PERÓXIDO ALCALINO PARA LA MEJORA DE PROPIEDADES DE LAS PULPAS LIGNIFICADAS RECICLADAS DE CONÍFERAS.

Miguel Zanuttini, Victorio Marzocchi, Paulina Mocchiutti, Miguel Citroni.
Instituto de Tecnología Celulósica, Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional del Litoral.
Sgo. del Estero 2654, S3000AOJ, Santa Fe, Argentina. Tel/Fax: 54-342-4520019.
mzanutti@fiqus.unl.edu.ar

RESUMEN

La pérdida de propiedades de los papeles de reciclo se adjudica a la denominada "cornificación" de las fibras como consecuencia del secado en la producción del papel. La inactivación de la superficie de las fibras es también señalada como causa del detrimento de las resistencias. El presente trabajo analiza los efectos de un tratamiento alcalino y peróxido alcalino de una pulpa reciclada de pino de alto contenido de lignina (*kappa* 95). Al tratamiento alcalino de efecto conocido en la reversión de la cornificación, se le suma la acción del peróxido que puede producir una acción oxidativa y delignificante adicional. Se aplica un diseño experimental factorial considerando los factores a) Carga alcalina total y b) Carga de peróxido total. Para cuantificar la carga orgánica en los licores residuales, se determina la DQO. Ésta se expresa como % O_2 / pulpa a modo de evaluar la pérdida de material. Los resultados muestran un efecto del peróxido que se suma al notorio efecto alcalino. Son evidentes los efectos de delignificación. El tratamiento alcalino muestra una caída moderada de la drenabilidad y una notable mejora en las propiedades tecnológicas de las pulpas como, las resistencias a la tracción, a la compresión en columna corta (SCT) y al aplastamiento de onda (CMT). El agregado de peróxido produce una mejora adicional, pero la pérdida de material que llega a ser de más del 6 % para la mayor alcalinidad implica una carga considerable para los efluentes y constituye la principal limitante para la aplicación industrial del tratamiento peróxido alcalino. No obstante, las ganancias obtenidas justifican trabajos adicionales de optimización.

PALABRAS CLAVES

Reciclado, Test liner, Papel onda, DQO, CMT, SCT.

ABSTRACT

The detriment of properties of the recycled papers is ascribed to the "hornification" of fibers which is a result of the drying in the paper production. The inactivation of the surface of fibers also is indicated like cause of lower resistance. This work analyzes the modification of properties of recycled high-lignin-content (kappa 90) pine pulp by alkaline treatment and alkaline peroxide treatment. Over the known effect of reversion of hornification produced by the alkali, the action of the peroxide is added. This can produce additional oxidative and delignificante effects. A 3^2 factorial experimental design is applied considering the following variables: a) total alkaline load and, b) total peroxide load. In order to quantify the organic charge of the treatment liquors, the COD is determined. Expressed as % O_2/ pulp, it is useful to estimate the loss of material. The results show an effect of the peroxide that is added to the alkaline effect. A clear delignifying effect of the alkali is enhanced by the addition of peroxide. Alkaline treatment produces a moderate loss in freeness and a remarkable improvement in the properties of the pulp like, tensile strength, crushing resistance (CMT) and short column compressive strength (SCT). The addition of peroxide moderately increases the improvements but the loss of material (more than 6 % of COD for the highest alkali charge) implies a considerable load for the effluents and material loss. This can be the main restriction for the industrial application of alkaline peroxide treatment. However, the obtained gains justify additional works of optimization.

KEYWORKS

Recycling, Test liner, Corrugating medium, COD, CMT, SCT.

INTRODUCCIÓN

La proporción global mundial de fibras recicladas presentes en los empastes para papel se pronostica que será del 48 % para el año 2010 (Diesen 1998a) en un marco de crecimiento de la producción total de papel que hasta ese año será de 2,8 % anual (Diesen 1998b).

