

Universidad Nacional de Misiones. Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales. Secretaría de Investigación y Postgrado. Maestrías en Madera, Celulosa y Papel

Maestranda
Dora Inés Bengoechea

Utilización de licores residuales NSSC como aditivos en la fabricación de papel

**Tesis de Maestría presentada para obtener el título de “Magíster en Ciencias de la Madera, Celulosa y Papel”
OCyP**

Directora
Ing. María Cristina Area

Posadas, 1999



Esta obra está licenciada bajo Licencia Creative Commons (CC) Atribución-NoComercial-Compartir Igual 4.0 Internacional <https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>

UNIVERSIDAD NACIONAL DE MISIONES

**“UTILIZACION DE LICORES RESIDUALES NSSC
COMO ADITIVOS EN LA FABRICACION DE PAPEL”**

DORA INES BENGOCHEA

DIRECTORA:

MARIA CRISTINA AREA

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

AGOSTO 1999

AGRADECIMIENTOS

Agradezco al Dr. Alberto Vénica por su colaboración, al personal del PROCyP especialmente a la Directora de Tesis Ing. M. Cristina Area por su confianza y estímulo y al Ing. Fernando Felissia por su constante esfuerzo y dedicación.

por medio del almidón catiónico. Por otra parte, su peso molecular le permite reticular físicamente a las fibras, los finos y otras sustancias coloidales y disueltas (forma una red). Su carácter muy hidrófilo aumenta el número de uniones por puente de hidrógeno con las fibras. Estando los finos y las hemicelulosas NSSC neutralizados o cargados positivamente, éstos son atraídos por las fibras largas que permanecen aún cargadas negativamente y forman microflóculos. Estos producen una superficie más abierta de la hoja mejorando el drenaje. Esto explica la paradoja aparente de que una mejora de la retención de finos va acompañada de un mejor drenaje. Este efecto se traduce en un aumento de la porosidad de la hoja. En la sección de secado, el vapor de agua se eliminará más fácilmente, aumentando en consecuencia la producción de la máquina de papel.

CONTENIDO

Agradecimientos	ii
Resumen.....	iii
Contenido.....	v
Lista de Tablas.....	viii
Lista de Figuras.....	ix
Lista de abreviaturas.....	xi
Capítulo 1: Introducción.....	1
1.1 Objetivo.....	1
1.2 Justificación.....	1
Capítulo 2: Química Coloidal.....	3
2.1 Diferencias entre Coagulación y Floculación.....	4
2.2 Mecanismo de Coagulación.....	4
2.3 Mecanismo de Floculación.....	8
2.3.1 Floculación Bridging o puenteada.....	8
2.3.1.1 Factores que afectan a la floculación puenteada.....	10
a) Peso Molecular.....	10
b) Densidad de Cargas del Polímero.....	11
c) Densidad de Carga de la Superficie de la Fibra.....	12
d)Carga Superficial de los Finos.....	13
e) Concentración Iónica.....	13
2.3.1 Floculación Bridging por Sensitización	16
2.4 Importancia de la Doble Capa Eléctrica y del Potencial Z.....	17
2.5 Teoría de DLVO.....	20
2.6 Composición de los Empastes Papeleros.....	23
2.6.1 Cargas.....	25
2.6.2 Auxiliares de Retención.....	26
a)Sales Inorgánicas.....	26
b)Polímeros Orgánicos Naturales.....	27
c)Polímeros Orgánicos Sintéticos	27
2.7 Distintos Sistemas de Auxiliares de Retención Empleados en la Industria Papelera.....	29
2.7.1 Sistema de Polímeros Catiónicos Simples.....	29
2.7.2 Sistema de dos Componentes: Polímero Aniónico más Aluminio.....	29

2.7.3 Sistemas Poliméricos Dobles: Polímero Catiónico más Polímero Aniónico.....	30
2.7.4 Sistema Floculante de Red o Network.....	32
2.7.5 Sistema de Polímeros Naturales.....	33
2.7.5.1 Almidón.....	33
2.7.6 Sistemas de Microparticulas.....	39
2.8 Evaluación de Laboratorio de Interacciones Coloidales.....	40
2.8.1 Estudios de Retención.....	40
2.8.2 Medida de las Cargas en la Industria del Papel.....	41
A) Carga Superficial en la Fibras Papeleras y Finos.....	42
B) Carga Disuelta en Polielectrolitos.....	42
2.8.2.2 Medición de la Carga Total (Carga Disuelta+ Carga superficial de Partículas).....	43
2.8.2.3 Medición de Carga de la Particula por Titulación Coloidal.....	47
2.8.2.4 Cálculo de la Relación o Razón de la Titulación (Ctr).....	47
I. Microelectroforesis.....	49
I.1Calculo del Potencial Zeta.....	49
I.2 Consideraciones Prácticas en las Mediciones por Microelectroforesis.....	50
I.3 Empleo de la Microelectroforeis en la la Detección del punto final.....	51
II. Potencial de Corriente.....	52
II.1Aplicaciones de Mediciones de Cargas (en línea de proceso).....	53
III Mediciones de Potencial de Corriente empleando Corriente Alterna.....	54
III.1 Uso del Método Detector por Corriente Alterna Bajo Corriente Fluyente para Detectar el Punto Final.....	55
Capítulo 3: Licores Residuales NSSC.....	56
3.1 Características Generales de las Hemicelulosa.....	56
3.2 Características Generales de la Lignina.....	59
3.3 Caracterización de los Licores Residules NSSC.....	60
3.4 Características del Retenido por Ultrafiltración.....	66
Capítulo 4: Planteo del Trabajo.....	67
4.1 Hipótesis.....	67
Capítulo 5: Trabajo Experimental.....	70
5.1 Propuesta de Trabajo.....	70
5.2 Plan de Trabajo.....	70
5.3 Materia Prima.....	71
5.3.1 Pulpas.....	71

5.3.2 Aditivos.....	71
5.4 Preparación de la Pulpa.....	72
5.5 Preparación de Muestras.....	72
5.6 Métodos e Instrumental de Medición.....	73
5.7 Ensayos Preliminares de Flocculación.....	74
5.7.1 Utilización de Diferentes Dosajes de Hemicelulosasy de licor Residual NSSC combinados con almidón catiónico a pH 7,5.....	74
5.7.1.1 Resultados.....	74
5.7.1.2 Discusión de los Resultados.....	80
5.7.2 Estudio del Efecto del pH.....	81
5.7.2.1 Resultados.....	81
5.7.2.2 Discusión de los Resultados.....	84
5.7.3 Estudio de la Influencia del Sulfato de Aluminio sobre la Retención a pH 4,5.....	85
5.7.3.1 Resultados y Discusión.....	86
5.7.3.2 Conclusiones de los Ensayos Preliminares.....	102
5.8 Ensayos Definitivos.....	103
5.8.1 Procedimiento Experimental.....	103
5.8.1.1 Resultados de los Ensayos Físicos.....	109
5.8.1.2 Resultados de los Ensayos de Retención.....	114
5.8.1.3 Discusión de los Resultados.....	115
5.8.2 Conclusiones.....	117
Referencias Bibliográficas.....	120
Anexo.....	124
Glosario.....	129

LISTA DE TABLAS

Tabla 2.1: Clasificación general de los aditivos no fibrosos de la parte húmeda(1).....	24
Tabla 2.2: Característica de los polímeros sintéticos.....	28
Tabla 2.3: Valores típicos de retención de almidón catiónico.....	37
Tabla 2.4: Efectos de almidón y del alumbre sobre las propiedades del Papel.....	38
Tabla 3.1: Contenidos de hemicelulosas en materiales lignocelulósicos.....	59
Tabla 3.2: Condiciones experimentales.....	61
Tabla 5.1: Resultados de dosajes de licore residual y almidón catiónico a pH: 7,5.....	75
Tabla 5.2: Resultados de dosajes de licor residual y almidón a pH: 7,5.....	76
Tabla 5.3: Efecto del pH (4,5-7,5) y del almidón (0 - 1 %) sobre las variables estudiadas a un dosaje de HC: 1,5 %.....	85
Tabla 5.4: Diseño factorial para dosajes de sulfato de aluminio, hemicelulosas y almidón a pH:4,5	86
Tabla 5.5: Diseño factorial para dosajes de sulfato de aluminio, licor residual y almidón a pH: 4,5.....	87
Tabla 5.6: Ensayos físicos de hojas con adición de almidón (1%) hemicelulosas (1,5%), licores residuales (1,5% de sólidos orgánicos) y retenidos por ultrafiltración de licores residuales (1,5% de sólidos orgánicos). Condiciones: 23 °C, 50% HR.....	110
Tabla 5.7: Propiedades físicas de hojas con adición de almidón (1%), hemicelulosas (1,5%), licores residuales(1,5% de sólidos orgánicos) y Retenido por ultrafiltración de licores residuales (1,5% de sólidos orgánicos) Condiciones 27 °C, 75% RH.....	111
Tabla 5.8: Resultados de drenaje y retención (CSF y jarra Britt, pH: 4,5).....	115

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Representación esquemática del mecanismo de coagulación por neutralización.....	6
Figura 2.2: Representación esquemática del modelo de coagulación <i>patch</i>	6
Figura 2.3.a: Adsorción inicial.....	9
Figura 2.3.b: Floculación Final.....	9
Figura 2.3.c: Mecanismo de floculación <i>Bridging</i>	10
Figura 2.4: Efectos de la densidad de carga del polímero sobre la floculación <i>Bridging</i>	14
Figura 2.5: Efecto de la densidad de carga de la partícula sobre floculación <i>Bridging</i>	15
Figura 2.6: Esquema del potencial zeta: 1ª es la primera capa (Stern) y 2ª es la segunda capa (Gouy Chapman).....	18
Figura 2.7: Interacción entre dos partículas coloidales de acuerdo a la teoría de DLVO.....	21
Figura 2.8: Modelo para el sistema auxiliar de retención de polímeros dobles.....	32
Figura 2.9: a: Estructura de la amilosa.....	33
Figura 2.9: b: Modelo para la amilosa.....	34
Figura 2.9: c: Estructura de la amilopectina.....	34
Figura 2.9:d: Modelo para la amilopectina.....	35
Figura 2.10: Estructura de la celulosa.....	35
Figura 2.11: Estructura típica del almidón catiónico.....	36
Figura 2.12: Jarra dinámica Britton de retención/drenaje.....	41
Figura 2.13: a: Polímero catiónico + indicador (solución azul).....	45
Figura 2.13 b: Reacción entre el polímero aniónico y el polímero catiónico.....	45
Figura 2.13: a, b, c: Reacciones entre polielectrolitos e indicador.....	46
Figura 2.14: Esquema de un detector de potencial de corriente con CA.....	55
Figura 3.1: Hemicelulosa de madera blanda: arabinoglucuronoxilano.....	57
Figura 3.2: Hemicelulosa de madera dura: o-acetil-4-0-beta-D-xilano.....	58
Figura 3.3: Contenidos de hemicelulosas.....	63
Figura 3.4: Distribución del peso molecular de hemicelulosas.....	65

Figura 5.1: Variación de la turbidez de la pulpa en función de diferentes dosajes de almidón catiónico. sin HC o licor (línea marrón), con hemicelulosa a 0,5% y 1,5% y con licor a 0,5% y 1,5% a pH:7,5.....	78
Figura 5.2: Demanda catiónica de la pulpa a diferentes dosajes de almidón catiónico. Sin HC o licor (línea amarilla). Con hemicelulosas a 0,5% y 1,5% y con licor a 0,5% y 1,5 % a PH: 7,5.....	79
Figura 5.3: Presenta la variación de la demanda catiónica de la pulpa en función del PH (4,5 y 7,5) para 0 y 1% de almidón y 1,5% hemicelulosa.....	82
Figura 5.4: Presenta la variación de la turbidez y conductividad en función del PH(4,5 y 7,5) para 0 y 1% de almidón y 1,5 % de hemicelulosa.....	83
Figura 5.5: Diagrama de interacción para demanda catiónica (HC 1,5%).....	88
Figura 5.6: Diagrama de interacción para la conductividad (HC 1,5%).....	89
Figura 5.7: Diagrama de interacción para turbidez (HC 1,5%).....	90
Figura 5.8: Diagrama de interacción para DC (licor 1,5%).....	92
Figura 5.9: Diagrama de interacción para la turbidez (licor 1,5%).....	93
Figura 5.10: Diagrama de interacción para DC (HC y licor=0).....	94
Figura 5.11: Diagrama de interacción por turbidez.....	95
Figura 5.12: Representación del complejo del Al con los 6 ligandos.....	96
Figura 5.13: Complejos mononucleares que el ion aluminio forma con el agua y iones hidroxilos del agua.....	97
Figura 5.14: Especies solubles que el ion aluminio forma con el ion sulfato.....	97
Figura 5.15: Proceso de olación que lleva a la formación de especies polinucleares en solución acuosa.....	98
Figura 5.16: Adsorción de aluminio en mg/g en función del pH y de la concentración de aluminio del tricloruro de aluminio.....	99
Figura 5.17: Distribución de la especies de aluminio en función del PH y de la concentración de aluminio del tricloruro de aluminio.....	100
Figura 5.18: Comparación de la adsorción del aluminio del tricloruro de aluminio y del sulfato de aluminio (0,00025 M), pH _p es el pH de formación del precipitado para cada sal.....	101
Figura 5.19: Porcentajes de variación de la propiedades físicas a 75% HR 27 °C, (cero propiedades de pulpas sin aditivos a 50% HR, 23 °C).....	112
Figura 5.20: Porcentaje de variación de propiedades a 23 °C, 50% HR (cero = propiedades de pulpas sin aditivos).....	113
Figura 5.21: Representación de los valores de volumen y turbidez del filtrado recogido en los ensayos de retención.....	121

LISTA DE ABREVIATURA

Ads.: adsorbido
Alm.: almidón
Al: aluminio
ANOVA: análisis de varianza
CSF: Canadian Standard Freeness
Cond.: conductividad
C.A.: corriente alterna
D.B.O₅: demanda bioquímica de oxígeno
D.C.: demanda catiónica
DLVO: Derjaguin, Landau, Verwey y Overbeek
DP: grado de polimerización
DS: grado de sustitución
Elong.: elongación
HC: hemicelulosas
HR: humedad relativa
I.Expl.: índice de explosión
I.Tracc.: índice de tracción
NSSC: semiquímico al sulfito neutro
LR: licor residual
PAM: poliacrilamida
p.b.s.: pulpa base seca
PEI: polietilenimina
Permeab.: permeabilidad
S.O.: sólidos orgánicos
STFI: ensayo de compresión short span
TEA: absorción de energía de tensión
turb.: turbidez
UFR: retenido por ultrafiltración
vc.: variación

Vol.e.: volumen específico

CAPITULO 1: INTRODUCCIÓN

Los fabricantes de papel y cartón se enfrentan cada vez más con el problema de producir papel y cartón por vía económica y ecológica. El incremento de los costos de la energía, mano de obra, tratamiento de los efluentes, etc, los obliga a utilizar constituyentes más baratos y menos agua, mientras se incrementa la demanda de calidad de los productos.

Para poder solucionar estos problemas, es necesario un buen conocimiento de la química de la sección húmeda de la máquina de papel. Se logra así hacer un uso óptimo de los productos de fabricación en dicha sección con relación a la formación, resistencia del papel, propiedades ópticas, y retención de primer paso.

1.1 OBJETIVO

El objetivo de este trabajo es verificar si los licores residuales NSSC y las hemicelulosas separadas de los mismos, pueden ser utilizadas en la fabricación de cartones base de corrugado medio como agente de resistencia en seco, como auxiliar de retención de finos, y para incrementar el rendimiento del proceso de una manera general, a través de mecanismos de agregación coloidal, tales como coagulación y floculación.

1.2 JUSTIFICACION

La razón que motiva esta investigación es producir cartones base de corrugado medio, con las siguientes características:

a) Mejor calidad, lo que se consigue con los agentes de resistencia en seco, debido a que se incrementan las resistencias fisicomecánicas.

b) Métodos de obtención más económicos. Una forma de lograr esto, es recuperando los productos químicos orgánicos e inorgánicos que se encuentran en los efluentes NSSC, tales como hemicelulosas, lignosulfonatos, otros productos y el agua. Utilizando menor cantidad de fibras o fibras más baratas.

c) Efluentes menos contaminantes, a fin de cuidar el equilibrio ecológico. Es decir efluentes con bajo tenor de materia orgánica y por lo tanto con bajo D.B.O₅.

CAPITULO 2: QUIMICA COLOIDAL

Los sistemas coloidales son mezclas íntimas de dos sustancias, una de las cuales (llamada fase dispersa) está uniformemente distribuida en un estado finamente dividido, (tiene al menos una dimensión en el rango del submicrón), en un medio dispersante. Tienen alta superficie específica, lo que coloca una gran fracción de moléculas en la superficie de partículas. Las partículas coloidales llevan una carga eléctrica sobre su superficie, normalmente negativa, que contribuye a la estabilidad de la dispersión.

La agregación coloidal es el mecanismo predominante empleado en la retención de finos en la industria papelera e involucra la formación de flóculos compuestos solamente por finos, y flóculos que contienen fibras y finos. En esta última variante el mecanismo comprende la adsorción de finos sobre la superficie de las fibras. Tales finos quedan entonces inmobilizados e incorporados dentro de la trama fibrosa que va a la máquina formadora.

Mientras que los flóculos fibra-fibra constituyen un fenómeno indeseable que trata de evitarse a lo largo de todo el proceso de fabricación del papel, los papeleros tienden a promover la floculación entre finos y fibras. Se busca que tales finos se encuentren uniformemente distribuidos a través de toda la hoja. Esto puede lograrse únicamente si un gran porcentaje de los finos se unen directamente a las fibras antes de la formación de la hoja.

Si se producen grandes flóculos que contienen solo finos, entonces estos serán retenidos mecánicamente (filtración por la tela formadora). Esto solamente puede ocurrir después que se formó cierto porcentaje de la hoja, lo que ocasiona un efecto de doble cara, esto es, diferentes propiedades superficiales entre las dos caras debido a una concentración de finos y cargas en la capa superior de la hoja.

Por otra parte, un bajo nivel de retención en el primer paso (es decir una alta tasa de reciclado de finos con las aguas blancas recirculadas), da lugar a una distribución no uniforme en la sección transversal de la hoja, lo que también produce un marcado efecto de doble cara.

Otra razón por la que es deseable una distribución uniforme de finos es que los aditivos químicos tienden a concentrarse sobre ellos, y para lograr una buena distribución de tales aditivos químicos, es necesario entonces que los finos se encuentren bien distribuidos en toda la hoja.

Los mecanismos de agregación de coloides han sido objeto de muchas investigaciones. Estos trabajos han producido un número de modelos conceptuales sobre la base de los cuales los fabricantes de papel pueden desarrollar o adoptar sus estrategias de chequeo de problemas y de optimización.

2.1 DIFERENCIAS ENTRE COAGULACION Y FLOCULACION

- a) **COAGULACION:** Es un proceso de agregación de partículas coloidales por medio de sales o de polielectrolitos de bajo peso molecular y alta densidad de carga.
- b) **FLOCULACION:** Proceso de agregación de partículas coloidales a través de la acción de polímeros de alto peso molecular y baja densidad de cargas, que hacen de puente entre las partículas.

2.2 MECANISMOS DE COAGULACION

2.2.1 POR NEUTRALIZACION DE CARGAS

Este mecanismo es el más simple, y es tal que la adición de una sal o de un polielectrolito catiónico de muy bajo peso molecular y alta densidad de carga, reduce la doble capa eléctrica en forma suficiente como para que disminuya la repulsión entre las partículas y permita que las mismas se aproximen unas a otras originándose las fuerzas de atracción de Van der Waals (Fig. 2.1).

La efectividad de coagulación de un electrolito depende de la valencia del ión cuya carga es opuesta a la de las fibras o de los finos (partículas papeleras). Dado que prácticamente todas las partículas papeleras están cargadas aniónicamente, los cationes son los iones neutralizantes de cargas y cuando más alta es la valencia del catión, mayor es su eficiencia de agregación. El sulfato de aluminio es el agente más comúnmente utilizado ya que neutraliza efectivamente a las fibras cargadas negativamente a potencial zeta cero. Este sistema funciona a pH ácido.

Existe una tendencia hacia la mayor utilización de procesos neutros o alcalinos. Hay muchas ventajas en la fabricación del papel a mayor pH, en ausencia de aluminio: un producto final más estable, y una menor corrosión en los sistemas de fabricación de papel. El sistema alcalino utiliza auxiliares de retención polielectrolíticos.

Cuando en la neutralización de cargas se emplean polielectrolitos, el peso molecular debe ser bajo, pero suficientemente alto como para que la difusión molecular dentro de las fibras ocurra lentamente. Esto significa que los pesos moleculares deben ser mayores de 100.000 (entre 100.000 a 1.000.000), además es necesaria una elevada densidad de carga (mayor de 4 meq de carga/g).

Se prefieren las poliaminas y los polímeros de poliamidoamina epicloridrina. El almidón catiónico no es un buen material neutralizante de cargas, debido a su baja densidad de carga y alto peso molecular.

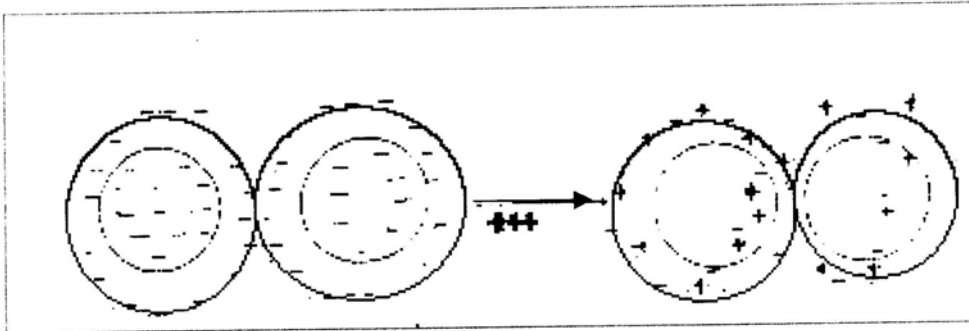


Figura 2.1: Representación esquemática del mecanismo de coagulación por neutralización.

2.2.2 COAGULACION TIPO *PATCHING*: Este mecanismo depende de la formación de sitios o "parches" catiónicos, más grandes que el grosor de la doble capa eléctrica de la superficie de la fibra. (Fig. 2.2)

Están formados por polielectrolitos catiónicos (polímeros catiónicos) con una alta densidad de carga y peso molecular bajo a medio, tales como poliaminas, polietileniminas modificadas y resinas poliamidoamina epicloridrina.

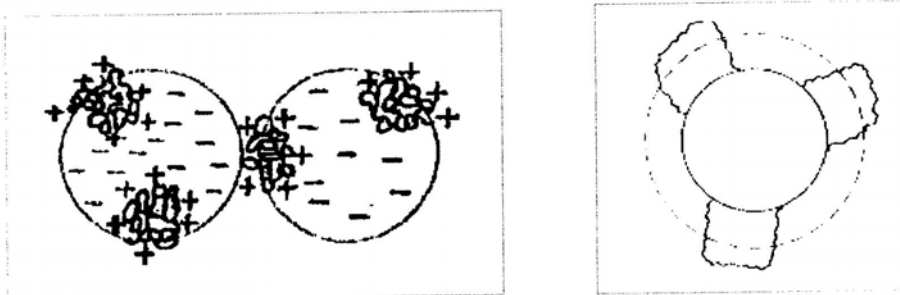


Figura 2.2: Representación esquemática del modelo de coagulación "Patch".

El polímero catiónico se adsorbe fuertemente sobre la superficie de la fibra cargada negativamente originándose una inversión de cargas en los sitios de adsorción. Se genera así una atracción electrostática entre los parches positivos y los sitios negativos de otras partículas papeleras, produciéndose la coagulación. La intensidad de tal atracción depende de la densidad de carga del polímero y de la cantidad de superficie cubierta. El grado de cobertura superficial para una máxima agregación es de 0,5 (50% del área superficial) para polímeros de bajos pesos moleculares. Dado que este tipo de agregación depende exclusivamente de fuerzas electrostáticas, se lo clasifica como un mecanismo de coagulación.

A los fines de que existan sitios con cargas diferentes sobre una misma superficie, es necesario que los "parches" sean más grandes que el espesor de la doble capa eléctrica. En sistemas de baja conductividad, donde el espesor de la doble capa puede ser bastante importante, puede ser difícil que el parche se extienda más allá de la doble capa, y en estos casos, la agregación sólo puede ocurrir por neutralización de cargas. Si se adiciona un electrolito para colapsar la doble capa, entonces sí se puede producir la coagulación tipo *patching*.

Frecuentemente se produce una máxima agregación en la región próxima al punto isoeléctrico. En la práctica, si el polímero tiene un bajo peso molecular y sobre la superficie se produce una igualación de la densidad de carga, el mecanismo se transforma en neutralización de cargas.

Una diferencia característica entre neutralización de cargas y *patching* es que, durante la neutralización de carga, la velocidad de coagulación aumenta con el incremento del contenido de electrolito; mientras que durante el *patching* decrece después que se alcanza el contenido óptimo de electrolito.

La resistencia del flóculo en el caso del *patching* es más alta que en el caso de neutralización de cargas, ya que cooperan las fuerzas de atracción de Van der Waals y las fuerzas de atracción electrostática.

Durante el *patching*, las moléculas son frecuentemente adsorbidas en una conformación plana y las fuerzas cohesivas en el flóculo son electrostáticas, lo que hace a la coagulación reversible después de la dispersión.

2.3 MECANISMO DE FLOCULACION

2.3.1 FLOCULACIÓN *BRIDGING* O PUENTEADA

Son mecanismos que comprenden polímeros de peso molecular alto (mayor de un millón) y densidad de carga baja o nula.

Se suelen emplear polielectrolitos de peso molecular elevado tales como almidón catiónico, goma guar catiónica, etc.

