



INGEDE Metodo 11

Luglio 2012

Valutazione della riciclabilità dei prodotti stampati- Test di disinchiostrazione.

Il presente documento è stato originariamente sviluppato e proposto da INGEDE, dai suoi membri e dai suoi partner di ricerca. Nel contesto del progetto EcoPaperLoop, il Metodo INGEDE 11 è stato tradotto in diverse lingue. In caso di qualsiasi discrepanza nella traduzione, l'unica versione valida è quella in lingua inglese.

Introduzione

Una buona riciclabilità dei prodotti stampati è cruciale per la sostenibilità della filiera della carta grafica. Un aspetto importante del lavoro di INGEDE consiste nella tutela e nel miglioramento della riciclabilità.

Una delle misure consiste nel fornire gli strumenti per determinare la riciclabilità dei prodotti secondo due aspetti:

- Disinchiostrabilità
- Rimovibilità di applicazioni di adesivi.

A questo scopo è stato sviluppato un insieme di metodi per simulare a scala di laboratorio le condizioni operative dei passaggi più rilevanti di un tipico impianto industriale di disinchiostrazione. Questo permette di stimare il potenziale impatto di un prodotto stampato in un impianto di disinchiostrazione. Gli impianti di disinchiostrazione che producono paste cellulosiche disinchiostrate per giornali, pubblicazioni e altri prodotti grafici utilizzano prevalentemente carta di riciclo con un contenuto significativo di pasta meccanica. Queste tipologie di carte sono normalmente disinchiostrate in ambiente alcalino. Questo concetto è definito come “normali condizioni operative”. I prodotti in carta stampata recuperati mediante raccolta domestica insieme a giornali e riviste sono trattati in queste condizioni operative. Il presente metodo è stato sviluppato per la determinazione della disinchiostrabilità di singoli prodotti stampati.

1 Scope

Questo metodo INGEDE descrive una procedura per valutare la disinchiostrabilità di prodotti stampati mediante flottazione in condizioni alcaline. Il metodo può essere impiegato per qualsiasi tipo di prodotto in carta stampata.

2 Termini e definizioni

Pasta disinchiostrata (DP):

- Pasta ottenuta dalla disinchiostrazione di un prodotto stampato in accordo al presente metodo.

Pasta non-disinchiostrata (UP):

- Pasta ottenuta dalla disintegrazione meccanica del prodotto stampato con l'aggiunta dei reattivi chimici, prima della flottazione.

3 Principio

La flottazione è la tecnologia più comunemente impiegata per la rimozione dell'inchiostro nel processo di riciclo. Questo metodo INGEDE definisce i passaggi principali del processo su scala di laboratorio: spapolamento e flottazione. Allo scopo di simulare l'età media della carta recuperata dalla raccolta domestica, è previsto nella procedura un processo di invecchiamento accelerato. Particolare attenzione è stata posta nel definire una procedura che non richiedesse di valutare l'effetto della carta non stampata. L'insieme della procedura di laboratorio è illustrata in figura 3.

La disinchiosttrabilità è misurata mediante tre parametri riferiti alla qualità della pasta ottenuta e due parametri riferiti al processo.

Parametri di qualità:

- Luminosità
- Variazione di colore
- Punti di sporco (in due diverse categorie di grandezza).

Parametri di processo:

- Eliminazione dell'inchiostro
- Scurimento del filtrato

4 Strumenti e accessori

4.1 Strumenti

- Stufa senza ventilazione o con ventilazione forzata o con turbolenza in accordo alla norma ISO 287.
- Bilancia analitica fino a 1 000 g con accuratezza di almeno 0,001 g
- Bilancia analitica fino a to 3 000 g con accuratezza di almeno 0,1 g
- Hobart pulper N 50, disponibile da Hobart GmbH. Utilizzare il modello con agitatore e coperchio, come mostrato nelle figure seguenti. In aggiunta è possibile installare un contatore di giri che ferma automaticamente lo strumento.

