

UNIVERSIDAD NACIONAL DE MISIONES

**“INFLUENCIA DEL RECICLO SOBRE LAS PROPIEDADES DE
PAPELES ENCOLADOS COMPONENTES DE CARTÓN
CORRUGADO”**

LILIANA BEATRIZ MOLINA TIRADO

DIRECTORA: Dra. MARIA CRISTINA AREA

CO-DIRECTOR: Ing. HUGO VÉLEZ

Tesis presentada a la Universidad Nacional de Misiones como exigencia parcial de la Maestría en Ciencias de la Madera, Celulosa y Papel.

2006

A mi esposo Hugo y mis hijos Candelaria Belén y Tomás Agostino.

A mis padres y hermanos.

AGRADECIMIENTOS

A todo el personal de INTI – Celulosa y Papel, especialmente a los Ingeniero Marcelo P. Novaresi, Ingeniero Carlos Lomo, Ingeniero Edgardo A. Fontana y Téc. Carlos Rozas.

Al Director del INTI – Celulosa y Papel, Ingeniero Hugo Vélez, por brindarme la oportunidad.

A los Ingenieros Daniel R. Greco (BASF Argentina) y Felipe Mussi (Papelera Tucumán) por sus comentarios y asesoramiento.

Al Ing. Julio Szychowski, por el préstamo de equipamiento.

A mi directora de tesis, por sus consejos.

A todo el personal del PROCyP.

RESUMEN

Actualmente, los fabricantes de cartón corrugado buscan ofrecer al mercado un producto viable y económico. Para ello, se tienen en cuenta todos los aspectos del ciclo del envase, desde la elección de la materia prima hasta la concepción del producto.

Los aspectos de mayor peso económico en todo el proceso de fabricación de papeles para cartón corrugado son la materia prima y el tratamiento químico y mecánico a aplicar a la pulpa.

Los papeles post - consumo son utilizados como materia prima para reducir los costos de producción y al mismo tiempo, contribuir de manera positiva sobre el medio ambiente. Pero, para lograr papeles con las características deseadas, deben tratarse mediante procesos mecánicos (refinación) y con aditivos (agentes encolantes, de retención y almidón).

Este estudio analiza pulpa de bagazo de caña de azúcar tratada químicamente a la soda – antraquinona, apta para ser utilizada en la fabricación de papeles liner y onda.

Se evalúa la modificación de ciertas propiedades a través de cada ciclo de uso y reuso; buscando en cada uno, obtener pastas de similar calidad. Esto es logrado mediante la aplicación de tratamiento mecánico (refinación) y la optimización de los agregados químicos a aplicar hasta llegar a un mismo grado de refinamiento y de absorción de agua.

Los resultados del estudio permiten obtener información respecto de esta pulpa a través de las etapas de reciclaje, en cuanto a su comportamiento frente a diferentes aditivos y sus resistencias mecánicas.

Los resultados demuestran que es posible lograr un buen papel destinado a liner y onda a pesar de las etapas de reciclaje sufridas.

Los papeles encolados con este fin no modifican su comportamiento histórico en cuanto a absorción de agua a través de los ciclos de uso. Sin embargo, las propiedades específicas para estos usos disminuyen drásticamente a partir de una humedad relativa ambiente del 75%.

Lograr una buena calidad de encolado en el papel es más económico en una fibra secundaria que en una virgen, debido a que acumula aditivos (almidón y polietilenimina) a través de los usos, lo cual facilita el tratamiento de encolado.

CONTENIDO

| | |
|--|------|
| AGRADECIMIENTOS | iii |
| RESUMEN | iv |
| CONTENIDO | vi |
| LISTA DE TABLAS | x |
| LISTA DE FIGURAS | xi |
| LISTA DE FOTOGRAFÍAS | xiii |
| LISTA DE ABREVIATURAS Y SIGLAS | xiv |
| CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN | 1 |
| 1.1. Introducción..... | 1 |
| 1.2. Objetivo general | 2 |
| 1.3. Objetivos particulares..... | 2 |
| 1.4. Justificación..... | 2 |
| CAPÍTULO 2 CARTÓN CORRUGADO A PARTIR DE PAPEL RECICLADO | 3 |
| 2.1. Cartón corrugado | 3 |
| 2.2. Papel liner | 4 |
| 2.3. Papel onda | 4 |
| 2.4. Propiedades físicas de los papeles componentes de cartón corrugado | 5 |
| | 5 |
| 2.4.1. Propiedades mecánicas | 6 |
| 2.4.1.1. Resistencia a la Tracción, Elongación y Energía absorbida a la | |
| Tracción | 7 |
| 2.4.1.2. Resistencia al Reventamiento | 7 |
| 2.4.1.3. Resistencia al Rasgado | 8 |
| 2.4.1.4. Permeabilidad al pasaje de aire | 9 |
| 2.4.1.5. Rigidez | 9 |
| 2.4.2. Propiedades específicas | 10 |
| 2.4.2.1. Resistencia a la compresión para papel liner | 10 |
| 2.4.2.1.1. Compresión de anillo (Ring Crush Test – RCT) | 10 |
| 2.4.2.1.2. Short Span Compression Test (SSCT) | 10 |
| 2.4.2.2. Resistencia a la compresión para papel onda | 11 |
| 2.4.2.2.1. Compresión de aplastamiento vertical (Corrugated Crush Test – | |
| CCT)..... | 11 |
| 2.4.2.2.2. Compresión de aplastamiento (Cóncora Medium Test – CMT) ... | 11 |
| 2.5. Papel reciclado..... | 12 |
| CAPÍTULO 3 QUÍMICA DEL EXTREMO HÚMEDO | 14 |
| 3.1. Características químicas de las fibras celulósicas en medio acuoso | 14 |
| 3.2. Química coloidal..... | 14 |

| | | |
|-----------|---|----|
| 3.2.1 | Teoría de la doble capa eléctrica | 14 |
| 3.2.2 | Medición de la carga en el sistema coloidal..... | 16 |
| 3.2.2.1 | ..Potencial zeta..... | 16 |
| 3.2.2.2 | Titulación coloidal:Demanda catiónica | 16 |
| 3.2.3 | Mecanismos de agregación | 17 |
| 3.2.3.1 | Mecanismo de coagulación | 18 |
| 3.2.3.1.1 | Modelo de parches | 18 |
| 3.2.3.1.2 | Por neutralización de cargas | 19 |
| 3.2.3.2 | Mecanismo de floculación | 20 |
| 3.2.3.2.1 | Modelo por puente (<i>bridging</i>)..... | 20 |
| | CAPÍTULO 4 TRATAMIENTOS QUÍMICOS EN MASA..... | 23 |
| 4.1. | Mejoramiento de la resistencia interna..... | 23 |
| 4.2. | Encolado | 26 |
| 4.2.1 | Principios del encolado | 26 |
| 4.2.2 | Encolado alcalino | 26 |
| 4.2.3 | La física y química del proceso del encolado alcalino con AKD..... | 29 |
| 4.2.4 | Factores que afectan al encolado alcalino | 32 |
| 4.2.4.1 | Cargas | 32 |
| 4.2.4.2 | Basura aniónica..... | 32 |
| 4.2.4.3 | pH..... | 33 |
| 4.2.4.4 | Lignina..... | 33 |
| 4.2.5 | Penetración de líquidos en estructuras porosas | 33 |
| 4.2.6 | Test de medición del encolado..... | 34 |
| 4.2.6.1 | Método basado en la medida del ángulo de contacto | 34 |
| 4.2.6.2 | Método basado en la tasa de penetración del papel | 34 |
| 4.2.6.3 | Métodos de inmersión | 35 |
| 4.3. | Retención de finos y cargas | 35 |
| 4.4. | El rol de los finos en la química del extremo húmedo | 36 |
| 4.5. | Mecanismo de agregación del conjunto en la máquina de papel..... | 37 |
| | CAPÍTULO 5 TRABAJO EXPERIMENTAL..... | 41 |
| 5.1. | Introducción a la experiencia..... | 41 |
| 5.2. | Actividades y metodologías desarrolladas | 41 |
| 5.2.1 | Caracterización de la pulpa en estudio | 41 |
| 5.2.2 | Estudio del comportamiento de la pulpa al encolado en medio alcalino (correspondiente al objetivo particular 1)..... | 42 |
| 5.2.3 | Estudio de las propiedades físicas de pulpas encoladas en los ciclos de adsorción - desorción (correspondiente al objetivo particular 2)..... | 45 |
| 5.2.4 | Efecto del reciclaje (correspondiente al objetivo particular 3)..... | 47 |

| | | |
|---|---|----|
| 5.2.5 | Herramientas estadísticas utilizadas | 48 |
| CAPÍTULO 6 RESULTADOS..... | | 49 |
| 6.1. | Caracterización de las pulpas en estudio..... | 49 |
| 6.2. | Estudio del comportamiento de la pulpa al encolado en medio alcalino..... | 51 |
| 6.2.1 | Refinación de la pulpa..... | 51 |
| 6.2.2 | Encolado de la pulpa..... | 52 |
| 6.2.2.1 | Pasta de Bagazo semiquímico sin blanquear, Primer Uso | 52 |
| 6.2.2.2 | Pasta de Bagazo semiquímico sin blanquear, Segundo Uso | 54 |
| 6.2.2.3 | Pasta de Bagazo semiquímico sin blanquear, Tercer Uso | 57 |
| 6.2.2.4 | Resultados del tratamiento químico a través de los ciclos de uso...59 | |
| 6.3. | Estudios de las propiedades físicas de pulpas encoladas en los ciclos de adsorción - desorción..... | 60 |
| CAPÍTULO 7 DISCUSION DE LOS RESULTADOS..... | | 67 |
| 7.1. | Caracterización de la pulpa en estudio | 67 |
| 7.2. | Estudio del comportamiento de las pulpas al encolado en medio alcalino..... | 68 |
| 7.2.1 | Refinación de la pulpa..... | 68 |
| 7.2.2 | Agregado de aditivos | 68 |
| 7.2.2.1 | Absorción de agua..... | 68 |
| 7.2.2.1.1 | Observaciones respecto a los ciclos de uso | 68 |
| 7.2.2.1.2 | Observaciones respecto del encolante | 70 |
| 7.2.2.1.3 | Observaciones respecto del almidón | 70 |
| 7.2.2.1.4 | Observaciones respecto de la interacción entre encolante y almidón en el primer uso..... | 71 |
| 7.2.2.1.5 | Observaciones respecto del agente de retención catiónico..... | 71 |
| 7.2.2.1.6 | Observaciones respecto de la interacción entre agente de retención y almidón en el segundo uso..... | 72 |
| 7.2.2.2 | Demanda catiónica total | 72 |
| 7.3 | Estudios de las propiedades físicas de papeles encolados en los ciclos de absorción – desorción | 72 |
| 7.3.1 | Propiedades Mecánicas | 73 |
| 7.3.1.1 | De la curva de absorción de agua | 73 |
| 7.3.1.2 | Del retorno a las condiciones de ensayo (50% HRA) | 73 |
| 7.3.1.3 | De los usos..... | 73 |
| 7.3.2 | Propiedades para liner y onda..... | 74 |
| 7.3.2.1 | Observaciones respecto del Ring Crush Test..... | 74 |
| 7.3.2.2 | Observaciones respecto del Short Span Compression Test | 75 |
| 7.3.2.3 | Observaciones respecto del Cóncora Medium Test | 75 |

| | |
|--|----|
| CAPITULO 8 CONCLUSIONES | 76 |
| 8.1 Conclusiones respecto de los objetivos planteados..... | 76 |
| 8.2 Conclusiones generales..... | 77 |
| 8.2.1 Demanda catiónica..... | 77 |
| 8.2.2 Finos..... | 77 |
| 8.2.3 Refinación..... | 77 |
| BIBLIOGRAFÍA..... | 78 |
| ANEXO I | 83 |
| I.1 Cocción del almidón catiónico..... | 83 |
| I.2 Técnica de Demanda catiónica Total..... | 83 |
| ANEXO II RESULTADOS COMPLEMENTARIOS..... | 84 |
| II.1 Superficies de respuesta del análisis de optimización del encolado..... | 84 |
| II.2 Ensayos físicos..... | 89 |
| ANEXO III FOTOS..... | 92 |
| GLOSARIO | 95 |

LISTA DE TABLAS

| | |
|---|----|
| Tabla 2.1: Valores típicos de propiedades físicas de papeles componentes de cartón corrugado | 6 |
| Tabla 2.2: Valores de especificaciones de fábrica para papeles liner y onda 7 | |
| Tabla 5.1: Combinaciones de tratamiento CCD..... | 44 |
| Tabla 5.2: Estadios de acondicionamiento..... | 45 |
| Tabla 5.3: Normas utilizadas en los ensayos físicos realizados en los papeles encolados..... | 46 |
| Tabla 6.1: Caracterización morfológica..... | 49 |
| Tabla 6.2: Grado de deslignificación y refinado inicial de cada ciclo de uso.... | 49 |
| Tabla 6.3: Clasificación de fibras Bauer Mc Nett..... | 50 |
| Tabla 6.4: Refinación con medición de Energía..... | 51 |
| Tabla 6.5: Dosificación óptima de aditivos..... | 59 |
| Tabla 6.6: Resultados del empaste y hojas con la dosificación óptima de aditivos..... | 60 |
| Tabla II.1: Resultado de ensayos físicos correspondiente al primer uso..... | 89 |
| Tabla II.2: Resultado de ensayos físicos correspondiente al segundo uso.. | 90 |
| Tabla II.3: Resultado de ensayos físicos correspondiente al tercer uso..... | 91 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 3.1: Descripción de la doble capa eléctrica..... | 15 |
| Figura 3.2: Esquema de titulación catiónica..... | 17 |
| Figura 3.3: Esquema del modelo de coagulación por parches | 19 |
| Figura 3.4: Esquema del modelo de floculación por puente | 22 |
| Figura 4.1: Estructura de la amilosa..... | 24 |
| Figura 4.2: Estructura de la amilopectina | 24 |
| Figura 4.3: Estructura del almidón catiónico. | 25 |
| Figura 4.4: Esquema de la estructura del AKD | 29 |
| Figura 4.5: Esquema de la reacción química del AKD con la celulosa y el agua | 31 |
| Figura 4.6: Mecanismo de separación de aditivos por esfuerzo de corte ... | 39 |
| Figura 6.1: Gráfico de Pareto para análisis de absorción de agua de la pasta de Bagazo de caña de azúcar – Primer Uso – | 53 |
| Figura 6.2: Gráfico de efectos para análisis de absorción de agua de la pasta de Bagazo de caña de azúcar – Primer Uso –..... | 53 |
| Figura 6.3: Gráfico de interacciones para análisis de absorción de agua de la pasta de Bagazo de caña de azúcar – Primer Uso – | 54 |
| Figura 6.4: Gráfico de Pareto para análisis de absorción de agua de la pasta de Bagazo de caña de azúcar – Segundo Uso –..... | 55 |
| Figura 6.5: Gráfico de efectos para análisis de absorción de agua de la de Bagazo de caña de azúcar – Segundo Uso –..... | 56 |
| Figura 6.6: Gráfico de interacciones para análisis de absorción de agua de la pasta de Bagazo de caña de azúcar – Segundo Uso – | 56 |
| Figura 6.7: Gráfico de Pareto para análisis de absorción de agua de la pasta de Bagazo de caña de azúcar – Tercer Uso –..... | 58 |
| Figura 6.8: Gráfico de efectos para análisis de absorción de agua de la pasta de Bagazo de caña de azúcar – Tercer Uso –..... | 58 |
| Figura 6.9: Variación del CMT con la HRA para cada ciclo de uso | 61 |
| Figura 6.10: Variación del RCT con la HRA para cada ciclo de uso | 61 |
| Figura 6.11: Variación del SSCT con la HRA para cada ciclo de uso | 62 |
| Figura 6.12: Variación del Índice de Tracción con la HRA para cada ciclo de uso | 62 |
| Figura 6.13: Variación de la Elongación con la HRA para cada ciclo de uso | 63 |
| Figura 6.14: Variación del TEA con la HRA para cada ciclo de uso..... | 63 |
| Figura 6.15: Variación del Índice de Reventamiento con la HRA para cada ciclo de uso | 64 |
| Figura 6.16: Variación de la Rigidez Taber con la HRA para cada ciclo de uso | 64 |

| | |
|---|----|
| Figura 6.17: Variación del Índice de Rasgado con la HRA para cada ciclo de uso | 65 |
| Figura 6.18: Variación de la Permeabilidad al pasaje de aire con la HRA para cada ciclo de uso | 65 |
| Figura 6.19: Variación de la Humedad con la HRA para cada ciclo de uso | 66 |
| Figura II.1: Superficie de respuesta de pulpa de bagazo para absorción de agua por método Cobb, primer uso..... | 84 |
| Figura II.2: Superficie de respuesta de pulpa de bagazo para absorción de agua por método Cobb, primer uso..... | 84 |
| Figura II.3: Superficie de respuesta de pulpa de bagazo para absorción de agua por método Cobb, primer uso..... | 85 |
| Figura II.4: Superficie de respuesta de pulpa de bagazo para absorción de agua por método Cobb, segundo uso..... | 85 |
| Figura II.5: Superficie de respuesta de pulpa de bagazo para absorción de agua por método Cobb, segundo uso..... | 86 |
| Figura II.6: Superficie de respuesta de pulpa de bagazo para absorción de agua por método Cobb, segundo uso..... | 86 |
| Figura II.7: Superficie de respuesta de pulpa de bagazo para absorción de agua por método Cobb, tercer uso..... | 87 |
| Figura II.8: Superficie de respuesta de pulpa de bagazo para absorción de agua por método Cobb, tercer uso..... | 87 |
| Figura II.9: Superficie de respuesta de pulpa de bagazo para absorción de agua por método Cobb, tercer uso..... | 88 |

LISTA DE FOTOGRAFÍAS

| | |
|--|----|
| Foto N° III.1: Material fibroso retenido en malla 100 correspondiente a la pasta de bagazo de caña de azúcar, primer uso..... | 92 |
| Foto N° III.2: Material fibroso retenido en malla 14 correspondiente a la pasta de bagazo de caña de azúcar, primer uso..... | 92 |
| Foto N° III.3: Material fibroso correspondiente a la pasta de bagazo de caña de azúcar, segundo uso..... | 93 |
| Foto N° III.4: Material fibroso correspondiente a la pasta de bagazo de caña de azúcar, segundo uso..... | 93 |
| Foto N° III.5: Material fibroso correspondiente a la pasta de bagazo de caña de azúcar, tercer uso..... | 94 |
| Foto N° III.6: Material fibroso correspondiente a la pasta de bagazo de caña de azúcar, tercer uso..... | 94 |
| Foto N° III.7: Material fibroso correspondiente a la pasta de bagazo de caña de azúcar, tercer uso..... | 95 |

LISTA DE ABREVIATURAS Y SIGLAS

AKD: Dímero de alquil ceteno

ASA: Anhídrido alquil succínico

bps: Base pasta seca

BSB: Bagazo de caña de azúcar pulpado químicamente a la soda antraquinona sin blanquear

CCD: Diseño central compuesto

CMT: Ensayo de compresión de onda (*Cóncora medium test*)

DCT: Demanda catiónica total

HRA: Humedad Relativa Ambiente

NSSC: Proceso semiquímico al sulfito neutro (*Neutral sulfite semichemical*)

° **SR:** Grado Schöpfer – Riegler, grado de refino

OCC: Cajas de cartón corrugado para reciclaje (*Old corrugated containerboard*)

PEI: Polietilenimina

PolyDADMAC: Polielectrolito catiónico cuaternario formado a partir de la polimerización del cloruro de dialil dimetil amonio (DADMAC)

PVSK: Polivinil sulfato de potasio

RCT: Ensayo de compresión de anillo (*Ring Crush Test*)

SSCT: Resistencia a la compresión “Short Span”

CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN

1.1. Introducción

El cartón corrugado es la materia prima más requerida en la industria del envase. Disponible en una gran variedad de formas, tamaños y resistencias, posee además, una excelente presentación visual. Presenta ventajas como ser una elevada relación rigidez – peso y eficiencia volumétrica. Esta última, le permite reducir sustancialmente el costo de transporte y de almacenamiento. Otra ventaja importante es su composición, ya que se fabrica tanto a partir de materia prima de primer uso (fibras celulósicas vírgenes) como de materia prima post - consumo (fibras celulósicas secundarias o recicladas), mejorando su relación costo-beneficio. La materia prima reciclada se encuentra disminuida en sus resistencias, por lo que es necesario realizar un buen tratamiento de la pulpa para devolverle parte de sus cualidades originales.

A pesar de todas las ventajas enunciadas anteriormente, el cartón corrugado resulta, a veces, inadecuado en usos que requieren elevada resistencia mecánica o en condiciones adversas de manipulación y almacenamiento (golpes, estibados, humedad, etc.). En ciertas condiciones ambientales el cartón corrugado absorbe agua con facilidad, lo que determina la pérdida de sus propiedades mecánicas, aumentando su fragilidad para desgarrarse y deformarse. Para mejorar las propiedades del cartón corrugado en este sentido, los papeles que lo conforman se tratan con diversos aditivos que le confieren resistencia a la absorción de agua (tratamiento de encolado del papel).

Los pocos estudios encontrados, sugieren que el uso de grandes cantidades de fibras secundarias requieren una mayor cantidad de aditivos, aunque algunas plantas que están en esta situación no notaron cambios en el consumo de agentes encolantes y de retención (1).

1.2. Objetivo general

Estudiar, a través de sucesivos reciclos, el comportamiento de las propiedades físicas de papel encolado destinado a conformar cartón corrugado, en los ciclos de adsorción y desorción de agua.

1.3. Objetivos particulares

1. Estudiar la variación de la dosificación de aditivos químicos respecto al número de ciclos de uso, para obtener una determinada calidad de papel encolado.

2. Verificar la evolución de las propiedades físicas en los ciclos adsorción – desorción de vapor de agua.

3. Analizar las principales propiedades físicas de papel encolado respecto al número de ciclos de uso.

1.4. Justificación

En Argentina, los papeles componentes del cartón corrugado (tanto test liners como onda) fabricados a partir de papel usado, presentan en su composición cada vez más pulpa de bagazo de caña de azúcar.

El motivo de este estudio es lograr un conocimiento exhaustivo de este tipo de pulpa, a través de los ciclos de uso, respecto de:

- tratamiento químico de encolado en la formación del papel
- comportamiento de las propiedades físicas del papel en los ciclos de adsorción - desorción de agua

CAPÍTULO 2 CARTÓN CORRUGADO A PARTIR DE PAPEL RECICLADO

2.1. Cartón corrugado

El cartón corrugado está compuesto por dos tipos de papeles: liner y onda. El papel liner se obtiene a partir de pulpa kraft virgen (Kraft liner) o a partir de papel reciclado (Test liner). El papel onda puede fabricarse a partir de pulpa termomecánica o semiquímica, lo que le confiere buena rigidez; y a partir de papeles reciclados, que poseen la ventaja de ser más económicos.

Los cartones fabricados con papel onda a partir de pulpa virgen son muy resistentes; utilizándose particularmente para la industria de productos pesados (maquinaria, autopartes, etc.). En el caso de los productos finos, se utiliza al cartón corrugado para envases de buena calidad, fabricando el papel liner exterior con pulpa virgen.

A partir de una mayor concientización sobre el cuidado del medio ambiente, la tendencia es evitar los embalajes intermedios, utilizando sólo el envase de cartón corrugado para la presentación del producto, siendo éste conformado por material secundario o apto para recicló.

El cartón corrugado usado para la fabricación de envases de frutas u hortalizas, absorbe con facilidad la humedad proveniente tanto del producto como de alguna etapa de la cadena de comercialización (rocío, cámaras frigoríficas, etc.). Esta absorción determina que el cartón corrugado pierda sus propiedades mecánicas y el material se vuelve más fácil de desgarrar y deformar. Por este motivo, para envasar frutas y hortalizas se aconseja el uso de envases fabricados con cartones que tengan un buen comportamiento frente a esta situación. Por ejemplo: cartón tipo kraft de coníferas, virgen y sin blanquear, de gramaje adecuado; o cartones impermeabilizados con ceras o parafinas.

En el caso de materiales reciclados que han sufrido oscilaciones de la humedad relativa, el deterioro de las fibras es significativamente mayor. En ambientes de humedad cíclica, a medida que el papel liner gana humedad y

se torna menos rígido, la rigidez del cartón corrugado depende más del papel onda, debido a las ondulaciones que presenta (2).

2.2. Papel liner

Los rangos de calidad del papel liner son (3):

1. Liner de alta calidad (*High performance linerboard*). El término implica una producción de kraft liner preparada para obtener una alta resistencia a bajo gramaje. Esto incluye una refinación con mayor fibrilación interna para un mejor desarrollo de la resistencia y a menudo un calandrado leve para darle suavidad. El valor de RCT debe ser de al menos 1,82 N por cada g/m^2 .

2. Kraft linerboard (Kraft liner) fue, hasta los '90, el liner más fuerte. Sus dos pliegos consisten en hojas de pulpa kraft virgen de coníferas sin blanquear.

3. Test linerboard (Test liner), llamado así porque históricamente fue diseñado para alcanzar un valor de test específico. Se fabrica con pulpa kraft virgen sin blanquear y alta calidad de reciclado (por ejemplo OCC). Si tiene dos pliegos, la pulpa kraft está en el pliego superior (*top liner*). Algunos papeles se encolan superficialmente para mejorar la resistencia.

4. Chipboard, consiste en un solo pliego de reciclado de baja calidad, que es usado para test liner. A veces es encolado superficialmente para mejorar la resistencia. Es usado también para papel para onda y para usos generales.

5. Liner con cara superior blanca, el liner superior es una hoja de pulpa de kraft blanqueado y la superficie es suave para mejorar la impresión.

2.3. Papel onda

Los rangos de calidad de un papel onda son (3):

1. Semiquímico, es fabricado principalmente de pulpa semiquímica al sulfito neutro (NSSC). En EE. UU., esta calidad contiene no menos de un 75% de pulpa virgen (usualmente semiquímica) mientras que en Europa el

límite es de 65%. El consumo de esta calidad de onda ha disminuido en pos del reciclado.

2. Pulpas no madereras de alto rendimiento de paja de trigo y otros materiales.

3. Papel para onda falso, fabricado en su mayoría por OCC y a veces encolado superficialmente para mejorar su resistencia.

4. Chipboard, consiste en un solo pliego a partir de reciclado de baja calidad. El producto de mejor calidad es encolado superficialmente para mejorar la resistencia. Es usado también para liner y para usos generales.

5. Otras calidades: A veces se lo impregna con cera en la encoladora para mejorar su resistencia al agua.

2.4. Propiedades físicas de los papeles componentes del cartón corrugado

En la Tabla 2.1 se exponen valores típicos de los papeles industriales destinados a liner y onda. Los valores no tomados de bibliografía, corresponden a especificaciones de fábricas.

Tabla 2.1. Valores típicos de propiedades físicas de papeles componentes de cartón corrugado

| Propiedad | Gramaje (g/m²) | Test liner | Kraft liner |
|---|----------------------------------|-------------------|--------------------|
| Resistencia al Rasgado Elmendorf (mN) | 125 | - | 1750 (5) |
| | 150 | | 2100 (5) |
| | 186 | 1800 (4) | |
| | 200 | | 3000 (5) |
| Permeabilidad al pasaje de aire Gurley (seg / 100 ml) | 120 – 200 | 50 – 60 (4) | |
| | 150 | > 80 | |
| Resistencia al Reventamiento (kPa) | 125 | 380 – 550 | 461 (5) |
| | 150 | 450 | 540 (5) |
| | 200 | 586 – 820 | 687(5) |
| Resistencia a la compresión – Ring Crush Test (N) | 125 | 160 - 170 | 154 (5) |
| | 150 | 222,5 | 185 (5) |
| | 200 | 310 | 277 (5) |
| Short Span Crompression Test (kN/m) | 125 | 2,5 (4) | |
| | 200 | 3,7 (4) | |
| Cóncora Medium Test (N) | 125 | 160 (4) | |
| | 200 | 250 (4) | |
| Compression Crush Test (N) | 125 | 200 (4) | |
| | 200 | 300 (4) | |

Tabla 2.2: Valores de especificaciones de fábrica para papeles liner y onda

| Propiedad | Liner | Onda |
|--|--------------|-------------|
| Absorción de agua - Método Cobb (g/m ²) | 30 – 40 | 40 – 50 |

2.4.1 Propiedades Mecánicas

2.4.1.1 Resistencia a la Tracción, Elongación y Resistencia absorbida a la Tracción (TEA)

La resistencia a la Tracción es la fuerza requerida para producir una rotura en una probeta de papel. Se expresa en fuerza por unidad de ancho (kN/m). El índice de tracción es un valor expresado en N.m/g que independiza la resistencia a la tracción del gramaje del papel.

