimentales concluyeron que la dosis de lacasa tiene una influencia significativa. Por otra parte el índice de Kappa disminuyó y la blancura aumenta sin cambios en la viscosidad de la pulpa esto comparado con la pulpa de control la cual no empleó lacasa (Eugenio *et al.*, 2010).

La lacasa como mediador en el proceso de blanqueo, el cual apunta a la directa deslignificación de la pulpa, será la primera fase enzimática real que reemplace a las etapas tradicionales de blanqueo empleadas (Viikari, 2002).

DESTINTADO ENZIMÁTICO

Principios

El destintado es el proceso de remoción de contaminantes (tinta impresa y materiales de terminación aplicados) de la fibra de celulosa reutilizable del (Velásquez *et al.*, 2009).

En la evolución de los procesos enzimáticos se ha encontrado que éstos tienen un tremendo potencial para la aplicación en el destintado del papel. Este tipo de destintado está comenzando a encontrar aceptación como una alternativa viable a procesos químicos convencionales a nivel industrial. Ellos han mostrado una buena relación de costo-beneficio, es decir, son efectivos y tienen un costo bajo, teniendo en cuenta que con este tipo

de destintado el tratamiento del agua de los de desechos será quien reduzca los costos, haciéndolo más eficiente que los destintados por procesos convencionales. La mayoría de las industrias coinciden en mantener en reserva sus combinaciones de enzimas, ya que encontrar la combinación exacta de enzima para que el proceso sea óptimo es difícil, sin embargo, la información en algunos procesos patentados está disponible (Velásquez *et al.*, 2009).

El papel reciclado es una de las fuentes de materia prima. Entre los inconvenientes que presenta, es que se necesita remover la tinta del papel para poder ser reutilizado en papeles blancos de mayor valor económico relativo. Por eso el papel reciclado es tratado con diferentes procesos de destintado basados en detergentes o surfactantes y en la separación de partículas de tinta de las fibras por flotación, concentrando las partículas y removiéndolas (Ek *et al.*, 2009).

El destintado enzimático es el proceso que se efectúa utilizando enzimas, las que pueden atacar el papel o en algunos casos las partículas de tinta dependiendo de su función. Para el destintado enzimático, las más comunes son las celulasas quienes degradan la celulosa liberando las partículas de tinta que están aferradas al papel, y posteriormente puedan removerse, dando como resultado un papel con cantidades menores de tinta. Estas enzimas pueden ser ayudadas en algunos casos por los surfactantes (Velásquez *et al.*, 2009).

El proceso de destintado puede ser sustancialmente mejorado con la adición de varias enzimas a la mezcla de surfactantes. Este desarrollo está siendo empleado por varios países. De hecho el destintado enzimático es una de las técnicas más empleadas en el destintado de papel. Los surfactantes y las enzimas se deben escoger cuidadosamente para poder eliminar la desactivación de la enzima. Las enzimas amilasas, celulasas, lipasas y hemicelulasas son las más estudiadas y por lo que se conoce más acerca de sus composiciones y condiciones de trabajo. Las lipasas actúan sobre la tinta, mientras que las otras enzimas actúan sobre el almidón empleado en recubrimientos del papel o sobre la celulosa alrededor del área impresa (Ek *et al.*, 2009).

De acuerdo a la función, al tipo de tinta y a las propiedades que la pulpa deba tener se puede establecer la composición en cantidad y variedad de los componentes. Cabe anotar que el proceso de destintado está íntimamente relacionado con el método de impresión, el tipo de tinta usada y el método empleado para secar la tinta (Velásquez *et al.*, 2009).

Las tintas de impresión son materiales viscosos, las cuales tienen una apariencia homogénea, pero casi sin excepción, están constituidas por al menos dos fases. Los componentes de las tintas de impresión se pueden dividir en (Alzate, 2011):

- *Los pigmentos causantes de color o con menos frecuencia colorantes solubles*: los pigmentos hacen parte de la fase dispersa de la tinta y pueden ser de origen inorgánico y orgánico. Entre los inorgánicos son típicos el “amarillo de cromo”, los “naranjas de molibdeno” y los “rojos de cadmio”. Los orgánicos son sales obtenidas por reacción y copulación de diferentes sustancias. El tipo de pigmento más común para tintas de impresión es el negro de carbón, el cual ha sido utilizado desde el siglo XII (Alzate, 2011).

Del pigmento/colorante puede decirse que las dificultades de destintado resultan principalmente por la presencia de los colorantes solubles, pues estos no se remueven por flotación ni por lavado, estos deben ser decolorados por blanqueo, usando peróxido de hidrógeno comúnmente. Sin embargo, es importante destacar que algunos colorantes no son posibles de decolorar ni por blanqueo con peróxido ni por blanqueo reductivo, como es el caso de los colorantes de rodamina (Carré *et al.*, 2003; Alzate, 2011).

- *El vehículo*: el vehículo es un fluido que dispersa el pigmento y le da a la tinta fluidez. Está compuesto de una mezcla de oligómeros y polímeros en uno o varios solventes. El vehículo tiene dos principales papeles: de un lado debe asegurar el transporte y el vínculo de la tinta sobre el sustrato, de otro lado, cuando la tinta ha secado, parte o todo el vehículo debe formar una película continua en la superficie del sustrato. El vehículo está compuesto por aceites vegetales o minerales, o por disol-

ventes (agua o alcoholes, hidrocarburos aromáticos, ésteres y cetonas) (Sánchez, 2000; Alzate, 2011).

Si el solvente o diluyente es agua tales como el caso de las tintas flexográficas o tintas de chorro, los pigmentos son más o menos solubilizados después del repulpeo con el resultado de pigmento de muy pequeño tamaño que no flota. Cuando el vehículo contiene componentes insaturados como aceites vegetales, estos se oxidan en el tiempo y/o a altas temperaturas, y las dificultades en el destintado se deben porque la tinta se convierte frágil evitando una buena flotación (Carré *et al.*, 2003; Alzate, 2011).

- *Los aditivos*: éstos corrigen o mejoran las características específicas de la tinta. Los aditivos son usualmente ceras, catalizadores de secado, antioxidante, antiespumantes, aditivos reológicos y comúnmente se emplean en cantidades modestas (menos del 10% por peso) lo que hace que tengan un impacto reducido sobre el proceso de destintado, sin embargo, algunos de ellos, como el caso de los catalizadores de secado son muy perjudiciales, pues aceleran la oxidación de la tinta resultando una tinta frágil fuertemente fijada en la fibra. (Carré *et al.*, 2003; Alzate, 2011).

Enzimas empleadas en el proceso de destintado

Las enzimas que son más comúnmente empleadas en el destintado incluyen lipasas, esterasas, pectinasas, hemicelulasas, celulasa, y enzimas lignolíticas. La mayoría de trabajos publicados se ha desarrollado con celulasa y hemicelulasas. El destintado involucra desprendimiento de partículas de tinta de la superficie de las fibras y luego una separación de las partículas de tinta por medio de lavado o flotación. Los ataques enzimáticos incluyen dos tipos; ataque sobre las partículas de tinta y ataque sobre la superficie de las fibras. Las lipasas y esterasas pueden degradar tintas a base de aceites vegetales. Las pectinasas, hemicelulasas, celulasas y encimas lignolíticas provocan alteraciones sobre la superficie de la fibra o sobre los enlaces

de la vecindad de las partículas de tinta, y por lo tanto liberando la tinta por lavado o flotación (Welt y Dinus, 1995).

Investigadores coreanos resaltan que las enzimas hidrolizan parcialmente y despolimerizan la celulosa entre las fibras, liberándose unas de otras. Las partículas de tinta son desalojadas mientras las fibras se separan durante el pulpeo (Dovale, 2009; Kim *et al.*, 1991).

Algunos investigadores creen que el tratamiento enzimático debilita los enlaces probablemente aumentando la fibrilación o removiendo las capas individuales de la superficie de las fibras (Bajpai y Bajpai, 1991; Viesturs, *et al.*, 1999).

Woodward *et al.* (1994), creen que la hidrólisis catalítica puede no ser esencial, ya que las enzimas pueden actuar en la remoción de tinta aun cuando no estén en sus óptimas condiciones. Probablemente solo la unión de la celulosa con las fibras es suficiente para liberar las partículas de tinta para ser removidas durante el pulpeo.

Los efectos enzimáticos pueden ser indirectos, removiendo microfibrillas y finos, con lo cual se aumenta la drenabilidad. Facilitando el lavado o la flotación. El contenido de finos, sin embargo, no siempre se reduce durante el destintado enzimático. En el destintado enzimático en los papeles de tintas impresas sin impacto, se remueven partes de las tintas, favoreciendo su hidrofobicidad y facilitando la separación durante la flotación (Jeffries *et al.*, 1994).

Welt y Dinus (1995), aseguran que se deben emplear más de un mecanismo y que la acción mecánica se vuelve crítica y prerequisite para el destintado enzimático, sin embargo, la importancia relativa de cada mecanismo podría ser dependiente del sustrato de la fibra, de la composición de la tinta y de la mezcla de la enzima (Dovale, 2009; Zeyer *et al.* 1994).

La mayoría de las aplicaciones biotecnológicas propuestas para la industria papelera están basadas en el empleo de enzimas. Para lograr las modificaciones en las fibras, se han combinado enzimas y microorganismos con tratamientos químicos y mecánicos. El problema real de los nuevos descubrimientos comerciales de enzimas es identificar las que realmente sirven y su aplicación. La especificidad de las enzimas las convierte

en herramientas únicas para modificaciones específicas de componentes específicos de las fibras. Y su naturaleza catalítica la convierte en una sustancia muy eficiente en dosis muy pequeñas. Las limitaciones de su uso en cuanto a pulpa y papel están relacionadas con el tamaño y las propiedades de las enzimas. La acción enzimática está limitada a superficies accesibles de las fibras debido al tamaño macromolecular de las enzimas, un hecho ampliamente estudiado. La inactivación y la destrucción de las estructuras de proteína de las enzimas debido a condiciones empleadas en diferentes etapas de pulpeo y producción de papel, han conducido a una separación y un desarrollo de pretratamiento enzimático. Esto permite ajustar unas mejores condiciones para la enzima pero no desmerita la necesidad de unas enzimas más estables.

La degradación enzimática de material lignocelulósico incluye una amplia variedad de enzimas. Las celulasas son las más estudiadas hasta el momento, incluso su mecanismo de acción se conoce, sin embargo se siguen encontrando nuevas enzimas como las de hinchamiento y las de dilatación. La celulosa es de gran interés para la industria debido a sus características y se puede esperar que el interés siga aumentando y por ello se seguirán investigando las enzimas, las hemicelulasas con excepción de las xilanasas han sido de poco estudio. Lo que se espera es que se realicen más investigaciones referentes a la funcionalidad de las enzimas a condiciones extremas. La tendencia comercial se ha dirigido últimamente a las enzimas hidrolíticas y a las oxido-reductasas, las cuales parecen ser las enzimas de la próxima generación ya que tienen un gran potencial de aplicación en muchos de los productos comerciales. Aunque aún no se ha dilucidado todos los aspectos para mejorar el desempeño de este tipo de enzimas, el concepto de enzimas oxidativas con transferencia de electrones abre un nuevo campo de posibilidades para las tecnologías de oxidación y deslignificación basadas en enzimas (Viikari, 2002).

El pretratamiento de astillas de pino con enzimas lignolíticas como la lacasa, ha mostrado disminuir la energía del pulpeo mecánico en 6-8%. También que el pretratamiento con manganeso peroxidasa parece tener efectos similares. El mecanismo de estos efectos son la probable despoli-

merización o modificación de la estructura de la lignina aunque no se ha detectado pérdidas de masa en el tratamiento. El pretratamiento de astillas de madera con enzimas que degradan polisacáridos (celulasas, xilanasas y pectinasas) brindan un mejor pulpeo kraft (menos rechazo e incremento de la deslignificación). Este mecanismo puede involucrar que las partes no lignificadas de las maderas son degradadas y esto ayuda en la penetración del licor blanco en las astillas de madera durante el pulpeo. El pulpeo de materias primas no maderables con ayuda de enzimas agrega mejores posibilidades.

En la pila holandesa el consumo de energía se ve disminuido si se agregan al proceso pectinasas, las cuales reducen el tiempo de trabajo considerablemente (Ek *et al.*, 2009).

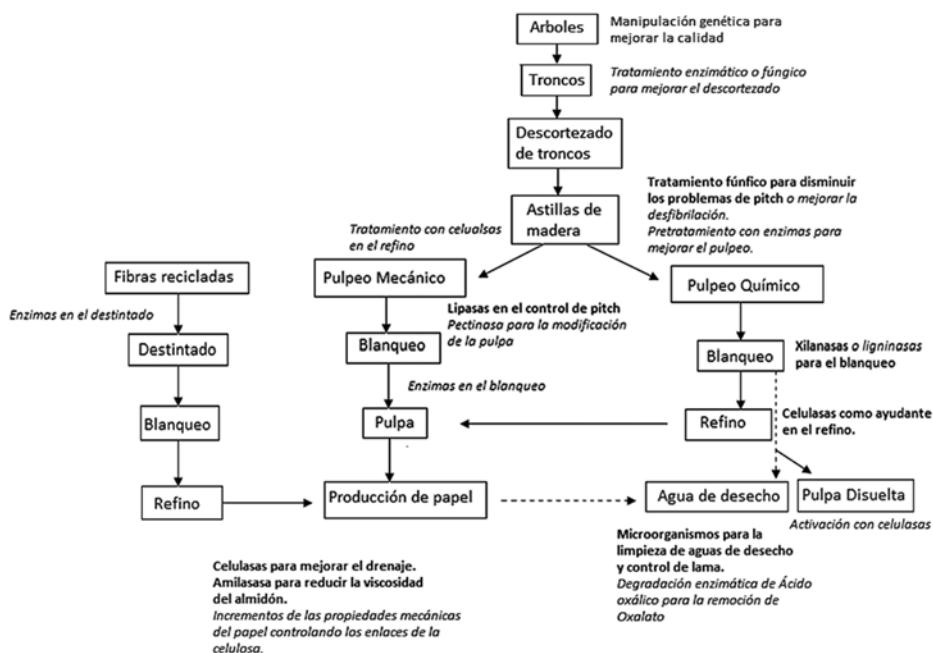


Figura 3: Ek *et al.*, 2009.

Usos típicos de enzimas

En la **Figura 3**, se muestran los ejemplos de aplicaciones biotecnológicas en la industria de la pulpa y el papel.

Las amilasas son muy eficientes para limpieza de sistemas de encolado de almidón que incluyen cuchillas encoladoras, sistemas de adhesivos para corrugado y prensas de encolado. Estas aplicaciones de las enzimas continúan ganando aceptación y son populares en fábricas que evitan el uso de hidróxido de sodio en la limpieza. Las amilasas también son útiles en eliminaciones de impurezas con enzimas donde el adhesivo primario en los depósitos lo constituye el almidón (Dykstra y Stoner, 2003). Se ha demostrado que las celulasas mejoran el destintado de fibras secundarias modificando las superficies de las fibras y liberando la tinta. Ellas son usadas en conjunto con surfactantes, colectores, dispersantes y espumantes de flotación para reducir considerablemente el conteo de puntos negros y aumentar la blancura en pulpas destintadas de papel reciclado, procesadas a partir de mezclas de papel desperdicio de oficina (MOW). También se ha mostrado mejoras en el drenaje de pulpas de fibras secundarias mediante el uso de celulasa en lugar de batido y refinación (Bajpai y Bajpai, 1991). Las lipasas pueden ser usadas en control de pitch de pulpas kraft, sulfito y termomecánicas, también se puede controlar el exceso de pitch en clarificadores, el cual puede causar excesiva flotación de fibra y por ello pérdida de la misma (Dykstra y Stoner, 2003). (Pitch es el nombre común empleado para extraíbles heterogéneos de la madera principalmente compuestos por esteres de triglicéridos no iónicos o ácidos grasos) (Ek *et al.*, 2009).

Factores que influyen en un proceso de destintado enzimático (Velásquez *et al.*, 2009)

Las enzimas son proteínas catalizadoras, y como todas las sustancias catalizadoras aceleran la velocidad de una reacción química sin afectar el proceso.

Elas logran este efecto uniéndose temporalmente disminuyendo así la energía de activación necesaria para convertirlo en producto. Su efecto está influenciado por muchos factores, tales como (Dovale, 2009):

- La concentración de las moléculas de sustrato: si hay mayor cantidad de sustrato disponible, las moléculas de enzima colisionan y se unen a ellas con mayor rapidez. La concentración del sustrato es designada por una $[S]$ y se expresa en unidades de molaridad.
- La temperatura: si la temperatura aumenta, aumenta el movimiento molecular e induce las colisiones entre las moléculas de enzima y las de sustrato, sin embargo, debido a que las enzimas son proteínas, hay un límite superior para su actividad.
- La presencia de inhibidores: los inhibidores competitivos son moléculas que se unen con el sustrato en el mismo lugar que lo haría la enzima
- Los inhibidores no competitivos son moléculas que se unen al sustrato en un lugar diferente al ocupado por las moléculas de enzima, reduciendo así su poder catalítico.
- El pH afecta tanto la conformación de proteínas como la actividad de la enzima.

Esta afinidad de la que tanto se habla entre el sustrato y las moléculas de enzima es medida como el inverso de K_m (Constante de Michaelis - Menten), mientras más pequeña esta constante, indica mayor afinidad y por lo tanto la menor cantidad de sustrato necesaria para alcanzar una velocidad de reacción dada (Velásquez *et al.*, 2009).

Suponiendo un experimento en el cual se agregarán a ciertas cantidades de sustrato, una cantidad de enzima fija y si se mide la cantidad de producto, tal que este reciba luz y pudiera medirse por espectrofotómetro, podría determinarse al principio de la reacción, cuando la cantidad de sustrato es mucho mayor que la cantidad de enzima, una velocidad llamada velocidad inicial (V_i).

Si se graficara V_i en función de $[S]$ podríamos ver que a bajos valores de $[S]$ la V_i crece linealmente con la mayor velocidad, pero al incrementar $[S]$, la ganancia en velocidad comienza a disminuir, formando una hipér-

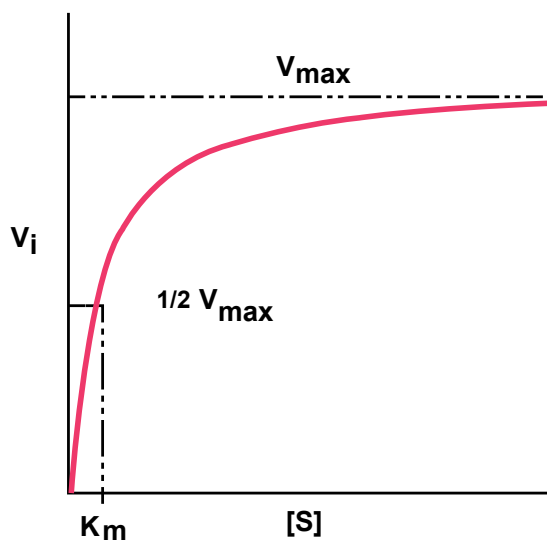


Figura 4. V_i vs. $[S]$.

bola rectangular, con el tiempo se llega a un nivel máximo de velocidad de reacción ($V_{m\acute{a}x}$) (Dykstra y Stoner, 2003).

La $[S]$ que produce una V_i de la mitad de $V_{m\acute{a}x}$ es K_m así como se muestra en la Figura 4.

OTRAS APLICACIONES DE LAS ENZIMAS EN EL RECICLADO DE PAPEL

El rediseño de procesos productivos empleando métodos biotecnológicos ha sido asumido satisfactoriamente en la industria papelera en 4 diferentes ámbitos: el primero alterando las fibras de los árboles como resultado de una manipulación genética para lograr características especiales; el segundo agregando enzimas para reducir el empleo de químicos (cloro) en la producción de pulpas; el tercero en purificación de aguas de desecho; y

por último pero no menos importante la remoción de tinta del papel reciclado en el destintado de papel (Zechendorf, 1999).

Algunos autores como Yamaguchi y Yaguchi (1996) mostraron los efectos del pretratamiento enzimático sobre el refinado mecánico aplicado a papeles especiales para reducir el consumo de energía. Evaluaron cinco preparaciones comerciales de enzimas con actividades predominantes de celulasas y/o xilanasas. A partir de los resultados del análisis estadístico del diseño de selección de las distintas enzimas trabajaron con un grado especial de Pergalase A40H, con actividad predominante de celobiohidrolasa. Para todos los casos el pretratamiento enzimático permitió ahorros en el consumo de energía de 10 a 20%.

Seo y otros (2000) analizaron el efecto del tratamiento combinado de una enzima rica en celulasas y la acción mecánica sobre pulpas químicas de maderas blandas y duras. El tratamiento enzimático disminuyó la resistencia de las fibras y aunque el tratamiento con celulasas ha conducido a mejoras en resistencia a la tracción en ciertos casos, las condiciones de reacción deben ser cuidadosamente controladas porque estas enzimas tienden a debilitar la resistencia intrínseca de la fibra.

Bajpai y otros (2006) realizaron estudios de laboratorio y a escala industrial con mezclas de celulasas y hemicelulasas para reducir la energía de refinado de diferentes tipos de pulpas. A escala laboratorio lograron disminuciones de energía entre 18 y 45% para las diferentes enzimas sin afectar las propiedades de resistencia. En las pruebas a escala industrial para la producción de papel bolsero extensible, el consumo de energía disminuyó en 25 kWh/t de pulpa.

Tripathi *et al.* (2008) en estudios de laboratorio también reportaron ahorros de energía de 6 a 30% para los tratamientos enzimáticos con diferentes enzimas comerciales sobre pulpas industriales constituidas por mezcla de latifoliadas.

Shamin *et al.* (2006) estudiaron el efecto de tratamientos enzimáticos con dos mezclas de celulasas/hemicelulasas sobre fibras de pulpas químicas, mezcla de maderas duras y bambú, blanqueadas y no blanqueadas. El pretratamiento enzimático permitió mejoras en drenabilidad de hasta

15% para la pasta blanqueada y de un 4% en longitud de rotura a un dado nivel de SR (Schopper Riegler: índice de drenabilidad), para ambas pastas. En pruebas a nivel industrial, lograron disminución de 15-20% en la demanda de energía de refino con una dosis de enzima de 30g/t de pulpa seca a un mismo nivel de drenabilidad (28 °SR) y propiedades de resistencia del papel.