Las fibras recuperadas no blanqueadas son destinadas a: a) papeles onda (*corrugating medium*) y tapa (*liner*) de corrugado y b) cartones. En este último caso se recurre a mezclas de grados de papel recuperado que incluyen papeles con fuerte presencia de pulpas mecánicas como diarios y revistas. Para la producción de papel tapa y papel onda, las cajas de cartón corrugado usadas (*old corrugated containers,* OCC) constituyen la principal materia prima para el reciclo. Dado los pesos relativos entre el papel onda y los papeles tapa en un cartón corrugado, el aporte más importante a la mezcla proviene de los papeles tapa. Éstos están compuestos típicamente en su mayoría por fibra larga kraft no blanqueada. También puede utilizarse papel bolsero (bolsas de harina, azúcar y similares) aunque este tipo de papeles son de relativo alto costo y limitada disponibilidad.

Dada la importante proporción de fibra larga kraft no blanqueada en los empastes de reciclo destinados a producir papel onda o tapa, sumada a la posibilidad de clasificación por zaranda para obtener - en el proceso industrial - una corriente de fibras largas, entendemos que estudios de mejoras de estas pulpas aisladamente resultan representativos de mejoras potenciales de la calidad de papeles de embalaje reciclado.

Las pulpas marrones han sido menos estudiadas que las pulpas blancas en lo que a efectos del reciclado se refieren. En el caso de pulpa kraft marrones, el alto contenido de lignina (10 a 15 %), pero a su vez un favorable mayor contenido de hemicelulosas que puede ser de hasta 13,0 %, pueden dar lugar a particularidades en su comportamiento.

Ha sido mostrado que la pérdida de flexibilidad de fibra y la inactivación de la superficie de las fibras producen pérdida de capacidad potencial de enlace de las fibras recicladas (Nazhad 1994). El refino es la forma más simple de recuperar el potencial de enlace. No obstante, ha sido mostrado que caídas de drenabilidad limitan el desarrollo del refino de la pulpa de reciclo de corrugado (de Foe 1993).

Estudios sobre el efecto alcalino de fibras recicladas han tenido resultados dispares (Freeland, S. A., y Hrutfiord 1994, Gurnagul 1995, Chen y col.1998). Mientras Chen y col. (1998) mostraron claros efectos favorables con bajas cargas de álcali para diferentes pulpas, Gurnagul (1995) mostró que son necesarias altas cargas de álcali para lograr mejoras de pulpa químicas. Razones de este diferente comportamiento pueden buscarse en que el álcali tiene un efecto favorable de hinchamiento que puede revertir acciones del secado pero existe una acción negativa de pérdida de hemicelulosas, responsables en gran parte del hinchamiento buscado. A pesar de las mejoras mostradas por algunos autores, el tratamiento alcalino no es aplicado en los procesos industriales.

En este trabajo se analizan los efectos de un tratamiento alcalino y peróxido alcalino de una pulpa reciclada de pino de alto contenido de lignina (*kappa* 95). Se aplica un diseño experimental factorial considerando las cargas totales de álcali y peróxido como variables. Se evalúan DQO, número *kappa* y propiedades como resistencia a la tracción, CMT y SCT.

EXPERIMENTAL

Preparación de stock

El estudio se realizó sobre una pulpa con dos ciclos de uso. Un primer ciclo industrial y un segundo ciclo bajo condiciones controladas en el laboratorio. El material de inicio fue un papel tapa kraft de pino (*kappa*: 95,7) suministrado por Papel Misionero S.A. (Argentina). Este se humectó durante 15 h, se desintegró en un desintegrador estándar de laboratorio durante 15 min al 2 % de consistencia (drenabilidad: 715 mL CSF). Se espesó por filtración en bolsa de tela reteniendo finos y luego se refinó en un molino PFI aplicando 4.000 revoluciones con una carga de 1.8 N/mm (drenabilidad final: 625 mL CSF).

Se formaron 60 hojas de laboratorio según la norma SCAN-C 26:76 con la excepción del gramaje que fue de 214 g/m^2 (hojas de 10,0 g de peso). Luego de secadas en ambiente acondicionado, las hojas se colocaron en estufa a 105 ºC durante 1,5 h. Las hojas se numeraron y se almacenaron hasta su uso.

Para preparar pulpas para el estudio, las hojas de 10 g, elegidas al azar, se humectaron durante 15 h y se desintegraron en porciones de 30 g durante 5 min. Se espesó la pulpa obtenida filtrando por bolsa de tela para retener los finos, se centrifugó y luego a la consistencia de 33 % se desintegró mecánicamente. La drenabilidad de esta pulpa fue 675 mL CSF.