Simultáneamente a esta medición, es posible determinar elongación del papel, expresada en porcentaje, que es el incremento de longitud de la probeta respecto del valor original. La absorción de energía en rotura por tracción (área bajo la curva tracción – elongación) se denomina TEA. Éste valor depende de la capacidad de soportar la tensión y de la capacidad de deformación del papel.

En general, las probetas presentan una medida de $15,0 \pm 0,1$ mm de ancho y 180 mm de longitud entre pinzas y mordazas (4). La determinación se realiza en ambas direcciones: máquina o longitudinal y transversal.

La resistencia a la tracción mide no sólo la resistencia intrínseca de la fibra sino también la fuerza de unión entre ellas. Por ende, está influenciada por la humedad relativa del aire, la cantidad de cargas presentes en un papel, el tipo de fibras y grado de refino que presenten.

2.4.1.2 Resistencia al Reventamiento

Es una medida de la presión hidrostática aplicada en forma creciente que rompe una probeta de papel o cartón corrugado. La presión es ejercida

por un líquido a través de una membrana de látex en una superficie circular de 30,5 mm de diámetro.

Representa una medición de la solidez del papel en todas las direcciones, o sea, el esfuerzo a que está sometido por presión en múltiples aplicaciones que da una idea de la fuerza de unión interfibra en su conjunto sin priorizar ninguna dirección.

La resistencia al reventamiento, expresada en kPa, puede asociarse a la resistencia a la tracción. Presenta sobre ésta la ventaja de actuar perpendicularmente a la superficie y por ende no intervienen los sentidos de fabricación. Además, es más práctico que la otra resistencia y por ende, más difundido su uso. El índice de reventamiento se expresa en $\text{kPa}\cdot\text{m}^2/\text{g}$.

La humedad del papel es factor fundamental ya que la fuerza de unión interfibra disminuye.

2.4.1.3 Resistencia al Rasgado

Este método determina la fuerza promedio, aplicada en forma perpendicular al plano del papel, requerida para rasgar una distancia preestablecida después que se realizó un corte en el papel.

El equipo es un péndulo Elmendorf. Como la longitud de probeta a desgarrar es conocida, el valor determinado puede tomarse como fuerza media de desgarro.

El ensayo se realiza sobre varias probetas superpuestas pero sueltas. El ancho es de 50 a 80 mm y la altura desde el extremo del corte realizado con una cuchilla acoplada al aparato y el borde superior de la probeta sea de $43,0 \pm 0,5$ mm.

Generalmente existe una notoria diferencia según la dirección de fibra en la que se ensaya. La cara del papel afecta a la resistencia y por lo tanto las normas establecen la medición de un número de veces igual hacia ambos lados. La resistencia se expresa en mN y el índice en $\text{mN}\cdot\text{m}^2/\text{g}$.

Además de las tensiones de cizallamiento, la resistencia al rasgado depende de la longitud del corte, del espesor y de la elasticidad del papel.

La resistencia al rasgado, al contrario de las demás resistencias, disminuye con el refino. Esto es explicado debido a que este tratamiento mecánico disminuye la longitud de fibras, factor representado en esta resistencia.

2.4.1.4 Permeabilidad al pasaje de aire

La permeabilidad al pasaje de aire es una medida indirecta de la porosidad, la cual es función del alto grado de refino de la pasta y puede servir para dictaminar, aproximadamente, el estado de refino del papel.

La porosidad natural presente en un papel es necesaria para permitir el paso del flujo de aire y la penetración de adhesivos y tintas de impresión. Los ensayos usuales se basan en la determinación de la resistencia al paso de aire bajo cierta presión. El equipo Gurley mide el tiempo necesario para pasar un determinado caudal de aire.

La porosidad depende de la forma y disposición de las fibras, y por ser una mezcla de partículas de diversas dimensiones, la porosidad es inferior a la que tendría un entramado con partículas geoméricamente semejantes. Las fibrillas de tamaño más pequeño ocupan los espacios vacíos y reducen la porosidad, de allí la importancia de la uniformidad de la longitud de fibras y trabajar con circuitos abiertos de agua para obtener una buena formación que se traduce en una porosidad homogénea.

Los papeles liner tienen límites de requerimiento para este parámetro debido a que debe responder adecuadamente a las operaciones neumáticas de uso de las cajas de cartón corrugado y requerimiento de baja rugosidad para un mejor resultado en la impresión.

2.4.1.5 Rigidez

La rigidez a la flexión es una propiedad muy importante para papeles liner y onda. Los papeles rígidos no tienen, en general, elasticidad en el espesor y por tanto son difíciles de someter a un proceso de impresión, por el desgaste al que somete a las impresoras. Además, son difíciles de cortar y/o troquelar.

La rigidez Taber (utilizada en este estudio) es un método indirecto debido a que mide la fuerza necesaria para flexionar la probeta un determinado ángulo y el resultado es el momento flexor.

2.4.2 Propiedades específicas

Para un buen desempeño de la caja de cartón corrugado se requiere en el papel principalmente resistencia a la compresión en su plano. Se requiere frecuentemente una reducida velocidad de absorción de agua, no obstante un excesivo encolado dificultará la adhesión en la fabricación del corrugado. El nivel de encolado se mide para estos papeles normalmente por el ensayo de Cobb.

Las propiedades de compresión son fuertemente dependientes del nivel de enlace interfibrilar y por lo tanto son favorecidas por una mejor consolidación de hoja. El nivel de enlace interfibrilar o nivel de contacto entre fibras reduce las longitudes libres de fibra reduciendo así las posibilidades de falla de las fibras a la compresión por inestabilidad longitudinal de las mismas.

2.4.2.1 Resistencia a la compresión para papel liner

2.4.2.1.1 Compresión de anillo (Ring Crush Test – RCT)

Se determina la resistencia al aplastamiento del papel dispuesto en forma de anillo en un soporte según norma TAPPI 822 om - 93. El anillo se forma con una probeta de 152 mm de largo y 12,7 mm de ancho. Al colocar esta probeta en el soporte de ensayo, la mitad del ancho queda libre y la mitad de la misma queda dentro de la ranura. El ancho de la ranura está definido por el diámetro del disco metálico interior del soporte elegido según el espesor del papel. La dirección de la compresión es transversal a la dirección máquina.

2.4.2.1.2 Short Span Compression Test (SSCT)

El valor refleja una compresión del papel sujeto entre mordazas separadas inicialmente 0,7 mm. La baja relación de alto de columna de compresión (0,7 mm) a espesor de pared (0,15 a 0,30 mm) implica una baja relación de esbeltez. Esto hace que el papel falle únicamente por

compresión pura. Numéricamente, el valor (calculado como resistencia por unidad de longitud transversal) resulta siempre superior al valor de RCT. La dirección donde se aplica la compresión es transversal a la dirección máquina.

2.4.2.2 Resistencia a la compresión para papel onda

2.4.2.2.1 Compresión de aplastamiento vertical (Corrugated Crush Test – CCT)

Se determina la carga máxima de compresión del borde de 10 ondas formadas en el laboratorio sobre una probeta de 12,7 mm de ancho. La probeta corrugada es colocada en un soporte que la sujeta lateralmente. Igualmente al ensayo RCT, la mitad de la altura de la probeta es sujeta por el soporte en el ensayo. El resultado se expresa como la carga soportada por unidad de longitud del papel no corrugado (kN/m). La dirección de compresión es transversal a la dirección de máquina.

Esta determinación no fue realizada debido a que con la humedad las ondas del papel se deforman, resultando imposible su determinación.

2.4.2.2.2 Compresión de aplastamiento (Cóncora Medium Test – CMT)

Se determina la carga máxima de compresión (aplastamiento) de 10 ondas formadas en el laboratorio sobre una probeta de 12,7 mm de ancho y 152 mm de largo.

El ensayo sirve para conocer a priori, si un papel para ondular presenta características de resistencia a la compresión o aplastamiento adecuadas.

La compresión se realiza sobre el sentido de fibra paralelo a la dirección de máquina. Se corruga la probeta, se coloca sobre un soporte y se pega una cinta engomada. La compresión puede hacerse en forma inmediata o puede dejarse 30, 60 o 90 minutos para su acondicionamiento, resultando CMT 30, CMT 60 y CMT 90. El valor de resistencia más alto se encuentra en el caso de CMT 0.

2.5. Papel reciclado

El uso del papel reciclado como materia prima presenta una importante contribución económica, ambiental y social. Da lugar a una industria limpia, por lo que las fábricas que reciclan papel se pueden situar próximas a los grandes centros urbanos. Presentan menor contaminación ambiental y, además, generan muchos puestos de trabajo en la cadena de recuperación. El concepto de reciclo es muy importante a nivel mundial. Por ejemplo, en Europa, el 77% de la producción de papel y cartón proviene de material reciclado (6).

Usualmente, el papel recuperado es reciclado en un grado de calidad similar o inferior que el original. El grado de calidad del producto depende parcialmente del tipo y la cantidad de contaminantes y aditivos contenidos en el papel recuperado.

Al reciclar papel, deben tenerse en cuenta tres aspectos:

- Resistencia: Cada vez que se recicla, la fibra pierde algo de resistencia. Se estima que luego de unos 6 ciclos de uso pierden las características mínimas necesarias para la fabricación del papel. Esta limitación da lugar al agregado continuo de fibras vírgenes al proceso.
- Calidad: Algunos productos papeleros no admiten fibras recicladas porque requieren ciertas cualidades que éstas no poseen.
- Utilidad: Algunos papeles no pueden ser reciclados.

En general, las fibras recicladas son más cortas, más resistentes al hinchamiento, menos voluminosas y están acompañadas por mayor cantidad de finos que la pulpa original (virgen). Varios reciclos llevan a un debilitamiento extremo de las fibras, y a un drenado muy lento.

El mayor responsable de los cambios en las propiedades de las fibras secundarias es el secado. En esta etapa, se produce un efecto conocido como “hornificación” de las fibras, el cual se presenta por dos aspectos:

- Superficial: Provocado por la pérdida de hemicelulosas (responsables de generar la unión superficial) y por ende, la reducción del potencial de unión de las fibras. Los mecanismos de la unión interfibras

implican puentes hidrógeno y, en las fibras que alguna vez fueron secadas, el potencial para ésta unión es inferior (7). Por otra parte, se produce un colapsamiento de la fibrilación externa durante la etapa de secado, no recuperable mediante rehumectación.

- Interno: En el secado, la lámina media pierde agua, y las fibras se unen entre sí de manera muy estrecha en algunas zonas. Durante la rehumectación, estas zonas no admiten la penetración de agua por lo que la fibra nunca recobra el diámetro de una fibra virgen en suspensión. Ésta pérdida hinchamiento (*swelling*) de la fibra, que determina como se conforman las fibras entre ellas y el área de unión relativa, provoca que las fibras recicladas sean menos conformables que las vírgenes.

Como consecuencia, se debilita la unión fibra – fibra (*bonding*) y por ende, las resistencias del papel. Sin embargo, es posible refinar para mejorar la calidad de las fibras (confiriéndoles flexibilidad y generando nuevos puntos de unión), pero disminuyendo la longitud de la fibra y aumentando la cantidad de finos.

Para lograr el mayor beneficio en la refinación, se maximiza la fibrilación y minimiza el corte de fibras. Este proceso de refino selectivo se obtiene refinando a intensidades más bajas que las utilizadas para fibras vírgenes. Como consecuencia del refino se modifican algunas características de drenado y propiedades de la hoja como densidad (o volumen específico), resistencia, porosidad, suavidad y formación, mejorando las propiedades de impresión.

Por otro lado, los agentes de resistencia en seco actúan sobre la formación de la hoja y confieren ciertas propiedades, mejorando la unión interfibra. Lo que se quiere lograr en este estudio en particular, es aumentar la resistencia a la absorción de agua, la unión interfibra y la retención de finos y cargas, limpiando las aguas blancas del sistema. Para ello, la pulpa se trata con agente encolante, de retención y almidón.

CAPÍTULO 3 QUÍMICA DEL EXTREMO HÚMEDO

3.1. Características químicas de las fibras celulósicas en medio acuoso

Cualquier partícula presente en un fluido desarrolla una carga eléctrica superficial causada por la ionización de los compuestos químicos superficiales. La pulpa en la caja de entrada, compuesta por fibras celulósicas, finos, cargas y aditivos, es un ejemplo de lo citado anteriormente.

La superficie de la fibra celulósica, está cubierta por grupos hidroxílicos y carboxílicos generados por la oxidación de celulosas y hemicelulosas presentes en la pared celular. El número de estos grupos depende de la materia prima fibrosa, del tratamiento químico de pulpado y mecánico de refino a la cual es sometido. La refinación, por medio de la fibrilación interna y externa, expone superficie fibrosa aumentando la carga superficial de la misma.

El contenido de los grupos iónicos en la pared de las fibras celulósicas es de vital importancia en el extremo húmedo de la formación del papel. Estos grupos confieren a la fibra su característica aniónica, con lo cual los aditivos catiónicos son adsorbidos y retenidos en el sistema. El conjunto, se comporta principalmente como un sistema coloidal.

3.2. Química coloidal

Un sistema coloidal puede describirse como un sistema heterogéneo donde las cualidades superficiales (desarrolladas por la carga eléctrica superficial) de las partes componentes son de vital importancia para las propiedades del sistema.

3.2.1 Teoría de la doble capa eléctrica

En la máquina de papel, las partículas disueltas en agua, como los finos de naturaleza aniónica, están rodeados por una capa de iones de carga eléctrica catiónica denominada contraiones o capa de Stern. Estas dos capas interactúan mediante fuerzas electrostáticas y de Van der Waals. La diferencia de potencial en esta zona es importante. Rodeando a esta última

capa existe una capa difusa (menos ordenada) denominada la región de Gouy – Chapman. El potencial de esta región disminuirá hasta el valor cero en el centro de la solución. La Figura 3.1 describe esquemáticamente la doble capa eléctrica (8).

La diferencia de potencial entre la capa densa de iones que envuelve la partícula (capa de Stern) y el fluido (región de Gouy – Chapman) es denominada potencial zeta (ξ). Valores cercanos a cero de este parámetro presenta un sistema con excelente fijación de las cargas.

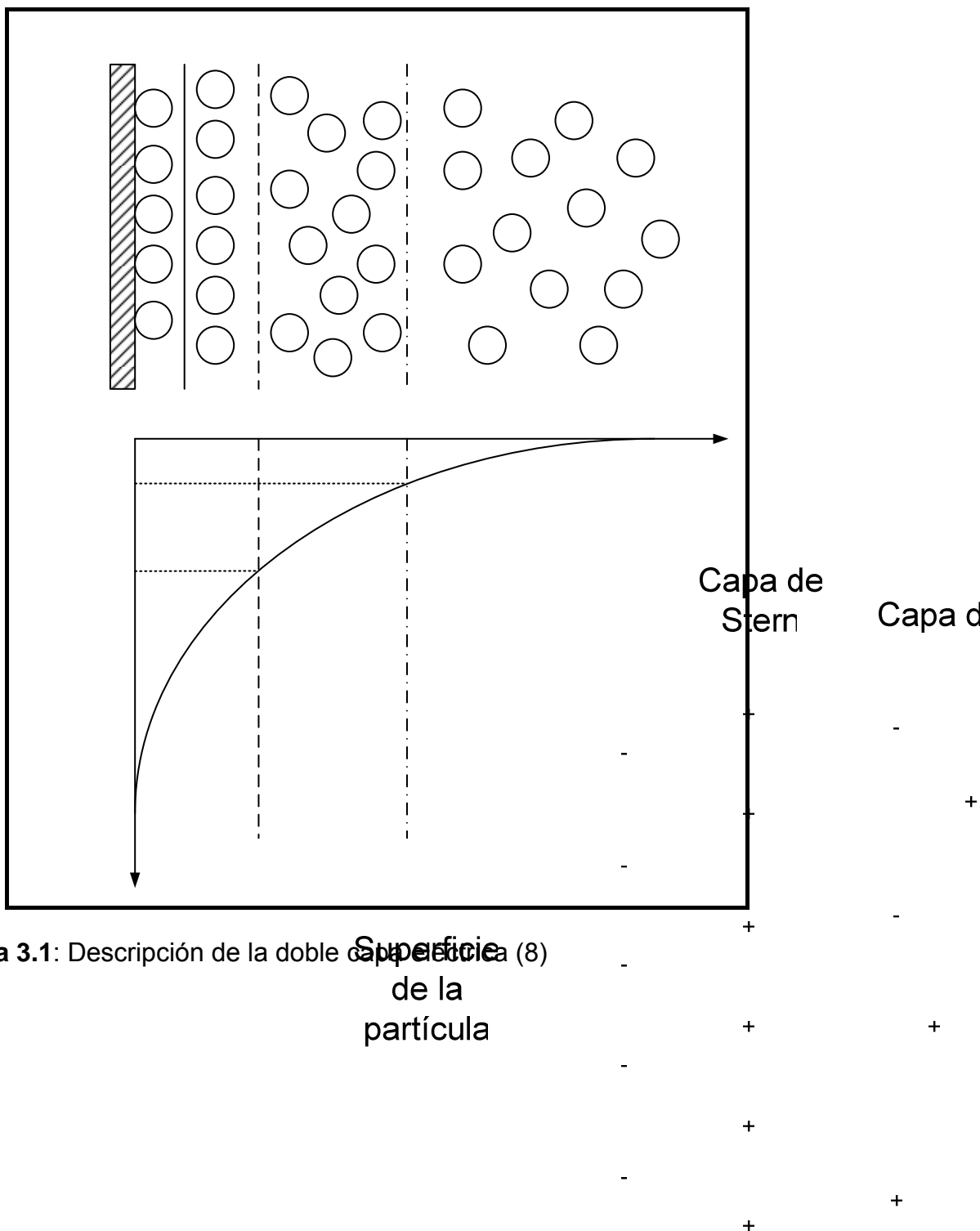


Figura 3.1: Descripción de la doble capa eléctrica (8)

3.2.2 Medición de la carga en el sistema coloidal

3.2.2.1 Potencial zeta

Para la medición de este parámetro, se utilizan tres métodos electrocinéticos: microelectroforesis, potencial de flujo y corriente alterna de flujo.

La microelectroforesis es el método más antiguo y utilizado. Se mide la velocidad de migración de las partículas cargadas dispersas en un líquido que se encuentran dentro de una celda designada. Esta medición es la movilidad electroforética que por la ecuación de Helmholtz – Smoulochowski se obtiene el valor de potencial zeta. Esta ecuación tiene en cuenta la corriente dieléctrica y la viscosidad del medio.

El método de potencial de flujo mide la diferencia de potencial entre el agua que se carga positivamente y la superficie fibrosa que se carga negativamente, cuando el líquido es forzado a pasar a través de la fibra por un gradiente de presión. El valor de potencial zeta se obtiene a partir de una ecuación que tiene en cuenta la diferencia de presión, la conductividad dieléctrica y la viscosidad del medio.

La corriente alterna medida en el tercer método es generada por un pistón que obliga a pasar la dispersión a través de un orificio.

Actualmente, el potencial zeta no es considerado un parámetro que garantice condiciones óptimas de formación: manteniendo todos los factores constantes, un cambio en la carga superficial resulta un cambio en el potencial, mientras que existen factores que pueden cambiar este último (por ej. resistencia iónica, temperatura) y la carga superficial se mantiene inalterable (9, 10).

3.2.2.2 Titulación coloidal: Demanda catiónica

La titulación coloidal y el método de potencial zeta, determinan la carga del coloide en una solución acuosa. El método de titulación mide la carga superficial y en masa de la partícula (dependiendo del peso molecular del polímero); en cambio, el método de potencial zeta mide el potencial superficial neto.

La titulación coloidal es un método de titulación indirecta, en el que un polielectrolito (aniónico o catiónico) es titulado con una solución de su contraión. El punto de equivalencia es determinado por el cambio de color de un indicador (azul de orto toluidina). En un sistema catiónico, el indicador presenta un color azul y en un sistema aniónico, el indicador vira a color rosa. Los cambios de color son debidos a los diferentes complejos formados entre el indicador y el polímero titulante. Si el reactivo titulante es el polímero aniónico, la carga del coloide es denominada demanda catiónica.

Demanda catiónica es la cantidad total de cargas negativas disponibles en la suspensión fibrosa. Está expresada en miliequivalente por gramo o miliequivalente por litro. El valor de la demanda catiónica se reduce gradualmente a medida que es absorbido un polímero catiónico. Valores cercanos a cero, indican un sistema balanceado.

La Figura 3.2 esquematiza las principales reacciones que tienen lugar en la titulación catiónica.

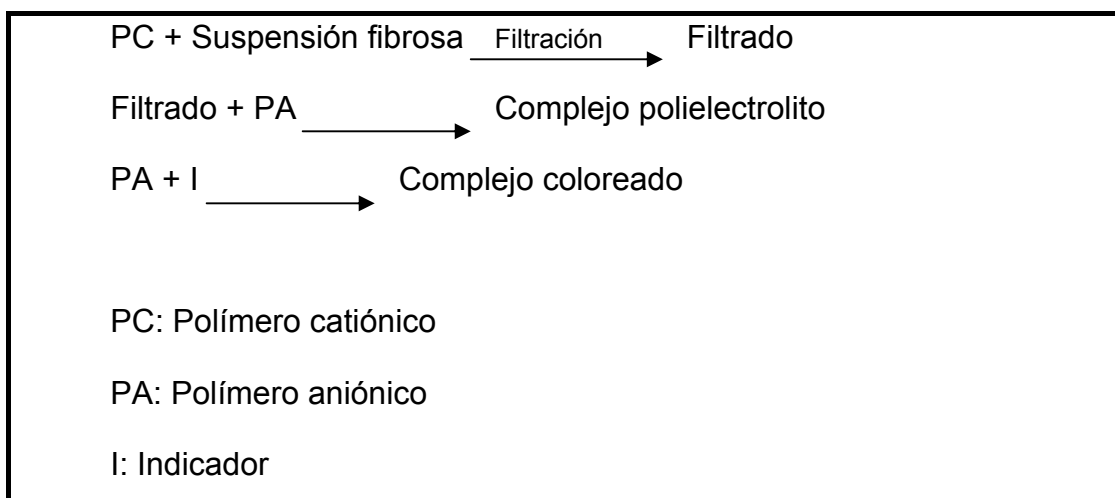


Figura 3.2: Esquema de titulación catiónica

3.2.3 Mecanismos de agregación

La estabilidad de la pulpa en suspensión (resistencia a la agregación) dependerá de las interacciones entre las fuerzas de atracción y repulsión a las que esté sometida. Las fuerzas de atracción son debidas a partículas de la misma composición química (Van der Waals) y las fuerzas de repulsión se

presentan entre partículas de cargas opuestas de doble capa eléctrica. La teoría de DLVO¹ considera las fuerzas de atracción y repulsión entre partículas y describe la energía de potencial en función de las distancias entre ellas (8).

Estas fuerzas pueden ser balanceadas o no por aditivos (polielectrolitos). Los principales tipos de mecanismos de agregación en los sistemas coloidales son la coagulación y la floculación.

Coagulación es la desestabilización de una suspensión coloidal con sales o polielectrolitos de bajo peso molecular, alta densidad de cargas y poca distancia entre las partículas.

Floculación es la desestabilización de la suspensión coloidal por la unión de las partículas a un polímero de alta cadena molecular. La distancia entre estos dos compuestos es mayor que en el mecanismo de coagulación.

La importancia de estos mecanismos de agregación en la parte húmeda de la formación del papel, es debida a la existencia de partículas muy pequeñas que no son retenidas mecánicamente en el sistema. El objetivo en esta etapa de fabricación es maximizar la agregación de los finos y aditivos con las fibras y minimizar la agregación entre fibras.

La floculación de las fibras entre sí no permite una formación homogénea de la hoja. Por otro lado, los finos y las cargas deben ser distribuidos uniformemente en la hoja con el fin de minimizar el efecto doble cara y así, mejorar las propiedades ópticas y superficiales del papel.

3.2.3.1 Mecanismo de coagulación

3.2.3.1.1 Modelo de parches

Cuando polielectrolitos catiónicos de bajo peso molecular con alta densidad de carga se mezcla con partículas aniónicas, se cree que las moléculas de polímeros se adsorben completamente en la superficie de la

¹ El nombre de DLVO es propuesto en honor a Derjaguin, Landau, Verwey y Overbreek, propulsores de la teoría.

partícula en forma de parche de carga positiva (Figura 3.3). Este parche revierte la carga aniónica en ese punto de la superficie de la partícula mientras que el resto de la partícula se mantiene aniónica. El parche catiónico de la partícula es atraído por la parte aniónica de otra partícula próxima por fuerzas electrostáticas. Las partículas se aproximan tanto que pueden unirse por fuerzas de Van der Waals. Esto da lugar a la coagulación. El grado de agregación es mayor que aquel que se produce con un simple electrolito. Para la coexistencia de sitios con diferentes cargas dentro de una misma partícula, el parche debe tener un tamaño tal que duplique como mínimo el espesor de la doble capa eléctrica (8).

Los aditivos que actúan por este mecanismo son la polietilenimina (PEI), poliamina y poliacrilamida de bajo peso molecular. Presentan una estructura plana y se conforman rápidamente. Este tipo de microflocs es compacto frente a los de puente. Pese a ser sensibles al cizallamiento, tienen la habilidad de disociarse y reformularse varias veces. Para el éxito de este mecanismo de agregación, la superficie cubierta debe ser de 50% aproximadamente (11).

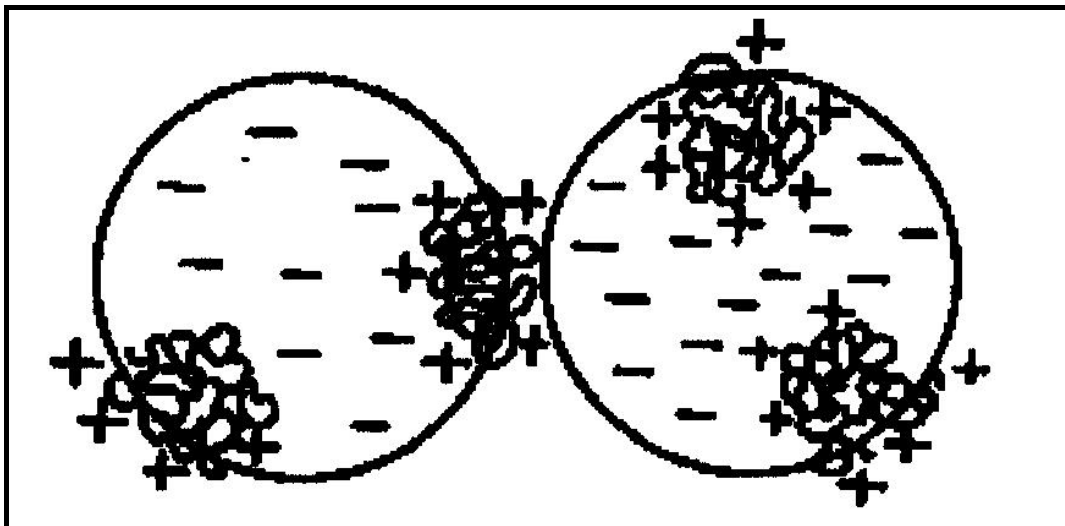


Figura 3.3: Esquema del modelo de coagulación por parches (8)

3.2.3.1.2 Por neutralización de cargas

La doble capa presenta un espesor determinado que decrece debido al número y disponibilidad de los contraiones (en este caso particular, los

cationes) que se agregan a la suspensión. El aumento de la concentración de los cationes reduce el potencial zeta y la fuerza de repulsión del sistema. Las partículas se pueden acercar unas a otras, produciéndose más fácilmente la agregación por medio de fuerzas de atracción de Van der Waals. Este mecanismo es denominado “neutralización de cargas” debido a que el agregado de exceso de cationes mueve el potencial neto hacia cero.

Algunos autores (12) consideran que es una forma de coagulación por parche. Esto es debido a que en sistemas de baja conductividad donde el espesor de la doble capa eléctrica es importante, el parche no es lo suficientemente grande como para superarla, dando lugar a una coagulación por neutralización. También es aplicable cuando el polímero tiene bajo peso molecular y su superficie queda cubierta por el parche.

Hay dos puntos a considerar de este mecanismo: la concentración de coagulación crítica y la valencia de los cationes. La concentración de coagulación crítica es la concentración de la sal en la que la doble capa está suficientemente reprimida para que tenga lugar la coagulación. A mayores valores de valencia del catión disminuye la concentración de coagulación crítica. Para los papeleros, es importante que se produzca una agregación compacta donde las partículas entran en íntimo contacto. Este tipo de agregados favorece a una buena formación y un buen drenaje.