Cochaux y D'aveni (1996) describieron las diferencias fundamentales entre el batido y las acciones enzimáticas con celulasas sobre una pasta kraft de coníferas. Estudiaron los efectos de ambos tratamientos sobre las fibras, concluyendo que el batido es una acción mecánica y la hidrólisis enzimática una acción química con resultados similares si se considera solo la disminución de la longitud de fibras.

Con el destintado enzimático se logra reducir considerablemente el empleo de reactivos químicos y con ello reducir su carga en las aguas de desecho. Las enzimas han demostrado poder remover, las tintas tóner de los papeles desperdicio de oficina lo cual es un gran inconveniente en el destintado tradicional, debido a la variedad de fibras y tintas en este tipo de papel y estos tipos de tintas, además el tamaño de las tintas y la forma de las mismas puede ser controlado empleando enzimas con el fin de maximizar la eficiencia en el proceso de flotación debido a que este depende de manera importante en el tamaño de partícula a remover, además se pueden hacer combinaciones de enzimas buscando que su acción cada vez sea más específica, la ventaja es que se pueden variar la dosis y el tiempo de residencia inhibiéndola en un determinado tiempo. Las enzimas también pueden retardar el tiempo de redeposición de las partículas de tinta sobre las fibras. Por otro lado empleando enzimas, la etapa de dispersión y su subsecuente refluotación y el lavado puede no ser esencial. Esto implicaría reducción en costos de construcción de plantas de destintado y además ahorro en el consumo de energía. Generalmente el blanqueo en pulpas tratadas con enzimas requiere menor cantidad de reactivos químicos que en el destintado convencional, reduciendo los costos de tratamiento de aguas residuales y el impacto al ambiente. Además el tratamiento enzimático aumenta la drenabilidad, aumenta propiedades físicas, aumenta la blan-

cura, y disminuye la cantidad de tinta residual comparando con las fibras tratadas químicamente. El aumento de drenabilidad produce una mayor velocidad en las máquinas lo cual significa un aumento de rendimiento, manifestado por un ahorro de la energía y por ende en costos totales lo cual eventualmente producirá una reducción en problemas de polución (Bajpai y Bajpai, 1991).

Gill (2010) encontró que con las enzimas celulasas, se disminuye la energía empleada en refinación para pulpas mecánicas.

Los eventos más recientes proveen un alto nivel de optimismo en cuanto a las actividades de investigación en biotecnología, las cuales nos llevarán a nuevos sistemas de manufactura que mejorarán dramáticamente las operaciones en pulpa y papel. Uno de los campos más promisorios en el futuro de la biotecnología para la próxima década es mejorar el desempeño de los productos de papel y cartón. Los objetivos de alto valor para la industria que pueden ser alcanzados empleando la biotecnología incluyen (Ragauskas, 2002):

- El desarrollo de biotratamientos que incrementen las propiedades mecánicas de las hojas.
- Sistemas enzimáticos para mejorar las propiedades de impresión del papel.

Las investigaciones están dirigidas a mejorar el rendimiento de los procesos de pulpeo químico también otorgarán beneficios para la industria en un futuro. Los estudios dirigidos hacia este objetivo serán (Ragauskas, 2002):

- Pretratamiento biológicos para mejorar el pulpeo kraft que sea específico a la lignina
- Pretratamientos biológicos novedosos que reduzcan la pérdida de celulosa y hemicelulosa durante el pulpeo kraft y las operaciones de blanqueo.
- Desarrollos biotecnológicos que permitan el empleo de mayor cantidad de lignina en el producto final sin ninguna disminución de propiedades mecánicas.

Acompañado de estas necesidades, está la de reducir químicos en el blanqueo. La constante necesidad de no utilizar tecnologías químicas en el pulpeo y blanqueo, simplificar las operaciones de blanqueo y la eliminación de sistemas de recuperación de inorgánicos para la producción de pulpas químicas tiene un sustantivo beneficio en términos de capital requerido para el proceso de producción de la pulpa (Ragauskas, 2002).

- La constante disminución del empleo de agua potable para la producción de papel es una gran solución a un gran impacto generado en casi todos los procesos de producción del papel.
- Altas cargas de contaminantes en los efluentes del proceso podrían ser resueltas con la aplicación de la biotecnología, que incluye (Ragauskas, 2002):
 - El desarrollo de biofiltros para controlar y remover los materiales orgánicos e inorgánicos solubles en el agua del proceso.
 - Métodos basados en el control del crecimiento microbiano en las aguas de los sistemas de producción de papel.
 - Desarrollo de biosistemas que puedan incrementar el drenaje.

A futuro, las industrias de pulpa y papel continuarán con el objetivo de producir papel químico pero emplearán bioproductos en la manufactura de la producción de papel, con nuevas tecnologías en búsqueda del desarrollo de materiales renovables avanzados que puedan desplazar la variedad de productos de consumo masivo generados por los derivados del petróleo (Chen *et al.*, 2001).

Acompañado de estos avances en los bioprocesos de pulpa y papel, se prevé que las investigaciones genéticas aumentarán las propiedades físicas del papel y la madera. Recientes estudios genéticos indican que puede haber un incremento sustancial de la razón de crecimiento de árboles de maderas suaves y duras (coníferas y latifoliadas), además generar modificaciones que aumenten propiedades físicas y ópticas de las pulpas químicas (Chen *et al.*, 2001).

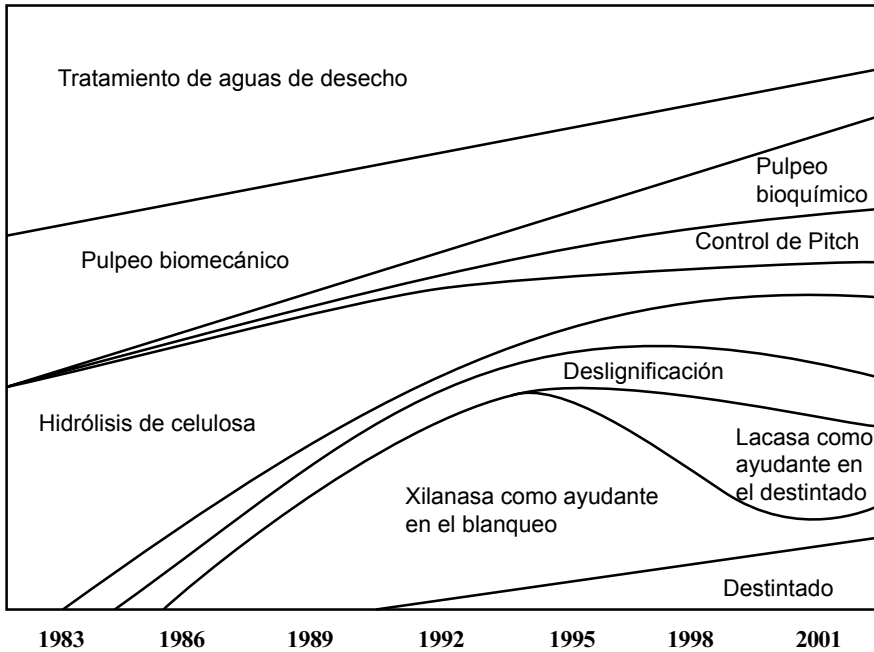


Figura 5: Tendencias de aplicaciones biotecnológicas en el área de pulpa y papel (Viikari, 2002).

EFFECTOS DE LOS PROCESOS ENZIMÁTICOS EN LAS PROPIEDADES DEL PAPEL RECICLADO (PROPIEDADES ÓPTICAS Y MECÁNICAS)

Las pulpas destintadas con enzimas, generalmente tiene mayor blancura, mayor drenaje y propiedades mecánicas superiores comparado con las fibras tratadas químicamente. Yang y otros reportaron que el drenaje de pulpas MOW destintadas enzimáticamente aumentó en 32% comparado con la pulpa de control.

Los resultados en términos de rendimiento son contradictorios. Parte de la reducción del rendimiento parece ser provocada por la pérdida de finos y otras partículas pequeñas generadas por la acción de la enzima

aplicada, con lo que se contempla que un tiempo de acción y una cantidad más precisa de enzima disminuirá las pérdidas. Kim *et al.* (1991) piensan que esta disminución del rendimiento es debido a que al agregar la enzima, azúcares reductores con liberados pero que las pérdidas de material no son considerables. Por otro lado Paik y Park, mostraron que las pérdidas por azúcares reductores no explican completamente la reducción del rendimiento y que hay microfibrilas que se pierden en la flotación (Yang *et al.*, 1995).

Por otro lado en relación a los efectos sobre las aguas efluentes de desecho, el destintado enzimático produce aguas blancas con más bajos niveles de demanda química de oxígeno (DQO) que en el proceso de destintado alcalino convencional, lo que indica una reducción en el tratamiento de aguas residuales. Putz *et al.* (1994) reportan que el DQO de las aguas de desecho del destintado enzimático es entre 20% y 30% menor que el del destintado químico. Putz y otros reportaron unos valores de DQO en las aguas residuales 50% menores que en las de los destintados químicos. Jeffries apunta que al reducir la alcalinidad en la etapa del pulpeo se conduce a ventajas ambientales adicionales. De cualquier manera, el DQO depende del total de enzimas empleadas y del tipo de tintas (Jeffries *et al.*, 1994; Putz *et al.*, 1994).

El proceso de batido y refinado son procesos mecánicos que mejoran la fibrilación y los enlaces interfibras. Las enzimas apropiadamente aplicadas pueden mejorar e incluso restaurar la resistencia de las fibras, e incrementar la fuerza de los enlaces interfibras a través de la fibrilación. La fibrilación de las pulpas provocada por celulasas es reconocida por ser un medio de aumentar las propiedades de resistencia de las fibras, aumentando el contacto entre fibras, se han empleado celulasas provenientes de hongos de pudrición blanca para reducir el tiempo de refinado. Nomura (1997) reporta que al agregar celulasa con celobiasa a las pulpas facilita la fibrilación sin pérdidas en la resistencia. El principal reto de aumentar la fuerza entre enlaces empleando celulasas es aumentar la fibrilación sin disminuir la viscosidad. Las soluciones a este problema se han encontrado emplean-

do celulasas libres de xilanasas provenientes de *Sporotricum pulvurentum* y *Sporotricum dimorphosporum* (Enzing, 2005).

Si se aumenta la fibrilación, se disminuye la razón de drenaje (aumento en el número de Schopper-Riegler) y el valor de retención de agua. Sin embargo, al mismo tiempo se disminuye la viscosidad y el grado de polimerización y con ello la resistencia de las fibras, esto se atribuye a la actividad residual de las celulasas, la que se ha intentado inhibir. El mecanismo de acción por el cual ocurre la fibrilación aún no se conoce.

La drenabilidad de las pulpas, la que es la razón de pérdida de agua durante la formación del papel, determina la velocidad de la operación de las máquinas. La drenabilidad de las pulpas recicladas son particularmente importantes, ya que estas tienden a ser mucho menores que la drenabilidad de las pulpas vírgenes, por lo que emplear grandes cantidades de pulpas secundarias aumenta el tiempo de manufactura del papel (Enzing, 2005).

Fuentes y Robert descubrieron que las celulasas pueden mejorar las razones de drenaje de las pulpas recicladas. En un estudio empleando celulasas y xilanasas se redujo el valor de SR en un 18 a 20. Los ensayos realizados produjeron una disminución en la resistencia de las fibras, pero pudo haber sido mejorada, si se hubiera realizado el refinado antes del tratamiento enzimático. Las celulasas se emplean actualmente en Francia para incrementar el drenaje de las pulpas, pero se espera encontrar unas aplicaciones más generales (Enzing, 2005).

Las enzimas pueden mejorar las propiedades del papel en formas específicas, por ejemplo, algunas maderas duras contienen grandes vasos que hacen la superficie del papel rugosa. Durante la impresión estos vasos funcionan como recolectores, lo que previene un contacto total entre la tinta y la superficie del papel y generan una imagen imperfecta. Esto puede ser particularmente importante en fotocopias de imágenes, y es de gran significancia debido a que las pulpas de eucaliptos ricas en estos vasos son empleadas en grandes cantidades. El tratamiento con celulasas puede interferir en la función negativa de los vasos sobre las impresiones (Enzing, 2005).

Las xilanasas provenientes del hongo *Schizophyllum commune* reducen el 22% de las xilanas en pulpas mecánicas deslignificadas. Las xilanasas purificadas provenientes del hongo *Trichoderma harzianum* reducen hasta un 25% del contenido de xilanas de pulpas kraft sin blanquear. El uso de xilanasas, sin embargo ha sido tan comercial, en parte debido que la remoción de xilanas es incompleta. Aunque en recientes investigaciones se muestra que las ultimas xilanasas producidas son más eficientes y que su aplicación debería ser reconsiderada en el destintado del papel (Enzing, 2005).

ENZIMAS EN EL TRATAMIENTO DE LOS EFLUENTES PAPELEROS

Tratamiento biológico de desechos

Tanto el pulpeo como la manufactura del papel producen grandes volúmenes de aguas residuales, los cuales contienen disueltas sustancias derivadas de la madera y residuos químicos del proceso. Debido al problema ambiental actual, estos contaminantes potenciales en las aguas residuales provenientes de las empresas no pueden ser directamente encausados en la naturaleza. Por ello, el reciclaje de estas aguas se ha vuelto una alternativa muy atractiva por muchas empresas papeleras, las que ven la posibilidad de ahorrar costos en el agua del acueducto. Este reciclaje puede ser llevado a cabo primero, optimizando el agua de todo el sistema de la empresa o tratando las aguas para poder ser reutilizadas. (Ek *et al.*, 2009).

La purificación de las aguas residuales es usualmente llevada a cabo por un proceso secuencial. El primer paso envuelve una clarificación primaria por sedimentación o flotación con el fin de remover material sólido. El segundo tratamiento incluye un proceso microbiano aeróbico llamado depuración biológica por lodos activos o una digestión anaeróbica. El proceso de depuración por lodos activos, es el medio más comúnmente empleado para tratar las aguas residuales de las empresas de pulpa y papel, opera con la acción sucesiva de muchos diferentes microbios activos en

los lodos. El proceso es llevado a cabo tanto *in situ* como en largos tanques aerados. El éxito del proceso es directamente dependiente de la buena sedimentación de los sólidos y de poder mantener el oxígeno disuelto. El sedimento a su vez depende del tipo de microorganismo involucrado; la presencia de excesivas cantidades de bacterias filamentosas forma una matriz de precipitados que pueden conllevar a problemas significantes en la sedimentación. Sin embargo, los requerimientos realmente dependen de cada especie. Estos problemas pueden controlarse variando la razón de aireación, temperatura o composición de nutrientes (Thompson y otros, 2001). En los tratamientos biológicos de los desechos se pueden emplear un gran número de microbios diferentes. En algunos casos se adiciona nutrición extra para mejorar los tratamientos de desechos.

Enzimas en el tratamiento de aguas residuales (Ek *et al.*, 2009)

Como se ha mencionado, los microorganismos se han aplicado al tratamiento de desechos desde hace algún tiempo, de cualquier forma también hay potencial para la aplicación de las enzimas en este campo.

Un gran problema en la industria de la pulpa y el papel es la deposición de oxalato de calcio en especial en los efluentes del blanqueo. La reducción enzimática de los contenidos del ácido oxálico en los efluentes podría ser una alternativa interesante fijando la enzima en un soporte sólido. Dos tipos de enzimas son capaces de degradar el ácido oxálico, oxalato oxidasa y oxalato descarboxilasa, la última de ellas, es independiente del oxígeno. El problema es que estos desechos contienen compuestos con varias sales de metales que actúan como inhibidores de las enzimas. Por tanto esta investigación está aun en proceso (Ek *et al.* 2009).

REFERENCIAS

- Alzate, H.** (2011). “Mecanismo de acción de los agentes de tensión superficial en el destintado por flotación en medio neutro”. Tesis (Doctorado en Ingeniería Química). UPB. Ingeniería Química. Medellín, 119 p.
- Bajpai P., Bajpai P.K.** (1991). “Deinking with enzymes: A review”. *Tappi J.*, 81: 111-117.
- Bajpai P., Mishra S.P., Mishra O.P., Kumar S., Bajpai P.K.** (2006). “Use of enzymes for reduction in refining energy laboratory studies”. *Tappi J.*, 5(11): 25-32
- Cadena E., Vidal T., Torres L.** (2010). “Can the laccase mediator system affect the chemical and refining properties of the eucalyptus pulp?”. *Bioresource Technology*: 8199–8204.
- Carré B., Magnin L., Galland G.** (2003). “Printing processes and Deinkability”. *Science and Technology das papier*. Presentation to ZELLCHEMING Annual General Meeting 2003, Vol. 12: 41-45.
- Chen C., Baucher M., Christensen J.H., Boerjan W.** (2001). “Biotechnology in trees: towards improved paper pulping by lignin engineering”. *Euphytica*, Vol. 2: 185.
- Cochaux A., D’aveni A.** (1996). “Fundamental differences between beating and cellulosic actions on softwood kraft fibres”. *ATIP*, 50(2): 49-55.
- Da Silva T., Mocchiutti P., Zanuttini M., Ramos L.** (2006). “Chemical characterization of pulp components in unbleached softwood kraft fibers recycled with the assistance of laccase/hbt system”. *Bioresources*, 4: 616-629.
- Dovale A.M.** (2009). “Evaluación del proceso de destintado enzimático de papel tipo mow (mixed office waste) empleando celulasa”. Tesis (Ingeniero Químico). UPB. Ingeniería Química. Medellín, 111p.
- Dykstra G.M., Stoner M.T.** (2003). “Enzimas y Biodispersantes en la fabricación de papel”. Artículo técnico. Asociación Técnica de Celulosa y Papel. Chile. <http://www.atcp.cl/Revistas/rev-ATCP-8-13.pdf>.
- Ek M., Gellerstedt G., Henriksson G.** (2009). ”Pulp and Paper Chemistry and Technology”. *Wood Chemistry and Wood Biotechnology*, Vol. 1, by Walter de Gruyter GmbH & Co.

- Enzing, C.** (2005). "Consequences, opportunities and challenges of modern biotechnology for Europe (bio4eu)". Annex to Report 3, Vol 2.
- Eugenio M.E., Miranda J., Sampedro R., Villar J.** (2010). "Influence of a laccase bleaching process variables on bleached pulp properties". XXI TECNICELPA/ VI CIADICYP. Vol. 56 (Portugal).
- Garcia J., Roncero M., Colom J., Vidal T.** (2010). "Enzymatic treatments with laccase: an alternative to the conventional internal sizing of paper?". XXI TECNICELPA/ VI CIADICYP. Vol. 20 (Portugal).
- Gill, R.** (2010). "Advances in use of Fibre Modification Enzymes in Paper Making". XXI TECNICELPA/ VI CIADICYP, Vol. 58 (Portugal).
- Gupta R., Paresh Gigras R., Mohapatra H., Goswami V., Chauhan B.** (2003). "Microbial α -amylases: a biotechnological perspective". *Process Biochemistry*, 38: 1599-1616.
- Jeffries T.W., Klungness J.H., Skykes M.S.** (1994). *Tappi J.*, Vol. 4. Pag 173.
- Kim T.J., Ow S., Eom T.J.** (1991). *TAPPI Pulping Conference proceedings*, Tappi press, Vol. 2: 1023.
- Magnin L., Delpech P., Lantto R.** (2002). "Potential of enzymatic deinking". *Biotechnology in the Pulp and Paper Industry*: 323-332.
- Pèlach M.A., Pastor F.J., Puig J., Vilaseca F., Mutjé P.** (2003). "Enzymic deinking of old newspapers with cellulose". *Process Biochemistry*, 38: 1063-1067.
- Putz H.J., Renner K., Gottsching L.** (1994). *TAPPI Pulping Conference proceedings*, Tappi Press, Pag. 877.
- Ragauskas A.J.** (2002). "Biotechnology in the pulp and paper industry. A challenge for change". *Biotechnology in the Pulp and Paper Industry*: 7-11.
- Reetz M.T.** (2002). "Lipases as practical biocatalysts". *Chemical Biology*, 6: 145-150.
- Sanchez F.** (2000). "El reciclado del papel". En: *Ingeniería Química*. Vol. 367: 101-108.
- Seo Y.B., Shin Y.C., Jeon Y.** (2000). "Enzymatic and mechanical treatment on chemical pulp". *Tappi J.*, 83(11): 1-9.
- Shamin A., Jain R., Mediratta R., Prasad K.D., Arora S.S.** (2006). "Enzymatic treatment on chemical pulp in beating/refining process. An attempt towards energy conservation". *IPPTA J.*, 18 (3): 127-132.

- Taleb M., Adell A., Formento J., Maximino M.** (2008). "Enzymatic refining of a market bleached kraft pulp". V CIADICYP. (Mexico).
- Tripathi S., Sharma N., Mishra O.P., Bajpai P., Bajpai P.K.** (2008). "Enzymatic refining of chemical pulp". IPPTA J., 20 (2): 129-132.
- Velásquez J.A., Alzate H.H., Quintana G.C., Dovale A.** (2009). "Evaluación del Proceso de Destintado de Papel Desperdicio de Oficina con Pretratamiento Enzimático". Simposio Internacional sobre Investigación y Tecnología del Reciclado Papelero. Sao Paulo, Brasil.
- Viesturs U., Leite M., Eisimonte M., Eremeeva T., Treimanis A.U.** (1999). "Biological deinking technology for the recycling of office waste papers". *Bioresource Technology*. Vol. 67: 255-265.
- Viikari L.** (2002). "Trends in pulp and paper biotechnology". *Biotechnology in the Pulp and Paper Industry*.
- Welt T., Dinus R.J.** (1995). "Enzymatic deinking: A review". *Prog. Paper Recycling* Vol. 4: 36-47.
- Wodward J., Stephan L., Koran L., Wong K., Saddler J.** (1994). "Enzymatic separation of high-quality uninked pulp fibers from recycled newspaper". *Biotechnology*, 12(9): 905-908.
- Xu Q., Fu Y., Gao Y., Qin M.** (2009). "Performance and efficiency of old newspaper deinking by combining cellulase/hemicellulase with laccase-violuric acid system". *Waste Management*, 29: 1486-1490.
- Yamaguchi H., Yaguchi T.** (1996). "Fiber beating with enzyme pretreatment". *Proc. 50th. Appita Ann. Gen Conf. AUKLAND, New Zealand* 1:91.
- Yang J.L., Ma J., Eriksson K.E.L.** (1995). "Proceedings of sixth international conference on Biotechnology in the pulp and paper industry". Vienna: 157.
- Zechendorf B.** (1999). "Sustainable development: how can biotechnology contribute?" *TIBTECH*, 17, Junio: 219-223.
- Zeyer C., Joyce T.W., Heitmann J.A.** (1994) *Tappi. J.*, Vol. 10: 169.
- Vidotti R.M., Johnson D.A., Thopson E.V.** (1992). *TAPPI Pulping conference proceedings*, TAPPI press: 463.