Cuando se utilizan estos tipos de polímeros para agregar finos y fibras, se produce un mecanismo en cuatro etapas:

- 1- Una molécula de polímero es atraída a la superficie de la partícula, choca con ella y se inicia la adsorción. (Fig. 2.3 a)
 - 2- El polímero se pega a la partícula de forma tal que una porción del mismo queda unida, y el resto de la cadena de la molécula se extiende en el agua circundante, formando rulos y colas.
 - 3- Una segunda partícula colisiona con estas cadenas extendidas del polímero. (Fig.2.3b).
 - 4- La segunda partícula adsorbe las partes de la molécula del polímero con las que se pone en contacto, formándose un puente entre las dos partículas con lo que se produce la floculación (Fig.2.3c).
-

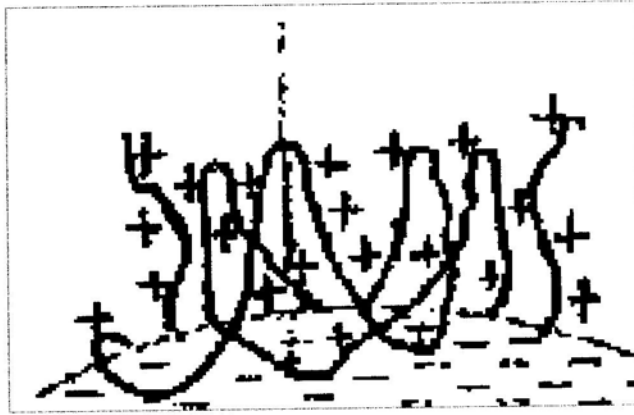


Figura 2.3 a: Adsorción Inicial

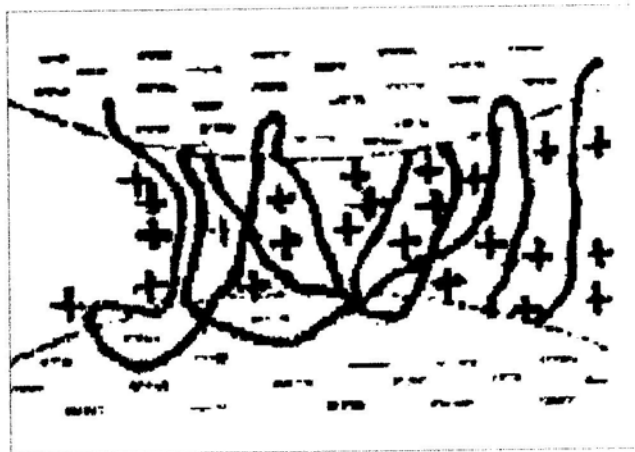


Figura 2.3b: Floculación Inicial

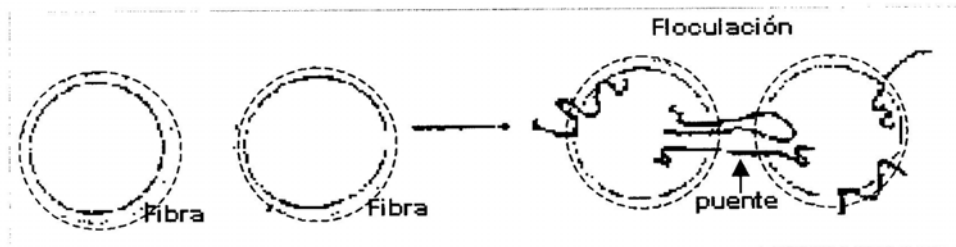


Figura 2.3 c: Mecanismo de Floculación *Bridging* o puenteada

2.3.1.1 FACTORES QUE AFECTAN A LA FLOCULACIÓN PUENTEADA

El peso molecular del polímero es una variable crítica en el mecanismo de la floculación. Otros factores, tales como su densidad de carga, la densidad de carga de la superficie de partícula y la concentración iónica del sistema son asimismo importantes. Tales factores influyen a su vez en el porcentaje de adsorción del polímero, en la fuerza de unión del polímero a la superficie de las partículas papeleras, en la velocidad de reconfiguración del polímero, en el espesor de la doble capa eléctrica de las partículas; en el potencial de extensión del polímero y en la conformación del polímero en solución.

A) PESO MOLECULAR

A mayor peso molecular del polímero, mayor es la longitud de la cadena y mayor es su habilidad para formar puentes entre partículas y originar los flóculos(2).

B) DENSIDAD DE CARGA DEL POLÍMERO

La densidad de carga del polímero afecta el proceso de floculación en la siguiente forma:

1) La velocidad de difusión de una molécula de polímero en la superficie de la partícula papelera, es afectada por el gradiente de carga electrostática que existe entre el polímero y la superficie de la partícula. Cuanto mayor es el gradiente, más rápida es la difusión. Los polímeros de mayor densidad de carga producen gradientes más elevados.

2) Una mayor densidad de carga del polímero, provee más puntos para que el polímero se enlace electrostáticamente a la superficie de las partículas paperas, produciéndose una atracción polímero - partícula, más fuerte.

3) La mayor densidad de carga del polímero produce una mayor repulsión electrostática entre grupos cargados sobre la cadena del polímero disuelto y hace que la molécula adopte una conformación más expandida que promueve la extensión de los rulos y colas hacia afuera de la superficie de la partícula.

Los tres efectos de densidad de carga del polímero enunciados anteriormente aumentan el proceso de floculación, mientras que el incremento de la velocidad de reconformación del polímero y las conformaciones planas adsorbidas, afectan negativamente a la floculación (Ver Figura 2.4).

Si un polímero es adsorbido en una conformación plana se obtienen rulos y colas de poca longitud. Por otra parte, si el polímero adsorbido es no iónico o está ligeramente cargado (pocas cargas), se obtienen rulos y colas de mayor longitud. Este efecto se incrementa con el aumento del peso molecular del polímero.

Partes de la cadena del polímero que se extiende, puede ser adsorbida sobre otra partícula diferente si ella es más larga que la distancia media entre las partículas, lo que a su vez depende del espesor de la capa difusa. Por lo tanto, para el *bridging* son usados los polímeros de cadena larga con una carga baja o nula, por ejemplo óxido de polietileno y poliacrilamida.

Para una longitud molecular dada, existe una densidad de carga óptima para obtener una máxima coagulación, la cual depende de la densidad de carga de la superficie del sistema (de la fibra y de los finos).

Si la densidad de carga se incrementa por encima de un cierto límite, la molécula será adsorbida en una conformación plana, lo cual es una desventaja para la formación del puente. La figura 2.4 muestra los efectos de la densidad de carga del polímero sobre la floculación *bridging*.

C) DENSIDAD DE CARGA DE LA SUPERFICIE DE LA FIBRA

Así como puede optimizarse la densidad de carga del polímero, también puede modificarse la densidad de carga de la superficie de la fibra. De ese modo el polímero puede ser usado de forma óptima. Por ejemplo, una modificación de la carga superficial tiene lugar con la ayuda de la adición de una sal de aluminio. Una alta densidad de carga negativa de fibras, cargas y finos, conduce a la adsorción de una conformación plana de la molécula del polímero. Para que la adsorción tenga lugar, la fibra debe tener una cierta densidad de carga negativa .

En la práctica se determinó que para obtener una máxima agregación, se deben adicionar cantidades más bajas que el dosaje óptimo del polímero. La figura 2.5 muestra los efectos de la densidad de carga de la partícula sobre la floculación *bridging*.

D) CARGA SUPERFICIAL DE LOS FINOS

Se sabe que a mayores cargas superficiales negativas de los finos, mayor es la velocidad de adsorción, y se originan uniones más fuertes de las cadenas poliméricas a la superficie de los finos.

Por el contrario, las mayores cargas superficiales de las partículas papeleras aumentan la velocidad de reconformación del polímero, haciendo que la molécula del mismo adopte una conformación más plana (menos extendida) sobre la superficie de la partícula (Figura 2.5).

E) CONCENTRACIÓN IÓNICA

La concentración de sales simples, tiene varios efectos sobre la floculación, que son los siguientes:

- 1) El incremento de cationes bivalentes y trivalentes reduce el espesor de la doble capa eléctrica, permitiendo que las partículas se aproximen más estrechamente unas a otras. Esto a su vez, disminuye la distancia del puente extendido por el polímero induciendo la floculación.
- 2) Siempre que los cationes bivalentes y trivalentes produzcan reacciones de cambio de iones con los grupos carboxilos de la superficie de fibras y finos, la atracción entre las partículas y los polielectrolitos catiónicos disminuye, con impacto adverso en la adsorción y la fijación de los polímeros a la superficie de las fibras y finos.

Con excepción del peso molecular, el cual siempre tiene un impacto positivo sobre la formación de puentes, los otros factores pueden tener impacto positivo o negativo.

De allí que sea necesario determinar los pesos moleculares, densidades de carga y niveles de dosaje requeridos para una mejor performance de agregación de un sistema particular de un polímero para un dado suministro, y para ajustarse a elaboración las condiciones de elaboración de papel.

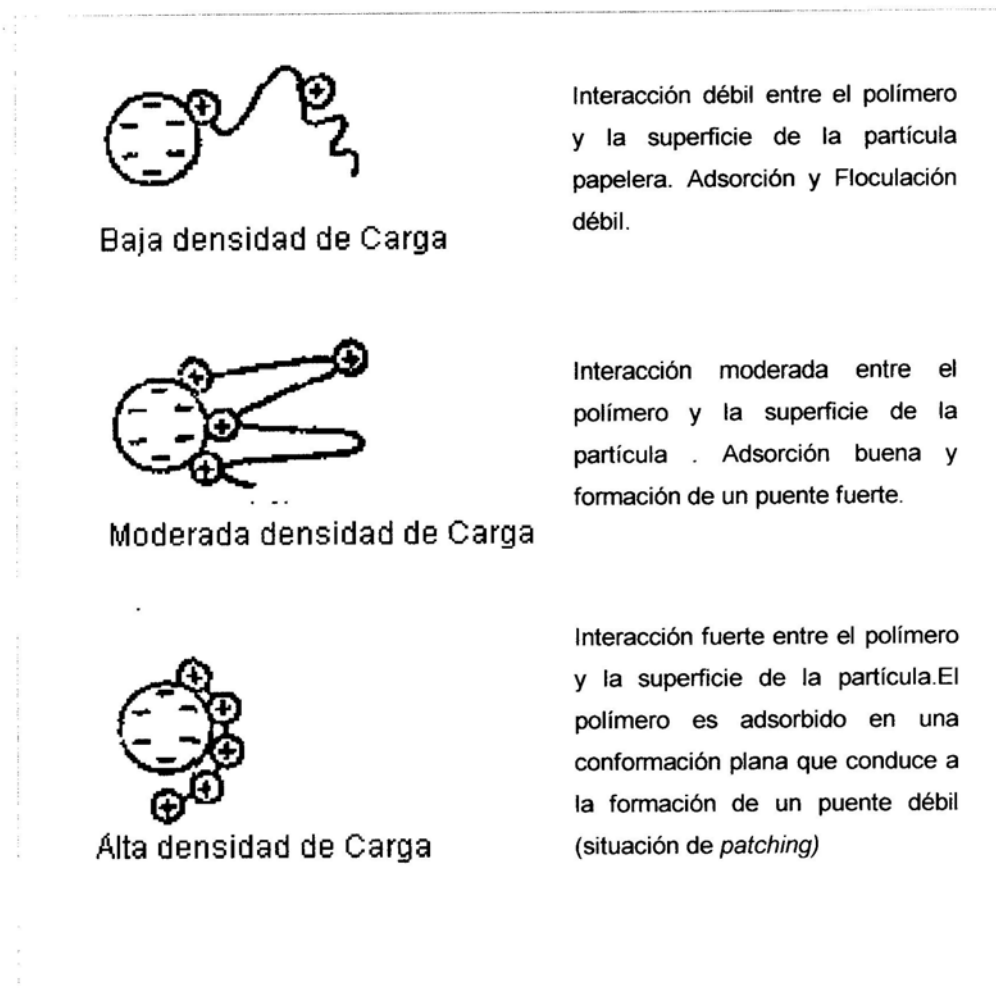


Figura 2.4: Efectos de la densidad de carga del polímero sobre la floculación *bridging*

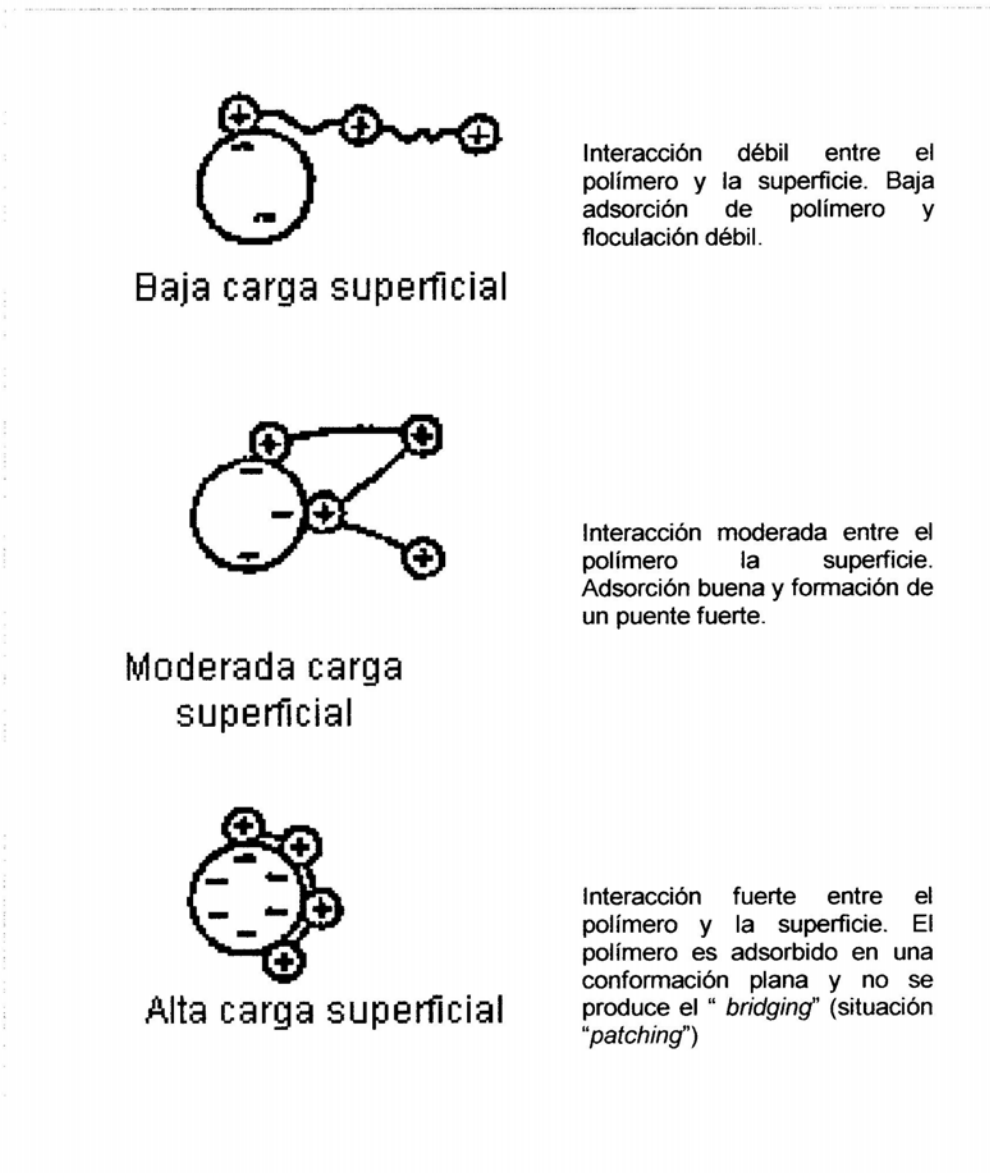


Figura 2.5. Efecto de la densidad de carga de la partícula sobre la floculación *bridging*.

2.3.2 FLOCULACION BRIDGING POR SENSITIZACION

Esta categoría incluye polímeros que son no iónicos (óxido de polietileno y poliacrilamida) o polielectrolitos con la misma carga que la dispersión.

Para la formación del puente entre dos partículas, la longitud de la molécula del polímero debe exceder el espesor de la doble capa eléctrica, o bien ésta debe ser comprimida de forma tal que los rulos y colas puedan hacer de puente entre las dos partículas. Esto se puede lograr por adición de un electrolito, y en este caso se dice que el electrolito sensitiza la floculación. Durante la floculación, por ejemplo de finos aniónicos con polímeros catiónicos, el potencial de superficie se reduce ya que el polímero catiónico es adsorbido sobre la superficie celulósica. Para sensitizar el sistema es usual apelar a la reducción del espesor de la doble capa. En este caso la adición de un electrolito rara vez es necesario.

Sin embargo, si el polímero tiene la misma carga que la superficie, o es no iónico, casi siempre es necesario reducir el potencial de superficie o comprimir la doble capa eléctrica, por ejemplo por adición de un electrolito.

2.3.3 FLOCULACIÓN TIPO RED

Los sistemas de floculación mediante puentes que se han descrito anteriormente, se refieren a interacciones polímero - partículas para iniciar el proceso. Los sistemas de floculación tipo red comprenden reacciones entre dos o más polímeros en solución en un primer paso (para iniciar el proceso).

Tales reacciones originan una especie de red que atrapa las partículas mecánicamente o interacciona específicamente con sitios sobre la superficie de las partículas.

2.4 IMPORTANCIA DE LA DOBLE CAPA ELECTRICA Y DEL POTENCIAL ZETA

El término potencial Zeta se aplica a las cargas eléctricas que existen en las dispersiones de naturaleza coloidal. Una partícula coloidal (por ejemplo finos, fibras, o carga mineral), suspendida en una pulpa, tiene en su superficie iones que tienen una carga eléctrica negativa (ψ_0), debido a grupos carboxílicos de las hemicelulosas, a grupos sulfónicos provenientes de reactivos del proceso de pulpado, etc. (1) (2).

La partícula sólida cargada negativamente, está rodeada por una capa densa de iones positivos y negativos, y tiene su propia carga eléctrica (ψ_s). El medio líquido de dispersión también tiene su propia carga eléctrica, y rodea a la capa anterior.

Las partículas cargadas negativamente se rodean de una película de iones positivos que tienden a disminuir la carga negativa. Algunos de estos iones se fijan sobre la partícula, otros son móviles. El potencial zeta ξ es el potencial eléctrico en la línea de división de la capa fija y la solución, dentro del cual los contraiones ligados a la partícula se mueven con ésta, y fuera del cual los contraiones están en libertad de moverse independientemente de las partículas. La DOBLE CAPA ELECTRICA (Fig 2.6) es la capa densa de iones, mientras que la solución o medio líquido circundante forma una capa difusa de iones.

El potencial zeta se define también como el potencial en un plano de desplazamiento (plano Shear) dentro del cual los contraiones ligados a la partícula se mueven con ésta, y fuera del cual los contraiones están en libertad de moverse independientemente de las partículas. La noción de tal plano implica un movimiento relativo en el interior de la doble capa eléctrica.

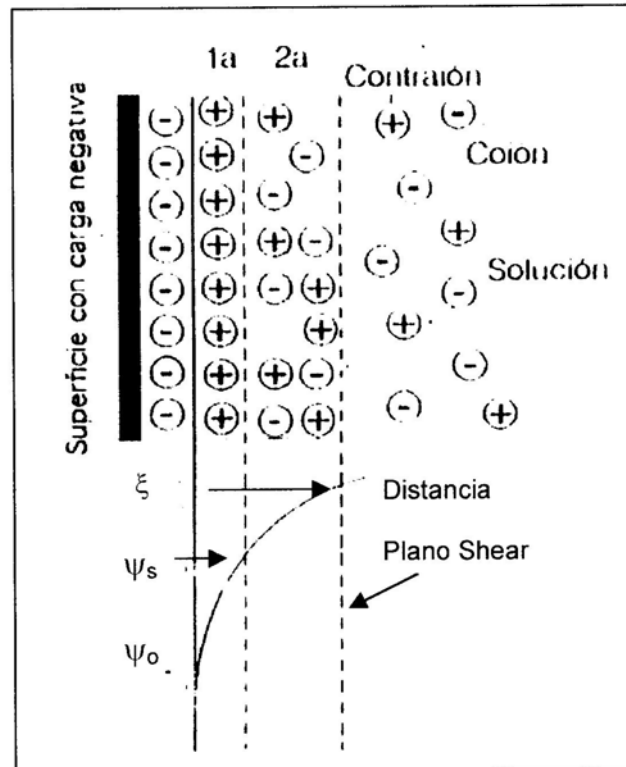


Figura 2.6: Esquema del potencial zeta: 1a, es la primer capa (Stern) y 2a, es la segunda capa (Gouy Chapman) ambas forman la doble capa eléctrica. Esta es la llamada capa fija porque se mueve junto con la partícula, el medio líquido de dispersión forma una capa difusa de iones .

El signo y el valor del potencial zeta condicionan la repulsión o la aproximación de las fibras, finos y aditivos en la suspensión acuosa.

El potencial Zeta de la suspensión de partículas papeleras posee un valor negativo antes de la adición de una solución de compuestos catiónicos

tales como ses de aluminio, polielectrolitos catiónicos, etc.. A medida que se agrega la solución de iones positivos, las cargas negativas de la superficie de la partícula sólida, atraen a los iones positivos y repelen a las cargas negativas de la doble capa y el potencial Zeta va tomando valores menos negativos. Cuando el potencial Zeta es igual a cero, se llega al punto isoeléctrico de la suspensión, en el cual la concentración de iones positivos es igual a la concentración de iones negativos, (es eléctricamente neutra). En estas condiciones, no hay repulsión entre las partículas papeleras. Los átomos de las moléculas se ponen en contacto íntimo, originándose fuerzas de atracción de Van der Waals y fuerzas del tipo enlace de hidrógeno entre los grupos polares.

Todas éstas fuerzas de atracción producen una agregación máxima en el punto isoeléctrico.

Este método se utiliza para la retención de coloides en el sistema de fabricación del papel.

La doble capa eléctrica puede ser dividida en tres partes:

1. Una capa superficial cuya carga es ψ_0 (de carácter electronegativo).
2. Una capa adyacente a la superficie que es llamada la capa Stern (con carga ψ_s), cuyos iones (positivos) se fijan sobre las fibras.
3. Una capa difusa, frecuentemente llamada capa de Gouy (con carga ψ_d), cuyos iones son móviles.

Ya que se debe neutralizar la carga en el sistema, se desarrolla un balance de cargas entre las cargas sobre la superficie y los otros iones en la solución.

Se desarrolla un equilibrio entre la atracción de los contraiones hacia la superficie y la difusión hacia afuera de la superficie.

El resultado es una diferencia de potencial entre la superficie de la partícula y el líquido adyacente. La característica de esta diferencia de potencial ha sido calculada teóricamente por Helmholtz (3), Gouy(4), Chapman (5) y Stern (6), cuyos nombres se utilizan para designar las diferentes capas hipotéticas que rodean la partícula.

Es difícil dibujar los límites entre las capas. La atracción en la capa Stern, proviene de fuerzas intermoleculares que actúan solamente a corta distancia. La capa Stern tiene por lo tanto un espesor de solamente unas pocas moléculas.

Los iones en la capa Stern están influenciadas por fuerzas tanto electrostáticas como químicas.

2.5 TEORIA DE DLVO

Es una teoría que combina las fuerzas atractivas de Van der Waals y las fuerzas repulsivas que se originan entre cargas iguales y describe la energía potencial que existe entre las partículas como una función de la distancia entre ellas.

$$V_{\text{total}} = V_{\text{rep}} + V_{\text{atr}}$$

V_{total} = Energía potencial total

V_{rep} = Energía de repulsión electrostática.

V_{atr} = Energía de atracción de Van der Waals.

La Fig. 2.7 muestra esquemáticamente el comportamiento de dos moléculas que se aproximan en función de la distancia entre las mismas.

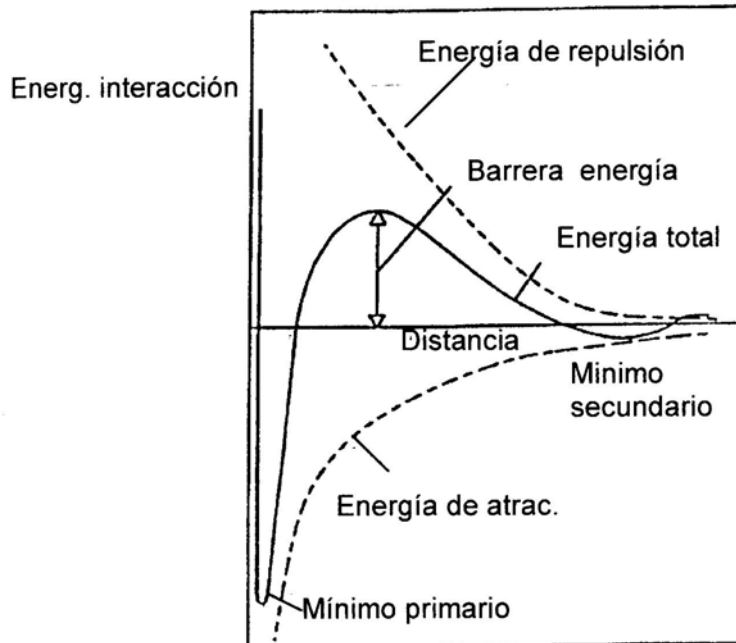


Fig.2.7: Interacción entre dos partículas coloidales de acuerdo a la teoría de DLVO.

La energía de repulsión electrostática V_{rep} está representada por la curva superior de línea de trazos. La energía de atracción de Van der Waals, V_{atr} , es la curva inferior de línea de trazos, y la energía potencial total, V_{total} , es la curva de línea continua.

El mínimo de la curva de energía potencial total es un indicador de la estabilidad del agregado partícula - partícula. Cuando el mínimo es más pronunciado, mayor es la estabilidad del mismo.

La inestabilidad de los sistemas dispersos o, es decir su tendencia a formar agregados, depende del signo de las cargas y la magnitud de la interacción, el cual a su vez es dependiente de la suma de la energía repulsiva entre cargas de igual signo y la energía de atracción de Van der Waals - London

(V_{atr}).