Tratamiento

Se aplicó un diseño 3^2 para los factores carga de álcali (0,0; 2,0 y 4,0 % NaOH sobre pulpa) y carga de peróxido (0,0 ; 0,75 y 1,5 % H_2O_2 sobre pulpa) en presencia de quelante DPTA (Aldrich, 0,15 % sobre pulpa) bajo las condiciones 70 ºC y 10 % de consistencia. El centro del diseño (3% NaOH y 0,75 % sobre pulpa) se hizo por triplicado. Se ensayó además una condición de alta alcalinidad (6 % NaOH y 1,5 % H_2O_2 sobre pulpa).
Sobre porciones de 20 g (60 g húmedos) se agregó el licor con los reactivos, es decir NaOH, DTPA como agente quelante y si correspondía H_2O_2. Este licor se preparó agregando los componentes en el siguiente orden: agua, álcali, quelante y peróxido. Cabe destacar que si bien el peróxido de hidrógeno neutraliza parte de la alcalinidad, en los licores de tratamiento antes de ser agregado a la pulpa, el pH fue siempre superior a 13,0. La mezcla (10 % de consistencia) se realizó en el interior de una bolsa plástica, se homogeneizó a mano y se le controló el pH. Para que el material alcanzara rápidamente la temperatura de trabajo, se precalentó hasta 55 ºC en horno microondas. Se controló nuevamente el pH y se colocó luego en baño termostatizado a 70 ºC.
Luego de 20 minutos, se separó por prensado manual en caliente, un volumen de licor (aproximadamente 20 mL) para medición de pH y concentración residual de álcali y peróxido. Para la determinación de DQO, la pulpa se diluyó con 600 mL de agua (consistencia final 2,5 %) y se filtró en Büchner usando una tela textil sintética como medio filtrante. Se recirculó el agua de primer paso para lograr la retención de finos. Para un lavado parcial, se realizó una nueva dilución de la pulpa con un litro de agua destilada, se neutralizó con ácido sulfúrico hasta pH 8,0 – 9,0 y se filtró con recirculación del agua de primer paso. La pulpa se espesó por centrifugación al 30 % para su almacenamiento a baja temperatura (4ºC).

Preparación de hojas de laboratorio

Los aproximadamente 20 g de pulpa, se diluyeron en 1 litro de agua, se neutralizaron con ácido clorhídrico a pH 6,5 – 7,5. Luego de 20 minutos se filtró con recirculación de agua de primer paso, se diluyó nuevamente con 1 litro para verificar que la conductividad del agua sea inferior a 300 μS y se diluyó luego a 3,0 g/L para determinación de drenabilidad y formación de hojas. Se prepararon hojas de ensayo de 120 g/m^2 según normas SCAN. La determinación del número *kappa* y los ensayos mecánicos se realizaron según normas TAPPI.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Rastreos previos permitieron definir el tiempo de tratamiento y los rangos adecuados de carga de álcali y peróxido. El tiempo no debía ser superior al requerido para consumir el peróxido. Esto resultó en períodos relativamente cortos (20 minutos). Se pretendió que la carga alcalina sea tal que los tratamientos culminen en pH siempre superior a 11,0. Estas condiciones de relativa alta alcalinidad a 70 ºC, pueden dar lugar a efectos de delignificación por acción del peróxido.

La **Tabla 1** muestra para cada respuesta los valores del coeficiente de variación obtenidos en el centro del diseño.

Tabla 1: Estimación del error experimental.

RESPUESTA	CV (%)
Consumo de álcali (% NaOH/pulpa)	3,3
Consumo de peróxido (% O_2/pulpa)	0,8
DQO (% O_2/pulpa)	5,4
Drenabilidad (mL CSF)	0,6
Índice de tracción (kN m/kg)	1,2
CMT (N)	1,8
SCT (kN/m)	1,8

CV: Coeficiente de variación.