CONTROLE DA QUALIDADE DE PAPÉIS COM FIBRAS RECICLADAS

MARIA LUIZA D'ALMEIDA¹ / MIGUEL ZANUTTINI²

1- Centro de Tecnologia de Recursos Florestais do Instituto de Pesquisas
Tecnológicas do Estado de São Paulo, Brasil.

2- Miguel Zanuttini, ITC, FIQ, UNL.

INTRODUÇÃO

A reciclagem de fibras celulósicas para fazer papel não consiste de uma novidade, mas ocorre desde os primórdios de sua invenção. Ts'ai Lun, a quem se atribui a invenção do papel em 105AC, empregou fibras procedentes de redes de pesca de algodão para fazer papel. No Ocidente, até 1850 o papel era feito a partir de trapos de algodão e linho (Hunter, 1978, p. 250).

A reciclagem é uma atividade economicamente viável e que está em destaque na atualidade devido a pressões ambientais. Estas pressões levam a expectativa de aumento das taxas de recuperação de fibras de produtos usados de papel e remetem a fibras recicladas de qualidade melhores (Ackermann *et al.*, 2000), o que exigirá avanços tecnológicos nos processos de reciclagem.

Na fabricação de papel as fibras celulósicas são afetadas pelas ações físicas e químicas do processo e isto ocorre toda vez que elas passam novamente pelo ciclo de fabricação de papel.

Redução do comprimento médio, menor flexibilidade e diminuição da capacidade de hidratação e de estabelecer ligações estão entre os fatores que ocorrem com a reciclagem da fibra (Castanho e Oliveira, 2000). Quatro fenômenos podem ser destacados:

- **hornificação:** quando uma fibra é seca e depois novamente molhada há uma perda de sua capacidade de intumescimento. Isto ocorre basicamente em fibras de pasta celulósica obtidas por processos químicos. A reciclagem dessas fibras acentua este efeito, sendo ele mais significativo nos primeiros ciclos de reciclagem. As pastas celulósicas obtidas por processos mecânicos têm uma capacidade de intumescimento bem menor do que as pastas químicas não submetidas a secagem. Para estas pastas, os ciclos de reciclagem pouco influenciam a capacidade de intumescimento das fibras (Ackermann *et al.*, p 361, 2000).
- **mudanças na morfologia:** há uma diminuição da espessura da parede da fibra e fibras de pasta de alto rendimento se tornam mais achatadas com o número de ciclos de reciclagem, enquanto as fibras de pastas químicas estão quase todas colapsadas e achatadas após o primeiro ciclo de reciclagem (Ackermann *et al.*, 2000).
- **mudança na flexibilidade:** esta tende a aumentar com a reciclagem provavelmente devido a fibrilação interna das fibras (Ackermann *et al.*, 2000).
- **mudança na superfície química:** a química da superfície das fibras exerce influência nas forças de ligação e na molhabilidade das fibras secas. Os processos de reciclagem normalmente utilizam agentes químicos que podem causar modificações químicas na superfície da fibra (Ackermann *et al.*, 2000).

É impossível simular todas as ocorrências de um processo de reciclagem (Ackermann *et al.*, 2000), mesmo porque, na prática, uma pasta celulósica de fibras recicladas é geralmente constituída por uma mistura de fibras diferentes e de outros materiais procedentes do papel que esta sendo reciclado.

O controle da qualidade de produtos fabricados com fibras recicladas é o mesmo do que daqueles fabricados com fibras virgens. Os itens que seguem tratarão dos parâmetros principais determinados em três tipos de papel, onde fibras recicladas são usualmente empregadas: para escrever e imprimir; para embalagem e para fins sanitários.

PAPÉIS PARA ESCREVER E IMPRIMIR

- Os papéis para escrever devem apresentar (Scott e Abbott, 1995):
- resistência ao manuseio;
- superfície com certa resistência à fricção com borracha;
- superfície com aspereza adequada, ou seja, a superfície deve ser lisa o suficiente para permitir o deslizamento do instrumento usado para escrita (caneta ou lápis). No caso de lápis a superfície deve ser suficientemente áspera para remover partículas da grafite do lápis;
- grau de colagem interna adequado para evitar absorção excessiva da tinta e eventualmente sua passagem para o outro lado da folha de papel;
- opacidade adequada para evitar que a escrita seja observada do outro lado da folha;
- colagem superficial adequada, quando excessiva há tendência de se formar gotas de tinta e não linhas no caso do uso de canetas tinteiro;
- aparência agradável, livre de sujidades, com cor e brilho adequados.
- Já no caso de papéis para imprimir o que se deseja é que ele tenha:
- desempenho em máquina (*runnability*): eficiência com a qual o papel pode ser processado durante a impressão e conversão, ou seja, o grau com que o papel poder ser utilizado em uma impressora sem produzir dificuldades operacionais, ou ainda, a eficiência com a qual o papel pode ser impresso e manuseado na impressora; e
- printabilidade (*printability*): capacidade do papel de gerar material impresso de boa qualidade.

Os parâmetros apresentadas no **Quadro 1** são especialmente importantes para papéis para imprimir, independente destes conterem ou não fibras recicladas.

Quadro 1: Parâmetros importantes para papéis para imprimir.

Propriedade	Influência na impressão
Umidade	Pode gerar problemas de eletricidade estática, de enrugamento e encanoamento
Gramatura	Afeta as propriedades ópticas e de resistência, importantes no processo de impressão, sendo sua uniformidade essencial para uma boa impressão.
Espessura	Afeta a transferência de tinta de impressão e sua uniformidade é essencial para uma boa impressão.
Densidade/volume específico	Afeta a transferência de tinta e o aspecto da impressão.
Alvura	Importante para dar contraste. No caso de impressão a cores, para evitar que a cor do papel não modifique a tonalidade do conjunto de tintas empregado.
Opacidade	É importante para evitar o aparecimento do impresso no verso da folha.
Aspereza	Influencia o consumo e transferência da tinta de impressão. Se alta pode levar ao entupimento da retícula, a perda de detalhes na impressão, afetando a beleza do impresso.
Resistência à tração e ao rasgo	Quanto maior estas resistências mais capacidade tem o papel de se sustentar sob condições de tensão durante o processo de impressão. Muito importante em máquinas de impressão de alta velocidade.
Resistência ao arrancamento superficial	Quanto menor mais probabilidade tem o papel de gerar pó durante a impressão, sendo que o pó causa defeitos de impressão e pode vir a danificar os maquinários. Influencia a escolha do tipo de tinta
Capacidade de absorção de água	Está relacionado com a transferência de tinta de impressão e com a secagem da mesma.
Teor de cinzas	A presença de substâncias inorgânicas no papel pode gerar pó abrasivo que venha a danificar as máquinas impressoras.
pH do extrato aquoso	A secagem da tinta pode ser afetada pelo valor do pH.

O **Quadro 2** apresenta, respectivamente, os métodos empregados para a determinação dos parâmetros listados no **Quadro 1**.

Quadro 2: Parâmetros empregados na caracterização de papéis para imprimir.

Parâmetro (expressão do resultado)	Método	Princípio
Umidade (%)	ISO 638 <i>Paper, board and pulps - Determination of dry matter content - Oven-drying method</i>	Determinação da diferença de massa do corpo de prova antes e após a secagem em estufa a $(105 \pm 2)^\circ\text{C}$.
Gramatura (g/m^2)	ISO 536 <i>Paper and board - Determination of grammage</i>	Massa por unidade de área do papel determinada em ambiente a $(23 \pm 1)^\circ\text{C}$ e $(50 \pm 2)\%$ de umidade relativa do ar.
Espessura (μm)	ISO 534 <i>Paper and board - Determination of thickness, density and specific volume</i>	Medida da espessura de uma só folha ou da espessura média das folhas em um maço sob condições especificadas empregando um micrometro provido de duas superfícies de pressão circulares planas e paralelas entre as quais se coloca o corpo de prova a ser analisado.
Densidade (g/cm^3) e volume específico (cm^3/g)	ISO 534 <i>Paper and board - Determination of thickness, density and specific volume</i>	Calculada a partir dos valores de gramatura (g/m^2) e de espessura (μm).
Capacidade de absorção de água - <i>Cobb test</i> (g/m^2)	ISO 535 <i>Paper and board -- Determination of water absorptiveness -- Cobb method</i>	Quantidade de água absorvida em uma certa área do papel em um período específico de tempo.

pH do extrato aquoso obtido a frio	ISO 6588-1 <i>Paper, board and pulps - Determination of pH of aqueous extracts - Part 1: Cold extraction</i> ISO 6588-2	Determinação do pH do extrato aquoso do papel. Expressão do resultado: sem unidade.
do extrato aquoso obtido a quente	<i>Paper, board and pulps - Determination of pH of aqueous extracts - Part 2: Hot extraction</i>	
Teor de cinzas (%)	ISO 1762 <i>Paper, board and pulps - Determination of residue (ash) on ignition at 525 degrees C</i>	Massa de resíduo obtido após incineração de uma amostra de papel em mufla 525°C expressa em porcentagem em relação a massa seca inicial.
Alvura (%)	ISO 2470 <i>Paper, board and pulps - Measurement of diffuse blue reflectance factor - Part 1: Indoor daylight conditions (ISO brightness)</i>	Fator de refletância intrínseco determinado com um refletômetro de características definidas, equipado com um filtro ou com função correspondente, com um comprimento de onda efetivo de 457nm tendo como fonte incidente o iluminante C.
Opacidade (%)	ISO 2471 <i>Paper and board - Determination of opacity (paper backing) - Diffuse reflectance method</i>	Razão expressa como porcentagem do fator de refletância luminosa de uma única folha de papel com a cavidade preta como funto e o fator de refletância luminosa intrínseco da mesma amostra, ou seja, o fator de refectância luminosa de uma camada ou pilha de papel espesso o suficiente para ser opaco.

Aspereza – Bendtsen (ml/min)	ISO 8791-2 <i>Paper and board - Determination of roughness/smoothness (air leak methods) - Part 2: Bendtsen method</i>	Vazão de ar que escapa sob as bordas de um metal pressionado contra a superfície do papel.
Resistência à tração (kN/cm)	ISO 1924-2 <i>Paper and board - Determination of tensile properties - Part 2: Constant rate of elongation method (20 mm/min)</i>	Um corpo de prova de dimensões padronizadas é alongado até sua ruptura em um equipamento que opera a uma velocidade constante de alongamento.
Resistência ao rasgo - método Elmendorf (mN)	ISO 1974 <i>Paper - Determination of tearing resistance (Elmendorf method)</i>	Um corpo de prova de várias folhas juntas (normalmente 4), com um corte especificado realizado previamente, é rasgado a uma distância fixa, usando um pêndulo para aplica a força de rasgo pelo movimento em um plano perpendicular ao plano inicial do corpo de prova. O trabalho realizado para rasgar o corpo de prova é medido pela perda de energia potencial do pêndulo. A resistência ao rasgo do papel é determinada pela força média de rasgo e pelo número de folhas que compõe o corpo de prova.
Resistência ao arrancamento superficial – método IGT	ISO 3783 <i>Paper and board - Determination of resistance to picking - Accelerated speed method using the IGT-type tester (electric model)</i>	Impressão do papel usando uma tinta oleosa pegajosa a uma velocidade que aumenta com o tempo. O valor da velocidade de impressão na qual começa haver arreplamento é anotado. Este valor multiplicado pela viscosidade da tinta oleosa é a medida da força da superfície do papel.

Nota: ISO: International Organization for Standardization (ISO 2011). TAPPI: Technical Association of Pulp and Paper Industry (TAPPI, 2011).

PAPÉIS PARA EMBALAGEM

Há uma variedade muito grande de embalagens de papel, que podem ser classificadas como:

- para distribuição e consumo, que protegem e preservam o produto. Neste caso são usados papéis de gramatura baixa a alta. Os de gramatura alta são os cartões;
- para transporte de mercadoria. Neste caso predomina as embalagens confeccionadas com papelão corrugado, também denominado ondulado.

Nas embalagens o uso mais significativo de fibras recicladas é na confecção de cartão e de chapas de papelão corrugado.

Cartão

O cartão é um produto resultante da união de camadas de papel, iguais ou distintas, sobrepostas, que se aderem basicamente por compressão na máquina de papel, embora amido possa ser colocado entre elas. Nessas camadas pode ser utilizada celulose virgem ou materiais celulósicos recicláveis.

O cartão tem gramatura geralmente na faixa de 200 a 500 g/m², sendo os tipos mais comuns: duplex (superfície branca e miolo e verso escuros), tríplex (superfície e verso brancos e miolo escuro) e sólido (todas as camadas brancas) (Bracelpa, 2011).

É comum as camadas escuras dos cartões serem de fibras recicladas ou terem uma fração destas. Normalmente estas fibras provêm de caixas de papelão ondulado e de sacos de cimento, de papel jornal ou sacos.

O cartão pode ser empregado tanto para embalagem como para imprimir, como por exemplo, capas de livros e cadernos. Neste último caso ele deve atender os requisitos de papel para imprimir.

No caso dos cartões os ensaios realizados são basicamente os mesmos indicados no **Quadro 2**, com a adição do ensaio de rigidez (*stiffness*) e de resistência na direção z.

A rigidez, determinada pelo método ISO 2493-2 (*Paper and board -- Determination of bending resistance -- Part 2: Taber-type tester*) e expressa em N ou mN, é a resistência à flexão, ou seja, é a força necessária para fletir um corpo de prova retangular, preso numa das suas extremidades, até formar um ângulo de flexão de 15°, quando aplicada num comprimento de flexão de 50 mm e próxima a extremidade livre do corpo de prova, normal ao plano que inclui a borda próxima da garra e o ponto ou linha de aplicação da força

A resistência na direção z determinada pelo método ISO 15754 (*Paper and board -- Determination of z-directional tensile strength*) e expressa em kJ/m² é a força máxima de tração que um papel ou cartão pode suportar quando submetido a uma carga na direção z, (direção perpendicular ao plano do material), sob condições específicas. Neste método um corpo de prova, fixado entre duas superfícies metálicas planas, por meio de fita adesiva nas duas faces é tracionado até a ruptura em aparelho que registra a força máxima de tração na direção z.

Chapas de papelão ondulado

O papelão corrugado é uma estrutura formada por um ou mais papéis ondulados, denominados miolo, fixados a um ou mais papéis planos, denominados capas, por meio de cola aplicada no topo das ondas. Têm-se os seguintes tipos:

- *papelão ondulado de face simples* – estrutura formada por um papel ondulado (miolo) e um plano (capa);

- **papelão ondulado parede simples** – estrutura formada por um papel ondulado (miolo) colado em ambos os lados, respectivamente a dois papéis planos (capa externa e capa interna);
- **papelão ondulado parede dupla** – estrutura formada por três papéis planos (capas) colados a dois papéis ondulados (miolo), intercalados;
- **papelão ondulado parede tripla** – estrutura formada por quatro papéis planos (capa) colados a três papéis ondulados (miolo), intercalados.
- **papelão ondulado de parede múltipla** – estrutura formada por cinco ou mais papéis planos (capa) colados a quatro ou mais elementos ondulados (miolo), intercalados.

Na estrutura das chapas de papelão corrugado o papel ondulado é denominado de miolo e os outros de capa, conforme mostrado na **Figura 1**. As ondas do papelão ondulado podem ter tamanhos diferentes. As especificações comuns são as apresentadas no **Quadro 3**.



Figura 1: Estrutura das chapas de papelão ondulado.

Quadro 3: Tipo de onda e suas dimensões.

Onda	Número de ondas em 10 cm	Altura da onda em mm
A	11 a 13	4,2 a 4,5
B	16 a 18	2,5 a 2,6
C	13 a 15	3,6 a 3,7
E	31 a 38	1,2 a 1,4

Em relação a composição dos papéis que formam o papelão ondulado tem-se:

- papel miolo - papel fabricado com pasta semiquímica e/ou mecânica e/ou aparas, geralmente com 120 a 150 g/m².
- capa de primeira (kraftliner) - papel fabricado com grande participação de fibras virgens, geralmente com 120 g/m² ou mais, atendendo as especificações de resistência mecânica requeridas para constituir a capa ou forro das caixas de papelão ondulado.
- capa de segunda (testliner) - papel semelhante ao da capa de primeira, porém com propriedades mecânicas inferiores, conseqüentes da utilização de matérias-primas recicladas em alta proporção.
- *white top liner*, - papel branco (ou camada superior branca) fabricado com grande participação de fibras virgens, atendendo as especificações de resistência mecânica requeridas para constituir parte das caixas de papelão ondulado.

Os ensaios efetuados no controle de papelão ondulado (cartão corrugado) são os apresentados no **Quadro 4**.

No caso de papelão ondulado são especialmente importante os ensaios de resistência ao esmagamento (*resistencia al aplastamiento de las ondas del papel ondulado*), e o de resistencia à compressão de coluna (*resistencia al aplastamiento de borde*). Este ensaios são realizados no mesmo equipamento. A **Figura 2** mostra o equipamento montado para realização do ensaio de compressão de coluna.

Quadro 4: Ensaios em papelão ondulado.

Parâmetro (Expressão do resultado)	Método	Princípio
Gramatura (g/m ²)	ISO 536 <i>Paper and board- Determination of grammage</i>	Massa por unidade de área do papel determinada em ambiente a (23 ± 1)°C e (50 ± 2)% de umidade relativa do ar.

Espessura (mm)	ISO 3034 <i>Corrugated fibreboard -Determination of single sheet thickness</i>	Distância entre duas faces do papelão ondulado medida em micrometro de peso morto provido de duas superfícies de pressão circulares e planas e paralelas entre as quais é colocado o corpo de prova.
Resistência ao arrebentamento (kPa)	ISO 2759 <i>Board -- Determination of bursting strength</i>	Um corpo de prova colocado sobre um diafragma circular elástico é preso rigidamente nas bordas, mas livre para se expandir junto com o diafragma. Um fluido hidráulico é bombeado, a uma velocidade constante, expandindo o diafragma até a ruptura do corpo de prova. A resistência ao arrebentamento do corpo de prova é o valor máximo da pressão hidráulica aplicada.
Resistência ao esmagamento- Flat Crush (kN/m),	ISO 3035 <i>Single-faced and single-wall corrugated fibreboard -- Determination of flat crush resistance</i>	Medição da força máxima suportada pelo corpo de prova de papelão ondulado, colocado entre as placas de um aparelho de compressão com as ondas paralelas à superfície das placas, quando submetido a uma força de compressão até que ocorra o colapso.
Resistência à compressão de coluna - Edge Crush (kN/m),	ISO 3037 <i>Corrugated fibreboard - Determination of edgewise crush resistance (unwaxed edge method) -</i>	Medição da força máxima suportada pelo corpo de prova de papelão ondulado, mantido em um suporte fixador e colocado entre as placas de um aparelho de compressão com as ondas perpendiculares à superfície das placas, quando submetido a uma força de compressão até que ocorra o colapso.



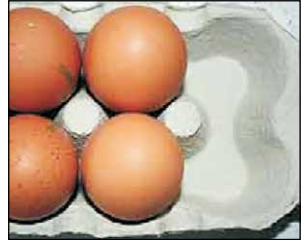
Figura 2: Equipamento para medição da resistência à compressão de coluna.

Embalagens para contato direto com alimentos

A Resolução Mercosul GMC 3/92 e o Regulamento (EC) 1935/2004 estabelecem os critérios gerais para as embalagens e equipamentos em contato direto com alimentos, independente dos materiais dessas embalagens, e prevê que esses materiais, em condições normais de uso, não devem transferir para o alimento substâncias indesejáveis ou tóxicas, em quantidades que coloquem em risco a saúde humana ou que resultem em uma alteração inaceitável da composição dos produtos alimentares ou em uma alteração de suas propriedades organolépticas. A Resolução GMC 3/92 também tem como requisito o uso de Boas Práticas de Fabricação (BPF) para as embalagens que entrarão em contato direto com alimentos.

Em resumo, na utilização de papel ou embalagem em contacto directo com os alimentos (contacto primário), não deve haver qualquer tipo de ação destes sobre o alimento, a não ser a da função a qual ele está destinado. Pode ser importante, por exemplo, a capacidade do papel de absorver água ou de permeabilidade a gases. Como:

- a. no caso de embalagens que entrarão em contato com alimentos quentes por um curto período de tempo. Pode ser desejável que o papel/embalagem absorva o vapor de água desprendido do alimento.
- b. no caso de bandejas de ovo ou de fruta, onde é desejável que o papel apresente certa permeabilidade a gases para facilitar, entre outras coisas o resfriamento do alimento em câmaras frigoríficas.



Propriedades do papel de interesse para uso em alimentos

Taxa de transmissão de vapor

O ensaio de taxa de transmissão de vapor – WVTR pode ser determinado pela norma *ISO 2528 Sheet materials - Determination of water vapour transmission rate - Gravimetric (dish) method* ou pela norma *ISO 9932 - Paper and board - Determination of water vapour transmission rate of sheet materials - Dynamic sweep and static gas methods*. O primeiro método é o mais empregado, mas se a taxa de transmissão de vapor for menor do que $1\text{g}/(\text{m}^2\cdot\text{d})$ ou o material tiver espessura superior a 3 mm deve-se usar preferencialmente o método ISO 9932.