ε

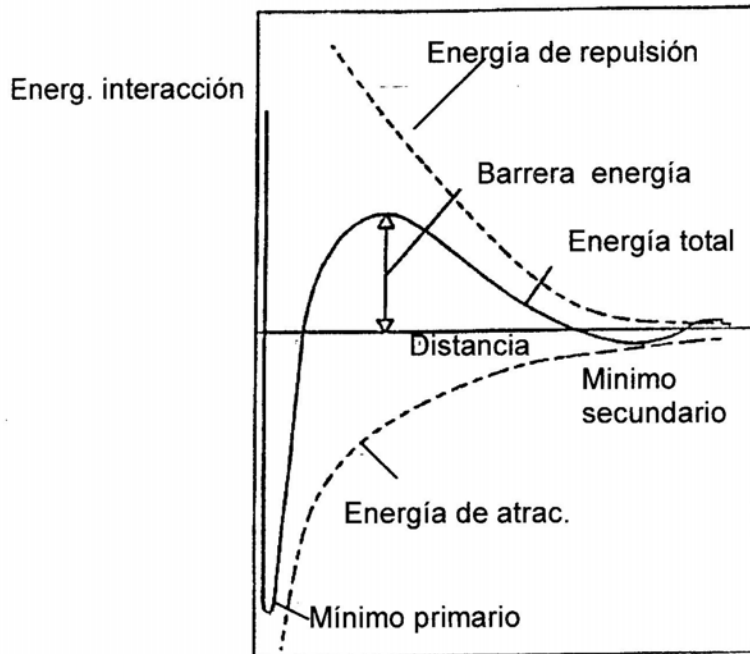


Fig.2.7: Interacción entre dos partículas coloidales de acuerdo a la teoría de DLVO.

La energía de repulsión electrostática V_{rep} está representada por la curva superior de línea de trazos. La energía de atracción de Van der Waals, V_{atr} , es la curva inferior de línea de trazos, y la energía potencial total, V_{total} , es la curva de línea continua.

El mínimo de la curva de energía potencial total es un indicador de la estabilidad del agregado partícula - partícula. Cuando el mínimo es más pronunciado, mayor es la estabilidad del mismo.

La inestabilidad de los sistemas dispersos o, es decir su tendencia a formar agregados, depende del signo de las cargas y la magnitud de la interacción, el cual a su vez es dependiente de la suma de la energía repulsiva entre cargas de igual signo y la energía de atracción de Van der Waals - London (V_{atr}).

Las fuerzas de Van der Waals son las fuerzas atractivas existentes entre moléculas no cargadas (neutras). En estas moléculas, como los electrones están en continuo movimiento, ocurre que en un lugar y en un momento dado, el centro de densidad de los mismos, no coincide con el centro de densidad de los núcleos cargados positivamente, y se origina un dipolo eléctrico (un extremo positivo y otro negativo), y este dipolo origina un dipolo inducido de vida corta en moléculas vecinas, con las cuales están en contacto íntimo. El efecto neto es una atracción entre las moléculas, llamada fuerza de atracción de Van der Waals.

Cuando se forma un dipolo de este tipo, la molécula está polarizada. La facilidad de polarizarse o polarizabilidad de una molécula aumenta con el número de electrones en la misma y con la distancia de éstos al núcleo.

Como las moléculas vuelven continuamente al estado no polarizado, se dice que el dipolo formado es transitorio o de vida corta. Las fuerzas de Van der Waals, debidas a polarizaciones transitorias, son normalmente denominadas fuerzas de London(7).

La atracción causada por estas fuerzas de Van der Waals – London, varía con la séptima potencia de la distancia, por consiguiente, operan solamente a distancias muy cortas. Cuando las moléculas están suficientemente próximas, comienzan a ser efectivas las fuerzas atractivas que resultan de la polarización de las moléculas, y disminuye la energía potencial. A esa energía se le llama energía de atracción. A ésta atracción se opone la repulsión de las capas electrónicas. A medida que se acercan las partículas, la energía de repulsión es mayor que la energía de atracción y la energía total pasa por un máximo (barrera de energía). Cuando las partículas están entre sí a una distancia más próxima que la correspondiente al máximo de energía total, ellas se atraen fuertemente.

El mínimo en la curva de energía total (mínimo primario) ubicado a la izquierda de la barrera de energía, corresponde a la distancia internuclear de máxima aproximación, que es igual a dos veces el radio de Van der Waals

atómicos de los átomos individuales. Estos radios son mayores que los radios (que se calculan a partir de las distancias interatómicas en las moléculas, porque las fuerzas atractivas entre átomos unidos son mayores que las mismas entre moléculas). A menores distancias, la repulsión entre las nubes electrónicas de las moléculas se torna significativa (repulsión de Born).

De acuerdo a la teoría de DLVO, la desestabilización de un coloide, depende del hecho que dos partículas que colisionan deben tener una energía que exceda a la barrera de energía, para que ellas sean atraídas entre sí durante la colisión.

A una distancia relativamente grande entre las partículas la energía de interacción total muestra un mínimo secundario que resulta de un balance entre las fuerzas de atracción y de repulsión. De este modo las partículas pueden mantenerse a una cierta distancia, bastante grande uno de otros, y entonces forman precipitados semejante a flóculos, que pueden fácilmente ser redispersados. El término "coagulación" es frecuentemente usado cuando las partículas forman agregados en el mínimo primario, y "floculación", cuando ellas forman agregados en el mínimo secundario.

De acuerdo a la teoría de DLVO, la estabilidad coloidal es una estabilidad cinética, que depende del hecho que un número insignificante de partículas, tienen una energía cinética alta, y superan la máxima repulsión. Si el máximo es reducido, tal que $V_{total} = 0$, cada colisión entre las partículas, llevarán a la coagulación. Esto puede ser alcanzado a través de un incremento en la energía de atracción o a través de un decrecimiento de la energía de repulsión.

2.6 COMPOSICION DE LOS EMPASTES PAPELEROS

Los empastes papeleros están compuestos por fibras, finos y aditivos en suspensión acuosa. En la Tabla 2.1 se da la clasificación general de los aditivos no fibrosos de la parte húmeda.

Tabla 2.1: Clasificación general de los aditivos no fibrosos de la parte húmeda(1).

ADITIVO	APLICACIÓN
Ácidos y bases.	Control de pH.
Alúmina.	Controla pH, fija aditivos sobre las fibras, mejora la retención.
Agentes de encolado (por ejemplo: resina).	Control de penetración de líquidos.
Agentes de resistencia en seco (por ejemplo: almidones, gomas, poliaminas, acrilamida).	Mejora la resistencia a la explosión y a la tracción, comunica rigidez y resistencia al arrancado.
Resinas de resistencia en húmedo.	Comunica resistencia en húmedo a calidades tales como toallas y papeles de embalaje.
Cargas (por ejemplo: caolín, CO ₃ Ca talco, TiO ₂).	Mejora propiedades ópticas y de impresión.
Materias colorantes (colorantes y pigmentos).	Imparten el color deseado.
Auxiliares de retención	Mejoran la retención de finos y cargas.
Defloculantes de fibras.	Mejora la formación de la hoja.
Auxiliares de drenaje	Incrementa la eliminación de agua en la tela.
Blanqueantes ópticos.	Mejora la blancura aparente.
Biocidas.	Controla el crecimiento de microorganismos.
Aditivos especiales.	Inhibidores de corrosión, productos de antiempañamiento, retardadores de llama, etc.
Aditivos para el control de pitch	Previene la deposición y acumulación de pitch.

Los aditivos son productos químicos que se utilizan para impartir o acrecentar alguna propiedad específica de la hoja o para cumplir otros objetivos necesarios.

Normalmente se utilizan aditivos tales como alúmina, aditivos de encolado, cargas minerales, almidones y colorantes. químicos de control, tales como ayudantes de retención, antiespumantes, aditivos para control de pitch, blanqueadores ópticos, etc.

No todos los aditivos de la fabricación de papel se adicionan en masa, la solución de encolado se aplica cada vez más al papel seco en la etapa posterior del proceso (en la prensa encoladora).

2.6.1 CARGAS

Las cargas son partículas minerales insolubles de origen natural o artificial, generalmente blancas y finamente divididas, incorporadas a la pasta de papel o cartón para la obtención de una mejor calidad y/o bajo costo. Las cargas son sobre todo importantes en los papeles de impresión y escritura.

Estas partículas sirven para rellenar los espacios y grietas entre las fibras, produciendo así una hoja más densa, blanca, lisa y opaca. Mejoran la imprimabilidad; producen sustitución de fibras (menos fibras); en algunos casos, el papel se abarata porque la mayoría de las cargas son menos costosas que las fibras.

La cantidad de carga está limitada por la reducción de la resistencia y el volumen específico de la hoja, y la menor calidad del encolado.

Las cargas más utilizadas son: caolín, carbonato de calcio, talco (silicatos de magnesio), dióxido de titanio, sulfato cálcico, sílice de diatomeas, blanco satino y cargas sintéticas (silicatos y polímeros orgánicos). Poseen carga superficial neta negativa, por lo que necesita un agente de retención.

Es importante que sean poco solubles y en general son inertes en el proceso de fabricación excepto el CO_3Ca , el cual se utiliza solamente en

sistemas neutros o alcalinos, debido a su solubilidad a bajos niveles de pH. Está disponible a niveles de blancura más altos que el caolín y proporciona una mayor opacidad. Es especialmente útil para papeles “permanentes”, porque neutraliza los ácidos que se forman durante el envejecimiento y que causan deterioro.

2.6.2 AUXILIARES DE RETENCION

Los auxiliares de retención (2) son aditivos químicos empleados en promover la interacción coloidal de finos y cargas.

Los tipos de auxiliares de retención se pueden dividir en tres categorías:

1. Sales inorgánicas (alúmina, CaCl_2 , cloruro de polialuminio, aluminato de sodio, etc.
2. Polímeros naturales.
3. Polímeros sintéticos.

a) Sales Inorgánicas

Las especies catiónicas de polialuminatos poseen la mejor capacidad de carga, así como la mejor performance de retención.

La sílice y arcilla bentonita son pigmentos inorgánicos. Se utilizan como componentes en “sistemas de retención de micropartículas”. Estos sistemas utilizan partículas inorgánicas muy pequeñas en combinación con polímeros, para aumentar el drenaje, formación y retención.

b) Polímeros Orgánicos Naturales

El almidón catiónico es el auxiliar de retención más importante. La goma guar catiónica también se usa con este propósito, pero en menor extensión. El almidón es muy usado en la fabricación del papel como un aditivo de resistencia un seco, como un adhesivo en formulaciones de encolado y como principal componente de soluciones de encolado superficial. Ver Item 2.7.5 Sistemas auxiliares de retención con polímeros naturales.

c) Polímeros Orgánicos Sintéticos

Gracias al amplio rango de posibilidades logradas por la moderna síntesis de polímeros, una gran gama de polímeros sintéticos solubles en agua están a disposición de los papeleros de hoy en día.

En la tabla 2.2 figuran las características más importantes usadas para diferenciar los materiales disponibles. El peso molecular de los polímeros es una característica muy importante. Dado que las técnicas de síntesis de polímeros realizan una distribución del peso molecular en el producto final, normalmente se hace referencia a un peso molecular promedio de un material en particular. Dada la naturaleza de secreto industrial en este negocio, los fabricantes o proveedores de polímeros no revelan información cuantitativa sobre los pesos moleculares de sus productos, sino que se consideran en términos cualitativos como "bajo"; "medio" o "alto". En la tabla 2.2 figura la lista de valores promedios cuantitativos de los pesos moleculares.

Existen productos no iónicos, catiónicos, aniónicos y anfóteros que tienen una densidad de carga variable.

En la aplicación práctica de la industria del papel, se usan con

frecuencia floculantes de alto peso molecular y baja densidad de carga para la retención de partículas finas.

Bajo condiciones de alta tensión y turbulencia, se usan polímeros de bajo peso molecular y alta densidad de carga (catiónica), por su capacidad modificante de cargas.

Los polímeros se expenden en tres formas diferentes. En general, aquellos materiales de alto peso molecular vienen como emulsiones agua en aceite que contienen aproximadamente 30% de sólidos. Los productos de peso molecular bajo y medio son usualmente remitidos como soluciones acuosas. Los polímeros sintéticos, se expenden como polvos secos o granulados.

Tabla2.2: Característica de los polímeros sintéticos

<ul style="list-style-type: none"> • Estructura base Poliacrilamidas. Poliaminas. Polietilenimina Poliamidoaminas Óxido de polietileno.
<ul style="list-style-type: none"> • Peso molecular Promedio Bajo: 1.000-100.000 Medio: 100.000-1.000.000 Alto: 1-5 millones. Muy Alto: >5.000.000
<ul style="list-style-type: none"> • Tipo de Carga No iónico Catiónico Aniónico Anfotérico
<ul style="list-style-type: none"> • Densidad de carga Baja: 1-10% Media: 10-40% Alta: 40-80% Muy alta: 80-100%
<ul style="list-style-type: none"> • Modo de entrega: Emulsiones Soluciones acuosas. Polvo seco o gránulos.

frecuencia floculantes de alto peso molecular y baja densidad de carga para la retención de partículas finas.

Bajo condiciones de alta tensión y turbulencia, se usan polímeros de bajo peso molecular y alta densidad de carga (catiónica), por su capacidad modificante de cargas.

Los polímeros se expenden en tres formas diferentes. En general, aquellos materiales de alto peso molecular vienen como emulsiones agua en aceite que contienen aproximadamente 30% de sólidos. Los productos de peso molecular bajo y medio son usualmente remitidos como soluciones acuosas. Los polímeros sintéticos, se expenden como polvos secos o granulados.

Tabla2.2: Característica de los polímeros sintéticos

<ul style="list-style-type: none">• Estructura base Poliacrilamidas. Poliaminas. Polietilenimina Poliamidoaminas Óxido de polietileno.
<ul style="list-style-type: none">• Peso molecular Promedio Bajo: 1.000-100.000 Medio: 100.000-1.000.000 Alto: 1-5 millones. Muy Alto: >5.000.000
<ul style="list-style-type: none">• Tipo de Carga No iónico Catiónico Aniónico Anfotérico
<ul style="list-style-type: none">• Densidad de carga Baja: 1-10% Media: 10-40% Alta: 40-80% Muy alta: 80-100%
<ul style="list-style-type: none">• Modo de entrega: Emulsiones Soluciones acuosas. Polvo seco o gránulos.

2.7 DISTINTOS SISTEMAS DE AUXILIARES RETENCION EMPLEADOS EN LA INDUSTRIA PAPELERA

Para mejorar la retención de diferentes aditivos y finos, normalmente se emplean auxiliares de retención.

Ejemplos comunes constituyen los polímeros catiónicos simples, polímeros aniónicos acoplados a iones aluminio, sistemas de dos polímeros, sistemas microparticulados , sistemas de red *network* y sistemas de polímeros naturales.

2.7.1 SISTEMAS DE POLÍMEROS CATIÓNICOS SIMPLES

Los polímeros catiónicos simples representan uno de los sistemas de retención más comunes de la industria del papel. Con frecuencia se emplean poliacrilamidas de altos pesos moleculares y de baja densidad de carga positiva.

2.7.2 SISTEMAS DE DOS COMPONENTES: POLÍMERO ANIÓNICO MÁS ALUMINIO

Es posible obtener efectos sinérgicos mediante la combinación de varios agentes de retención que interactúan electrostáticamente uno con otro, sobre fibras y superficie de partículas finas. Un sistema de este tipo combina polímero aniónico con aluminio. El aluminio se agrega primero y se adsorbe sobre las fibras y superficies de los finos, impartiendo un carácter positivo a tales sitios. Luego, se agrega poliacrilamida aniónica de alto peso molecular. El polímero, cargado negativamente es atraído hacia los sitios con aluminio de fibras y finos e interactúa, formando fuertes uniones con las fibras y partícula de finos.

Los rulos y colas del polímero aniónico se extienden hacia fuera de la superficie de la partícula y se unen a otras partículas, formando puentes.

Es importante que el aluminio catiónico tenga tiempo suficiente para ser adsorbido sobre las fibras y superficies de finos y que la concentración de aluminio residual disuelto sea baja. Si tal concentración no es baja, entonces puede reaccionar con el polímero aniónico que está en solución y neutralizarlo, haciéndole perder su capacidad para formar puentes.

2.7.3 SISTEMAS POLIMÉRICOS DOBLES: POLÍMERO CATIÓNICO MÁS POLÍMERO ANIÓNICO

Otro sistema de multicomponentes comprende dos polielectrolitos: uno de bajo peso molecular, catiónico y de alta densidad de carga, (y de ser posible, ramificado) y otro de alto peso molecular, aniónico y de baja densidad de carga. Los dos polímeros interactúan entre sí en forma electrostática sobre la superficie de las fibras.

En la práctica, la adición secuenciada de dos polielectrolitos opuestamente cargados, produce una floculación fuerte. La secuencia de polímero catiónico seguido por el polímero aniónico ha sido encontrada como la de mayor utilidad. El mecanismo para que se produzca la floculación comprende la formación de parches catiónicos sobre la partícula, que proporcionan una especie de puntos de anclaje para el puente con el polielectrolito aniónico.

El polímero aniónico de alto peso molecular se une al sitio catiónico aportado por el parche, pero el resto de su cadena es repelida por los alrededores negativos que circundan el parche positivo. Esto fuerza al polímero aniónico a extenderse dentro del medio circundante, facilitando su adsorción sobre otro sitio o parche catiónico formando un puente que sostiene las dos superficies juntas.

Un ejemplo del mecanismo es adicionar primero un polielectrolito

altamente catiónico de cadena relativamente corta por ej. PEI hasta alcanzar la agregación de acuerdo al modelo *patching*. Se produce una coagulación primaria, que es mantenida por fuerzas relativamente débiles. Luego se adiciona un polímero aniónico de alta masa molecular (casi siempre PAM aniónica), los grupos cargados negativamente consiguen una buena retención sobre los sitios catiónicos y son formados enlaces más fuertes.

Ya que el sistema rara vez es recargado por el polielectrolito catiónico, estos sistemas deben normalmente ser sensitizados por la adición de una cantidad pequeña de electrolito para alcanzar una floculación fuerte (floculación por sensitización y *patching*).

Es importante que el tiempo entre las adiciones sea corto. Un incremento en el tiempo de contacto entre el polielectrolito catiónico de baja masa molecular y la fibra, conduce a la penetración dentro de la pared celular de la fibra celulósica y a una disminución en el número de sitios catiónicos disponibles. El intercambio de iones con el material fibroso también se incrementa con el incremento del tiempo de contacto, y las cargas catiónicas libres son neutralizadas por las cargas sobre la fibra.

El componente catiónico debe tener un alto grado de ramificación y una densidad de carga alta, debido a que los polímeros ramificados intercambian menos iones con el material fibroso, y de este modo una gran parte de las cargas catiónicas están disponibles para la adsorción del polímero aniónico.

La Fig. 2.8 muestra la combinación de polímeros con diferentes cargas. Los flóculos primarios son formados con la ayuda de parches, luego los flóculos primarios son unidos por medio de puentes.

Si una gran parte del polielectrolito catiónico está aún en solución cuando se adiciona el componente aniónico, tiene lugar un entrecruzamiento, y se forma una red tridimensional, en el cual el material dispersado puede ser ocluido. Ya que el entrecruzamiento tiene lugar en la

fase líquida, el mecanismo se transforma en uno con carácter de red.

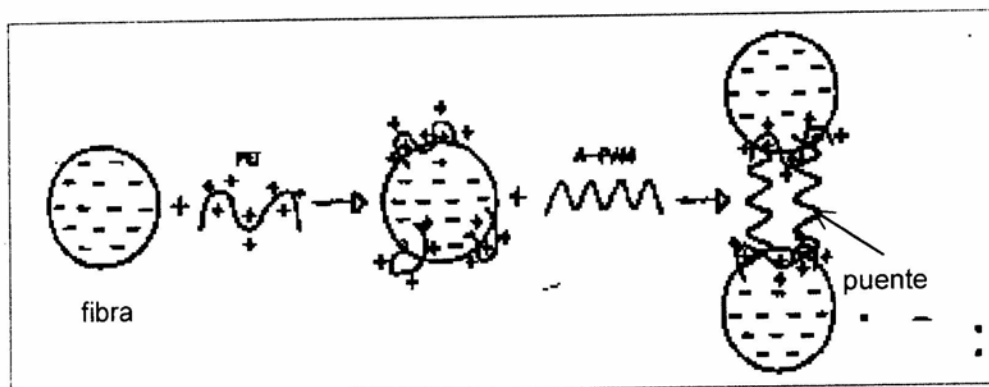


Figura 2.8: Modelo para el sistema de auxiliar de retención de polímeros dobles.

2.7.4 SISTEMAS FLOCULANTES DE RED O *NETWORK*

Los diversos sistemas de retención descritos anteriormente no operan bien en pastas mecánicas con aditivos o en presencia de altas concentraciones de sustancias cargadas negativamente (por ejemplo lignosulfonatos, hemicelulosas). Un tipo de sistema que se utiliza con tales suministros es el sistema formador de red *Network*.

En este sistema el floculante interacciona formando una especie de red que captura las partículas de finos por un proceso de oclusión. Dos ejemplos son el óxido de polietileno (PEO), resina fenólica y poliacrilamida aniónica / arcilla montmorillonita alcalina activada.

2.7.5 SISTEMAS CON POLÍMEROS NATURALES

Entre los materiales que han sido utilizados por la industria en un momento dado se incluyen las gomas naturales (galactomananos anfotéricos y catiónicos), almidón natural y derivados catiónicos. En los últimos tiempos los almidones catiónicos se han vuelto los más populares(8).

2.7.5.1 ALMIDÓN

Son polímeros de D-glucosa derivados de varias plantas, principalmente tapioca, patata, trigo y maíz. Está constituido por dos fracciones: amilosa (con enlaces 1,4 - α -D- glucosídicos de estructura lineal y amilopectina con una estructura ramificada (las ramificaciones ocurren a través de enlaces 1,6- α -D- glucosídicos).

Las Figuras 2.9a y 2.9b muestran la estructura de la amilosa y las Figuras 2.9c y 2.9d la estructura de la amilopectina del almidón.

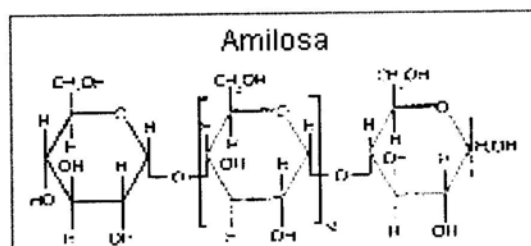


Figura 2.9 a: Estructura de la amilosa

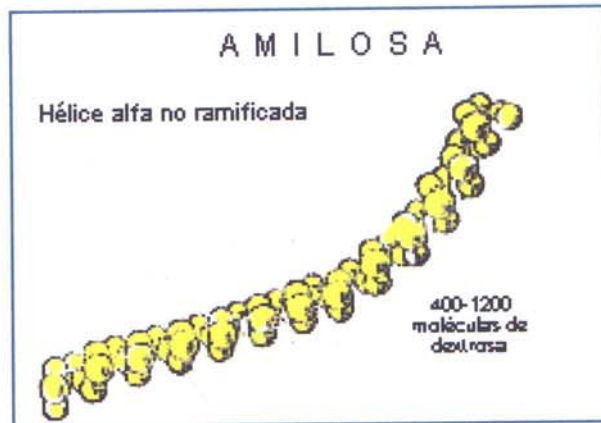


Figura 2.9 b: Modelo para la amilosa

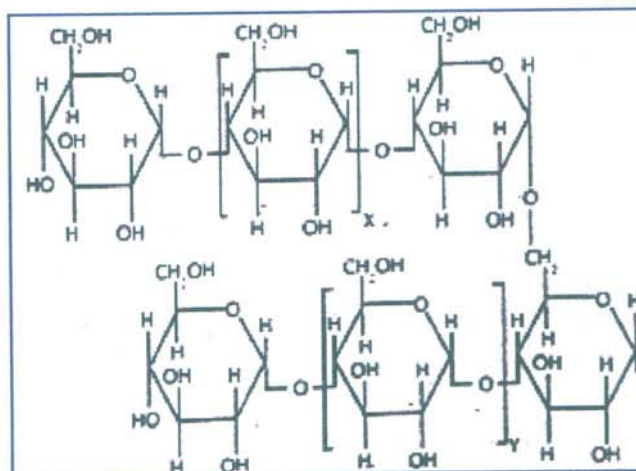


Figura 2.9 c: Estructura de la amilopectina

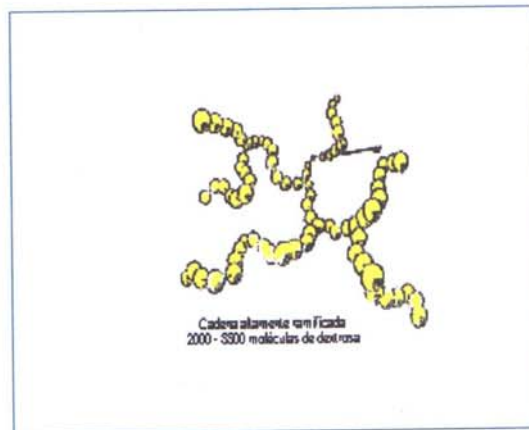


Figura 2.9 d: Modelo para la amilopectina

En contraste con la celulosa que toma una forma lineal semejante a cinta (Fig. 2.10), las moléculas de almidón adoptan otra forma, menos regular. La fracción de amilosa es helicoidal Fig.2.9b, y la fracción de amilopectina tiene una estructura en forma de "espinas de arenque" Fig.2.9d.

Los almidones usados como aditivos en el extremo húmedo contienen alto porcentaje de amilopectina.

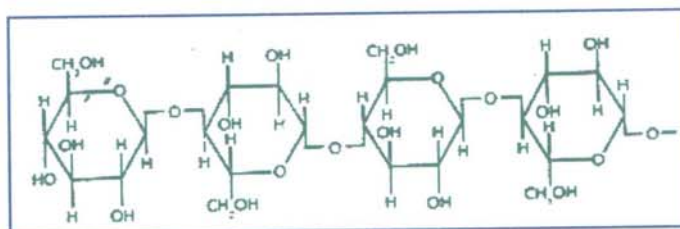


Figura 2.10: Estructura de la celulosa

En estado natural, las moléculas de amilosa y de amilopectina están fuertemente asociadas para formar gránulos. Al ser la estructura del gránulo muy compacta, el almidón en suspensión en agua fría no presenta ninguna solubilidad.

La preparación del almidón en el extremo húmedo, involucra el calentamiento de los gránulos suspendidos, a aproximadamente 95°C. Los gránulos se hinchan, se rompen, y las moléculas pasan a solución coloidal.

