

V CONGRESO IBEROAMERICANO DE INVESTIGACION EN CELULOSA Y PAPEL 2008  
CIADICYP Octubre 2008, Guadalajara, Jalisco, México  
Departamento de Madera, Celulosa y Papel, Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías  
Universidad de Guadalajara  
Km. 15.5 Carretera Guadalajara-Nogales, C.P. (45200), Zapopan, Jalisco, México  
Tel: (52)33 -3682-0110, Ext.118, e-mail: ciadicyp@red.cucei.udg.mx

## **EFFECTOS DE LOS RADICALES LIBRES SOBRE PULPAS RECICLADAS KRAFT NO BLANQUEADAS**

### **EFFECTS OF THE FREE RADICALS ON UNBLEACHED RECYCLED KRAFT PULPS**

**Mocchiutti, Paulina; Galván, María V.; Zanuttini, Miguel A.**

Instituto de Tecnología Celulósica, Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral, Santiago del Estero 2654 S3000AOJ, Santa Fe, Argentina, Tel/Fax: +54-342-4520019, paulinam@fiq.unl.edu.ar

#### **RESUMEN**

Se estudiaron los efectos del reactivo de Fenton sobre una pulpa reciclada de papel kraft-liner en presencia y en ausencia de un contaminante modelo, el ácido p-hidroxibenzoico, y además sobre una pulpa reciclada industrial de cartón corrugado. El sistema Fenton mostró claros efectos sobre las propiedades químicas y papeleras. Sobre la pulpa de kraft-liner se encontró una reducción del número kappa y un aumento en el coeficiente de absorción de luz indicando que la lignina fue modificada. El aumento en el contenido de grupos ácidos totales sugiere una oxidación de la lignina o los carbohidratos. Una leve pérdida de rendimiento puede ser asociada a pérdidas en hemicelulosas. La drenabilidad fue mejorada por el tratamiento Fenton con leve aumento del SCT y un claro aumento en la resistencia en húmedo. El CMT no fue afectado aunque si se redujo la resistencia a la tracción. Por otro lado, se encontró que el contaminante modelo fue degradado por los radicales libres y actuó de secuestrante de éstos reduciendo el efecto sobre las propiedades de la pulpa. La aplicación del sistema Fenton sobre la pulpa reciclada de cartón corrugado mostró un favorable aumento en drenabilidad sin efecto sobre las resistencias mecánicas. Estos resultados son asignables principalmente a reacciones sobre finos y coloidales.

#### **PALABRAS CLAVES**

Fenton, radicales libres, oxidación, pulpas no blanqueadas, ácido p-hidroxibenzoico.

#### **ABSTRACT**

The effects of the Fenton reagent on a recycled pulp from kraft-liner paper in the presence or not of a contaminant, the p-hydroxybenzoic acid, and also on an industrial recycled pulp from corrugating container were studied. The Fenton system clearly showed effects on the chemical and the papermaking properties. On the pulp from kraft-liner it was found a kappa number reduction and an increase in the specific light absorption coefficient indicating a lignin modification. An increase in the amount of total acid groups suggests a lignin or carbohydrates oxidations. A slight yield loss can be ascribed mainly to hemicelluloses losses. The pulp freeness was significantly improved by the Fenton treatment, the SCT was slightly increased and the wet tensile strength was clearly increased. The CMT was not affected nevertheless the tensile strength was decreased. On the other hand, it was found that the contaminant was oxidized by the free radicals and reacted as radicals' scavenger reducing the effects of them on the mechanical strengths. The Fenton system on recycled pulp from corrugating container showed a beneficial increase in freeness without modifying the paper strength. These results are principally due to reactions on fines and colloidal material.

#### **KEYWORDS**

Fenton, free radicals, oxidation, unbleached pulps, p-hydroxybenzoic acid.

## INTRODUCCIÓN

El papel reciclado presenta limitaciones respecto al papel virgen. Su resistencia es menor, las fibras presentan menor capacidad de hinchamiento y menor flexibilidad, y además las características superficiales de éstas son afectadas (Nazhad, 2005; Hubbe y col. 2007).

Otra limitación de las pulpas de reciclo es su menor drenabilidad, la cual limita la velocidad de la máquina papelera y el grado de refino que puede aplicarse. Entre otras alternativas, se han utilizado hemicelulasas y celulasas para mejorar la drenabilidad de las fibras recicladas (Fuentes y Robert, 1988; Sarkar y col. 1995; Oksanen y col. 2000), sin embargo estos estudios mostraron que se afectan las propiedades paperas.

Por otro lado, se han realizado varios estudios para aumentar la resistencia del papel reciclado de pulpas marrones utilizando tratamientos oxidativos químicos. Chen y col. (1998) mostraron que la delignificación de pulpas recicladas de alto contenido de lignina por aplicación de oxígeno seguido a un tratamiento alcalino, mejora la resistencia mecánica del papel. Zanuttini y col. (2007) mostraron mejoras en la resistencia por aplicación de ozono sobre pulpas recicladas, no solo obtenidas de papel tapa sino también de cartón corrugado reciclado (OCC).