3.2.3.2 Mecanismo de floculación

3.2.3.2.1 Modelo por puente (*bridging*)

La floculación de materiales coloidales por polielectrolitos de alto peso molecular (en forma de largas cadenas) se da por el mecanismo de puente. Parte del polímero se adsorbe en la superficie de la partícula y parte de la cadena queda en la fase líquida, en forma de cintas. Estas extensiones sobrepasan la doble capa eléctrica (Figura 3.4) (8).

La floculación ocurre por adsorción de las partes catiónicas extendidas, en la superficie aniónica de otra partícula. Este tipo de agregación depende de la frecuencia de colisión de las dos partículas, no entrando en juego la repulsión entre las capas eléctricas.

En este mecanismo, la densidad de carga y el peso molecular de los polímeros puenteados es muy importante. Un polímero de alto peso molecular promueve este tipo unión porque su cadena larga se extiende más allá en el entorno acuoso y lejos de la superficie de la partícula. La densidad de carga del polímero influye en la fuerza de atracción de éste hacia la superficie de la partícula y la fuerza de unión entre ellas. La relación entre las concentraciones del polímero y de la partícula debe ser 10 a 1.

Combinando un polímero catiónico de peso molecular bajo y una alta densidad de carga (por ej. polietiliminina, almidón catiónico, etc.) con un polímero aniónico con una baja densidad de carga y un alto peso molecular (por ej. poliácridamida aniónica), se conforman polímeros aniónicos de baja densidad de cargas para producir los agregados mas fuertes. Estos sistemas se denominan sistemas poliméricos duales. En esta instancia, los polímeros que forman los parches catiónicos, sirven como punto de anclaje para la unión por puente del polímero aniónico.

Una variable significativa es el cizallamiento hidrodinámico (desintegración) que tiende a romper las redes establecidas. Una vez que los agregados formados originalmente se rompen, los polímeros pueden degradarse no produciéndose la re-floculación por puente si no a través de mecanismo por parche más débil (11).

Las floculaciones compleja y en red son consideradas como casos especiales del modelo de puente.

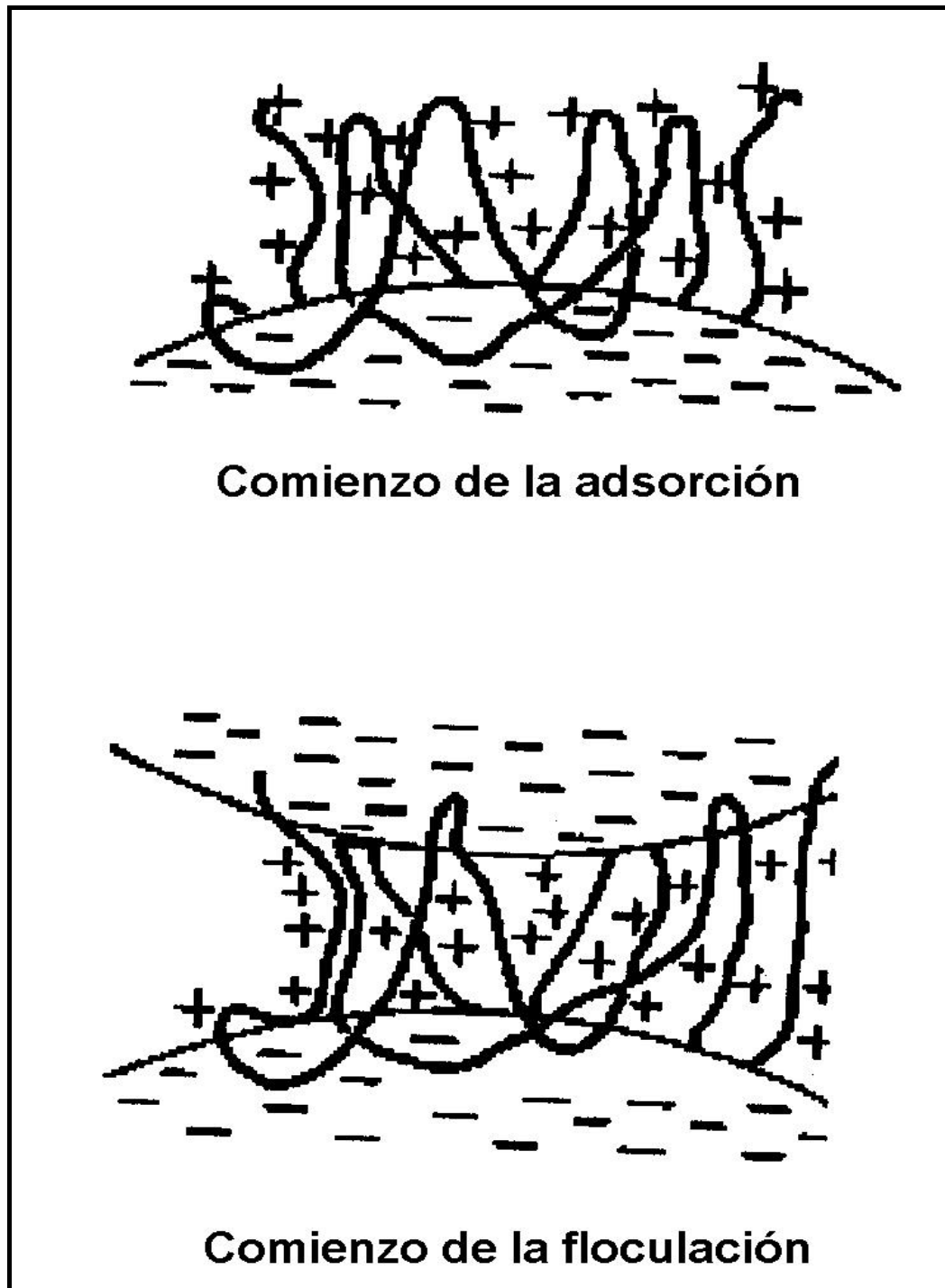


Figura 3.4: Esquema del modelo de floculación por puente (8)

CAPÍTULO 4 TRATAMIENTOS QUÍMICOS EN MASA

4.1. Mejoramiento de la resistencia interna

Distintos tipos de fuerzas están involucradas en la formación de uniones entre fibras. La más importante es la unión tipo puente hidrógeno, que coexiste con las covalentes, iónicas y de Van der Waals. Para aumentar la cantidad de uniones, lo que conlleva a un aumento de la resistencia del papel, la pulpa debe tratarse mecánica y químicamente. La refinación genera microfibrillas y los aditivos de resistencia en seco se posicionan entre las fibras actuando de puente, reforzando la unión entre ellas. Estos aditivos, solubles en agua, son polímeros hidrofílicos naturales o sintéticos: almidón, gomas vegetales, carboximetilcelulosa, polímeros sintéticos como la poliacrilamida.

El almidón, uno de los más usados, es un carbohidrato sintetizado proveniente del maíz, mandioca, papa y otras plantas por polimerización de unidades de dextrosa. Existe en dos formas: una estructura lineal de aproximadamente 500 unidades (amilosa, Figura 4.1) unida por enlaces $1,4 - \alpha - D -$ glucosídicos y una estructura ramificada de varios miles de unidades (amilopectina, Figura 4.2) unidas por enlaces $1,6 - \alpha - D -$ glucosídicos. La amilosa constituye el 27% del almidón del maíz, y el resto lo compone la amilopectina. Es posible el fraccionamiento del almidón para usos específicos. La variedad sin modificar ni fraccionar es el almidón llamado “perla”. En el extremo húmedo de la formación del papel se utiliza almidón con alto porcentaje de amilopectina, aunque la amilosa es buena para el encolado del papel porque contribuye a la formación de una película sobre la fibra.

El almidón es un polvo granular blanco insoluble en agua fría, pero al cocinarse, el agua caliente penetra en la estructura granular gelatinizándola.

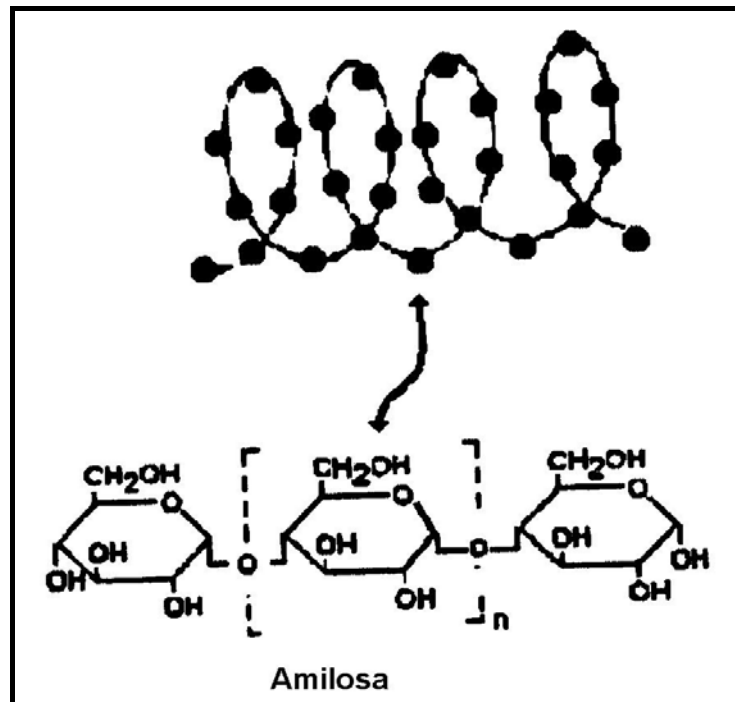


Figura 4.1: Estructura de la amilosa (8)

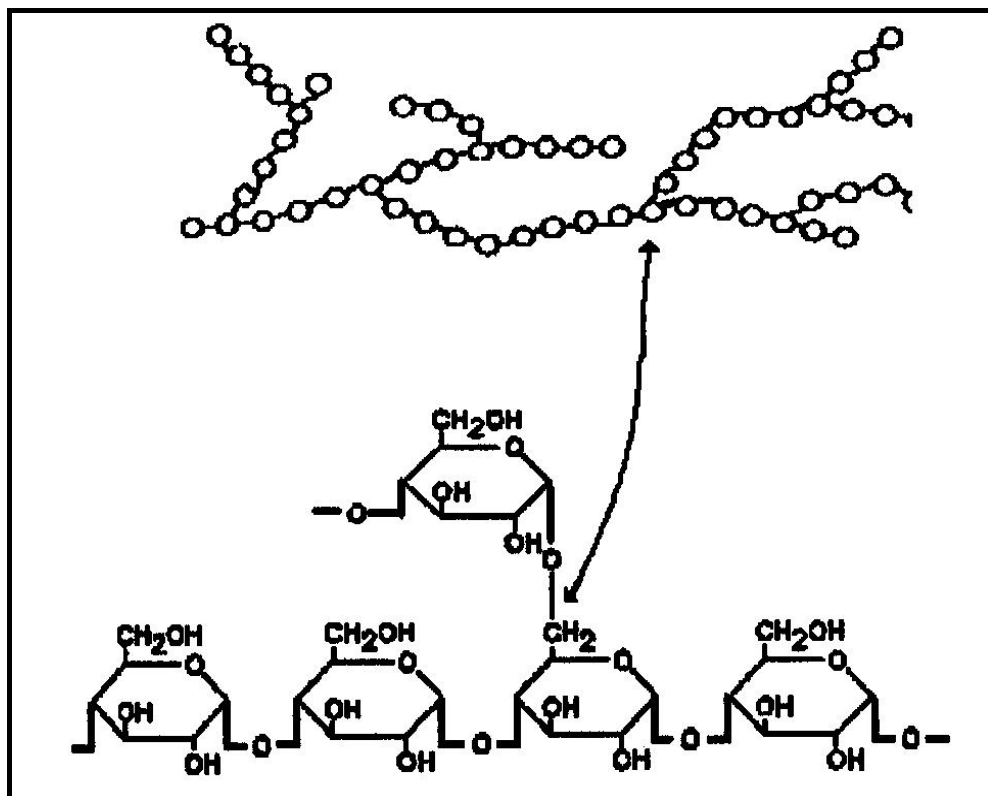


Figura 4.2: Estructura de la amilopectina (8)

El almidón es útil como coloide protector del agente encolante, pero en la etapa de formación se utiliza principalmente para ayudar a la unión interfibras. Los grupos hidroxilos del almidón se unen con los de la celulosa por puente hidrógeno y de este modo aumentan la retención de cargas y finos y la resistencia en seco de la hoja. Esto presenta algunas ventajas, como ser la mejora del funcionamiento de las máquinas (marcha más homogénea), una uniforme distribución de las cargas, el incremento del drenado en la tela y como consecuencia, la reducción del costo de vapor (secado más fácil).

Los almidones catiónicos presentan un grupo cargado positivamente, por lo que poseen mayor afinidad con las fibras. Se consigue así una mayor retención en comparación con otros almidones (más de 95% de retención de manera irreversible) (13) y, por ende, una ventaja económica en lo referente a rendimiento y una disminución considerable de carga en los efluentes. Este tipo de almidón es muy eficiente en la parte húmeda de los procesos alcalinos o neutros.

El almidón catiónico, además de reforzar las uniones existentes, es capaz de aumentar la resistencia del papel contribuyendo a generar nuevas uniones (14). Marton (15) demuestra que la retención del almidón catiónico está relacionado con muchas variables: contenido de grupos COOH, área superficial de fibras y carga superficial. La retención de este tipo de aditivos es tan fuerte que se ha encontrado hasta un 10% del mismo en pulpa proveniente de papel reciclado (16).

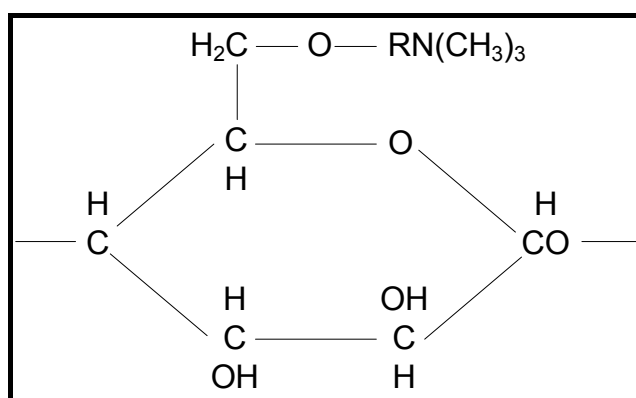


Figura 4.3: Estructura del almidón catiónico (17).

4.2. Encolado

4.2.1 Principios del encolado

El tratamiento de encolado confiere, mediante aditivos químicos, propiedades de “barrera” a la penetración de líquidos (o vapor, en el caso de la humedad) en el papel, mejorando la resistencia de la unión interfibras. Es un tratamiento indispensable para aquellos productos donde la resistencia al agua es importante, por ejemplo, en envases para alimentos.

Esta es una práctica común para mejorar la resistencia de los papeles a la penetración de líquidos acuosos, pero existen también ciertos tipos de encolado que se utilizan para líquidos no acuosos, como ser tintas para impresión, aceites, disolventes, grasas, etc. (18).

El tratamiento se puede realizar de dos maneras: en masa y en superficie. En el encolado en masa, el agente se aplica antes de la formación de la hoja. Tiene la ventaja de ser de fácil aplicación, no presenta dificultad en el secado y el encolado obtenido es total, incluso en hojas de elevado gramaje. El encolado en masa es utilizado en el proceso de fabricación de papel para cartón corrugado.

En el encolado en superficie, el agente se aplica durante la etapa de secado sobre la hoja ya formada. Puede presentar problemas de penetración en el papel y afectar la capacidad de secado.

Para la elección del agente de encolado tiene importancia el tipo de fibra y el proceso del que provenga la pulpa. Además, es necesario que el agente sea eficaz (hidrófobo), se adsorba en las fibras y presente una distribución homogénea sobre la superficie de las mismas.

4.2.2 Encolado alcalino

Los agentes encolantes son clasificados de acuerdo actúen en medio ácido o alcalino. El encolante para medio ácido (resina colofonia) depende de la acción del sulfato de aluminio (agente de retención y precipitante del encolante), y de su distribución en las fibras para su reacción.

El encolante en medio alcalino reacciona químicamente con la celulosa, ligándose a ella y desarrollando su capacidad durante las operaciones de prensado y secado en la máquina de papel.

Las ventajas de un encolado en medio alcalino son:

- Mejores características físicas y mecánicas del papel y mayor estabilidad de éstas a través del tiempo.
- En el caso de papeles blancos, presenta la posibilidad de emplear carbonato de calcio como carga, obteniéndose papeles más blancos.
- Gran estabilidad del pH.
- Menor requerimiento de energía de refinación.
- Al no ser necesario el agregado de agente precipitante, la cantidad de sales en los circuitos es más baja, lográndose el cerramiento, y por ende, menor caudal de efluentes y contaminación.
- Aguas blancas más limpias, resultando en mayor vida útil de las telas y los fieltros.
- Incremento de la resistencia del papel por el aumento del hinchamiento de fibras al trabajar con pH alcalinos.

Las alternativas actuales para el encolado alcalino involucran a encolantes poliméricos y encolantes sintéticos monoméricos. Estudios realizados (19) demuestran que es necesario mayor cantidad de encolantes poliméricos que monoméricos para lograr el mismo grado de encolado.

Los dos representantes económicos más importantes de este último grupo, son el AKD (dímero de alquil ceteno) y el ASA (anhídrido alquil succínico). Éstos comparten el mercado norteamericano, y en Europa predomina el uso del AKD. El consumo de AKD es de 13.000 toneladas métricas y su precio es de 6.600 a 9.000 U\$s por tonelada métrica (20).

El AKD es derivado de ácidos grasos hidrogenados. Presenta relativamente baja reactividad con el agua, lo que resulta en emulsiones estables durante algunos meses. El tiempo de curado de estos productos puede acortarse utilizando sustancias catiónicas, llamados promotores

(generalmente almidón catiónico), que además pueden emplearse como agentes de retención. El AKD, en general, es agregado en masa, aunque también puede ser beneficioso agregarlo superficialmente (21). El AKD se fija a la fibra por enlace químico, lo cual ofrece resistencia al ataque ácido o alcalino de cualquier fluido penetrante.

El ASA es un derivado líquido del petróleo, que se hidroliza rápidamente, por lo que la emulsión acuosa sólo es estable durante algunas horas.

La gran diferencia entre ambos es la reactividad. La reacción del AKD con la celulosa es mucho más lenta que la del ASA, por ende, el primero presenta una emulsión y un encolado más estable, aunque necesite mayor tiempo para su desarrollo. La desventaja del encolado de ASA incluye el levantamiento en la prensa (*press picking*), depósitos y defectos en la hoja como el “desencolado”. Este problema se puede minimizar controlando la temperatura y el pH de la emulsión y mejorando la retención (22).

El agente encolante presenta un grupo reactivo frente a las fibras y una parte voluminosa hidrófoba. El grupo reactivo es la parte más importante del encolante, determinando la velocidad de reacción con la celulosa y la estabilidad de la emulsión. Existe una competencia entre la reacción con los grupos hidroxilos (OH) de la celulosa y los del agua. Para lograr una alta afinidad de la molécula de encolante con la celulosa, es recomendable:

- Combinar el encolante con almidones catiónicos solubilizados. El almidón sirve para encapsular la partícula encolante, protegiéndola de la hidrólisis. La carga catiónica es atraída por las fibras, y la combinación encolante – almidón es adsorbido en la superficie de las mismas. El almidón mantiene al encolante en posición sobre la fibra mientras ésta se acomoda sobre la tela. Durante el secado, el encolante y el almidón contribuyen a la unión entre fibras.
- Asegurar que el sustrato sea lo más reactivo posible controlando el pH, la temperatura y el grado de refino.

4.2.3 La física y química del proceso del encolado alcalino con AKD

El AKD es un sólido insoluble en agua cuyo punto de fusión es 50 °C. Su estructura química consta de un anillo lactona central con dos grupos hidocarbónicos de C₁₄ a C₁₆ (Figura 4.4) (23). Comercialmente, es una emulsión estabilizada por dispersión en un polímero catiónico (generalmente almidón catiónico). También puede contener bajas cantidades de agentes de retención y de surfactantes. La emulsión final contiene un 3 a 12% de AKD, de 1 a 3% de almidón catiónico y un pH ácido para retardar la hidrólisis del agente. La distribución del tamaño de partícula en la emulsión varía entre 1 a 5 micrones (24).

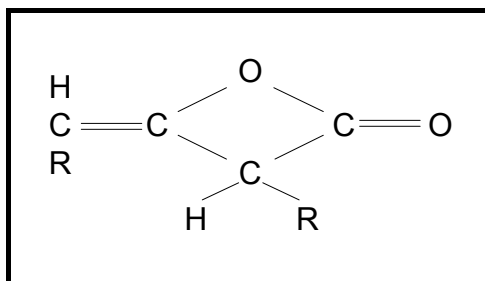


Figura 4.4: Esquema de la estructura del AKD

La dosificación recomendada de la emulsión en el empaste es de 1 a 2% base pulpa seca, que es equivalente a 0,05 - 0,1% de AKD puro base pulpa seca (24).

El retardo de la absorción de agua es provocado por la creación de una capa de baja energía superficial (hidrofóbica) en la interfase fibra – agua que incrementa el ángulo de contacto formado entre la gota del líquido y la superficie. La capa formada es irregular, por lo que no cubre la totalidad de la superficie fibrosa y no interfiere con la unión interfibras.

El desarrollo de la hidrofobicidad (encolado), depende esencialmente de las siguientes etapas evolutivas (25):

1. Retención de las partículas catiónicas de encolante sobre la superficie fibrosa aniónica por coagulación

2. Distribución del agente encolante sobre la superficie de la fibra por difusión parcial en la forma de un precursor monocapa autofóbico,

3. Reacción química (posiblemente covalente) de los agentes encolantes con los grupos químicos dispuestos en la superficie de la fibra.

A pesar de que la reacción química es considerada la etapa determinante, la retención del agente es de importancia fundamental en el proceso de encolado en masa. En este fenómeno influyen la consistencia de la pasta y la retención de los finos (26).

Las etapas 2 y 3 son conocidas generalmente como el curado de AKD, que se desarrolla durante la etapa de secado y continúa después de la fabricación del papel, durante el período de almacenamiento. El índice de crecimiento del precursor influye en el curado del encolante ya que es proporcional a la temperatura ambiente y al tiempo, decreciendo con el aumento del punto de fusión del AKD.

El proceso de difusión de la monocapa es lento y complicado, estableciéndose en tres secuencias. Las partículas de AKD introducidas al empaste, son derretidas por el vapor en la etapa de secado, para distribuirse sobre la superficie fibrosa por tensión superficial y/o fuerzas capilares. Luego, las moléculas anfífilas del encolante son evaporadas produciéndose posteriormente una deposición del vapor de AKD (27).

El curado del encolante comienza en las últimas etapas del secado (a partir de un 20% de humedad del papel, aproximadamente). En este momento, el aire está presente en la estructura porosa del papel, lo cual permite la extensión del AKD y la subsiguiente reacción química. Cuando el papel presenta un alto porcentaje de humedad, la energía superficial del sólido es menor que la del AKD cuando está en estado líquido por lo que no se esparce. Tampoco se extienden las partículas encolantes si son atrapadas entre 2 superficies fibrosas en una unión interfibra, aunque algunos autores (28) proponen que las moléculas retenidas en este punto se volatilizan y se establecen en otro punto que presente la interfase aire – sólido. Sólo se esparcirán aquellas partículas de AKD presentes en la superficie fibrosa y que estén expuestas a una interfase aérea.

El efecto de encolado toma lugar cuando la molécula de AKD reacciona químicamente con los grupos hidroxilos de la celulosa promocionando la formación de β - ceto ésteres (Figura 4.5). Esta reacción de primer orden ancla las moléculas del AKD con una orientación tal, que los grupos hidrofóbicos cubren la superficie fibrosa, disminuyendo su energía (29). Este mecanismo, generalmente aceptado, también ha sido cuestionado (30).

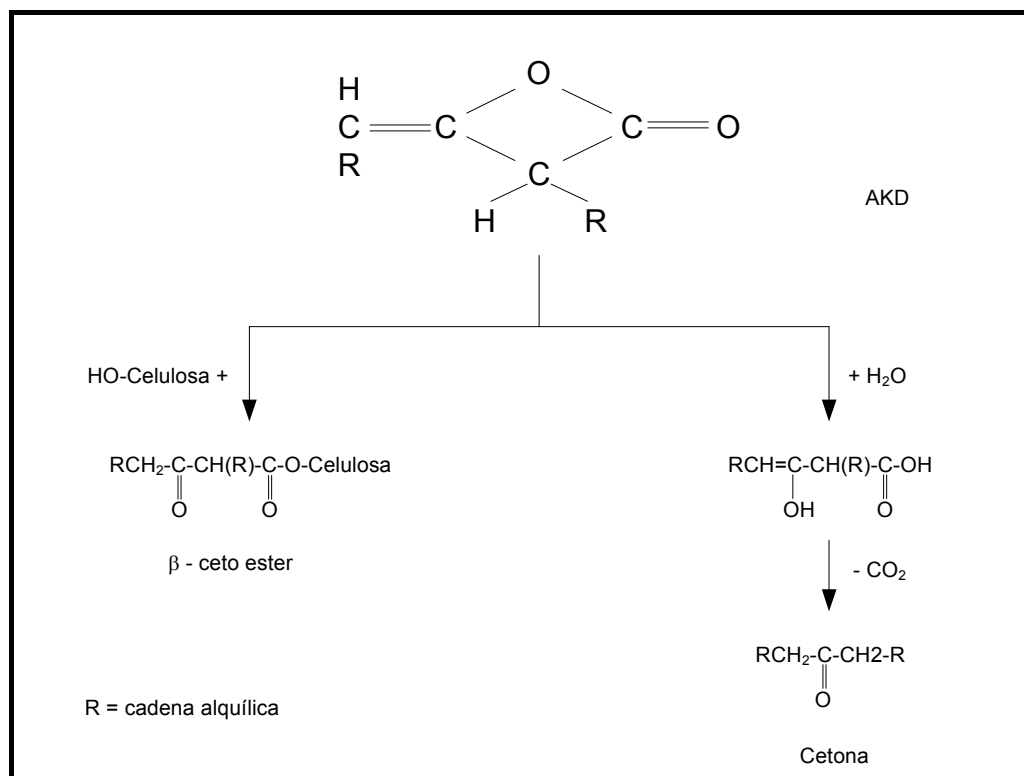


Figura 4.5: Esquema de la reacción química del AKD con la celulosa y el agua (31)

Bajo condiciones alcalinas ($\text{pH} > 10$), la hidrólisis del encolante es más rápida que su reacción con celulosa. En el proceso de hidrólisis, se forma un β ceto ácido inestable (Figura 4.5), que se descarboxila formando la cetona correspondiente. Esta cetona no es capaz de reaccionar con los grupos hidroxílicos ácidos, por ende, es imposible el fenómeno de encolado. Generalmente, un 60 a 70% del agente encolante retenido reacciona con la celulosa en vez de hidrolizarse.

Durante la etapa de secado, se establece una competencia entre ambas reacciones del encolante, pero a medida que la humedad en el papel disminuye, el encolado aumenta hasta que todo el AKD retenido en el papel se consume totalmente.

Sin agente de retención, la cantidad de AKD retenida y que reacciona es aproximadamente de 20 y 10 % respectivamente con respecto a la cantidad agregada (32). La cantidad retenida que no reaccionó presenta un efecto positivo, aunque pequeño, en el encolado del papel (33, 34).

La eficiencia del encolado puede revertirse después de almacenamientos prolongados. El efecto de desencolado es atribuido a la desorción y la transferencia a fase vapor de los agentes encolantes dispersados sobre la superficie. Este proceso es dependiente del aumento de la presión de vapor del AKD con la temperatura.

4.2.4 Factores que afectan al encolado alcalino

4.2.4.1 Cargas

Las cargas minerales tienen un impacto negativo en el desempeño del encolado. Los mecanismos responsables son:

- las cargas minerales tienen mayor superficie específica que las fibras, por ende una gran parte del AKD se retiene en las cargas minerales en vez de en las fibras.
- solo una parte de la carga es retenida, por lo que el AKD puede perderse juntamente con la carga mineral en el proceso de fabricación (28).

4.2.4.2 Basura aniónica

El uso de papeles reciclados trae asociado altos niveles de basura aniónica, los cuales se vuelven un problema al requerir emulsiones de AKD altamente catiónicos para neutralizar la carga aniónica. Esto requiere de un agente de retención muy eficiente para mejorar la retención de estas especies cargadas aniónicamente. También es deseable barrerlos con coagulantes catiónicos antes del agregado de almidón y encolante.