Para alcanzar altos niveles de retención, es necesario incorporar pequeñas cantidades de grupos cargados catiónicamente en su estructura primaria.

En la figura 2.11 se ilustra la estructura típica del almidón catiónico.

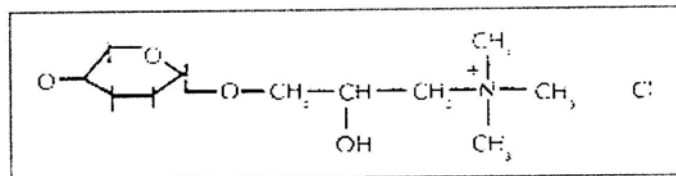


Figura 2.11: Estructura típica del almidón catiónico.

El número de grupos hidroxilos sustituidos por 100 unidades de anhidroglucosa se denomina grado de su sustitución. (D.S.). Un D.S. de 0,02 significa que hay un sustituyente por cada 50 unidades de anhidroglucosa.

La resistencia en seco es el uso más importante del almidón, que constituye más del 95% de todos los aditivos de resistencia en seco. El almidón catiónico es un excelente agente de retención debido a la alta masa molecular de la amilopectina.

El almidón de patata, en comparación con el almidón de maíz y trigo,

posee el mayor porcentaje de amilopectina de elevado peso molecular y la amilosa remanente tiene mayores dimensiones, por consiguiente podría mostrar las mejores características de enlace.

La retención del almidón no iónico, se cree que procede a través de la adsorción sobre las fibras vía enlace de hidrógeno.

La retención del almidón catiónico se produce a través de enlace electrostático sobre las fibras cargadas negativamente.

La retención del almidón aniónico, se produce a través de formación de complejos con el alumbre en sistemas de fabricación en medio ácido.

En la Tabla 2.3 se dan valores típicos de retención del primer paso (para un almidón catiónico con grupo amina cuaternaria).

Tabla 2.3: Valores típicos de retención de almidón catiónico.

1% SOBRE FIBRA	RETENCIÓN DE ALMIDÓN	
	pH 4,5 (alumbre)	pH 7
Almidón no iónico	50%	40%
Almidón aniónico	100%	40%
Almidón catiónico	100%	100%

Los almidones catiónicos que llevan grupos de amina terciaria pierden su capacidad de retención a pH alcalino y tienen su máximo de eficiencia entre pH 6 y 7,5 y dan en la mayoría de los casos sobre máquinas hasta 300-400 m/min resultados muy buenos. Sobre máquinas más rápidas se tiene una buena experiencia con las acrilamidas catiónicas de cadenas largas empleadas con o sin almidón catiónico.

Los fabricantes de almidón están produciendo almidones solubles en agua fría. El PLV (Perfectamil), es almidón de patata soluble en agua fría. Estos almidones pueden ser adicionados en seco al *pulper* o pueden ser disueltos en agua fría en concentraciones de 4-8%.

En la Tabla 2.4 se muestra los posibles efectos de la utilización del almidón y del alumbre sobre las propiedades del papel.

Se observa la influencia del alumbre sobre las propiedades de resistencia.

Tabla 2.4: Efectos de almidón y del alumbre sobre las propiedades del papel.

% PLV adicionado	-	1	1	1
% Alumbre adicionado	2	2	1	0.5
Reventamiento	677	706	730	760
Longitud de rotura	9,03	9,11	9,36	9,65
Cobb (g/m ²) cara fieltro	36	34	32	51
(g/m ²) cara tela	34	30	30	45

Según la opinión de los investigadores, la cantidad adicionada de alumbre debería ser suficiente para formar el resinato de aluminio, mientras que la retención de este resinato, debería llevarse a cabo no por el alumbre, sino por algún polímero de alto peso molecular, tal como el almidón catiónico, porque el alumbre siempre hace que el papel sea menos resistente, debido a la formación de partículas de hidróxido de aluminio, en forma de polímeros que actúan como cargas.

La experiencia enseña que cuando solamente se mezclan pasta, cargas y agua, el pH en la cabeza de la máquina suele ser entre 6,5 y 8,3.

Estas condiciones son convenientes para casi todos los aditivos que se pueden añadir en la masa y generalmente no es necesario ningún producto alcalino para regular el pH.

Las ventajas que presenta trabajar en medio neutro son producir papeles de mejor calidad a costos más bajos y con mejor productividad.

2.7.6 SISTEMAS DE MICROPARTÍCULAS

Desarrollos recientes en la tecnología de retención comprenden sistemas donde una micropartícula es usada en conjunción con un polímero natural o sintético. Si bien tal sistema ya estaba disponible desde 1980, ellos recién han recibido atención especial desde hace pocos años.

En la práctica, una poliacrilamida catiónica de alto peso molecular o almidón catiónico es agregado al sistema papelero en forma previa al último punto de alta agitación y tensión. Luego de ese punto, se agregan micropartículas aniónicas (arcilla bentonítica sílico-coloidal)

El mecanismo por el cual opera este sistema es complejo. Cuando se agrega el primer componente que es el polímero, se forman flóculos grandes por medio de puentes. Estos flóculos se degradan luego en los puntos de corte dentro del sistema. La adición de micropartículas aniónicas brindan muchos sitios negativos que pueden interactuar con los flóculos cargados positivamente para formar un sistema de alta agregación de pequeños y densos flóculos que rápidamente drenan.

Es posible obtener alta retención, buena formación y buen drenaje con sistemas microparticulados.

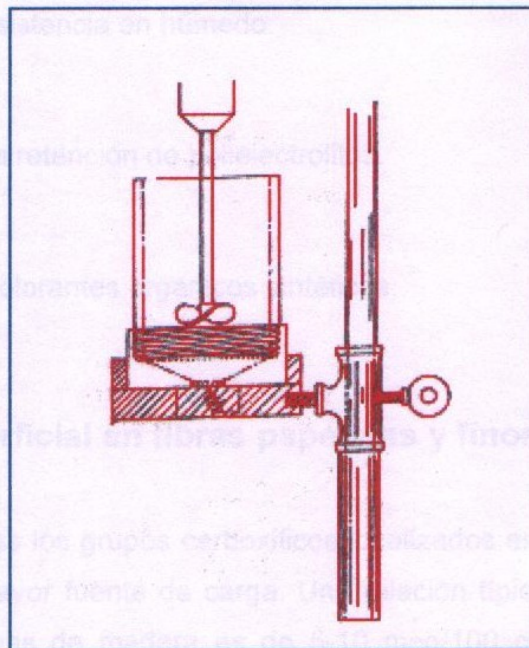
2.8 EVALUACION DE LABORATORIO DE INTERACCIONES COLOIDALES

Dado que resulta imposible imitar las condiciones exactas del "extremo húmedo" de una máquina papelera, generalmente se prefiere un procedimiento que permita fijar o cuantificar los auxiliares de retención, conforme a la efectividad que éstos demuestran en las pruebas de laboratorio(9). Se logran datos que revelan si aquéllos fallarán o no una vez dentro del proceso mecánico. En la mayoría de los casos, se puede establecer con cierta certeza que si un agente auxiliar de retención, es completamente inefectivo en el laboratorio, también fallará en las condiciones reales de planta.

2.8.1 Estudios de Retención

De todos los dispositivos que han sido empleados en los estudios de retención en los laboratorios el que ha tenido mayor aceptación es la Jarra dinámica Britt de retención / drenaje. La Jarra Britt permite mediciones directas de la retención coloidal de sólidos bajo condiciones turbulentas, e independientemente de la formación de la capa fibrosa.

La Jarra Britt (Figura 2.12) consiste en un recipiente cilíndrico de muestras que se atornilla sobre una base que está diseñada para soportar una placa perforada, que contiene un tamiz de malla 200. La base posee un agujero en la parte inferior dentro del cual se inserta un tapón de goma con un orificio, donde se coloca un tubo de pequeño diámetro hasta un punto que queda al ras con el tope del tapón. Se coloca un agitador tipo hélice dentro del recipiente principal. Este es activado por un motor de velocidad variable capaz de operar desde 0 a 3000 rpm.



2.8.2 MEDIDA DE CARGAS EN LA INDUSTRIA DEL PAPEL

Los papeleros están muy interesados en las mediciones de las cargas y sus aplicaciones como control en el extremo húmedo, debido a que las cargas sobre las partículas coloidales juegan el mayor rol en la estabilidad de sus dispersiones (10). La retención de finos, de cargas y de agentes de encolados, está afectada por las cargas electrostáticas.

La adsorción y retención de aditivos químicos polielectrolíticos por las partículas constituyentes del papel está también fuertemente influenciada por las cargas electrostáticas. Ejemplos de tales aditivos incluyen:

- Agentes de resistencia en seco.

- Resinas de resistencia en húmedo.
- Auxiliares para retención de polielectrolitos.
- Pigmentos o colorantes orgánicos sintéticos.

a) Carga superficial en fibras papeleras y finos

En las fibras los grupos carboxílicos localizados en las hemicelulosas representan la mayor fuente de carga. Una relación típica del contenido de carboxilo en pulpas de madera es de 5-10 meq/100 gr. de madera. Las pulpas sin blanquear también contienen grupos fenólicos de lignina. Las pulpas tales como la NSSC contienen grupos ácidos sulfónicos provenientes del tratamiento al sulfito de sodio durante el pulpado.

Con excepción de los grupos ácidos sulfónicos que se hallan completamente ionizados a todos los valores de pH, los grupos cargados sobre fibras y cargas son en su mayoría ácidos débiles y la extensión de su ionización depende básicamente del pH del sistema.

Por debajo de pH 2,7 las fibras papeleras y los finos tienen esencialmente carga superficial cero debido a que todos los grupos carboxílicos y fenólicos, se encuentran en la forma hidrógeno.

b) Carga disuelta en polielectrolitos

La carga electrostática asociada a aditivos polielectrolíticos disueltos, tales como los auxiliares de retención, proviene ya sea de grupos carboxílicos ionizados (aniónicos) o bien de una variedad de grupos funcionales nitrogenados cuaternarios o terciarios (catiónicos). Estos pueden

estar completamente o parcialmente ionizados, dependiendo del pH y de la naturaleza química del grupo.

Las hemicelulosas disueltas de madera contienen grupos carboxílicos del ácido glucurónico, y las ligninas disueltas de madera contienen grupos ácidos fenólicos. El comportamiento de la ionización de ambos tipos de grupos es afectado por el pH.

Las moléculas disueltas de polielectrolitos no tienen una superficie discernible. No hay interfase entre la molécula y el medio circundante y tampoco doble capa eléctrica. De allí entonces que el concepto de potencial Zeta no tiene significado, cuando se trata de polielectrolitos disueltos. Por su parte, las mediciones de cargas disueltas se refieren a la cantidad de grupos cargados en una solución dada de polielectrolitos.

2.8.2.1 MEDICIONES DE CARGA DISUELTA POR TITULACIÓN COLOIDAL

Este método (9) (10) se basa en el hecho de que en muchas instancias, dos polielectrolitos disueltos que poseen cargas opuestas forman complejos, donde las cargas se unen una a una y en muchos casos, los sistemas polielectrolíticos existen en forma estequiométrica durante la formación del complejo entre los dos polielectrolitos.

~~La titulación coloidal comprende la titulación de una muestra con un~~ polímero catiónico o aniónico standard el que reacciona con su contraparte en la muestra para formar un complejo donde las cargas se unen una a una. Se emplea un método de detección de "punto final" que señala el punto en el cual existe el primer exceso mínimo de titulante. El volumen de titulante que se agrega por encima de tal punto es igual a la cantidad de cargas disueltas, opuestas en signo, en la muestra.

El polielectrolito aniónico usado frecuentemente es el sulfonato de polivinilpotasio (PVSK) o el sulfato de polivinilsódico (PVSNa).

a) Determinación de la demanda catiónica y aniónica disuelta

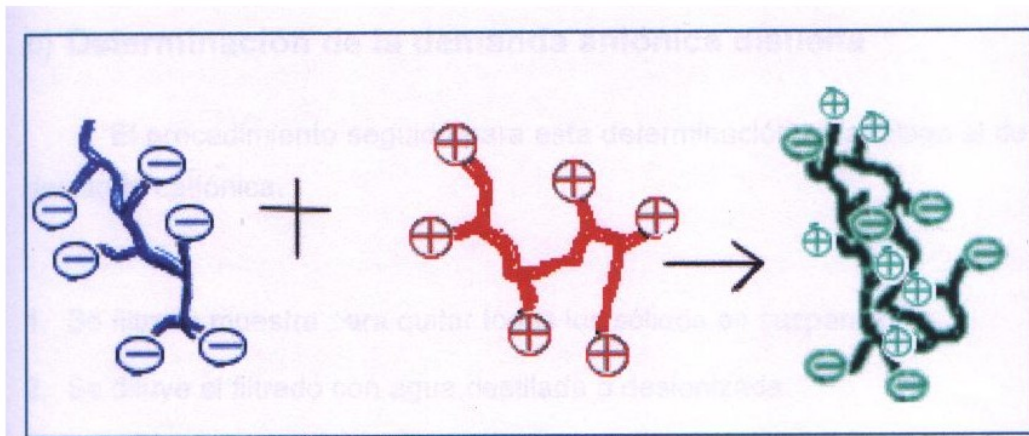
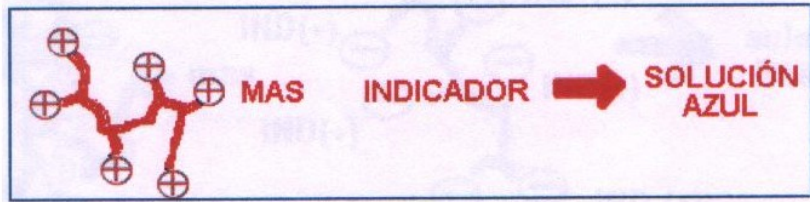
Procedimiento:

1. Se filtra la muestra para quitar todos los sólidos en suspensión.
2. Se diluye ese filtrado con agua destilada o desionizada.
3. Se agrega un volumen conocido en exceso de polímero catiónico standard a una parte alícuota del filtrado. Se efectúa la titulación del polímero catiónico en exceso con un polímero standard aniónico.
4. El punto final se determina mediante el cambio de color de un indicador (azul de o-toluidina). El color cambia de azul a rosado.
5. Se determina la cantidad de polímero standard aniónico consumido sólo por el cambio de color del indicador.

La Figura 2.13 ilustra las reacciones que se producen entre polielectrolitos e indicador en el método de titulación coloidal. La parte superior del esquema (Fig. 2.13 a) destaca la situación previa al agregado de un titulante aniónico standard a una solución de polímero catiónico standard e indicador. El indicador no reacciona con los polielectrolitos catiónicos disueltos, y por ello la mezcla de las dos sustancias sigue azul.

La Figura 2.13 c muestra lo que ocurre cuando una solución de polímero catiónico standard se titula con un polímero aniónico hasta el punto donde se produce un exceso de titulante aniónico, el cual reacciona con el indicador produciendo un complejo rosado.

Esta transición del azul al rosa ocurre tan pronto como toda la



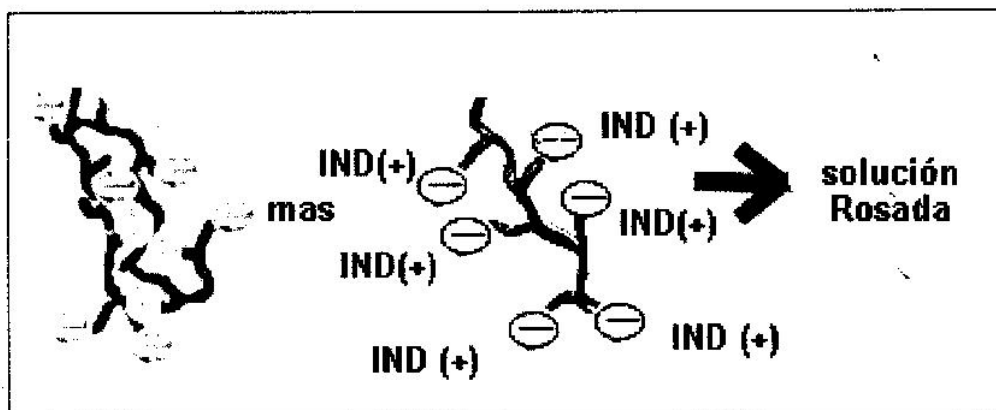


Figura 2.13c :Reacción entre el polímero catiónico en exceso + indicador

Figuras 2.13a,b,c: Reacciones entre polielectrolitos e indicador.

c) Determinación de la demanda aniónica disuelta

El procedimiento seguido para esta determinación es análogo al de la demanda catiónica.

1. Se filtra la muestra para quitar todos los sólidos en suspensión.
2. Se diluye el filtrado con agua destilada o desionizada.
3. Se agrega un volumen en exceso de polímero aniónico estándar a una parte alícuota del filtrado diluido; parte del polímero aniónico forma complejo con los catiónicos disueltos, y parte sigue libre en solución.
4. Se titula el exceso de polímero aniónico con solución del polímero catiónico estándar. se determina el punto final con el indicador (el cambio de color es de rosado a azul).

2.8.2.2 MEDICIÓN DE CARGA TOTAL (CARGA DISUELTA + CARGA SUPERFICIAL DE PARTÍCULAS)

La demanda catiónica total en una muestra se determina mediante el siguiente procedimiento:

1. Se mide una parte alícuota de la solución muestra.
2. Se agrega un exceso de polímero catiónico estándar a la alícuota.
3. Se filtra la muestra para sacar los sólidos.
4. Se titula el filtrado con polímero aniónico standard para determinar el exceso de polímero catiónico.
5. Se determina el volumen o cantidad de polímero aniónico requerido para cambiar el color del indicador azul al rosado.
6. Se calcula la demanda catiónica total de la muestra.

2.8.2.3 MEDICIÓN DE CARGA DE PARTÍCULA POR TITULACIÓN COLOIDAL

La carga de partícula puede determinarse dividiendo la muestra en dos partes. En una porción se mide la carga total y en la otra la carga soluble. La carga de partícula se calcula mediante la diferencia entre la carga total y la carga soluble.

2.8.2.4 CÁLCULO DE LA RELACIÓN O RAZÓN DE TITULACIÓN (CTR)

La llamada "Razón de Titulación Coloidal" (CTR) es igual a la razón de la demanda aniónica a la demanda catiónica de una muestra. El valor de tal razón indica si un sistema es "netamente aniónico" o "netamente catiónico". Este parámetro es muy útil en el análisis del estado de cargas de

un sistema papelerero.

De acuerdo a datos de literatura, algunos valores típicos para papeles alcalinos son de 0,20-0,30 y para papeles ácidos son de 0,3 a 0,5. La diferencia entre estos dos rangos puede explicarse en términos del aumento en la ionización de los grupos aniónicos en fibras y finos bajo condiciones alcalinas de pH, en comparación a las condiciones ácidas de pH en otras elaboraciones papeleras. Esto resulta de un incremento de la demanda catiónica bajo condiciones alcalinas.

2.8.2.5 MEDICIÓN DEL POTENCIAL ZETA EN PARTÍCULAS PAPELERAS EN SUSPENSIÓN. (MEDICIONES ELECTROCINÉTICAS)

Los métodos electrocinéticos (11) empleados por los papeleros para medir el potencial zeta de las partículas afines son:

- I. Microelectroforesis
- II. Potencial de corriente
- III. Potencial de corriente con corriente alterna.

De estos tres, el método por microelectroforesis es el más comúnmente empleado. El método de potencial de corriente ha sido ampliamente adoptado para la detección del punto final en la determinación de carga disuelta. Existe, un sensor en línea de potencial de corriente y su aplicación en el monitoreo del extremo húmedo está en etapa de exploración.

I. MICROELECTROFORESIS

En la microelectroforesis, se coloca una dispersión de partículas en una celda o recipiente específicamente diseñado. Se aplica un campo eléctrico y se mide la velocidad de migración de las partículas cargadas dispersas. La cantidad que determina esta medición se denomina "movilidad electroforética" ($\mu\text{m/s/V/cm}$).

I.1 CÁLCULOS DEL POTENCIAL ZETA

Para muchos propósitos, los datos emergentes de la movilidad electroforética son suficientes para el control de la química del extremo húmedo y no es necesario computar el potencial zeta. Sin embargo, si se desea convertir las movilidades electroforéticas en potencial zeta, puede emplearse la siguiente ecuación:

$$\xi = \mu \delta \eta / \varepsilon$$

ξ : potencial zeta, en mV

μ : movilidad electroforética

ε : constante dieléctrica del medio

η : viscosidad del medio

δ : constante cuyo valor varía desde 1,0 a 0,33 dependiendo del espesor de la doble capa eléctrica y su relación con el radio de partícula, la magnitud del potencial zeta, la forma y tamaño de la partícula. Para muchos casos en la industria del papel se le da el valor 1,0.

Los valores típicos de la movilidad electroforética en los sistemas papeleros van desde -3 a +3, en tanto que los rangos del potencial zeta más típicos van desde -40mV a +40mV.

I.2 CONSIDERACIONES PRÁCTICAS EN LAS MEDICIONES POR MICROELECTROFORESIS

La celda preferida para microelectroforesis es de sección rectangular. Tanto las partículas como el líquido de suspensión son influidos por el campo eléctrico aplicado. Las partículas migran hacia el electrodo de carga opuesta a aquella de sus superficies. El líquido vecino a la superficie de la celda también se mueve debido a que la superficie de la celda posee carga (usualmente negativa) y los contraiones disueltos en la doble capa eléctrica en la interface de la celda, se mueven hacia el electrodo opuestamente cargado.

El flujo a lo largo de las paredes de la celda crea un flujo inverso en el centro de ella. Hay regiones de flujo cero en la interface entre los flujos superiores e inferiores de la superficie de la celda y el flujo de reversa. Estas regiones llamadas "capas estacionarias". Es crítico que las mediciones por microelectroforesis se hagan en partículas que reposan dentro de las capas estacionarias. De otra forma la velocidad de flujo afectará la velocidad de migración de las partículas en el campo eléctrico. Cada equipo e instrumento tiene instrucciones para localizar las capas estacionarias dentro de la celda.

Las mediciones por microelectroforesis requieren que las partículas se encuentran completamente en la capa estacionaria, y no se depositen en la celda. Este requisito significa que no pueden efectuarse mediciones en fibras papeleras, sino solamente en las fracciones finas de una muestra.

Los gradientes de temperatura deberán ser cuidadosamente evitados dentro de la celda, ya que las corrientes convectivas dentro de la masa líquida de la muestra invalidarían las mediciones. Las conductividades altas y tiempos de medición prolongados resaltan este problema. Por consiguiente, las mediciones deberían efectuarse tan rápidamente como fuera posible, y alternar con frecuencia la polaridad del campo eléctrico. En general, las muestras deberían estar diluidas de forma tal que no existiera interferencia entre las partículas individuales en su migración interna en

la celda. Asimismo y dado que el potencial zeta es función de su entorno iónico, las diluciones deben ser hechas siempre a partir del filtrado recogido de la muestra bajo investigación. Las diluciones con agua destilada o desionizada alterarán las condiciones iónicas y cambiarán el potencial zeta.

1.3 EMPLEO DE LA MICROELECTROFORESIS EN LA DETECCIÓN DEL PUNTO FINAL

Este método combina la titulación coloidal con microelectroforesis y potencial zeta en la determinación del punto final.

El procedimiento a seguir es el siguiente:

1. Se filtra la muestra para quitar todos los sólidos suspendidos.
2. Se diluye una parte alícuota del filtrado con agua destilada o desionizada.
3. Al filtrado diluido, agrega una pequeña porción de un coloide "marcador" tal como TiO_2 .
4. Se titula con un polímero catiónico standard a potencial zeta cero (o movilidad electroforética cero).
5. Se reportan los resultados como la cantidad de polímero catiónico standard para llevar a la muestra a potencial zeta cero por unidad de volumen de muestra.

Este método fue adoptado por varios proveedores químicos y usado en el análisis de diversos sistemas papeleros durante la década de los '70 y '80. Es aún muy preferido por muchos químicos del extremo húmedo.

II. POTENCIAL DE CORRIENTE

En mediciones con el sistema denominado "potencial de corriente", el líquido es forzado por un gradiente de presión, a través de un "tapón" formado por fibras, finos y otros componentes agregados. Los electrodos se colocan a ambos lados de este "tapón" para medir el potencial que se establece a través del mismo, por el líquido circulante. El potencial zeta puede entonces calcularse en base a la siguiente ecuación:

$$\xi = \frac{(SP) (C) \eta}{\epsilon \Delta P}$$

En esta ecuación se tiene que:

SP: potencial de corriente.

η : viscosidad del líquido circulante.

ϵ : constante dieléctrica del líquido.

C: conductividad del líquido.

ΔP : caída de presión del líquido a través del tapón.

Actualmente se dispone de instrumental para mediciones en línea o en el ámbito de laboratorio.

Dado que las mediciones de potencial de corriente se hacen sobre una porción que se encuentra formando una especie de "colchón", todos los componentes incluidos los finos están contenidos en las mediciones. El líquido es forzado bajo presión a través de un colchón formado por la muestra y sostenido entre dos electrodos. Se mide el potencial dado por el líquido fluyente.

Los factores que pueden interferir en las mediciones del potencial de corriente incluyen espuma y aire que penetre en la muestra de ensayo. Las burbujas de aire en el "colchón" de sustancia tienden a impedir el flujo de líquido durante la medición y conduce a resultados erráticos.

I.1 APLICACIONES DE MEDICIONES DE CARGAS (EN LÍNEA DE PROCESO)

Una aplicación del monitoreo "en línea" que ha sido citada por varios papeleros, involucra aparentemente la correlación inversa entre la variabilidad de potencial zeta en la caja de cabeza de máquina y la facilidad de accionamiento o deslizamiento de la máquina papelera. Cuando más grande es la variabilidad, más pobre es la "runnabilidad". Las mediciones del potencial zeta "en línea", han sido también usadas en controles del tratamiento de rupturas de encolados. Las mediciones de carga "en línea" sobre corrientes alimentadoras de proceso puede emplearse también para reducir la variabilidad electrocinética en los aportes de la caja de cabeza de máquina. Se sugiere que deben monitorearse los siguientes parámetros:

- a) Potencial zeta antes y después de adiciones químicas, en los puntos donde se determina su interacción con las fibras y finos.
- b) La demanda catiónica y la variabilidad del potencial zeta de las corrientes que llegan con rotos, y pulpa, ambos antes y después del tratamiento.
- c) Demanda catiónica y potencial zeta de las corrientes de aporte de cargas para determinar la uniformidad de los niveles de dispersantes y carga superficial de partícula.

