

Artículo / Article

# Destintado de papel de impresión láser mediante ultrasonido con dos frecuencias, 25 y 45 kHz

## Ultrasonic treatment for deinking of laser paper using two frequencies, 25 and 45 khz

Rosalío Gabriel Parra<sup>1</sup>, José de Jesús Vargas Radillo<sup>2</sup>, Fernando Navarro Arzate<sup>2</sup>,  
José Guadalupe Rutiaga Quiñones<sup>1</sup>, Bruno Becerra Aguilar<sup>2</sup>,  
Enrique Ramírez Valdovinos<sup>1,3</sup> y Rogelio Ramírez Casillas<sup>2</sup>

### Resumen

El objetivo de esta investigación fue analizar los efectos de un tratamiento de ultrasonido, combinado con las etapas de flotación y lavado, para mejorar la eficiencia del proceso de destintado del papel de desecho impreso con tecnología láser. El papel oficio de desperdicio fue cortado en piezas pequeñas de alrededor de 3 cm<sup>2</sup>, y posteriormente desintegrado en un dispositivo especial para obtener una suspensión base agua. Este proceso se hizo con una consistencia de 1.5 % por cinco minutos. Después de desintegrada, la suspensión de fibra se trató en un baño de ultrasonido con dos frecuencias, 25 y 45 kHz. Se tomaron datos a partir de un diseño experimental 2<sup>5-1</sup> y como factores se consideraron la frecuencia, consistencia, temperatura, el tiempo de tratamiento y el modo de la modulación de la frecuencia (barrido, desgasificación o sin modulación). El tamaño de la partícula y el número de partículas por metro cuadrado en cada etapa del proceso de destintado fueron evaluadas como variables de respuesta. Los resultados indican que la eficiencia en el rompimiento de las partículas de tinta depende de la frecuencia y del modo de modulación usado durante la fase de ultrasonido. El número máximo de partículas de tinta en el intervalo de 50-100 μm (tamaño óptimo por remoción de partícula) se obtuvo al usar la frecuencia de 25 kHz, 0.5 % de consistencia, modulación de 1 y tratamiento de 20 minutos de duración.

**Palabras clave:** Destintado, flotación, lavado, modulación de la frecuencia, papel láser, tratamiento de ultrasonido.

### Abstract

The aim of this research was to analyze the effects of applying an ultrasonic treatment, combined with flotation and washing stages, to improve the efficiency of deinking process of waste paper printed with laser technology. Waste office paper was hand cut in small sizes of about 3 cm<sup>2</sup>, and then disintegrated in a specialized device to get a water-based suspension. This process was done using 1.5 % consistency for 5 minutes. After disintegrated, the fiber suspension was treated in an ultrasonic bath using two frequencies, 25 and 45 kHz. Experimental data was collected by means of an experimental design 2<sup>5-1</sup> using frequency, consistency, temperature, treatment time, and frequency modulation mode (sweep, degass or no modulation), as factors. Ink particle size and number of particles per square meter in each stage of the deinking process, were evaluated as response variables. Results showed that the efficiency in breakdown of the toner particles was dependent of the frequency and the modulation mode used during the ultrasonic stage. The maximum number of ink particles in the range of 50-100 μm (optimal size for particle removal), was obtained by using a frequency of 25 kHz, 0.5 % consistency, 55 °C, modulation of 1 and treated for 20 min.

**Key words:** Deinking, flotation, washing, frequency modulation, laser paper, ultrasonic treatment.

Fecha de recepción/date of receipt: 20 de noviembre de 2014; Fecha de aceptación/date of acceptance: 23 de febrero de 2015.

<sup>1</sup> Departamento de Tecnología de la Madera e Ingeniería. Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo.

<sup>2</sup> Departamento de Madera, Celulosa y Papel. Departamento de Investigación. Universidad de Guadalajara. Correo- e: roramire@dmcyp.cucei.udg.mx

<sup>3</sup> Departamento de Productos Forestales. Universidad Autónoma de Nuevo León. Campus Linares.

## Introducción

Las industrias de celulosa y de productos de papel están entre los negocios más grandes del mundo. Cada año se producen varios tipos de calidades de papel comercial. Dichos productos se consumen en mercados locales e internacionales y tienen gran demanda. Es bien sabido que la madera es la principal fuente de materias primas para fabricar papel; sin embargo, debido a malas prácticas forestales en algunos países, la tala de árboles ha deteriorado severamente algunos ecosistemas. Además, muchos países han adoptado nuevas políticas para promover la biomasa de madera como materia energética para reducir su dependencia de combustibles fósiles no-renovables. Tales políticas han motivado cambios sustanciales en el mercado de los productos forestales, debido a los incentivos públicos vigorosos y a normas preferenciales (Aguilar *et al.*, 2011). En años recientes, el reciclamiento del papel ha surgido como una opción alternativa para la elaboración de papel. Dicha tendencia ha reducido el impacto que las formas de hacer papel ha tenido en el medio ambiente y ha cambiado muchas disposiciones en la industria moderna. Hoy en día la pulpa reciclada de papel se ha convertido en el componente principal de diversos productos, que son más amigables con el ambiente y tienen costos reducidos.

En muchos casos, la fibra reciclada debe someterse a un proceso de destintado antes de usarla; por lo general, la remoción de tintas de residuos de papel involucra un tratamiento en dos etapas: flotación y lavado. Ambas se basan en aspectos físico-químicos (Ramírez *et al.*, 2004). La de flotación incluye burbujas de aire en la suspensión de pulpa para acarrear partículas de tinta perdidas y llevarlas a la superficie y eliminarlas como espuma. Debido a varios fenómenos de este tipo, el tamaño de las partículas que pueden retirarse se limita a 50-150  $\mu\text{m}$ . Por un lado, la etapa de lavado es altamente efectiva para remover partículas de un tamaño inferior a 10  $\mu\text{m}$ , pero requiere grandes cantidades de agua (Fricker *et al.*, 2007). El destintado del papel involucra el uso combinado de surfactantes, detergentes, dispersantes y químicos espumosos para modificar la interfase entre la superficie de la fibra y las partículas de tinta. El uso de surfactantes se necesita para adherir las partículas hidrofóbicas de tinta a la pared de burbujas de agua-aire. Esta última facilita la eliminación de las partículas de tinta en las etapas de flotación y lavado. En función del producto papelería deseado, diferentes combinaciones de estas dos etapas pueden aplicarse para conseguir las características de pulpa correspondientes (Ramírez, 2004).

El destintado convencional implica el uso de grandes cantidades de álcali para ajustar el pH de la pulpa el lodo líquido a un valor entre 9.5 y 11.0. Bajo tales condiciones, las fibras se hinchan y se hacen más flexibles y facilitan la remoción

## Introduction

The industries of cellulose and paper products are amongst the biggest business in the world. Each year, several types of commercial paper grades are produced. Such products are consumed by local and international markets, and are highly demanded. It is well known that wood is the main source of raw materials for paper making; however, due to poor forestry policies practiced in some countries, wood harvesting practices have deteriorated many ecosystems. In addition, many countries have adopted new policies to promote woody biomass as energy feedstock, to reduce their dependence of non-renewable fossil fuels. These policies have motivated substantial changes on the forest products market, due to strong public incentives and preferential regulations (Aguilar *et al.*, 2011). In recent years, paper recycling has emerged as an alternative source for paper making. Such trend has reduced the impact that traditional paper making processes have had in the environment and changed many policies in modern industry. Today, recycled pulp has become the main component in several paper products, which are more eco-friendly and have reduced costs.

In many cases, before its use, recycled fiber must be subjected to a deinking process; generally, the removal of inks from waste paper involves a two stage treatment: flotation and washing. Both are mainly based on physicochemical procedure (Ramírez *et al.*, 2004). Flotation involves air bubbles into the pulp suspension, to carry loss ink particles to the surface, and remove them as foam. Due to various phenomena of this sort, the size of ink particles that can be removed during the flotation stage is limited to 50-150  $\mu\text{m}$ . On the other hand, the washing stage is highly effective to remove ink particles having a size smaller than 10  $\mu\text{m}$ , but it requires large quantities of water (Fricker *et al.*, 2007). Paper deinking involves the combined use of surfactants, detergents, dispersants and foamy chemicals, to modify the interphase between fiber surface and ink particles. The use of a surfactant is required to attach the hydrophobic ink particles to the wall of the water-air bubbles. The latter facilitates the removal of ink particles in the floating and washing stages. Depending of the desired paper product, different combinations of these two stages can be applied to achieve the corresponding pulp characteristics (Ramírez, 2004).