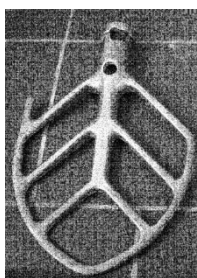


Figure 1: Agitatore per Hobart pulper



Figure 2: Coperchio per Hobart pulper

- Bagno ad acqua con il controllo della temperatura
- Piastra riscaldante con agitatore magnetico
- Cella di flottazione da laboratorio (riferimenti: cella PTS, Voith Delta 25™)
- Spatola di plastica (nel caso di cella PTS)
- Bicchieri da laboratorio
- Muffola che possa essere calibrata per una temperatura di incenerimento di 525 °C
- pHmetro con precisione di 0,1 punti.

Nel caso si usino strumenti diversi, devono essere menzionati nel rapporto di prova.

4.2 Reattivi chimici

- Idrossido di sodio (NaOH), per analisi, CAS # 1310-73-2
- Silicato di sodio 1,3–1,4 g/cm³ (38–40 °Bé)
- Perossido di idrogeno (H₂O₂), e.g. 35 %
- Acido oleico (C₁₈H₃₄O₂), extra puro, CAS # 112-80-1, es. Merck Articolo No. 1.00471
- Cloruro di calcio diidrato (CaCl₂ · 2 H₂O), CAS # 10035-04-8