El uso de otro proceso oxidativo como el sistema Fenton puede ser considerado una alternativa para mejorar las propiedades del papel reciclado, especialmente teniendo en cuenta que en las industrias de papel reciclado es común encontrar iones hierro en el agua de proceso. El sistema Fenton presenta varias ventajas: no requiere de equipamiento complicado y de sistema presurizado, el hierro es muy abundante y no es tóxico, y el  $H_2O_2$  es segura de manejar y sin mayor impacto sobre el medio ambiente. Además, la mayor ventaja de aplicar este proceso sobre pulpas recicladas, es que los químicos son de bajo costo (Peres et al. 2004).

El reactivo de Fenton es una solución de peróxido de hidrógeno en presencia de iones ferroso (ej:  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ). Los iones ferroso catalizan la descomposición del peróxido de hidrógeno a radicales libres. Esta reacción es catalítica si los iones férricos oxidados por el peróxido son reducidos a iones ferrosos por el anión superóxido o por otros radicales generados en el medio de reacción (Widsten y col. 2003). De Heredia y col. (2001) consideraron el ciclo de oxidación y reducción del hierro y propusieron un modelo cinético simple para la oxidación de compuestos orgánicos por el reactivo de Fenton, específicamente, el ácido p-hidroxibenzoico (HBA).

Widsten y col. (2003) utilizaron el reactivo de Fenton para mejorar las propiedades mecánicas de tableros de fibras elaborados a partir de fibras de haya y de abeto.

Yelle y col. (2004) utilizaron el sistema Fenton-mediador (reactivo de Fenton en presencia de compuestos como el ácido 2,3-dihidroxibenzoico) para activar la superficie de fibras termo-mecánicas para tableros. Encontraron que la activación de la lignina y/o extractivos de la superficie de las fibras de madera pueden dar a la lignina una funcionalidad de adhesión entre ellas mismas (*self-bonding adhesive*).

Qian (2001) estudió la acción oxidativa del sistema Fenton-mediador sobre la fracción fibrosa de una pulpa de latifoliada blanqueada. Encontró que este sistema mejora la resistencia a la tracción y aumenta la drenabilidad bajo condiciones de reacción relativamente suaves. Sin embargo, para pulpas refinadas las propiedades de resistencia disminuyen.

Considerando que en pulpas con alto contenido de lignina, como las pulpas kraft no blanqueadas, el contenido superficial de lignina es mayor al 30% (Laine y col. 1994), es posible pensar que la oxidación y/o la degradación de esta lignina por el reactivo de Fenton podría mejorar las propiedades papeleras. Por otro lado, los radicales libres pueden atacar los carbohidratos, especialmente aquellos que están presentes en la superficie de las fibras o en la fracción de finos, aumentando la drenabilidad de la pulpa reciclada, pero probablemente, afectando la resistencia específica de enlace.

Por otro lado, si esta pulpa se utiliza para papeles para embalaje de alimentos, además de la resistencia resulta conveniente su decontaminación.

El ácido p-hidroxibenzoico (HBA) fue muy estudiado como modelo de degradación a partir de radicales libres generados por el reactivo de Fenton (De Heredia y col. 2001; Peres y col. 2004) y se considera como compuesto modelo de los ácidos húmicos, los cuales podrían estar presentes en la pulpa reciclada.

En este trabajo, una pulpa no blanqueada reciclada de conífera a partir de kraft-liner se trató con diferentes cargas de reactivo de Fenton y diferentes tiempos de tratamiento. Se evaluaron los efectos sobre el número kappa, el contenido de grupos ácidos totales, la drenabilidad, el rendimiento y el coeficiente de absorción de luz, así como las propiedades de resistencia.

Además se estudio el efecto del reactivo de Fenton sobre esta misma pulpa pero en presencia de un contaminante, el HBA, y por último sobre una pulpa reciclada industrial a partir de cartón corrugado (OCC).

## METODOLOGÍA

### **Material de Partida**

#### **A) Pulpa reciclada a partir de papel kraft-liner**

Se repulpó un papel kraft-liner suministrado por "Papel Misionero S.A." (número kappa 90, producido 100% de fibra virgen) en un desintegrador estándar. A la pulpa obtenida se la trató con ácido (pH 2,4 -  $H_2SO_4$ ) al 4% de consistencia por 1h para remover los iones metálicos. Luego, se concentró hasta un 30 % de consistencia por centrifugación, y se neutralizó al 4% de consistencia hasta pH 4,5 utilizando NaOH. Luego de 15 min, se concentró nuevamente y se almacenó a 4°C hasta su uso. Esta pulpa se utilizó para los tratamientos con reactivo de Fenton en presencia y en ausencia del contaminante HBA.