Es importante mantener un potencial zeta constante y ligeramente negativo en la caja de cabeza de máquina. Se prefiere una carga ligeramente negativa, debido a que esta situación indica que uno no se ha excedido, o dado una sobredosis de aditivos catiónicos en aquellos puntos que conducen a la caja de cabeza de máquina. Como se trata de controlar hacia un potencial zeta neutro, se presenta la posibilidad de sobrepasarse sobre el lado catiónico.

Muchos sistemas se vuelven inestables debido a que el subsecuente agregado de aditivos catiónicos conduce a la dispersión de finos y pérdida de propiedades, por efectos adversos de retención.

III MEDICIONES DE POTENCIAL DE CORRIENTE EMPLEANDO CORRIENTE ALTERNA

El potencial de corriente puede asimismo ser medido tomando como base una delgada película de material, en vez de un tapón de fibras empacadas. Una versión muy popular de tal método utiliza una especie de pistón que fuerza al líquido hacia adelante y atrás a través del pequeño espacio que queda entre el pistón y un cilindro. La presión o diferencia de presión creada por el pistón que se mueve origina una corriente alterna que puede ser detectada por electrodos encastrados en las paredes del cilindro, La Fig. 2.14 muestra un diagrama esquemático del dispositivo.

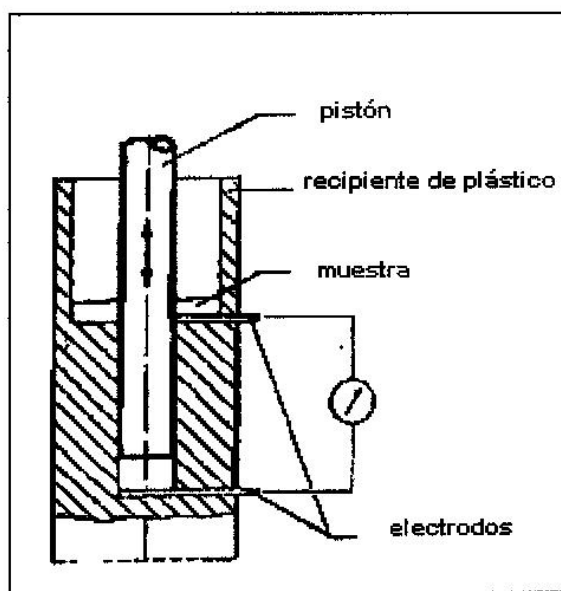


Figura 2.14: Esquema de un detector de potencial de corriente con CA.

III.1 USO DEL MÉTODO DETECTOR POR CORRIENTE ALTERNA BAJO CORRIENTE FLUYENTE PARA DETECTAR EL PUNTO FINAL

En los últimos años es común el empleo de sistemas de medición con corriente alterna y corrientes fluyentes como método detector del punto cero, o lecturas de punto cero que sirven de punto final en las mediciones de titulaciones coloidales.

Cuando se combina esta técnica con un titulador automático, puede realizarse una titulación coloidal automática sin problemas. La facilidad aparente en realizar esta determinación ha llevado a su amplia adopción por muchos proveedores de químicos y fabricantes papeleros.

CAPITULO 3: LICORES RESIDUALES NSSC

Los licores residuales NSSC son intensamente coloreados. Poseen una significativa demanda biológica de oxígeno (DBO), debida en más del 50% a las sales de sodio de los ácidos grasos. Las características generales de los licores residuales son pH: 6,5-8,5, sólidos totales: 8-22%, sólidos volátiles: 43-52% (basados en sólidos totales), DBO₅ 16.000-50.000 ppm, azúcares (principalmente pentosas): 5-10 g/l, lignina: 25.000-85.000 ppm (12), hemicelulosas parcialmente degradadas con DP de 115-131.

3.1 CARACTERISTICAS GENERALES DE LAS HEMICELULOSAS

Los tejidos vegetales contienen cierta cantidad de carbohidratos no celulósicos que, al igual que la celulosa, sirven como material de soporte de la pared celular de las plantas. Originalmente, se creía que estos compuestos eran intermediarios en la biosíntesis de la celulosa, sin embargo, hoy se sabe que se forman por rutas biosintéticas diferentes. A pesar de esto, aún se utiliza el término "holocelulosa" para referirse al total de los carbohidratos -celulosa y hemicelulosas- contenidos en las materias primas vegetales fibrosas o en la pulpa misma.

En contraste con la celulosa, que es un polímero compuesto únicamente de glucosa, las hemicelulosas son polímeros que combinan cinco azúcares diferentes: glucosa, manosa, galactosa (hexosas), xilosa y arabinosa (pentosas).

Dependiendo de la especie vegetal, estos azúcares junto con los ácidos urónicos, forman varias estructuras poliméricas, algunas asociadas

con la celulosa de la planta, y otras más estrictamente asociadas con la lignina.

Las hemicelulosas son ramificadas y tienen masas moleculares más bajas que la celulosa (la mayoría tienen un grado de polimerización de 200). Típicamente contienen de 50 a 150 unidades monoméricas por molécula.

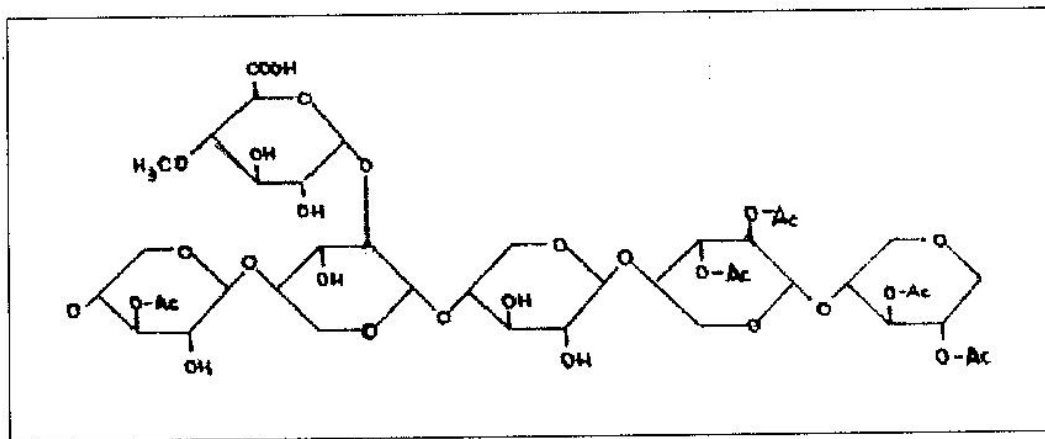


Figura 3.1: Hemicelulosa de madera blanda: arabinoglucuronoxilano

Las hemicelulosas de coníferas están constituidas principalmente por galactoglucomananos (10 a 15% de la madera base seca), arabinoglucuronoxilanos (7 a 10%, Fig. 3.1), arabinogalactanos, y en cantidades menores, unidades de arabinosa, galactosa y otros. En la Figura 3.1 se observa la estructura de las hemicelulosas de madera blanda: arabinoglucuronoxilanos.

Las hemicelulosas de la madera de latifoliadas están constituidas principalmente por glucuronoxilanos (15 a 30% Fig. 3.2) y glucomananos (2 a 5%).

Aunque las hemicelulosas de varias especies de maderas duras difieren entre sí de manera cualitativa y cuantitativa, el principal componente es un O-acetil - 4-O metilglucurono - β - D- xilano, algunas veces llamado glucuronoxilano. Con frecuencia, las hemicelulosas de maderas blandas y duras que se basan en xilosa se denominan xilanos.

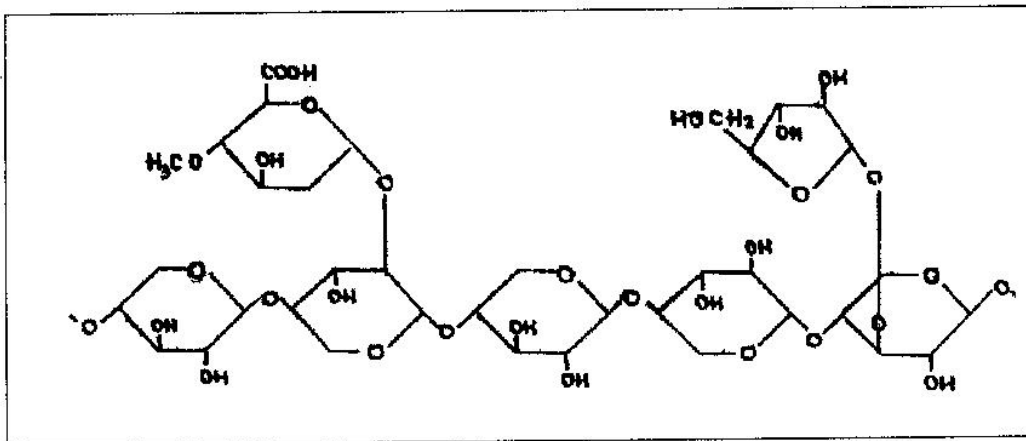


Figura 3.2:Hemicelulosa de madera dura: o-acetil -4-O- - β - D- xilano

La estructura consta de unidades β -D- xilopiranososa con uniones (1- 4). Las unidades de xilosa en la cadena de xilano también involucran al ácido 4-O- metil - α - D- glucurónico con uniones (1 \rightarrow 2). Los enlaces xilosídicos entre las unidades de xilosa son muy resistentes. Los grupos acetilo se separan con facilidad mediante álcalis, por lo que en el pulpado NSSC se forman grupos acetato. Estos grupos se hidrolizan muy lentamente dentro del árbol vivo para formar ácido acético.

Los glucomananos se componen de unidades β -D - glucopiranososa y β -D - manopiranososa con uniones (1 \rightarrow 4). La relación glucosa / manosa

entre 1:2 y 1:1, dependiendo de la especie de madera. Los enlaces manosídicos entre las unidades de manosa se hidrolizan mucho más rápidamente en ácido que los enlaces glucosídicos correspondientes, y la glucomanana se depolimeriza en condiciones ácidas.

La diferencia entre angiospermas (maderas duras) y gimnospermas (maderas blandas), se ilustra mejor comparando su contenido de hemicelulosas ,Tabla 3.1 (38).

Tabla 3.1: Contenido de hemicelulosas en materiales lignocelulósicos.

MATERIA PRIMA	PORCENTAJE
Madera blanda (pino blanco)	27
Madera dura (abedul)	38
Planta no maderable (bagazo de caña)	27

3.2 CARACTERISTICAS GENERALES DE LA LIGNINA

La lignina constituye el material cementante de los polisacáridos en las fibras de madera, donde representa una proporción entre 20 y 40% de madera seca. Su presencia otorga resistencia química y biológica a las paredes celulares. En la naturaleza se encuentra asociada a la celulosa u otros polisacáridos.

La lignina en la lámina media es una red polimérica tridimensional

formada por unidades monoméricas de fenilpropano unidas entre sí al azar de diferentes formas. La lignina en la pared secundaria es una red polimérica bidimensional, formada por unidades monoméricas no unidas al azar.

La estructura química de los monómeros y de las uniones que constituyen estas redes difieren en las diferentes regiones morfológicas (lámina media y pared secundaria), diferentes tipos de células (elementos vasculares y fibras) y diferentes tipos de madera (coníferas y latifoliadas). La lignina está constituida de una familia de altos polímeros aromáticos constituyendo una red compleja de unidades monoméricas de fenil-propano unidas entre sí de diferentes formas (uniones C-C o uniones éter de tipo cíclico o alifático). Su estructura química es rica en funciones de tipo metoxilo (-OCH₃), hidroxilos (-OH), carbonilos (-C=O) y etileno(-C=C-).

3.3 CARACTERIZACION DE LOS LICORES RESIDUALES NSSC

En un trabajo previo (13) se utilizó un diseño experimental (Diseño Central Compuesto) de 29 cocciones, incluyendo 5 puntos centrales, para optimizar las condiciones de operación del proceso de pulpado NSSC. Se empleó como materia prima álamo (*populus deltoides*) del delta del río Paraná, Argentina. El diseño experimental se muestra en la tabla 3.2. Los parámetros de cocción estudiados fueron: tiempo de cocción a la temperatura máxima, temperatura máxima, porcentaje de sulfito de sodio y porcentaje de carbonato de calcio sobre madera base seca.

Los niveles extremos de las variables fueron: 10 a 30 minutos de tiempo a la temperatura máxima, 154 a 186 °C de temperatura máxima, 4 a 12 % de SO₃ Na₂ sobre madera base seca, y 0 a 3 % de CO₃ Ca sobre madera base seca.

Se optimizaron las propiedades físicas de las pulpas NSSC y se

buscaron las condiciones para obtener licores residuales conteniendo la más baja relación de sólidos inorgánicos /orgánicos (14).

Experiencia	Tiempo min	Temperatura °C	NaSO ₃ %	NaCO ₃ %
1	15	162	6,20	0,80
2	25	162	6,20	0,80
3	15	178	6,20	0,80
4	25	178	6,20	0,80
5	15	162	9,80	0,80
6	25	162	9,80	0,80
7	15	178	9,80	0,80
8	25	178	9,80	0,80
9	15	162	6,20	2,30
10	25	162	6,20	2,30
11	15	178	6,20	2,30
12	25	178	6,20	2,30
13	15	162	9,80	2,30
14	25	162	9,80	2,30
15	15	178	9,80	2,30
16	25	178	9,80	2,30
17	10	170	8,00	1,55
18	30	170	8,00	1,55
19	20	154	8,00	1,55
20	20	186	8,00	1,55
21	20	170	4,40	1,55
22	20	170	11,60	1,55
23	20	170	8,00	0,05
24	20	170	8,00	3,05
25	20	170	8,00	1,55
26	20	170	8,00	1,55
27	20	170	8,00	1,55
28	20	170	8,00	1,55
29	20	170	8,00	1,55

Cada uno de los 29 licores residuales fue recogido después de la cocción directamente del digestor por medio de una válvula especial. Se determinaron sus volúmenes y luego se almacenaron en recipientes de vidrio sobre cloroformo y bajo tolueno.

Los licores residuales fueron analizados utilizando dos métodos. El primer método consistió en la separación en tres fracciones por extracción con solvente. Este procedimiento está descrito en un trabajo previo (15).

En este caso, los licores se concentraron hasta un contenido de sólidos de 23 % y luego con el uso de acetona se separaron dos fracciones, la acuosa y la orgánica. Las hemicelulosas se disolvieron en la fase acetónica. Esta fase fue lavada con etanol (3:1), secada en condiciones de vacío y luego pesada. Los sólidos resultantes fueron diluidos en agua para su evaluación cromatográfica.

La mezcla etanol-agua de las hemicelulosas lavadas fue evaporada a 50°C e incorporada a la fracción acuosa (15)

Seguidamente se utilizó el método de hidrólisis, de acuerdo a la técnica de Lignina Klason. En este segundo método la evaluación de las hemicelulosas se realizó determinando el contenido de xilanos en el hidrolizado de los licores residuales con ácido sulfúrico.

Las soluciones resultantes de la hidrólisis, fueron filtradas y el líquido filtrado fue pasado a través de una columna cromatográfica AMINEX-HPX87H (BIO-RAD) para determinación del contenido de azúcares. Los xilanos presentes fueron considerados como hemicelulosas hidrolizadas. Además fue determinado el contenido de ácido acético y de ácido fórmico.

La comparación del contenido de ácido acético antes y después de la hidrólisis, indicó que la desacetilación de hemicelulosas durante el proceso de pulpado no es completa. Las condiciones cromatográficas fueron: detección: Índice de refracción; estándares de calibración: mono, di, trisacáridos; ácido acético y fórmico.

La Fig. 3.3 muestra que durante las experiencias de pulpado la temperatura tiene la mayor influencia en la pérdida de hemicelulosas. Comparar las experiencias 19 y 20 . Tabla 3.2.

Las características del licor residual completo puro fueron: 36% lignosulfonatos, 12% de hemicelulosas, 16% de ácido acético y 36% de cenizas.

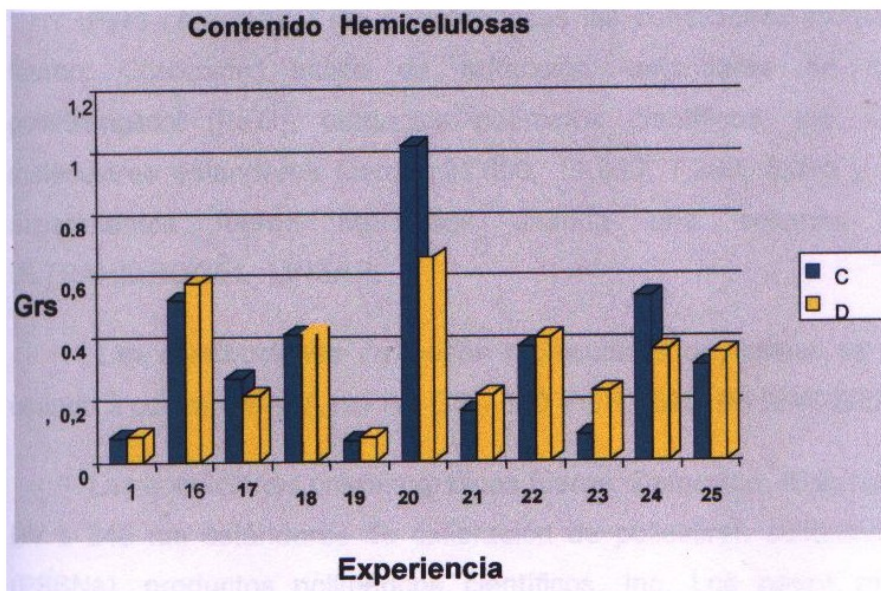


Fig.3.3: Contenido de Hemicelulosas (C: obtenida por hidrólisis; D: separada por extracción con solvente).

En un trabajo reciente realizado por los mismos investigadores (16) se determinó el peso molecular promedio y la distribución de pesos moleculares de las hemicelulosas y lignosulfonatos obtenidos usando las 29 condiciones de pulpado. Todas ellas generaron lignosulfonatos solubles con similar distribución de peso molecular. Los lignosulfonatos presentaron un peso molecular promedio alrededor de 1030 y 235 para cada fracción.

La distribución de peso molecular de las hemicelulosas se mostró muy variable, dependiendo de las condiciones de pulpado. Bajo condiciones de cocción más fuertes son disueltos los materiales de peso molecular más alto.

El peso molecular promedio de las hemicelulosas varía entre 8.000 y 19.600 para el primer pico y aproximadamente 1.000 para el segundo.

Todos los métodos analíticos usados en dicho trabajo están basados en técnicas HPSEC (cromatografía líquida de exclusión por tamaños), llamadas GFC (cromatografía de filtración por gel).

Para caracterizar las hemicelulosas las condiciones cromatográficas fueron: Detección: Índice de refracción; estándares de calibración: polietilenglicol (PEG), productos polímeros científicos, Inc. Los pesos moleculares estándares fueron: 21.600, 11.900, 7.290, 3.070 y 960. Los experimentos fueron realizados usando una columna WATERS ULTRAHIDROGEL LINEAR.

Las distribuciones de pesos moleculares de lignina se realizaron usando 2 columnas ASA HIPAK GS - 520 y GS - 320 (PHENOMENEX).

Las condiciones cromatográficas fueron: Detección: Absorbancia en el UV a 245 nm estándares de calibración de poliestiren sulfonato de sodio (PSSNa), productos poliméricos científicos, Inc. Los pesos moleculares estándares fueron: 177.000, 88.000, 65.000, 31.000, 16.000, 6.500, 4.000 y 1.600.

La figura 3.4 muestra las distintas distribuciones de pesos moleculares de hemicelulosas obtenidas a una determinada condición de pulpado.

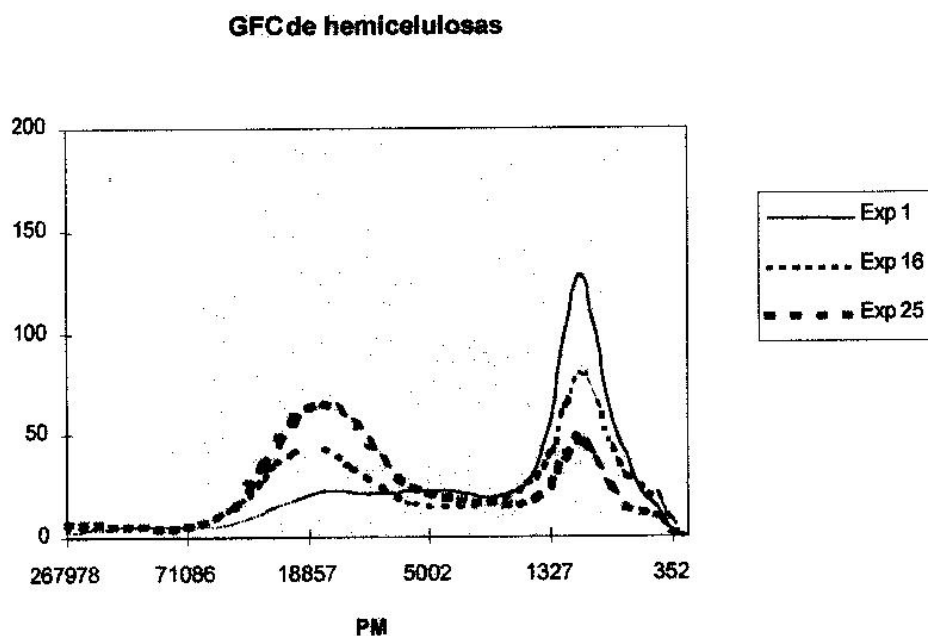


Fig.3.4:Distribución de peso molecular de hemicelulosas

Condiciones de cocción:

Exp.1: Tiempo: 15 min, Temperatura: 162°C, Na_2SO_3 : 6,20%, Na_2CO_3 : 0,80%

Exp.16: Tiempo:25 min, Temperatura: 178°C, Na_2SO_3 : 9,80%, Na_2CO_3 : 2,30%

Exp.25:Tiempo:20 min, Temperatura: 170°C, Na_2SO_3 : 8,00%, Na_2CO_3 : 1,55%

Todas las condiciones de pulpado generan dos picos de diferentes áreas relativas. En la Fig. 3.4 se presentan las distribuciones de pesos moleculares de polisacáridos en los niveles extremos de los 4 factores estudiados.

Los datos muestran la presencia en los licores residuales NSSC de una gran cantidad de material hemicelulósico de bajo peso molecular obtenidos a diferentes condiciones de cocción.

Este material de bajo peso molecular puede ser poliuronidos tipo hemicelulosas (17) (18). A medida que la digestión avanza, el licor de cocción remueve de la madera los polisacáridos de más alto grado de polimerización.

El primer pico alcanza un peso molecular de aproximadamente 18.000 (los porcentajes relativos varían entre 8.000 a 19.600). Los valores de DP basados en unidades de xilosa fueron de 53 a 130. El segundo pico es similar en todas las experiencias, y corresponde a un peso molecular promedio de alrededor de 1.000, con un DP aproximado de 7. Los porcentajes relativos varían de 16 al 70 %. La polidispersidad total fue localizada entre 2 y 6.

3.4 CARACTERISTICAS DE LA FRACCION RETENIDA POR ULTRAFILTRACION DEL LICOR RESIDUAL NSSC

Este retenido podría representar la fracción de polímeros de mayor peso molecular, (enriquecida en lignina y hemicelulosas), que podrían separarse a nivel industrial.

La composición de la fracción retenida por UFR utilizada fue: 40% de lignosulfonatos, 14% de hemicelulosas, 14% de ácido acético y 31% de cenizas.

Las características de la misma están descriptas en la referencia (37).

CAPITULO 4: PLANTEO DEL TRABAJO

4.1. HIPÓTESIS

El sistema de auxiliares de retención probable por el cual se producirá la retención será el de polímeros naturales: hemicelulosa NSSC combinado con almidón catiónico y licor residual NSSC completo (lignina, hemicelulosa e inorgánicos) combinado con almidón catiónico.

El mecanismo de retención será: floculación por medio de puentes o *bridging*.

4.2. FUNDAMENTOS

El papel (8) puede describirse como una estructura estratificada, estando las fibras en una cierta capa más o menos orientadas al azar, y con una orientación relativamente pequeña de fibras en la dirección Z del papel.

Con fibras de pastas de madera que tengan una longitud promedio de 1-4 mm, una anchura de 20-40 μm y un espesor de 5-10 μm , 1 cm^2 de un papel de 60 g/m^2 , con una densidad de 0,6 - 0,7 g/cm^3 , tendría varios cientos de miles de entrecruzamientos fibra-fibra y áreas de enlace que dan al papel su resistencia, como ser a la tracción, a la explosión, cohesión interna, rigidez, resistencia a la abrasión superficial y resistencia al rasgado.

Los aditivos de resistencia en seco son capaces de incrementar el área de cruzamiento fibra-fibra, incrementar la resistencia en la zona del bonding y al mismo tiempo unir el espacio en áreas de no contacto entre dos fibras. El enlace tiene lugar por puente de hidrógeno.

Los agentes de resistencia en seco de origen natural que se destacan después del refinado son las hemicelulosas (19). Cuando éstas son conservadas en la pulpa aumentan la resistencia en seco de la hoja, y se piensa que el efecto es similar a que si son adicionadas justo después del refinado. Las hemicelulosas son un agente ideal para promover las uniones hidrógeno a causa de la cantidad de grupos hidroxilos, y de grupos carboxílicos que poseen.

De acuerdo con los datos de literatura (20,22) se comprobó que el uso de hemicelulosas como un aditivo del cartón mejora las propiedades de resistencia, especialmente la rigidez en húmedo de las pulpas NSSC para cartones de corrugado medio (23). Otros autores encontraron que la adición de lignosulfonato de sodio y licores residuales NSSC hacen decrecer en forma significativa el blanco, y aumentan ligeramente la resistencia a la tracción, al aplastamiento, a la explosión de las hojas secas (24) .

Las hemicelulosas (25) y los licores residuales, también fueron probados como aditivos del stock para incrementar la retención de cargas.