5 Procedura

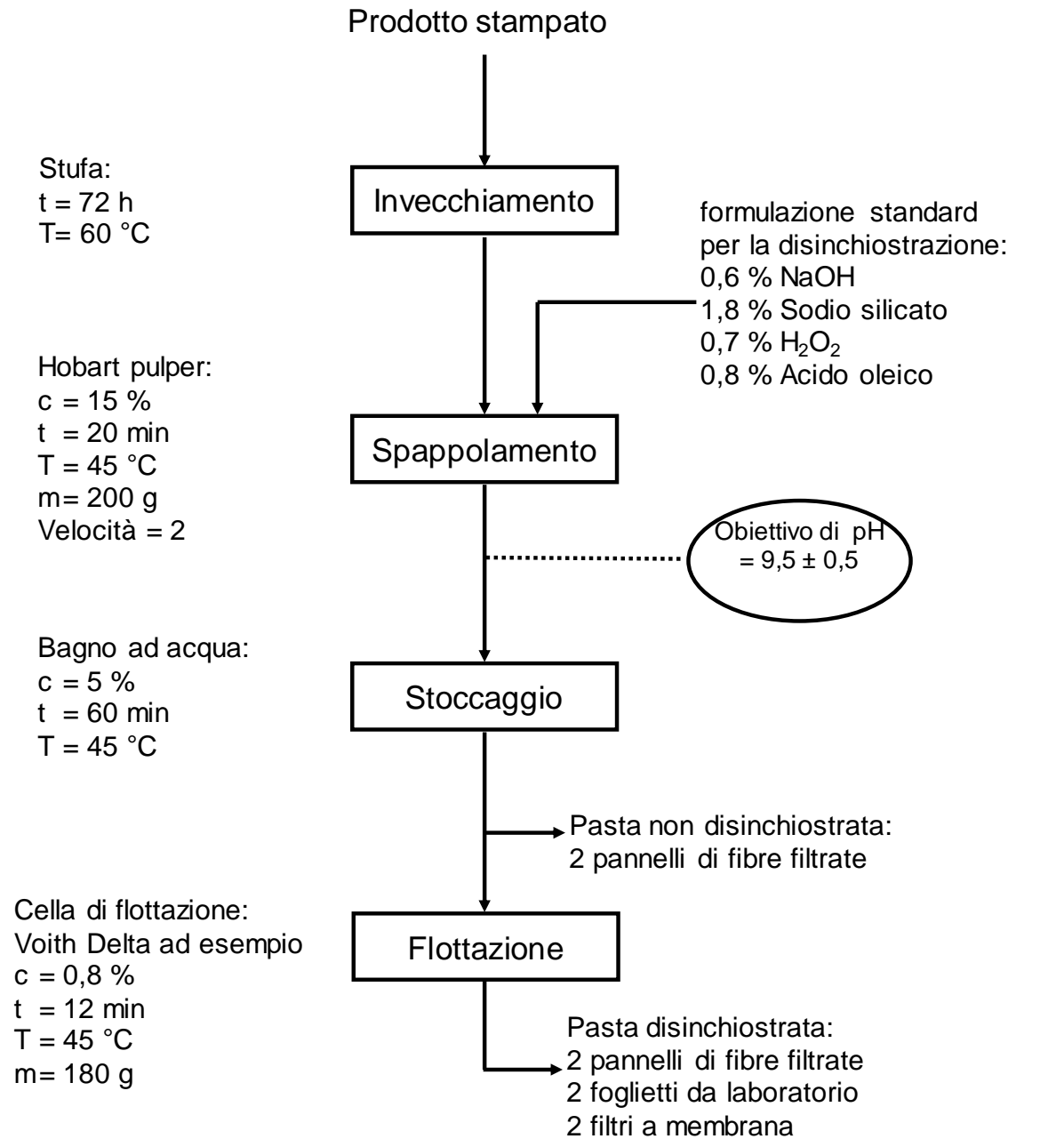


Figure 3: Procedura per determinare la disinchiostabilità con formulazione standard

5.1 Campionamento

I prodotti stampati usati nella prova non devono essere suddivisi. La quantità minima necessaria per ogni prodotto corrisponde a 250 g al secco in stufa.

5.2 Identificazione

Ogni prodotto stampato è identificato sulla base del titolo, editore, data di pubblicazione, categoria di prodotto, metodo di stampa e tipo di carta, se disponibile. Determinare il contenuto di ceneri del campione.

Pesare l'intero prodotto stampato. Dopo averlo pesato, rimuovere eventuali inserti e componenti non cartacei del prodotto per determinare il loro rapporto rispetto alla massa totale del prodotto.

5.3 Separazione delle applicazioni di adesivi

Per permettere la misura in modo indipendente delle potenziali particelle adesive generate dal prodotto stampato, occorre separare tutte le parti adesive evidenti dalla carta, segnare indicando il loro uso e conservarle separatamente. Le colle del dorso delle riviste o dei cataloghi devono essere separate secondo le indicazioni del Metodo INGEDE 12.

5.4 Invecchiamento accelerato

Porre i campioni in una stufa riscaldata per l'invecchiamento accelerato a 60 ± 3 °C per 72 ore.

L'invecchiamento accelerato dei campioni è necessario perché il tempo di stoccaggio della carta per il riciclo può influenzare la disinchiostabilità. Le condizioni impiegate corrispondono a 3-6 mesi d'invecchiamento naturale.

5.5 Preparazione dei campioni

I campioni invecchiati sono strappati manualmente in pezzi di circa 2x2 cm² e acclimatati a umidità costante. Una parte dei campioni acclimatati è impiegata per misurare il contenuto d'umidità secondo la norma ISO 287 con un campione di circa 50 g minimo. Basandosi sui risultati ottenuti, calcolare il peso appropriato dei campioni, corrispondente al peso al secco in stufa prescritto.

5.6 Peso dei campioni

Dopo omogeneizzazione manuale dei campioni pesare 200 g al secco in stufa.

5.7 Preparazione dell'acqua di diluizione

Durante il trattamento in laboratorio dei prodotti stampati (**Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** a 5.13), usare solo acqua che è stata trattata per ottenere la durezza prescritta.

Per ottenere la durezza prescritta, aggiungere cloruro di calcio diidrato ($\text{CaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) in acqua deionizzata fino alla concentrazione di ioni di calcio pari a 3,21 mmol/l, equivalenti a 472 mg/l. Questo equivale a 128 mg Ca^{2+} /l.

Se si utilizza acqua di rete, deve essere menzionato nel rapporto di prova indicandone la durezza.