Conventional deinking involves the use of large amounts of alkali to adjust the pH of the pulp slurry to a value between 9.5 and 11.0. Under these conditions the fibers swell and become more flexible, and facilitate the removal of the ink from the cellulose. The released ink particles are then removed from the pulp slurry, in the flotation and washing stages. Traditional deinking is highly effective to recycle most lithographic and flexographic paper waste. However, the waste paper printed with toner and UV-cured inks cannot be cleaned efficiently by conventional deinking, due to the inks chemical composition and the way

de la tinta de la celulosa. Las partículas de tinta liberadas son retiradas del lodo líquido en las fases de flotación y lavado. El destintado tradicional es altamente efectivo para reciclar residuos de papel litográfico y flexográfico. Sin embargo, el papel residual impreso con toner de tintas curadas por UV no puede ser eficientemente limpiado por el destintado convencional, debido a la composición química de las tintas y de la forma en la que se adhieren a la fibra (Fricker *et al.*, 2007; Zhenying *et al.*, 2009). Las partículas de toner usadas en la impresión láser están hechas de negro de carbón, óxido de hierro, poliestireno, poliamida y poliéster, entre otros productos, y se usan para adherir el negro de carbón al papel cuando se derrite durante el proceso de impresión. La impresión láser involucra fenómenos complejos que propician la dificultad de destintado este tipo de papel de deshecho por procedimientos convencionales, lo que incrementa la atención de los expertos para encontrar nuevas tecnologías para ese propósito (Manning and Thompson, 2004).

Dado que la introducción del toner y de las tintas curadas por UV presentan dificultades durante el proceso convencional de destintado, el uso de ultrasonido surgió como una opción tecnológica prometedora para apoyar el reciclamiento de este tipo de papel de desperdicio oficial. A la mitad de la década de los años 90, una novedosa investigación fue publicada en términos del uso de dispositivos ultrasónicos con frecuencias de 22, 34 y 54 kHz como un método de tratamiento autónomo para destintado papeles de desecho impresos con láser. Los autores (Norman *et al.*, 1994) mencionan que las partículas de toner no pueden ser removidas del lodo de papel por procesos regulares, por su gran tamaño. Sus resultados demostraron que las bajas frecuencias (22 kHz) fueron más efectivas para romper las partículas de tinta mayores a 400 micrones, mientras que las altas frecuencias facilitaron la remoción de partículas pequeñas por flotación.

También se estudiaron los efectos del tratamiento ultrasónico en las propiedades de la fibra durante la remoción de la tinta, de lo cual resultó que el papel producido a partir de fibras tratadas por ultrasonido tuvo un incremento en densidad, brillantez y fuerza de tensión. Sin embargo, se requirió 40 % más energía que en el proceso de destintado por flotación convencional (Tatsumi *et al.*, 2000). Otros trabajos de investigación se refieren al uso de tratamientos con ultrasonido para retirar partículas xerográficas y se enfocan en el efecto de los parámetros de interés tales como el pH (Scott and Gerber, 1995; Fricker, 2007), amplitud de la onda ultrasónica (Ramasubramanian *et al.*, 2006) y la temperatura (Gaquere-Parker *et al.*, 2009; Thompson *et al.*, 2000).

La meta principal de este estudio fue analizar los efectos de un tratamiento de ultrasonido en dos frecuencias (25 y 45 kHz), aplicados bajo tres tipos de modulación pulsada y combinado con etapas de flotación y lavado, a fin de mejorar

they adhere to the fiber (Fricker *et al.*, 2007; Zhenying *et al.*, 2009). The toner particles used in laser printing are made of carbon black, iron oxide and thermoplastic resins. The latter can be fabricated from vinyl acetate copolymerized with ethylene, polystyrene, polyamide and polyester, among others, and are used to adhere the carbon black to the paper, when they melt during a printing process. Laser printing involves complex phenomena which arise the difficulty of the deinking of this kind of waste paper by conventional processes, increasing the attention of experts to find new technologies for this ending (Manning and Thompson, 2004).

Due to the introduction of the toner and UV-cured inks, which present difficulties during a conventional deinking process, the use of ultrasound emerged as a new promising technology to assist the recycling of this type of office waste paper. In the mid-90s, a novel research was published, reporting the use of ultrasonic devices having frequencies of 22, 34 and 54 kHz, as a stand-alone treatment method for the deinking of laser printed waste papers. The authors (Norman *et al.*, 1994) mentioned that toner particles cannot be easily removed from the pulp slurry, by a conventional deinking process, due to their larger size. Their results demonstrated that the use of low frequencies (22 kHz) were more effective to break down ink particles larger than 400 microns, while higher frequencies facilitated the removal of smaller ink particles, by flotation.

The effects of the ultrasonic treatment on the fiber properties during the ink removal process were also studied, reporting that the paper made from ultrasonic treated fibers showed an increase in density, brightness and tensile strength. However, it was required 40 % more energy, than a conventional flotation deinking process (Tatsumi *et al.*, 2000). Other research works reported the use of ultrasonic treatments for the removal of xerographic particles, focusing on the effect of parameters of interest such as pH (Scott and Gerber, 1995; Fricker, 2007), amplitude of the ultrasonic wave (Ramasubramanian *et al.*, 2006) and temperature (Gaquere-Parker *et al.*, 2009; Thompson *et al.*, 2000).

The main goal of this study was to analyze the effects of an ultrasonic treatment at two frequencies (25 and 45 kHz), applied under three types of pulsated modulation, and combined with flotation and washing stages; to improve the deinking efficiency of waste paper printed with laser technology.

## Materials and Methods

### Materials

Waste laser printed office paper, grammage of 60 g m<sup>-2</sup>, was collected from several offices of our research center. The selected paper was reduced in size by hand, from which 3 by 2 cm pieces were obtained and stored in plastic bags.

la eficiencia del destintado del papel de desperdicio impreso con tecnología láser.

## Materiales y Métodos

### Materiales

Se recolectaron desperdicios de papel de oficina con impresión láser, de  $60 \text{ g m}^{-2}$  provenientes de varias oficinas del centro de investigaciones en el que laboran los investigadores responsables del presente estudio. El material seleccionado fue reducido de tamaño de forma manual, de modo que se obtuvieron piezas de  $3 \times 2 \text{ cm}$ , que fueron almacenadas en bolsas de plástico.

### Determinación del contenido de humedad

El contenido de humedad de las muestras de papel se midió por deshidratación de los especímenes en un horno convencional de laboratorio TERLAB, modelo MAH-43M a  $105 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$  hasta alcanzar peso constante, de acuerdo al método TAPPI T 412 om-11 (TAPPI, 2011a).

### Desintegración del papel y formación de hojas para manos

El papel de desperdicio se desintegró con el método TAPPI T 205 sp-12 (TAPPI, 2012). Los especímenes de  $25 \text{ g}$  (secados en horno) se diluyeron en  $2\ 000 \text{ mL}$  de agua desionizada a temperatura ambiente, a fin de obtener una consistencia de  $1.25 \%$ . Posteriormente, la pulpa se procesó en un desintegrador estándar *Karl Frank GMBH*, modelo 95967 a  $3\ 000 \text{ rpm}$  hasta que las fibras se dispersaron (alrededor de  $5 \text{ minutos}$ ). Una vez dispersadas las fibras, se formaron hojas para manos que pesaban  $4 \text{ g}$  aproximadamente mediante el método TAPPI T 218 sp-11 y el procedimiento del embudo Büchner (TAPPI, 2011b). Esto último se repitió para especímenes colectados en cada una de las etapas de destintado.

### Método de destintado

La Figura 1 ilustra un diagrama de flujo de un proceso tradicional de destintado frente a al procedimiento modificado en este estudio. Como se puede advertir, el primero incluye el uso de surfactantes y blanqueadores únicamente utilizando la fase de flotación. En esta investigación, el destintado se llevó a cabo en etapas secuenciadas de desintegración, tratamiento ultrasónico ( $25 \text{ and } 45 \text{ kHz}$ ), flotación y lavado.