#### **B) Pulpa reciclada industrial de cartón corrugado (OCC)**

La pulpa fue suministrada por la empresa CARTOCOR S.A. Apenas recibida, se preparó una suspensión al 3% de consistencia de pulpa y se acidificó con  $H_2SO_4$  hasta pH 4,0. Se dejó en esas condiciones durante 50 min. Luego se centrifugó y almacenó a 4°C hasta su uso.

### **Preparación de las soluciones de hierro**

Antes de cada tratamiento se preparó una solución ferrosa 50 mM  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  en  $H_2SO_4$  0,01 N debido a que es una solución inestable. Por otro lado, se preparó una solución 50 mM de  $Fe_2(SO_4)_3$  anhidro en  $H_2SO_4$  3,6 N como solución férrica.

### Diseños experimentales

Las **Tablas 1, 2 y 3** muestran las condiciones experimentales utilizadas. Todos los tratamientos fueron realizados en orden aleatorio por duplicado y los resultados fueron analizados por ANOVA de una vía. Para determinar diferencias significativas ( $p < 0,05$ ) entre los valores medios, se utilizó el test de comparación múltiple de Duncan.

#### A) Tratamiento Fenton sobre pulpa reciclada de kraft-liner.

**Tabla 1.** Condiciones experimentales

	Carga Fe (%/ pulpa seca (p.s.))	Carga H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ( % / p.s )	Tiempo(min)
Tratamientos control	0,015 Fe(II) + 0,015 Fe(III)	--	60
	0,03 Fe(II) + 0,03 Fe (III)	--	60
	0,03 Fe(II)	0,6	30
Tratamientos Fenton	0,03 Fe(II)	0,6	60
	0,06 Fe(II)	0,6	30
	0,06 Fe(II)	0,6	60

#### B) Tratamiento Fenton en presencia de ácido p-hidroxibenzoico sobre pulpa reciclada de kraft-liner.

**Tabla 2.** Condiciones experimentales

	Carga Fe (% / p.s.)	Carga H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (% / p.s.)	Carga HBA (% / p.s.)	Tiempo(min)
Tratamientos control	0,015 Fe(II) + 0,015 Fe(III)	--	---	60
	0,03 Fe(II) + 0,03 Fe (III)	--	---	60
Tratamientos Fenton en presencia de contaminante	0,03 Fe(II)	0,6	1,2	30
	0,03 Fe(II)	0,6	1,2	60
	0,06 Fe(II)	0,6	1,2	30

#### C) Tratamiento Fenton sobre pulpa reciclada industrial de cartón corrugado.

**Tabla 3.** Condiciones experimentales

	Carga Fe (% / p.s) <sup>a</sup>	Carga H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ( % / p.s )	Tiempo (min)
Tratamiento control	---	--	160
Tratamiento Fenton	0,03 Fe(II)	1,2	160

<sup>a</sup>Se encontró por espectroscopia de absorción atómica que la pulpa control ya tenía hierro presente (0,06% Fe / p.s. )

### Tratamientos de pulpa con reactivo de Fenton

Los tratamientos se llevaron a cabo en bolsas de polietileno al 8% de consistencia de pulpa y a  $30 \pm 1^\circ\text{C}$ , de manera similar a Qian (2001). El pH se ajustó a 4,0 utilizando ácido sulfúrico. Este pH se adoptó considerando los resultados de Peres y col. (2004) quienes encontraron que el rango óptimo de pH para convertir compuestos ácidos fenólicos con el reactivo de Fenton es 2,0-4,0.

Se partió de la pulpa a pH 5,5-6,0 neutralizada con NaOH 0,025 N que se mezcló con la cantidad medida de solución ferrosa 50 mM FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O. Cuando se utilizó el contaminante se agregó en esta etapa. Luego, el pH se ajustó a 4,0 por adición de ácido sulfúrico. Una vez que se alcanzó la temperatura deseada, se agregó el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para comenzar la reacción. Cada 15 min., se tomó un volumen del

licor para determinar la concentración de  $H_2O_2$  por titulación iodimétrica. La concentración de HBA se estimó por espectroscopia de absorción a 248 nm.

Alcanzado el tiempo de reacción, ésta se detuvo sumergiendo las bolsas en agua fría ( $0^\circ C$ ) por 2 min. Luego, la pulpa tratada se concentró en un filtro Büchner para formar una mata de fibras y el filtrado se recirculó una vez para recuperar los finos. Una pequeña cantidad de filtrado se pasó a través de un filtro de  $1,5 \mu m$  y se guardó para determinar el contenido de carbono orgánico total (TOC).

La mata de fibras se lavó con 1,5L de agua destilada en el mismo filtro Büchner, se concentró hasta 30 % de consistencia de pulpa y se almacenó a  $4^\circ C$  hasta su uso.