El problema es sin embargo la retención de estas sustancias en la hoja de papel. Debido a su carga aniónica., las hemicelulosas no son adsorbidas por las fibras y finos, materiales con características puramente aniónicas. Ellos tienden a permanecer en las aguas blancas como basura aniónica, modificando así el medio iónico. El mismo efecto puede ser observado en sistemas de extremos húmedos cerrados, al producirse el incremento de las concentraciones de químicos en las aguas blancas. Por otra parte, las hemicelulosas son adsorbidas sobre la mayoría de los tipos de cargas comunes (kaolín, talco, etc.) ya que estos tienen una superficie de característica anfotérica.

Las sustancias coloidales y disueltas en el agua de suministro en la máquina de papel, puede modificar el equilibrio electrocinético y reducir la efectividad de los aditivos catiónicos, particularmente los auxiliares de

retención (27). Para maximizar la retención de finos y aditivos, se debe suprimir el potencial repulsivo entre partículas y fibras (un resultado de la doble capa eléctrica o del efecto coloide protector). Esto puede llevarse a cabo contrarrestando la carga negativa de la doble capa eléctrica de las partículas con una sal cargada positivamente (por ejemplo alúmina) o un polímero tal como el almidón catiónico.

La alúmina es el coagulante catiónico más importante que se utiliza para el control de estas sustancias en sistemas ácidos, por la alta valencia y el pequeño radio atómico del ion Al^{+3} . No obstante, su uso para la retención de sustancias solubles es polémico. Se demostró que la concentración de alúmina en el sistema debe ser controlada (28) y que tiene un efecto perjudicial sobre todas las propiedades de resistencia (29). Muchos fabricantes de papel han pasado de fabricación ácida a neutra y han eliminado (o disminuído) el uso de alúmina.

Por otra parte, para solucionar el problema de la pobre retención de las sustancias (lignosulfonatos y hemicelulosas) en la hoja de papel, se utilizará almidón catiónico, (polímero de alto peso molecular mayor de 1.000.0000 y baja densidad de carga. Según datos de literatura (ver Item 2.3), el mecanismo de retención en este caso será floculación por medio de puentes o *bridging*.

El dosaje óptimo de almidón catiónico para la máxima retención de material fino y aditivos, usualmente coincide relativamente bien con las proximidades del punto isoeléctrico del sistema, lo que se comprobará por medio de mediciones de turbidez, demanda catiónica y conductividad.

CAPITULO 5: TRABAJO EXPERIMENTAL

5.1. PROPUESTA DE TRABAJO

La propuesta de este trabajo consiste en determinar la forma en que los componentes de los licores residuales NSSC, pueden ser utilizados como aditivos en la fabricación de cartones base de corrugado medio.

Para ello, se trabajará con el sistema de auxiliares de retención con polímeros naturales, que consiste en hemicelulosa NSSC combinado con almidón catiónico, y licor del efluente NSSC completo puro (hemicelulosas, lignina e inorgánicos) combinado con almidón catiónico.

5.2. PLAN DE TRABAJO

Se realizó una serie de ensayos preliminares, luego de los cuales se definieron las condiciones de los ensayos definitivos de adición.

Para la medida de la retención de los materiales disueltos se utilizan diferentes técnicas. Para establecer la concentración del material disuelto total se puede medir la conductividad.

En el caso del material orgánico soluble y coloidal se recomienda determinación de TOC (carbono orgánico total), que se correlaciona muy bien con la demanda catiónica de la pulpa (26). Se utilizó esta última técnica.

La retención de las hemicelulosas en la hoja de papel se puede determinar (25) por la diferencia entre el contenido de pentosanos de la muestra de pulpa y el de la hoja seca.

En todos los casos se formaron 20 hojas con un gramaje de 120 g/m² según TAPPI T205 om-88, con suspensiones de pasta al 0,5% de consistencia.

El secado se realizó sobre platinas, por convección -conducción con aire caliente.

Las resistencias fisicomecánicas tales como resistencia a la tracción, a la explosión y al rasgado, la rigidez (STFI), espesor, color, se determinaron según normas TAPPI, sobre 10 hojas en atmósfera estándar 50% de humedad relativa (23°C± 1) y 10 hojas a 75% de humedad relativa (27°C±1), para simular las condiciones ambientales reales de trabajo

Los ensayos de retención se realizaron según el método TAPPI T 261 cm - 94, que utiliza la jarra dinámica Britt de retención/drenaje.

5.3. MATERIA PRIMA

5.3.1. PULPAS

La pulpa seleccionada para el estudio fue la correspondiente al punto central del diseño experimental realizado en un trabajo previo (13) (Diseño Central Compuesto) de 29 cocciones de álamo (*populus deltoides*) de la rivera del río Paraná, Argentina.

5.3.2. ADITIVOS

- Licor residual NSSC obtenido en un estudio previo (14), con una concentración de sólidos orgánicos de 5,94%.
- Hemicelulosas separadas de estos licores residuales, con una concentración de 18 g/l. Las características de los mismos y los

Métodos de separación de las hemicelulosas fueron descritos en el capítulo 3.

- Almidón catiónico (A-TAC 5901, DS: 0.024). Se empleó una solución al 1%, que fue preparada de la siguiente manera (34): en un vaso de precipitados de 250 ml conteniendo 50 ml de agua desmineralizada, se agregaron dos gramos de almidón. La solución se calentó hasta 95 °C agitando con un agitador magnético. Esta temperatura se mantuvo por 15-20 minutos. La solución fue inmediatamente enfriada con suficiente agua desmineralizada fría hasta llegar a 200 ml.
- Sulfato de Aluminio: se empleó una solución al 1%.

5.4. PREPARACIÓN DE LA PULPA

Sequedad de la pasta: 30,3 %

Consistencia : 0,5%: 50 g secos / 10 lt.

Peso pulpa húmeda: $50 / 0,303 = 165$ g. húmedos / 10 lt.

En todos los experimentos se desintegró 165 g de pulpa húmeda en 2 litros de agua desmineralizada durante 20 minutos. Luego se llevó a un volumen de 10 litros en un recipiente de plástico. Se calentó hasta 50°C con agitación constante para simular la temperatura del stock de la caja de máquina. Se empleó un agitador tipo hélice accionado con motor eléctrico.

5.5. PREPARACION DE MUESTRAS

En todos los casos las muestras fueron preparadas con 500 ml de la suspensión de pulpa en vasos de precipitados de 600 ml. Previo ajuste del pH con H₂SO₄ 0,1N, o con NaOH 0,1N, se adicionaron las cantidades

deseadas de los aditivos y la pulpa fue agitada durante 10 minutos, en un equipo de agitación múltiple. Luego se dejó decantar durante 2 horas. y en el sobrenadante se midieron turbidez, demanda catiónica y conductividad, que son las variables dependientes.

5.6. METODOS E INSTRUMENTAL DE MEDICIÓN

- **Turbidez:** Se midió con un turbidímetro portátil marca HACH modelo 2100 p. Rango 0,01 a 1000 NTU (equipo de la Dirección General de Industria de la Provincia de Misiones).
- **Conductividad:** Con un conductímetro modelo ANTARES II con escala lineal e indicación directa. Rango $0,3 - 10^5 \mu\text{s}/\text{cm}$ (equipo de la Dirección General de Industria de la Provincia de Misiones).
- **Demanda catiónica:** Se determinó por el método de la titulación coloidal (30). Para la determinación del punto final se utilizó: a) un medidor de carga de partícula: MUTEK PCD 02 (31) (gentileza de Celulosa Argentina S.A. fábrica Zárate) y b) un indicador coloidal. Los fundamentos de la misma se encuentran en el capítulo 2.8.2. Los resultados fueron comparables.

Para la titulación coloidal con determinación visual del punto final se siguió el siguiente procedimiento:

1. En un erlenmeyer de 100 ml se colocó 5 ml muestra y se diluyó hasta 50 ml con agua desmineralizada.
2. Se agregó 5 ml de solución del polímero catiónico estándar S5432, cloruro de poli-dialil-dimetilamonio (poli-dadmac), concentración: 0,0001 N, polímero que se utiliza para neutralizar el medio.
3. Se agregaron 1 gota del indicador coloidal 5431 (azul de o-toluidina) y 3 gotas de rojo fenol. Se observó un color azul.

4. El exceso de polímero catiónico estándar se tituló con la solución del polímero aniónico estándar S5430 cloruro de polivinilsulfonato de sodio (PVS – Na), concentración: 0,0001 N hasta viraje del azul al rosa-violáceo.

La demanda catiónica se calculó con la siguiente ecuación:

$$\text{D.C. meq / l: } 1000(5 \text{ ml de S 5432} - \text{ml gastados de S 5430}) / \text{ml de muestra}$$

5.7. ENSAYOS PRELIMINARES DE FLOCULACION

5.7.1. UTILIZACIÓN DE DIFERENTES DOSAJES DE HEMICELULOSAS Y DE LICOR RESIDUAL NSSC COMBINADOS CON ALMIDÓN CATIÓNICO A PH 7,5

El procedimiento seguido está descrito en 5.4 y 5.5.

5.7.1.1 RESULTADOS

Los dosajes utilizados y los resultados de turbidez, demanda catiónica y conductividad se muestran en las Tablas 5.1 y 5.2 siguientes.

Tabla 5.1: Resultados de dosajes de hemicelulosa y almidón catiónico
pH:7,5.

Hemicelulosas (% pulpa b.s.)	Almidón (% pulpa b.s.)	Turbidez NTU	Demanda catiónica (meq/l)	Conductividad $\mu\text{s/cm}$
0	0	35,90	-225	92,5
0	0,5	9,03	-130	111,9
0	1	5,00	-140	94,1
0	1,5	2,30	-80	83,7
0	2	0,86	-80	88,9
0,5	0	33,30	-500	104,5
0,5	0,5	16,80	-450	96,2
0,5	1	10,00	-440	92,0
0,5	1,5	7,00	-420	106,7
0,5	2	4,00	-350	102,5
1,5	0	30,60	-1230	109,8
1,5	0,5	21,00	-1130	115,0
1,5	1	18,70	-970	115,0
1,5	1,5	14,70	-1000	123,3
1,5	2	9,50	-1040	124,4

Tabla 5.2: Resultados de dosajes de licor residual y almidón catiónico a pH:7,5

Licor residual (% pulpa b.s.)	Almidón (% pulpa b.s.)	Turbidez NTU	Demanda catiónica (meq/l)	Conductividad $\mu\text{s/cm}$
0	0	35,90	-225	92,5
0	0,5	9,03	-130	111,9
0	1	5,00	-140	94,1
0	1,5	2,30	-80	83,7
0	2	0,86	-80	88,9
0,5	0	18,90	-430	107,7
0,5	0,5	15,90	-500	94,1
0,5	1	8,57	-460	108,7
0,5	1,5	4,83	-410	102,5
0,5	2	2,75	-400	109,8
1,5	0	27,60	-1060	162,1
1,5	0,5	16,50	-1010	156,9
1,5	1	13,10	-990	158,9
1,5	1,5	8,48	-1070	165,2
1,5	2	6,75	-960	156,9

Se efectuó el análisis estadístico de los resultados usando el test de ANOVA multifactor y el test de rangos múltiples, para determinar qué medias son significativamente diferentes entre sí.

Las ecuaciones de regresión que relatan la relación entre las variables y los coeficientes de correlación correspondientes son:

Turbidez(conHC) = 32,23 - 32,65*Alm + 8,10*Alm² + 4,74*HC*Alm	(R ² = 95,03)
Turbidez (conLR) = 27,13 - 27,05*Alm + 6,74*Alm²+ 2,75* LR*Alm	(R ² = 88,48)
Demanda catiónica (con HC) = 197,05 + 633,43*HC - 75,33*Alm	(R ² = 98,98)
Demanda catiónica (con LR) = 161,19 + 592,29*LR- 18,70*Alm²	(R ² = 99,29)
Conductividad (con HC) = 93,53 + 15,75*HC	(R ² = 65,42)
Conductividad (con LR) = 95,71 + 28.65*LR²	(R ² = 94,69)

Las Figuras 5.1 y 5.2 siguientes presentan la variación de turbidez y demanda catiónica de pulpas para diferentes dosajes de almidón, hemicelulosas y licores residuales (pH = 7,5).

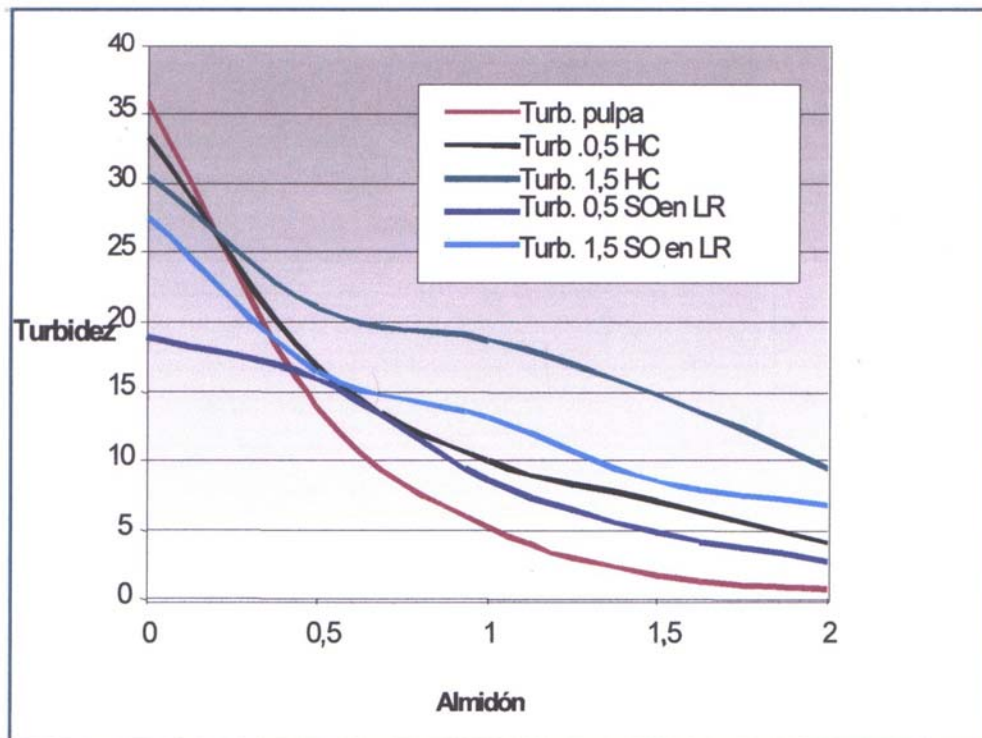


Fig. 5.1: Variación de la turbidez de la pulpa en función de diferentes dosajes de almidón catiónico. Sin HC o Licor (línea marrón), con hemicelulosa a 0,5 % y 1,5% y con licor a 0,5% y 1,5 % a pH: 7,5.

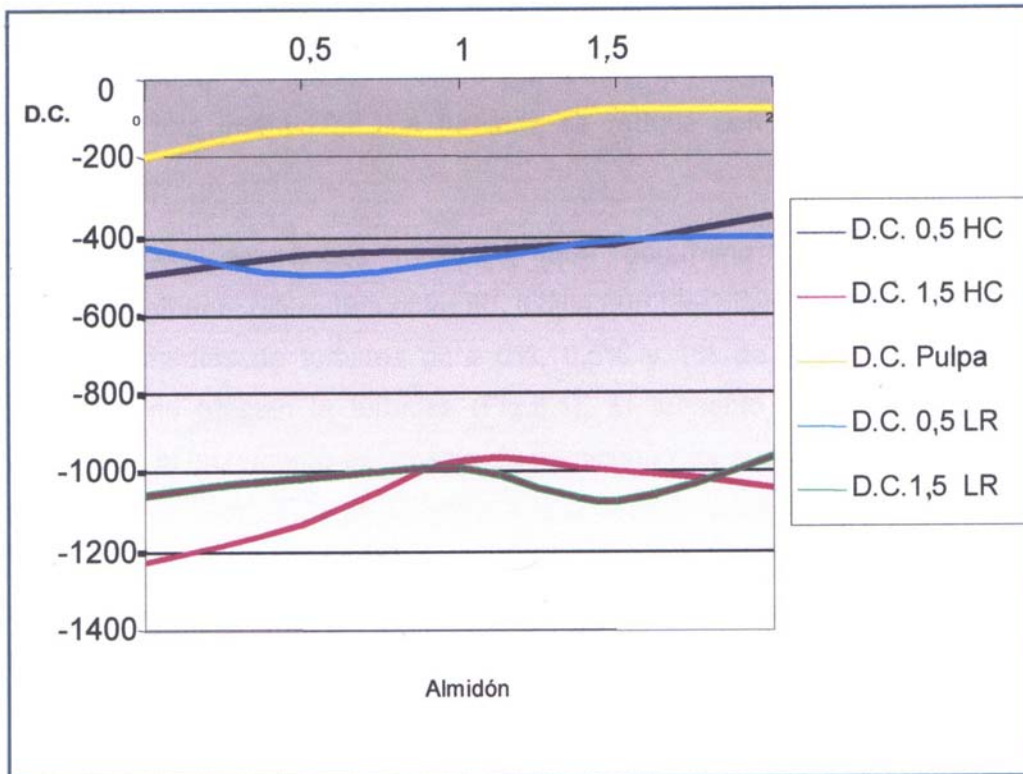


Fig. 5.2: Demanda catiónica de la pulpa a diferentes dosajes de almidón catiónico. Sin HC o licor (línea amarilla). Con hemicelulosas a 0,5% y 1,5% y con licor a 0,5% y 1,5% a pH: 7,5.

5.7.1.2 DISCUSION DE LOS RESULTADOS

La turbidez es más afectada por la adición de HC que por la adición de licor residual. En ambos casos sigue la misma función, con un pequeño efecto de una interacción. La turbidez se reduce con el incremento del almidón.

El test de rangos múltiples (que determina qué medias son significativamente diferentes entre sí), indica que hay diferencias importantes entre las medias de turbidez para 0%, 0,5% y 1% de almidón. Mayores adiciones no afectan la turbidez (Fig.5.1). El aumento de la turbidez es mayor con el incremento del dosaje de hemicelulosas que con el incremento del dosaje de licor. Esto es debido a que cuando se agrega hemicelulosas a la pulpa, hay mayor cantidad de cargas negativas por la presencia de un mayor número de grupos carboxilatos que cuando se agrega licor total, y por lo tanto para un mismo dosaje de almidón, hay mayor repulsión electrostática entre las partículas cargadas negativamente y la floculación se produce en menor grado, por lo que aumenta la turbidez.

El test de rangos múltiples indicó que existen diferencias significativas entre las medias de turbidez para 0% y 1,5 % de HC, incrementando esta variable. La Fig. 5.2 muestra cómo el incremento del dosaje de hemicelulosa de 0,5% a 1,5% y de licor de 0,5% a 1,5% a diferentes dosajes de almidón, aumenta la demanda catiónica. En este caso, la influencia de las hemicelulosas y los licores es más fuerte que la del almidón.

El efecto de las hemicelulosas sobre la demanda catiónica es un poco más elevado que el del licor. Con los licores se presenta un casi insignificante efecto cuadrático del almidón.

Los valores de conductividad son generalmente bajos. El coeficiente de correlación R^2 indica que el modelo obtenido para conductividad con

hemicelulosas explica solamente un 65,42% de la variabilidad en la respuesta.

La variación de la conductividad con las hemicelulosas es debida a la contaminación de estos polímeros con sales inorgánicas durante su separación de los licores residuales (principalmente sales de Na^+ , Cl^- y $\text{SO}_4^{=}$) y a la presencia de iones carboxilatos.

La influencia del licor sobre la conductividad es mayor que la de las hemicelulosas. Esto es debido a que el licor contiene mayor cantidad de sales inorgánicas provenientes de los reactivos del proceso de pulpado, y a la presencia de iones orgánicos tales como carboxilatos y sulfonatos.

La conductividad aumenta con un efecto cuadrático ($P: 0,0000$) con el licor residual

5.7.2. ESTUDIO DEL EFECTO DEL PH

Se aplicó un diseño 2^2 factorial (usando 2 variables: pH (4,5 – 7,5) y almidón (0 – 1 %) a un dosaje constante de hemicelulosa (1,5%).

5.7.2.1. RESULTADOS

Los resultados son presentados en las Figuras 5.3 y 5.4.

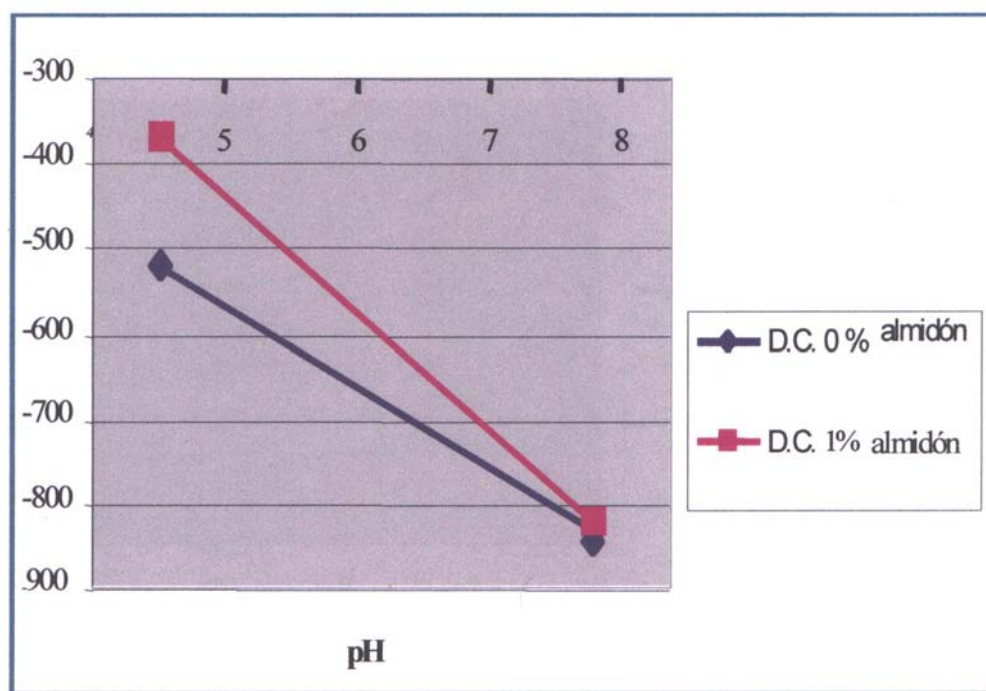


Figura 5.3: Variación de la demanda catiónica de la pulpa en función del pH (4,5 y 7,5), para 0 y 1 % de almidón y 1,5 % hemicelulosa.

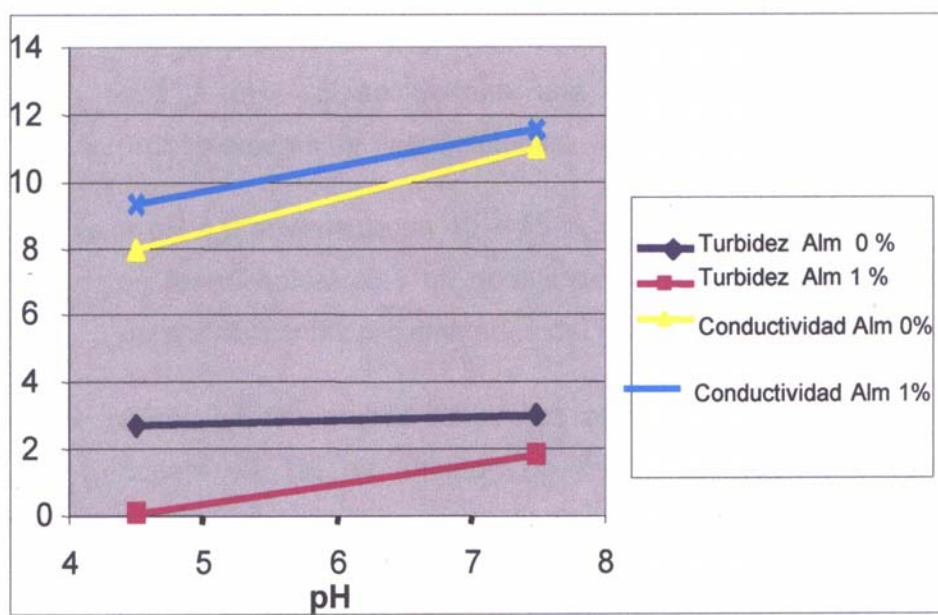


Figura 5.4: Presenta la variación de la turbidez y conductividad en función del pH (4,5 y 7,5) para 0 y 1 % de almidón y 1,5 % de hemicelulosa.

5.7.2.2. DISCUSION DE LOS RESULTADOS

- Los mejores resultados fueron obtenidos a pH: 4,5 para 1% de almidón y 1,5 % HC, pues se obtuvieron valores de conductividad, demanda catiónica y turbidez más baja que a pH 7,5. Esto implica que a pH 4,5 se obtiene una mayor retención de finos y probablemente de hemicelulosas.
 - A pH 4,5 solamente un 40 – 45 % de los grupos carboxílicos está en forma aniónica, y un dosaje de almidón de 1% es suficiente para alcanzar las proximidades del punto isoeléctrico.
 - A pH 7,5 los grupos carboxilos están un 100% ionizados y un dosaje de 1% de almidón no es suficiente para llegar a las cercanías del punto isoeléctrico, por lo cual no se produce la floculación óptima.
 - Ambos, la demanda catiónica y la conductividad representan la carga del sistema y ayudan a predecir las mejores condiciones de operación. La demanda catiónica indica la cantidad de almidón catiónico necesaria para alcanzar las cercanías del punto isoeléctrico, donde se produce la floculación óptima. La conductividad indica la cantidad de sales presentes. Las sales actúan como protectores de los iones, haciendo que éstos pierdan su actividad. Los grupos carboxílicos que están ionizados en la suspensión, forman sales con los grupos catiónicos del almidón y esto origina una disminución en la conductividad. Como resultado de cambios en el pH, surgen leves diferencias en la conductividad.
-
- La Tabla 5.3 presenta los efectos de los factores significativos (las interacciones nunca fueron significativas). El efecto de un factor es

la variación producida sobre la media de la respuesta cuando pasa del valor más bajo al más alto.

Tabla 5.3: Efecto del pH (4,5 – 7,5) y del almidón (0 – 1 %) sobre las variables estudiadas a un dosaje de HC: 1,5 %.