El tratamiento de ultrasonido se realizó en un baño ultrasónico ELMA, modelo TI-H-15, con dos frecuencias de operación,  $25 \text{ y } 45 \text{ kHz}$ ; dicho aparato se usó en tres modalidades:

### Humidity content determination

The humidity content of the paper samples was measured by drying the specimens in a Model MAH-43M, TERLAB, conventional lab oven at  $105 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$ , until constant weight, according to Tappi Test method T 412 om-11 (TAPPI, 2011a).

### Paper disintegration and hand sheet forming

The waste paper was disintegrated according to the Tappi test method T 205 sp-12 (TAPPI, 2012). Paper specimens of  $25 \text{ g}$  (oven dried basis) were diluted into  $2\ 000 \text{ mL}$  of deionized water at room temperature, to obtain a consistency of  $1.25 \%$ . Then, the pulp was disintegrated in a *Karl Frank GMBH*, type 95967 standard disintegrator at  $3\ 000 \text{ rpm}$ , until fibers were dispersed (about  $5 \text{ minutes}$ ). After the fiber dispersion, hand sheets weighing approximately  $4 \text{ g}$  were formed using the Tappi test method T 218 sp-11, Büchner funnel procedure (TAPPI, 2011b). The latter procedure was repeated for specimens collected from each of the deinking stages.

### Deinking method

Figure 1 shows a flow diagram of a traditional deinking process versus the modified process used in this study. As shown, the traditional process involves the use of surfactants and bleaching chemicals, using only flotation stages. In this research, the deinking process was carried in sequential stages of disintegration, ultrasonic treatment ( $25 \text{ and } 45 \text{ kHz}$ ), flotation and washing.

The ultrasonic treatment was carried out in an ELMA, TI-H-15 model ultrasonic bath with two operating frequencies,  $25 \text{ and } 45 \text{ kHz}$ . This apparatus was put to work under three different modes: sweep, standard and degass, which allowed the modulation of the frequency applied during the ultrasonic treatment, in a pulsated form.

The deinking process was analyzed by applying an factorial experimental design  $2^{5-1}$  with two central points, in which the factors of interest were pulp consistency ( $0.5 \text{ to } 2.0 \%$ ), frequency ( $25 \text{ and } 45 \text{ kHz}$ ), temperature ( $25 \text{ to } 55 \text{ }^\circ\text{C}$ ), treatment time ( $1 \text{ to } 20 \text{ minutes}$ ), and pulsated modulation using as the degass mode as the low limit, and the sweep mode as the high limit. The ink particles sizes from each deinking stage were chosen as response variables. The main goal of the experimental design was to optimize the parameters involved in the ultrasonic



barrido, estándar y desgasificación, con lo que se favoreció la modulación de la frecuencia aplicada durante el tratamiento de ultrasonido, en una forma pulsada.

El proceso de destintado se analizó al aplicar un diseño experimental factorial  $2^{5-1}$  con dos puntos centrales, en los cuales los factores de interés fueron la consistencia de la pulpa (0.5 a 2.0 %), frecuencia (25 y 45 kHz), temperatura (25 a 55 °C), tiempo de tratamiento (1 a 20 minutos) y modulación

treatment, to maximize as much as possible the number of ink particles having a size within 50-100 and 100-150 micron range. The latter ink particle sizes facilitate the removal of such particles in the flotation and washing stages, respectively. The collected data were analyzed using a statistical software (Statgraphics™) (Statgraphics, 2012).

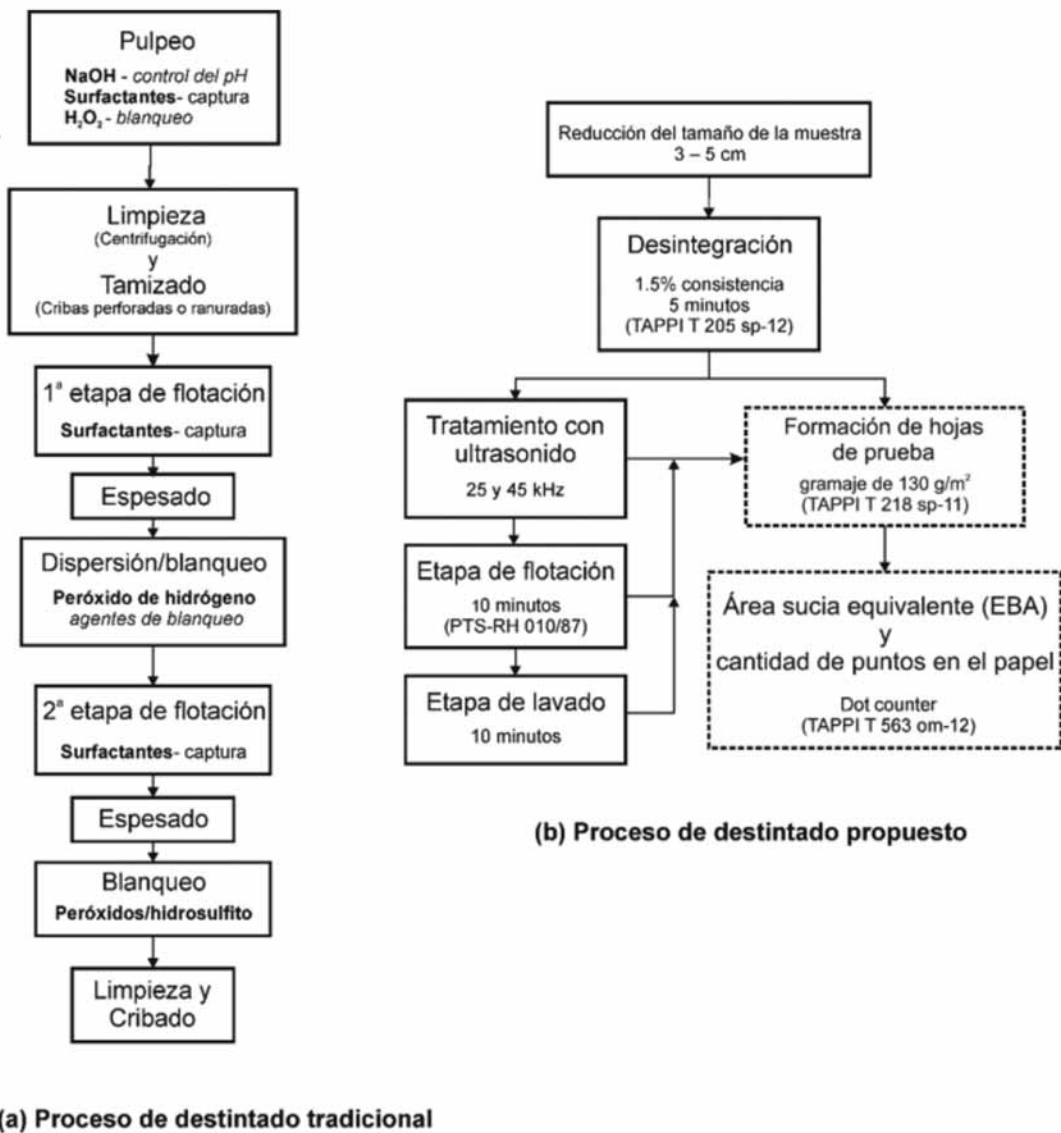
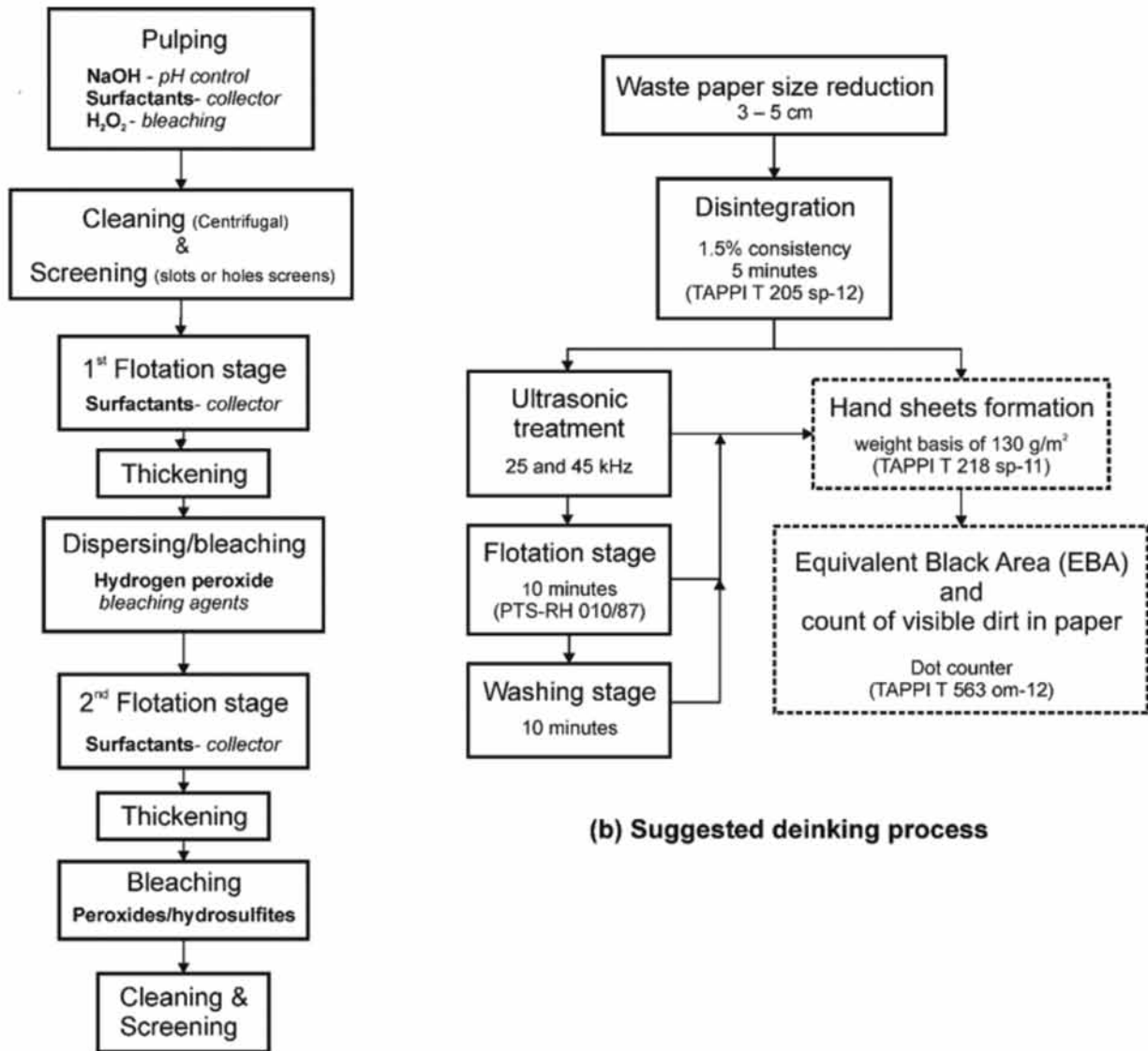