Teniendo en cuenta que durante los tratamientos Fenton, parte del Fe(II) es oxidado a Fe(III), para los tratamientos control se consideraron los dos estados de oxidación. Para ello se colocó una solución mezcla conteniendo el 50% del hierro como solución de  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$  y el otro 50% como solución de  $Fe_2(SO_4)_3$  (como se muestra en las **Tablas 1 y 2**).

### **Análisis de pulpa y papel**

El carbono orgánico total (TOC) del licor se determinó de acuerdo a ISO 8245 utilizando un analizador SHIMADZU TOC-5000A. El contenido de grupos ácidos totales se determinó usando la titulación conductimétrica (Katz y col. 1984) reemplazando el NaOH por  $NaHCO_3$  (Lloyd y Horne 1993).

La pulpa se convirtió a su forma calcio (Mocchiutti y col. 2006) y luego se prepararon hojas de gramaje  $120 g/m^2$  de acuerdo con las técnicas SCAN 26:79 y SCAN P2. Las propiedades evaluadas fueron: número kappa (Tappi T236 om-99), resistencia a la tracción (Tappi T494 om-01), resistencia a la tracción en húmedo (ISO 3781:1983), densidad aparente (Tappi T220 sp-01), resistencia a la compresión de columna corta (Tappi T826 pm-92). El coeficiente específico de absorción de luz "k" se determinó usando un filtro 557 y de acuerdo con la teoría de Kubelka-Munk.

## **RESULTADOS**

### **A) Tratamiento Fenton sobre pulpa reciclada de kraft-liner.**

La **Figura 1** muestra el consumo de  $H_2O_2$  durante los tratamientos. A mayor carga de Fe(II), mayor es la cantidad de  $H_2O_2$  consumida. Cuando se utilizó la máxima carga de Fe(II) (0,06 % / pulpa seca), todo el  $H_2O_2$  agregado se consumió luego de los 60 min de tratamiento.

La **Figura 2** muestra que el número kappa es reducido por los tratamientos Fenton. De acuerdo con el test de Duncan, solo el tratamiento Fenton: 0,03% Fe / p.s. - 60 min - 0,6%  $H_2O_2$  / p.s., no mostró diferencia con el tratamiento control. La reducción del número kappa fue baja, pero indica una delignificación de la pulpa o una modificación de la lignina. Una parte de esta reducción puede deberse al ataque de radicales sobre los ácidos hexenurónicos. Widsten y col. (2003) propusieron que los radicales de oxígeno, incluyendo los radicales hidroxilos, son generados por el reactivo de Fenton. Estos radicales delignifican indirectamente, porque pueden hidroxilar los anillos aromáticos e introducir grupos funcionales que pueden ser atacados por otros químicos (Ragnar, 2000).

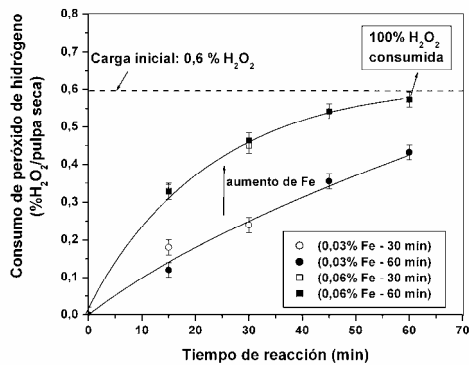


Fig. 1. Consumo de peróxido de hidrógeno en función del tiempo de reacción para los diferentes tratamientos (se expresan las cargas de reactivos sobre pulpa seca).

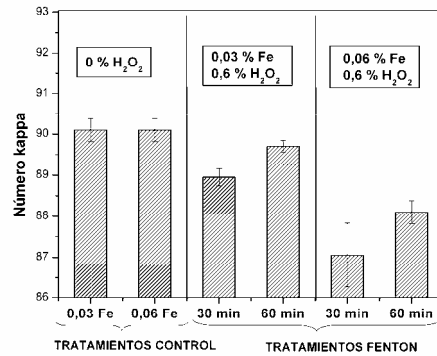


Fig. 2. Número kappa para los distintos tratamientos. El test de ANOVA indica cambios significativos en los resultados de número kappa ( $p=0,0013$ ). Se expresan las cargas de reactivos sobre pulpa seca.

La **Figura 3** muestra que los tratamientos Fenton aumentaron tanto el contenido de grupos ácidos como el coeficiente de absorción de luz. El aumento en el coeficiente  $k$  es asignable a la oxidación de la lignina. El aumento en grupos ácidos puede deberse a la generación de éstos en la lignina y/o en carbohidratos.

Widsten (2002) sugirió que los radicales libres, y también los productos de descomposición del peróxido reaccionan con la lignina y los carbohidratos generando grupos carboxilos y otros grupos funcionales.