Durante la preparazione del campione si dovrebbe mantenere una temperatura costante di 45 °C. L'acqua di diluizione deve quindi essere tenuta in un bagno termostatico a temperatura controllata. E' anche possibile riscaldare una parte dell'acqua di diluizione a temperature considerevolmente superiore e successivamente aggiungere acqua fredda sino a raggiungere la temperatura desiderata. Non è invece consigliabile riscaldare separatamente le soluzioni madre (acqua di diluizione, soluzione dei reattivi, soluzione di acqua ossigenata).

5.8 Preparazione e dosaggio dei reattivi chimici

La formulazione standard è la seguente:

Tabella 1: formulazione standard per la disinchiostrazione

Reattivo chimico	Dosaggio (relativo al peso secco della carta)
Idrossido di sodio	0,6 % (100 %)*
Silicato di sodio	1,8 % (1,3–1,4 g/cm ³)*
Perossido di idrogeno	0,7 % (100 %)
Acido oleico	0,8 % (extra puro)

* solo nel caso in cui il pH fosse troppo basso o troppo alto dopo spappolamento oppure troppo basso prima della flottazione il dosaggio dell' idrossido di sodio e del silicato di sodio deve essere aggiustato. (vedi 5.10).

Assicurarsi che i reattivi chimici siano dosati con tolleranze non superiori a ± 1 %.

E' utile preparare 2 l di soluzione madre di reattivi che è sufficiente per 5 test. Sciogliere 6 g di idrossido di sodio in acqua deionizzata. Scaldare lentamente fino a circa 60 °C e poi aggiungere 8 g di acido oleico. Agitare fino a quando la soluzione è trasparente, quindi aggiungere 18 g di silicato di sodio e portare a volume di 2 litri con acqua deionizzata. La formazione di sapone riduce l'alcalinità. 0,114 % di idrossido di sodio è necessario per neutralizzare l'acido oleico.

In aggiunta, preparare 100 ml di soluzione di perossido d'idrogeno per ogni prova impiegando acqua deionizzata fredda.

5.9 Spappolamento

Riempire il pulper Hobart con la quantità prescritta di campione (200 g al secco). Misurare 400 ml della soluzione di reattivi chimici e portarla a un volume totale di 1233 ml con acqua di diluizione opportunamente riscaldata. Aggiungere questa soluzione nel contenitore del pulper

Hobart e far partire lo strumento per alcuni secondi. Quindi fermarlo e pulire le pareti da ogni residuo di carta reintroducendolo nella sospensione. Ripetere questa operazione quante volte necessario.

Dopo la prima fermata, aggiungere la soluzione di perossido d'idrogeno (100 ml). La consistenza dell'impasto è ora del 15 %. Immediatamente dopo, spappolare l'impasto per 20 min a circa 45 °C, utilizzando la velocità 2 del rotore.

Per mantenere la temperatura costante ed evitare perdite a causa degli schizzi, coprire il contenitore del pulper durante lo spappolamento, ad esempio con un coperchio di plastica adatto della dimensione corretta (vedi Figure 2).

5.10 Misura del pH dopo spappolamento

Alla fine dello spappolamento, misurare il pH. Per una misura precisa del pH è necessario ottenere una piccola quantità di filtrato schiacciando una quantità sufficiente d'impasto spappolato.

Il valore di pH che si vuole ottenere è 9,5.

Usando la formulazione standard di reattivi descritta nel capitolo 5.8 l'intervallo di pH consentito è $9,5 \pm 0,5$. Se il pH è fuori da questo intervallo, il campione deve essere scartato e la prova ripetuta aggiustando il dosaggio dei reattivi chimici. Nel caso di pH troppo bassi la dose di idrossido di sodio deve essere aumentata mentre nel caso di pH troppo alti sia l'idrossido di sodio che il sodio silicato devono essere ridotti della stessa percentuale. Il dosaggio minimo di idrossido di sodio è di 0,2 %.

Quando si utilizza una formulazione di reattivi non standard, dopo che si è dimostrato che la formulazione standard non era nell'intervallo di pH corretto, il valore accettato di pH è $9,5 \pm 0,2$.