Figura 1. Esquema del proceso tradicional de destintado para la producción de pulpa (a) contra el proceso modificado de destintado con la agregación de una fase ultrasónica (b). En el diagrama se muestran los posibles sitios de adición para químicos de destintado y blanqueado.



(a) Traditional deinking process

(b) Suggested deinking process

Figure 1. Schematic layout of (a) traditional deinking process for the production of deinked pulp versus (b) modified deinking process with the addition of an ultrasonic stage. In the diagram it is shown the possible addition places for deinking and bleaching chemicals.



pulsada, mediante el modo de desgasificación como el límite inferior y el modo de barrido como el límite superior. Los tamaños de las partículas de tinta de cada etapa de destintado fueron seleccionadas como variables de respuesta. La meta principal del diseño experimental fue optimizar los parámetros involucrados en el tratamiento de ultrasonido para maximizar, en lo posible, el número de partículas de tinta en los intervalos de 50-100 y de 100-150 micrones. Los últimos tamaños de partículas facilitan la remoción de las mismas en las etapas de flotación y lavado, respectivamente. Los datos recolectados fueron analizados mediante un paquete estadístico (Statgraphics<sup>SM</sup>) (Statgraphics, 2012).

La etapa de flotación se llevó a cabo en una celda de flotación, con DIN-685 como surfactante, y apoyo químico para la remoción de tinta. El tratamiento fue aplicado de acuerdo al método PTS-RH 010/87 (PTS, 1987) por 10 minutos. Una vez concluido, la muestra de pulpa fue recolectada para un análisis subsiguiente.

The flotation stage was done in a flotation cell, using DIN-685 as surfactant, as an aid chemical for ink removal. Treatment was applied according to the method PTS-RH 010/87 (PTS, 1987), for 10 minutes. After finished, pulp sample was collected for further analysis.

The washing of the pulp suspension was carried in a specially designed cell, Degussa type, for 10 minutes. ISTEMUL-780 was used as a dispersant agent. Pulp specimens were collected, for further analysis.

After each deinking stage, paper specimens with a weight basis of 130 g cm<sup>-2</sup> were made, according to TAPPI T 218 sp-11 (TAPPI, 2011b). Ink size and particle count was done on such paper samples, using a Dot counter apparatus (COCAP, Mod. 2.0). Data was collected for particles having sizes in the range of 50-100 and 100-150 microns.

Cuadro 1. Análisis de las partículas de tinta (Número de partículas m<sup>-2</sup>) de hojas de papel para manos, elaborada después del proceso de destintado propuesto\*.

Exp. #	Condiciones experimentales					Número de partículas de tinta m <sup>-2</sup> x 100							
	Frec. (kHz)	Tiempo (min)	Cons. (%)	Temp. (°C)	Mod.	Desintegración		Ultrasonido		Flotación		Lavado	
						50-100 μm	100-150 μm	50-100 μm	100-150 μm	50-100 μm	100-150 μm	50-100 μm	100-150 μm
1	25	20	2	55	-1	712	447	1 008	373	709	269	957	508
2	45	1	2	55	-1	685	398	417	249	211	152	316	199
3	45	1	0.5	55	1	1151	618	1 088	582	357	263	427	267
4	35	10.5	1.25	40	0	309	198	525	261	176	104	425	253
5	25	1	2	55	1	811	457	529	291	249	169	399	278
6	45	1	0.5	25	-1	648	338	694	368	197	135	271	230
7	25	1	2	25	-1	468	270	388	200	275	136	328	169
8	45	1	2	25	1	431	246	543	200	143	84	161	102
9	45	20	0.5	25	1	654	353	698	383	281	183	408	234
10	25	20	0.5	55	1	863	549	1 403	739	362	205	312	198
11	25	20	0.5	25	-1	531	284	525	296	221	160	331	232
12	45	20	2	25	-1	497	280	828	346	288	153	303	165
13	45	20	2	55	1	468	242	468	242	362	231	497	315
14	25	1	0.5	25	1	394	267	460	257	491	231	464	280

\*Se presentan los datos de acuerdo a las condiciones utilizados en el diseño experimental.  
Exp. # = Número de experimento; Frec. = Frecuencia; Cons. = Constancia; Temp. = Temperatura.



Table 1. Ink particle analysis (Number of ink particles m<sup>-2</sup>) of paper hand sheets, made after each of the proposed deinking process.\*

Exp. #	Experimental conditions					Number or ink particles m <sup>-2</sup> x 100							
	Freq. (kHz)	Time (min)	Cons. (%)	Temp. (°C)	Mod.	Disintegration		Ultrasound		Flotation		Washing	
						50-100 µm	100-150 µm	50-100 µm	100-150 µm	50-100 µm	100-150 µm	50-100 µm	100-150 µm
1	25	20	2	55	-1	712	447	1 008	373	709	269	957	508
2	45	1	2	55	-1	685	398	417	249	211	152	316	199
3	45	1	0.5	55	1	1151	618	1 088	582	357	263	427	267
4	35	10.5	1.25	40	0	309	198	525	261	176	104	425	253
5	25	1	2	55	1	811	457	529	291	249	169	399	278
6	45	1	0.5	25	-1	648	338	694	368	197	135	271	230
7	25	1	2	25	-1	468	270	388	200	275	136	328	169
8	45	1	2	25	1	431	246	543	200	143	84	161	102
9	45	20	0.5	25	1	654	353	698	383	281	183	408	234
10	25	20	0.5	55	1	863	549	1 403	739	362	205	312	198
11	25	20	0.5	25	-1	531	284	525	296	221	160	331	232
12	45	20	2	25	-1	497	280	828	346	288	153	303	165
13	45	20	2	55	1	468	242	468	242	362	231	497	315
14	25	1	0.5	25	1	394	267	460	257	491	231	464	280

\*Data are presented according to the conditions used in the experimental design.