Analizando exclusivamente los tratamientos control, a mayor carga de hierro, menor cantidad de grupos ácidos. A pesar de que durante el procedimiento para determinar la cantidad de grupos ácidos se lavó dos veces con HCl 0,1 N, los iones hierro no se removieron totalmente (sólo se removió entre el 33% al 37% del total de hierro presente en las pulpas control (0,03 % Fe / p.s y 0,06% Fe /p.s. respectivamente, determinados por espectroscopia de absorción atómica). Estos iones hierro probablemente bloquean los grupos ácidos y reducen su capacidad de intercambio iónico.

La presencia de iones hierro probablemente también reduce la cantidad de grupos ácidos determinados en las pulpas tratadas con reactivo de Fenton. Sin embargo, es claro que estos tratamientos aumentan el contenido de grupos ácidos.

El incremento en grupos ácidos que produce el tratamiento Fenton podría favorecer la adsorción de polielectrolitos catiónicos que se utilizan generalmente en la industria del papel.

Los resultados de carbono orgánico total (TOC) de los licores de tratamiento se pueden asociar con la pérdida de rendimiento. Se encontró que los tratamientos Fenton produjeron una pérdida de rendimiento calculada entre 0,7% para el tratamiento mas suave (0,03% Fe/p.s. - 30 min - 0,6% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/p.s.) y 1,0% para el tratamiento mas severo (0,06% Fe/p.s.- 60 min- 0,6% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/p.s.). Los porcentajes fueron calculados considerando el TOC como celulosa. Debido a que el número kappa fue reducido levemente, la pérdida de rendimiento se puede asociar a pérdida de hemicelulosas.

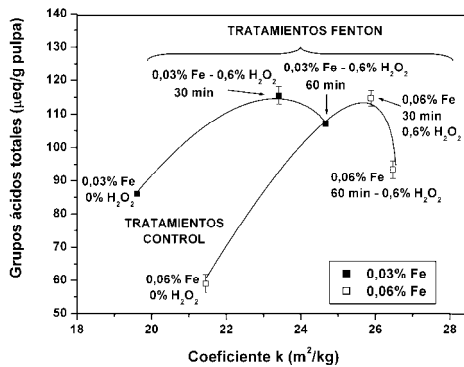


Fig. 3. Contenido de grupos ácidos totales en función del coeficiente específico de absorción de luz (k). El test de ANOVA indica cambios significativos en el contenido de grupos ácidos ( $p=0,0000$ ) y en el coeficiente k ( $p=0,0001$ ). Se expresan las cargas de reactivos sobre pulpa seca.

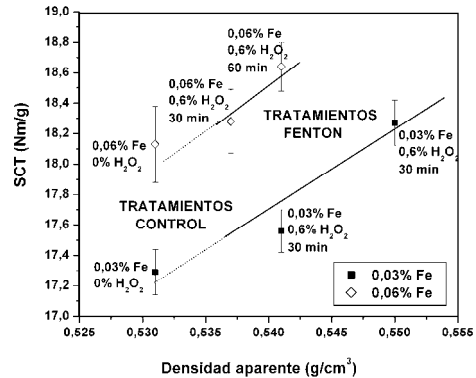


Fig. 4. Resistencia a la compresión de columna corta en función de la densidad aparente. El test de ANOVA indica cambios significativos en la densidad aparente ( $p=0,015$ ) y en SCT ( $p=0,0020$ ) para los tratamientos control y los tratamientos Fenton de 60 min. Se expresan las cargas de reactivos sobre pulpa seca.

La **Figura 4** muestra la resistencia a la compresión de columna corta en función de la densidad aparente. Se puede establecer una relación para cada carga de hierro utilizada (0,03% Fe /p.s. y 0,06% Fe/p.s.) independientemente. La densidad aparente fue incrementada por todos los tratamientos Fenton. A mayor tiempo de reacción, mayor fue la densidad aparente. A pesar de que el cambio fue bajo, se puede atribuir a aumentos en la conformabilidad de las fibras e indica que el reactivo de Fenton alcanzó la pared de las mismas. Por otro lado, el SCT fue levemente aumentado probablemente debido a que la densificación de la hoja reduce la longitud de los segmentos libres de las fibras en la estructura del papel y así se reducen las posibilidades de curvado inelástico de las fibras.

La **Figura 5** muestra la drenabilidad en función de la resistencia a la tracción. Analizando exclusivamente los tratamientos control, a mayor carga de ión hierro, mayor drenabilidad y menor resistencia a la tracción. Se conoce que el ión hierro produce un efecto de floculación pero además de esto, la reducción en la capacidad de intercambio iónico de los grupos ácidos puede disminuir su capacidad de hinchamiento o su capacidad de enlace.

Comparado con los tratamientos control, las pulpas tratadas con reactivo de Fenton aumentaron la drenabilidad y disminuyeron aún más la resistencia a la tracción.

A pesar de que la densidad aparente indica un aumento en el área de enlace relativa, la resistencia a la tracción disminuye probablemente debido a pérdidas en la resistencia específica de enlace.

