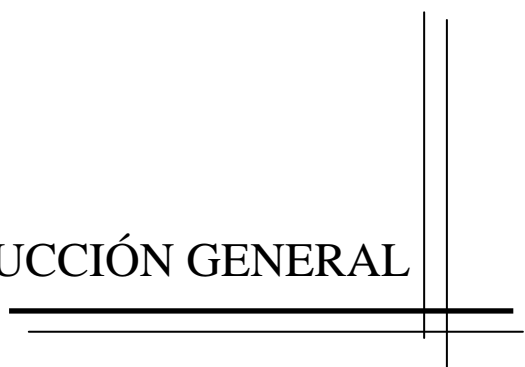


# **CAPÍTULO 1**

## **INTRODUCCIÓN GENERAL**



## 1. INTRODUCCIÓN GENERAL

La producción industrial de pulpa para papel ha crecido mundialmente desde casi 10 millones de toneladas en el año 1900 a 380 millones en la actualidad. Se estima que para el 2010 se producirán 425 millones de toneladas de pulpa (Diesen 1998a).

El continuo aumento de la demanda mundial de pulpa, en conjunto con las presiones sociales de mínimo impacto ambiental exigen a estas industrias invertir continuamente en tecnología moderna y buscar fuentes de materia prima alternativas.

El crecimiento de la tasa de reciclado en parte se debe a que en numerosos países, legislaciones o programas regionales y municipales incentivan o fuerzan al uso de material reciclado como materia prima para la producción de papel.

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 (Götttsching 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.

De los 425 millones de toneladas de pulpa que se consumirán mundialmente en el 2010, se estima que las fibras recicladas alcanzarán aproximadamente el 48 % del total (Diesen 1998b).

Específicamente, del total de pulpa producida en Europa occidental, 21% se destina a la producción de papeles tapa y onda para corrugado; y éstos están constituidos en un 80% por fibras recicladas (Diesen 1998c).

La reutilización masiva de papeles y cartones implica la preservación de recursos forestales (una tonelada de pulpa virgen seca equivale a más de cuatro toneladas de árbol vivo).

Además representa una disminución en el volumen de desechos destinados al relleno de terrenos y una reducción en la quema de los mismos.

La inversión global necesaria para producir papel a partir de recortes, es sensiblemente menor a la necesaria para producir papel a partir de madera, aún teniendo en cuenta el requerimiento de energía de las plantas de papel reciclado. El proceso es más simple, principalmente mecánico, sin presión, sin temperaturas elevadas y con bajo consumo de productos químicos.

Las emisiones ambientales de dióxido de carbono, óxidos de azufre, óxido de nitrógeno y partículas son muy inferiores a las emitidas por una planta *kraft*. Actualmente una planta *kraft* emite 2,6 - 3,1 toneladas de dióxido de carbono por cada tonelada de pulpa producida (IPPC 2001).

El principal problema del papel reciclado es que presenta menor resistencia que el papel virgen. Las fibras tienen menor capacidad de absorber agua, de conformarse y pierden esbeltez como consecuencia del secado. En el Capítulo 2 se detallan los efectos, las causas, y las consecuencias del secado sobre las características de las fibras y las propiedades papeleras.

Además, las fibras recicladas generalmente presentan menor drenabilidad que las fibras vírgenes, y en consecuencia, durante la producción del papel la velocidad de máquina puede limitarse, reduciéndose así la capacidad de producción.

Otro problema que presentan los papeles hechos con fibras recicladas es que pueden contener manchas e impurezas otorgándole menor calidad al papel.

La norma del MERCOSUR establece limitaciones en el contenido de metales pesados, PCB y pentaclorofenol en este tipo de papeles cuando se ponen en contacto con alimentos secos o pelados para su consumo (GMC 52/99) y además prohíbe su uso para alimentos húmedos.

En la actualidad, numerosas investigaciones plantean como objetivo principal disminuir o eliminar estas falencias del papel reciclado y reemplazar la fibra virgen por fibras recicladas.

Se han propuesto distintas alternativas para mejorar las propiedades de resistencia de las fibras recicladas.

El refino mecánico es un recurso tradicionalmente aplicado para la recuperación de sus propiedades papeleras. No obstante, la baja drenabilidad de la pulpa reciclada es adicionalmente reducida por la nueva generación de finos. Si bien existen importantes variables de refino que pueden disminuir la pérdida de drenabilidad, como es la operación a alta consistencia de pulpa o,

en el ámbito del laboratorio, acciones mecánicas selectivas, como por ejemplo la acción de compresión pura sobre las fibras (Formento y col. 2003), 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 o goma guar para mejorar la resistencia específica de enlace de las fibras adyacentes.