4.2.4.3 pH

Para favorecer la reacción de encolado conviene trabajar a pH ligeramente alcalino (entre 7 y 8). Valores más altos favorece la reacción de hidrólisis.

4.2.4.4 Lignina

Otro factor observado, es la lignina disuelta proveniente de la pulpa no blanqueada, la cual neutralizará la carga positiva de las partículas de AKD, volviéndolas menos catiónicas. Lindström (26) encuentra que una adición tan pequeña como 1 mg/L de lignosulfonato puede causar una reducción en la retención de AKD del 5 al 32%.

4.2.5 Penetración de líquidos en estructuras porosas

El papel, por naturaleza, es poroso. La fracción aérea del papel se presenta en depresiones, poros e intersticios. Las depresiones son cavidades superficiales que no se extienden a través de la hoja. Los poros o capilares son los canales que atraviesan el espesor de la hoja desde una cara hacia la otra y los intersticios son espacios que no están conectados con la superficie.

El agua líquida penetra en el papel de cuatro maneras diferentes, de acuerdo a si la fase migratoria y/o saliente está en estado vapor o líquido (35).

El líquido acuoso puede pasar a través del papel por los capilares o por intersticios entre fibras y a través de la estructura de la fibra. Como el encolado es principalmente un tratamiento en la superficie fibrosa, aunque no cubre la totalidad de la misma, el agua puede penetrar en la fibra (absorción) y en los intersticios entre las fibras.

En una hoja bien encolada, la penetración del líquido acuoso es demorada sin impedir efectivamente el pasaje de vapor de agua. Estudios realizados (25) han examinado el mecanismo de penetración de agua en papeles encolados con una variedad de agentes encolantes; concluyendo que el principal mecanismo de penetración es por difusión superficial a través de los poros del papel seguido rápidamente por penetración en la

fibra. En papeles sin encolar, la penetración del agua es tan rápida que es imposible clasificar los mecanismos de penetración.

4.2.6 Test de medición del encolado

4.2.6.1 Método basado en la medida del ángulo de contacto

El ángulo de contacto entre una gota de líquido de tensión superficial conocida y un sólido sobre el que se ha depositado la gota, depende de la mojabilidad y del estado de la superficie del sólido.

El método del ángulo de contacto explica no sólo el humedecimiento de la superficie si no también la velocidad de penetración en la estructura porosa del papel, realizando la medición del ángulo en los segundos posteriores al momento de contacto. La velocidad de penetración depende de la capacidad de absorción de las superficies fibrosas del papel. Cuanto mayor es el ángulo de contacto, menor es la velocidad de penetración. Si en el papel existieran materiales tensioactivos, los ángulos de contacto se reducirían y la penetración se aceleraría.

Este método provee información sobre si el papel está o no encolado, dando rangos de apreciación muy grandes (por ej., el papel está poco o muy encolado) pero para variaciones pequeñas del agente encolante este método no presenta una sensibilidad apreciable.

4.2.6.2 Método basado en la tasa de penetración del papel

La mayoría de estos métodos están fundamentados en la detección de cambios en las propiedades del papel en función de la penetración de líquidos. Las propiedades pueden ser de aspecto, ópticas, conductividad eléctrica, propagación de ondas ultrasónicas, absorción de radiaciones infrarrojas, etc. El ensayo de caída de gota (*Drop Test*), de flotación y el *Hércules Sizing Test* están dentro de esta categoría.

Estos métodos no son directos por lo que la absorción de agua modifica otra propiedad la cual es la propiedad mensurada.

4.2.6.3 Métodos de inmersión

El ensayo de Cobb es un método de inmersión en una sola cara. El Cobb mide probablemente una función combinada de transudación y penetración en las fibras.

Este método es directo, sensible y reproducible en cualquier laboratorio, por lo que no es necesario un equipamiento específico. La ventaja más importante del mismo sería, la familiaridad que tiene el personal de planta y/o laboratorios con los resultados de este ensayo.

4.3. Retención de finos y cargas

Además del agregado de los aditivos mencionados anteriormente (almidón y encolante), es preciso el uso de agentes de retención que, actuando sobre el potencial zeta del coloide, lo lleve a un valor próximo al punto isoeléctrico (potencial zeta igual a cero). Este agregado se realiza con el fin de mejorar la retención de finos y cargas. El secreto de los agentes de retención son las cargas iónicas aportadas y/o las largas cadenas moleculares que enlazan a las fibras y partículas entre sí.

Normalmente el agregado de este tipo de agente lleva consigo una mejora en el drenado, pues la mecánica del filtrado es favorecida con la retención de finos y cargas, fijándolos sobre las fibras al aumentar su afinidad. Al mejorar el drenado, aumenta la producción y facilita el secado provocando un ahorro en el consumo específico de vapor, ya que es mayor la consistencia en las prensas húmedas. Otra ventaja indirecta, es la mejora de la calidad de las aguas residuales debido a la disminución del contenido de sólidos en las aguas blancas.

Uno de los agentes de retención utilizado en la fabricación de papeles es la polietilenimina (PEI) modificada de alto peso molecular. Sirve para pulpas blanqueadas y sin blanquear, y es el agente más recomendado para fabricación de liner y onda con alto cerramiento de circuito (36). Este producto presenta buenos resultados con respecto a la retención de finos y cargas y una buena relación costo – beneficio (37).

Se prepara por polimerización de la etilenimina, que es altamente reactiva, con un catalizador ácido. Presenta ramificaciones de aminas primarias ($-\text{NH}_2$), secundarias ($=\text{NH}$) y terciarias ($\equiv\text{N}$) en una relación 1:2:1. La PEI de alto peso molecular se vende en soluciones acuosas alcalinas en concentraciones de entre 30 y 50%. La dosificación en la máquina de papel es de 0,1 a 0,5% según recomendación del fabricante.

La PEI puede funcionar, también, como agente neutralizador de la basura aniónica en pulpas de alto rendimiento y como agente promotor de la retención de AKD, al mejorar el grado de encolado obtenido a través de una mejor retención de finos (30).

La polietilenimina modificada presenta alta actividad catiónica con peso molecular alto. Actúa según los modelos de parche electrostático, formación de puentes y neutralización de cargas. La fuerte carga catiónica reduce el material aniónico, causante de la retención pobre. El mecanismo de enlace entre la PEI catiónica y la celulosa es a través de uniones iónicas entre grupos carboxílicos de la celulosa y el NH_3^+ del polímero.

Otro beneficio de la PEI incluye un aumento de producción, y el mejoramiento de la formación y de la calidad de la hoja. Debido a su morfología y a la carga catiónica alta, este aditivo puede agregarse en áreas de alto cizallamiento en la máquina, con poca o sin pérdida de eficiencia. La habilidad del mismo a sobreponerse a las fuerzas de cizallamiento, refloculando, puede ser también explicado por el modelo de parches (38).

4.4. El rol de los finos en la química del extremo húmedo

Por el pequeño tamaño de la partícula, los finos presentan una gran área superficial por unidad de peso. Debido a que muchos aditivos actúan por procesos de adsorción afectados por el área superficial, los finos juegan un rol muy importante en la química de la formación del papel, dado que los aditivos tienden a adsorberse preferencialmente en ellos. También influyen en el drenaje de la máquina, por su alta capacidad de sorción comparado con el de la fibra (de 2 a 3 veces mayor).

La retención de finos es importante porque contribuye a obtener un papel más resistente. También es crucial para una utilización eficiente de la materia prima, ya que los finos representan el 20% del peso de la pulpa.

En agua pura, las fibras celulósicas tienen cargas electrostáticas negativas muy débiles. Los finos, al provenir de las fibras, se comportan de manera similar. Estas cargas son, generalmente, insuficientes para mantener separados a los finos o fibras en la colisión. Además, las fibras refinadas tienen superficies complejas, compuestas de numerosas fibrillas que pueden atrapar los finos. En ausencia de fuerzas repulsivas fuertes, dos partículas que están próximas se atraen por las fuerzas de Van der Waals – London. Sin embargo, es conveniente incentivar la agregación entre finos y fibras agregando agentes de retención para minimizar la floculación de fibras, que pueden traer consecuencias nefastas en la formación del papel.

Los finos también interactúan con los aditivos como el AKD a través de su carga superficial. Los finos afectarán el desempeño del encolado, ya que la retención de partículas de AKD sobre los finos y fibras es el primer paso significativo del encolado del papel.

Isogai, en uno de sus estudios (39), observa una disminución en el grado de encolado cuando se realiza la remoción de finos en una pulpa de fibra corta blanqueada, justificando el rol de los finos en la retención del encolante en la máquina de papel. También repulpó y reformó las hojas encoladas, observando una baja importante en el grado de encolado de la pulpa que contiene finos, pero no así en la pulpa libre de finos. Esto lo lleva a concluir que el 75% del AKD retenido por la pulpa fue adsorbido por los finos. En este trabajo, Isogai sugiere que el bajo grado de encolado de la pulpa a medida que se recicla es simplemente el resultado de la pérdida de los finos, y por ende, del AKD durante la formación de la hoja.

4.5. Mecanismo de agregación del conjunto en la máquina de papel

Una buena retención en el sistema es la principal condición que debe cumplir cualquier químico para lograr su cometido, además de la unión, orientación y distribución apropiada de los aditivos usados.

En sistemas de encolantes sintéticos, se puede asumir (de acuerdo con las teorías conocidas) que los polímeros de cadena larga recolectan las partículas por el mecanismo de puente y las disponen sobre la superficie de la fibra. Sin embargo, un estudio más detallado de este sistema (40), demuestra la importancia del uso de un polímero con alta carga superficial. Como ya ha sido anunciado, el máximo desarrollo del encolado se obtiene cuando la retención del agente es máxima. La combinación AKD – PEI modificada es la dupla más recomendada (38), ya que el agente de retención es fuerte en ambos mecanismos (puente y parche), logrando una buena retención del agente encolante.

En un sistema agitado fuertemente negativo, como el de la máquina de papel, la retención de los aditivos y los finos fibrosos es gobernada por varias fuerzas competitivas. La atracción electrostática y la adsorción son fuerzas puramente físicas y tienden a mantener las partículas juntas. El cizallamiento hidrodinámico, por otro lado, tiende a romper los agregados establecidos.

Se puede asumir que, inicialmente, una proporción considerable de la emulsión catiónica del encolante es adsorbida en la fibra, con el almidón catiónico actuando de capturador. Algunas de las partículas de encolante pueden perder su coloide protector y cargarse negativamente con la basura aniónica antes de que tengan la oportunidad de adsorberse, debido a la preferente y rápida adsorción del almidón catiónico en la celulosa.

Como la superficie de la fibra posee una carga fuertemente negativa, una vez que la emulsión se carga negativamente, el cizallamiento hidrodinámico separa las partículas de la emulsión de las fibras. En este proceso el almidón catiónico se mantiene adsorbido en la celulosa (Figura 4.6). La repulsión electrostática entre las partículas de emulsión cargada negativamente y las fibras impide la reabsorción del AKD.

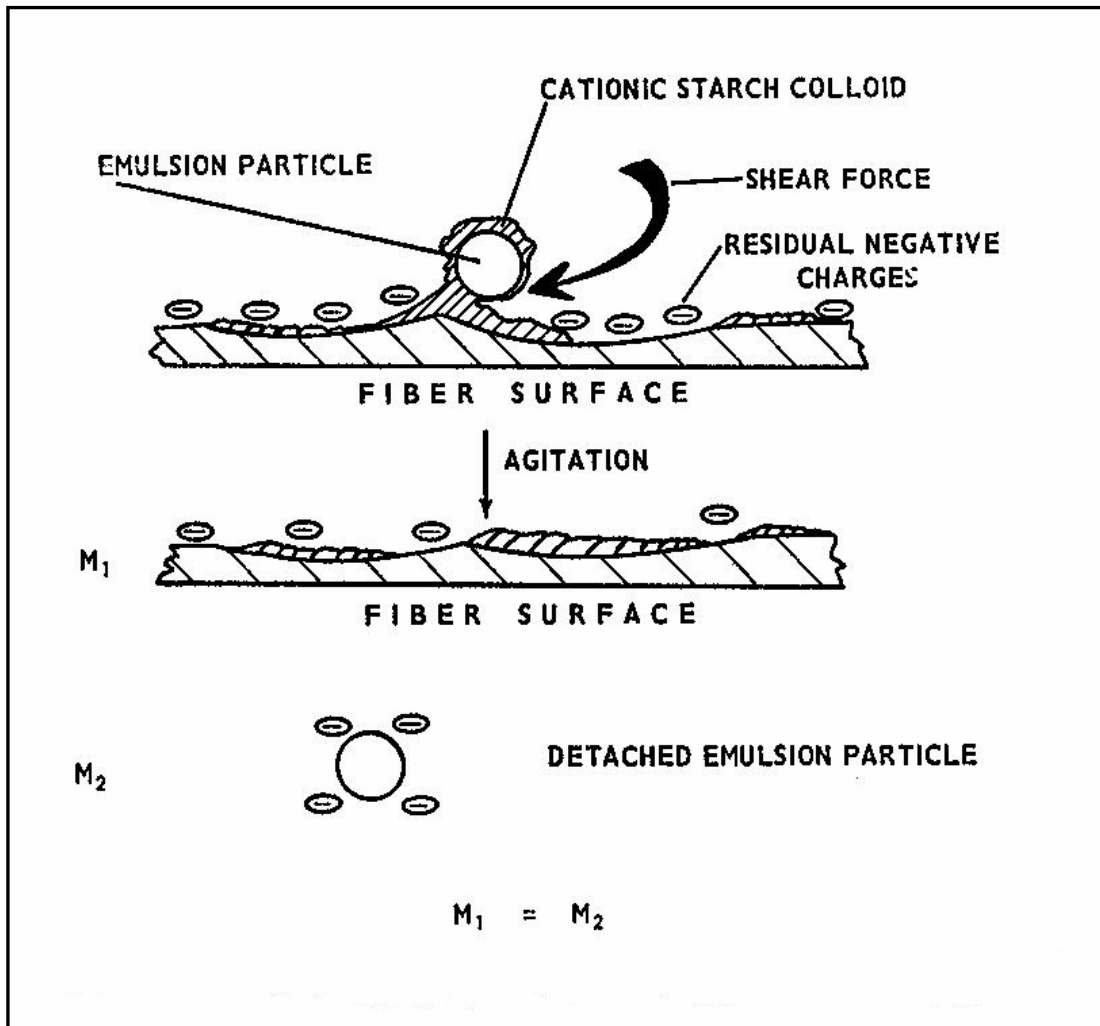


Figura 4.6: Mecanismo de separación de aditivos por esfuerzo de corte (40)

La introducción de un polímero fuertemente catiónico normaliza la condición. Las fuerzas electrostáticas aceleran el proceso de formación de agregados fuertes y el balance de cargas opuestas produce una adhesión más permanente. La retención de finos y el colapso parcial de las fibrillas alrededor de las fibras reduce el área superficial hidrodinámica y el drenaje llega a un máximo. La pasta puede resistir considerablemente el esfuerzo de corte de la máquina de papel sin perder el encolado.

Existe una gran competencia entre el encolante catiónico y el polímero de retención por los puntos de unión de la celulosa. Aparentemente, los polímeros de cadena larga solubles en agua se unen a la fibra más rápida e irreversiblemente que las partículas de la emulsión causando una estructura cargada positivamente. Cuando esta carga crece lo suficiente, la retención de la emulsión cargada positivamente se anula,

produciendo la dispersión. Para efectivizar la retención máxima en la fábrica, los agentes encolantes catiónicos en forma de emulsión deben ser introducidos mas allá de los puntos de agitación severa; siendo el mejor punto lo más cerca posible de la cabeza de máquina.

CAPÍTULO 5 TRABAJO EXPERIMENTAL

5.1. Introducción a la experiencia

El estudio es realizado sobre una muestra de pulpa semiquímica de bagazo de caña de azúcar donada por una industria argentina. La pulpa es apta para la fabricación de papeles para conversión a cartón corrugado (papeles liner y onda).

Se evalúa la respuesta de la pulpa respecto de diferentes dosificaciones de aditivos químicos, buscando un determinado grado de papel encolado:

- Encolante alcalino (Dímero de Alquil Ceteno - AKD).
- Almidón catiónico.
- Agente de retención catiónico (Polietilenimina modificada de alto peso molecular).

A partir de una dosificación óptima de los aditivos, se estudia el comportamiento físico de los papeles formados respecto de cada una de las condiciones de humedad y temperatura a las que son sometidos, siguiendo un ciclo de adsorción y desorción de agua.

Estos papeles encolados que han sido humectados y secados, son pulpados para la obtención de materia prima fibrosa con el fin de estudiar la dosificación óptima de cada aditivo, buscando el mismo grado de encolado que para la pasta en su primer uso, y las propiedades físicas de las hojas formadas en los ciclos de adsorción y desorción. Esto último es realizado con el fin de estudiar la reactividad de las fibras y luego, el comportamiento del papel a través de dos ciclos de uso.

5.2. Actividades y metodologías desarrolladas

5.2.1 Caracterización de la pulpa en estudio

La pulpa, una vez recibida de fábrica, se depuró en un depurador plano Weverk con criba de ranuras (abertura de 0,15 mm).

En una primera etapa se caracterizó la pulpa depurada, realizando determinaciones de:

- Longitud, ancho y espesor de pared. Microfotografías. (Método por Microscopio Óptico sobre una base de 100 mediciones).
- N° Kappa (Norma 236 om - 99).
- Grado de refino, como grados Schöpfer – Riegler, °SR (Norma SCAN M 3:65).
- Distribución de tamaños de fibras por clasificación en equipo Bauer Mc Nett; mallas 28, 48, 100 y 200, (Norma TAPPI 233 cm - 95).

5.2.2 Estudio del comportamiento de la pulpa al encolado en medio alcalino (correspondiente al objetivo particular 1)

La pulpa fue refinada en refinador PFI con registro de consumo de energía, de acuerdo al grado de refino usado en la industria (35 °SR) para este tipo de pulpa.

El control del pH es un factor fundamental para asegurar que el sustrato sea lo más reactivo posible. Tanto el encolante como el agente de retención presentan un mejor funcionamiento en un rango de pH. Este es neutro para el agente de retención y neutro / ligeramente alcalino para el encolante. De acuerdo a esto, el pH es fijado en 7,5 con H₂SO₄ 1N. El agregado de los aditivos a la pulpa respetó el siguiente orden:

- Almidón catiónico – **Almidón** –
- Agente de encolado alcalino sintético – **Encolante** –
- Agente de retención – **Retención** –

La secuencia utilizada en el tratamiento químico es acorde al razonamiento enunciado en el punto 4.5.

El encolante debe agregarse al empaste en una solución acuosa de 1:4, que se descompone a los pocos minutos. El agregado del agente de retención se realiza a partir de una solución acuosa al 0,5%. La misma vence en el día de la preparación. El almidón catiónico fue preparado según la metodología explicada en el Anexo I. Estos aditivos se adicionan a la

pulpa al 1% de consistencia y se agitan durante 30 segundos a alta velocidad (desintegrador TAPPI). Seguidamente, se forma la hoja y se seca.

El proceso de encolado en laboratorio debe ser rigurosamente observado. El agregado del encolante se realiza a una consistencia mayor que la de formación (0,5%), para asegurar su reacción con la celulosa y no su hidrólisis; y a alta velocidad durante pocos minutos con el fin de optimizar el mezclado. Acto seguido, debe formarse la hoja.

La optimización del tratamiento químico se realizó mediante un diseño de experimentos. Se aplicó en principio un análisis preliminar exploratorio (factorial de 2^3 , 3 factores a 2 niveles), agregando posteriormente los puntos centrales y extremos para formar la “estrella” correspondiente al diseño central compuesto (CCD para 3 factores).

El rango de concentraciones estudiado para cada aditivo fue tomado de la bibliografía para el caso del almidón catiónico (41), y de la hoja de especificación del fabricante en el caso del encolante (31) y del agente de retención (42).

La Tabla 5.1 detalla los puntos de tratamiento correspondientes al diseño de experimentos.

Tabla 5.1. Combinaciones de tratamientos CCD

| Nº | t _c | Encolante (%*) | Retención (%) | Almidón (%) |
|----|----------------|----------------|---------------|-------------|
| 1 | (1) | 1,0 | 0,10 | 0,25 |
| 2 | a | 2,0 | 0,10 | 0,25 |
| 3 | b | 1,0 | 0,25 | 0,25 |
| 4 | ab | 2,0 | 0,25 | 0,25 |
| 5 | c | 1,0 | 0,10 | 0,50 |
| 6 | ac | 2,0 | 0,10 | 0,50 |
| 7 | bc | 1,0 | 0,25 | 0,50 |
| 8 | abc | 2,0 | 0,25 | 0,50 |
| 9 | Sin aditivos | 0 | 0 | 0 |
| 10 | - α a | 0,66 | 0,175 | 0,375 |
| 11 | + α a | 2,3 | 0,175 | 0,375 |
| 12 | - α b | 1,5 | 0,05 | 0,375 |
| 13 | + α b | 1,5 | 0,3 | 0,375 |
| 14 | - α c | 1,5 | 0,175 | 0,165 |
| 15 | + α c | 1,5 | 0,175 | 0,585 |
| 16 | 0 | 1,5 | 0,175 | 0,375 |

(*) Las cantidades agregadas de agente encolante corresponden a % de producto comercial

Sobre el empaste resultante de cada punto del diseño, se determinaron:

- Medición de carga de partículas mediante determinación de Demanda Catiónica Total (43, 44). El ensayo se realizó según la técnica provista por el fabricante (Anexo I).

- Formación de hojas de ensayo, realizadas en un formador de hojas Rapid Köethen. Este formador cuenta con un sistema de secado con temperatura y vacío que simula el secado industrial. El mismo se estableció durante 5 minutos a 120° C (31) de manera de favorecer la curación del AKD. El gramaje establecido para las hojas fue de 120 g/m², por ser éste el mínimo gramaje para papeles para liner y onda que se encuentra generalmente en el mercado.

Sobre las hojas formadas se midió:

- Absorción de agua, por Método Cobb (Norma IRAM P – 3045).

La condición óptima se definió por:

- Absorción de agua por método Cobb = 35 ± 1 . El rango de encolado buscado en papeles comerciales para liner y onda es de 30 y 40, por lo que se definió un valor promedio con un margen de tolerancia acotado de manera de obtener grados de encolados similares en cada uso.
- Demanda catiónica de cero o cercana a cero con signo negativo, la cual asegura la estabilidad del coloide formado.

5.2.3 Estudio de las propiedades físicas de pulpas encoladas en los ciclos de adsorción - desorción (correspondiente al objetivo particular 2).

Dado que los envases están sometidos a variaciones de humedad, y que existe una diferencia importante entre el comportamiento del cartón en ambientes con humedades relativas variables y constantes (45), es más representativo estudiar el comportamiento del producto a diferentes condiciones de humedad relativa ambiente.

En esta tercera etapa, se realizaron hojas de laboratorio de 120 g/m^2 en el formador Rapid Köethen, utilizando el dosaje óptimo de aditivos resultante del punto anterior. Inmediatamente después de la etapa de secado con vacío y temperatura, las hojas fueron aclimatadas en el laboratorio a 50% de HRA y 23°C .

Las hojas se sometieron a diferentes estadios de Humedad Relativa Ambiente (HRA). Se acondicionaron durante 24 horas en cada estadio.

Tabla 5.2. Estadios de acondicionamiento

| HRA (%) | T ($^\circ\text{C}$)* |
|---------|-------------------------|
| 50 | 23 |
| 75 | 27 |
| 90 | 30 |

* Los valores de T relacionados a los de HRA fueron tomados por recomendación del manual del equipo de aclimatación.

Se realizaron ensayos físicos de los papeles aclimatados a 50%, 75% y 90% de HRA en la etapa de absorción de agua y a 75% y 50% de HRA en la etapa de desorción. Éstos valores son los más representativos de las condiciones ambientales que un envase de cartón corrugado puede soportar (por ejemplo, en Holanda se presentan medias de hasta 90% HRA y en San Pablo -Brasil- medias de 75% HRA) (46).

En la Tabla 5.3 se listan los ensayos físicos y las normas utilizadas en cada caso.

Tabla 5.3. Normas utilizadas en los ensayos físicos realizados en los papeles encolados

| Ensayos | Normas |
|---|-------------------------|
| Gramaje | Norma TAPPI 410 om – 98 |
| Índice de Tracción, Elongación, Energía absorbida a la Tracción (TEA) | Norma TAPPI 220 sp – 96 |
| Resistencia a la compresión del liner (RCT, Ring Crush Test) | Norma TAPPI 822 om – 93 |
| Resistencia a la compresión de la onda (CMT, Cóncora Medium Test) | Norma TAPPI 809 om – 99 |
| Resistencia a la compresión “Short Span” (SSCT) | Norma TAPPI 826 pm – 92 |
| Permeabilidad al pasaje de aire (Porosímetro Gurley) | Norma TAPPI 460 om – 96 |
| Índice de Reventamiento | Norma TAPPI 220 sp – 96 |
| Índice de Desgarro | Norma TAPPI 220 sp – 96 |
| Rigidez | Norma TAPPI 489 om – 99 |
| Humedad | Norma TAPPI 412 om – 94 |

5.2.4 Efecto del reciclado (correspondiente al objetivo particular 3)

En la cuarta etapa, el estudio está enfocado en el efecto del reciclado sobre la relación fibras – aditivos y las principales propiedades físicas del papel de pulpa de bagazo para cada condición de aclimatación de HRA.

Una vez que el papel fue sometido a todo el proceso de adsorción – desorción, de manera de simular la manipulación a la que es sometido el cartón durante su vida útil, se encuentra apto para comenzar con la etapa de reciclado.

Para el repulpe, las hojas se desintegraron en pulper de 15 litros de capacidad a temperatura ambiente, con una consistencia de 5% durante 20 minutos.

La caracterización de la pasta reciclada consiste en:

- Caracterización morfológica (longitud, ancho y espesor de pared). Método por Microscopio Óptico sobre una base de 100 mediciones. Microfotografías.
- Distribución de tamaños de fibras por clasificación en equipo Bauer Mc Nett; mallas 28, 48, 100 y 200, (Norma TAPPI 233 cm - 95).
- Grado de refino por grado Schöpfer – Riegler, °SR (Norma SCAN M 3:65).
- Absorción de agua por Método Cobb, (Norma IRAM P – 3045).

La pasta caracterizada es refinada en refinador PFI hasta volver al grado de refino de partida, expuesto en el punto 2, midiéndose la energía necesaria para llegar a ese grado.

Sobre la pasta refinada se repite el estudio de optimización del agregado de aditivos para lograr la misma calidad de papel ($Cobb = 35 \pm 1$) y la formación de hojas con realización de ensayos físicos para cada condición determinada en el proceso de adsorción y desorción de agua según la metodología descrita en los puntos 5.2.2 y 5.2.3.

Se realizaron 2 ciclos de reuso, denominados segundo y tercer uso.

5.2.5 Herramientas estadísticas utilizadas

A partir de los resultados obtenidos a través de los usos, se realizaron los siguientes análisis:

- comparación de las características morfológicas de la pulpa para los tres usos
- comparación entre el agregado de aditivos entre los usos: se tomaron los resultados de absorción de agua por el método Cobb sobre los puntos centrales del diseño
- comparación entre los usos para las propiedades físicas: se analizaron los resultados de todos los ensayos de las propiedades físicas para cada punto de la curva adsorción – desorción y se comparó entre los usos
- comparación del retorno de las condiciones de ensayo físicos: se analizó todos los resultados de los ensayos de las propiedades físicas para el punto de 50% HRA al comienzo y al final de la curva de histéresis para cada uso en particular.

Para éstas comparaciones, se realizó un análisis de varianza de dos componentes, el uso y la repetición.

CAPÍTULO 6 RESULTADOS

6.1. Caracterización de las pulpas en estudio

Los resultados de las caracterizaciones de las pulpas son detalladas en las Tablas 6.1, 6.2 y 6.3. Las fotos de las fibras son presentadas en el Anexo III.

Tabla 6.1: Caracterización morfológica

| Pasta | Longitud (μm) | Ancho (μm) | Espesor (μm) |
|---------------------------|-------------------------------|----------------------------|------------------------------|
| 1^{er} Uso | 1360 \pm 458 | 21 \pm 7 | 5 \pm 2 |
| 2^{do} Uso | 980 \pm 489 | 27 \pm 8 | 7 \pm 4 |
| 3^{er} Uso | 893 \pm 361 | 22 \pm 8 | 2 \pm 1 |

Los resultados están expresados en promedio \pm desviación estándar.