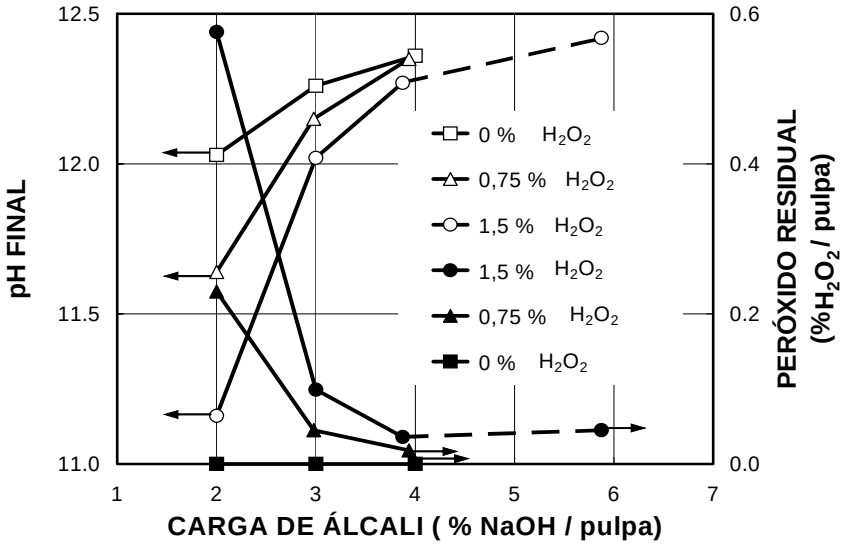

Figura 1: pH final y Peróxido Residual en función de la Carga de Álcali.

La **Figura 1** muestra el pH final y la carga residual de peróxido en función de la carga alcalina para el diseño adoptado y además para la condición adicional de alta alcalinidad. La alcalinidad final aumenta con la carga alcalina pero se reduce con la carga de peróxido de hidrógeno ya que gran parte del peróxido se consume especialmente a alta carga alcalina.
Una alta proporción del peróxido se consume especialmente para alta alcalinidad.

Acción química: Pérdida de material y delignificación.

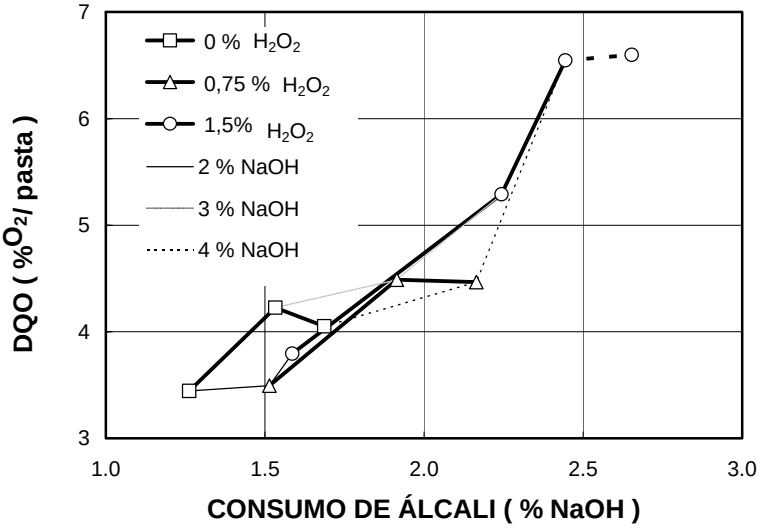

Figura 2: DQO en función del Consumo de Álcali.

La **Figura 2** muestra la demanda química de oxígeno (DQO) expresada como porcentaje de oxígeno sobre pulpa en función del consumo de álcali. Se observa que el consumo de álcali es determinante de la DQO, teniendo la carga de peróxido un efecto menor.

El consumo de álcali se incrementa cuando se incorpora peróxido y ese aumento del consumo va acompañado del aumento en la DQO que llega a ser 6,6 % sobre pulpa.