Otra alternativa es el tratamiento alcalino de las pulpas recicladas. Freeland y Hrutfiord (1994) encontraron que el hidróxido de sodio mejora la resistencia a la tracción de este tipo de fibras marrones de reciclado. Se ha asignado este efecto a la recuperación del hinchamiento de las fibras recicladas (Scott y Abubakr 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.

Zhang (2003) en su Tesis cita a McKee (1971) quien 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.

La aplicación de enzimas para mejorar determinadas propiedades puede también ser otra alternativa.

Sarkar y col. (1995) utilizaron celulasa comercial en conjunto con un polímero sintético para mejorar la drenabilidad de pulpas recicladas con una insignificante disminución en la resistencia a la tracción y al reventamiento.

Las lipasas y esterasas son capaces de atacar las tintas presentes en las fibras recicladas y se agregan al principio del proceso para reemplazar parte de los químicos tradicionalmente usados en el destintado (Lassus 2000).

Si bien existe abundante bibliografía que trata sobre las causas de la menor resistencia de las pulpas recicladas, así como sobre las diferentes alternativas destinadas a mejorar y/o recuperar

sus propiedades, existen relativamente menos antecedentes de trabajos sobre pulpas marrones, a pesar de que éstas representan la fracción mayoritaria del total de las fibras recicladas.

Las pulpas *kraft* no blanqueadas provenientes de papel tapa constituyen el componente que está siempre presente en las pulpas marrones de reciclado. Éstas tienen un alto contenido de lignina (12 –15%; número *kappa* de 80 –100), y además resulta particular su mayor contenido de hemicelulosas (aproximadamente 18%).

Si bien el componente mayoritario global es la celulosa, particularmente en la superficie de las fibras no blanqueadas puede existir hasta un 30% de lignina (Stenius y Laine 1994). Esta lignina puede potencialmente afectar negativamente la capacidad de enlace interfibrilar, y su modificación o remoción pueden ser opciones para mejorar las propiedades de resistencia.

Buscando alternativas para mejorar las propiedades papeleras, en esta Tesis se plantean dos hipótesis:

- 1) La generación de grupos carbonilos y ácidos carboxílicos en la lignina mejora las propiedades de resistencia del papel.

Esto puede deberse a dos causas:

1.a) la lignina se hace más hidrófila favoreciendo el hinchamiento de las fibras, la flexibilidad de las mismas y consecuentemente las propiedades de resistencia.

1.b) los grupos polares de la lignina intervienen directamente en el enlace interfibrilar y por lo tanto, mejoran las propiedades de resistencia.

Esta lignina más hidrófila presenta una masa molar lo suficientemente elevada para que no se solubilice en el medio líquido.

- 2) La delignificación de las fibras recicladas permite un mejor enlace entre los carbohidratos y por lo tanto una mejor resistencia del papel reciclado.

Scallan (1983) mostró que los grupos ácidos carboxílicos presentes en la pared de las fibras celulósicas cumplen un importante rol en el proceso de hinchamiento de las fibras. Por otro lado, se ha mostrado que los grupos ácidos superficiales contribuyen al aumento de la resistencia específica de enlace interfibrilar (Barzyk y col. 1997; Fors 2000).

Puede esperarse entonces que toda acción oxidativa enzimática o química que aumente la cantidad de grupos ácidos o aumente la accesibilidad a los mismos contribuirá a la mejora de la resistencia del papel.

En esta Tesis se plantea en el Capítulo 5 como tratamiento oxidativo enzimático la aplicación del Sistema Lacasa-Mediador (SLM), y en el Capítulo 6, como tratamiento oxidativo químico la aplicación de ozono.

Las enzimas oxidativas lacasas, en presencia de compuestos de bajo peso molecular conocidos como mediadores, oxidan las estructuras fenólicas y no fenólicas de la lignina generando aldehídos, quinonas y grupos ácidos carboxílicos (Haynes 1998, Chakar y Ragauskas 2000). Estos compuestos más hidrófilos pueden favorecer el hinchamiento de las fibras y/o intervenir directamente en el enlace interfibrilar.

Si, a continuación de la acción del SLM, se lleva a cabo una extracción alcalina, los compuestos oxidados pueden ser más susceptibles de degradación y, consecuentemente, conducir a una mayor delignificación respecto de una extracción alcalina simple (Chakar y Ragauskas 2000, Bourbonnais y col. 1996) dejando a los carbohidratos más expuestos para formar enlaces.

A pesar de las complicaciones que aparecen a escala industrial por el uso de álcali, es de esperar que el tratamiento enzimático previo a la extracción alcalina, pueda permitir la reducción de la carga de álcali necesaria para lograr mejoras en las propiedades papeleras y así se minimicen los inconvenientes técnicos de un tratamiento alcalino.