La figura 4 descrive la procedura quando di inizia il test con la formulazione di reattivi standard o non standard.

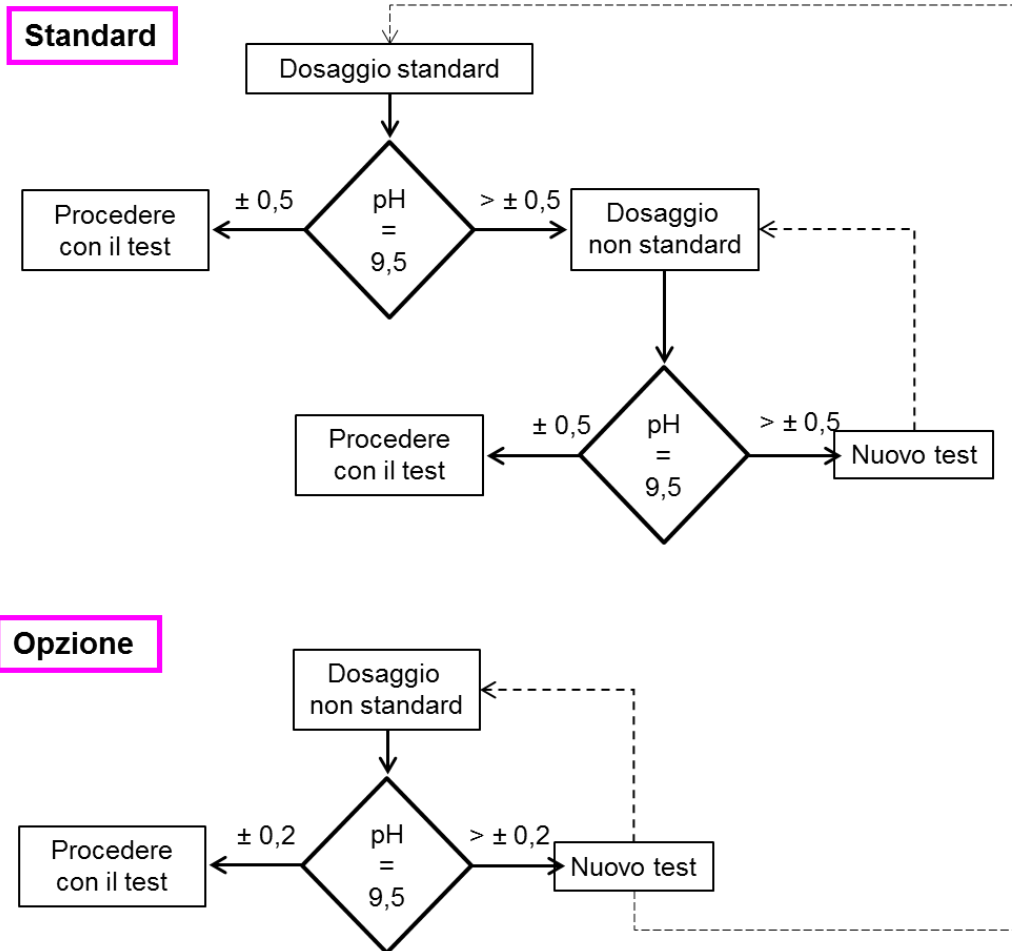


Figura 4: tolleranza dei valori di pH

ALLEGATO A descrive un metodo per valutare preventivamente il pH atteso dopo lo stoccaggio con una piccola quantità di campione. Questo pre-test indica se è possibile aspettarsi un valore troppo alto o troppo basso di pH. Questo principio è applicabile anche per altri reattivi, tuttavia non sostituisce lo spapolamento originale con 200 g di pasta secca. La tolleranza di pH richiesta deve essere rispettata indipendentemente dal risultato del pre-test.