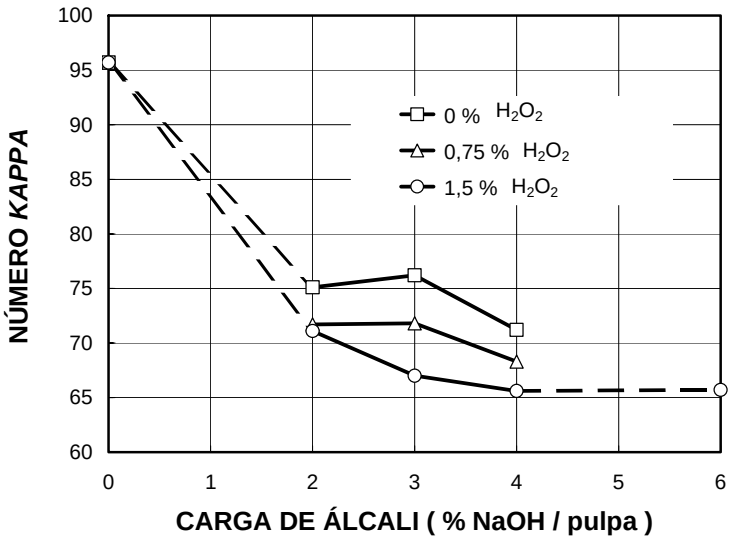

Figura 3: Número *kappa* en función de la Carga de Álcali.

La **Figura 3** muestra el número *kappa* de las pulpas en función de la carga alcalina. El tratamiento alcalino produce una delignificación. El peróxido delignifica adicionalmente. Para 3 % NaOH, el peróxido baja el *kappa* de 75 a 67.

Efecto sobre las propiedades papeleras

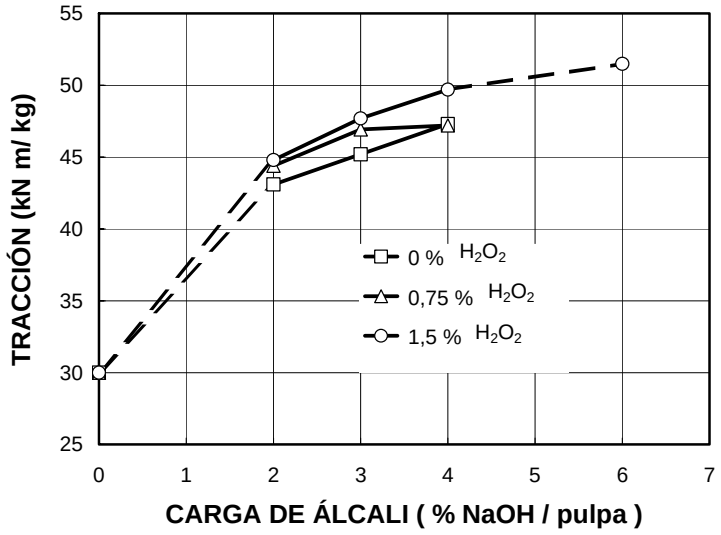

Figura 4: Resistencia a la Tracción en función de la Carga de Álcali.

La **Figura 4** muestra la resistencia a la tracción en función de la carga de álcali. Se observa que la acción favorable del álcali (0 % H_2O_2) se incrementa moderadamente por acción del peróxido. Para 4 % NaOH sobre pulpa, el agregado de peróxido lleva el índice de tracción de 47 a 50.

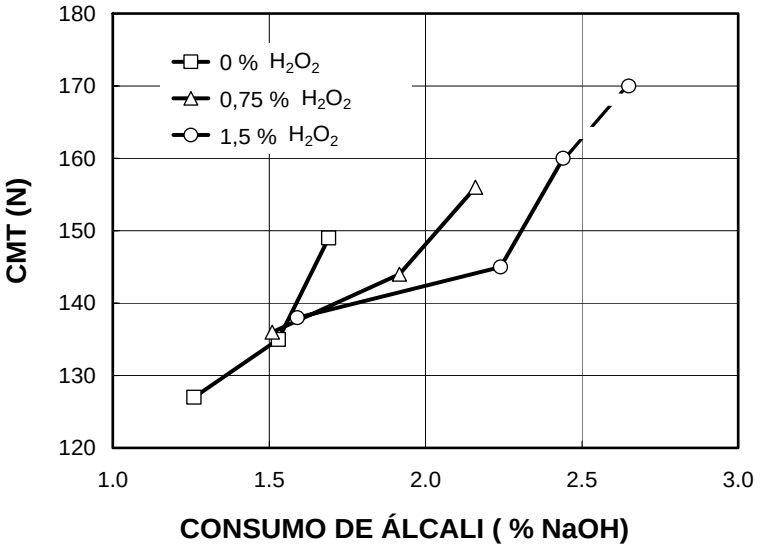

Figura 5: CMT en función del Consumo de Álcali.