RESPUESTA/EFFECTOS	MEDIA	pH	ALMIDÓN
TURBIDEZ	19,5	10,3	-21,7
D.C.	-635,0	-380,0	--
CONDUCTIVIDAD	99,5	25,8	--

La consecuencia de bajar el pH del sistema es notable, y en el caso de la demanda catiónica, esto implica una mayor retención de finos y hemicelulosas. Solamente para la turbidez el efecto del almidón es más importante que el del pH en los niveles estudiados.

5.7.3. ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DEL SULFATO DE ALUMINIO SOBRE LA RETENCIÓN A PH 4,5

Como los mejores resultados obtenidos fueron a pH: 4,5 fue posible usar sulfato de aluminio como coagulante para ver si se incrementa la retención.

Fue ejecutado un diseño 2^3 factorial para el estudio del sulfato de aluminio, almidón catiónico y hemicelulosa o sulfato de aluminio, almidón

catiónico y licor residual como variables independientes a pH: 4,5.

5.7.3.1. RESULTADOS Y DISCUSION

Los resultados se observan en las Tablas 5.4 y 5.5

Tabla 5.4: Diseño factorial para dosajes de $Al_2(SO_4)_3$, hemicelulosas y almidón a pH 4,5.

$Al_2(SO_4)_3$ %	HC %	Almidón %	Turbidez NTU	D.C. meq/l	Conductividad $\mu S/cm$
0	0	0	35,9	-225	92,5
0,5	0	0	21,1	-60	42
0	1,5	0	27,7	-520	79,6
0,5	1,5	0	24,4	-455	67,5
0	0	1	0,85	0	44,5
0,5	0	1	1	-150	50
0	1,5	1	0,95	-370	89
0,5	1,5	1	0,93	-605	91

Tabla 5.5: Diseño factorial para dosajes de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, licor residual y almidón a pH 4,5.

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ %	LR %	Almidón %	Turbidez NTU	D.C. meq/l	Conductividad $\mu\text{S}/\text{cm}$
0	0	0	35,9	-225	92,5
0,5	0	0	21,1	-60	42
0	1,5	0	23,3	-400	100
0,5	1,5	0	26,9	-420	100
0	0	1	0,85	0	44,5
0,5	0	1	1	-150	50
0	1,5	1	1,15	-500	70
0,5	1,5	1	1,2	-660	100

Del gráfico de medias se observa que no hay diferencias significativas entre las medias de turbidez para diferentes dosajes de sulfato de aluminio.

En los siguientes diagramas, se observa el efecto de la interacción sulfato de aluminio - almidón sobre las variables estudiadas.

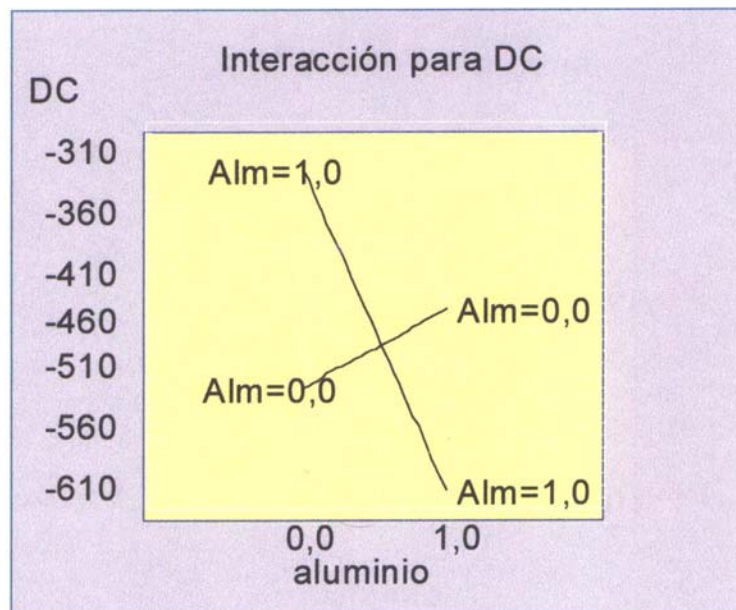
HC 1.5%

Fig. 5.5: Diagrama de interacción para demanda catiónica (HC 1,5%)

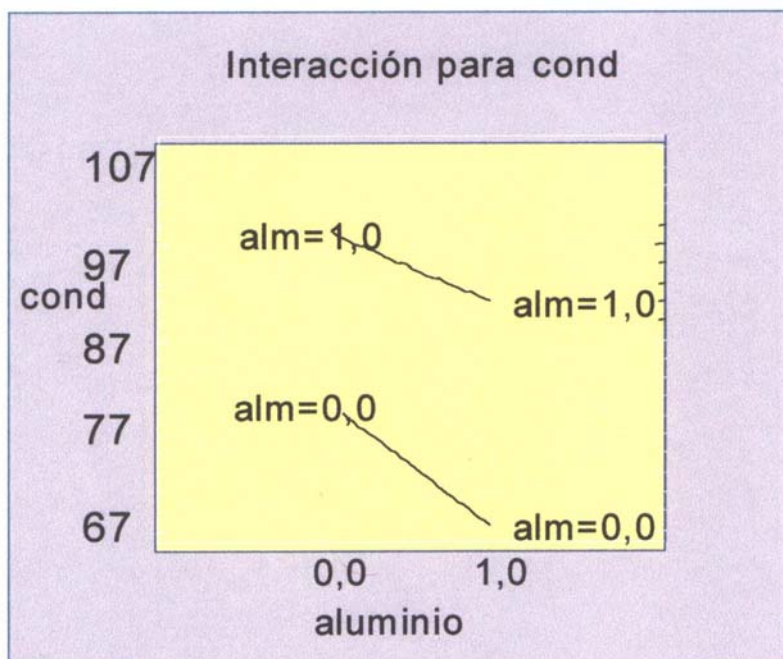


Fig.5.6: Diagrama de interacción para conductividad (HC 1,5%)

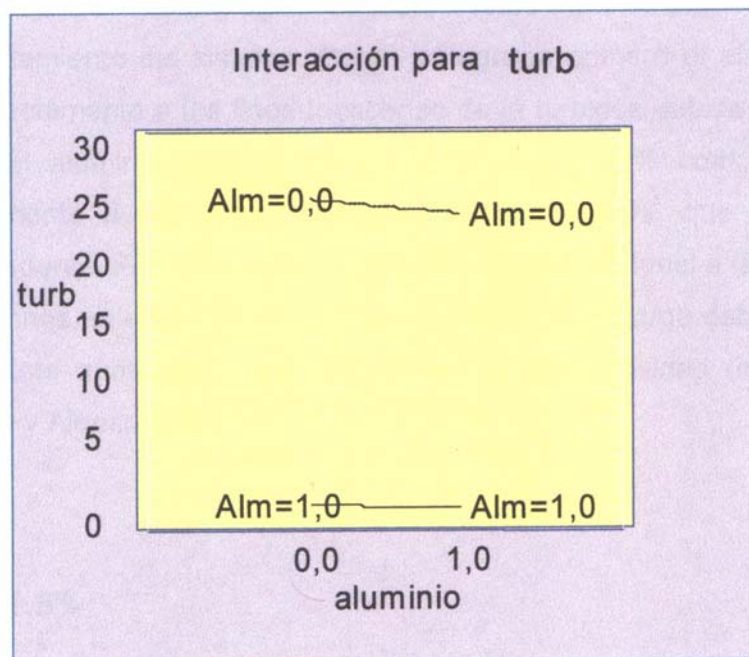


Fig. 5.7: Diagrama de Interacción para Turbidez (HC 1,5%)

En ausencia de Aluminio el almidón neutraliza parte de la carga aniónica soluble (la demanda catiónica pasó de aproximadamente -510 a -350).

En ausencia de almidón el Aluminio también neutraliza algo de cargas (-510 a -450).

Cuando se agregan ambos, éstos interactúan cambiando el comportamiento del sistema. Como se agrega primero el almidón, éste se une directamente a los finos (descenso de la turbidez debido al almidón). Al entrar el aluminio (que a pH 4.5 está en un 90% como Al^{+3}) se une directamente a las fibras, liberando los iones SO_4^- que quedan en el sobrenadante. Por lo tanto, la carga aniónica total es igual a la inicial (ya que los cationes no están en el sistema soluble) más la carga debida a los iones SO_4^- . Este aumento se ve también en la conductividad (inicial:75 y con almidón y Aluminio: 90).

Licor 1.5%:

En todos los casos se da ésta fuerte interacción del Al con el almidón, o sea, en presencia de licor y en ausencia de licor y hemicelulosas (pulpa sola). Los diagramas son practicamente idénticos.

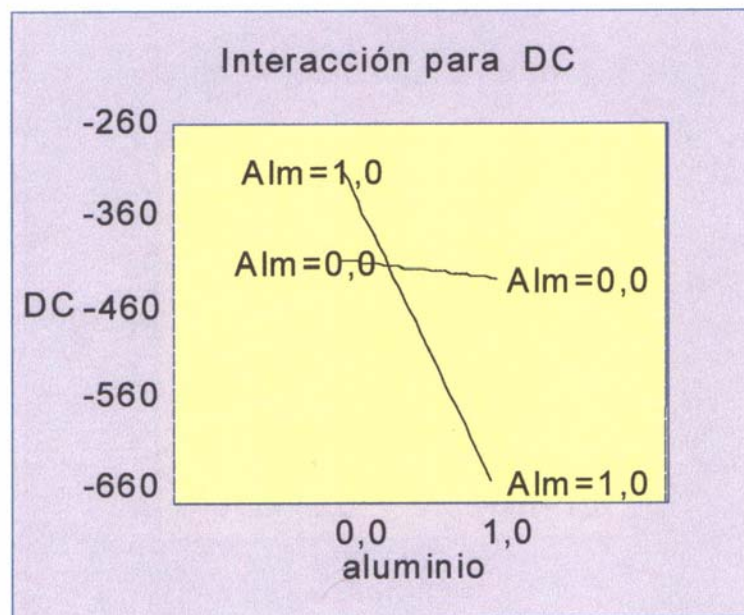


Fig.5.8: Diagrama de interacción para D.C. (licor 1,5%)

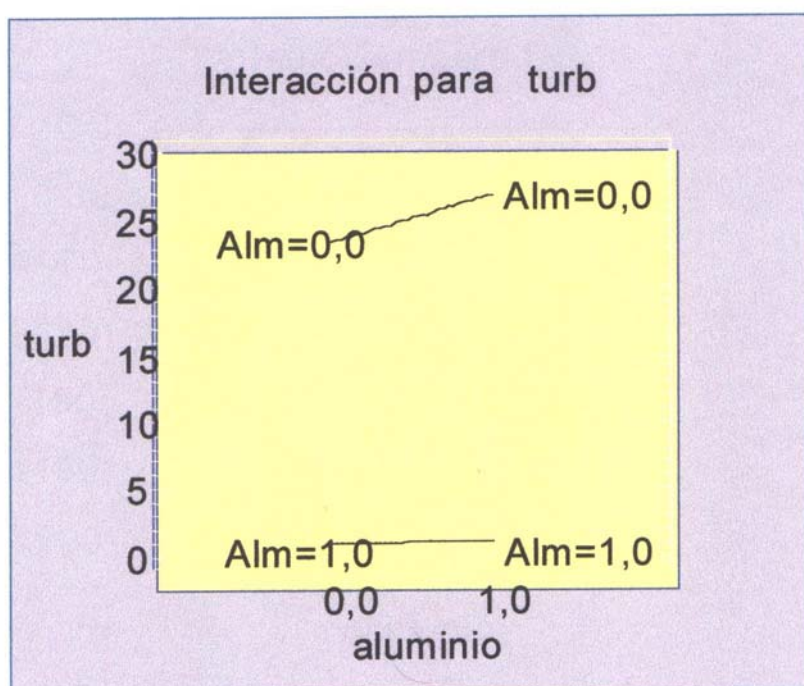


Fig. 5.9: Diagrama de interacción para turbidez (HC 1,5 %)

HC y Licor = 0

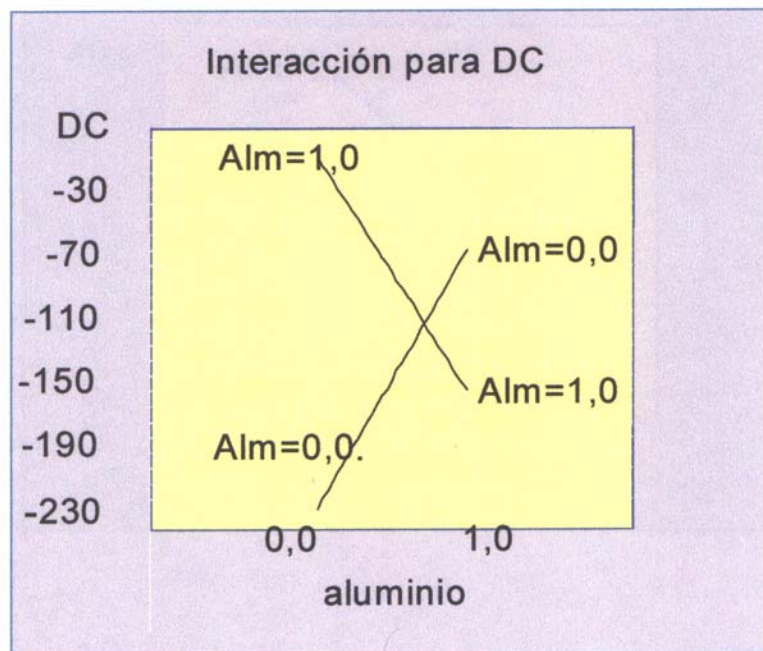


Fig.5.10: Diagrama de interacción para D.C. (HC y licor =0)

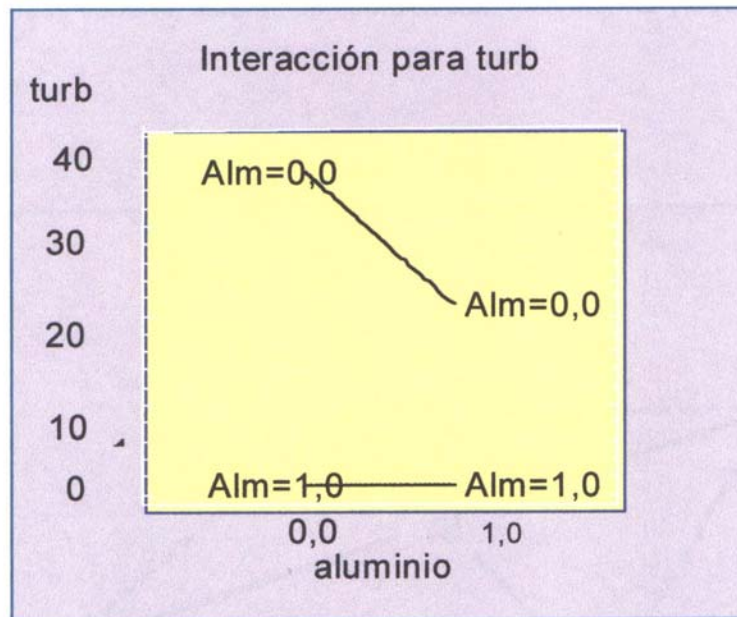


Fig.5.11: Diagrama de interacción para turbidez (HC y licor=0)

Como la carga aniónica es mucho más baja, el almidón en ausencia de Al llega a neutralizarla totalmente, pero al agregar el Al aumenta la carga aniónica por los iones SO_4^- . El ion Al^{3+} , para reducir su alta densidad de carga, actúa como un ácido de Lewis aceptor de un par de electrones y

forma complejos con moléculas aniónicas o neutras, las cuales son referidas como un ligando (33). El catión Al^{3+} forma complejos con 6 ligandos para formar una estructura octaédrica (Fig.5.5). Sin embargo, otros conceptos sobre la formación del complejo, indican que el Al^{3+} y otros cationes multivalentes tienen 2 esferas de coordinación, una interna y otra externa.

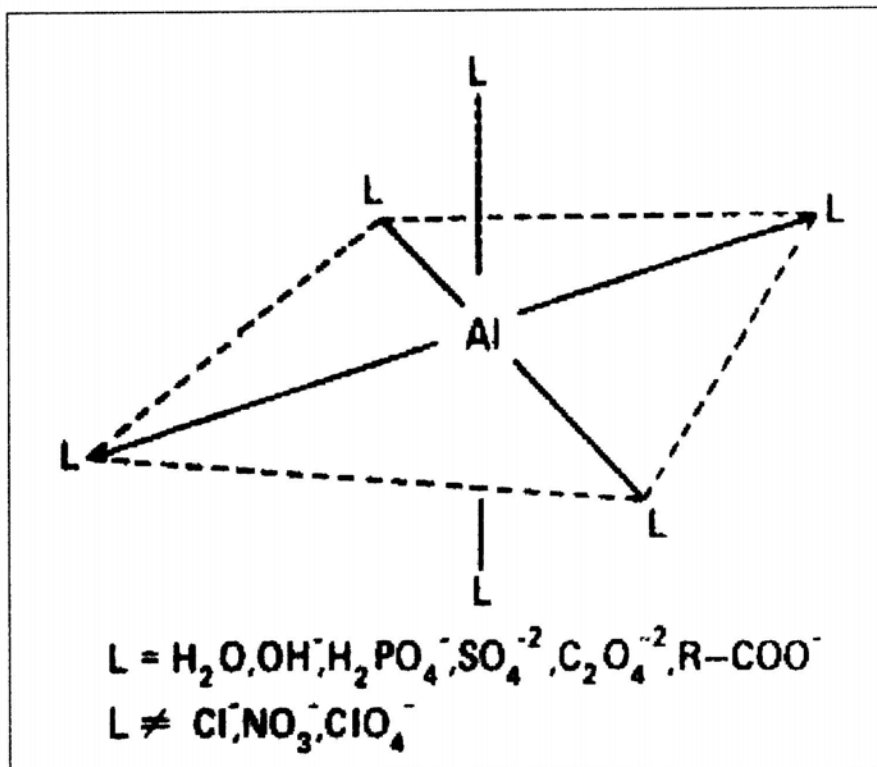


Fig.5.12: Representación del complejo del Al^{3+} con los 6 ligandos

A $\text{pH} \leq 4,5$ el aluminio se encuentra principalmente como Al^{3+} y forma complejos mononucleares con el agua, con los iones hidroxilos del agua (Fig.5.13) y con los iones sulfato que se encuentran en el medio (Fig.5.14).

En nuestro sistema, están presentes los iones sulfato provenientes de la ionización del sulfato de aluminio en solución y los iones sulfato propios del efluente NSSC.

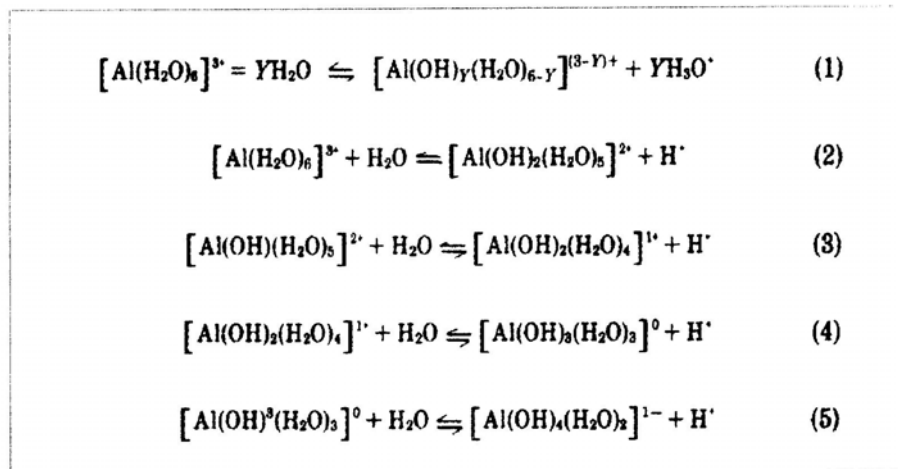


Fig. 5.13: Complejos mononucleares que el Al^{+3} forma con el agua y con los iones OH^- del agua.

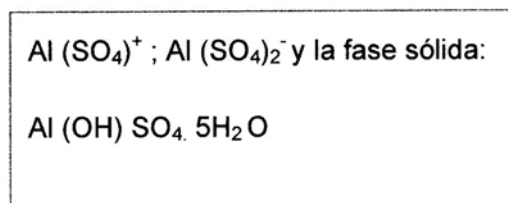


Fig. 5.14: Especies solubles que el Al^{+3} forma con el ion SO_4^{2-}

Algunos investigadores (35) (36) demostraron que las especies mononucleares son capaces de complejarse consigo mismo v\u00eda un proceso

llamado olación, que lleva a la formación de complejos que contienen más de un aluminio (Fig.5.15).

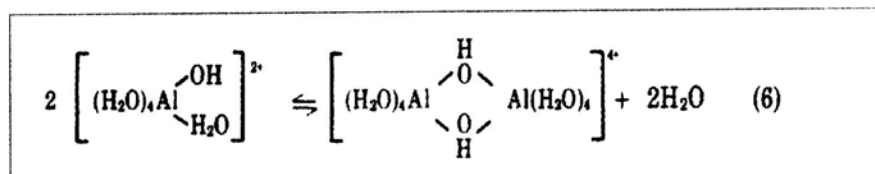
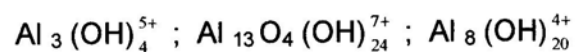
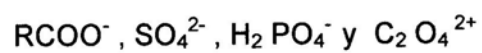


Fig. 5.15: Proceso de olación que lleva a la formación de especies polinucleares en solución acuosa.

En el rango de pH 4,5–5,0 el aluminio forma complejos polinucleares. Con el ligando OH^- forma las siguientes especies solubles:



Además forma complejos polinucleares con los iones:



No forma complejos con el Cl^- , NO_3^- o ClO_4^-

La Fig. 5.16 ilustra el efecto del pH sobre la adsorción de aluminio por las fibras. Se observa un incremento en pH 4 -5.

Ads.Aluminio(mg Aluminio/g pulpa)

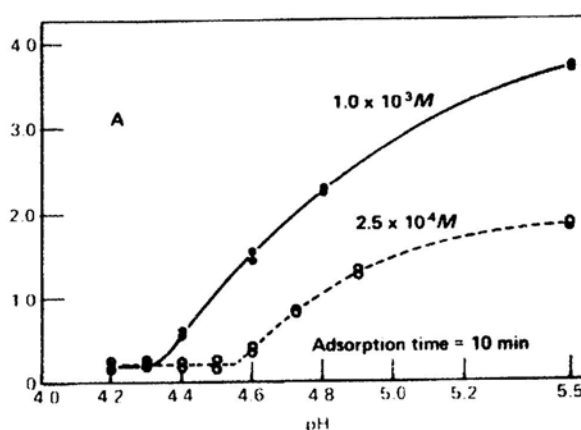


Figura 5.16: Adsorción de aluminio en mg/g en función del pH y de la concentración de aluminio del $AlCl_3$

El valor del pH en que comienza el incremento de la adsorción, o en que se produce la formación de la especie polinuclear, aumenta con la disminución de la concentración de Al^{+3} en mg/g de pulpa (Figuras 5.16 y 5.17), de lo que se deduce que para valores de concentración de Al^{+3} bajos, menores de 0,00025 M, como en nuestro sistema, el incremento de la adsorción comienza a pH mayores de 4,5.

La figura 5.17 revela que el incremento de la adsorción ocurre aproximadamente al mismo valor de pH en que comienza la formación de la especie polinuclear. En la región del catión trivalente, la adsorción es baja e independiente de la concentración. Esto es debido a que la adsorción de Al^{+3}

depende del intercambio iónico con los grupos carboxilos de las fibras, los que están presentes en una cantidad limitada.

La adsorción de los cationes decrece con la disminución del pH, debido a la protonización de los grupos carboxilos de las hemicelulosas.

Las especies polinucleares demuestran fuerte adsorción, probablemente debido a la mayor carga iónica (+4) y a la habilidad de las especies a participar en las interacciones de enlace de hidrógeno con la superficie de las fibras.

Fracción de Aluminio.

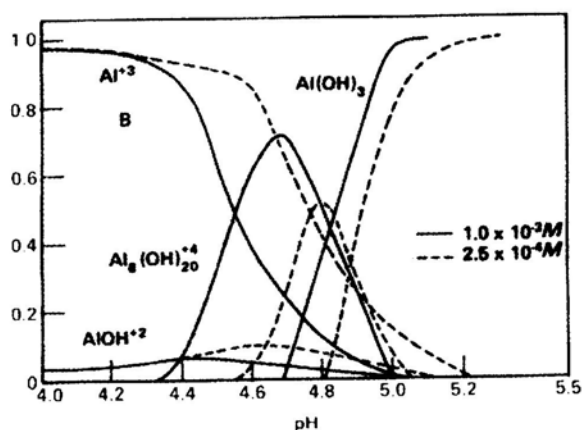


Figura 5.17: Distribución de las especies de aluminio en función del pH y de la concentración de aluminio del $AlCl_3$.

Finalmente, incrementando el pH por arriba de 5,0, aumenta más la adsorción de aluminio, que se convierte a la forma de $Al(OH)_3$ que es insoluble en agua y precipita. El precipitado de $Al(OH)_3$ contiene especies catiónicas ocluidas. Ambos factores, la carga y la baja solubilidad, contribuyen a la fuerte adsorción del mismo por las fibras.

A pH > 8,0 se forma $Al(OH)_4^-$ el cual es soluble y si se agrega soda

cáustica, se forma aluminato de sodio.

mg Aluminio Ads./g pulpa

%Alu.Ads.