No caso da norma ISO 2528 a taxa de transmissão de vapor é a massa de vapor de água transmitida através de uma unidade de área e unidade de tempo sob condições específicas de temperatura e umidade, sendo expressa em gramas por metro quadrado por 24 horas [$\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{d}$]. Neste procedimento, o papel é colocado sobre um prato de vidro, alumínio ou aço, contendo sílica gel e as bordas são seladas com parafina, para que o ar entre somente através do papel. O conjunto é pesado e depois colocado em câmara climatizada em uma das condições indicadas na norma (para papel o usual é 85% de umidade relativa e a temperatura pode ser de 23°C ou de 20°C). Pesagens são feitas em intervalos de tempo pré definidos e

idênticos, até que três ou mais pontos situem-se em uma linha reta, indicando uma taxa constante de passagem de vapor de água.

Resistência a gordura

A resistência à gordura pode ser determinada pela norma DIN 53116 (*Prüfung von Papier - Bestimmung der Fettdurchlässigkeit*) que mede o tempo necessário para que uma gordura ou azeite padrão atravessar o papel. A norma Tappi T454 emprega terebintina.

Há também quem adapte o método Cobb (ISO 535 -*Paper and board -- Determination of water absorptiveness -- Cobb method*) utilizado para a determinar a capacidade de absorção de água no papel, empregando o óleo e não água.

Fatores críticos para embalagens de papel para alimentos

É necessário que o papel ou cartão da embalagem satisfaça os limites de migração total, os aspectos sensoriais (odor e cor) e os microbiológicos.

Migração total (GMC 12/95, EN 648 e EN 1104)

A Resolução GMC 12/95 (*Ensaio de migração total de embalagens e equipamentos celulósicos em contato com alimentos*) indica o procedimento a ser seguido para determinar a migração total de papel ou cartão de embalagens. O procedimento se resume na quantificação gravimétrica do resíduo extraído do papel da embalagem por meio do uso de um dos seguintes simulantes, que são escolhidos de acordo com o alimento que será embalado: água (para alimentos aquosos); solução de ácido acético a 3,0% (para alimentos ácidos); solução de álcool a 15% (para alimentos alcoólicos) e heptano (para alimentos gordurosos).

Para cada simulante é extraída uma área de 600cm² da embalagem de papel, utilizando um volume de simulante de 0,3ml por cm² de papel. De acordo com o tempo e temperatura de contato da embalagem com o alimento são definidas as condições de tempo e temperatura do ensaio com o simulante.

O limite de migração ditado pela portaria é de 8mg/dm². Quando o resíduo de migração ultrapassa este limite deve ser efetuada uma confirmação, empregando extração com clorofórmio.

Odor do papel

O papel não é completamente livre de odores. Esses podem provir especialmente de três fontes (Wiik e Helle 1998, Wiik e col. 1998):

- atividade microbiológica sob condições anaeróbicas, que podem ocorrer em processos de reciclagem industriais;
- aditivos ou degradação; e
- oxidação de extrativos, como os ácidos graxos insaturados. O ácido linoléico é o mais comum nas pastas celulósicas

Para determinar se o papel atribuirá odor ao um alimento pode ser efetuada uma análise sensorial, colocando o papel em um recipiente com um pedaço de manteiga de cacau ou chocolate durante 24 horas. Após este tempo é verificado por um painel de pessoas treinadas se o sabor da manteiga de cacau ou chocolate alterou.

- Para a determinação da natureza química das substâncias que causam odor pode ser empregada a cromatografia gasosa.
- A cromatografia gasosa é uma técnica de separação de componentes de uma mistura gasosa, que se baseia na diferença de distribuição desses componentes entre duas fases, uma estacionária e a outra móvel. A fase estacionária (denominada coluna) pode ser um sólido ou um sólido impregnado com um líquido pouco volátil e a fase móvel trata-se de um gás denominado gás de arraste. Considerando condições específi-

cas de temperatura e vazão do gás de arraste, o tempo que cada componente da mistura gasosa leva para percorrer a coluna é o mesmo que ele levaria se estivesse em estado puro. Assim, o cromatograma obtido pela cromatografia gasosa apresenta tantos picos quantos forem os componentes presentes na mistura gasosa, correspondendo cada pico a uma substância específica (Mota, 1996).

- Para recolher os compostos voláteis, emprega-se a técnica de head-space, que consiste no acondicionamento de uma pequena porção do papel ou cartão em frasco de vidro hermeticamente fechado com septo de teflon e lacre de alumínio. Este frasco é submetido a uma temperatura e a um tempo de aquecimento, pré definidos. Com o aquecimento do material, os compostos odoríferos que são voláteis se desprendem formando uma mistura gasosa homogênea com o ar ambiente contido no frasco.
- Para a análise de identificação dos compostos despendidos a mistura gasosa é transferida, com seringa especial para gases, para o injetor do cromatógrafo acoplado ao espectrômetro de massas.
- A técnica de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas identifica os componentes presentes na mistura. Após a separação dos compostos no sistema cromatográfico, as moléculas que eluem da coluna são bombardeadas com um feixe de elétrons capaz de ionizá-las e fragmentá-las. A quantidade dos íons formados e o respectivo peso molecular de cada íon dão origem a picos característicos de compostos específicos. A comparação dos picos obtidos com de padrões disponíveis na literatura técnica permite identificar cada composto presente na mistura de gases.

Migração de cor

Neste caso sugere-se que seja efetuado um procedimento descrito na norma DIN EN 646 – Paper and board intended to come into contact with food stuffs -- Determination of colour fastness of dye paper and board.

Nesse procedimento, uma amostra é mantida em contato com folhas de fibra de vidro que foram saturadas com um simulante e mantidas sob pressão por um tempo determinado. A coloração que a folha de fibra de vidro adquire após contato com a amostra é avaliada comparativamente àquela que não entrou em contato com a amostra.

Atividade microbiológica

Neste caso os seguintes procedimentos podem ser aplicados:

- *migração de biocidas* (EN1104): o papel é colocada em contacto com meio nutriente estéril e não deve haver formação de zona de inibição;
- *contagem de colônias desenvolvidas em um meio nutriente* (ISO 8784).

Pode-se também exigir a ausência ou um limite máximo de algumas espécies de micro-organismos nocivos à saúde, como coliformes e salmonela.

Materiais e aditivos para papéis destinados a e a entrar em contato com alimentos

A Resolução GMC 56/9 define as matérias-primas, aditivos e coadjuvantes que podem ser usados para fabricação de papel destinado a entrar em contacto com alimentos. Para alguns produtos químicos define, também, os limites que podem ser encontrados.

A seguir são relacionados grupos de produtos presentes na Resolução GMC 56/9, de acordo com sua função na fabricação do papel:

- Matérias-primas fibrosas (GMC 56/97 - 1)
- Matérias-primas não fibrosas (GMC 56/97 - 2)
- Agentes de colagem: Resina (max 3% no papel) e outros (GMC 56/97 - 3.1); AKD (máximo de 0,5% em papel) - (GMC 56/97 - 3.1.10)
- Amidos: Limites sobre o conteúdo das substâncias usadas na modificação do amido (GMC 56/97 - 3.1.3.1 e 3.1.3.2)
- Agentes de retenção e drenagem: polieletrólitos como acrilamida, poliililenimina, etc (GMC 56/97 - 3.2).
- Agentes dispersantes e de flotação (GMC 56/97 - 3.3)
- Anti-espumantes (GMC 56/97 - 3.4)
- Agentes antimicrobianos (GMC 56/97 - 3.5)
- Conservadores de produtos químicos usados para fabricar papel (GMC 56/97 - 3.6)
- Estabilizadores (GMC 56/97 - 3.7).
- Agentes de resistência a úmido (GMC 56/97 - 4.1)
- Corantes (GMC 56/97 - 4.3.1).
- Branqueadores ópticos (GMC 56/97 - 4.3.2).
- Agentes de revestimento (GMC 56/97 - 4.4)

Uso de papel reciclado para contato com alimentos

A possibilidade de contaminantes e à dificuldade de se rastrear a origem das aparas traz limitações para o uso do papel em embalagens primárias (que entram diretamente em contato com alimentos).

O papel reciclado pode apresentar baixa qualidade microbiológica, devido aos tratamentos térmicos e químicos amenos a que é submetido durante sua fabricação. Deste modo, para ele ser usado em contato com alimentos há necessidade de melhorar estes tratamentos. Também é comum o uso de quantidades maiores de biocidas, mas devem ser obedecidas as limitações para biocidas ditadas pela Resolução GMC 52/99.

Diretrizes regulatórias do Mercosul

A Resolução GMC 52/99 estabelece que na obtenção de fibras recicladas devem ser empregados processos adequados de limpeza e boas práticas de fabricação, que assegurem qualidade compatível das fibras com a sua utilização em contato com alimentos. Não devem ficar retidas nas fibras substâncias tóxicas ou prejudiciais à saúde que possam migrar para o alimento.

Segundo a Resolução GMC 52/99 o papel reciclado pode ser utilizado para:

- alimentos secos, não gordurosos; e
- alimentos que serão descascados, como certas frutas, legumes e ovos.

Na formulação das embalagens elaboradas com fibras recicladas podem ser incorporados apenas os aditivos previstos na “Lista Positiva de Componentes de Embalagens Celulósicas em Contato com Alimentos” (Resolução GMC N° 56/97), cumprindo as restrições estabelecidas na mesma. Ainda nestes tipos de embalagem não devem ser detectadas bifenilas policloradas em níveis iguais ou superiores a 5mg/kg nem pentaclorofenol em níveis iguais ou superiores a 0,10 mg/kg de papel (GMC 20/00). Além disso, as embalagens e equipamentos celulósicos não devem transferir aos alimentos constituintes antimicrobianos.

Diretrizes AESAN (Espanha)

Na União Europeia há uma Diretiva geral (UE, 2004) para todos os materiais e objetos destinados a entrar em contato com alimentos, o que inclui papel e papelão.

Alguns Estados Membros da UE (não no caso da Espanha) desenvolveram programas de vigilância para os contaminantes potenciais das fibras celulósicas recicladas, procedentes de aparas pós-consumo.

Na Espanha, é proibida a utilização de materiais reciclados na fabricação de embalagens que entrarão em contato direto com alimentos, mas

o Comitê Científico da *Agencia Española de Seguridad Alimentaria y Nutrición* (AESAN) deu diretrizes de apoio ao uso de papel reciclado.

Diretrizes do Comitê Científico da AESAN

Os papéis devem atender às seguintes condições:

- não devem transferir seus elementos constituintes para os alimentos em quantidades que podem colocar em risco a saúde humana ou provocar mudanças inaceitáveis na composição dos alimentos ou em suas características organolépticas (EU, 2004)
- devem ser fabricados de acordo com boas práticas de fabricação, utilizando substâncias adequadas segundo os critérios de Segurança Alimentar, ou seja, utilizando somente as substâncias presentes na lista positiva dos papéis que entrarão em contato com alimentos (Conselho Europeu, 2005)
- os papéis e embalagens devem possuir uma qualidade microbiológica adequada, considerando-se o uso final previsto para os mesmos. Em relação aos papéis e embalagens de papel destinadas a entrar em contato com alimentos aquosos ou gordurosos, se deve prestar atenção em relação aos agentes patogênicos.
- não devem liberar para os alimentos quaisquer substâncias com atividade antimicrobiana procedentes de resíduos de biocidas usados no processo de fabricação;
- pode ser demonstrado por meio de cálculo, levando em consideração as condições de fabricação, que está sendo cumprida as especificações de pureza estabelecidas;
- só papel e cartão recuperados com as qualidades aqui especificadas é que podem ser empregados como fonte para a produção de embalagens com fibras reciclada, Isto requer um tratamento de limpeza e processamento adequado para a obtenção de fibras recicladas destinadas à fabricação de embalagem primária.

No caso de papel e cartão em contato primário, devem ser considerados, também, resíduos que podem proceder do processo de obtenção das fibras virgens, incluindo a floresta, tornando-se necessário estabelecer limites para os biocidas, metais pesados, pentaclorofenol, e outros. É importante, também, monitorar a geração de dioxinas em processos de branqueamento que empregam cloro.

As aparas de papel podem conter corantes orgânicos, pigmentos inorgânicos, tinta e outros aditivos químicos, que não são admissíveis em um papel que entrará em contato com alimentos. Assim, para obter um papel adequado para uso em embalagem primária, alguns aspectos devem ser considerados:

- a seleção adequada do tipo de papel para reciclagem, evitando hospitais, aterros sanitários, etc. As diretrizes restringem as fontes de aparas, eliminando certas origens, como as aparas procedentes de lixos, de estabelecimentos sanitários e de exemplares antigos de bibliotecas, pois podem ter passados por tratamentos de fumigação com pentaclorofenol, hoje proibido mas usado antigamente.
- a separação adequada de contaminantes e uma lavagem que considera manejo apropriado das águas de processo;
- a situação melhora se existe um processo de destintamento, branqueamento ou tratamento térmico (60 a 140 °C). Geralmente agentes químicos utilizados no branqueamento são peróxido de hidrogênio, ácido sulfínico formamidina (ASF), hidrossulfito de sódio, ozônio e oxigênio.
- pode ser aplicado um tratamento químico para reduzir o nível de contaminação química e microbiológica. O tratamento químico pode ser realizado durante a dispersão das aparas a quente. Geralmente, os agentes químicos utilizados são o peróxido de hidrogênio, ácido sulfínico formamidina (ASF) e hidrossulfito de sódio.

Esquema geral das diretrizes

Classificação do tipo de alimentos e o tipo de papel reciclado.

a. Tipo de alimento

Tipo I: alimentos aquosos e/ou gordurosos.

Tipo II: alimentos secos, não gordurosos.

Tipo III: alimentos que devem ser descascados ou lavados antes do consumo.

b. Tipo de papéis reciclados

As descrições de cada grupo são feitas por meio de exemplos. Quando aplicável, se delinea algumas categorias estipuladas na norma UNE – EM 643.

Grupo 1

Papel e cartão manufaturados com substâncias avaliados ou aprovados pelos regulamentos de países europeus ou pela FDA (Lista das substâncias permitidas na fabricação de materiais e artigos de papel e cartão destinados a entrar em contacto com os alimentos, Conselho da Europa, 2005).

Aparas, rebarbas, folhas e rolos não impressos procedentes de papel e cartão destinados a entrar em contato com alimentos contato com alimento manufaturado com fibras virgens.

Grupo 2

Papel e cartão que podem ser fabricados com substâncias não avaliadas ou autorizadas em países europeus ou pelo FDA, não impressos ou com pouca impressão (relação entre a área impressa e a não impressa é muito pequena) ou ligeiramente colorido (papéis que na fabricação foram adicionados apenas matizantes).

Aparas, rebarbas, folhas e rolos não impressos de papel para imprimir e escrever (UNE-EN 643 -3,14, 3,15, 3,16, 3,17, 3,18, 3,19).

Rolos, folhas, recortes e aparas com pouca impressão ou levemente coloridas de papéis para imprimir e escrever (UNE-EN 643-2,03, 3,01, 3,02, 3,03, 3,04, 3,09).

Papel branco de imprimir e escrever originários de escritórios (UNE-EN 643-3,05).

Formulário contínuo de papel branco originários de escritórios (UNE-EN 643-3,07).

Papel Kraft não utilizado, não impresso ou com pouca impressão (UNE-EN 643-4,07, 4,08).

Embalagem não utilizada, não impressa ou com pouca impressão (UNE-EN 643-3,12, 3,13, 4,05).

Grupo 3

Papel e cartão impresso, papelão ondulado de supermercados, papel e cartão de origem doméstica e industrial.

Material impresso ou colorido, excedentes de tiragens de gráfica (UNE-EN 643-1,06, 2,02, 2,04, 2,07, 3,08, 3,11).

Papel de imprimir e escrever branco e colorido não classificados procedentes de escritórios.

Caixas e chapas de papelão corrugado procedentes de supermercados (UNE-EN 643-1,04, 1,05).

Caixas e chapas de papelão corrugado não utilizados (UNE-EN 643-4,01).

Papel impresso de origem doméstica tais como jornais, folhetos, revistas, catálogos, etc. (UNE-EN 643-1,11).

Papel e cartão mesclados de origem doméstica (UNE-EN 643-1,02, 5,01).

Chapas, caixas e pastas de cartão sólido ou corrugado e caixas de cartão dobrados de origem doméstica.

Comentário final sobre as diretrizes AESAN

Em uma tabela consolidada se estabelece diretrizes que devem ser cumpridas de acordo com o tipo de alimento e tipo de papel. Por exemplo, para os casos de maior interesse: tipo de alimentos I e II e para Papéis do grupo 2 e 3 deve-se:

1. Implementar Boas Práticas Fabricação, utilizando os componentes permitidos.
2. Efetuar o controle analítico de uma série de substâncias ou grupos de substâncias. Esta seleção se faz com base nas Diretrizes publicadas pelo Conselho da Europa em 2002.

PAPÉIS PARA FINS SANITÁRIOS

As fibras recicladas usualmente são empregadas na confecção de papéis higiênicos folha simples e toalhas de papel e procedem basicamente de papel jornal.

No caso de papéis higiênicos folha simples podem ser (Bracelpa, 2011):

- popular: normalmente fabricado com pasta celulósica procedente de processo mecânico e/ou aparas, sendo natural ou colorido e tendo gramatura ao redor de 35 g/m².
- qualidade média: normalmente fabricado com pasta celulósica procedente de processo químico e/ou pasta de alto rendimento branqueada e/ou de pasta mecânica e/ou aparas de boa qualidade, como aparas sem impressão ou destintadas (o processo de destintamento normalmente envolve um tratamento ameno com soda seguido de flotação), tendo gramatura entre 25-30 g/m².
- qualidade alta: fabricado com pasta celulósica química branqueada e/ou pasta de alto rendimento branqueada, podendo levar um pequena porcentagem de aparas de boa qualidade, como aparas sem impressão ou destintadas (o processo de destintamento normalmente envolve um

tratamento ameno com soda seguido de flotação), macio, branco ou em cores, nas gramaturas de 25 a 28 g/m².

Os parâmetros usualmente empregados para o controle da qualidade de papéis higiênicos folha simples e toalha de papel folha simples estão indicados no **Quadro 5**.

Quadro 5: Parâmetros usuais de controle para papel higiênico folha simples e toalha de papel folha simples

Parâmetro	Papel higiênico folha simples	Toalha de papel folha simples
Alvura	X	X
Resistência à tração ponderada	X	-
Resistência à tração a úmido ponderada	-	X
Índice de maciez	X	-
Furos	X	X
Pintas	X	X
Tempo de absorção de água	X	X
Capacidade de absorção de água	-	X

Os métodos para determinação desses parâmetros são os seguintes:

- **Alvura:** norma ISO 2470 (ver quadro 2 do item 2);
- **Resistência à tração ponderada:** é a raiz quadrada do produto obtido pela multiplicação da resistência à tração na direção de fabricação pela resistência à tração na direção transversal à fabricação. A determinação da resistência à tração deve ser efetuada conforme norma ISO 1924 (ver quadro 2 do item 2);
- **Resistência à tração a úmido ponderada:** é a raiz quadrada do produto obtido pela multiplicação da resistência à tração a úmido na direção de fabricação pela resistência à tração a úmido na direção transversal à fabricação. A tração a úmido é a força máxima de tração por unida-

de de largura que o papel umedecido suporta antes de se romper, sob condições definidas. Para determinar a resistência à tração a úmido um corpo de prova de papel para fins sanitários de dimensões padronizadas, que tenha sido umedecido sob condições específicas é tracionado até a ruptura a uma velocidade constante de alongamento, usando um aparelho de tração que meça a força máxima de tração. No Brasil há uma norma referente a esta medição sendo ela a *ABNT NBR 15010 – Papel para fins sanitários – Determinação da resistência atração a úmido*.

- **Índice de maciez:** é o valor de resistência à tração ponderada dividido pela gramatura. A gramatura do papel deve ser determinada conforme norma ISO 536 (ver quadro 2 do item 2);
- **Pintas e Furos:** define-se como pintas no papel qualquer partícula ou mancha de tamanho especificado, tendo uma reflectância de luz suficientemente contrastante com respeito à área circundante da folha e define-se como furo orifícios de tamanhos também especificado. Neste ensaio os corpos de prova devem ser inspecionados em luz refletiva. A área de cada pinta ou furo é estimada de acordo com o padrão de comparação da norma *ISO 15755: Paper and board - Estimation of contraries*. As áreas das pintas, ou furos, são somadas e a área total é reportada em milímetro quadrado por metro quadrado do papel analisado. No Brasil há uma norma referente a estas medições, sendo ela a *ABNT NBR 15004 – Papel e produto para fins sanitários – Determinação de pintas*.
- **Tempo e capacidade de absorção de água:** o tempo é aquele requerido para o umedecimento completo do material absorvente com água e a capacidade é a massa de água absorvida por unidade de massa da amostra. O tempo requerido para o completo umedecimento do corpo de prova é determinado e a massa de água absorvida é também determinada após um tempo de imersão estabelecido, seguido de um tempo de drenagem, sob condições específicas. No Brasil há uma norma referente a esta medição sendo ela a *ABNT NBR 15004 – Papel e produto para fins sanitários – Determinação da capacidade e tempo de absorção*

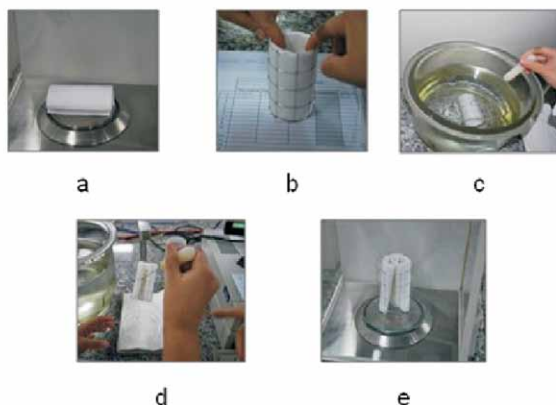


Figura 3: Imagens do ensaio de determinação de tempo e capacidade de absorção de água: (a) pesagem de uma massa de papel (b) acondicionamento do papel em uma cesta de massa previamente conhecida; (c) imersão em água por tempo definido; (d) drenagem por tempo definido; (e) pesagem da amostra umedecida.

de água. Este ensaio requer o uso de uma cesta cilíndrica de tela de metal com dimensões definidas (Figura 3)

A maciez é um parâmetro sensorial. O modo apresentado para sua determinação é usualmente empregado nas fábricas de papel para fins sanitários, mas nem sempre representa o que se tem na realidade. O método sensorial,

que utiliza um grupo de pessoas devidamente treinado seria o mais indicado.