Tabla 6.2: Grado de deslignificación y refino inicial de cada ciclo de uso

| Pasta | N° Kappa (mL/g secos) | Grado de refino (°SR) |
|---------------------------|--------------------------|--------------------------|
| 1^{er} Uso | 34,3 | 18 |
| 2^{do} Uso | - | 26 |
| 3^{er} Uso | - | 39 |

Tabla 6.3: Clasificación de fibras Bauer Mc Nett

| Malla | 1^{er} Uso | 2^{do} Uso | 3^{er} Uso |
|--------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| 28 | 40,1 | 28,0 | 26,6 |
| 48 | 9,8 | 12,7 | 13,1 |
| 100 | 17,4 | 17,9 | 13,9 |
| 200 | 15,4 | 25,2 | 26,2 |
| > 200 | 17,3 | 16,2 | 20,2 |

Los resultados obtenidos del estudio morfológico de la pulpa original son característicos de la especie estudiada. El número Kappa es el propio del tratamiento de pulpado realizado y de una pulpa destinada a la fabricación de papel marrón.

Durante los ciclos de uso, el ancho y espesor de pared se mantienen; pero evidentemente, la longitud de fibra presenta una disminución de la media del 30% en el segundo uso con respecto al primero debido a los cortes por el tratamiento sufrido. El tercer uso no presenta diferencias significativas respecto del segundo uso (5.2.5). Las fotos III.3, III.4, III.5 y III.6 (Anexo III) muestran una pasta reciclada en su segundo y tercer uso, con células de parénquima, elementos vasales y algunas fibras que sufrieron el efecto de refinación.

Los finos en la pasta de bagazo para el primer y segundo uso son del orden del 15% y para el tercer uso del orden del 20%. Para ambos reusos se evidencian menores cantidades de material fibroso en las mallas más abiertas del clasificador de fibras Bauer Mc Nett.

6.2. Estudio del comportamiento de la pulpa, al encolado en medio alcalino

6.2.1 Refinación de la pulpa

Tabla 6.4: Refinación con medición de Energía

| Pasta | ° SR _{final} | Energía (J) | Energía / °SR |
|---------------------------|-----------------------|--------------|---------------|
| 1^{er} Uso | 35 | 46607 ± 1454 | 2741,6 |
| 2^{do} Uso | 35 | 7260 ± 134 | 806,7 |
| 3^{er} Uso | 44 | 9204 ± 214 | 1840,8 |

Los resultados están expresados en promedio ± desviación estándar.

Estudiando el comportamiento de la pasta de primer uso respecto a la misma pasta en su segundo uso se afirma que:

- la pasta disminuye en 9 puntos su grado de refino, con un solo uso.
- es necesario reponer el 16% de la energía suministrada en el primer uso para restablecer la calidad de la fibra (respecto de su tratamiento mecánico).
- la energía suministrada por unidad de grado de refino ganado es inferior en la pasta reciclada que en la virgen.

Al comienzo del tercer uso, la pasta presenta un grado de refinación mayor que el de trabajo (35°SR) (Tabla 6.2). Igualmente, se refina la totalidad de la pasta con el fin de abrir la estructura fibrosa para generar nuevos puntos de unión. Como objetivo en esta etapa del estudio, se define un aumento del grado de refinación en 5 °SR, de manera de lograr un efecto en la masa fibrosa minimizando el efecto de corte.

6.2.2 Encolado de la pulpa

Según el diseño de experimentos planteado, los datos obtenidos de absorción de agua por el método Cobb fueron analizados estadísticamente, originando los siguientes resultados. Los bloques y el lack of fit resultaron no significativos.

6.2.2.1 Pasta de Bagazo semiquímico sin blanquear, Primer Uso

La pulpa presenta un pH altamente alcalino (12 aproximadamente) al comenzar el tratamiento químico.

La ecuación de mejor ajuste es la siguiente, (explicando un 71,5 % de los datos).

$$\begin{aligned} \text{Absorción de agua (Método Cobb)} &= 40,8 - 5,8 * \text{Encolante} - \\ &41,1 * \text{Almidón} + 3,3 * \text{Encolante}^2 - 35,6 * \text{Almidón} * \text{Encolante} \\ R^2 &= 71,5\% \end{aligned}$$

Las unidades del encolante, agente de retención y almidón catiónico se encuentra en % bps.

A continuación se exponen los gráficos de Pareto, de Efectos y de Interacciones para la pulpa estudiada en el primer uso.

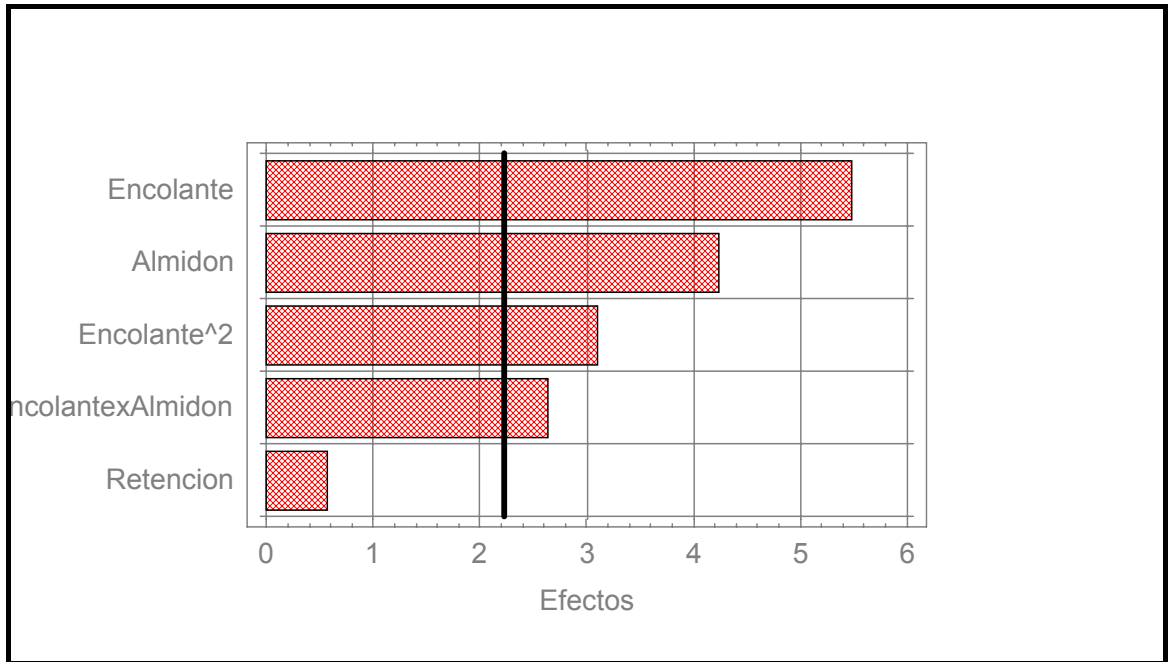


Figura 6.1: Gráfico de Pareto para análisis de absorción de agua de la pasta de Bagazo de caña de azúcar – Primer Uso –

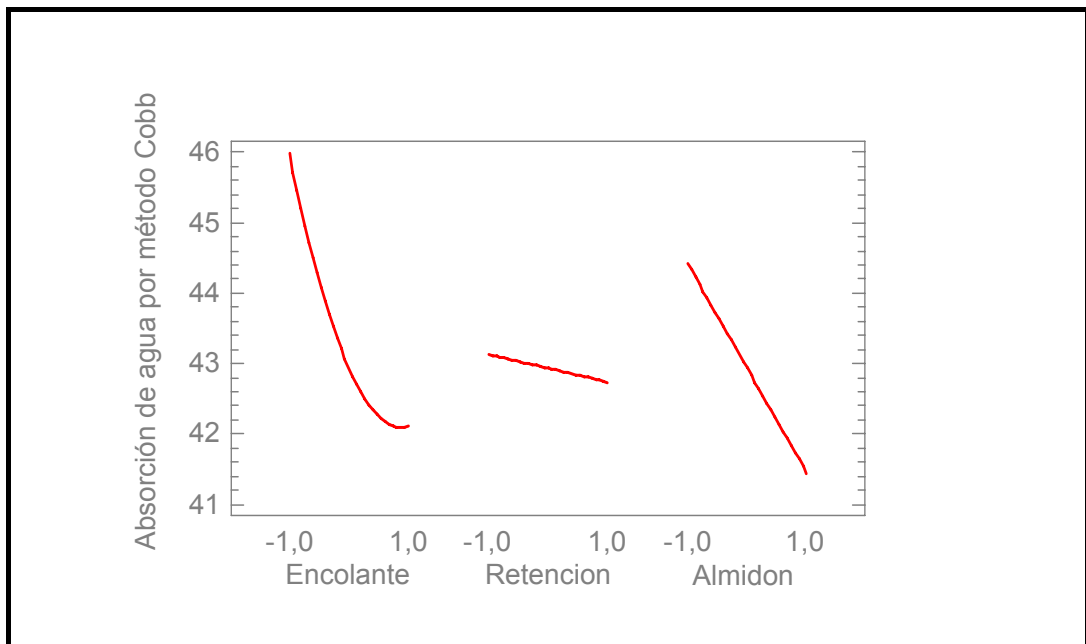


Figura 6.2: Gráfico de efectos para análisis de absorción de agua de la pasta de Bagazo de caña de azúcar – Primer Uso –

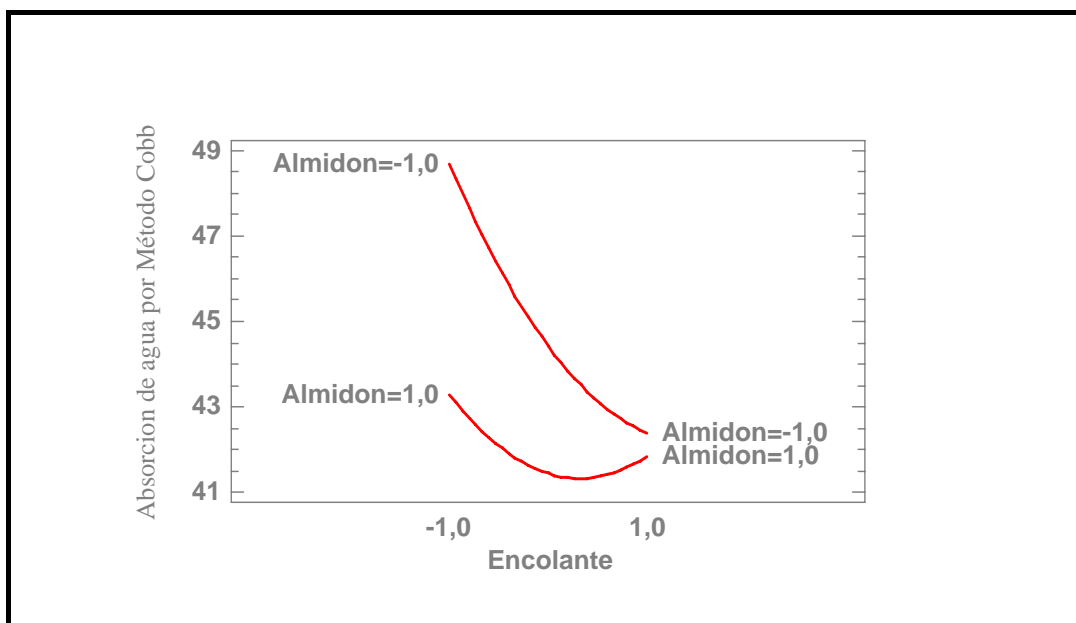


Figura 6.3: Gráfico de interacciones para análisis de absorción de agua de la pasta de Bagazo de caña de azúcar – Primer Uso –

De los gráficos se deduce que tanto el encolante como el almidón y la interacción entre ambos son factores muy influyentes en la respuesta. Con respecto al agente de retención, éste no presenta una influencia significativa en el rango de trabajo propuesto por el fabricante.

El porcentaje de agregado de aditivos óptimo representa un costo aproximado de U\$s 26 / ton pulpa.

Con respecto a la Demanda catiónica, los valores de los puntos del diseño de experimentos resultan entre $-0,15$ y $-0,07$ meq/L.

6.2.2.2 Pasta de Bagazo semiquímico sin blanquear, Segundo Uso

La pulpa reciclada presentó un pH alcalino (aproximadamente 10) al comienzo del tratamiento químico.

La ecuación de mejor ajuste es la siguiente, (explicando un 64,5 % de los datos).

$$\begin{aligned} \text{Absorción de agua (Método Cobb)} &= 42,7 - 11,3 * \text{Encolante} - \\ &133,5 * \text{Retención} + 2,6 * \text{Encolante}^2 + 263,5 * \text{Retención}^2 + \\ &64,7 * \text{Almidón}^2 + 144,8 * \text{Retención} * \text{Almidón} \\ R^2 &= 64,5\% \end{aligned}$$

Las unidades del encolante, agente de retención y almidón catiónico se encuentra en % bps.

A continuación se exponen los gráficos de Pareto, de Efectos y de Interacciones para la pasta estudiada en el segundo uso.

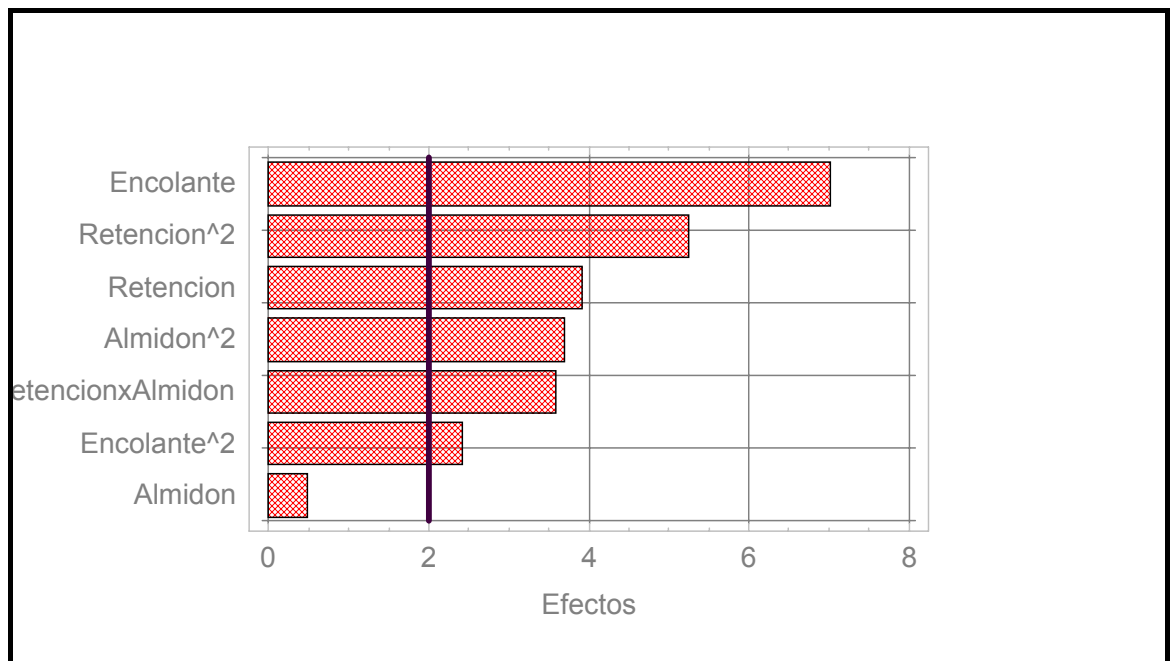


Figura 6.4: Gráfico de Pareto para análisis de absorción de agua de la pasta de Bagazo de caña de azúcar – Segundo Uso –

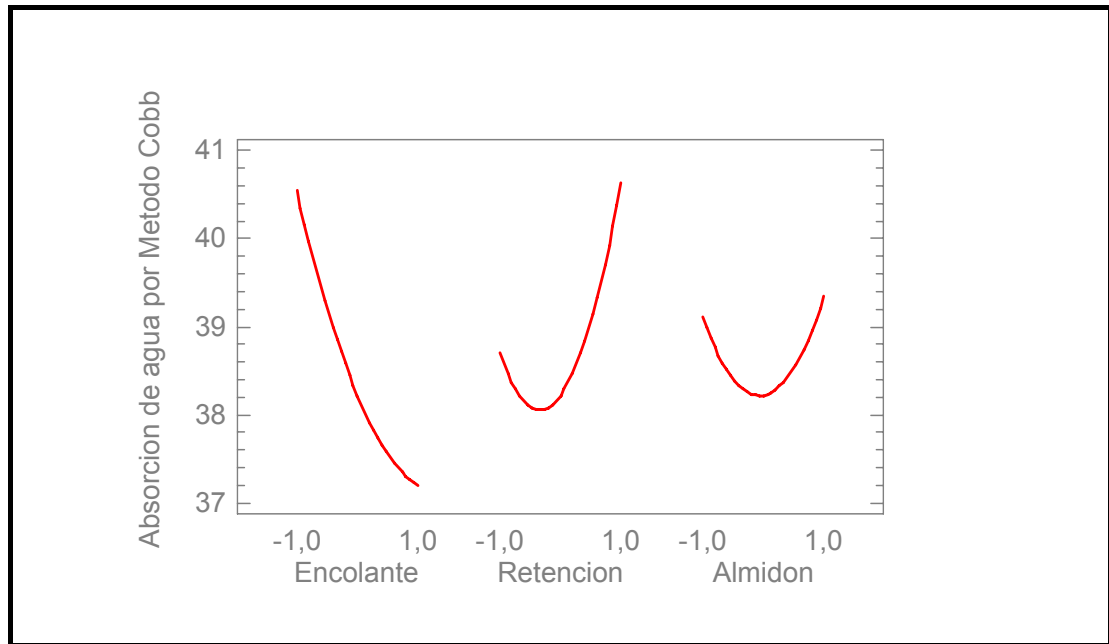


Figura 6.5: Gráfico de efectos para análisis de absorción de agua de la pasta de Bagazo de caña de azúcar – Segundo Uso –

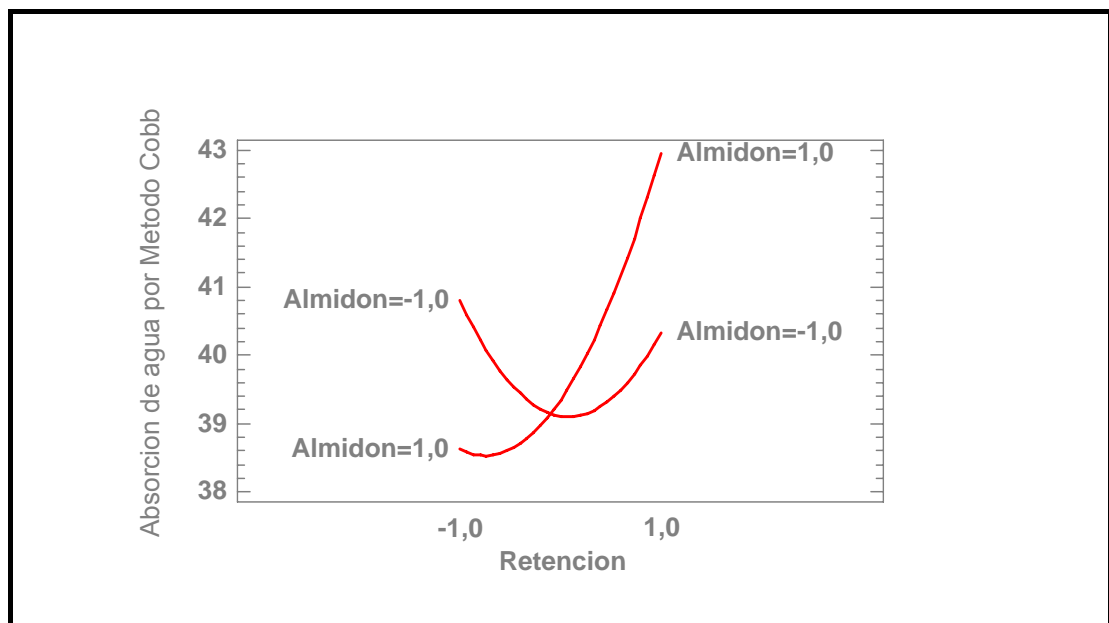


Figura 6.6: Gráfico de interacciones para análisis de absorción de agua de la pasta de Bagazo de caña de azúcar – Segundo Uso –

De los gráficos, se deduce que el encolante y el agente de retención son los factores más influyentes en la respuesta. El almidón no es

significativo en forma lineal pero es influyente su relación polinomial de segundo grado con la respuesta.

El porcentaje de agregado de aditivos óptimo representa un costo aproximado de U\$s 24 / ton pulpa.

Con respecto a la Demanda catiónica, los valores de los puntos del diseño de experimentos resultan entre $-0,05$ y $-0,06$ meq/L.

6.2.2.3 Pasta de Bagazo semiquímico sin blanquear, Tercer Uso

La pasta reciclada presentó un pH neutro (aproximadamente 7,5) al comienzo del tratamiento químico.

La ecuación de mejor ajuste es la siguiente, (explicando un 60,5 % de los datos).

$$\begin{aligned} \text{Absorción de agua (Método Cobb)} &= 36,0 - 2,0 * \text{Encolante} + \\ &4,9 * \text{Retención} + 4,8 * \text{Almidón} \\ R^2 &= 60,5\% \end{aligned}$$

Las unidades del encolante, agente de retención y almidón catiónico se encuentra en % bps.

A continuación se exponen los gráficos de Pareto y de Efectos para la pasta estudiada en el tercer uso.

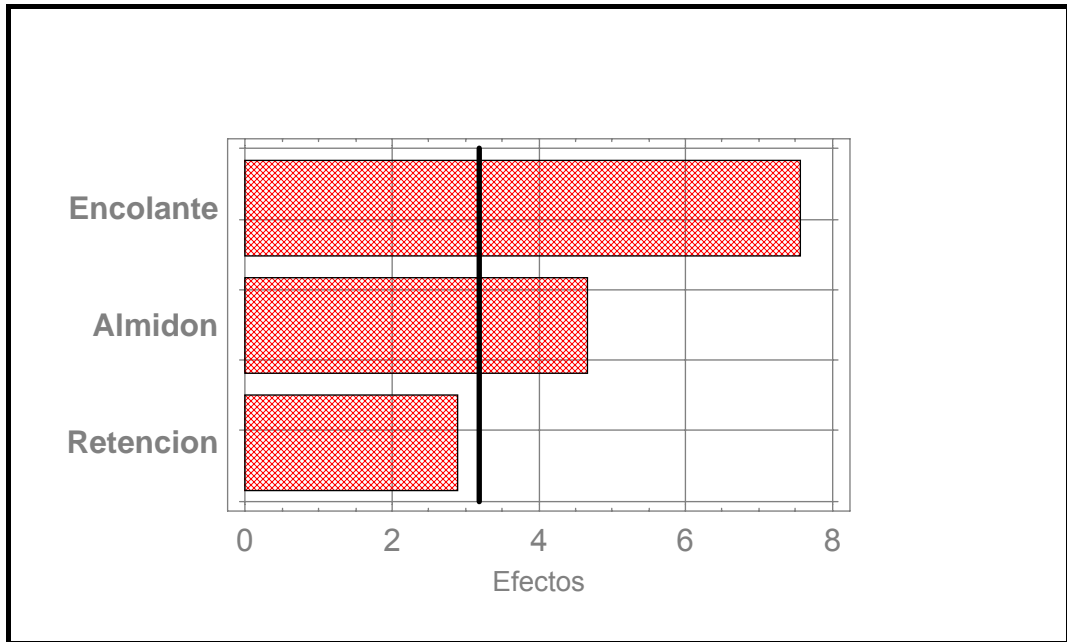


Figura 6.7: Gráfico de Pareto para análisis de absorción de agua de la pasta de Bagazo de caña de azúcar – Tercer Uso –

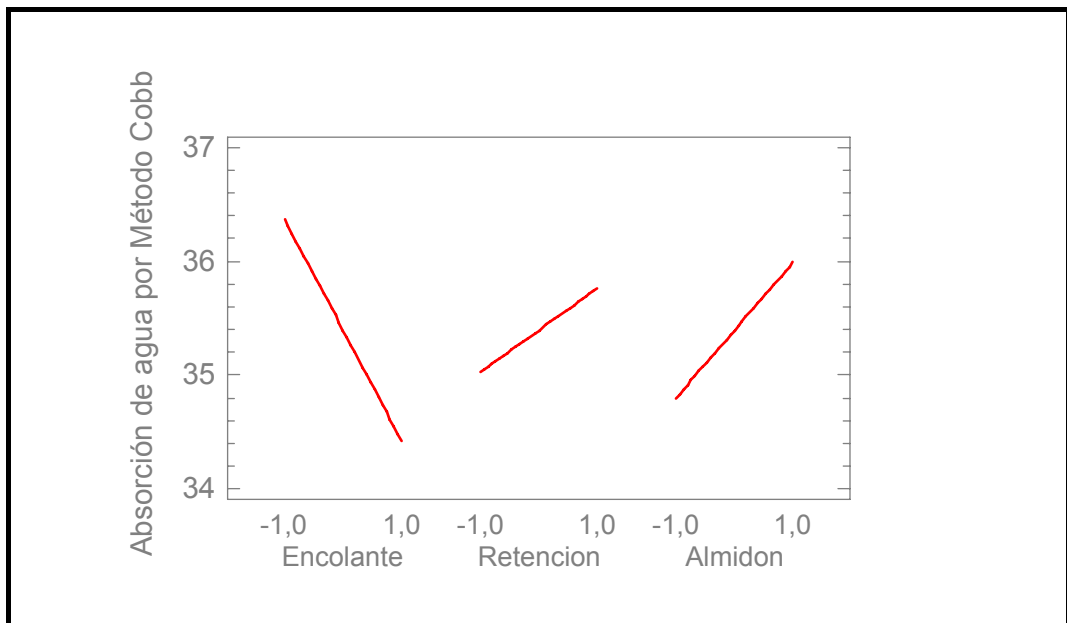


Figura 6.8: Gráfico de efectos para análisis de absorción de agua de la pasta de Bagazo de caña de azúcar – Tercer Uso –

De los gráficos se deduce que el encolante y en segundo orden, el almidón, son los factores más influyentes en la respuesta. Fue tenido en

cuenta el agente de retención en la ecuación, pese a resultar no significativo, debido a que es uno de los factores en estudio.

El porcentaje de agregado de aditivos óptimo representa un costo aproximado de U\$s 21 / ton pulpa.

Con respecto a la Demanda catiónica, los valores de los puntos del diseño de experimentos resultan entre $-0,32$ y $-0,16$ meq/L.

6.2.2.4 Resultados del tratamiento químico a través de los ciclos de uso

En las Tablas 6.5 y 6.6 se expresan los resultados de los tratamientos químicos para lograr el objetivo planteado, y los valores alcanzados por cada ciclo de uso.

Los resultados de la dosificación de aditivos se la considera óptima por ser el mínimo valor a agregar para lograr la calidad de papel encolado deseado.

Tabla 6.5: Dosificación óptima de aditivos

| Pasta | Encolante (% bps) | Almidón (% bps) | Retención (% bps) |
|---------------------------|------------------------------|----------------------------|------------------------------|
| 1^{er} Uso | 2,45 | 0,10 | 0,27 |
| 2^{do} Uso | 2,15 | 0,42 | 0,175 |
| 3^{er} Uso | 1,60 | 0,17 | 0,35 |

Los resultados están expresados en promedio \pm desviación estándar.

Tabla 6.6: Resultados del empaste y hojas con la dosificación óptima de aditivos

| Pasta | Cobb de partida | DCT (meq/L) | Cobb calculado (gr/m²) | Cobb real (gr/m²) |
|---------------------------|------------------------|--------------------|--|-------------------------------------|
| 1^{er} Uso | - | -0,17 | 33,6 | 35,5 ± 0,3 |
| 2^{do} Uso | atraviesa la hoja | -0,06 | 37,1 | 37,3 ± 1,3 |
| 3^{er} Uso | atraviesa la hoja | -0,15 | 35,3 | 35,6 ± 0,2 |

Los resultados están expresados en promedio ± desviación estándar.

6.3. Estudios de las propiedades físicas de pulpas encoladas en los ciclos de adsorción - desorción

Las Figuras 6.9 a 6.19 demuestran el camino de histéresis seguido por el papel encolado en cada uno de sus usos por cada propiedad. Las flechas indican el camino de adsorción de agua. Las tablas con los resultados de las propiedades físicas se encuentran en el Anexo II.