La **Figura 5** muestra que bajo las condiciones de ciclo corto empleadas (20 min, 70 ºC), 50 % o más de la carga de álcali no se consume y podría recircularse en el proceso. El agregado de peróxido aumenta el consumo de álcali y eleva solo levemente el valor de CMT.

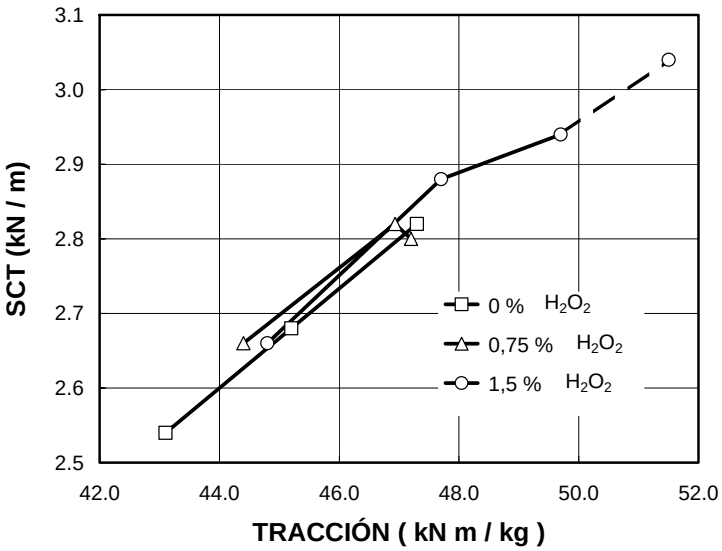

Figura 6: SCT en función de la Resistencia a la Tracción

La **Figura 6** muestra aproximadamente una única relación lineal entre la resistencia a la compresión SCT y la resistencia a la tracción. Esto puede ser asignado a que ambos dependen fuertemente del nivel de enlace interfibrilar que es mejorado por el álcali o álcali-peróxido.

Tabla 2: Análisis de regresión.		
RESPUESTA	ECUACIÓN DE AJUSTE	R^2 AJUSTADO
CMT (N)	113,587 + 8,26648*X + 7,62617*Y	91,86 %
Drenabilidad (mL CSF)	671,822 – 16,682*X – 3,48242*X*Y + 1,80068*X^2	90,61 %
DQO (% O_2/pulpa)	2,6666 + 0,400757*X + 0,845317*Y^2	89,50 %
X: Carga de álcali (% NaOH/pulpa); Y: Consumo de peróxido (% O_2/pulpa)		

La **Tabla 2** muestra la regresión de tres respuestas en función de la carga alcalina y el consumo de peróxido.