Além dos métodos citados, pelo caráter do material, a aplicação dos testes de teste de irritação cutânea, irritação cumulativa e sensibilização são comuns. Estes ensaios dermatológicos devem ser realizados durante o desenvolvimento do produto e para uma composição estabelecida do produto, sendo a amostragem realizada nas instalações da empresa fabricante ou convertedora. O modo de realização destes ensaios estão descritos na norma ISO 10993 - *Biological evaluation of medical devices - Part 10: Tests for irritation and skin sensitization*

No Brasil, há normas que estipulam limites a serem obedecidos de acordo com a qualidade do produto destinado a fins sanitários. Para papel higiênico folha simples e toalha de papel folha simples, as normas são as seguintes:

- ABNT NBR15464-1:2007: *Produtos de papel para fins sanitários – Parte 1: Papel higiênico folha simples – Classificação;*

- ABNT NBR 15464-9:2007: *Produtos de papel para fins sanitários – Parte 9: Papel higiênico institucional folha simples em rolo – Classificação*;
- ABNT NBR 15464-7:2007: *Produtos de papel para fins sanitários – Parte 7: Toalha de papel folha simples interfolhada institucional – Classificação*; e
- ABNT NBR 15464-11:2007: *Produtos de papel para fins sanitários – Parte 11: Toalha de papel institucional folha simples em rolos - Classificação*).

Nos Quadros de 6 a 9 são apresentados, respectivamente, os limites especificados nessas normas para os tipos de papéis mencionados. Ainda, a cada um desses limites está relacionada uma pontuação. A soma dos pontos obtida para uma amostra a classifica em uma de quatro classes, que vão de 1 a 4, sendo a classe 1 a de melhor qualidade.

Quadro 6: Limites no Brasil para papel higiênico folha simples.

Parâmetro	A	B	C	D
Alvura, %	> 80	70,0-80,0	60,0 -69,9	<80
Resistência à tração ponderada, N/m	≥90	≥90	≥90	≥90
Índice de maciez, N.m/g	<6,0	6,9-6,59	6,6 - 7	>7
Furos, mm ² /m ²	<100	100-500	501-1000	>1000
Pintas, mm ² /m ²	<200	200-500	501-1000	>1000
Tempo de absorção de água, s	<6,0	6,0-10,0	>10	>10

Quadro 7: Limites no Brasil para papel higiênico institucional folha simples em rolo.

Parâmetro	A	B	C	D
Alvura, %	> 85	75,0-85,0	74,9 -65,0	<65
Resistência à tração ponderada, N/m	≥120	≥120	≥120	≥120
Índice de maciez, N.m/g	<8,0	8,1- 10,0	10,1–12,0	>12
Furos, mm ² /m ²	<20	20 - 100	101-200	>200
Pintas, mm ² /m ²	<20	20 - 100	101-200	>200
Tempo de absorção de água, s	<5,0	5,0-7,0	7,1-10	>10

Quadro 8: Limites no Brasil para toalha de papel folha simples interfolhada institucional.

Parâmetro	A	B	C	D
Alvura, %	> 85	75,0-85,0	60,0-74,9	<60
Resistência à tração a úmido ponderada, N/m	> 90	60-90	30 - 59	<30
Furos, mm ² /m ²	<10	10-100	101-1000	>1000
Pintas, mm ² /m ²	<5	5-100	101-1000	>1000
Tempo de absorção de água, s	<6,0	6,0-15,0	15,1-30,0	>30
Capacidade de absorção de água, g água/g papel	> 5,0	4,5-5,0	4,0-4,4	<4

Quadro 9: Limites no Brasil para toalha de papel institucional folha simples em rolo.

Parâmetro	A	B	C	D
Alvura, %	> 85	75,0-85,0	60,0-74,9	<60
Resistência à tração a úmido ponderada, N/m	> 120	90 - 120	60,0-89,9	30,0-59,9
Furos, mm ² /m ²	<10	10-50	51-100	>100
Pintas, mm ² /m ²	<10	10-50	51-100	>100
Tempo de absorção de água, s	<6,0	6,0-15,0	16, -30,0	>30
Capacidade de absorção de água, g água/ g papel	> 5,0	4,5-5,0	4,0-4,4	<4

Normalmente os papéis higiênicos e toalhas de papel confeccionados com fibras recicladas apresentam um teor de pintas maior e uma alvura menor. É comum no caso de papel higiênico folha simples de baixa qualidade o uso de corantes. Neste caso o ensaio de alvura não é realizado.

Uma alta quantidade de pintas nos tipos de papéis mencionados e uma baixa alvura é um indício da presença de fibras recicladas. Um teste empírico, que pode dar indícios da presença de fibras recicladas, é molhar uma quantidade de pasta virgem branqueada e espremer e fazer o mesmo com o papel higiênico ou toalha de papel que se supõem ter fibras recicladas.

Como nestes papéis a fibra reciclada usual procede de papel jornal a evolução de uma cor acinzentada em relação a pasta celulósica é um indício da presença de fibras recicladas. A **Figura 4** apresenta o teste efetuado com dois papéis sendo um deles manufaturado com fibras virgens de pasta celulósica branqueada e o outro com mistura de fibras virgens e recicladas, sendo as últimas procedentes de papel jornal.

FORMAS DE DISTINGUIR PAPEL COM FIBRAS RECICLADAS

Em estudo onde se possa comparar propriedades das fibras virgens com as resultantes de ciclos de reciclagem é possível detectar diferenças entre as fibras virgens e as recicladas, tanto por meio de ensaios laboratoriais como por exames microscópicos.

Entretanto, quando se tem uma amostra de papel e a pergunta é se o papel contém fibras recicladas, não há teste ou exame que prove esta presença. Por outro lado, indícios podem ser procurados. Por exemplo, papéis com grande número de pintas (**Figura 5**) ou constituídos



Figura 4: Cor de papel higiênico umedecido.



Figura 5: Imagem de folha de papel higiênico folha simples manufaturado com fibras recicladas.



Figura 6: Imagem de fibras presentes em um higiênico folha simples manufaturado com fibras recicladas.

por fibras celulósicas de procedências diferentes (**Figura 6**) tem alta probabilidade de ter sido manufaturado com fibras recicladas. Também é sabido que certos produtos são usualmente manufaturados com fibras recicladas, como o miolo corrugado em chapas de papelão ondulado e papéis higiênicos folha simples.

REFERÊNCIAS

- Ackermann C., Götttsching L., Pakarinen H.** (2000). Papermaking potential of recycled fiber. In: GÖTTTSCHING, L.; PAKARINEN, H. Recycled Fiber and Deinking. Papermaking Science and Technology Series, Book 7. Finish Paper Engineers' Association and TAPPI.
- ABNT** (2011). Associação Brasileira de Normas Técnicas. Disponível em: <<http://www.abnt.org>>. Acesso em: 14 junho 2010.
- Bugajer S.** (1976). O efeito de reciclagem de fibras secundárias sobre as propriedades do papelkraft. O Papel. 37(12):108-112 p.
- BRACELPA** (2011). Relatório Anual 2008-2009. Associação Brasileira de Celulose e Papel - Bracelpa, São Paulo. Disponível em <<http://www.bracelpa.org.br/bra/publicacoes/index.html>>. Acesso em 28/01/2010.
- Castanho C.G., Oliveira R.C.** (2000). Estudos de aproveitamento de rejeito fibroso industrial da polpação Kraft de eucalipto na produção de papéis reciclados. Congresso Internacional de Celulose e Papel, Associação Brasileira Técnica de Celulose e Papel, 23-26 de outubro de 2000, São Paulo, 17 p. Disponível em: http://www.celso-foelkel.com.br/artigos/outros/18_rejeito_fibroso_para_papel_reciclado.pdf>. Acessado em 20/06/2011.
- Hunter D.** (1978). Papermaking. Dover Books.
- ISO** (2011). International Organization for Standardization. Disponível em: <<http://www.iso.org>>. Acesso em: 14 junho 2010.
- Scott, W.E., Abbott J.C. com colaboração de Trosset S.** (1995). Properties of paper: an introduction. 2.Ed. Atlanta: TAPPI Press.
- TAPPI** (2011) Technical Association for the Pulp and Paper Industry. Disponível em: <<http://www.tappi.org>>. Acesso em: 14 junho 2010.

- AESAN** (2007). Líneas directrices del Comité Científico de la Agencia Española de Seguridad Alimentaria y Nutrición (AESAN) sobre el empleo de papel y cartón obtenido de fibras recicladas de celulosa para estar en contacto con alimentos. Revista del comité científico de la AESAN nr 6 pag. 35-58. http://www.aesan.msc.es/AESAN/docs/docs/publicaciones_estudios/revistas/comite_cientifico_6.pdf.
- ASPAPEL–CEPI** (2010). Buenas Prácticas de Fabricación para la Fabricación de Papel y Cartón para Contacto con Alimentos). <http://www.aspapel.es/sites/default/files/publicaciones/Doc%2096.pdf>.
- Norma GMC 3/92**: “Terminología y criterios generales de envases y equipamiento alimentario en contacto con alimentos”.
- Wiik, K., Gromsrud M., Helle T.** (1998). “Studies on Odour Reduction in TCF Bleached Packaging Paper”, 84th Annual Meeting, Technical Section CPPA, Montreal, 27th - 30th January, 1998, B101-B104.
- Wiik Knut and Torbjørn Helle** (1998). Problems With Paper Odour - Possible Ways to Solve Them. Eucepa Conference, 1998.

GESTIÓN AMBIENTAL EN LA FABRICACIÓN DE PAPEL RECICLADO

MARÍA C. AREA¹ / GUIDO MASTRANTONIO² / HUGO VELEZ³.

Con colaboraciones de: LUIS SORIA⁴, ALBERTO VENICA⁵ / SUSANA AGUILAR¹

1- PROCYP, UNAM, Argentina. 2- LaSeISiC, UNLP, Argentina. 3- INTI, Celulosa y Papel, Argentina. 4- Depto. Prod. Forestal y Tecn. de la Madera, UDELAR, Uruguay. 5- Consultor. Argentina.

INTRODUCCIÓN

Los patrones de consumo y la intervención del estado sobre la regulación del mercado, determinan la demanda de materiales celulósicos y sus calidades. El papel reciclado es un material importante para la industria y su uso está creciendo rápidamente. En 1970, la proporción de fibras celulósicas recicladas en los empastes era del 20%, mientras que en 1995 era de 35% y continúa en aumento. Esto ha sido impulsado por la creciente conciencia acerca del considerable ahorro de recursos renovables que implica el reciclado del papel por sobre la utilización de fibra virgen. En los últimos tiempos se ha tomado conciencia de que la industria papelera utiliza recursos renovables y que su producto es reciclable. En ese sentido, y aunque el consumo de papel aumente, su futuro es más seguro frente a otras industrias que utilizan recursos no renovables.

Las fibras secundarias se definen como cualquier material fibroso que, habiendo sido procesado, es reciclado como materia prima para otro producto manufacturado. Pueden distinguirse dos categorías: el reprocesamiento de los materiales de descarte de la fábrica (que no es considerado un verdadero reciclado), y el reciclado post-consumo (Area y Martos 2000).

La calidad de los papeles de desperdicio en tanto nueva materia prima, está determinada por la calidad de las fibras (tipo de papel recuperado) y su grado de contaminación (naturaleza y cantidad de sustancias contaminantes). Los productos del reciclado abarcan papeles y cartones de distintos tipos que no requieren demasiada limpieza, y otros de mejor calidad, como tisú o impresión y escritura, que exigen procesos más complejos. Los cartones representan alrededor del 40% en volumen del papel reciclado a nivel mundial, los periódicos y revistas cerca del 30%, las mezclas de papel recuperado un 21%, en tanto que los papeles de calidad representan menos del 10% (Mutjé *et al.* 2008).

Muchas de las recientes iniciativas de gestión municipal relacionadas con las normativas denominadas de “basura cero”, han significado un aumento de la disponibilidad de papel recuperado y también una disminución de los contaminantes presentes en ellos. Esto último es así, gracias a la implementación extensiva de metodologías de separación en origen.

Los sistemas de transformación de papel recuperado varían en función de la clase de papel que se desea producir y del tipo de composición utilizado. La mayoría de los procesos de reciclado de papel usado están integrados en la fábrica de papel. En general, de acuerdo con su complejidad, los procesos de reciclado de fibra pueden dividirse en dos categorías principales (IPPC 2001):

- Procesos con depuración y limpieza de tipo mecánico.
- Procesos con depuración y limpieza de tipo mecánico y químico (destintado).

Los principales tipos de papel que incluyen fibras recicladas son:

- a. Papeles de envolturas y embalajes (testliner y corrugado medio).
- b. Materias primas: papeles mezclados y cartones recuperados.
- c. Proceso: depuración mecánica.
- d. Papel periódico y papeles de impresión y escritura simples.
- e. Materias primas: papel recuperado destintable (50:50 revistas y diarios).

- f. Proceso: depuración mecánica y química (pulpa destintada, deinked pulp: DIP).
- g. Papeles LWC/SC y papeles de impresión y escritura de alto grado.
- h. Materias primas: papel recuperado destintable (50:50 revistas y diarios).
- i. Proceso: depuración mecánica y química, blanqueo.
- j. Tisú (DIP y eventualmente blanqueo).
- k. Materias primas: papel recuperado destintable (50:50 revistas y diarios, papel blanco de oficina).
Proceso: depuración mecánica y química, blanqueo.

Las materias primas que se utilizan en la producción de papel a base de fibra reciclada son principalmente papel recuperado, agua, aditivos químicos y energía en forma de vapor y electricidad. Las aguas de proceso y refrigeración se utilizan en grandes cantidades. Durante la fabricación del papel se aplican diversos aditivos para facilitar el proceso y mejorar las propiedades del producto resultante.

El papel de desperdicio como residuo tiene un impacto negativo sobre el medio ambiente por su gran volumen inicial, aunque sea atenuado por ser biodegradable. Entre las buenas razones que existen para reciclar el papel se pueden mencionar: la protección de los recursos forestales, la reducción de la cantidad de basura, y la disminución en los costos de tratamiento de la misma (Area y Villalba, 1996). La producción de papeles a partir de fibras secundarias implica además importantes ahorros de energía y agua comparativamente a los procesos que involucran fibras vírgenes. Por cada tonelada de papel reciclado se sustituyen unos 15 a 20 árboles de tamaño medio.

La opinión generalizada es que el reciclado del papel es conveniente económicamente, útil para disminuir el uso de árboles involucrados en la industria del papel y beneficioso para el ambiente, sobre todo por la disminución de residuos sólidos. Sin embargo, se debe asumir que la industrialización del papel recuperado, como toda actividad humana, no es ambientalmente inocua. No existen tecnologías milagrosas que permitan

vivir confortablemente sin alterar al ambiente en alguna medida, lo que implica un problema más general, que consiste en decidir si reciclar es o no la mejor alternativa en cada caso. Esto genera, obviamente, tensiones entre los distintos actores que operan (estados, productores, industriales) o interpretan (ONGs, movimientos ciudadanos) el problema.

El concepto de desarrollo sostenible involucra un triángulo que tiene como vértices al desarrollo social, el desarrollo económico y el cuidado ambiental, en equilibrio y retroalimentación permanente. La industria, que en el siglo pasado se manejó sobre todo en base al desarrollo económico, debió asimilar el cambio de paradigma (Area, 2010). Durante siglos, el hombre y su tecnología han modificado el ambiente y la naturaleza se ha encargado de retornar los sistemas a sus condiciones originales. Sin embargo, la enorme magnitud que han ido adquiriendo los asentamientos humanos y los emprendimientos industriales hace que la capacidad que tiene el ambiente para amortiguar los efectos de la contaminación sea limitada. Por lo tanto ya no es posible considerar al ambiente como un sumidero infinito de residuos y energía (Dobos y Floriska, 2007).

La industria forestal se ha convertido en un blanco conveniente para las demandas de los consumidores y las ambiciones de los políticos referidas al ambiente, lo que ha dado lugar a cambios en el sistema de producción forestal industrial. El principio de responsabilidad ampliada del productor (EPR) aboga por una gestión adecuada de residuos de la industria de pulpa y papel. En este sentido, el reciclaje es beneficioso, y es de particular interés desde una perspectiva de gestión, ya que puede ser controlado por dicha industria (Pickina *et al.* 2002).

Las ONG ambientalistas son defensores acérrimos del reciclado. Mientras Greenpeace aconseja reemplazar la fibra virgen por fibra reciclada en un 100% en papeles de impresión y escritura (Greenpeace, 2004), Friends of the earth recomienda la implementación de una legislación específica sobre el reciclado, la imposición de un impuesto sobre los residuos que abarque la deposición y la incineración y la prohibición de la tala industrial a todos los bosques maduros (Mac Guire, 1997).

Sin embargo, aunque se asuma que el aumento del reciclado, en general, es deseable y necesario, al no tener en cuenta los usos alternativos del papel recuperado y sus impactos ambientales, se corre el riesgo de tomar decisiones que no optimicen su utilización. La política de gestión de residuos en algunos países se caracteriza por una jerarquía de opciones, siguiendo el orden: minimización, reutilización y reciclado de residuos, recuperación de energía y depósito en vertederos. Sin embargo, cualquier evaluación de reciclado debería comparar los impactos, costos y beneficios del reciclado con las de las opciones alternativas para la eliminación de residuos (Berglund *et al.* 2002).

Las opciones de gestión del fin de ciclo de vida (end-of life) de los productos forestales incluyen el reciclado, la deposición en vertederos y la quema para obtener energía. Todos ellos tienen importantes pero complejas implicaciones sobre las emisiones de gases de efecto invernadero y el secuestro de carbono. La Confederación de Industrias Papeleras Europeas (CEPI) ha desarrollado un esquema de huella de carbono que involucra los diez elementos que cubren el ciclo de vida completo de los productos forestales (CEPI, 2007). En este esquema se indica que una de las consecuencias positivas del reciclaje sobre los gases de efecto invernadero, es la no emisión del metano que se produciría si el papel se enviara a los vertederos de los rellenos sanitarios. El aumento del reciclado tiene también impacto sobre el carbono almacenado en los bosques. En contrapartida, al reciclar se evita el almacenamiento de carbono en los vertederos y los productos reciclados dejan de estar disponibles para la generación de energía de biomasa. El balance debe incluir a las emisiones asociadas con el reciclaje, debidas al proceso de fabricación y el transporte, como elementos de la huella (Miner, 2010).

Un estudio completo sobre el impacto ambiental del reciclado con respecto a la incineración de residuos de papel para la evaluación del ciclo de vida, centrado en el potencial de calentamiento global, debe considerar la silvicultura, las diferentes tecnologías de reprocesamiento, las tecnologías de fabricación de pulpa virgen y las de incineración, así como la tasa de reciclaje y la sustitución de la energía de combustibles fósiles por la de biomasa. El

modelado, desde el punto de vista del ciclo de vida, indica que el reciclado es igual o mejor para el ambiente que la incineración con recuperación de energía, solamente cuando la tecnología de reciclado de papel es de un elevado nivel ambiental. Sin embargo, cuando el modelo incluye la sustitución de la energía de combustibles fósiles por la producción de energía procedente de la biomasa asociada al reciclado (contaminantes orgánicos), el reciclado es más beneficioso que la incineración (Merril *et al.* 2008).

El papel de desecho puede reciclarse 5 o 6 veces (según estimaciones de laboratorio), pero en cada reciclo pierde del 15 al 20 por ciento de las fibras largas, sobre todo en el caso de pulpas químicas. Es por esto que las fibras recicladas deben muchas veces mezclarse con pulpa virgen para obtener papeles de resistencias apropiadas. Como consecuencia, la relación teórica entre el consumo de fibra virgen y la utilización de papel recuperado es no lineal. Teniendo en cuenta este límite físico, el requerimiento energético teórico es óptimo para un porcentaje de reciclado del 93% para papel producido a partir de pulpa química y del 81% para papel producido a partir de pulpa mecánica (Schenk *et al.* 2004).

Estudios de comparación del costo total del sistema cuando se utiliza madera como materia prima con el del reciclado de papel usado, revelan que el reciclado de papel es una opción económica en comparación con la madera como materia prima (Pati *et al.* 2006). Esto dependerá de cada región, por lo que deben tenerse en cuenta los gastos de recolección de materia prima, transporte, inventario, fabricación, segregación y eliminación (durante el reciclado), consecuencias económicas de la utilización de estas fuentes de material alternativo sobre el ambiente, y calidad del producto final.

Los países en todo el mundo expresan los objetivos del reciclado del papel recuperado en términos de recuperación y tasas de utilización. La recuperación relativa del papel de desperdicio y su uso son en gran medida determinados por el mercado y dependen de factores económicos, tales como la intensidad de la población y la competitividad en el mercado mundial de productos de papel y cartón. La evidencia indica que los países ricos tienden a recuperar más el papel que los países de bajos ingresos, lo que refleja la mayor demanda de políticas ambientales y de gestión de residuos en las

economías más desarrolladas. La implementación de una elevada tasa de utilización puede ser costosa, y dado que está motivado principalmente por preocupaciones ambientales, es importante implementar políticas complementarias para su concreción (Bystrom y Lonnstedt, 1997).

Otro tema interesante que pocos tienen en cuenta es que con el desarrollo de los sistemas de gestión de residuos modernos, se ha observado un notable incremento en las distancias de transporte de los mismos. La pregunta que surge es si el reciclado sigue siendo ecológicamente ventajoso considerando las emisiones producidas por el transporte o si es preferible la directa eliminación de los desechos. Considerando varios escenarios puede demostrarse cómo las distancias de transporte influyen en los beneficios ecológicos del reciclado. Por ejemplo, un estudio sobre Europa comprobó que el reciclado de papel es beneficioso considerando el transporte a distancias de hasta 4400 km (Salhofer *et al.* 2007). Este valor está referido a los costos de flete al momento de la evaluación, por lo que es razonable suponer que esta distancia disminuye en la medida que aumenta el costo de los combustibles fósiles y análogos.