Los resultados obtenidos coinciden con los de Qian (2001) para pulpas blanqueadas refinadas. Este autor encontró un aumento beneficioso en drenabilidad pero disminución en las propiedades de resistencia. Adjudicó este comportamiento a que el reactivo de Fenton ataca las fibrilas superficiales y los finos debido a su alta área específica y su accesibilidad.

La **Figura 6** muestra la resistencia al aplastamiento de onda (CMT) y la resistencia a la tracción en húmedo en función de los distintos tratamientos. La resistencia CMT no fue modificada, excepto para el tratamiento Fenton: 0,06 % Fe/p.s. - 30 min - 0,6% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> /p.s. La resistencia a la tracción en húmedo muestra un

claro aumento. Este comportamiento probablemente indica que se generaron enlaces estables en la superficie interfibrilar debido a reacciones fibra-fibra.

El acoplamiento de los radicales fenólicos en la lignina asociada con fibras adyacentes ha sido sugerido por Lund y Felby (2001) para pulpas kraft no blanqueadas de alto rendimiento tratadas con lacasas solas o en presencia de mediadores. Estos autores encontraron mejoras en la resistencia a la tracción en húmedo sin observar modificaciones en la resistencia a la tracción en seco.

Con el objetivo de mejorar el enlace entre fibras, Widsten (2002) mostró que en la manufactura de tableros de fibras es posible formar adhesiones directas fibra-fibra a través de reacciones basadas en radicales. Estos radicales fueron generados por lacasas, tratamientos con reactivo de Fenton, o por irradiación gamma.

Es importante tener en cuenta que en los procesos papeleros industriales, pueden ser útiles métodos alternativos para mejorar la resistencia en húmedo. En la actualidad, las resinas empleadas a veces aumentan excesivamente esta propiedad, haciendo difícil el repulpado en el proceso de reciclado subsiguiente.

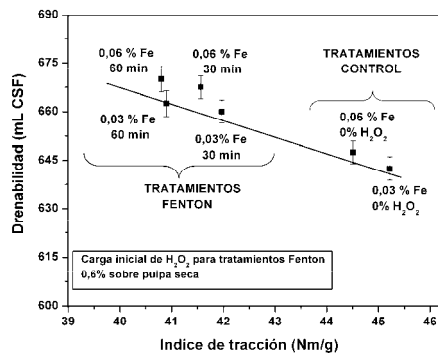


Fig. 5. Drenabilidad en función de la resistencia a la tracción. El test de ANOVA indica cambios significativos en drenabilidad ( $p=0,0117$ ) y en resistencia a la tracción ( $p=0,0001$ ). Se expresan las cargas de reactivos sobre pulpa seca.

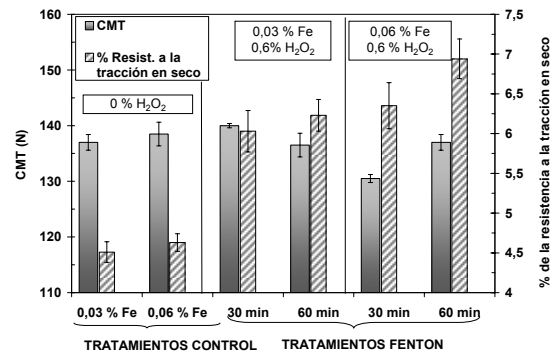


Fig. 6. Resistencia al aplastamiento de onda (CMT) y resistencia a la tracción en húmedo expresada como % de la resistencia a la tracción en seco determinado a los 60 días luego de haber formado las hojas de laboratorio. Se expresan las cargas de reactivos sobre pulpa seca.

### B) Tratamiento Fenton en presencia de ácido *p*-hidroxibenzoico (HBA) sobre pulpa reciclada de kraft-liner.

La **Figura 7** muestra el consumo del HBA y del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en función del tiempo. Se observa que a mayor carga de hierro, mayor es el consumo de HBA. Cuando se utilizó 0,06% Fe /p.s. se consumió el 46% del HBA agregado. El consumo de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> fue similar al observado en la **Figura 1** cuando no estaba presente el contaminante. Esto está de acuerdo con la idea de que la descomposición del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> es dependiente de su concentración y de la del hierro.

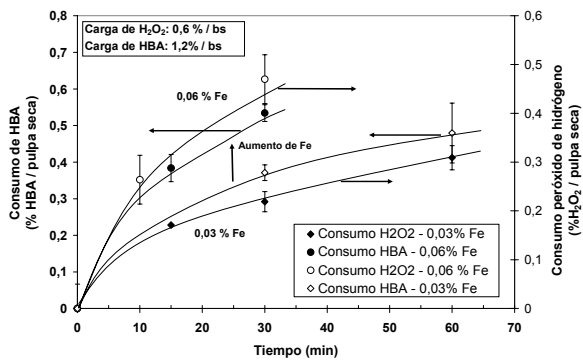


Fig 7. Consumo de HBA y del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en función del tiempo de reacción para los diferentes tratamientos. La carga inicial de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> fue 0,59% sobre pulpa seca. Se expresan las cargas de reactivos sobre pulpa seca.