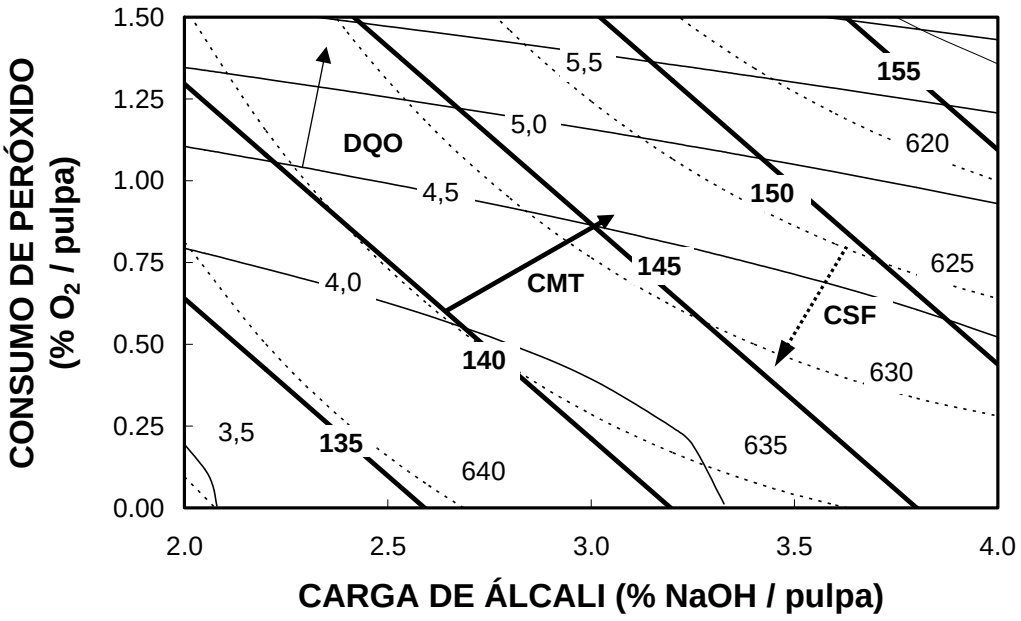

Figura 7: Curvas de nivel de CMT (N), DQO (% O_2 /pulpa) y Drenabilidad (mL CSF) en función de la Carga de Álcali (% NaOH/pulpa) y el Consumo de Peróxido (% O_2 /pulpa).

La **Figura 7** muestra curvas de nivel de CMT, DQO y drenabilidad. Puede observarse que el CMT es claramente creciente con la carga alcalina y con el consumo de peróxido, con un efecto menor sobre la drenabilidad. Si se quiere evitar el aumento en la DQO, es notoriamente más conveniente aumentar la carga alcalina en lugar de incrementar la carga de peróxido.

CONCLUSIONES

El tratamiento alcalino produce mejoras en las propiedades de una pulpa kraft reciclada de alto *kappa*. La resistencia a la tracción aumenta 50 % o más. Bajo las condiciones de ciclo corto empleadas (20 min, 70 ºC), 50 % o más de la carga de álcali no se consume y podría recircularse en el proceso.

El tratamiento álcali-peróxido en las condiciones de alta temperatura ensayadas produce una delignificación mayor y una mejora adicional de la resistencia en relación a un tratamiento alcalino a igual temperatura.

Las variaciones de resistencia a la tracción y a la compresión tienen una tendencia similar lo cual puede asignarse a que para las condiciones empleadas, las mejoras en resistencia están gobernadas por la mejora en resistencia de enlace.

La mejora provocada por el peróxido es relativamente baja: un 5 % en SCT o un 7 % en CMT. Para el mayor nivel de carga de álcali usado (4,0 % NaOH), la presencia de peróxido produce un aumento excesivo de material disuelto y la DQO se eleva un 60 %.

REFERENCIAS

Chen Zu-Xin, J. A. Heitmann, Hou-Min Chang. (1998). "Secondary Fibre Quality Enhacement. Alkaline and Oxygen Treatment." Paper Technology, (11) p.45.

de Foe, R. J. (1993). "Optimal refining conditions for development of OCC pulp properties". Tappi Journal, 76(2) p.157.

Diesen, M. (1998a). Chapter 4: Raw Material Resourses. Secundary Fiber Supply. In: Economics of the Pulp and Paper Industry. Ed. Diesen, M. Papermaking Science and Technology, Tappi Press, Jyväskylä, Finland, p.54.

Diesen, M. (1998a). Chapter 5: World paper markets. In: Economics of the Pulp and Paper Industry. Ed. Diesen, M. Papermaking Science and Technology, Tappi Press, Jyväskylä, Finland, p.66.

Freeland S.A. and Hrutfiord B.. (1994). "Caustic Treatment of OCC For Strength Improvement During Recycling". Tappi Journal, 77(4) p.185.

Gurnagul N. (1995)."Sodium Hydroxide Addition During Recycling: Effects on Fiber Swelling and Sheet Strength". Tappi Journal, 78(12) p.119.

Nazhad, M., and Paszner, L. (1994). "Fundamentals of strength loss in recycle paper". Tappi Journal, 77(9) p.171.

AGRADECIMIENTOS

El trabajo se ha realizado en el marco del proyecto PICTO (ANPCyT-UNL).
El Dr. Miguel Zanuttini es Investigador Independiente de CONICET y la Lic. Paulina Mocchiutti es Becaria de Doctorado de CONICET.
Los ensayos de compresión (SCT) fueron gentilmente realizados en el laboratorio de CICELPA (INTI).
Se agradece el trabajo experimental en ensayos físicos y químicos al Téc. Emilio Fernández.