Exp. # = Experiment number; Freq. = Frequency; Cons. = Constancy; Temp. = Temperature

El lavado de la suspensión de la pulpa se hizo en una célula especialmente diseñada para el efecto, del tipo Degussa, por 10 minutos. Se usó ISTEMUL-780 como agente dispersante. Los especímenes de pulpa se recolectaron, también para su posterior análisis.

Después de cada etapa de destintado, se elaboraron ejemplares de papel con una base de peso de 130 g cm<sup>-2</sup>, de acuerdo a TAPPI T 218 sp-11 (TAPPI, 2011b). El tamaño de la tinta y el conteo de las partículas se hizo en dichas muestras de papel, mediante un contador de puntos Dot COCAP, modelo 20. Los datos se recolectaron para partículas con tamaños entre los 50-100 y los 100-150 micrones.

## Resultados y Discusión

En este estudio se evaluó el efecto de la frecuencia modulada aplicada para mejorar el destintado de papel impreso con láser. Se realizaron experimentos de destintado en los residuos de papel impreso con dicha tecnología, por medio de 14 corridas experimentales. Cada ejecución implica 4 etapas diferentes: desintegración, tratamiento ultrasónico, flotación y

## Results and Discussion

In this study, the effect of modulated frequency applied on enhancing the deinking of laser printed paper was evaluated. Deinking experiments were performed on waste paper printed with laser technology, by means of 14 experimental runs. Each run involves 4 different stages: disintegration, ultrasonic treatment, flotation and washing. The results obtained after the analysis of the paper specimens elaborated after each deinking stage, are shown in Table 1. Size range and number of ink particles per square meter were reported for each stage. As mentioned before, a flotation treatment is effective in removing ink particles having a size between 100-150 µm, while smaller particles can be removed by a washing stage. Table 1 shows only the count of ink particles having a size within the range of interest, which could be detected by the dot counter. This device works only at a resolution of 600 dpi because it was designed by TAPPI as an industry standard, thus the software is limited to detect ink particles having a size larger than 48 µm (Moon and Nagarajan, 1998).





lavado. Los resultados obtenidos tras el análisis de las muestras de papel elaboradas después de cada etapa de eliminación de tinta se reúnen en el Cuadro 1. Se registró el intervalo de medidas y el número de partículas de tinta por metro cuadrado para cada etapa. Como se mencionó antes, un tratamiento de flotación es eficaz en la eliminación de partículas de tinta que tienen un tamaño entre 100-150  $\mu\text{m}$ , mientras que las partículas más pequeñas pueden ser removidas con una etapa de lavado. El Cuadro 1 muestra solo el recuento de partículas de tinta que tienen un tamaño dentro del intervalo de interés, lo que podría ser detectado por el contador de puntos. Este dispositivo únicamente funciona a una resolución de 600 dpi, ya que fue diseñado por TAPPI como un estándar de la industria, por lo que el *software* se limita a detectar partículas de tinta que tienen un tamaño mayor a 48  $\mu\text{m}$  (Moon y Nagarajan, 1998).

La Figura 2 ilustra el rendimiento alcanzado, que está relacionado con las condiciones experimentales y la reducción del tamaño de la partícula, dentro de las dos frecuencias utilizadas (25 y 45 kHz) en el tratamiento de ultrasonido, y en comparación con los datos obtenidos por la desintegración, (0 kHz). El más alto recuento de las partículas de tinta que tiene un tamaño entre 50-100  $\mu\text{m}$  se obtuvo mediante la aplicación de un tratamiento referido con una frecuencia de 25 kHz y los siguientes parámetros: baja consistencia (0.5 %), temperatura de 55 °C, 20 minutos de tiempo de tratamiento, y una modulación pulsada con el modo de barrido. Según la literatura (Fricker *et al.*, 2007), la más alta eficiencia de eliminación de partículas de tinta desde las etapas de flotación y lavado se puede lograr mediante la reducción de las partículas de tinta dentro del intervalo de tamaño de 50-100  $\mu\text{m}$ .

Se analizó el tratamiento ultrasónico mediante varios gráficos de respuesta de superficie, con un intervalo de confianza de 95 %. La eficacia de las frecuencias y temperaturas aplicadas para aumentar el número de partículas de tinta dentro de la gama de 50-100 micras, se ilustra en la Figura 3. El mayor número de partículas de tinta, dentro del intervalo referido, se obtuvo con el uso de una frecuencia baja (25 kHz) y alta temperatura (55 °C), mientras que se mantuvo una condición fijada para el tiempo de tratamiento (20 min), consistencia (0.5 %) y de modulación (1). Tal comportamiento coincide con los resultados publicados por Norman *et al.* (1994) y Sell *et al.* (1995), quienes establecieron que el uso de bajas frecuencias (22 kHz) mejoró la reducción de las partículas de tinta de gran tamaño, y las altas (57 kHz) mostraron una mayor eficiencia en la disminución de las partículas de tinta que tienen tamaños más pequeños.

La Figura 4 muestra también un gráfico de la respuesta de superficie que ilustra el efecto de las frecuencias aplicadas a los tiempos de tratamiento. Como se observa, el mayor número de partículas de tinta dentro de la gama de 50-100 micras, se obtuvo mediante el uso de bajas frecuencias y tiempos de tratamiento más

Figure 2 illustrates the performance achieved, related to experimental conditions and particle size reduction, within the two frequencies used (25 and 45 kHz) in the ultrasonic treatment, and compared with the data obtained by disintegration only (0 KHz). The highest count of ink particles having a size between 50-100  $\mu\text{m}$ , was obtained by applying an ultrasonic treatment with a frequency of 25 kHz and the following parameters: low consistency (0.5 %), temperature of 55 °C, 20 minutes of treatment time, and a pulsated modulation using the sweep mode. According to literature (Fricker *et al.*, 2007), the highest efficiency of ink particles removal from the flotation and washing stages, can be achieved by reducing the ink particles within the 50-100  $\mu\text{m}$  size range.

The ultrasonic treatment was analyzed using several surface response graphs considering a confidence interval of 95 %. The effectiveness of the frequencies and temperatures applied to increase the number of ink particles within the 50-100 micron range, is illustrated in Figure 3. As shown, the highest number of ink particles, within the 50-100  $\mu\text{m}$  range, was obtained with the use of a low frequency (25 kHz) and high temperature (55 °C), while a fixed condition for treatment time (20 min), consistency (0.5 %) and modulation (1) was maintained. Such behavior is in accordance with the results published by Norman *et al.* (1994) and Sell *et al.* (1995) who reported that the use of low frequencies (22 kHz) improved the reduction of large ink particles, while high frequencies (57 kHz) showed a high efficiency in reducing ink particles having smaller sizes.

Figure 4 shows a surface response graph which illustrates the effect of the applied frequencies and treatment times. As shown, the highest number of ink particles within the 50-100 micron range, was obtained by using low frequencies and higher treatment times (20 min). Norman *et al.* (1994) founded that the use of larger treatment times (15 min) during the ultrasonic stage, was more effective to increase the number of ink particles having an appropriate size for its removal during the flotation and washing stages, than shorter treatment times.