5.11 Stoccaggio

La quantità di pasta necessaria per i trattamenti successivi dipende dalle quantità necessarie per la produzione dei foglietti e dei pannelli di fibre filtrate (vedi **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**). Le quantità minime necessarie sono di 12 g al secco di pasta non disinchiostrata (UP) e di 15 g di pasta disinchiostrata (DP). Le perdite di materiale di partenza variano in funzione della tipologia di prodotto stampato e possono raggiungere il 50 % durante il processo di flottazione.

Stoccare la quantità di pasta necessaria nei successive trattamenti per 60 min in un bagno termostatico a 45 °C e 5 % di consistenza. L'acqua di diluizione deve essere portata a 45 °C e al corretto valore di durezza.

Misurare il pH prima e dopo lo stoccaggio. Il pH può essere misurato con ragionevole accuratezza nell'impasto alla consistenza di stoccaggio. Tuttavia, si raccomanda di misurare il pH prima e dopo stoccaggio utilizzando il filtrato privo di fibre per aumentare l'accuratezza della misura. Questo filtrato può essere ottenuto premendo un piccolo colino sulla superficie dell'impasto. L'elettrodo per la misura del pH può essere introdotto nel filtrato che si forma all'interno del colino.

5.12 Diluizione

Dopo lo stoccaggio il campione deve essere diluito con acqua calda a 45 °C per terminare ogni reazione chimica prima di continuare il trattamento. Usare acqua di rete per il campione UP. Per il campione che deve essere disinchiosttrato usare l'acqua riscaldata a 45 °C con la durezza prescritta. La consistenza dopo diluizione dovrebbe essere intorno all' 1 %, simile alla consistenza richiesta per la flottazione.

Misurare il pH. Alla consistenza utilizzata nella flottazione dovrebbe essere uguale o superiore a 7,5, a condizione che l'intervallo definito di pH dopo lo spappolamento sia stato raggiunto. Se il pH all'inizio della flottazione è inferiore a 7,5, scartare il campione e ripetere la prova con un dosaggio più elevato di idrossido di sodio.

Iniziare la flottazione prima di preparare i provini di pasta non disinchiosttrata UP.

5.13 Flottazione

Riscaldare la cella con acqua calda se la cella ha parti in metallo piuttosto grandi. Dopo alcuni minuti svuotare l'acqua calda e riempirla con un po' di acqua di diluizione a 45°C per evitare che l'impasto concentrato si posizioni negli angoli morti della cella. Aggiungere il campione diluito nella cella di flottazione. Riempire con acqua di diluizione e procedere come previsto dalle istruzioni della cella di flottazione. L'inizio della flottazione è considerato da quando si inizia a fornire aria alla cella. Il tempo di processo è stabilito nelle istruzioni seguenti in funzione del tipo di cella di flottazione. Per celle di flottazione diverse da quelle descritte, il processo dovrebbe continuare fino a raggiungere lo stato di iperflottazione.

5.13.1 Cella di flottazione PTS

Utilizzare i seguenti parametri per la flottazione: aria 60l/h, velocità di agitazione nella sospensione 1200 min⁻¹, durata della flottazione 10 min, temperatura della sospensione circa 45 °C, consistenza circa 0.8 % all'inizio con circa 12 g di pasta al secco in stufa.

Durante l'intera durata della flottazione, usare un raschietto in plastica per rimuovere la schiuma senza possibilmente rimuovere l'impasto. Raccogliere lo scarto schiumoso separato dall'impasto in un contenitore. Aggiungere continuamente acqua di diluizione per compensare le perdite, mantenendo costantemente il livello al bordo di straripamento per l'intera durata del processo.

Dopo 10 min di flottazione spegnere l'aria e l'agitazione. Utilizzare l'acqua di diluizione per raccogliere nel contenitore tutta la schiuma residua sul bordo di straripamento e rimuovere l'acqua dalla schiuma.

Determinare la quantità di scarto al secco in stufa in accordo alla norma ISO 4119 e usare questa quantità per determinare la resa di flottazione.