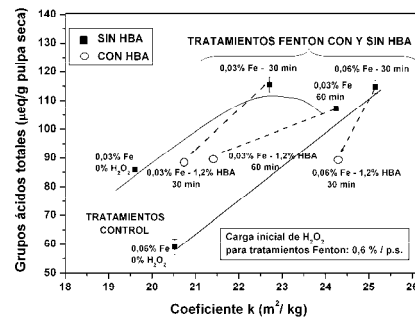


Fig. 8. Contenido de GAT en función del coeficiente específico de absorción de luz (k). Según ANOVA, hay diferencia significativa en el contenido de GA ( $p= 0,0000$ ) y en el coeficiente de absorción de luz ( $p= 0,0000$ ) debido a los distintos tratamientos. Se expresan las cargas de reactivos sobre pulpa seca.

La **Figura 8** muestra el contenido de grupos ácidos en función del coeficiente de absorción de luz de la pulpa tratada con reactivo de Fenton en presencia y ausencia de mediador. La presencia de HBA reduce el efecto sobre el coeficiente k y sobre los grupos ácidos, indicando que parte de los radicales libres generados por el reactivo de Fenton reaccionaron con el contaminante.

El mismo comportamiento fue observado para la resistencia a la tracción y la drenabilidad cuando se utilizó la baja carga de Fe: 0,03% Fe / pulpa seca durante 30 min (**Figura 9**). La presencia del HBA reduce el ataque de los radicales libres a la pulpa, preservando propiedades. Cuando se utilizó 0,06% Fe / pulpa seca, no se observaron diferencias significativas en estas propiedades en presencia y en ausencia de HBA (datos no mostrados aquí).

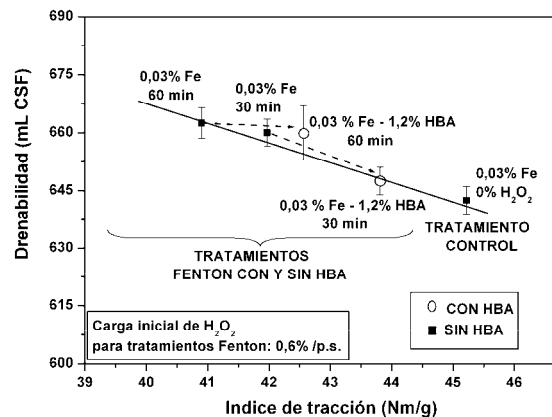


Fig. 9. Drenabilidad en función de la resistencia a la tracción. De acuerdo con ANOVA, hay diferencia significativa en tracción ( $p= 0,0004$ ) y en drenabilidad ( $p=0,054$ ) debido a los distintos tratamientos.

### C) Tratamiento Fenton sobre pulpa reciclada industrial de cartón corrugado.

La **Tabla 4** indica que la drenabilidad de la pulpa reciclada industrial fue claramente aumentada sin modificarse la resistencia a la tracción ni la resistencia CMT. Este comportamiento puede deberse a que los radicales libres reaccionaron principalmente con los finos y el material coloidal, preservándose las propiedades de la pulpa.

**Tabla 4.** Pulpa reciclada de OCC tratada con reactivo de Fenton y su respectivo control.

Tratamientos	Tracción (Nm/g) (p= 0,8282) <sup>a</sup>	Drenabilidad (mL CSF) (p=0,0051) <sup>a</sup>	CMT (N) (p=0,5527) <sup>a</sup>
Control ( 0% Fe /p.s. – 0%H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /p.s.– 160 min )	32,8 (s=0,1)	405 (s=7,1)	128 (s=1,4)
Fenton ( 0,03% Fe/p.s. – 1,2%H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /p.s.– 160 min )	33,1 (s=1,7)	437 (s=2,9)	129 (s=1,4)

<sup>a</sup>Se indican los valores de p obtenidos a partir del test de comparación simple entre dos medias.

## CONCLUSIONES

Las propiedades de las pulpas no blanqueada de recicló fueron modificadas claramente por los tratamientos Fenton.

Sobre la pulpa de kraft-liner se encontró que el número kappa fue reducido, y el coeficiente de absorción de luz así como la cantidad de grupos ácidos fueron aumentados indicando que la lignina y/o los carbohidratos fueron oxidados.

La drenabilidad fue favorecida y el rendimiento de la pulpa levemente disminuido, probablemente indicando que los radicales libres reaccionaron con los carbohidratos, especialmente aquellos presentes en los finos y las fibras superficiales. Estos carbohidratos modificados podrían ser los responsables de la disminución en la resistencia específica de enlace, y consecuentemente, de la disminución en la resistencia a la tracción.

Por su parte, la densidad aparente fue aumentada induciendo cambios positivos en la resistencia a la compresión. La resistencia en húmedo fue notablemente aumentada probablemente debido a reacciones de la lignina.