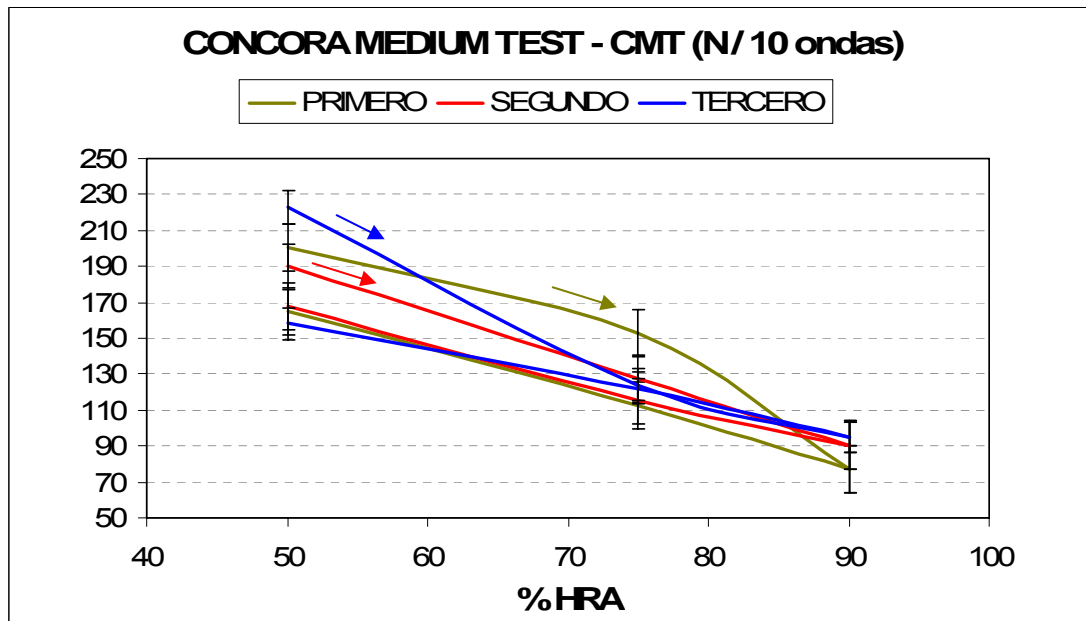


Figura 6.9: Variación del CMT con la HRA para cada ciclo de uso

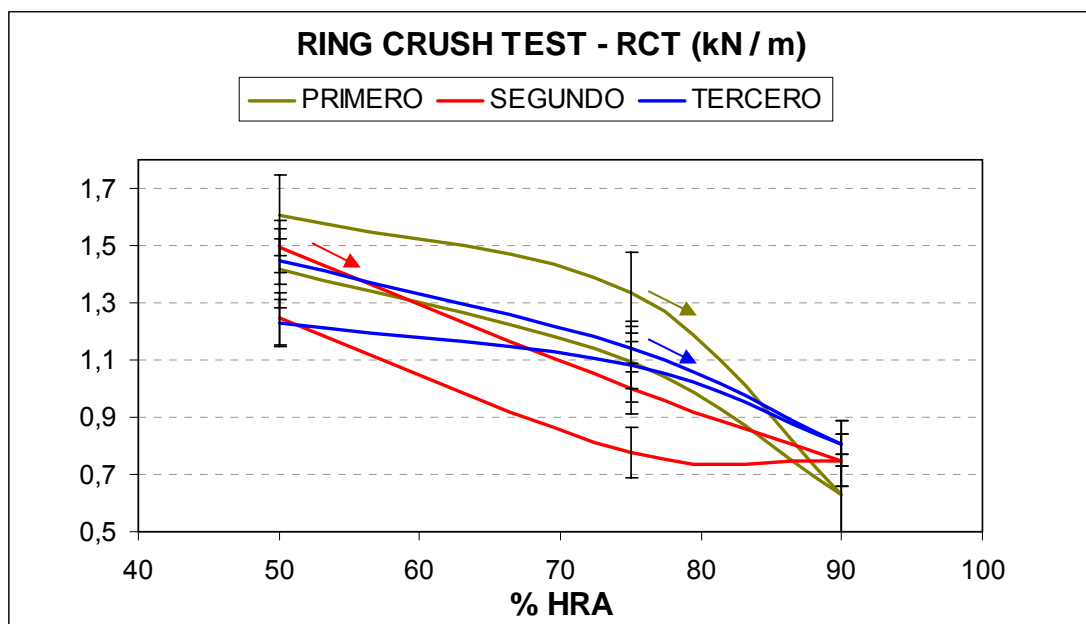


Figura 6.10: Variación del RCT con la HRA para cada ciclo de uso

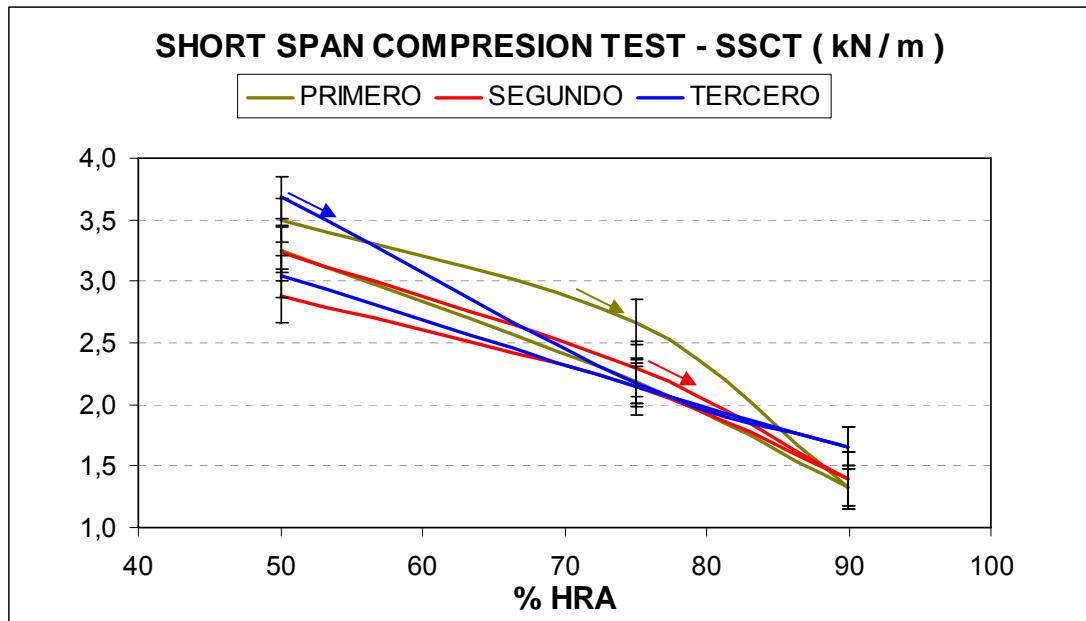


Figura 6.11: Variación del SSCT con la HRA para cada ciclo de uso

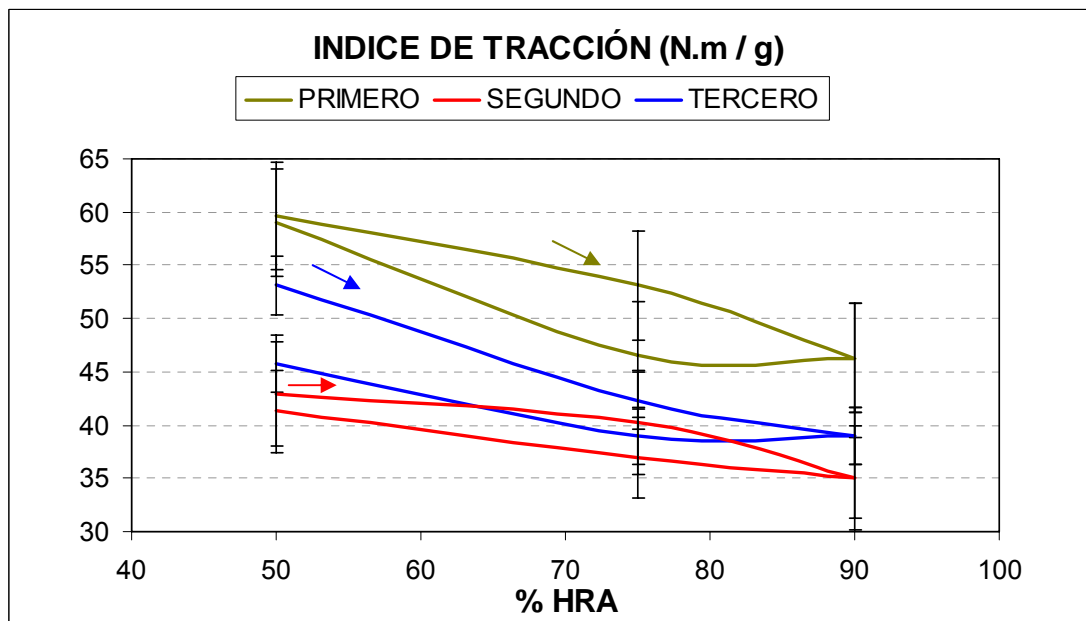


Figura 6.12: Variación del Índice de Tracción con la HRA para cada ciclo de uso

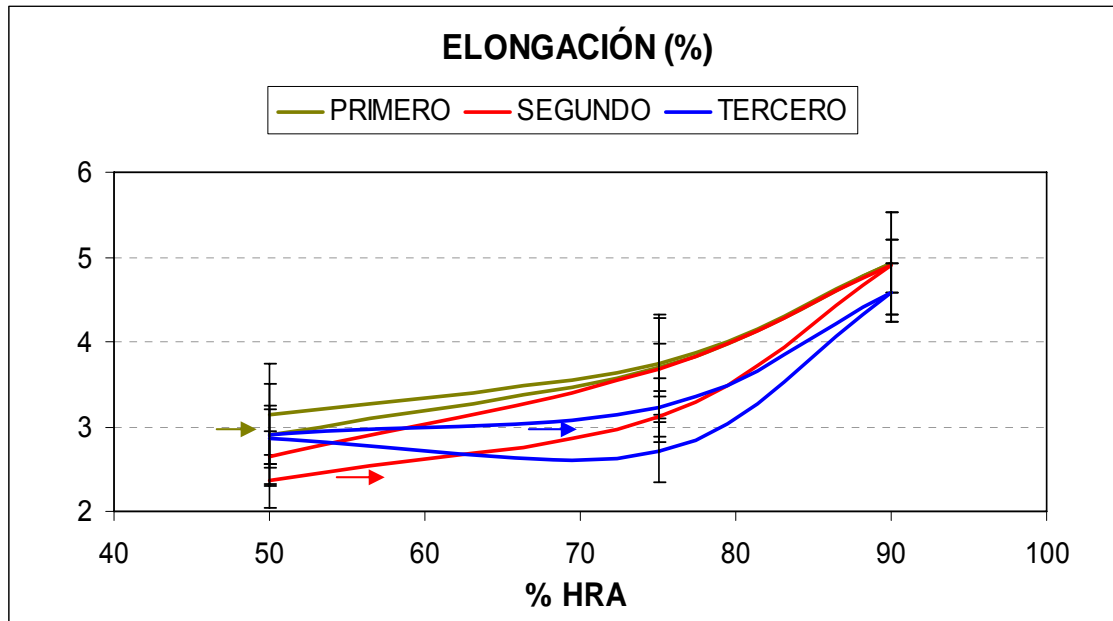


Figura 6.13: Variación de la Elongación con la HRA para cada ciclo de uso

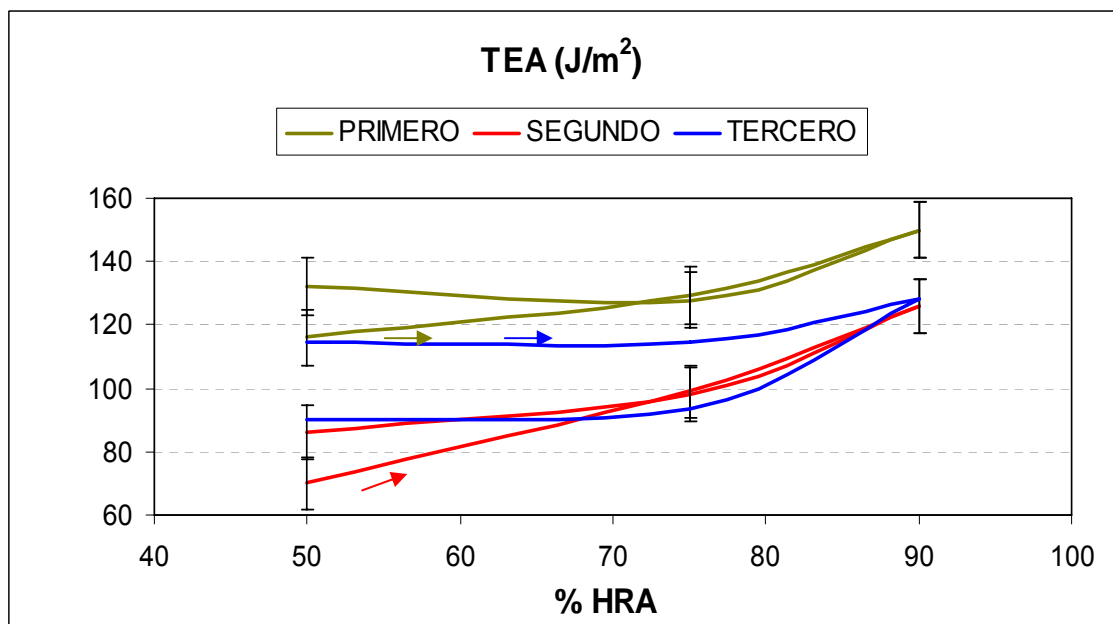


Figura 6.14: Variación del TEA con la HRA para cada ciclo de uso

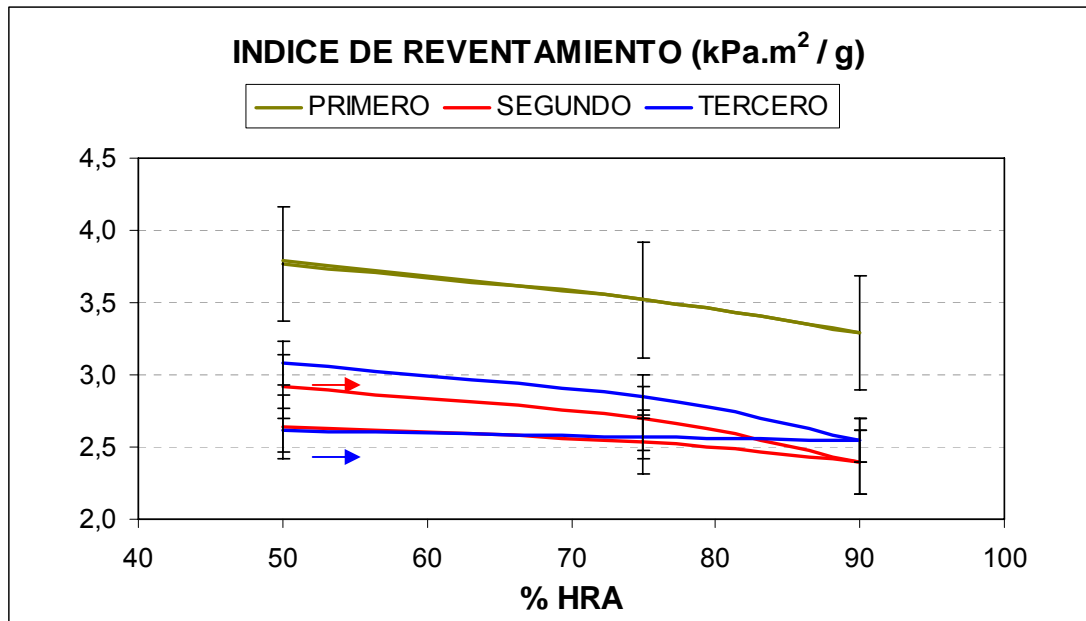


Figura 6.15: Variación del Índice de Reventamiento con la HRA para cada ciclo de uso

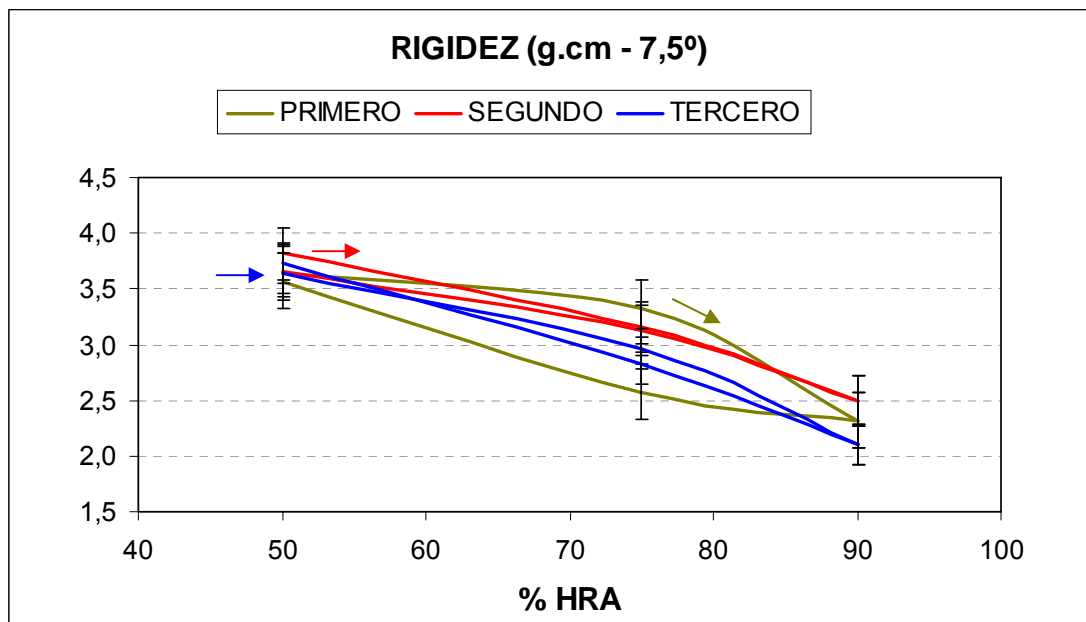


Figura 6.16: Variación de la Rigidez Taber con la HRA para cada ciclo de uso

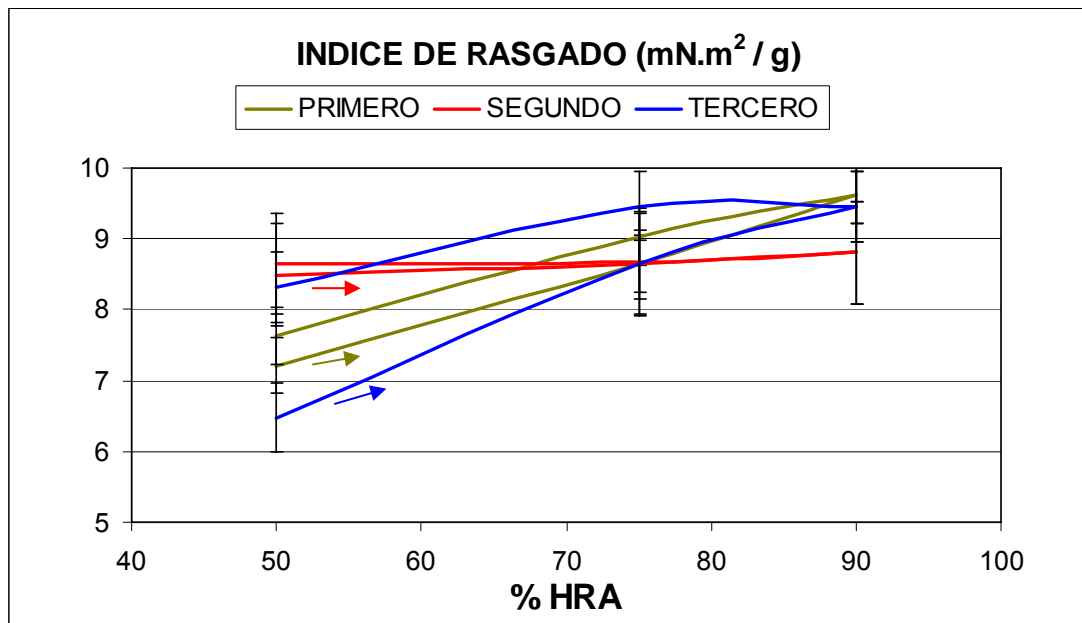


Figura 6.17: Variación del Índice de Rasgado con la HRA para cada ciclo de uso

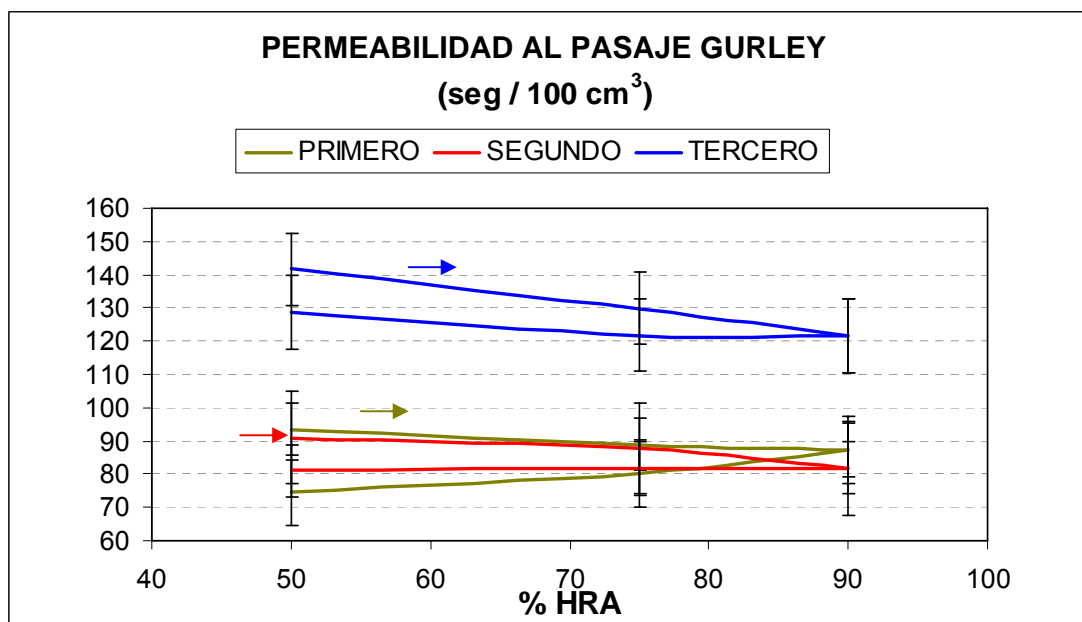


Figura 6.18: Variación de la Permeabilidad al pasaje de aire con la HRA para cada ciclo de uso

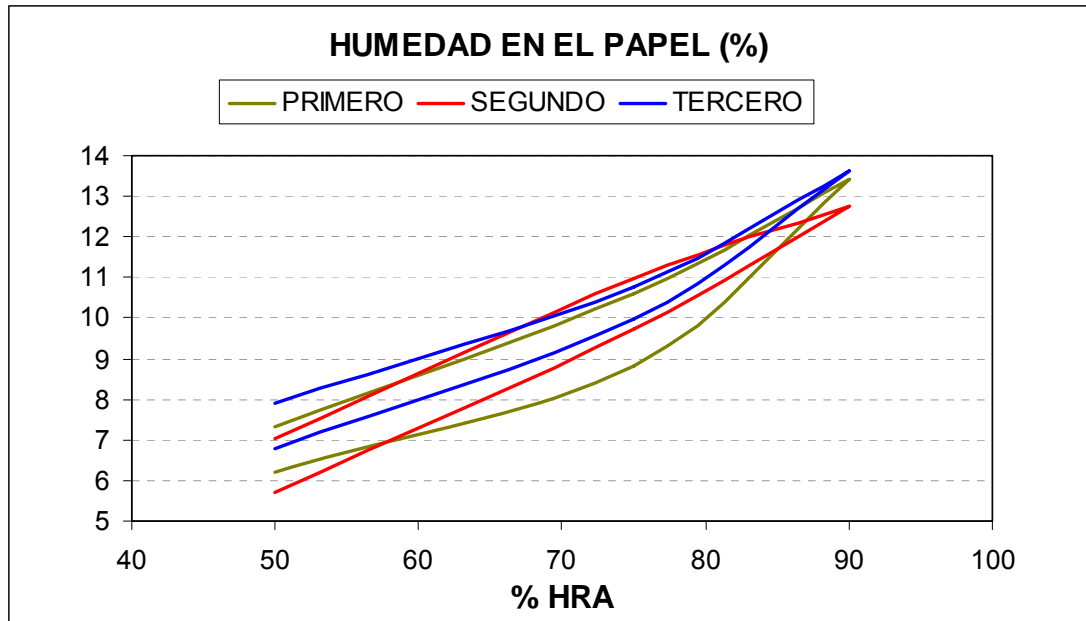


Figura 6.19: Variación de la Humedad del papel con la HRA para cada ciclo de uso

CAPÍTULO 7 DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

7.1. Caracterización de la pulpa en estudio

En el primer uso, la pulpa presenta cualidades que dependen absolutamente del tratamiento de pulpado al que fue sometida y de la morfología de las fibras que lo constituyen.

Comparando las características de las tres pastas (longitud de fibras y contenido de finos), se deduce que se generan más finos en las pastas recicladas, por estar las fibras rigidizadas.

Existen varios índices para verificar que una pulpa ha sido reciclada o degradada. Estos son, el aspecto y la longitud media de las fibras y la cantidad de finos.

Conociendo el grado de refino de la pulpa inicial, también este resultado puede considerarse un índice, debido a que el grado de refino se modifica (disminuye) por la rigidización de la fibra. Pero este valor es enmascarado cuando la materia prima es un papel, por la cantidad de cargas que contiene.

Es notable el grado de refino anterior a la tercera refinación. El valor es más alto que el preestablecido (Tabla 6.2), debido probablemente a la presencia de polietilenimina que modifica el drenaje. Tanto la industria como los proveedores indican que para evaluar este tipo de agentes de retención, el equipo Schöpfer proporciona una mejor información de lo que sucede en planta con este aditivo, que lo evidenciado por el ensayo en Jarra dinámica (47).

Es preciso esclarecer que el grado Schöpfer se evaluó previo a la etapa de refino. En el segundo uso, la pasta fue refinada a 35 °SR, luego se formó la hoja con los aditivos y nuevamente se pulpó y se tomó la medición. Por lo explicado anteriormente, el aumento del grado de refino del segundo al tercer uso, no es atribuible a un aumento de finos pero sí al agregado de aditivos. De la observación al microscopio óptico, el aspecto de las fibras en estos usos no presentan grandes diferencias entre sí.

7.2. Estudio del comportamiento de las pulpas al encolado en medio alcalino

7.2.1 Refinación de la pulpa

El resultado de energía obtenido en la pulpa virgen depende de las características morfológicas de las fibras y del tratamiento de pulpado sufrido.

El porcentaje de reposición de energía para bagazo es interesante desde el punto de vista económico, comparado con estudios que demuestran que, en general, el porcentaje de reposición es cercano al 33% (48).

- Es necesario refinar entre ciclos para que la potencialidad de uso del bagazo no decrezca paulatinamente, ya que la refinación mejora el hinchamiento de las fibras y los finos secundarios (generados durante la refinación) ayudan a mejorar las propiedades de resistencia más que los finos primarios (49).

- A pesar de que el grado de refino inicial de la pasta de tercer uso (39°SR), presenta un valor mayor que el preestablecido (35°SR); la pasta es refinada para generar nuevos puntos de unión. En este uso el consumo de energía es mayor que en los otros usos (Tabla 6.4). Este hecho es justificado por la necesidad de romper los flocs que se han creado por el agregado del agente de retención en cada una de los ciclos de uso (40).

7.2.2 Agregado de aditivos

7.2.2.1 Absorción de agua

7.2.2.1.1 Observaciones respecto a los ciclos de uso

Debe llevarse a cabo una optimización del agregado de aditivos en cada ciclo, porque la hoja obtenida a partir de una pasta reciclada pierde su capacidad de repeler el agua (encolado). Según el fabricante, durante el reciclo se desprenden grupos cetónicos que consumen el AKD.

De los tratamientos de encolado en la pulpa de bagazo reciclada en comparación con la virgen, se observa que:

- El efecto del encolante sobre la absorción de agua presenta un comportamiento similar en cada uso. Esto concuerda con el resultado del ensayo de Cobb realizado al inicio de cada ciclo (donde el papel ha perdido todo tratamiento de encolado al pulparse).

- El efecto del almidón y del agente de retención sobre la absorción de agua, pasa de ser directamente proporcional (primer uso) a indirectamente proporcional (tercer uso), presentando un mínimo en el segundo uso. Esto demuestra la saturación paulatina del sistema respecto de éstos aditivos, lo que concuerda con los resultados obtenidos de la demanda catiónica y de la bibliografía citada en el que éstos continúan presentes en la pasta (37 – 47). En un estudio futuro podría omitirse el agregado de estos aditivos, con el fin de observar si es posible el desarrollo del encolante en los casos en que los agentes promotores y ayudantes provengan de un uso anterior.