The main goal of this study was to analyze the effect of applying ultrasound with two frequencies (25 and 45 kHz), under pulsated modulation in deinking of laser printer waste paper. The operation mode of the ultrasonic device and how it affected the efficiency of the ultrasonic treatment was analyzed in the experimental design. Figure 4 shows the corresponding surface response graph. As shown, the modulation had a strong effect in the efficiency of the ultrasonic treatment to break down the ink particles. The lowest count of ink particles were obtained when the ultrasonic device was operated in the degass mode (modulation = -1). In the sweep mode, the frequency varies permanently within a defined range. This allows a more homogeneously distributed load of the ultrasound transformer. On the other hand, when the modulation was set to 1 (sweep mode) a high count in the number

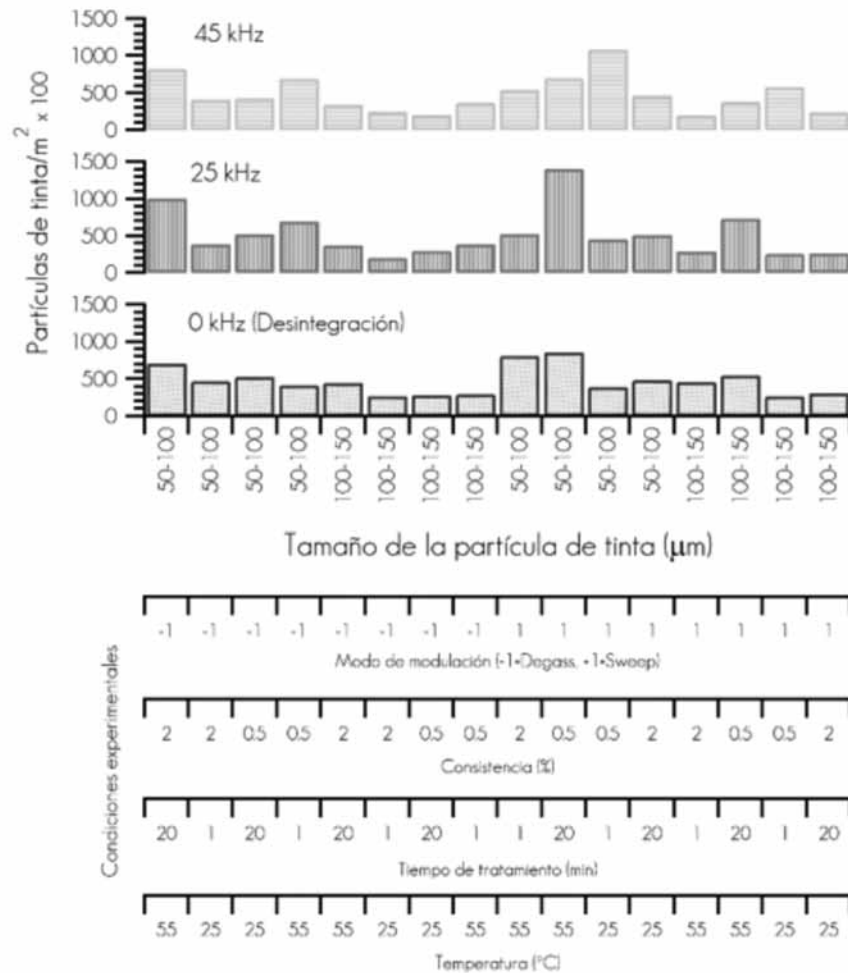


Figura 2. Conteo de partículas de tinta/m<sup>2</sup> x 100, a diferentes frecuencias (kHz), tamaños de partículas de tinta (µm), modulación, consistencia (%), tiempo de tratamiento (min) y temperatura (°C).

Figure 2. Ink particle count/m<sup>2</sup> x 100, at different frequencies (kHz), ink particle sizes (µm), modulation, consistency (%), treatment time (min) and temperature (°C).

amplios (20 min). Norman *et al.* (1994) argumentaron que el uso de tiempos de tratamiento más grandes (15 min) durante la etapa de ultrasonido, fue más eficaz para aumentar el número de partículas de tinta que tiene un tamaño apropiado para su eliminación durante las etapas de flotación y lavado, que si se acortan los tiempos de tratamiento.

El objetivo principal de este estudio fue analizar el efecto de la aplicación de ultrasonido con dos frecuencias (25 y 45 kHz), bajo modulación pulsada en el destintado de papel de desperdicio de impresora láser. Se analizó el modo de funcionamiento del dispositivo ultrasónico y cómo se afecta la eficiencia del tratamiento ultrasónico en el diseño experimental. La Figura 4 corresponde al gráfico de superficie de respuesta. Como se muestra, la modulación tuvo un fuerte efecto en la eficiencia del tratamiento con ultrasonidos para romper las

of ink particles having a size within the 50-100 µm range, was obtained. In the degass mode, the set power is interrupted for a short period so that the bubbles are not retained by the ultrasonic forces. The latter effect is stronger and more efficient with high ultrasonic frequencies due to the directional diffusion; thus, the breakdown of the ink particles by the ultrasonic waves was highly reduced. According to Figure 5, the use of the sweep mode was more effective in reducing the size of the ink particles, within the entire range of the frequencies studied. However, the latter effect was stronger when low frequencies were applied.



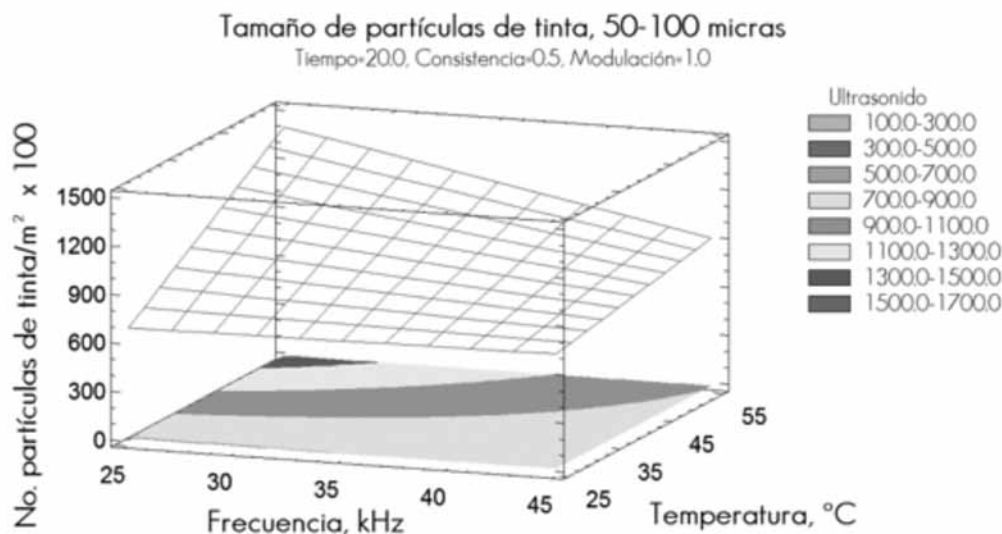


Figura 3. Gráfico de la respuesta de superficie del tamaño de la partícula de tinta y su conteo por m<sup>2</sup>. Los parámetros de entrada son la frecuencia (kHz) y la temperatura (°C).

Figure 3. Response surface plot of the Ink particle size and count/m<sup>2</sup>. Input parameters, Frequency (kHz) and Temperature (°C).

partículas de tinta. El recuento más bajo de partículas de tinta se registró cuando el dispositivo ultrasónico se hizo funcionar en el modo de desgasificación (modulación = -1). En el modo de barrido, la frecuencia varía de forma permanente dentro de un intervalo definido. Esto permite una carga más distribuida homogéneamente del transformador de ultrasonido. Por otro lado, cuando la modulación se establece en 1 (modo de barrido) un alto recuento del número de partículas de tinta que tienen un tamaño dentro del intervalo de 50-100 µm, se obtuvo. En el modo de desgasificación, el poder conjunto se interrumpe durante un corto período de manera que las burbujas no son retenidas por las fuerzas de ultrasonidos. Este último efecto es fuerte y más eficiente con altas frecuencias ultrasónicas debido a la difusión direccional; por lo tanto, la ruptura de las partículas de tinta por las ondas ultrasónicas fue muy reducido. De acuerdo con la Figura 5, el uso del modo de barrido fue más eficaz en la reducción del tamaño de las partículas de tinta, dentro de toda la gama de las frecuencias estudiadas. Sin embargo, el último efecto fue más fuerte cuando se aplicaron las bajas frecuencias.

El análisis estadístico de los datos recabados durante la etapa de ultrasonido reveló que las condiciones óptimas para maximizar el número de partículas de tinta, que tienen un tamaño dentro del intervalo de interés, fueron los siguientes: frecuencia de 25 kHz, 20 minutos de tiempo de tratamiento, consistencia de 0.5 %, temperatura de 55 °C y uso del aparato de ultrasonido en el modo de barrido. Estos resultados sugieren que el uso de la modulación pulsada al aplicar ultrasonido a 25 kHz, mediante un dispositivo de baja potencia, para ayudar

The statistical analysis of the data collected during the ultrasonic stage, revealed that the optimal conditions to maximize the number of ink particles having a size within the range of interest, were as follows: frequency of 25 kHz, 20 minutes of treatment time, consistency of 0.5 %, temperature of 55 °C and the use of the ultrasonic apparatus in the sweep mode. These results suggest that the use of pulsed modulation when applying ultrasound at 25 kHz, using a low power device, to assist the deinking of laser printer waste paper, enhance the efficiency of the ultrasonic treatment.