5.13.2 Voith Delta 25TM

Regolare l'alimentazione dell'aria a circa 7 l/min. Usare il foglio di calibrazione del fornitore per trovare il punto corrispondente sulla scala. Gli altri parametri sono: tempo di flottazione 12 min, temperatura della sospensione 45 °C, consistenza circa 0,8 % all'inizio con 180 g di pasta al secco in stufa.

Durante la flottazione aggiungere la quantità necessaria di acqua calda diverse volte per mantenere il livello della sospensione areata nella cella. Nel caso di tendenza alla formazione di poca schiuma, aumentare il livello per garantire lo straripamento della schiuma.

Al termine del tempo di flottazione spegnere l'alimentazione dell'aria. Utilizzare l'acqua di diluizione per raccogliere nel contenitore tutta la schiuma residua sul bordo di straripamento e rimuovere l'acqua dalla schiuma.

Determinare la quantità di scarto al secco in stufa in accordo alla norma ISO 4119 e usare questa quantità per determinare la resa di flottazione.

5.13.3 Altre celle di flottazione

Utilizzare parametri di flottazione e condizioni simili alle condizioni standard utilizzate per la disinchiostrazione in laboratorio.

La flottazione dovrebbe proseguire fino a quando si raggiunge lo stato di iperflottazione. Regolare i parametri facendo in modo di ottenere la massima luminosità e rimozione d'inchiostro.

5.14 Preparazione dei provini

Nel caso della pasta non disinchiostata sono necessari 2 pannelli di fibre e due foglietti di laboratorio per la valutazione delle proprietà ottiche. Inoltre, per valutare la qualità del filtrato, 2 provini di filtri a membrana sono preparati utilizzando il filtrato ottenuto nella preparazione dei pannelli di fibre della pasta disinchiostata. Questi provini sono preparati in accordo con il Metodo Ingede 1.

5.15 Analisi

Dopo condizionamento all'aria dei pannelli di fibre, foglietti e filtri a membrane, le seguenti proprietà ottiche sono determinate in accordo con il Metodo INGEDE 2.

- Luminosità Y dell'impasto disinchiostato
- Coefficienti di colore L*, a*, b* dell'impasto disinchiostato
- Eliminazione dell'inchiostro IE₇₀₀ oppure IE_{ERIC}
- Scurimento del filtrato ΔY dell'impasto disinchiostato
- Area delle particelle di sporco A dell'impasto disinchiostato

Misurare la consistenza dell'impasto per mantenere le condizioni richieste, es. Stoccaggio e flottazione. Usare i pannelli di fibre preparati per misurare la consistenza dell'impasto, per determinare il contenuto di ceneri della pasta non disinchiostata e disinchiostata in accordo alla norma ISO 1762.

Allo scopo di determinare i valori della resa (resa totale e resa in fibre) assicurarsi di misurare sia il materiale di partenza sia lo scarto separato. Utilizzare la corretta quantità d'impasto al secco per il processo di flottazione.

La resa di flottazione è calcolata come segue:

Resa (Resa totale):

$$\text{Resa} = \frac{(c_{UP} \cdot m_{UP}) - (c_{froth} \cdot m_{froth})}{(c_{UP} \cdot m_{UP})}$$

Dove:

c_{UP} in g/kg	consistenza dell'impasto non disinchiostato
m_{UP} in kg	peso dell'impasto introdotto, impasto non disinchiostato
c_{froth} in g/kg	consistenza dello scarto (schiuma) separato
m_{froth} in kg	peso dello scarto separato

Resa in fibra:

$$\text{Resa in fibra} = \text{Resa} \frac{(1 - Ash_{DP})}{(1 - Ash_{UP})}$$

dove:

Ash _{DP}	Contenuto di ceneri dell'impasto disinchiostato in decimali
Ash _{UP}	Contenuto di ceneri dell'impasto non disinchiostato in decimali (es. 0.03)

6 Rapporto di prova

Il rapporto di prova dovrebbe contenere le seguenti informazioni:

- Identificazione del prodotto stampato, nome, editore, data di pubblicazione, categoria di prodotto, processo di stampa e qualità di carta, contenuto di ceneri.
- Proporzione in peso dei supplementi e materiali non cartacei in %.
- Numero e tipo di applicazioni adesive.
- pH dopo spappolamento, prima e dopo stoccaggio e prima della flottazione.
- Dosaggio dei reattivi chimici impiegati nello spappolamento.
- Contenuto in ceneri dell'impasto non disinchiostato e disinchiostato.
- Resa di flottazione in %.
- Resa in fibra in %.
- Peso dello scarto, schiuma m_{froth} .
- Consistenza dello scarto, schiuma c_{froth} .
- Luminosità Y dell'impasto disinchiostato.
- L^* , a^* e b^* dell'impasto disinchiostato.
Eliminazione dell'inchiostro IE_{700} in %, $R_{\infty,UP}$, $R_{\infty,DP}$ a 700 nm.
- In alternativa a IE_{700} , l'eliminazione d'inchiostro può essere determinato usando i valori ERIC (IE_{ERIC})
- Scurimento del filtrato ΔY del campione filtrato di pasta disinchiostata.
- Area delle particelle di sporco dell'impasto disinchiostato in mm^2/m^2 in due categorie con l'area delle particelle $> 50 \mu m$ e l'area delle particelle $> 250 \mu m$.

Variazioni dalle condizioni previste da questo metodo (es. Modello di pulper, modello di cella di flottazione, condizioni di flottazione).

Ogni ulteriore caratteristica delle proprietà ottiche degli impasti disinchiostati e non disinchiostati e della qualità dei rispettivi filtrati può essere descritta nel rapporto di prova.

7 Riferimenti

7.1 Metodi e Norme Standard citati

- INGEDE Method 1 – Test sheet preparation of pulps and filtrates from deinking processes
- INGEDE Method 2 – Measurement of optical characteristics of pulps and filtrates from deinking processes
- INGEDE Method 12 – Assessment of the recyclability of printed paper products – Testing of the fragmentation behaviour of adhesive applications

- ISO 287 – Paper and board - Determination of moisture content of a lot – Oven-drying method
- ISO 1762 – Paper, board and pulps – Determination of residue (ash) on ignition at 525 °C
- ISO 4119 – Pulps – Determination of stock concentration
- ISO 5263-1 – Pulps – Laboratory wet disintegration
- ISO 5269-2 – Pulp – Preparation of laboratory sheets for physical testing. Part 2: Rapid-Köthen method

7.2 Bibliografia e altri documenti correlati

- European Recovered Paper Council, Assessment of Print Product Recyclability – Deinkability Score – User's Manual, March 2009, www.paperforrecycling.eu/

7.3 Fonti

Questo metodo è stato pubblicato per la prima volta nel 2001. Una revisione sostanziale è stata effettuata nel 2007 a seguito del progetto INGEDE Project 85 02 CTP/PMV/PTS – European Deinkability Method. Nel 2009 sono stati introdotti i criteri relativi alla misura del pH dopo lo spappolamento e prima della flottazione. Dopo ulteriore esperienza, le procedure legate ai criteri del pH sono state aggiunte alla presente versione del metodo.

Contatto:

INGEDE e.V. (International Association of the Deinking Industry)

Office

Gerokstr. 40

74321 Bietigheim-Bissingen, Germany

Tel. +49 7142 7742-81

Fax +49 7142 7742-80

E-Mail office@ingede.org

Allegato A:

Determinazione del pH di una piccola quantità di campione

Nel caso che la quantità di campione non permetta la ripetizione dello spappolamento, è possibile valutare una piccola quantità di campione prima dello spappolamento. Utilizzare 20 g di campione al secco in stufa, metterli in 40 ml della formulazione di reattivi chimici standard e portare a 123 ml con acqua di diluizione preriscaldata. Spapolare il campione con un miscelatore a immersione (es. Miscelatore elettrico da laboratorio), fermare dopo pochi secondi e aggiungere la soluzione di perossido d'idrogeno. Continuare a miscelare il campione fino a che risulta spappolato. Stoccare per 20 min a 45 °C e determinare il pH.