- Considerando los mismos límites de estudio respecto de la dosificación de aditivos, la absorción de agua (método Cobb) disminuye con los ciclos de uso. En términos generales, la pulpa de bagazo reciclada no requiere de tantos aditivos como en el primer uso. Esto no se debería a un efecto residual del encolado, sino a la presencia del agente de retención y del almidón catiónico provenientes del uso anterior, que promueven la formación de microflocs que disminuyen la superficie expuesta (37), y, por otra parte, a la hornificación de las fibras (que no permite el paso libre del agua). Debe tenerse en cuenta además, que debido a la metodología utilizada, este sistema está libre de la basura aniónica y de grandes cantidades de finos existentes en las pulpas recicladas industriales. Éstos, por su carga y gran superficie específica respectivamente, serían los principales responsables de un mayor consumo de aditivos.

- En el último ciclo de uso, la cantidad de agente de retención y almidón catiónico presentes enmascaran ciertos comportamientos de la fibra (por ejemplo, las variaciones de °SR).

7.2.2.1.2 Observaciones respecto del encolante

Como se mencionó anteriormente, el AKD forma una película monomolecular sobre la superficie de la fibra. Pero ésta no es regular, dejando caminos que el agua puede recorrer. En un papel encolado, la penetración de agua se realiza por una difusión superficial a través de los poros del papel, seguido por una rápida absorción en la fibra. El ensayo de absorción de agua por el método Cobb mide, por lo tanto, la absorción de la misma en las fibras. Como el encolado es principalmente, un tratamiento superficial sobre la fibra, no afecta a la humectación interna de la misma. En un papel no encolado el agua penetra en él, por capilaridad y por la estructura celulósica propia.

Es notable como el encolante (AKD) presenta comportamientos muy similares frente a los tres ciclos de uso. Dentro del rango de agregado estudiado (1 a 2% bps), y para todos los ciclos de uso, la respuesta (absorción de agua) es sensible comparado con los demás aditivos. En los dos primeros usos el efecto es representado por una curva (relación polinomial de segundo grado), la cual insinúa que a partir del límite superior sugerido por el fabricante, la ganancia en respuesta no presentaría una buena relación costo – beneficio.

No es posible asegurar un efecto cuadrático en el tercer uso mas allá del rango estudiado.

7.2.2.1.3 Observaciones respecto del almidón

El comportamiento del almidón con respecto a la absorción de agua es variable con los ciclos de uso. Sin embargo siempre es influyente, ya sea en forma lineal como cuadrática para cada uno de los usos.

El almidón prepara al medio para un mejor desempeño de la unión del encolante con la fibra. Es justificable entonces, que su comportamiento varíe a medida que la fibra es reciclada, ya que ésta última presenta un menor potencial de unión con cada ciclo de uso.

En la fabricación de papel a partir de material reciclado, el almidón introducido por la prensa encoladora es más efectivo que el incorporado en

masa, debido a que cuando la hoja ya está formada, el almidón se concentra en el cruce de las fibras, reforzando las uniones interfibras (30).

7.2.2.1.4 Observaciones respecto de la interacción entre encolante y almidón en el primer uso

El almidón no tiene la compleja estructura química del encolante, pero disminuye la absorción de agua debido a que mejora la unión interfibra, lo que retarda el pasaje de agua. Este efecto es más evidente cuando se agregan grandes cantidades de almidón a la hoja. También es utilizado como encolante superficial.

El agregado del almidón cuando está presente el AKD, potencia el efecto del encolado. Es razonable la interacción producida entre ambos, cuando uno es promotor del otro como se ha explicado anteriormente.

En las fibras recicladas, esta interacción no es significativa porque a partir del segundo uso el almidón catiónico está en exceso.

7.2.2.1.5 Observaciones respecto del agente de retención catiónico (Polietilenimina modificada de alto peso molecular)

La bibliografía citada (37) demuestra que en un medio neutro la naturaleza iónica del agente de retención juega un papel importante. Frente a otros agentes de retención, la polietilenimina presenta una cadena molecular corta, basando su acción en la formación de microflocs, como ha sido detallado anteriormente. Por otro lado, favorece la disminución de la viscosidad del agua, lo que mejora el drenaje en la mesa de formación (42).

Con respecto al primer uso, se observa que la influencia de este agente no es significativa en el rango estudiado en la pulpa de bagazo.

En las etapas de reciclaje, el comportamiento del aditivo varía formando una parábola, lo que demostraría una saturación gradual de este aditivo en el sistema. Sin embargo, por lo explicado en los capítulos anteriores, la polietilenimina vuelve a flocularse con las fibras y finos, cumpliendo su función a través de las etapas de uso.

7.2.2.1.6 Observaciones respecto de la interacción entre agente de retención y almidón en el segundo uso

El comportamiento del almidón catiónico y el del agente de retención parecen presentar en cada uso una porción diferente de una misma curva, y en el segundo uso en particular los dos aditivos presentan un mínimo. Por otro lado, la demanda catiónica evidencia la presencia de éstos en la pasta.

7.2.2.2 Demanda catiónica total

La demanda catiónica del empaste con la dosificación de aditivos óptima está expresada en la Tabla 6.6.

En todos los puntos del diseño de experimentos, la demanda catiónica arrojó valores entre $-0,5$ y $-0,05$ meq/L que es el rango objetivo según el cual el sistema funcionaría correctamente (sistema coloidal estabilizado). Sin embargo, no se ha podido establecer ninguna correlación entre los valores de DCT y los distintos puntos del diseño.

Cuanto mayor es la demanda catiónica (en valor absoluto), mayor será la fuerza impulsora que promueva la reacción con los aditivos incorporados (48). La cationicidad de la emulsión de AKD le confiere al conjunto una mejora en los tiempos necesarios para el curado.

La pasta reciclada presenta un medio menos aniónico respecto de la pulpa virgen, lo cual verifica la presencia de residuales de agente de retención catiónico y de almidón catiónico.

7.3. Estudio de las propiedades físicas de pulpas encoladas en los ciclos de adsorción – desorción

Los ensayos físicos de las hojas de pulpa bagazo presentan muy buenos resultados para su uso como liner y onda.

Los resultados de las propiedades físicas pueden presentar mejores valores que los obtenidos en el papel industrial. Esto puede deberse a las refinaciones realizadas en refinador PFI de laboratorio que producen una menor cantidad de cortes y mayor fibrilación interna y externa que los refinadores industriales.

7.3.1 Propiedades Mecánicas

7.3.1.1 De la curva de adsorción de agua

Los ensayos de Tracción, Rigidez y Reventamiento disminuyen con el aumento de humedad en el papel (Figuras 6.12, 6.15 y 6.16). Por el contrario, el Índice de Rasgado (Figura 6.17), aumenta debido a que entra en juego la fuerza de cizallamiento interfibras (al estar presentes moléculas de agua entre ellas, el punto de unión se vuelve más viscoso). También aumentan con la humedad ambiente, la Elongación y el TEA (Figuras 6.13 y 6.14), ya que el agua debilita los enlaces interfibras, aumentando la plasticidad de las fibras.

7.3.1.2 Del retorno a las condiciones de ensayo (a 50% HRA)

De acuerdo con el test de comparación realizado (5.2.5), el papel del primer uso, en general, vuelve a las condiciones de ensayos, excepto en los casos del Índice de Rasgado y Permeabilidad al paso de aire. Durante el ensayo de Rasgado entra en juego la resistencia intrínseca de la fibra reciclada, disminuida porque el agua debilita la unión entre las microfibrillas de manera irreversible. Este efecto puede explicar, también, la variación en la Permeabilidad del papel, la cual depende del número, tamaño, forma y distribución de los poros en la hoja.

7.3.1.3 De los usos

Los reciclados se comportan de la misma manera y el primer uso presenta un mejor comportamiento en los ensayos de Índice de Tracción, TEA e Índice de Reventamiento (Figuras 6.12, 6.14 y 6.15).

Los valores de Elongación, Rigidez, Índice de Rasgado y Humedad se presentan en el mismo rango a través de los ciclos de uso (Figuras 6.13, 6.16, 6.17 y 6.19).

Es importante hacer notar la curva de histéresis presentada en la pasta en su tercer uso para el ensayo de Permeabilidad al pasaje de aire. Este resultado denota una estructura muy cerrada del bagazo con el reciclado, resultado que se puede explicar por la cantidad de aditivos contenida en la pasta.

7.3.2 Propiedades para liner y onda

De las propiedades mecánicas ensayadas, las más importantes para liner y onda son el índice de Reventamiento y la Rigidez (5). Estas dos propiedades disminuyen con la humedad por las razones ya explicadas, pero ambas vuelven a tener el mismo comportamiento a pesar del camino sufrido. En el Índice de Reventamiento (Figura 6.15) es notable la diferencia del comportamiento del papel al partir de fibra virgen y de reciclada.

El Índice de Reventamiento categoriza a los liners en tres calidades diferentes: Kraftliner, Testliner y Biclase (5). De acuerdo con esta clasificación, la hoja de pulpa de bagazo virgen presenta una calidad de Kraftliner y el papel de fibra secundaria (segundo y tercer uso) presenta una calidad Testliner.

Si el destino de un papel es ser componente del cartón corrugado, su valor de rigidez debe ser lo más alto posible. Esto le confiere fuerza al papel presentando un buen funcionamiento (*runnability*) en la máquina plegadora. Pese a que la pulpa de bagazo no presenta una buena rigidez, se comporta muy bien frente a las demás propiedades.

Entre las propiedades típicamente ensayadas en un papel destinado a liner y onda, las compresiones mecánicas de la pulpa en su primer uso decaen de manera importante entre valores de 75 – 80 % de HRA, y no vuelven a la misma calidad a pesar de que presentan su recuperación.

Para todos los usos, siempre se presenta una buena calidad de papel destinado a la fabricación de liner y onda.

7.3.2.1 Observaciones respecto del Ring Crush Test

Las pastas, clasificadas inicialmente como Kraftliner, se comportan dentro de un mismo rango, aún luego de la curva de adsorción – desorción.

7.3.2.2 Observaciones respecto del Short Span Compression Test

Esta propiedad determina la compresión pura de la hoja. En valores absolutos debe ser mayor que el valor de Ring Crush Test (los valores son comparables al ensayarse en el mismo sentido de fibra).

7.3.2.3 Observaciones respecto del Cóncora Medium Test

Las tres pastas presentan el mismo comportamiento que una onda clase B (5). Con la humedad, todas disminuyen su resistencia a la compresión de la onda en más del 50%.

CAPÍTULO 8 CONCLUSIONES

8.1. Conclusiones respecto de los objetivos planteados

1. La cantidad de encolante a agregar, y como consecuencia, el costo del tratamiento de encolado, disminuye con los ciclos de uso.

2. Dado que el tratamiento de encolado se pierde con los reusos, el efecto del AKD sobre la absorción de agua (Método Cobb) en cada uso presenta un comportamiento similar.

3. El almidón catiónico y el agente de retención (Polietilenimina de alto peso molecular) se retienen a través de los usos a pesar de todos los tratamientos mecánicos que sufre la fibra en la preparación de la pasta para la fabricación.

4. El porcentaje de reposición de energía para bagazo (16%) es interesante desde el punto de vista económico, comparado con estudios que demuestran que, en general, el porcentaje de reposición es cercano al 33%.

5. Llegando a una calidad de encolado determinado, el papel destinado a liner u onda no modifica su comportamiento respecto de los ciclos de uso, en lo que a absorción de agua (Humedad) se refiere.

6. Los papeles liners y onda fabricados a partir de bagazo de caña de azúcar disminuyen drásticamente sus propiedades características (CMT, RCT y SSCT) a partir de una humedad relativa ambiente del 75% durante su primer uso. Respecto de los papeles liners y onda a partir de pasta reciclada de las características estudiadas (papeles encolados en su segundo y tercer uso), se observa un deterioro uniforme respecto del aumento de la humedad.

7. Las propiedades mecánicas en donde la longitud de fibras es un factor de peso, se modifican con el reciclo. Por ej. Índice de Rasgado.

8. La pulpa semiquímica de Bagazo de caña de azúcar es una buena materia prima para la fabricación de papel para liner y onda.

8.2. Conclusiones generales

8.2.1 Demanda catiónica

- Los valores de demanda catiónica dependen fundamentalmente de la superficie expuesta, resultante de la rigidez de la fibra secundaria y los aditivos retenidos en el sistema. Este fenómeno es observable a través del rango de respuesta de este parámetro en los puntos del diseño a través de los ciclos de uso.

8.2.2 Finos

- La cantidad de finos se incrementa con los reciclados. Estos finos secundarios, requieren de una mayor cantidad de aditivos que actúen sobre la superficie aniónica del elemento fibroso. Esta demanda es enmascarada por los aditivos propios del sistema en las pastas recicladas, los cuales son acumulables.

8.2.3 Refinación

- En una pasta reciclada que no presenta enmascaramiento por agregado de aditivos o partículas (del primer al segundo uso), el grado de refinación disminuye por la rigidización u hornificación de las fibras. Esta característica de la fibra es más importante que el efecto de los finos secundarios generados.

- El grado de refino real de las fibras es enmascarado a partir de una cierta cantidad de aditivos proveniente de los anteriores usos.

BIBLIOGRAFÍA

1. Gess, J. M.; "Fiber reactivity versus chemical use", Secondary fiber recycling, Tappi Press, pp. 37 – 40 (1993).
2. Gazeta, E.; Fonseca, J.; Urbanik, T.; "Desempenho do papelão ondulado em diferentes condições de umidade relativa"; O Papel, julio: pp. 69 – 75 (2000).
3. Corrugated Containers and Materials, www.paperloop.com/toolkit/paperhelp/3_8_1_key.shtml, (Fecha de consulta: mayo 2005).
4. Navarro Sagrista, J., "Ensayos físico – mecánicos del papel" 1era ed., Editorial Marfil, Alcoy, España, pp. 43 - 73, pp. 112 – 117, pp. 217 – 223 (1972).
5. Zanuttini, M., Apunte del curso de "Control de calidad y propiedades de pastas y papeles", Maestría en Ciencias de la Madera, Celulosa y Papel, Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales, Universidad Nacional de Misiones, Posadas, Misiones, (2001).
6. Seppänen, R.; Tiberg, F.; "Mechanism of internal sizing by alkyl ketene dimers (AKD): The role of the spreading monolayer precursor and autophobicity"; Nordic Pulp and Paper Research Journal 15 (5): pp. 452 – 458 (2000).
7. Baker, C. F. "Papermaking: fibres and pulping", www.pira.co.uk, (Fecha de consulta: marzo 2002)
8. Scott, W.; "Principles of wet end chemistry", 1era ed., Tappi Journal, Atlanta, USA, pp. 24 - 32 (1996).
9. Patton, P.; Lee, D.; "Charge analyses: powerful tools in wet – end optimization"; Tappi Journal 76 (8): pp. 107 – 115 (1993).
10. Brouwer, P.; "The relationship between zeta potencial and ionic demand and how it affects wet – end retention"; Tappi Journal 74 (1): pp. 170 – 179 (1991).

11. Neimo, L.; "Papermaking Chemistry", Papermaking Science and Technology, Book 4, TAPPI Press, Finlandia, pp. 43 – 81 (1999).

12. Lapointe, M.; Chapitre 12. Agentes de retención: la química húmeda. Apunte del curso "Chimie des pâtes", UQTR, Canadá (1990).

13. Robertson, J.; Mateo, J.; "Nuevos desarrollos en los derivados del almidón para su aplicación en la fabricación del papel", Aditivos I, Asociación de Investigación Técnica de la Industria Papelera Española, pp. 27 – 45 (1971).

14. Moeller, H. W.; "Cationic Starch as a wet – end strength additive"; Tappi Journal 49 (5): pp. 211 – 214 (1966).

15. Halabisky, D. D.; "Wet – end control for the effective use of cationic starch"; Tappi Journal 60 (12): pp. 125 – 127 (1977).

16. Springer, A. M.; Chandrasekaran, S.; Wegner, T. H.; "The influence of starch on drainage and retention in paperboard mill systems"; Tappi Journal 67 (2): pp. 104 – 108 (1984).

17. Erceg, I. J.; "Starch in the paper industry", Appita Journal 37 (4): pp. 319 – 324 (1984).

18. Colom Pastor, J. F. y Vidal Lucía, T.; "Introducción al encolado del papel", Curso: El encolado del papel, Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales de Terrasa, Universidad Politécnica de Cataluña, Terrasa, pp. 1 – 33 (1985).

19. Asociación de Técnicos de la industria papelera y celulósica argentina, Seminario Encolado Alcalino, 27º Congreso Técnico sobre Celulosa y Papel, 19 de noviembre de 1991.

20. Sizing, www.paperloop.com/pp_mag/paperhelp/10_2_2.html; (Fecha de consulta: marzo 2002).

21. Kincannon, W. O. y Watkins, S. H.; "Sizing with Alkyl ketene dimers", Internal Sizing of Paper and Paperboard Tappi Monograph Series N° 33, pp. 157 – 170 (1971).

22. Lee, K.; Kim, J.; Youn, H.; "Improvement of ASA sizing efficiency using hydrophobically modified and acid – hydrolyzed starches"; Tappi Journal 3 (12): pp. 3 – 6 (2004).

23. Scott, W.; "Principles of wet end chemistry", 1era ed., Tappi Journal, Atlanta, USA, pp. 98 - 109 (1996).

24. Hoja técnica de BASF Basoplast 4118 MC.

25. Linström, T.; Söderberg, G.; "On the mechanism of sizing with alkyl ketene dimers, Part 1. Studies on the amount of alkyl ketene dimer required for sizing different pulp"; Nordic Pulp and Paper Research Journal 1 (1): pp. 26 – 33 (1986).

26. Linström, T.; Söderberg, G.; "The role of pH, electrolytes, retention aids, extractives, Ca - lignosulfonates and mode of addition on alkyl ketene dimer retention, Part 3"; Nordic Pulp and Paper Research Journal 2 (1): pp. 31 – 38 (1986).

27. Shen, W.; Parker, I.; Brack, N.; Pigram P.; "A simplified approach to understanding the mechanism of AKD sizing"; Appita Journal 54 (4): pp. 352 – 356 (2001).

28. Isogai, A.; "Mechanism of paper sizing by alkyl ketene dimers"; Journal of pulp and paper science 25 (7): pp. 251 – 255 (1999).

29. Linström, T.; Söderberg, G.; "On the mechanism of sizing with alkyl ketene dimers, Part 2. The kinetics of reaction between alkyl ketene dimers and cellulose"; Nordic Pulp and Paper Research Journal 1 (1): pp. 34 – 42 (1986).

30. Hu, K.; Ni, Y.; Zou, X.; "Substituição de polpa kraft de folhosa por pasta de alto rendimento de choupo em papéis de imprimir / escrever e seu efeito na colagem AKD"; O Papel / Tappi Journal IV (2): pp. 5 - 11, (2004).

31. Bartz, W. J.; Darroch, M. E.; Kurrle, F. L.; "Alkyl ketene dimer sizing efficiency and reversion in calcium carbonate filled papers"; Tappi Journal 77 (12): pp. 139 – 148 (1994).

32. Krueger, J. J.; Hodgson, K. T.; "Single – fiber wettability of highly sized pulp fibers"; Tappi Journal 77 (7): pp. 83 – 87 (1994).

33. Karademir, A.; Hoyland, D.; Wiseman, N.; Xiao, H.; "A study of the effects of alkyl ketene dimer and ketone on paper sizing and friction properties"; Appita Journal 57 (2): pp. 116 – 120 (2004).

34. Kumler, R.; "Internal sizing of paper and paperboard"; Tappi Monograph Series N° 33, pp. 97 – 126 (1971).

35. Hoyland, R.; "Swelling during the penetration of aqueous liquids into paper"; Fibre – water interactions in paper making, Vol. 2, Transactions of the symposium held at Oxford; Londres, pp. 557 – 577, septiembre 1977.

36. Springer, A.; Chandrasekaran, S.; Wegner, T.; "The influence of starch on drainage and retention in paperboard mill systems" Tappi 67 (2): pp. 104 – 108 (1984).

37. Bianchin, B., Gervason, G., Vallette P. y Sauret, G.; "Retention and zeta potential: trials on a pilot paper machine with various retention aids", Fibre – water interactions in paper making, Vol. 1, Transactions of the symposium held at Oxford, Londres, pp. 151 – 163, septiembre 1977.

38. Bormann, M.; "PEI: A powerful tool for recycle mills"; Pima's papermaker (6): pp. 74 – 76 (1998).

39. Isogai, A.; "Effect of cationic polymer addition on retention of alkyl ketene dimer"; Journal of pulp and paper science 23 (6): pp. 276 – 281 (1997).

40. Strazdins, E.; "Factors affecting retention of wet – end additives"; Tappi Journal 53 (1): pp. 80 – 83 (1970).

41. Robertson, J.; Mateo, J.; "Nuevos desarrollos en los derivados del almidón para su aplicación en la fabricación del papel", Aditivos I, Asociación de Investigación Técnica de la Industria Papelera Española, pp. 27 – 45 (1971).

42. Hoja técnica de BASF Polymin SK

43. Wallace, W. G.; "Practical applications of charge analysis in papermaking", Proceedings of the 1992, TAPPI Papermakers Conference, Nashville TN, pp. 445 - 456 (1992).

44. St John, M. R. y Gallagher, T. M.; "Evaluation of the charge state of paper machine systems using the charge titration method", Proceedings of the 1992 TAPPI Papermakers Conference, Nashville TN, pp. 479-503 (1992).

45. Chalmers, I.; "A comparison between static and cyclic humidity compression creep performance of linerboard"; Appita Journal 54 (5): pp. 435 – 438 (2001).

46. Mercante Savastano, R.; "Fabricantes e consumidores de papelão ondulado testam embalagens para garantir melhores desempenhos dos produtos", O Papel, agosto: pp. 74-75, (2001).

47. Allen, L.; Yaraskavitch, I.; "Effects of retention and drainage aids on paper machine drainage: a review"; Tappi Journal 74 (7): pp. 79 – 84 (1991).

48. Ellis, R. L. & Sedlachek, K. M., "Secondary fiber recycling", Tappi Press, Atlanta, Georgia, pp 7 – 19, pp. 37 - 40 (1993).

49. Mark, R. E., "Handbook of physical and mechanical testing of paper and paperboard", Vol. 2, 2^{da} edición, pp. 103 – 121, (1984).

ANEXO I

TÉCNICAS NO ESTANDARIZADAS UTILIZADAS

I.1 Cocción del Almidón Catiónico

La solución de almidón catiónico utilizada en el empaste fue del 1% en peso.

En un vaso de precipitados de 1 L conteniendo 250 mL de agua destilada, se agregaron 5 g de almidón catiónico. La preparación se calentó con agitación magnética. La temperatura se mantuvo a 95°C por 15 a 20 minutos. Se llevó a volumen final (500 mL) con agua destilada fría.

I.2 Técnica de Demanda Catiónica Total

I.2.1 Metodología

1. A 150 mL de agua destilada en un erlenmeyer, se agregó 10 mL de la muestra.
2. Se tomó 10 mL de la solución polyDADMAC 0,001N (agente de titulación catiónico) y agregó a la muestra con agitación.
3. La solución preparada fue filtrada a través de un papel de filtro Whatman 54 (o de porosidad mas fina) de manera de remover la turbidez visible.
4. Se agregó de 3 a 5 gotas del indicador a la solución filtrada (el color virará a azul).
5. La solución filtrada fue titulada con PVSK 0,001N (agente de titulación aniónico) hasta que la solución vire al color rosado. El volumen gastado se denomina A.
6. El volumen gastado al realizarse un blanco se denomina B.

I.2.2 Cálculo

$$DC = (A-B) / \text{mL de muestra [=]} \text{ miliequivalentes por litro}$$

ANEXO II

RESULTADOS COMPLEMENTARIOS

II.1 Superficies de respuesta del análisis de optimización de encolado

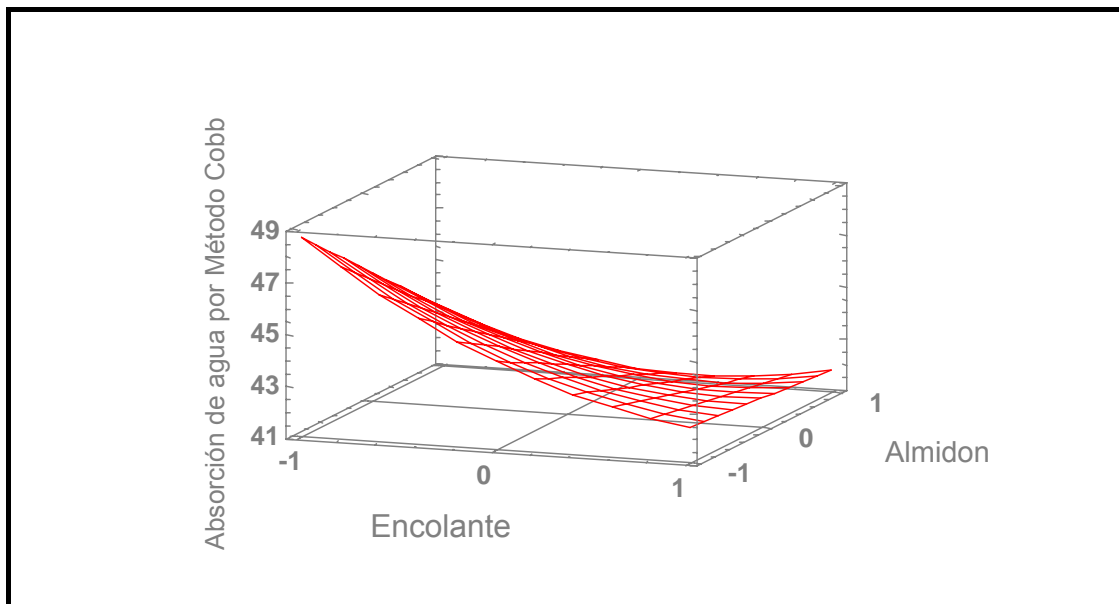


Figura II.1: Superficie de respuesta de la pulpa de bagazo para absorción de agua por método Cobb, primer uso

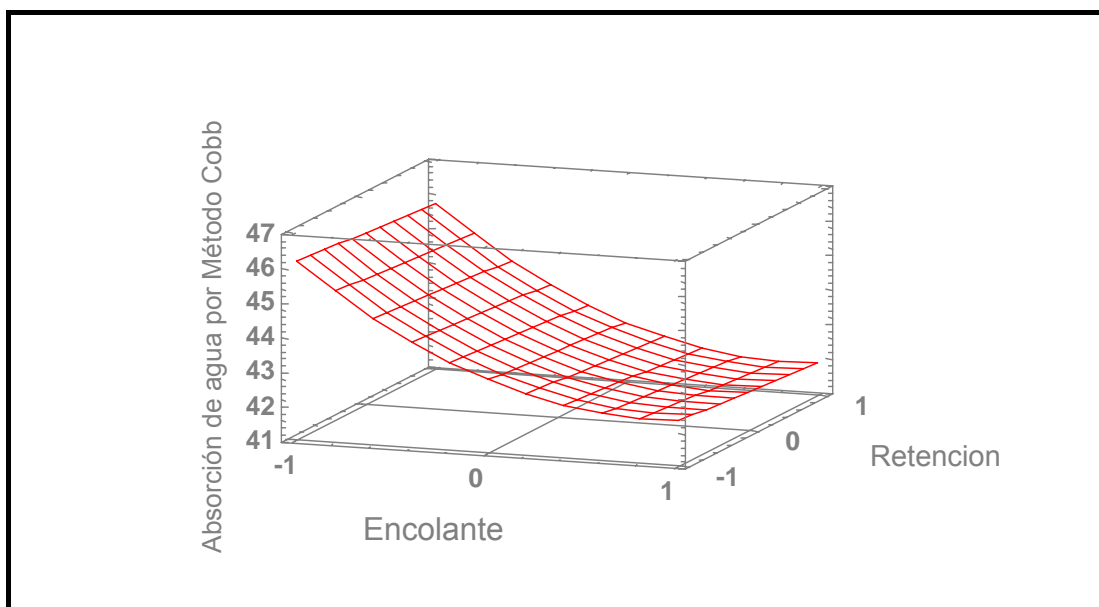


Figura II.2: Superficie de respuesta de la pulpa de bagazo para absorción de agua por método Cobb, primer uso