En el tratamiento de la pulpa kraft en presencia de un contaminante modelo, los radicales libres atacan preferentemente a este compuesto, el cual actúa como secuestrante, preservando las propiedades físicas de las fibras.

La drenabilidad de la pulpa reciclada industrial, donde el contenido de finos y material coloidal fue mayor aumentó significativamente por el tratamiento Fenton, sin modificarse su resistencia mecánica.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a CONICET y al INTI por los ensayos de SCT. El soporte financiero fue provisto por CONICET (PIP 5787), ANPCyT (PICT 14-32603) y por la Red RIARREC (CYTED).

## BIBLIOGRAFÍA

- Chen, Z.; Heitmann, J.A.; Chang, H. (1998). Secondary fibre quality enhancement – Alkaline and oxygen treatment. Paper Technology 39, 45-49. ISSN 0958-6024.
- De Heredia, J. B.; Torregrosa, J.; Domínguez, J. R.; Peres, J. A. (2001). Kinetic model for phenolic compound oxidation by Fenton's reagent. Chemosphere 45, 85-90. ISSN 0045-6535.
- Fuentes, J.K., Robert, M., 1988. Procède de Traitement D'une pate papetiere por une solution enzymatique. European Patent 262040.
- Hubbe, M.A., Venditti, R.A. y Rojas, O. (2007). What happens to cellulosic fibers during papermaking and recycling ? A review. Bioresources 2 (4), 739-788. ISSN 1930-2126.
- Katz, S.; Beatson, R.P.; Scallan, A.M. (1984). The determination of strong and weak acidic groups in sulfite pulps. Svensk Papperstidning 87, 48-53. ISSN 0039-6680.

- Laine, J.; Stenius, P.; Carlsson, G.; Ström, G. (1994). Surface characterization of unbleached kraft pulps by means of ESCA. *Cellulose* 1, 145-160. ISSN 0969-0239
- Lloyd, J.A.; Horne, C.W. (1993). The determination of fibre charge and acidic groups of *Radiata pine* pulps. *NPPR. J.* 8, 48-57. ISSN: 0283-2631.
- Lund, M.; Felby, C. (2001). Wet strength improvement of unbleached kraft pulp through laccase catalyzed oxidation. *Enzyme Microb. Tech.* 28, 760-765. ISSN 0141-0229
- Mocchiutti, P.; Zanuttini, M.A.; Citroni, M.A.; Inalbon, M.C. (2006). Effects of the drying conditions and the existing cationic starch in liner paper recycling. *Cellulose Chemistry and Technology* 40, 87-91. ISSN 0576 9787.
- Nazhad, M.M. (2005). Recycled fiber quality – A review. *J. Ind. Eng. Chem.* 11, 314-329.
- Oksanen, T., Pere, J., Paavilainen, L., Buchert, J., Viikari, L., 2000. Treatment of recycled kraft pulps with *Trichoderma reesei* hemicellulases and cellulases. *Journal of Biotechnology* 78, 39-48. ISSN: 0168-1656.
- Peres, J.A.S.; Melo de Carvalho, L.H.; Boaventura, R.A.R.; Costa, C.A.V. (2004). Characteristics of *p*-hydroxybenzoic acid oxidation using Fenton's reagent. *Journal of environmental science and health. Part A-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering* 39, 2897-2913. ISSN: 10934529.
- Qian, Y. (2001). The chemical mechanism of a brown-rot decay mimetic system and its application in paper recycling process. Master Thesis, University of Maine, Maine, USA.
- Ragnar, M. (2000). On the importance of radical formation in ozone bleaching. Doctoral Thesis, Royal Institute of Technology, Stockholm, Sweden.
- Sarkar, J.M., Cospers, D.R., Harting E.J. 1995. Applying enzymes and polymers to enhance the freeness of recycled fiber. *Tappi J.* 78, 89-95. ISSN 0734 1415.
- Widsten, P. (2002). Doctoral thesis, Helsinki University of Technology, Espoo, Finland. ISBN 951-22-6192-8.
- Widsten, P.; Qvintus-Leino, P.; Tuominen, S.; Laine, J. E. (2003). Manufacture of fiberboard from wood fibers activated with Fenton's reagent (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/FeSO<sub>4</sub>). *Holzforschung* 57, 447-452. ISSN 0018 3830.
- Yelle, D.; Goodell, B.; Gardner, D.J.; Amirbahman, A.; Winistofer, P.; Shaler, S. (2004). Bonding of wood fiber composites using a synthetic chelator-lignin activation system. *Forest products journal*, 54, 73-78. ISSN: 0015-7473.
- Zanuttini, M.; Mc Donough, T.; Courchene, C.; Mocchiutti, P. (2007). Upgrading OCC and recycled liner pulps by medium-consistency ozone treatment. *Tappi J.* 6, 3-8. ISSN 0734 1415.