La transformación del papel recuperado en nuevos productos genera residuos, tanto en procesos de destintado como sin destintado. Como media puede afirmarse que un 15% del material se perderá. Actualmente se está trabajando en la disminución de las pérdidas, vía recuperación de sus componentes, fibras, finos y cargas, que en algunos casos como pigmentos de estucado pueden suponer un valor añadido importante. El resto de contaminantes, tintas, tensioactivos, plásticos, metálicos y stickies, pueden ser tratados en sistemas de depuración internos y externos convencionales, yendo a parar los residuos a vertederos controlados e incineración. Ello conlleva, a causa de su volumen, muy poco impacto ambiental (Area, 2008).

La preocupación por el ambiente ha obligado a las empresas a definir políticas de protección ambiental. Un primer paso para lograr una producción ambientalmente amigable es identificar las posibles fuentes de contaminación de todos los procesos y operaciones de las fábricas y disminuirlas lo máximo posible. Una vez que se ha agotado la posibilidad

de mejorar el proceso, se deberán implementar las medidas necesarias de mitigación.

Las mejores técnicas disponibles (MTD o en inglés BAT) identifican a la última etapa de desarrollo disponible (“estado del arte”) de las instalaciones, procesos, o métodos de operación, que indican la adecuación práctica de un proceso u operación particular, para limitar las descargas (IPPC, 1996).

El concepto de MTD tiene en cuenta los costos y beneficios de las medidas para proteger el ambiente tomadas en conjunto, para evitar crear problemas nuevos y más serios (efectos económicos y cruzados) (IPPC 2006-a). Para esto, antes de asegurar que una técnica puede definirse como MTD, se analizan: toxicidad humana; calentamiento global; toxicidad acuática; acidificación; eutrofización; destrucción de ozono y potencial de creación fotoquímica de ozono (IPPC, 2003). El documento técnico original concerniente a la industria de pulpa y papel (Reference Document on Best Available Techniques in the Pulp and Paper Industry, BREF) se inició en 1997, fue aprobado en 2000 y adoptado por la Comisión de la Unión Europea en 2001 (IPPC, 2001). Estas BAT están actualmente en revisión (IPPC, 2007). Estos documentos establecen que los problemas ambientales de las fábricas de papel reciclado son, básicamente, las emisiones atmosféricas, los residuos sólidos y las emisiones al agua, y, al igual que en todos los procesos de producción de papel, los requerimientos energéticos y de agua.

EFLUENTES LÍQUIDOS

Tratamiento interno

En la fabricación de papel se utilizan significativos volúmenes de agua. En líneas generales se puede considerar que en el ingreso a la máquina de papel, la suspensión fibrosa tiene una relación en peso de 200 a 1 entre agua y material suspendido. La mayor parte de este volumen es extraída durante la formación inicial del papel –constituyendo la corriente conocida como

“aguas blancas”– y parcialmente utilizado en la etapa de preparación de pasta para dilución.

El proceso productivo incluye, además, otras aplicaciones de agua que no resultan incorporadas directamente a las corrientes fibrosas de producción, como es el caso de regaderas para limpieza de telas y fieltros, sellos hidráulicos, extracción de rechazos en depuradores y enfriamiento de ciertos equipos. Para estas aplicaciones se utiliza, según los requerimientos puntuales, “agua fresca” o “agua clarificada”. La primera corresponde al suministro a planta y la segunda es parte del agua blanca sometida a operaciones de remoción de sólidos suspendidos.

Otro circuito es el de agua desmineralizada/condensado correspondiente al sistema de generación de vapor para el secado.

Si se practica un uso intensivo de las aguas recuperadas en la sección húmeda de la máquina de papel, es posible que el sistema opere sin generación de aguas residuales, en lo que se conoce como “circuito cerrado”. Hay experiencias industriales con este tipo de operación (Hamm y Schabel, 2007), pero dan lugar a aguas de proceso con alta concentración de sólidos disueltos y coloidales –orgánicos e inorgánicos– que puede derivar a su vez en problemas de operación, calidad de producto y corrosión.

Una posibilidad de contrarrestar estos efectos, que resulta de particular interés para la fabricación de papel reciclado, es la incorporación de una depuración de las aguas blancas mediante procesos biológicos y fisicoquímicos. Estos tratamientos, que se ubican en el interior del proceso productivo y son independientes de la depuración del efluente final –tema que es tratado más adelante– permiten reducir la acumulación en las aguas de sustancia orgánicas e inorgánicas y, en consecuencia, aumentar el nivel de cerramiento de circuitos. Valores típicos de consumo de agua en fábricas de papel reciclado con un adecuado nivel de cerramiento de circuitos están en el orden 4 a 20 m³/t de papel producido (IPPC, 2001), dependiendo del tipo de producto. El caudal de agua fresca que ingresa a la planta resulta aproximadamente igual a la suma del caudal del efluente final y la cantidad de agua evaporada del papel durante el secado. Esta última puede ser estimada en 1 m³/t de papel producido.

El efluente final de la planta se integra con corrientes parciales originadas en distintas etapas del proceso, como depuración, descargas accidentales de piletas, sellos hidráulicos y limpieza de feltros. Con respecto al contenido de sustancias potencialmente contaminantes en los efluentes crudos de fabricación de papel, resultan de importancia los sólidos en suspensión y la materia orgánica biodegradable. En algunos casos puede darse la presencia de sustancias que imparten color.

Los sólidos en suspensión pueden generar turbiedad y depósitos en el cuerpo de agua receptor. Son cuantificados como sólidos suspendidos totales por filtración, como volumen sedimentable mediante el cono de Imhoff, o bien por nivel de turbiedad. La cuantificación mediante la técnica del cono Imhoff no debería ser aplicada a los efluentes de la industria del papel dado que los sedimentos no constituyen una fase sólida compacta sino una suspensión de fibras con muy bajo nivel de consistencia, es decir alto contenido de agua ocluida. Los sólidos en suspensión comprenden material fibroso –principalmente finos, en condiciones normales de operación– y cargas minerales, incorporadas al sistema como componentes de la materia prima fibrosa utilizada (papeles recuperados).

La materia orgánica biodegradable, en solución o suspensión, puede producir consumo de oxígeno en el cuerpo receptor a través del metabolismo de ciertos microorganismos. Es cuantificada mediante análisis de demanda bioquímica de oxígeno (DBO), demanda química de oxígeno (DQO) o carbono orgánico total (COT). La DBO de efluentes en fabricación de papel es causada por sustancias ingresadas al sistema a través de la materia prima fibrosa utilizada, otras extraídas por mecanismos físico-químicos durante el procesamiento de las fibras o bien incorporadas como aditivos de proceso. Esta materia orgánica está constituida, típicamente, por almidones, aditivos derivados de la celulosa y productos de degradación de celulosa y hemicelulosas.

Las características y la cantidad de sólidos en suspensión y materia orgánica biodegradable contenidos en el efluente crudo dependen de la materia prima fibrosa, los aditivos de proceso, las condiciones operativas y el manejo de los efluentes parciales. Sobre la base de unas mismas con-

diciones de proceso los niveles de concentración dependen del consumo de agua fresca.

A fin de adecuar la calidad del vertido del establecimiento a los requerimientos de protección ambiental, es posible actuar sobre la reducción de las descargas parciales en el proceso productivo (métodos internos de control) y sobre la depuración del efluente final (tratamiento externo). Las mejoras internas permiten lograr ahorros en el tratamiento externo, tanto en inversión como en costos operativos, y en muchos casos reducir las pérdidas de materia prima fibrosa.

En la línea de métodos internos es recomendable trabajar sobre el manejo de rechazos en depuración, sellos hidráulicos en ejes de bombas y equipos, el ajuste de caudales en regaderas de agua fresca y el reemplazo en algunas aplicaciones de agua fresca por agua clarificada. Se supone aquí, que como práctica normal, el agua extraída en la sección húmeda de la máquina de papel (agua blanca) es utilizada en forma directa para diluciones en la sección preparación pasta y que el excedente es derivado a recuperación de fibras y agua (obtención de agua clarificada) mediante operaciones de filtración, flotación o sedimentación.

En “Optimización del consumo de agua” (ver más adelante) se desarrollan con mayor profundidad métodos internos para reducir las descargas de efluentes líquidos.

Tratamiento externo

Con respecto al tratamiento externo de efluentes en fabricación de papel, la principal incidencia en costos de inversión y operativos radica en el caudal. En este sentido, la reducción del consumo de agua fresca en fabricación, si bien implica un incremento en las concentraciones de sólidos suspendidos y disueltos en el efluente, se traduce en significativas ventajas económicas con respecto al tratamiento externo.

Para la remoción de sólidos en suspensión –etapa de la depuración identificada como “tratamiento primario”– resultan adecuados los proce-

sos de sedimentación por gravedad, flotación y centrifugación. Todos ellos incluyen etapas iniciales de floculación –mediante el agregado de productos químicos específicos, típicamente polímeros sintéticos con carga eléctrica (polielectrolitos) o ciertas sales inorgánicas – a fin de favorecer la agregación de partículas coloidales como los finos celulósicos y las cargas minerales, siempre presentes en efluentes de reciclado.

La sedimentación por gravedad es el método más simple en cuanto a la operación. Se lleva a cabo en recipientes circulares o rectangulares, provistos de “barredores” de fondo y superficie para la extracción de sedimentos y material flotante respectivamente. El parámetro básico para el diseño de sedimentadores es la llamada “velocidad superficial”, determinada por el cociente entre el caudal del efluente y la superficie libre del líquido, que puede ser estimada en 1 m/h .

En los procesos de flotación se generan burbujas en el efluente, principalmente mediante disolución de aire bajo presión, que se adhieren a los flóculos y provocan su ascenso a la superficie. El material flotante es removido por medios mecánicos. La flotación ha resultado muy eficiente para efluentes de reciclado debido a las características de las partículas en suspensión cuyos flóculos suelen presentar una tendencia a la flotación. Ofrece también la ventaja de requerir menor espacio que la sedimentación por gravedad.

La centrifugación también ha resultado muy eficiente para los efluentes de reciclado. Presenta ventajas en cuanto al requerimiento de espacio y un relativamente bajo contenido de agua en los sólidos separados. Se deben tener en cuenta aspectos particulares como inversión, mantenimiento y consumo de energía.

Los sólidos removidos por sedimentación y flotación, identificados como barros o lodos primarios, presentan un elevado contenido de agua, de modo que deben ser sometidos a operaciones de deshidratación con vistas al manejo y la disposición final. Esta compactación es generalmente realizada mediante prensas de banda. Los equipos centrífugos producen barros con un relativamente bajo contenido de agua, tal que permite prescindir de etapas posteriores de compactación.

En el caso de los efluentes de reciclado el tratamiento primario, incluyendo una adecuada etapa de floculación, permite además obtener cierta disminución en el contenido de DBO y DQO del efluente crudo.

Con respecto a la remoción de materia orgánica biodegradable (DBO) –etapa de la depuración conocida como “tratamiento secundario”– resultan adecuados los procesos biológicos aeróbicos y anaeróbicos convencionales. En ellos las sustancias biodegradables son tomadas como sustrato por colonias mixtas de microorganismos, y son eliminadas del efluente por conversión, principalmente, a masa de microorganismos (sólidos en suspensión extraíbles por medios físicos), productos gaseosos del metabolismo y agua.

Entre los sistemas aeróbicos, los más difundidos son los procesos conocidos como “barros o lodos activados” (BA) y “lagunas aireadas” (LA). Ambos son similares en cuanto a la acción microbiana –bacterias aeróbicas de crecimiento espontáneo– pero se diferencian de acuerdo con las condiciones impuestas al medio. Constan de dos etapas en serie: tanque o laguna de aireación para la acción microbiana y posterior separación de microorganismos del efluente tratado. Esta separación se realiza generalmente por sedimentación, aunque también puede emplearse flotación en el caso de BA.

En el tratamiento de BA la concentración de microorganismos en el tanque de aireación es alta, unos 5000 g/m^3 , la cual se obtiene mediante recirculación parcial de los sólidos separados. El tiempo de permanencia en aireación está en el orden de 4 a 10 horas.

En lagunas aireadas el nivel de concentración de microorganismos es bajo, de 200 a 400 g/m^3 y no se practica recirculación de los microorganismos separados en la segunda etapa. El tiempo de residencia en aireación es necesariamente mayor, del orden de 5 a 15 días.

En los recipientes de aireación el líquido debe contener oxígeno en solución y un nivel de agitación que favorezca la actividad de toda la masa microbiana presente, especialmente en BA. Estas condiciones son proporcionadas por equipos de aireación, hélices o turbinas en la superficie. En

BA también suele emplearse burbujeo de aire mediante un sistema de soplador y difusores.

El sistema de BA ha resultado muy conveniente para tratar efluentes de reciclado, dado que permite alcanzar eficiencias de remoción de DBO5 superiores al 90%, ocupa menor espacio que las lagunas y requiere menor consumo de energía para aireación. Como desventajas aparecen la necesidad de un mayor control del proceso y una mayor generación de sólidos (barros o lodos secundarios).

El tratamiento con LA es adecuado cuando se dispone de suficiente espacio y no se requieren eficiencias de remoción de DBO elevadas.

Otra opción para el tratamiento de efluentes de las fábricas de papel reciclado son los tratamientos anaeróbicos, en los que intervienen bacterias que se desarrollan en ausencia de oxígeno. Requieren baja ocupación de superficie, son aplicables a efluentes con elevada carga orgánica y ofrecen la posibilidad de generación de energía a partir del biogás que producen. Son utilizados en procesos de dos etapas, en los cuales actúan como depuración gruesa seguida por un tratamiento de BA.

Los procesos biológicos requieren la adición de fuentes de nitrógeno y fósforo para tener un adecuado desarrollo microbiano.

Además de los tratamientos primario y secundario mencionados, las plantas de tratamiento incluyen una etapa previa para el acondicionamiento del efluente y una posterior para el manejo del material sólido extraído. Dado que los sólidos extraídos presentan un alto contenido de agua, son sometidos a deshidratación por prensado.

La selección de los procesos de tratamiento más convenientes y la obtención de los parámetros básicos de diseño deben estar basadas en adecuados estudios de laboratorio y planta piloto.

Como ejemplo de características del efluente final en fábricas de papel reciclado se pueden considerar los rangos que se indican a continuación, referidos a la producción o en términos de concentración (IPPC, 2001). Corresponden a plantas dedicadas a diferentes tipos de productos que cuentan con la implementación de mejoras internas y tratamiento externo primario y secundario. Caudal: de 5 a 15 m³/t; DBO5 de 0,02 a 0,3 kg/t y de

4 a 19 g/m³; DQO de 0,3 a 5 kg/t y de 65 a 335 g/m³; sólidos suspendidos totales de 4 a 25 g/m³.

EMISIONES GASEOSAS

En la fabricación de papel reciclado pueden producirse emisiones al aire a partir de varias fuentes (IPPC, 2001; 2003 y 2006-b, -c, y -d), a saber: la generación de energía (fuente principal), la incineración de residuos y los olores de vapores y de la planta de tratamiento de efluentes (local).

Una cuestión clave en el reciclado de papel es el impacto del uso de energía en la fabricación. El procesamiento de residuos para la fabricación de papel y cartón requiere de energía que normalmente se obtiene a partir de combustibles fósiles, como petróleo y carbón. En contraste con la producción de pulpa química virgen, el tratamiento del papel recuperado no genera energía, por lo cual debe suministrarse energía externa para secar el papel. Por lo tanto, el ahorro de energía lleva aparejada la reducción de las emisiones atmosféricas.

Las emisiones procedentes de la generación de energía dependen básicamente del tipo de combustible utilizado, siendo para gas, principalmente CO₂, y NO_x, y para *fuel oil* o carbón, CO₂, NO_x, SO₂, polvo y bajas cantidades de metales pesados. Estas emisiones se producen en el sitio de la generación. Las emisiones de azufre de calderas de combustibles líquidos o carbón, depende de su cantidad en los mismos.

Para reducir el consumo de energía y las emisiones atmosféricas se consideran MTD las siguientes medidas:

1. Cogeneración de calor y electricidad.
2. Mejora de las calderas existentes, instalación de calderas con tecnologías de bajo NO_x y uso de combustibles de bajo contenido de S.
3. Instalación de sistemas con menor consumo de energía y uso de fuentes renovables para reducir las emisiones de dióxido de carbono de fuentes fósiles.

Las emisiones por unidad de calor o potencia generados disminuyen considerablemente como resultado del aumento de la eficiencia térmica de la cogeneración. La cogeneración de vapor y energía (93% de eficiencia del combustible) disminuye el consumo de combustible, las emisiones globales de CO₂ (a cerca del 50% con respecto a las calderas de potencia convencionales) y otros contaminantes del aire, debido a la elevada eficiencia térmica. En un sistema de cogeneración con turbina de gas en ciclo combinado se logra la mayor eficiencia térmica posible. Adicionalmente, se independiza la fábrica de las fuentes externas de energía y muchas veces se produce un exceso de energía que puede venderse al sistema público.

Los residuos de fabricación del papel reciclado poseen una elevada carga orgánica (plásticos, fibras, finos, barros de destintado, barros del tratamiento de efluentes), por lo cual la incineración que combina generación de calor y energía es una buena solución. Los rechazos del reciclo de cartones y papeles no destintados presentan un elevado valor calórico (22 a 24 MJ / kg seco) debido a la alta proporción de plásticos, por lo que son adecuados para la producción de energía. Sin embargo, los residuos del procesamiento de papel reciclado en las fábricas de testliner (4 a 10% del papel recuperado) son, en general, insuficientes para operar económicamente una instalación de incineración. Por lo tanto, esto se instala sólo en grandes fábricas modernas. La opción de deshidratar los rechazos y lodos en fábrica para obtener mayor proporción de sólidos secos y posteriormente incinerarlos con recuperación de energía, reduce la cantidad de residuos que se depositan en vertederos pero podría alterar las emisiones al aire.

De una u otra forma, las emisiones al aire de la incineración (gases de combustión) deben ser tratadas para eliminar los contaminantes. La aplicación y el cumplimiento de modernas normas de emisión y el uso de avanzadas tecnologías de control de la contaminación, han reducido las emisiones al aire a niveles en los cuales los riesgos de contaminación por las incineradoras de residuos se consideran hoy en día muy bajos. El uso constante y efectivo de esas técnicas de control de emisiones al aire es una cuestión ambiental clave.

Las emisiones de dióxido de azufre, ácido clorhídrico (producido por el Cl de los rechazos), óxidos de nitrógeno y metales pesados, dependen principalmente de la estructura de los residuos y de la calidad de la limpieza de los gases de combustión. La emisión de partículas sólidas, HCl, SO₂, NOx y CO debe monitorearse en forma continua.

Para eliminar el SO₂ y HCl puede incorporarse un lavador de gases en dos etapas con hidróxido de sodio. El líquido del scrubber se neutraliza y se trata con floculantes para remover metales pesados. Los lodos que contienen metales pesados se depositan en un vertedero. Otra opción para minimizar el HCl y SO₂ es inyectar hidróxido de calcio seco pulverizado en la corriente de gases.

Los óxidos de nitrógeno denominados NOx (NO y NO₂) emitidos por las plantas de incineración de desechos proceden de la conversión del nitrógeno contenido en los residuos (NOx del combustible) y de la conversión del nitrógeno del aire en la combustión (NOx térmico). El diseño del horno y su funcionamiento tienen en gran medida efecto sobre los NOx. La reducción de estas emisiones se puede realizar mediante reducción selectiva no catalítica (SNCR) con amoníaco, que se inyecta en la cámara de combustión.

Las emisiones de CO y compuestos orgánicos volátiles (VOC) están determinadas principalmente por los parámetros técnicos del horno y el grado de heterogeneidad de los residuos. Las dioxinas y furanos que se generan a partir de los residuos se destruyen de manera muy eficiente si se utilizan temperaturas elevadas de incineración y condiciones apropiadas de proceso. Temperaturas mayores a 850 °C y niveles de oxígeno superiores al 6% evitarán eventuales emisiones de VOC, CO y dioxinas. En el caso de eventuales emisiones de dioxinas, puede inyectarse en la corriente de gases de salida una mezcla de carbón activado o coque y zeolita. Los adsorbentes son depositados en vertederos.

Las emisiones de polvo son muy dependientes a los resultados de tratamiento de efluentes gaseosos. Las partículas sólidas se eliminan con un precipitador electrostático y un filtro de tela.

En el procesamiento de algunos tipos de papeles se pueden producir emisiones de pequeñas cantidades de compuestos orgánicos volátiles (VOC) y algo de olor. En algunos casos también pueden producirse emisiones de VOC en el sector de secado debido al uso de aditivos químicos de estucado. En el caso de fábricas con circuitos de agua muy cerrados (debajo de los 4 m³/t), puede producirse algo de olor a ácido sulfhídrico. También puede producirse olor a H₂S por largos tiempos de retención del agua de proceso en cañerías y recipientes o por depósitos. La planta de tratamiento de efluentes también puede ser fuente de olores si no está bien diseñada y controlada. En las máquinas que producen papeles estucados, deben evitarse eventuales emisiones de VOC y de algunas otras sustancias, por ejemplo, acrilonitrilo o formaldehído.

Los problemas puntuales de olor deben manejarse con sistemas bien diseñados y controlados, mediante una cuidadosa ingeniería de procesos.

Si se incineran los residuos de fabricación de papel destintado se generan CO₂ y cenizas. Un nuevo proceso químico utiliza el dióxido de carbono generado durante la combustión y las cenizas resultantes de la combustión de residuos de destintado y para producir carga mineral reciclada-carbonato de calcio precipitado (RMF-PCC) para su uso en papel. El nuevo proceso es similar al de producción de carbonato de calcio precipitado puro (PCC) y el RMF-PCC tiene las mismas ventajas que este producto. El proceso de producción de RMF-PCC reduce significativamente los residuos de las plantas de destintado, reduce el consumo de combustibles fósiles con respecto al proceso de producir CaCO₃ a partir de CaO en un 50% y elimina parcial o totalmente las cenizas y las emisiones de CO₂ de la fábrica (Sohara y Young, 1998).