The properties of the sheets prepared after each deinking stage are in Figure 6. The micrograph of the sheet prepared with the untreated pulp (Figure 6a) shows a great number of ink particles having a large size, giving a bluish tone to the paper. The appearance of the surface analyzed from the hand sheet prepared with the pulp obtained after the ultrasonic treatment (25 kHz) is shown in Figure 6b. As illustrated, a lower number of large ink particles can be observed, compared with the surface of the hand sheet formed with the untreated pulp (Figure 6a). However, a bluish tone was also identified after the ultrasonic treatment, as a consequence of the size reduction of the ink particles.

Figure 6c is an image of the sheet prepared with pulp obtained after the ultrasonic and flotation stages. As can be seen, a high number of the ink particles were removed and the paper sheet showed a reduction in the bluish tone originally observed. However, some agglomerations of ink particles still remained in the pulp. Finally, the properties of the

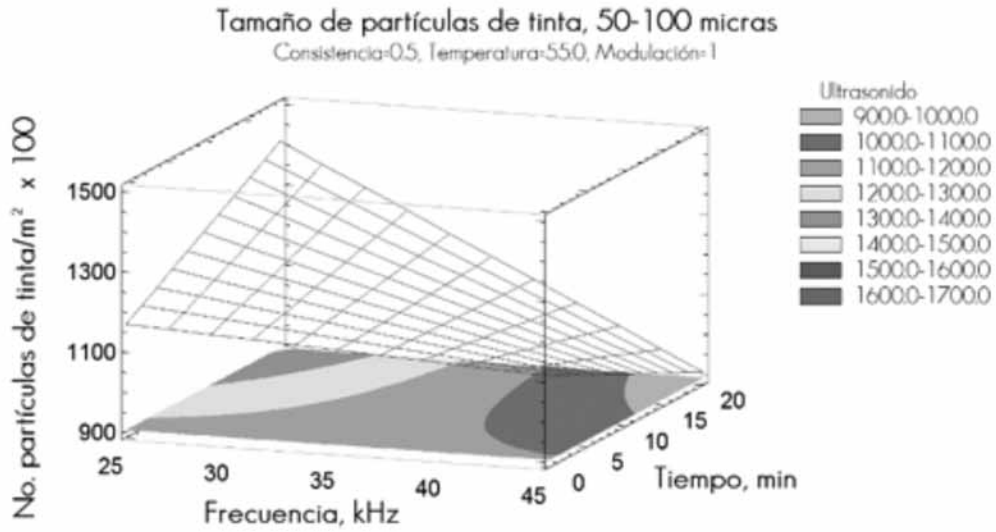


Figura 4. Gráfico de la respuesta de superficie del tamaño de la partícula de tinta y su conteo por m<sup>2</sup>. Los parámetros de entrada son la frecuencia (kHz) y el tiempo de tratamiento (minutos).

Figure 4. Response surface plot of the Ink particle size and count/m<sup>2</sup>. Input parameters, Frequency (kHz) and Treatment time (minutes).

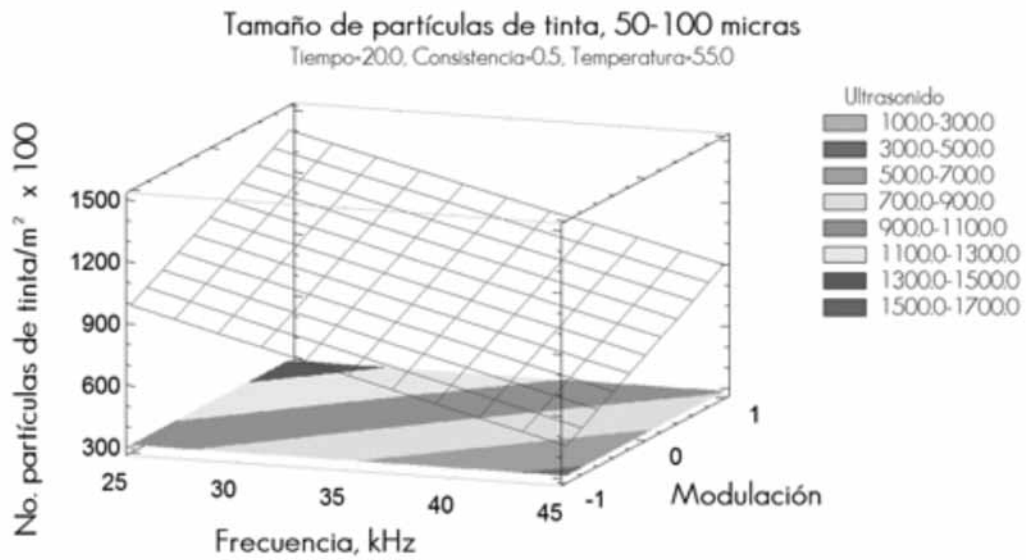


Figura 5. Gráfico de la respuesta de superficie del tamaño de la partícula de tinta y su conteo por m<sup>2</sup>. Los parámetros de entrada son la frecuencia (kHz) y la modulación (-1 = desgasificación, 0 = estándar y 1 = barrido).

Figure 5. Response surface plot of the Ink particle size and count/m<sup>2</sup>. Input parameters, Frequency (kHz) and Modulation (-1=degass, 0=standard and 1=sweep).



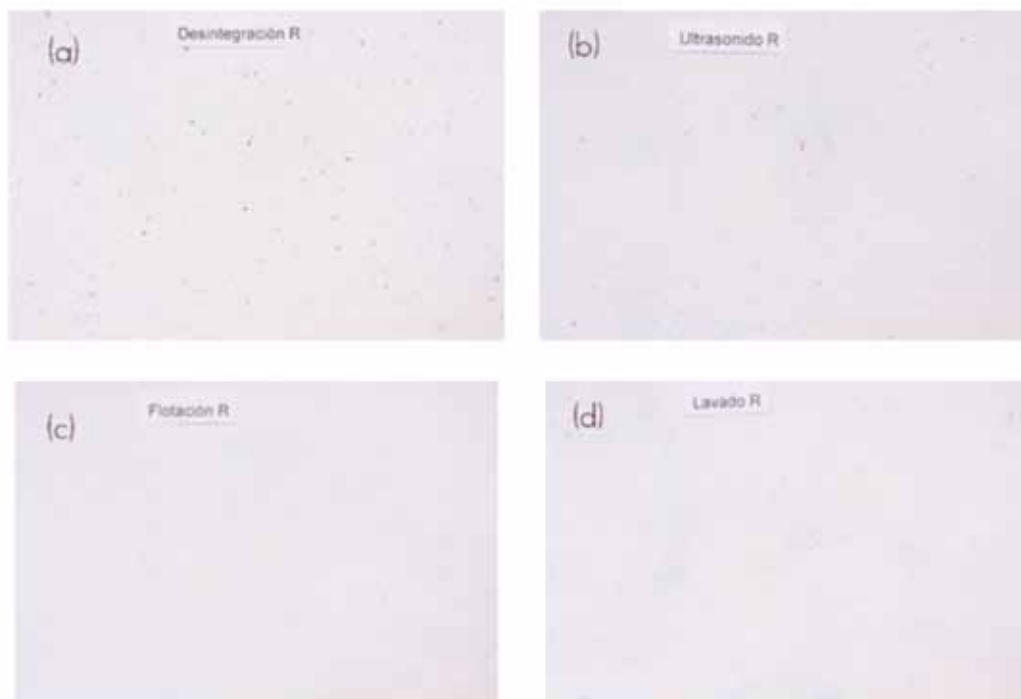


Figura 6. Imágenes de la superficie de las hojas para manos preparadas a partir de papel de residuos de oficina: (a) pasta papelera no tratada, (b) destintada con ultrasonido, (c) destintada con ultrasonido y un tratamiento de flotación, y (d) tratado con ultrasonido, flotación y etapas de lavado.