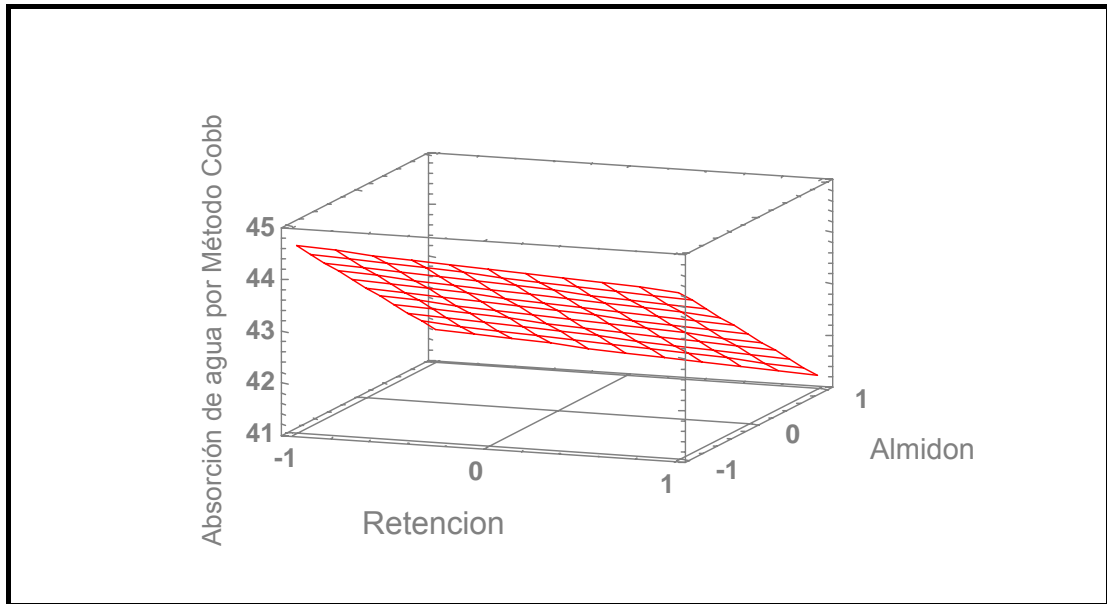


Figura II.3: Superficie de respuesta de la pulpa de bagazo para absorción de agua por método Cobb, primer uso

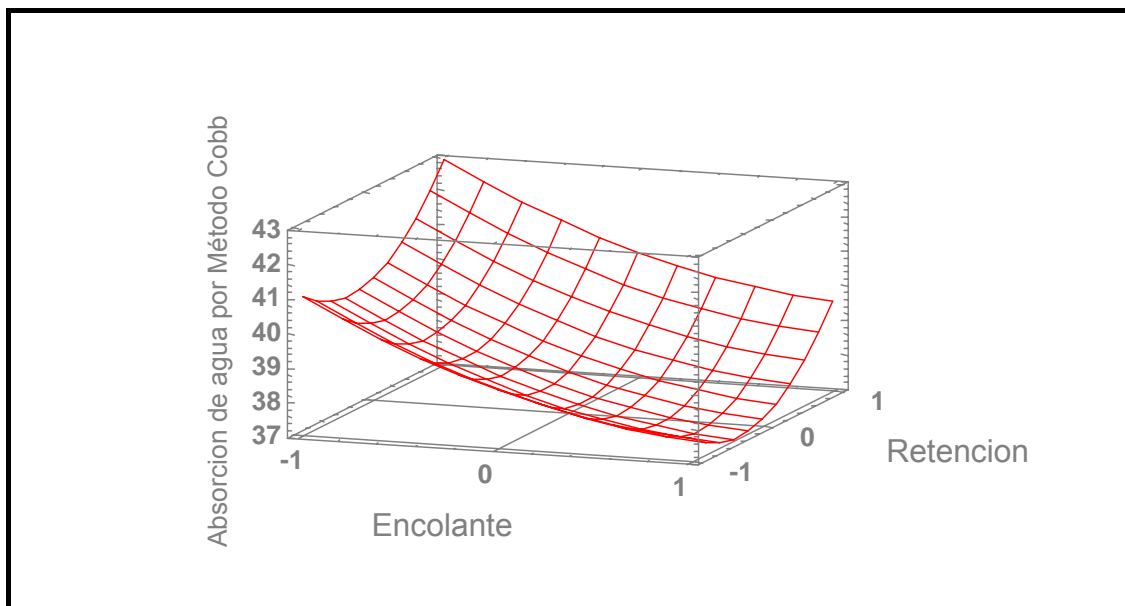


Figura II.4: Superficie de respuesta de la pasta de bagazo para absorción de agua por método Cobb, segundo uso

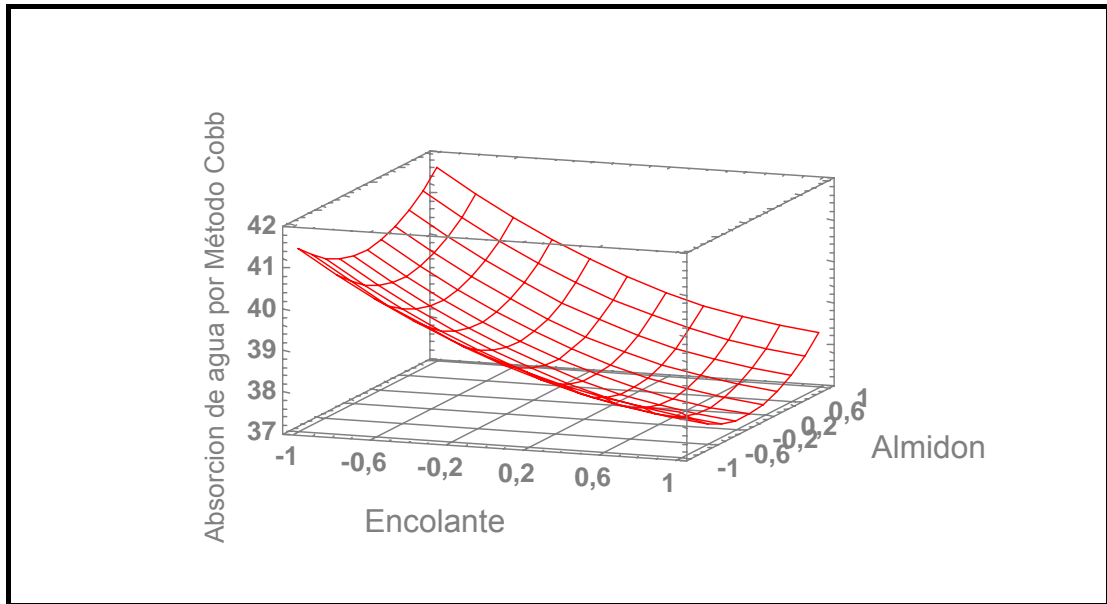


Figura II.5: Superficie de respuesta de la pasta de bagazo para absorción de agua por método Cobb, segundo uso

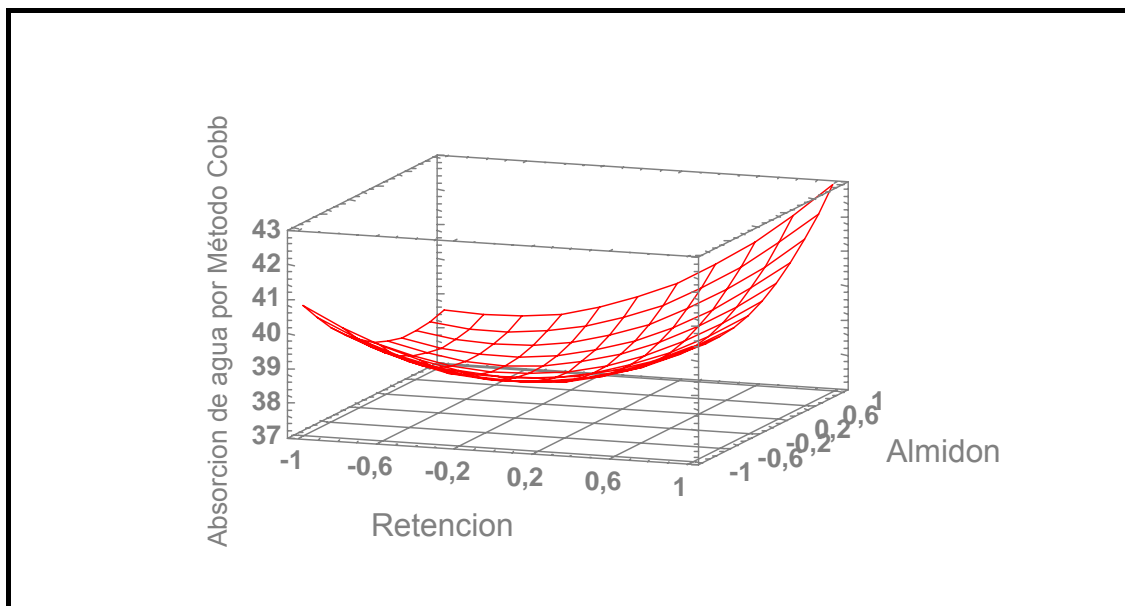


Figura II.6: Superficie de respuesta de la pasta de bagazo para absorción de agua por método Cobb, segundo uso

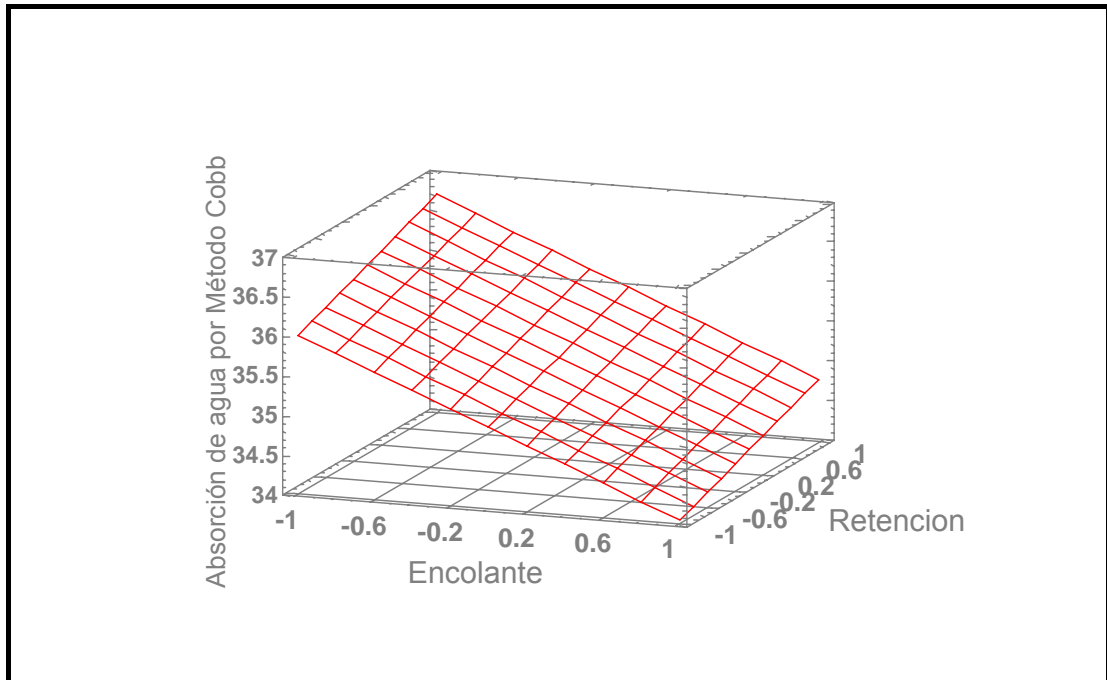


Figura II.7: Superficie de respuesta de la pasta de bagazo para absorción de agua por método Cobb, tercer uso

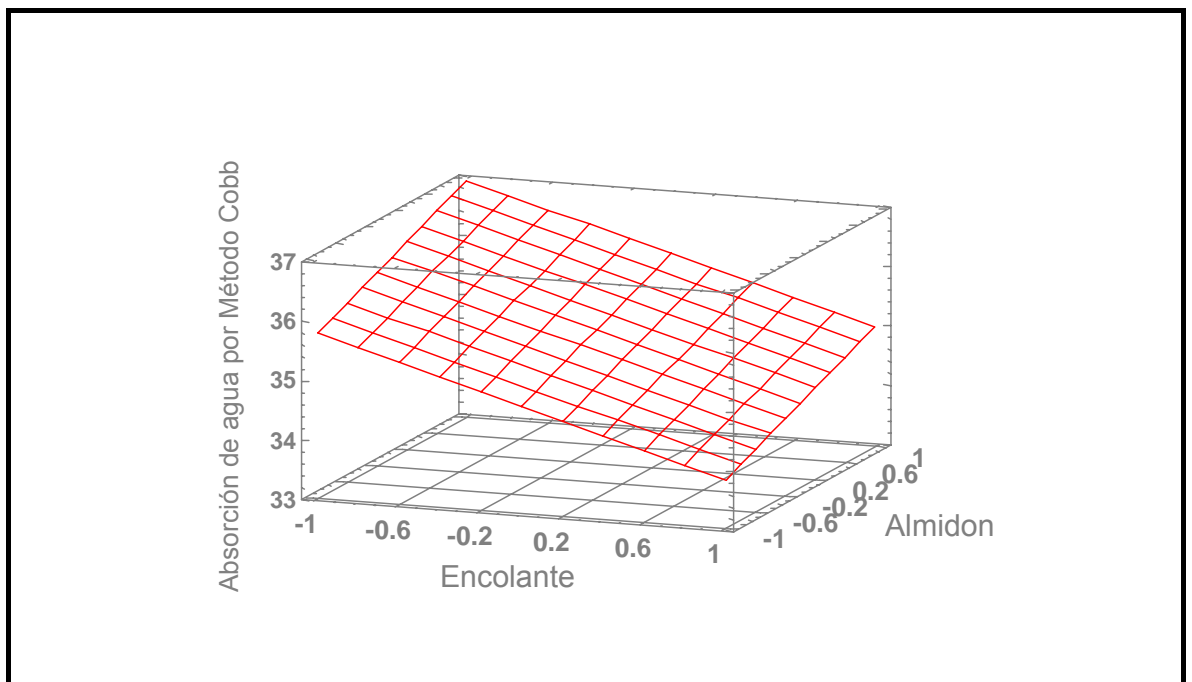


Figura II.8: Superficie de respuesta de la pasta de bagazo para absorción de agua por método Cobb, tercer uso

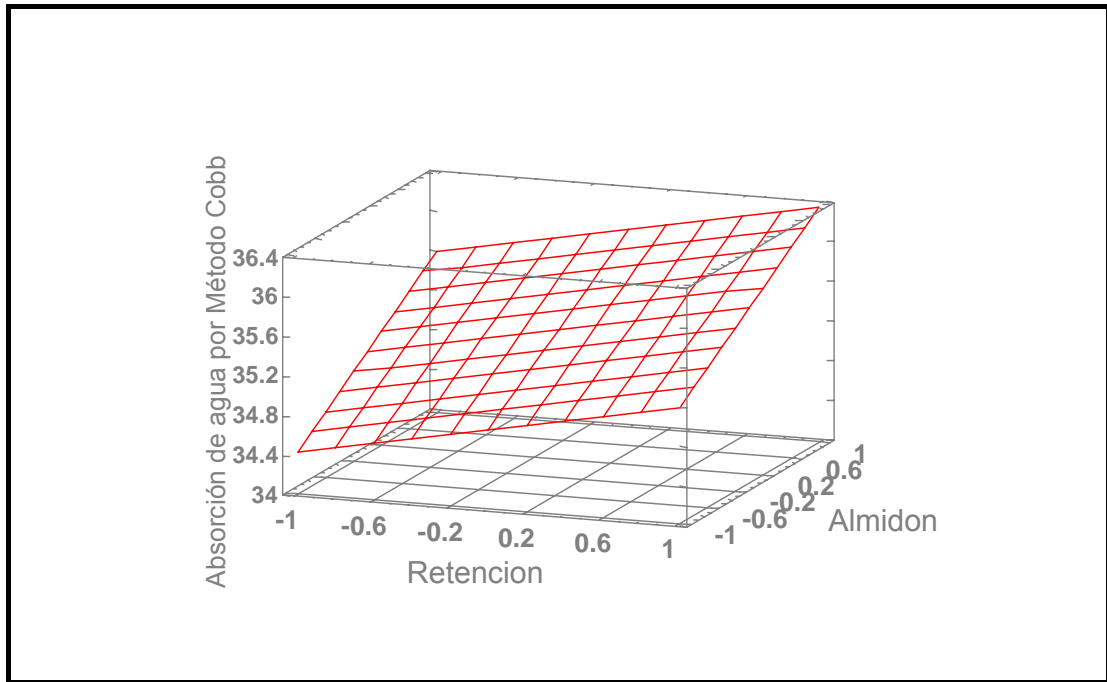


Figura II.9: Superficie de respuesta de la pasta de bagazo para absorción de agua por método Cobb, tercer uso

II.2 Ensayos físicos

Tabla II.1: Resultado de ensayos físicos correspondiente al primer uso

| Ensayo | 1 50% | 2 75% | 3 90% | 4 75% | 5 50% | Unidades |
|--|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|---------------------------------|
| Índice de Tracción | 59,6 ± 6,1 | 53,1 ± 2,9 | 46,3 ± 4,0 | 46,6 ± 4,3 | 59,0 ± 6,0 | N*m/g |
| Elongación | 2,90 ± 0,26 | 3,69 ± 0,35 | 4,92 ± 0,46 | 3,73 ± 0,34 | 3,15 ± 0,24 | % |
| Energía absorbida a la Tracción (TEA) | 116 ± 10 | 129 ± 11 | 150 ± 13 | 128 ± 12 | 132 ± 12 | J/m ² |
| Resistencia a la compresión de la onda (CMT) | 201 ± 16 | 153 ± 9 | 77,2 ± 10,5 | 113 ± 14 | 165 ± 15 | N/10 ondas |
| Resistencia a la compresión del liner (RCT) | 1,61 ± 0,08 | 1,33 ± 0,10 | 0,63 ± 0,05 | 1,09 ± 0,18 | 1,42 ± 0,11 | kN/m |
| Permeabilidad al pasaje de aire (Porosímetro Gurley) | 93,4 ± 3,1 | 88,9 ± 8,5 | 87,3 ± 7,6 | 80,3 ± 7,7 | 74,5 ± 7,1 | seg/100 cm ³ de aire |
| Resistencia a la compresión Short Span (SSCT) | 3,49 ± 0,20 | 2,67 ± 0,35 | 1,32 ± 0,07 | 2,19 ± 0,15 | 3,26 ± 0,13 | kN/m |
| Índice de Reventamiento | 3,77 ± 0,20 | 3,52 ± 0,28 | 3,29 ± 0,25 | 3,52 ± 0,30 | 3,79 ± 0,23 | kPa*m ² /g |
| Índice de Rasgado | 7,21 ± 0,40 | 8,65 ± 0,36 | 9,63 ± 0,47 | 9,03 ± 0,44 | 7,63 ± 0,35 | mN*m ² /g |
| Resistencia a la Rigidez | 3,64 ± 0,48 | 3,32 ± 0,36 | 2,32 ± 0,20 | 2,57 ± 0,26 | 3,57 ± 0,38 | g*cm |
| Humedad | 6,2 | 8,8 | 13,4 | 10,6 | 7,3 | % |

Los resultados están expresados en promedio ± desviación estándar.

Tabla II.2: Resultado de ensayos físicos correspondiente al segundo uso

| Ensayo | 1 50% | 2 75% | 3 90% | 4 75% | 5 50% | Unidades |
|--|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|---------------------------------|
| Índice de Tracción | 43,0 ± 4,0 | 40,2 ± 4,3 | 35,1 ± 3,4 | 36,9 ± 3,6 | 41,3 ± 3,5 | N*m/g |
| Elongación | 2,36 ± 0,20 | 3,12 ± 0,28 | 4,90 ± 0,39 | 3,67 ± 0,35 | 2,64 ± 0,34 | % |
| Energía absorbida a la Tracción (TEA) | 70 ± 10 | 99 ± 9 | 126 ± 14 | 98 ± 6 | 86 ± 3 | J/m ² |
| Resistencia a la compresión de la onda (CMT) | 190 ± 15 | 127 ± 10 | 90 ± 7 | 115 ± 10 | 168 ± 21 | N/10 ondas |
| Resistencia a la compresión del liner (RCT) | 1,50 ± 0,12 | 1,00 ± 0,09 | 0,75 ± 0,07 | 0,78 ± 0,08 | 1,25 ± 0,11 | kN/m |
| Permeabilidad al pasaje de aire (Porosímetro Gurley) | 90,9 ± 8,2 | 87,6 ± 7,8 | 81,8 ± 7,8 | 81,9 ± 7,1 | 81,0 ± 8,8 | seg/100 cm ³ de aire |
| Short Span Compresion Test | 3,23 ± 0,27 | 2,29 ± 0,25 | 1,40 ± 0,13 | 2,14 ± 0,13 | 2,88 ± 0,21 | kN/m |
| Índice de Reventamiento | 2,91 ± 0,19 | 2,69 ± 0,18 | 2,40 ± 0,19 | 2,53 ± 0,19 | 2,64 ± 0,37 | kPa*m ² /g |
| Índice de Rasgado | 8,49 ± 0,69 | 8,64 ± 0,58 | 8,81 ± 0,80 | 8,67 ± 0,67 | 8,65 ± 0,84 | mN*m ² /g |
| Resistencia a la Rigidez | 3,81 ± 0,30 | 3,16 ± 0,13 | 2,49 ± 0,20 | 3,13 ± 0,22 | 3,65 ± 0,29 | g*cm |
| Humedad | 5,72 | 9,74 | 12,74 | 10,96 | 7,03 | % |

Los resultados están expresados en promedio ± desviación estándar.

Tabla II.3: Resultado de ensayos físicos correspondiente al tercer uso

| Ensayo | 1 50% | 2 75% | 3 90% | 4 75% | 5 50% | Unidades |
|--|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|---------------------------------|
| Índice de Tracción | 53,1 ± 2,0 | 42,3 ± 2,5 | 38,9 ± 3,2 | 39,0 ± 2,8 | 45,8 ± 3,1 | N*m/g |
| Elongación | 2,90 ± 0,26 | 3,23 ± 0,34 | 4,58 ± 0,25 | 2,70 ± 0,16 | 2,86 ± 0,34 | % |
| Energía absorbida a la Tracción (TEA) | 185 ± 30 | 184 ± 20 | 128 ± 14 | 100 ± 9 | 104 ± 7 | J/m ² |
| Resistencia a la compresión de la onda (CMT) | 223 ± 8 | 124 ± 4 | 95 ± 8 | 122 ± 12 | 158 ± 13 | N/10 ondas |
| Resistencia a la compresión del liner (RCT) | 1,44 ± 0,14 | 1,14 ± 0,09 | 0,81 ± 0,03 | 1,08 ± 0,04 | 1,23 ± 0,11 | kN/m |
| Permeabilidad al pasaje de aire (Porosímetro Gurley) | 142 ± 10 | 130 ± 12 | 122 ± 10 | 125 ± 11 | 129 ± 12 | seg/100 cm ³ de aire |
| Short Span Compresion Test | 3,68 ± 0,20 | 2,00 ± 0,20 | 1,65 ± 0,10 | 2,15 ± 0,13 | 3,04 ± 0,20 | kN/m |
| Índice de Reventamiento | 2,61 ± 0,18 | 2,57 ± 0,16 | 2,55 ± 0,16 | 2,85 ± 0,09 | 3,08 ± 0,17 | kPa*m ² /g |
| Índice de Rasgado | 6,48 ± 0,29 | 9,37 ± 0,44 | 9,45 ± 0,81 | 9,46 ± 0,44 | 8,32 ± 0,48 | mN*m ² /g |
| Resistencia a la Rigidez | 3,64 ± 0,10 | 2,96 ± 0,22 | 2,10 ± 0,22 | 2,83 ± 0,16 | 3,74 ± 0,22 | g*cm |
| Humedad | 6,77 | 9,99 | 13,61 | 10,78 | 7,92 | % |

Los resultados están expresados en promedio ± desviación estándar.

ANEXO III**FOTOS**

Foto N° III.1: Material fibroso retenido en malla 100 correspondiente a la pulpa de bagazo de caña de azúcar, primer uso (objetivo 10X)



Foto N° III.2: Material fibroso retenido en malla 14 correspondiente a la pulpa de bagazo de caña de azúcar, primer uso (objetivo 4X)

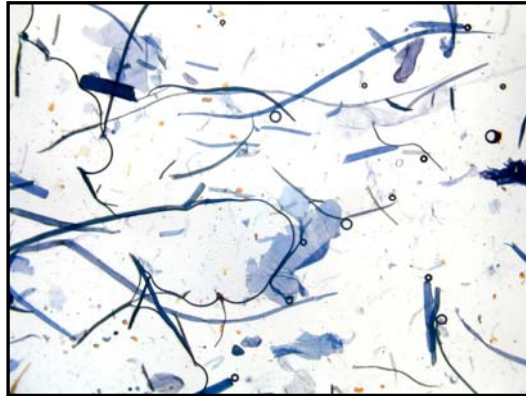


Foto N° III.3: Material fibroso correspondiente a la pasta de bagazo de caña de azúcar, segundo uso (objetivo 10X)

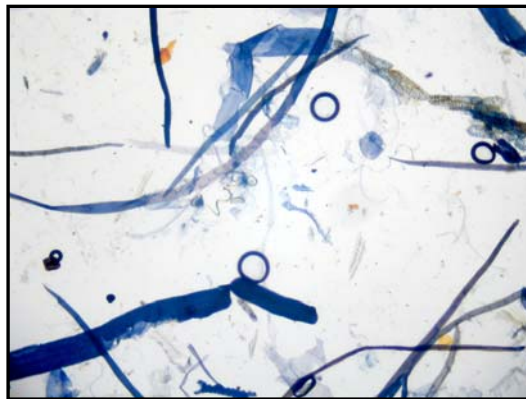


Foto N° III.4: Material fibroso correspondiente a la pasta de bagazo de caña de azúcar, segundo uso (objetivo 20X)



Foto N° III.5: Material fibroso correspondiente a la pasta de bagazo de caña de azúcar, tercer uso (objetivo 4X)

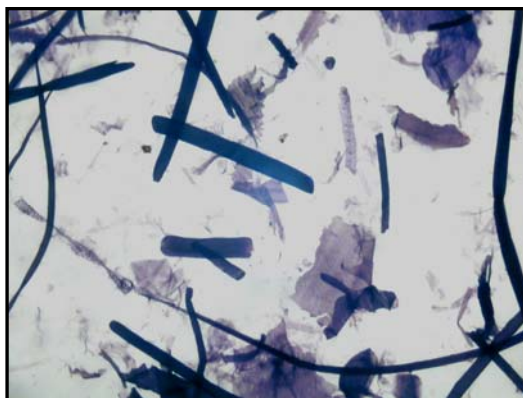


Foto N° III.6: Material fibroso correspondiente a la pasta de de bagazo de caña de azúcar, tercer uso (objetivo 20X)



Foto N° III.7: Material fibroso correspondiente a la pulpa de de bagazo de caña de azúcar, tercer uso (objetivo 10X)

GLOSARIO

Anfifílico: Molécula unida por una parte polar y otra no polar.

Adsorción: Retención, adhesión o concentración en la superficie de un sólido de sustancias disueltas o dispersas en un fluido.

Diferencia de potencial: Tensión existente en los bornes de un generador de corriente eléctrica.

Energía Superficial: Es el valor característico para la interacción de la superficie de una fase condensada (sólida o líquida) con el ambiente que lo rodea, medido en mN/m.

Finos: Fibras muy pequeñas y fragmentos fibrosos que pasan a través de una malla de 200 mesh o tela de formación.

Finos primarios: Finos producidos a partir de un proceso de pulpado.

Finos secundarios: Finos producidos a partir de la refinación de una pulpa.

Fuerzas de Van der Waals: Son fuerzas de estabilización molecular; forman un enlace químico no covalente en el que participan dos tipos de fuerzas o interacciones, las fuerzas de dispersión (que son fuerzas de atracción) y las fuerzas de repulsión entre las capas electrónicas de 2 átomos contiguos.

Fuerzas electrostáticas: Fuerzas de atracción entre moléculas con cargas de signo contrario, aniones y cationes.

Partículas hidrofóbicas: Se dice de las partículas que no tienen afinidad con el agua.

Polielectrolito: Se trata de grandes moléculas orgánicas, de tipo polimérico presentan simultáneamente ambos signos de carga, positivo y negativo. Estas cargas se encuentran fijas en distintas posiciones moleculares, por lo que no pueden anularse mutuamente.

TEA: Energía absorbida hasta la rotura.

Titulación coloidal: La adición de una solución contenida en un recipiente graduado (bureta), a un volumen conocido de otra solución coloidal hasta que se completa la reacción química entre las dos. El conocimiento del volumen del líquido añadido y de la concentración de una de las dos soluciones permite calcular la de la otra.

Precursor: Es todo nucleido perteneciente a una serie reactiva, cualquiera de los nucleidos que lo preceden a la misma.