RESIDUOS SÓLIDOS

En los procesos de reciclado de papel, además del insumo primario, papel y cartón de diferentes calidades, sus tintas y aditivos (gomas, caolín, etc.), eventualmente contaminados con otros componentes (especialmente en

papeles y cartones que han sido utilizados como packaging primario), se incorporan grandes cantidades de agua y eventualmente sustancias relacionadas con el tratamiento de la pasta o los aditivos asociados al nuevo papel. Todos estos componentes deben considerarse al evaluar el riesgo asociado a los residuos sólidos y a las emisiones gaseosas y líquidas del proceso.

Por ejemplo, los nonilfenol etoxilatos suelen ser utilizados en las plantas de reciclado para el destintado del papel. Los alquilfenol etoxilatos (APEOs) son surfactantes no iónicos utilizados en muchos procesos industriales. Aunque son relativamente no tóxicos, muchos de sus productos de degradación microbiológica son sustancias más lipofílicas con un potencial estrogénico significativo y de los que se ha reportado su presencia en barros y efluentes (Hawrelak *et al.* 1999). Es indudable que es bajo estas consideraciones que debe evaluarse el impacto ambiental de los sistemas de disposición final de los efluentes o residuos sólidos.

El reciclado del papel, típicamente genera una cantidad significativa de residuos sólidos que deben ser manejados como tales o como material para la elaboración de productos derivados. Para ambas opciones, se han evaluado diversas alternativas con el fin de optimizar los sistemas de producción.

En principio, podemos distinguirlos en tres tipos. Mediante métodos magnéticos, por decantación o centrifugación son separados los materiales no celulósicos presentes en el material que llega para su reciclado. Estos constituyen una fracción menor de los residuos sólidos (por debajo del 5% del material total), y está constituido por una mezcla de plásticos, cintas adhesivas, gomas, agregados, metales, vidrio y materiales textiles (Pelegriani, *et al.* 2005). Este material ha sido ensayado para la producción de placas obtenidas por presión para su uso en construcción, con muy buenas propiedades de resistencia mecánica y a la hidratación (Pelegriani *et al.* 2010).

También se obtiene una cantidad importante de barros, provenientes del funcionamiento de las plantas de tratamientos primarios o secundarios aplicados a los efluentes líquidos.

Aunque los barros usualmente son dispuestos en vertederos sanitarios, los barros y las cenizas de estos barros han sido explorados como aditivos en la formulación de nuevos materiales para la construcción y la modificación de las propiedades del cemento Portland, agregando hasta un 5% de este material residual. Esto da lugar a materiales más livianos, con mayor capacidad de absorción y retención de agua. Por otro lado, se ha explorado su uso en la formulación de mezclas para la elaboración de materiales cerámicos, encontrándose características distintivas interesantes (Sutcu y Akkurt, 2010). También se ha explorado su uso como aditivo en la formulación de hasta un 10% en paneles de madera prensada, obteniéndose materiales con propiedades similares a los fabricados con formulaciones tradicionales (Kima *et al.* 2009).

Pero en estos barros sin tratar, se encuentra presente una cantidad significativa de fibra corta de celulosa (FCC). Estas son las fibras que, al no mantener las características moleculares necesarias para incorporarse en la red de retículo del nuevo material en formación, en cada ciclo se pierde en los efluentes descartados. Se estima que hasta un 14% de la fibra de celulosa se pierde en los efluentes de fabricación del papel en cada ciclo y que cada fibra de celulosa puede reciclarse hasta un máximo de siete veces, antes de dañarse de tal manera que no pueda incorporarse al material elaborado.

Existen esfuerzos dirigidos a evaluar la posibilidad de revalorización del material sólido contenido en los efluentes del reciclado del papel. La búsqueda de productos derivados de esta FCC, aportaría en la minimización de los impactos ambientales y en la maximización de los beneficios ambientales de la fabricación de papel reciclado: al valorizar el residuo, disminuyen su volumen durante el proceso y al mismo tiempo disminuyen también los requerimientos de materia prima virgen para usos especiales.

Es en este sentido que se encuentran planteadas dos estrategias: por un lado, la FCC puede utilizarse como fuente de carbono orgánico de calidad suficiente para dar lugar a productos de interés industrial. Estas alternativas no requieren de la separación de las fibras desde los efluentes. En este sentido se ha explorado la obtención de ácido láctico mediante sacarificación y posterior fermentación, aunque con bajos rendimientos (Marques

et al. 2008-a). También se ha desarrollado la producción de etanol mediante sacarificación y fermentación simultáneas y secuencial sin suplementos, obteniéndose rendimientos de entre el 50 y el 70% (Lark *et al.* 1997; Marques *et al.* 2008-b; Shen y Agblevor, 2008).

Por otro lado, la FCC puede ser el insumo para la obtención de derivados de la celulosa con calidades obviamente distintivas, respecto de los obtenidos desde fuentes tradicionales. Los antecedentes respecto de la exploración de los efluentes del reciclado del papel como un insumo para la obtención de derivados de celulosa para distintos usos, son escasos y por esa razón, constituyen un ámbito que puede ofrecer resultados interesantes.

Esto es así por varias razones. La primera es que efectivamente los derivados de la celulosa son variados y variadas también sus aplicaciones.

Se han obtenido resultados preliminares en escala de laboratorio, para la síntesis de metil celulosa y carboximetil celulosa. Estos indicarían que se obtienen sustancias de peso molecular menor al de las obtenidas desde fuentes tradicionales y se alcanzan de manera holgada las características impuestas a los productos que se utilizan en industrias de la construcción, pinturas y adhesivos, aunque con dificultad alcanzan los requerimientos impuestos a los productos de uso en industria alimentaria o farmacéutica (Mastrantonio, *et al.*). Sin embargo, las primeras representan los mayores destinos de todos los derivados de celulosa producidos en el mundo, para los que las exigencias en las propiedades funcionales y de inocuidad son menores que para el uso alimentario o farmacéutico.

Es decir, la idea de recuperar el material celulósico para la producción de productos derivados es perfectamente factible.

En cualquier caso, las dificultades obvias para considerar un proceso de recuperación de FCC aplicado a escala industrial, surgen del hecho que un residuo es normalmente un material mucho menos homogéneo que una fuente virgen de material. Siendo el papel a reciclar una mezcla de diferentes calidades de papel, con variaciones temporales durante el proceso, también existirá una variación en los efluentes que puede manifestarse en una gran variabilidad del producto final, con evidentes dificultades para

sostener la calidad en un nivel determinado. Esto impone la aplicación de una de las reglas comunes a la gestión de efluentes, que consiste en la segregación de las fuentes.

En general, es posible suponer que la recuperación de material de desecho (fibras cortas de celulosa) para la obtención de material de alto valor agregado (MC de bajo peso molecular), estaría fuertemente favorecida por un balance global que considerase los beneficios ambientales asociados a los eventuales beneficios económicos del procesamiento de los efluentes del reciclado de papel.

En cualquier caso, las múltiples alternativas que pueden aplicarse, deben evaluarse caso por caso, puesto que se ha demostrado una gran variabilidad en la composición y cantidades de los residuos sólidos asociados a la industria del papel reciclado (Ochoa de Alda, 2008).

OPTIMIZACIÓN DEL USO DE AGUA

La provisión de agua dulce está disminuyendo a nivel mundial. Los desequilibrios entre la disponibilidad y la demanda, la degradación de la calidad de las aguas subterráneas y las aguas superficiales, la competencia intersectorial, las disputas interregionales e internacionales giran alrededor de la problemática de cómo afrontar los escasos recursos hídricos (Naciones Unidas, 2007).

La industria de fabricación de pulpas y papeles siempre se caracterizó por ser agua intensiva. Prácticamente todas las operaciones involucradas usan suspensiones de fibras o soluciones acuosas de químicos. Afortunadamente, gran parte del agua utilizada puede recircularse y reciclarse. Salvo casos excepcionales, todas las plantas que producen pastas con fibras recuperadas están integradas con la fabricación de papel. Entre las recomendaciones para reducir el consumo de agua se plantean el máximo cerramiento de los circuitos de agua y el reciclo de la mayor cantidad posible de agua de proceso, incluyendo la depuración y reutilización de condensados de la planta de evaporación y de las aguas de enfriamiento.

Algunos principios básicos para un manejo eficiente de los circuitos de agua son (Holik, 2006):

- Separación eficiente de líneas del circuito de agua, por ejemplo transferir de una línea de proceso a la siguiente solamente a alta consistencia (preferiblemente 30%), lo cual significa con bajo contenido de agua, para evitar, en el mayor grado posible, la transferencia de sustancias perjudiciales de una línea a la siguiente.
- Aplicación de flujo a contracorriente, es decir, que el agua fresca es adicionada solamente a la máquina de papel, el agua excedente de cada línea solo debe ser enviada hacia atrás y el agua que se descarta es la de menor calidad, de la primer línea de preparación de fibras.
- No mezclar agua de diferentes líneas de producción en fábricas donde hay más de una máquina de papel en operación.
- No mezclar aguas de diferentes líneas de preparación de fibras y/o plantas de preparación de pulpas.
- Usar tecnologías de limpieza para la remoción de sólidos y/o sustancias perjudiciales.
- Adecuar el tamaño de los tanques buffer de agua para cada línea de acuerdo con los volúmenes almacenados para evitar sobreflujos no controlados en la puesta en marcha, paradas o situaciones de rotura de hoja en la máquina de papel.

Mediante la separación y reuso de las aguas de enfriamiento limpias y reciclado de las aguas de sello de las bombas de vacío y de proceso puede lograrse una reducción de 10–15 m³/ADt de aguas de refrigeración, lo que repercute sobre la carga al tratamiento de efluentes (IPPC, 2001). Con una apropiada recirculación de agua de sellos es posible reducir el consumo de agua en bombas de anillo líquido a <1 m³ / t y al mismo tiempo es posible recuperar parte de la energía si se usan intercambiadores de calor. El reciclaje de las aguas de refrigeración y sellado normalmente requiere inversiones adicionales en tuberías, bombeo y filtración del agua, y el aumento de la capacidad de almacenamiento de agua suele implicar la instalación de tanques adicionales. Estas medidas, que pueden aplicarse

a fábricas existentes y nuevas (si bien en el primer caso es más complicado) son usuales en Europa, y tienen efecto significativo sobre la reducción de agua y sobre el cumplimiento de las regulaciones sobre descargas de efluentes. Son medidas razonables desde el punto de vista económico, ya que más allá de los costos de aplicación, se pueden esperar ahorros en el tratamiento de agua fresca y en el consumo de energía.

Las recirculaciones de agua en la producción de papel se realizan para minimizar el consumo de agua fresca. Sus ventajas radican en la disminución del uso de agua, de la extracción de agua subterránea, del tratamiento de agua fresca, de las descargas de aguas residuales de la demanda energética y de las pérdidas de fibras y rellenos. Además, no obstaculiza el aumento de la producción y la elevada temperatura del proceso mejora el drenado (aunque también puede ser una desventaja). Sus desventajas consisten en la acumulación de sólidos suspendidos y de sustancias orgánicas e inorgánicas, problemas de corrosión, aumento del uso de aditivos, taponamiento de equipos, problemas con la calidad de los productos, aumento de incrustaciones y depósitos, aumento de la temperatura del agua de proceso y complicación de los procesos.

El cerramiento de los circuitos de agua en la fabricación de papeles marrones de embalaje puede reducir el uso de agua a 4 a 7 m³/t de papel. Se generan menos efluentes pero con mayor contaminación orgánica en los circuitos. Por ejemplo, para testliner, la reducción del agua a un nivel de 4 a 7 m³/t de papel produce un aumento de la DQO que permite el tratamiento anaeróbico de efluentes, con eventual generación de biogás, lo que reduce la demanda de combustibles fósiles.

En las plantas con destintado el grado de cierre está limitado por la blancura y limpieza del papel. Pueden lograrse efluentes de 10 m³/t, con tratamiento aeróbico de efluentes (lodos activados).

La intensificación de la reutilización de aguas de proceso aumenta la temperatura del proceso, lo que reduce el consumo de vapor para este fin. Un consumo de agua de 4 a 7 m³/t de papel minimiza el riesgo de emisiones olorosas de la máquina de papel, no produce efectos negativos sobre la runnability de la máquina ni sobre la calidad del papel. Si bien se necesita

capacidad de almacenamiento suficiente para el almacenamiento de aguas blancas, disminuyen los costos de tratamiento de agua fresca, de inversión y gastos de funcionamiento del tratamiento de efluentes, y es mayor la eficiencia de eliminación.

En la última década, la reducción del consumo de agua a nivel mundial fue del 35% (sondeo Nalco 2002), (Negro, 2007). Según la CEPI (Confederation of European Paper Industries), el consumo de agua en LWC (papel estucado liviano, light weight coated paper) pasó de 60 m³/t en 1965 a 10 m³/t en 2001, con una proyección de 5 m³/t en 2010. Las principales fuerzas impulsoras del cierre de circuitos de agua son los límites de vertido del efluente, seguidos por la legislación y la percepción social. Con menor incidencia, se encuentran también los costos de tratamiento de vertidos, los costos de agua fresca, el ahorro de materias primas y energía y las relaciones públicas.

El consumo de agua en esta industria no puede ser cero, ya que algo de agua se pierde por evaporación y otra cantidad se va con los rechazos. Así, el consumo mínimo de agua de una planta de papel es de aproximadamente 2–3 m³/ton. Entre las medidas internas que puede aplicarse se destaca la aplicación del llamado “Riñón de Proceso” (aludiendo a la eliminación de sales inorgánicas para la generación de “agua fresca” del proceso), (Urra, 2007). Esto se aplica cuando el consumo debe reducirse a un mínimo haciendo imprescindible disminuir la concentración de materia coloidal y disuelta, además de la temperatura. Una opción son los sistemas de membranas (Osmosis Inversa (OI), Nano Filtración (NF), Ultra Filtración (UF), Micro Filtración (MF)). Las aguas tratadas se usan en regaderas y diluciones de productos químicos con altos requerimientos de calidad. Los rechazos del tratamiento pueden ser incinerados, enviados a la planta de tratamiento de efluentes o reutilizados.

ESTUDIO DE CASO 1: OPERATIVA DE UNIDAD DE REMOCIÓN DE FIBRAS POR FLOTACIÓN PARA LA REDUCCIÓN DEL USO DE AGUA

En una fábrica de papel para corrugado en Uruguay se instaló una unidad de remoción de fibras por flotación (DAF), que trata los efluentes provenientes de la máquina principal, equipo responsable de la producción de entre el 85 y 90% del total de papel.

Se realizaron modificaciones en los circuitos de agua, tanto para agua con fibras como sin fibras, la cual se reingresa al sistema. Estas modificaciones incluyeron que un viejo cono de sedimentación sea utilizado como tanque de compensación y homogeneización del efluente a ser enviado a la DAF. Posteriormente se trabajó en la puesta en operación de un segundo cono de sedimentación, para recibir los efluentes de períodos de roturas (corte de hoja de papel) para su posterior tratamiento en la DAF.

Desde su inicio la DAF ha permitido la recuperación de aproximadamente unos 190m³/d de lodo flotado, de alto contenido en fibras. El lodo usualmente contiene más de 45g/L de fibra, la cual es íntegramente reingresada al sistema, mejorando el rendimiento final.

Esto permitió, al inicio, una disminución del uso de agua de entre 30 y 40m³/h, y actualmente ha alcanzado valores de 100 a 120 m³ luego que se finalizaron las nuevas instalaciones de distribución de agua clarificada. En las figuras 1 a 6 se muestran fotos de las distintas etapas de la clarificación.

Los primeros resultados mostraron que la unidad retiraba un promedio de 8m³/h de lodo, correspondiendo a casi nueve toneladas diarias de pasta base seca, observándose una eficiencia superior al 98% en la mayor parte de los días y efluentes con contenidos de fibra inferiores a 0,1g/L.

En lo referente al uso de agua en planta y el contenido de fibras en el efluente, se pudo observar una gradual disminución desde la puesta en marcha de la planta, pasando de 200–220 m³/h a 100 m³/h. Esto representa para una producción de 5000 kg/h, un uso de 20 m³ por tonelada producida y un descenso del 50% del uso de agua limpia. De igual forma hubo un incremento de 2–3% en el rendimiento final en fibra.



Figura 1: Inicio de flotación, se observa el aire disuelto.



Figura 2: Acumulación inicial de la fibra flotada.



Figura 3: Acumulación de lodo flotado.



Figura 4: Incremento del espesor del lodo flotado.



Figura 5: Equipo de barrido, lodo, y tornillo de conducción.



Figura 6: Efluente clarificado.

La inversión inicial, teniendo ya la pileta, estuvo en el orden de los US\$ 150.000.

ESTUDIO DE CASO 2: CERRAMIENTO DE SISTEMA DE AGUA. UTILIZACIÓN DE HERRAMIENTAS DE SIMULACIÓN

En este trabajo se presenta el caso real de una planta relativamente pequeña de Argentina, que utiliza como materia prima papel reciclado (Venica y Rébora, 2009). Al plantear inicialmente el trabajo surgieron las primeras restricciones, además de la de mínima inversión, como era la falta de espacio físico dentro de la planta para pensar en grandes equipos y las limitaciones en cuanto a la altura de los mismos impuestas por la ubicación de la misma.

Para llevar a cabo este trabajo se planteó una primera etapa de relevamiento de la planta que permitiera, sobre un diagrama de flujo actualizado, describir cada corriente de flujo con sus respectivos caudales y consistencias. La siguiente etapa consistió en la simulación de la situación real del proceso que se daba en ese momento a través de los programas de simulación más adecuados. Una vez que se logró simular la condición normal de marcha de la planta, se la revisó en forma exhaustiva ya que sería la base sobre la cual se basarían las alternativas a estudiar. Solo se pasó a la etapa siguiente una vez comprobado que la simulación era la representación más fidedigna posible del proceso.

Los resultados obtenidos fueron el reflejo de una simulación por iteraciones asumiendo un comportamiento ideal de la planta. Esto permitió, a su vez, incorporar cambios en el proceso y observar cual era el efecto de los mismos en toda la planta. Los resultados son válidos para fibras y agua de proceso. Para simplificar la simulación no se incorporó como parámetro lo desechado durante el proceso como ser arena, plásticos y otras impurezas. Para este trabajo se tomó como representativa una producción de 60 ton/día de un papel liner blanco marrón (WTL-White Top Liner) de 130 gr/m². Se utilizan 5 bombos para ese tipo de papeles, 2 con fibras blan-

cas y 3 con fibras marrones. La planta posee dos líneas de pulpado, una para cada tipo de fibras. Las aguas de cada línea también tienen su propio circuito, aunque al final del proceso son tratadas en conjunto.

Las simulaciones se hicieron en primera instancia utilizando programas de computación simples, como puede ser una hoja de cálculo, y luego con un programa diseñado específicamente para la industria celulósica papelera.

Se realizó una simulación inicial, en base a los datos recolectados en fábrica durante el relevamiento y posteriormente se estudiaron 5 alternativas:

Alternativa 1: Recuperación del agua bajo bombos, sin que ello provoque el rebalse del tanque de aguas blancas de la línea de fibras marrones porque de ser así, se generaría una pérdida de fibras importante. Esa corriente, mientras la máquina no corta es agua casi sin fibras que rebalsaba hacia un tanque con agua que sí la contenía. En este caso se simuló que esa corriente sería utilizada parcialmente para mantener el nivel del tanque de agua blanca y el resto sería derivada directamente al foso de aguas afluente, excepto en el caso de que en la máquina se produjera un corte.

Alternativa 2: Envío de la corriente de agua y fibra que sale de los desarenadores al tanque bajo bombos, sin modificar ninguna otra operación del proceso.

Alternativa 3: Se simuló que la corriente de agua y fibras que sale del desarenador es enviada al tanque bajo bombos. Pero, para que la pérdida de fibras no se incremente, las corrientes de agua de sello de las bombas de vacío, la proveniente de las flautas de vacío de cada bombo y la de la primera prensa junto a las de las piernas de vacío deberán ser derivadas directamente al foso de aguas afluente. Esto se puede hacer porque estas corrientes tienen un contenido de fibras muy bajo. La implementación de esta posibilidad, requirió la instalación de un nuevo tanque de agua de proceso, lo que permite trabajar con los pulper en preparaciones batch. También requirió la implementación de un sistema de control de dilución del tanque bajo bombos cuando se producen cortes en la máquina. Una rotura en la máquina provoca desbalances en todo el sistema de recircula-

ción de aguas que debe preverse a fin de no provocar pérdidas importantes de fibras.

Alternativa 4: La dilución previa a la última etapa de depuración se llevaba a cabo con agua conteniendo fibras blancas en ambas líneas de pulpa-do, con lo cual se mezclaban fibras blancas con marrones. Esta alternativa explora la posibilidad de realizar esa dilución con aguas conteniendo cada tipo de fibra. El objetivo en este caso es disminuir al consumo de agua fresca a la vez que se disminuye el consumo de las fibras más costosas.

Alternativa 5: Implicaría la instalación de un nuevo desarenador y otros equipos, por lo que se la estudió como una posibilidad futura. El objetivo en este caso es que cada pulper tenga su tanque de agua de proceso y el desarenado y separación de sólidos no fibrosos se haga en forma independiente en cada línea de proceso.

Los resultados obtenidos indican que es posible reducir en forma significativa (50%) las pérdidas de fibras totales y el consumo de agua fresca, con modificaciones que no conllevan grandes inversiones en equipamientos. Si se decidiera incorporar equipamientos más sofisticados se podría lograr reducciones aun mayores. Las pérdidas de fibras por efluente líquido en la alternativa 5 pueden ser reducidas a cero en caso de que se implementaran algunas modificaciones adicionales. Entre esas modificaciones serían un separador de materiales livianos y un desarenador adicional para que cada tipo de pulpa sea tratada en forma independiente. Estas modificaciones también harían que hubiera un ahorro mayor en fibras blancas.

La principal conclusión que podemos inferir de este trabajo es que utilizando herramientas simples de computación se puede simular plantas de papel reciclado sin dificultad. Este tipo de ejercicio permite obtener información valiosa sobre que puede ocurrir en el proceso cuando se implementan modificaciones. Con la información lograda en estas simulaciones se definieron las modificaciones a implementar en planta. Los resultados obtenidos en planta corroboraron los de las simulaciones.