Hasta hoy, la implementación del proceso SLM ha estado restringida debido al alto costo de los mediadores como el *hydroxybenzotriazole* (HBT) o el *2,2'-azinobis(3-ethylbenzthazoline-6-sulphonate)* (ABTS). Se espera que estos costos puedan reducirse o que los mediadores puedan ser reemplazados en un futuro cercano, por otros compuestos. Investigaciones como las de Scheneider (1995), Bourbonnais y col. (1997) y Chakar y Ragauskas (2000) se enmarcan en la búsqueda de mediadores alternativos de menor costo.

Actualmente la aplicación principal del SLM está orientada a las operaciones de blanqueo en casos donde el número *kappa* puede ser cercano a 10 (o incluso menor).

Existen pocas referencias en donde se apliquen estas enzimas sobre pulpas de alto contenido de lignina (Haynes 1998, Wong y col. 1999, Chakar y Ragauskas 2000). Algunos de estos antecedentes apuntan a la posibilidad de aumentar el rendimiento de los pulpos *kraft* deteniendo el proceso a elevados contenidos de lignina, y luego por aplicación del sistema lacasa-mediador continuar la delignificación pero más selectivamente.

En esta Tesis se busca con la acción del SLM modificar la lignina para mejorar principalmente las propiedades papeleras.

Por otro lado, un método oxidativo químico de referencia y de mínimo impacto ambiental, es el que emplea ozono. Inicialmente, Whitsitt y col. (1978) y Abadie-Maumert y Sotelad (1985) utilizaron altas cargas de ozono para mejorar las propiedades de pulpas marrones de reciclado. Sin embargo, las condiciones bajo las cuales se llevaron a cabo los tratamientos no contemplaban la posibilidad de minimizar la pérdida de carbohidratos. Luego, Long y Hsieh (1998) consideraron la remoción de los iones metálicos y el control del pH cuando aplicaron ozono a pulpas recicladas de papel de diario, encontrando mejoras en las propiedades papeleras.

Existen actualmente tecnologías modernas de producción de ozono. Un sistema optimizado requiere 12 kwh/kg de ozono e implica una demanda de energía tal que resulta comparable con la necesaria en el refinado mecánico de pulpas.

En el Capítulo 6 se estudia el efecto del ozono teniendo en cuenta las condiciones químicas que minimicen la pérdida de carbohidratos.

A pesar de que la aplicación de enzimas u ozono en principio parecen procesos costosos, la creciente demanda de mejora de las propiedades de fibras recicladas podría hacer que surjan como de aplicación factible.

El aumento en las propiedades papeleras por efecto de estos tratamientos permitirá ampliar las posibilidades de aplicación de las pulpas marrones de reciclado. El incremento del porcentaje de material reciclado en la producción de ciertos papeles (como el *testliner*) y la producción de papeles onda y tapa con fibras recicladas exclusivamente de mayor calidad, permitirán minimizar la utilización de fibra virgen en la fabricación de cartón corrugado.

Debido a que estos tratamientos oxidativos pueden modificar el contenido de grupos ácidos superficiales, un método utilizado para cuantificarlos es el método de la adsorción de polielectrolitos el cual entendemos, no ha sido desarrollado en su potencialidad.

En el Capítulo 4 de esta Tesis se analiza y optimiza dicho método. Se propone una ecuación simple que permite analizar con un criterio uniforme las isothermas de adsorción de estos polielectrolitos. El método se aplica sobre pulpas conteniendo cantidades marcadamente diferentes de grupos ácidos superficiales logrado por el bloqueo de los mismos con cantidades crecientes de almidón catiónico adsorbido.

Por lo antes expuesto, este trabajo de Tesis tendrá los siguientes objetivos:

### **1.1. Objetivos Generales**

- ✓ Avanzar en el conocimiento de la caracterización superficial de fibras celulósicas utilizando el método de adsorción de polielectrolitos.
- ✓ Establecer las condiciones óptimas para mejorar la capacidad de enlace de estas fibras celulósicas *kraft* no blanqueadas recicladas de coníferas utilizando tratamientos con enzimas oxidativas lacasas en presencia de HBT y tratamientos oxidativos con ozono. Se busca así ampliar las posibilidades de aplicación de este tipo de pulpas.

### **1.2. Objetivos Específicos**

- ✓ Optimizar el método de adsorción de polielectrolitos y el método de titulación coloidal necesarios para determinar la carga superficial de las fibras celulósicas. Obtener una ecuación de ajuste que permita analizar los distintos resultados con un criterio uniforme.
- ✓ Verificar la utilidad de este método para casos en los que los grupos ácidos son fuertemente modificados adsorbiendo previamente almidón catiónico.

- ✓ Cuantificar los cambios químicos producidos por los efectos oxidativos de las lacasas y del ozono en la superficie y en la pared de las fibras celulósicas y relacionarlo con el desarrollo de capacidad de enlace de las fibras celulósicas.
- ✓ Comparar el efecto global de la acción de la enzima oxidativa y del ozono.