Figure 6. Surface images of hand sheets prepared from waste office paper: (a) untreated pulp, (b) deinked with an ultrasonic treatment, (c) deinked with ultrasound and a flotation treatment, and (d) treated with ultrasound, flotation and washing stages.

a la eliminación de tinta del papel de desperdicio impreso con tecnología láser mejora la eficiencia del tratamiento de ultrasonido.

Las propiedades de las hojas preparadas después de cada etapa de extracción de la tinta se ilustran en la Figura 6. La micrografía de la hoja preparada con la pasta papelera no tratada (Figura 6a) muestra un gran número de partículas de tinta que tiene un tamaño grande, lo que da un tono azulado al papel. La apariencia de la superficie analizada de la hoja para manos elaborada con la pulpa obtenida posterior al tratamiento de ultrasonido (25 kHz) corresponde a la Figura 6b. Como se advierte hay un menor número de partículas grandes, en comparación con la superficie de la hoja para manos formada con la pasta papelera no tratada (Figura 6a). Sin embargo, también se observó un tono azulado después del tratamiento con ultrasonido, como consecuencia de la reducción de tamaño de las partículas de tinta.

La Figura 6c es una imagen de la hoja preparada con pasta obtenida posteriormente a las etapas de ultrasonido y de flotación. Como puede verse, se eliminaron un gran número de las partículas de tinta y la hoja de papel mostró una reducción en el tono azulado observado originalmente. No obstante, algunas aglomeraciones de partículas de tinta

sheet prepared after the application of the ultrasonic, flotation and washing stages are shown in Figure 6d. As illustrated, this pulp showed the greatest reduction of ink particles, giving a whitest and brightest tone to the paper.

## Conclusions

The use of a pulsated modulation where the frequency varies permanently within a defined range (sweep mode), showed the best efficiency on getting a breakdown of ink particles within the 50-100  $\mu\text{m}$  range. The highest ink particle count, having a size within this range, was achieved by using an ultrasonic treatment of 25 kHz, sweep mode pulsated modulation, 0.5 % consistency, temperature of 55 °C, and 20 minutes of treatment. By using these conditions during the ultrasonic stage, it was possible to achieve a better ink removal during the subsequent floating and washing stages, and reducing the amount of chemicals (surfactant) used in the floating treatment.

Based on the obtained results, it is concluded that the use of a modulated frequency during the ultrasonic treatment of

aún permanecían en la pulpa. Finalmente, las propiedades de la lámina preparada después de la flotación y del lavado por ultrasonido se muestran en la Figura 6d. Esta pulpa presenta la mayor reducción de partículas de tinta, lo que dio un tono más blanco y más brillante al papel.

## Conclusiones

El uso de una modulación pulsada en la que la frecuencia varía de forma permanente dentro de un intervalo definido (modo de barrido) mostró la mejor eficiencia para conseguir un desglose de partículas de tinta en la gama de 50-100  $\mu\text{m}$ . El recuento más alto de partículas de tinta, que tiene un tamaño comprendido en este intervalo, se logró mediante un tratamiento de ultrasonido de 25 kHz, modo de barrido y modulación pulsada, 0,5 % de consistencia, temperatura de 55 °C y 20 minutos de tratamiento. Mediante estas condiciones durante la etapa de ultrasonido fue posible lograr una mejor eliminación de la tinta durante las etapas de flotación y lavado posteriores, y reducir la cantidad de productos químicos (surfactante) utilizado en el tratamiento flotante.

A partir de los resultados obtenidos, se concluye que el uso de una frecuencia modulada durante el tratamiento de ultrasonido de papel de residuos impreso con láser tuvo un efecto potenciador significativo sobre la descomposición de las partículas de tinta de *toner*.

## Conflicto de intereses

Los autores declaran no tener conflicto de intereses.

## Contribución por autor

Rosalío Gabriel Parra: desarrollo experimental, cálculos y análisis estadísticos; José de Jesús Vargas Radillo: revisión de resultados, Fernando Navarro Arzate: revisión de resultados, auxiliar en planeación de manuscrito; José Guadalupe Rutiaga Quiñones: revisión de resultados y trabajo experimental; Bruno Becerra Aguilar: asesoría en el desarrollo del trabajo experimental; Enrique Ramírez Valdovinos: participación en el desarrollo experimental y análisis de resultados; Rogelio Ramírez Casillas: concepción del tema de investigación, revisión de resultados del trabajo experimental, redacción y corrección del manuscrito.

## Referencias

- Aguilar F., X. N. Song and S. Shifley. 2011. Review of consumption trends and public policies promoting woody biomass as an energy feedstock in the U.S. *Biomass and Bioenergy* 35 (8): 3708-3718.
- Fricker, A., R. Thompson and A. Manning. 2007. Novel solutions to new problems in paper deinking. *Pigment and Resin Technology* 36 (3): 141-152.
- Fricker, A. 2007. The Application of High Intensity Ultrasound to the De-inking of Recycled Papers. In: *Non-impact Printing Conference (NIP 23)*, September 2007. Anchorage, AK, USA, pp. 804-808.
- Gaquere-Parker, A. C., A. Ahmed, T. Isola, B. Marong, C. Shacklady and P. Tchoua. 2009. Temperature effect on an ultrasound-assisted paper de-inking process. *Ultrasonics Sonochemistry* 16 (5): 698-703.

waste laser paper, had a significant enhancing effect on the breakdown of toner ink particles.

## Conflict of interests

The authors declare have no conflict of interests.

## Contribution by author

Rosalío Gabriel Parra: experimental development, calculations and statistical analysis; José de Jesús Vargas Radillo: review of results; Fernando Navarro Arzate: review of results, support in planning of the manuscript; José Guadalupe Rutiaga Quiñones: review of results and experimental work; Bruno Becerra Aguilar: advice in the development of the experimental work; Enrique Ramírez Valdovinos: co-worker in the experimental development and review of results; Rogelio Ramírez Casillas: conception of the research topic; review of results of the experimental work, writing and correction of the manuscript.

*End of the English version*



- Ramasubramanian M., K., S. I. Madanshetty and P. Suwan-Acksorn. 2006. Characterization of focused high frequency ultrasonic removal of thermally fused toner from paper surfaces-an experimental study. *TAPPI Journal* 59 (4): 306-316.
- Ramírez, R., J. Ramos and J. Turrado. 2004. Deinking of laser printed paper by ultrasound, flotation and washing systems. *Progress in paper recycling* 13 (2): 29-36.
- Ramírez, R. 2004. Deinking of laser printer by applying an ultrasonic treatment (in Spanish). Philosophy Doctor. Department of Engineering Projects. University of Guadalajara. Guadalajara, Jal. Mexico. 143 p.
- Scott, W. E. and P. Gerber. 1995. Using ultrasound to deink xerographic waste. *TAPPI Journal* 78: 125-130.
- Sell, N. J., J. C. Norman and D. Jayaprakash. 1995. Deinking secondary fiber using ultrasound. *Progress in Paper Recycling* 4(4):28-34.
- Statgraphics. 2012. Statgraphics Centurion XVI. Version 16.1.18 (32 bits). Warrenton, VA, USA. n/p.
- Technical Association of the Pulp and Paper Industry (TAPPI). 2011a. T 412 om-11, Moisture in pulp, paper and paperboard *In: TAPPI (ed.)*. Atlanta, GA, USA. n/p.
- Technical Association of the Pulp and Paper Industry (TAPPI). 2011b. T 218 sp-11, Forming handsheets for reflectance testing of pulp (Büchner funnel procedure) *In: TAPPI (ed.)*. Atlanta, GA, USA. n/p.
- Technical Association of the Pulp and Paper Industry (TAPPI). 2012. T 205 sp-12, Forming handsheets for physical tests of pulp *In: TAPPI (ed.)*. Atlanta, GA, USA. n/p.
- Tatsumi, D., T. Higashihara, S. Kawamura and T. Matsumoto. 2000. Ultrasonic treatment to improve the quality of recycled pulp fiber. *Journal of Wood Science* 46 (5): 405-409.
- Thompson, R. C., A. Manning and J. Lane. 2000. An investigation of the effect of temperature and exposure to ultrasound on the de-inking of mixed recoverable office waste. *Surface Coatings International* 83 (7): 322-328.
- Zhenying, S., D. Shijin, C. Xuejun, G. Yan, L. Junfeng, W. Hongyan and S. X. Zhang. 2009. Combined de-inking technology applied on laser printed paper. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 48 (2): 587-591.