ESTUDIO DE CASO 3: DIAGNÓSTICO DEL ESTADO AMBIENTAL DE LAS FÁBRICAS DE PAPEL RECICLADO EN ARGENTINA

Se presenta a continuación un análisis de la situación de dieciocho fábricas recicladoras de papel relevadas en Argentina (datos de 2009), de acuerdo con el producto final (Aguilar, 2011).

Solo una de las empresas estudiadas posee generación propia de energía eléctrica, mientras que todas las demás se abastecen de la red disponible según su localización. El consumo por unidad de producción (toneladas) para papeles tipo onda, liner y/o cartones de distintos tipos, varía de 400 KWh/t a 1000 KWh/t. En la fabricación de papeles tipo tissue los consumos son superiores a los 1000 KWh/t, con un máximo de consumo de 1700 KWh/t, incrementado seguramente debido a las etapas de depuración más intensas requeridas y a la incorporación de la etapa de destintado durante la preparación de la pasta. En la fabricación del papel periódico, que también posee una etapa de destintado, el consumo de energía esta en el orden de los 1700 KWh/t.

Con respecto a las emisiones a la atmósfera, la mayoría de los establecimientos utiliza gas natural como combustible en las calderas utilizadas para la generación de vapor, solo dos de ellas utilizan leña (madera) como combustible debido a que no cuentan con gas natural en el lugar donde están localizadas. Al utilizar gas natural como combustible, si las condiciones de funcionamiento del equipo son las óptimas, los valores de emisión de los contaminantes liberados a la atmósfera provenientes de los gases de combustión se encuentran dentro de los valores límites establecidos por la legislación, por lo que no requieren ningún tipo de tratamiento. Ante la falta de suministro de gas natural, las fábricas utilizan eventualmente fuel-oil. Las fábricas que producen papeles tissue, utilizan además gas natural en los calentadores de aire de la capota del cilindro secador.

De las Empresas relevadas, dos no poseen tratamiento primario y más del 50% no posee tratamiento secundario de sus efluentes líquidos. Sin embargo, algunos establecimientos que aplican solamente un tratamiento primario logran que los parámetros de vertido estén dentro de los límites

establecidos por la legislación aplicable. Esta situación se da generalmente cuando el establecimiento vuelca sus efluentes líquidos a la red cloacal o a cursos de agua caudalosos y con límites de vertidos superiores. Por otra parte, no todas las plantas que poseen sistema de tratamiento secundario de efluentes cumplen los límites establecidos por la legislación.

En lo que respecta a los residuos sólidos, la mayoría de los establecimientos realizan la disposición en rellenos sanitarios o en predios habilitados por los Municipios al que pertenecen.

Existe una gran dispersión en lo que respecta al uso de agua por tonelada de papel producido. En el caso de la fabricación de papeles tipo onda, liner y/o cartones de distintos tipos, los valores van desde los 7 m³/t hasta 80 m³/t. En la fabricación de papeles tissue el rango de consumo, va desde los 18 m³/t hasta 56 m³/t.

Solo cuatro de las dieciocho empresas relevadas poseen sistema de gestión ambiental.

Un proyecto de mejora del desempeño ambiental de este sector industrial solamente tendrá éxitos si se cuenta por una parte con un fuerte compromiso por parte de las Empresas de mejorar y por otra parte con la ayuda de los Organismos del Estado que tengan incumbencia en estos temas para conseguir financiamiento para las obras necesarias. Es importante también tener en cuenta que toda mejora debe ser progresiva, según lo expresa la Ley 25.675, Ley General del Ambiente.

GESTIÓN AMBIENTAL APLICADA A LAS FÁBRICAS DE PAPEL RECICLADO

Un Sistema de Gestión Ambiental (SGA) es el conjunto de procesos y actividades implementado en una empresa con el objetivo de prevenir la contaminación del ambiente –derivada de sus actividades y productos– en consonancia con requerimientos económicos (Deutsche Gesellschaft für Qualität e.V. 2001).

Además de la protección del ambiente, la introducción de un SGA en una actividad productiva implica una serie de beneficios como: reducción de perturbaciones y costos, identificación de puntos débiles en el proceso, aseguramiento legal y motivación en el personal, generación de confianza en el público y en las autoridades ambientales, mejor acceso a los mercados de capital y a las contrataciones de seguros, imagen positiva en los clientes, ventajas frente a la competencia.

La familia de normas ISO 14000 cubre varios aspectos de la gestión ambiental. Las ISO 14001:2004 e ISO 14004:2004 se refieren a los sistemas de gestión ambiental. La primera fija los requerimientos y la segunda provee guías de trabajo (ISO, 2011).

Existen otras normas sobre el tema como el Reglamento (CE) N° 1221/2009 del Parlamento Europeo (European Commission, 2009).

Estas normas constituyen las bases para una certificación de sistemas a través de organizaciones habilitadas para este fin.

En líneas generales implementar un SGA implica definir, implementar y mantener una política ambiental –específica para cada caso– en un marco global de mejora continua, es decir de progreso en el desempeño ambiental.

El SGA debe estar integrado al sistema de gestión general de la empresa, en interacción con calidad y seguridad ocupacional. Las normas de calidad y gestión ambiental presentan similitudes en criterios básicos y medios para la aplicación, de modo que las estructuras organizativas de un sistema de calidad existente constituyen una base importante para la implementación de un SGA.

Las normas ISO 14000 requieren que la empresa se encuentre en condiciones de:

- definir una política ambiental (PA) propia,
- asegurar el compromiso de las autoridades de la empresa con la PA,
- identificar las posibles implicancias ambientales de sus procesos y productos,
- conocer adecuadamente el marco legal que le corresponde cumplir en cuestiones ambientales,

- elaborar un plan para asegurar un adecuado desempeño ambiental incluyendo prioridades, objetivos y metas,
- establecer los medios y recursos necesarios para cumplir con dicho plan,
- facilitar acciones de control interno y externo,
- demostrar capacidad de adaptación a los cambios,

De la terminología empleada en SGA cabe aclarar que:

- “Aspecto Ambiental” se refiere a un componente de las actividades, o productos, que puede interactuar con el medio. Se trata de una actividad, no de las emisiones que ella produce
- “Impacto Ambiental” es toda modificación en el ambiente derivada, parcial o totalmente, de las actividades o productos. Esta modificación puede resultar en perjuicio o beneficio del medio
- “Efecto ambiental” se refiere a las descargas contaminantes, es decir contaminación del ambiente antes de la generación de un impacto
- “Desempeño Ambiental” corresponde a los resultados cuantificables del SGA
- “Objetivo ambiental” es un propósito global cuantificado, en magnitud y plazo para lograrlo, relativo a la mejora en la interacción de la empresa con el ambiente
- “Meta ambiental” se refiere a un requisito, también cuantificado, necesario para alcanzar un objetivo ambiental

La Política Ambiental debe ser vista como la fuerza que impulsa la implementación y mejora del SGA. Es la base sobre la cual se definen objetivos y metas. Debe ser establecida en el nivel directivo superior de la empresa, estar documentada y disponible para la comunidad. Debe contener los compromisos de prevenir la contaminación, mantener una mejora continua en el desempeño ambiental y cumplir con las reglamentaciones ambientales vigentes.

Con respecto a prácticas de gestión se recomienda:

- fomentar la responsabilidad en todos los niveles del personal,

- colaborar con las autoridades ambientales en la prevención,
- brindar información a los clientes y a la comunidad en general sobre las posibles causas de impacto ambiental por producción y productos,
- promover la protección del ambiente entre los proveedores,

Y de especial interés en fabricación de papel reciclado:

- revisar adecuadamente los puntos de generación de descargas residuales, como también el uso de recursos, en cada una de las etapas del proceso productivo y las correspondientes repercusiones en el ambiente. En otras palabras, identificar todos los aspectos ambientales de la actividad,
- evaluar por anticipado repercusiones ambientales de modificaciones en los procesos de producción,
- adoptar medidas para prevenir o corregir emisiones potencialmente contaminantes teniendo en cuenta la adopción de “tecnologías limpias” disponibles,
- adoptar medidas para evitar descargas accidentales,

Para la identificación de aspectos y efectos ambientales es posible aplicar enfoques a partir de los procesos o de las descargas.

Con la finalidad de evaluar la significación de los efectos ambientales es conveniente tener en cuenta por un lado cuestiones de protección ambiental –es decir relevancia en cuanto a probabilidad, duración y severidad del efecto– y por otro el potencial de mejora teniendo en cuenta reglamentaciones, imagen, dificultades técnicas, costos.

En el análisis es necesario contemplar tanto las condiciones estándar de producción como la posibilidad de situaciones anormales.

En fabricación de papel reciclado es recomendable estudiar el tema a partir de un análisis exhaustivo del diagrama de flujo detallado y de balances de materiales. En particular se debe trabajar sobre consumos de agua y energía, en relación con el uso de los recursos, y sobre aguas residuales, residuos sólidos y generación de vapor, en relación con las descargas al ambiente.

Con respecto a las aguas residuales son aplicables los conceptos básicos mencionados en el punto “Efluentes líquidos”, en particular lo referente a métodos internos de control de la contaminación y tratamiento externo de los efluentes.

En generación de vapor, como ejemplo, los ajustes en la operación de calderas y la capacitación del personal redundan en ahorro de combustible y reducción de sustancias contaminantes en las emisiones a la atmósfera.

Con vistas a la reducción del consumo de energía es recomendable trabajar sobre las condiciones operativas en refinación y, especialmente, en el secado del papel.

Una vez identificados los aspectos ambientales significativos es necesario adjudicar indicadores ambientales a los correspondientes efectos, que permitan realizar evaluaciones de desempeño ambiental y encarar posibles mejoras. Ejemplos de indicadores ambientales en fabricación de papel son los consumos de agua fresca y energía, el caudal de aguas residuales, la concentración de sustancias contaminantes en los efluentes y la cantidad de residuos sólidos a disposición final.

Los objetivos y metas ambientales constituyen los medios principales para concretar la política ambiental. Una vez identificados los efectos ambientales es necesario una cuantificación de base o punto de partida que, junto a una definición de lo que se desea y es posible lograr, sirven como referencia para la planificación. Los objetivos deben ser concretos y las metas cuantificables.

Cabe aclarar que la norma ISO 14001 no fija estándares sino que requiere, además del cumplimiento de las reglamentaciones, establecer otros objetivos de protección ambiental en un marco de mejora continua.

Fijados los objetivos y metas ambientales se debe establecer un programa de gestión ambiental integrado al plan estratégico de la empresa. A través de este programa se describen acciones específicas para alcanzar las metas y objetivos que se proponen y se indican los plazos de ejecución, los recursos necesarios y las correspondientes responsabilidades. También se deben incluir previsiones de adecuación frente a posibles modificaciones en procesos o productos.

Para la implementación y operación del SGA es necesario asignar roles y responsabilidades sobre cuestiones ambientales en la estructura organizativa, cuidando de involucrar a todos los sectores de la empresa. En este sentido es de suma importancia desarrollar acciones de capacitación en todos los niveles y promover la toma de conciencia por el cuidado del ambiente incluyendo una actitud preventiva.

Con respecto a la verificación operativa del SGA se requiere:

- realizar evaluaciones de seguimiento como por ejemplo la caracterización periódica de corrientes residuales,
- investigar situaciones anómalas (“no conformidades”),
- desarrollar e implementar acciones correctivas de las no conformidades,
- realizar en forma periódica auditorías internas y externas del sistema,
- revisar en el más alto nivel de la empresa los avances con respecto a la planificación e identificar las adecuaciones necesarias (“Revisión por la Dirección”).

REFERENCIAS

- Aguilar S.** (2011). Estado ambiental de las fábricas recicladoras de papel en Argentina. Trabajo final de la Especialización en Seguridad, Higiene y Protección Ambiental, Facultad de Ciencias Fisicomatemáticas e Ingeniería, Pontificia Universidad Católica Argentina “Santa María de los Buenos Aires”. Aprobada en Junio 2011.
- Area, M.C.** (2008). La industria de pulpa y papel y el medio ambiente, “Capítulo 10 del libro Panorama de Celulosa y Papel en Ibero–América 2008”, M. C. Area, Ed., Red Ibero–Americana de Celulosa y Papel, CYTED, 398–447, Bs.As.
- (2010). Fabricación de papel reciclado y sostenibilidad, “Mari Papel & Corrugado”, 23 (1) 12–16.
- Area M.C., Martos M.S.** (2000). Estudio de Mercado: Producción de Pulpas para Papel en Argentina; “Informe elaborado para: Solutia Argentina”.

- Area M.C., Villalba L.L.** (1996). Metodología para el estudio de la capacidad de generación y recolección de papel de desperdicio urbano, “*Información Tecnológica*”, 7 (4): 157–164.
- Berglund C., Soderholm P., Nilsson M.** (2002). A note on inter–country differences in waste paper recovery and utilization. “*Resources, Conservation and Recycling*”, 34, 175–191.
- Bystrom S., Lonnstedt L.** (1997) Paper recycling: environmental and economic impact, “*Resources, Conservation and Recycling*”, 21, 109–127.
- Celso–foelkel.** [www.celso–foelkel.com.br/.../Arquivo%2016_%20Venica's%20paper%20Riarrec.pdf](http://www.celso-foelkel.com.br/.../Arquivo%2016_%20Venica's%20paper%20Riarrec.pdf).
- CEPI.** (2007). “Framework for the development of carbon footprints for paper and board products. Confederation of European Paper Industries”, Brussels.
- Deutsche Gesellschaft für Qualität e.V.** (2001). *Gestión Ambiental para la Pequeña y Mediana Empresa*, Curso de la Deutsche Gesellschaft für Qualität e.V, Versión para el Exterior. 1ra edición. Frankfurt: Deutsche Gesellschaft für Qualität e.V.
- Dobos I., Floriska A.** (2007). The resource conservation effect of recycling in a dynamic Leontief model. *Int. J. Production Economics* 108, 334–340.
- European Comission.** (2009) Reglamento (CE) N° 1221/2009 del Parlamento Europeo y del Consejo: Diario Oficial de la Unión Europea, 25 Noviembre 2009, <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2009:342:0001:0045:ES:PDF>. (Consulta: 30 noviembre 2011).
- Greenpeace** (2004). *Guías para un consumo responsable de productos forestales. El papel. España*, <http://www.greenpeace.org/raw/content/espana/reports/el-papel.pdf>.
- Hamm U., Schabel S.** (2007). Effluent–free papermaking: Industrial experiences and latest developments in the German paper industry. *Water Science and Technology*, p. 205–211, 55 (6).
- Hawrelak M., Bennett E., Metcalfe C.** (1999). The environmental fate of the primary degradation products of alkylphenol ethoxylate surfactants in recycled paper sludge. “*Chemosphere*”, 39 (5), 745–752.
- Holik H. (Ed.).** (2006). *Handbook of Paper and Board*. Wiley VCH, Germany.

- Integrated Pollution Prevention and Control. (IPPC).** Reference Documents on the Best Available Techniques, Large Combustion Plants, July 2006, http://ftp.jrc.es/eippcb/doc/lcp_bref_0706.pdf.
- (2001). Reference Document on Best Available Techniques in the Pulp and Paper Industry, <http://www.jrc.es/pub/english.cgi/0/733169>.
 - Reference Documents on the Best Available Techniques, General Principles of Monitoring, July 2003, http://ftp.jrc.es/eippcb/doc/mon_bref_0703.pdf.
 - (2006) Reference Document on Economics and Cross-Media Effects, <http://eippcb.jrc.es/reference>.
 - Reference Documents on the Best Available Techniques, Emissions from Storage, July 2006, http://ftp.jrc.es/eippcb/doc/esb_bref_0706.pdf.
 - Reference Documents on the Best Available Techniques, Waste Incineration, August 2006, http://ftp.jrc.es/eippcb/doc/wi_bref_0806.pdf.
- ISO (International Organization for Standardization).** (2011). ISO 14000 essentials, http://www.iso.org/iso/iso_14000_essentials (Consulta: 30 noviembre 2011).
- Kima S., Kim H-J, Park J.Ch.** (2009). Application of recycled paper sludge and biomass materials in manufacture of green composite ballet, “Resources, conservation and recycling” 53, 674–679.
- Lark N., Xia Y., Qin Ch.-G., Gong C.S., Tsao G.T.** (1997). Production of ethanol from recycled paper sludge using cellulase and yeast, “*Kluveromyces marxianus*,” “Biomass and Bioenergy” 12 (2) 135–143.
- Mac Guire F.** (1997). Paper Recycling: Exposing the Myths, Published by Friends of the Earth Ltd, http://www.foe.co.uk/resource/briefings/paper_recycling.html.
- Marques S., Alves L., Roseiro J.C., Girio F.M.** (2008). Conversion of recycled paper sludge to ethanol by SHF and SSF using “*Pichia stipitis*”. “Biomass and Bioenergy” 32, 400–406.
- Marques S., Santos J.A.L., Girio F.M., Carlos Roseiro J.** (2008). Lactic acid production from recycled paper sludge by simultaneous saccharification and fermentation, “Biochemical Engineering Journal” 41, 210–216.
- Mastrantonio G. et al.** Resultados aun no publicados.

- Meeting Report** (2007). Technical Working Group (Twg) On the Review of the Best Available Techniques (BAT) for the Pulp and Paper Industry, Kick-Off Meeting, European IPPC Bureau 13–15 November 2006. Sevilla, 31 January. ftp://ftp.jrc.es/pub/eippcb/doc/pp_kom_01-2007.pdf.
- Merrild H., Damgaard A., Christensen T.** (2008). Life cycle assessment of waste paper management: The importance of technology data and system boundaries in assessing recycling and incineration, “Resources, Conservation and Recycling”, 52, 1391–1398.
- Miner R.** (2010). Impact of the global forest industry on atmospheric greenhouse gases “FAO Forestry Paper 159”. Food and Agriculture Organization of the United Nations. Rome.
- Mutjé P. Pèlach, M.A., Barberà L.** (2008). Estado actual del reciclado de papel y cartón en la industria papelera. “Capítulo V del libro Panorama de Celulosa y Papel en Ibero-América 2008”, Red Ibero-Americana de Celulosa y Papel. CYTED, Bs.As., 203–234.
- Naciones Unidas.** Día Mundial del Agua 2007: “Afrontar la escasez de agua” <http://www.un.org/spanish/waterforlifedecade>.
- Negro C.** (2007). El agua en la fabricación de papel. Seminario Iberoamericano: Parte húmeda de la máquina de papel, Red Iberoamericana de Celulosa y Papel (RIADICYP), Girona y Terrassa, España, 28 al 30 de Mayo de 2007. www.riadicyp.org.ar.
- Ochoa de Alda J.A.G.** 2008. Feasibility of recycling pulp and paper mill sludge in the paper and board industries, “Resources, Conservation and Recycling” 52, 965–972.
- Pati R.K., Vrat P., Kumar P.** (2006). Economic analysis of paper recycling vis-à-vis wood as raw material, “Int. J. Production Economics” 103, 489–508.
- Pelegrini M., Gohr Pinheiro I., Valle J.A.B.,** (2010). Plates made with solid waste from the recycled paper industry, “Waste Management” 30, 268–273.
- Pickina J.G., Yuenb S.T.S., Hennings H.** (2002). Waste management options to reduce greenhouse gas emissions from paper in Australia. “Atmospheric Environment”, 36, 741–752.

- Salhofer S., Schneider F., Obersteiner G.** 2007. The ecological relevance of transport in waste disposal systems in Western Europe, "Waste Management", 27, S47–S57.
- Schenk N.J., Moll H.C., Potting J.** (2004). The Nonlinear Relationship between Paper Recycling and Primary Pulp Requirements. *Journal of Industrial Ecology*. 8:(3) 141–161.
- Shen J., Agblevor F.A.** (2008). Optimization of enzyme loading and hydrolytic time in the hydrolysis of mixtures of cotton gin waste and recycled paper sludge for the maximum profit rate, "Biochemical Engineering Journal," 41, 241–250.
- Sohara J.A., Young T.D.** (1998). Recycling of Mineral Fillers from the Residue of a Paper Deinking Plant, U.S. Patent 5759258. <http://www.patentstorm.us/patents/5759258/description.html>.
- Sutcu M., Akkurt S.** (2010). Utilization of recycled paper processing residues and clay of different sources for the production of porous anorthite ceramics, *Journal of the European Ceramic Society* 30, 1785–1793.
- The IPPC Directive.** (1996). Summary of Directive 96/61/EC concerning integrated pollution prevention and control (the IPPC Directive), <http://ec.europa.eu/environment/air/pollutants/stationary/ippc/index.htm>.
- Urra J.** Medidas internas para la reducción del consumo de agua en la fabricación de papel. Seminario Iberoamericano: Parte húmeda de la máquina de papel, Red Iberoamericana de Celulosa y Papel (RIADICYP), Girona y Terrassa, España, 28 al 30 de Mayo de 2007. www.riadicyp.org.ar.
- Venica A.D., Rébora E.R.** (2009). Cerramiento de Sistema de Agua. Utilización de Herramientas de Simulación. Simposio Internacional de Reciclado. Sao Paulo, Octubre.

“La industria del reciclado celulósico tiene actualmente una vigencia que, se estima, se acentuará en los próximos años. La inversión y los recursos necesarios para producir papel a partir de material recuperado son sensiblemente menores a los necesarios cuando se recurre a los recursos vegetales. Por otra parte, sus emisiones ambientales son similares a la correspondiente a la fabricación de papel en base a fibra virgen”.

“En este libro se analizan tendencias mundiales del reciclado celulósico, demandas de energía y emisiones ambientales en comparación a la industria basada en fibra virgen. Se discute el detrimento de calidad de la fibra usada. Se describen las operaciones básicas de repulrado, depuración y destintado. Se analiza la química de la máquina papelera. Se analizan las aplicaciones actuales y potenciales de la biotecnología en los procesos de reciclado. Se discuten aspectos del control de calidad de los papeles que incluyen fibra reciclada haciendo referencia a la problemática del papel reciclado en contacto con alimentos. Se analizan finalmente aspectos de la gestión ambiental del reciclado celulósico”.