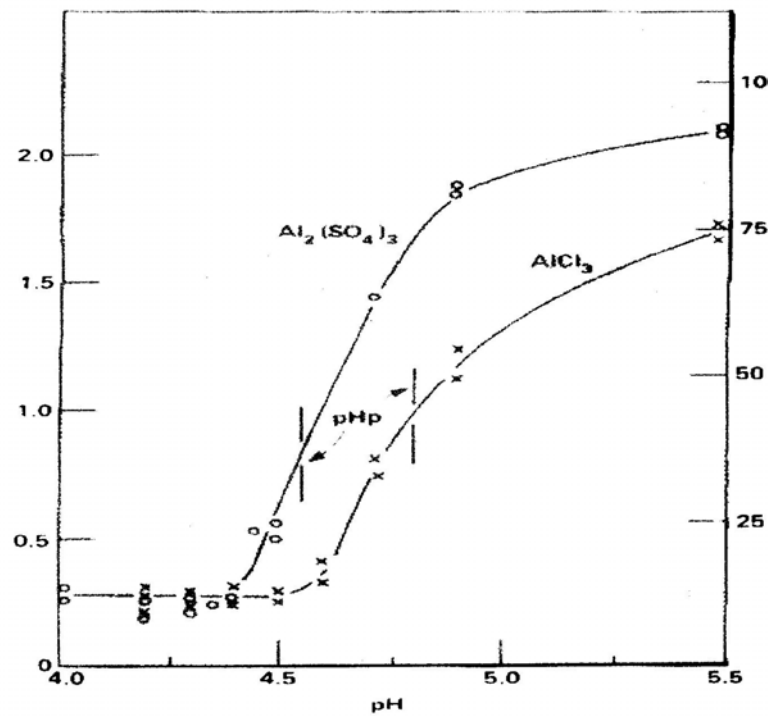


Figura 5.18: Comparación de la adsorción de aluminio del AlCl_3 y $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ($2,5 \cdot 10^{-4}$ M), pHp es el pH de formación del precipitado para cada sal.

Según la literatura (9) cuando el almidón se agrega al suministro de la fábrica, no se distribuye igualmente entre todos los componentes. En general, tiende a adsorberse más sobre los componentes de alta área específica. Así, los finos y cargas adsorben más almidón que las fibras.

La intensidad de adsorción relativa de almidón catiónico es fibra:1 finos:5 y de aluminio es fibras:1 finos:3. Todo esto confirmaría que el almidón se va a los finos y el aluminio a las fibras.

5.7.3.2. CONCLUSIONES DE LOS ENSAYOS PRELIMINARES

- ♦ Las pulpas sin auxiliares de retención casi no retienen las hemicelulosas y licores residuales incorporados, y ellos permanecen como basura aniónica.
- ♦ La retención aumenta con el incremento del almidón.
- ♦ A pH 4,5 y con 1% de almidón y 1,5 % HC se produce un incremento sustancial en la retención y con mayor dosaje de almidón ya no hay diferencias.
- ♦ El sulfato de aluminio no tiene influencia significativa en la retención a pH: 4,5 en nuestro sistema.
- ♦ El almidón tiene gran afinidad por los finos, y muy escasa por la carga aniónica soluble. El agregado de Al no mejora la retención de compuestos del licor residual NSSC. Al contrario, posee mayor afinidad por el sistema fibroso, y aumenta la carga aniónica del sobrenadante.
- ♦ La floculación se ve más afectada por la adición de hemicelulosa que por la adición de licor residual.

5.8. ENSAYOS DEFINITIVOS

Con el fin de evaluar la performance de los componentes del licor residual NSSC conjuntamente con almidón catiónico en hojas, se compararon las propiedades físicas y ópticas de las hojas hechas sin y con aditivos y se realizaron ensayos de retención / drenaje con la Jarra dinámica Britt .

5.8.1 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

a) PREPARACION DE LA SUSPENSION DE PULPA

Se formaron series de 20 hojas sin y con aditivos. Para la formación de cada serie, se pesaron 214,5 g de pulpa húmeda, lo que es equivalente a 65g de pulpa seca, teniendo en cuenta que la sequedad de la pulpa fue de 30,3%. Se separó la pulpa en dos fracciones para desintegrar por separado con 2 litros de agua cada una, durante 20 minutos. Para obtener una consistencia de 0,5% se llevó a 13 litros con agua desmineralizada. Se calentó hasta 55°C con agitación por medio de un agitador tipo hélice, accionado con motor eléctrico.

b) FORMACION DE HOJAS

Previo agregado de la cantidad deseada de los aditivos en los casos correspondientes, se ajustó el pH a 4,5 con H_2SO_4 0,1 N y se agitó durante

10 minutos. Se determinó la consistencia, que fue de 5,01 g/l.

Se formaron series de 20 hojas conteniendo pulpa sola (blanco), 1% de almidón y 1,5% de HC, 1% de almidón y 1,5% de licor residual NSSC, 1% de almidón y 1,5% de HC separadas por ultrafiltración (37), todo sobre base de pulpa seca. Se empleó una máquina formadora de hojas estándar. Para la formación de cada hoja se agregaron a la formadora 1,5 litros de agua desmineralizada caliente (50°C) y 500 ml de la muestra contenida en una probeta, la que se lavó con 400 ml de agua desmineralizada caliente y se incorporó a la formadora. Las hojas se prensaron y secaron en platinas con aire caliente durante 10 minutos.

c) DETERMINACION DE PROPIEDADES FISICAS

Todos los ensayos se realizaron en los laboratorios del PROCyP. De cada serie de 20 hojas, 10 hojas se acondicionaron según Tappi (T402) en atmósfera estándar $50 \pm 2\%$ de humedad relativa ($23^{\circ}\text{C} \pm 1$) y 10 hojas en condiciones de humedad alta, $75 \pm 2\%$ de humedad relativa ($27^{\circ}\text{C} \pm 1$), para simular las condiciones ambientales reales de trabajo.

Las hojas acondicionadas fueron ensayadas de acuerdo con los métodos estándar TAPPI para la determinación del gramaje, espesor, volumen específico, permeabilidad, índice de tracción, energía tensora TEA, elongación, rigidez STFI, índice de explosión, índice de rasgado, blancura y opacidad. La resistencia al aplastamiento CMT (concora medium test) no se realizó por no disponer del equipo correspondiente durante la realización de este trabajo. Sin embargo, se verifica que la resistencia a la tracción y el STFI presentan una buena correlación con esta propiedad (R^2 : 0,98 y 0,90) respectivamente, según datos de la referencia(13). Cada hoja se ensayó por separado y se calculó el valor promedio, la desviación estándar y el coeficiente de variación para cada caso. Se efectuó la prueba de outliers para detectar ensayos fallidos en las diferentes propiedades.

Espesor: se midió con un micrómetro según norma Tappi T 411 om-89, ISO 534. El espesor afecta casi todas las propiedades físicas, ópticas y eléctricas de la hoja.

Densidad: se expresa en gramos por centímetro cúbico, y se calcula dividiendo el peso en gramos por metro cuadrado por el espesor en micras. Con frecuencia se le denomina densidad aparente(ρ_a), porque incluye los espacios de aire del papel, y se calcula en base al espesor medido, que es ligeramente superior al espesor real. Con la densidad se calcula el *bulk* o volumen específico ($1/\rho_a$). A mayor densidad menor es el volumen específico. La densidad tiene relación con la porosidad, la rigidez, la dureza y la resistencia del papel.

Gramaje (peso base): debido a que el papel se utiliza en forma de hoja, y su área tiene más importancia que su volumen, el peso del papel se expresa por unidad de área, en gramos por metro cuadrado. Se determinó según TAPPI T 410 om-93, ISO 536.

Permeabilidad al aire de papel y cartón: se calcula a partir de la resistencia al paso de aire según TAPPI T 460 om-96, ISO 3687 . La hoja de pulpa es un material muy poroso, como lo indica su bajo peso específico (0,5 a 0,8). Una indicación de la porosidad puede lograrse si se mide la resistencia de un papel al paso del aire en condiciones estandarizadas de presión, temperatura y humedad relativa. Los resultados se expresan en segundos, como el tiempo requerido para el paso de un volumen determinado de aire.

Resistencia al rasgado: se midió según normas TAPPI T 414 om – 88, ISO 1974. La resistencia al rasgado es una propiedad de la hoja de pulpa relacionada directamente con la resistencia al doblado, ya que en ambas la longitud de las fibras influye en gran medida en el valor final de la resistencia. Estas propiedades, junto con la resistencia a la explosión y tracción, configuran un criterio importante de calidad de pulpas y papeles que se usan en bolsas y empaques. Se define como la fuerza perpendicular al plano del papel requerida para rasgar una hoja de papel a través de una distancia determinada, después de un corte inicial. Se expresa en gf (gramos fuerza) o mN. A partir de la resistencia al rasgado se puede calcular lo siguiente:

Índice de rasgado: se define como la fuerza requerida para rasgar una hoja de papel en mN dividida por el gramaje en g/m^2 .

Factor de rasgado: $mN / \text{gramaje}$. Esta propiedad, junto con la resistencia a la tensión y explosión proporciona un criterio claro para establecer las condiciones de operación y manejo, por ejemplo del papel para sacos que se emplean como embalajes.

Propiedades de tracción: entre las propiedades de resistencia a la tracción, se encuentran la carga de ruptura y la absorción de la energía de tensión (TEA *Tensile Energy Absorption*), una medida de la resistencia del papel. La determinación y el conocimiento de estas propiedades indican la aptitud de algunas pulpas para ser empleadas en la fabricación de diversos tipos de papeles, los cuales están sujetos a esfuerzos directos de tracción. Esta propiedad se determina midiendo la fuerza requerida para romper una tira angosta de papel en una longitud y anchura cuidadosamente especificada.

Carga de ruptura: se define como la carga directa soportada por una tira de papel para producir ruptura, la cual se lee en la escala del aparato en las siguientes unidades: N; KgF o lbf. La carga de ruptura se puede expresar también de las siguientes maneras.

Resistencia a la tracción: se midió según normas TAPPI, T 494 om-88, ISO 1924. Se define como la fuerza máxima de tensión por unidad de ancho aplicada en una tira de papel hasta su ruptura bajo condiciones preestablecidas, reportada en KN/m. $\text{Carga de ruptura (Kgf} \times 9,807) / \text{ancho tira (mm)} = \text{KN/m}$.

Índice de tracción: se define como la expresión objetiva de esta resistencia, al relacionar la resistencia a la tensión con el peso base de la hoja o papel ensayado, indicando de esta forma un valor estándar sin que tenga influencia el gramaje. Normalmente, se reporta en Nm/g: $\text{Resistencia a la tracción (KN/m)} / \text{gramaje (g/m}^2) \times 1000 = \text{Nm/g}$.

Absorción de la energía tensora (TEA): es el trabajo realizado sobre la hoja de pulpa o papel cuando se la somete a un esfuerzo hasta su ruptura, que se mide desde el esfuerzo cero hasta el esfuerzo máximo. El valor TEA se expresa como la energía absorbida por unidad de superficie de una muestra de pulpa o papel, reportando esta prueba en J/m^2 .

Índice TEA: se define como la energía absorbida TEA dividida por el peso del papel, y se expresa en unidades J/kg: $\text{Area curva (J)} / \text{largo (cm)} \times \text{ancho (cm)} \times 10.000 = \text{J / m}^2$

Tabla 5.6: Ensayos físicos de hojas con adición de almidón (1%) hemicelulosas (1,5%), licores residuales (1,5% de sólidos orgánicos) y retenido por ultrafiltración de licores residuales (1,5%de sólidos orgánicos). Condiciones: 23°C, 50% RH.

Ptos.	Sin aditivos	Almidón	Almid-HC	Almid- LR	Almid-UFR
Humedad (%)	8,7	8,5	8,8	8,5	8,5
Vol. esp. (cm ³ /gr)	0,40	0,39	0,39	0,40	0,40
I. Tear (mN m ² /gr)	5,27	4,74	4,28	4,68	4,52
I. Explosión (kPa ² /gr)	1,93	2,48	2,53	2,35	2,24
I. Tracción (N m/gr)	36,0	48,2	47,6	46,3	45,9
Elongación (%)	1,48	1,86	1,76	1,82	1,73
I. TEA (m J/gr)	315	531	482	488	463
I. STFI (Nm/gr)	25,75	25,75	25,76	26,03	25,75
Permeabilidad (μ-m/Pa.s)	1,59	1,62	1,67	1,76	2,20
Brightness	44,8	44,3	43,9	44,3	43,7
L*	81,3	80,9	80,5	80,8	80,4
a*	1,04	0,78	0,7	0,47	0,51
b*	15,3	15,3	15,0	15,0	15,1

Tabla 5.7: Propiedades físicas de hojas con adición de almidón (1%), hemicelulosas (1,5%), licores residuales (1,5% de sólidos orgánicos) y retenido por ultrafiltración de licores residuales (1.5% de sólidos orgánicos). Condiciones: 27°C, 75% HR.

Ptos.	Sin aditivos	Almidón	Almid- HC	Almid-LR	Almid- UFR
Humedad (%)	11,10	11,00	11,07	10,98	11,03
Vol.esp. (cm ³ /gr)	0,40	0,40	0,39	0,40	0,39
I.Tear (mN m ² /gr)	4,63	5,46	5,41	5,45	5,54
I.Explosión (kPa m ² /gr)	1,60	2,14	2,12	2,04	2,04
I.Tracción (N m/gr)	29,54	37,70	37,25	37,27	35,53
Elongación (%)	1,83	2,44	2,40	2,58	2,19
I.TEA (mJ/gr)	382	658	633	682	540
I.STFI (Nm/gr)	17,53	21,14	21,14	19,63	19,19
Permeabilidad (μ-m/Pa.s)	1,59	1,82	2,10	1,42	1,82

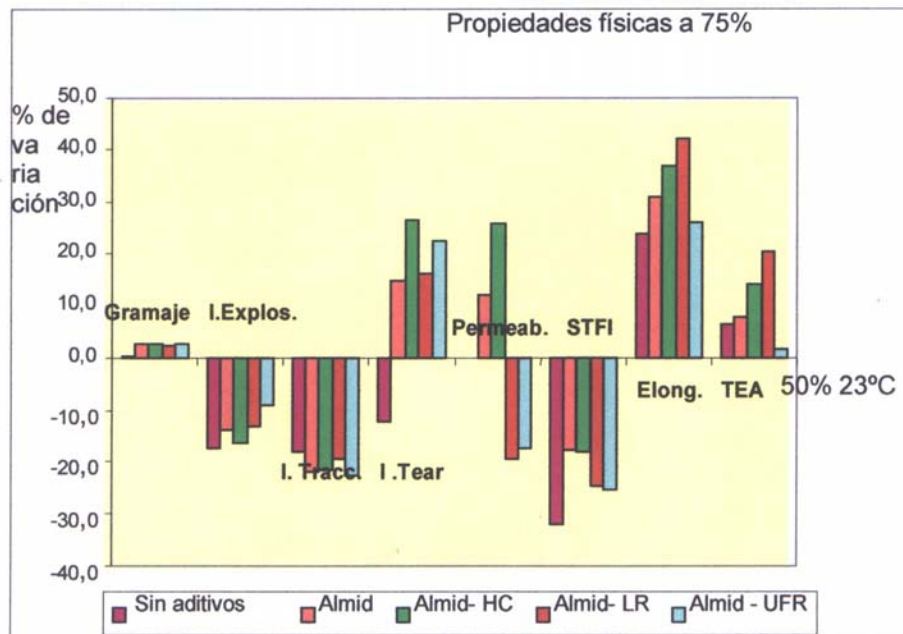


Fig.5.19 :Porcentajes de variación de propiedades físicas a 75% HR, 27°C,
(cero: propiedades de pulpas sin aditivos a 50% HR, 23 °C)

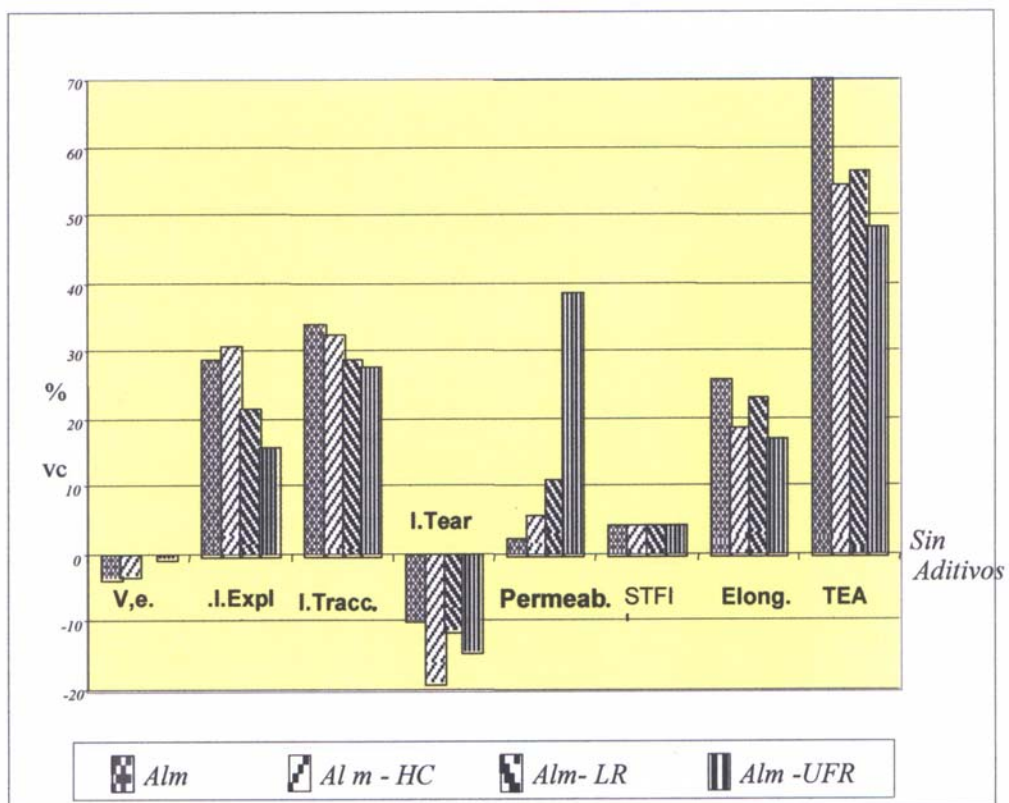


Fig.5.20: Porcentaje de variación de propiedades a 23°C,50%HR
(cero:propiedades de pulpas sin aditivos)

5.8.1.2.RESULTADOS DE LOS ENSAYOS DE RETENCIÓN

La Tabla 5.8 muestra resultados de drenaje (CSF y Jarra Britt) y datos de retención de finos de las pulpas preparadas para los ensayos. En la Fig. 5.21 se presentan porcentajes de variación de las propiedades de drenaje y retención de pulpas sin aditivos y con aditivos.

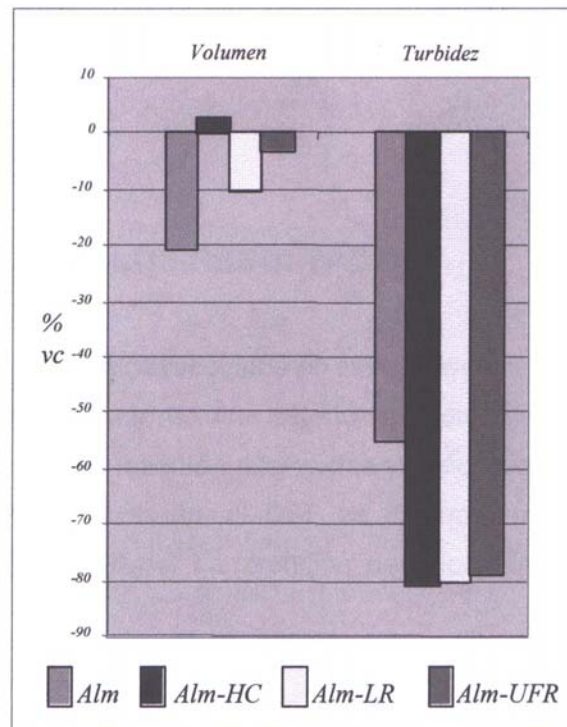


Fig 5.21: Representación de los valores de volumen y turbidez del filtrado recogido en los ensayos de retención

Tabla 5.8: Resultados de drenaje y retención (CSF y jarra Britt, pH:4.5)

Ptos.	Sin aditivos	Almidón	Almid- HC	Almid-LR	Almid-URF
CSF	300	475	475	475	475
Volumen Britt (ml)	97	77	100	87	94
Turbidez Britt (NTU)	144,5	65,5	27,3	28,1	30,5

5.8.1.3 DISCUSION DE LOS RESULTADOS

El volumen de los filtrados recogidos en los ensayos con la Jarra Britt muestra que el almidón y el licor residual deterioran el drenaje mientras que las hemicelulosas y UFR no presentan diferencias significativas con la pulpa sola (Figura 5.21). Por el contrario, el CSF se incrementa en el mismo porcentaje con todos los aditivos. La retención de finos aumenta mucho con los aditivos.

Los valores de turbidez dinámica son mayores que los obtenidos en condiciones estáticas (con agitador múltiple). En estas condiciones la turbidez del "agua blanca" es positivamente afectada por la incorporación de los componentes del licor residual (la turbidez es un 80% menor que sin aditivos).

En la Fig. 5.19 ,se observa que el índice de desgarro *Tear*, la elongación y el TEA es mayor a 75 + 2% HR. El índice de explosión, el índice de tracción y la rigidez (STFI) es mayor a 50%HR.

En la Fig. 5.20 a (23°C, 50% HR) se observa que existen diferencias significativas entre pulpas con y sin aditivos en tracción, explosión, elongación, STFI, y TEA. Las diferencias entre pulpas con y sin aditivos son

alrededor del 30% para tracción, y explosión, 20% para elongación y STFI, y 50% para TEA. En tracción y explosión no hay diferencias significativas entre almidón sólo o combinado con hemicelulosas, pero las adiciones de LR y UFR deterioran estas propiedades. Los resultados muestran que el índice de desgarrado *Tear* sufrió una disminución significativa (10 to 20%) con todas las adiciones. Las hemicelulosas produjeron el valor más bajo.

A 50% HR el comportamiento de las pulpas usando almidón solo o combinado con HC o LR presenta poca variación en todas las propiedades excepto la permeabilidad. Esta propiedad es por el contrario grandemente afectada por los componentes del LR, como se observa en los valores altos de esta propiedad usando LR y HC separada por UFR (Fig. 5.20).

Los valores de permeabilidad incrementan a medida que aumenta el contenido de lignosulfonatos en los aditivos. Es notable el mejoramiento de la formación en presencia de los componentes del licor residual (LR y UFR).

Las propiedades ópticas no son realmente afectadas.

El comportamiento de las pulpas a humedad relativa alta es por el contrario, muy interesante. Mientras que las respuestas tracción y explosión a estas condiciones son casi la misma que para la pulpa sin aditivos, el I. de desgarrado (*tear I.*) y la elongación son positivamente afectados. En todos los casos a humedad alta, las pulpas con aditivos muestran una más baja caída de STFI. El efecto de los aditivos sobre la permeabilidad al aire es inverso a lo que ocurre en condiciones estándar. Aditivos con alto contenido de lignosulfonatos presentan una importante caída de esta propiedad. *Tear I.*, tracción y STFI no presentan diferencias con todos los aditivos, mientras que los valores de explosión, elongación, TEA y permeabilidad son disminuidos en presencia de UFR.

Globalmente, no hay diferencia estadística significativa en las propiedades físicas entre almidón sólo y con la incorporación de hemicelulosas y son igualmente efectivos bajo las condiciones empleadas en nuestro sistema.

La presencia de LR afecta negativamente algunas propiedades (explosión, STFI), positivamente otros (elongación, TEA) y produce grandes diferencias en permeabilidad con el cambio de condiciones ambientales

Las mediciones de resistencia al aire son usadas para controlar la manufactura del papel debido a la correlación indirecta entre porosidad, formación y resistencia del papel. Los papeles para bolsas deben tener alta porosidad y alta resistencia a la tensión, una combinación que es difícil de alcanzar en el mismo papel. La permeabilidad es reducida por el bonding entre las fibras.

Se observó que la formación de las hojas era mejor en presencia de los componentes del licor residual NSSC que con el almidón catiónico sin otros aditivos. Según la literatura (37), los aditivos usados como auxiliares de formación, son generalmente polímeros naturales o sintéticos solubles en agua (aniónicos o no iónicos). Los polímeros catiónicos forman puente con las fibras aniónicas resultando en el desarrollo de macroflóculos que podrían causar detrimentos a la formación. En un estudio realizado encontraron que "una fábrica NSSC, con el cerramiento de circuitos tenía 3,7% de electrolitos disueltos en la caja de cabeza de máquina", por lo tanto, encontrar la forma de retener esta carga sería también una solución.

5.8.2. CONCLUSIONES

- Las pulpas por sí mismas casi no retienen las hemicelulosas y licores residuales incorporados, y ellos permanecen como basura aniónica.
 - La retención de finos se incrementa grandemente en presencia de compuestos del licor NSSC en las condiciones empleadas en nuestro sistema.
-

- El sulfato de aluminio no tiene influencia significativa sobre la retención de los componentes del licor residual NSSC a estas condiciones en nuestro sistema.
 - Bajo las condiciones de humedad relativa standard los componentes del licor NSSC, mejoran las propiedades mecánicas respecto a las hojas hechas con pulpa sola pero no se producen cambios significativos respecto al almidón 1%. A humedad relativa alta, éstas diferencias desaparecen para tracción, explosión y STFI. La elongación y TEA por el contrario son grandemente aumentados.
 - Las pulpas que tienen mayor permeabilidad, tienen las menores resistencias a la tracción y a la explosión.
 - El aumento del CSF es el mismo para todos los aditivos.
 - Mientras que el Índice de desgarró sufrió una significativa disminución con todas las adiciones a 50% HR, hay un aumento importante de esta propiedad con aditivos a 75% HR.
 - En todos los casos las propiedades ópticas no son afectadas en una forma significativa.
 - La presencia de licor residual afecta negativamente algunas propiedades (explosión, STFI), positivamente otras (elongación, TEA) y produce una diferencia grande en la permeabilidad con el cambio de las condiciones ambientales.
 - No hay evidencia de una completa retención de sustancias solubles. Se probarán otros polímeros catiónicos para ver si estos aditivos podrían ser incorporados sin almidón.
-

- Se obtiene una mejor formación de las hojas hechas con los componentes del licor NSSC que con el almidón catiónico sin otros aditivos.
 - El almidón catiónico produce la floculación de fibras, finos y otras sustancias coloidales y disueltas, mejora la resistencia en seco de los papeles, pero causa pobre formación, lo que puede ser evitado logrando retener las hemicelulosas y lignosulfonatos que se encuentran en la suspensión de pulpa.
-

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. Smook G. A.; "Manual para Técnicos de Pulpa y Papel", Cap. 15, p. 212 (1990).
2. Scott William E. PH. D.; "Principles of Wet End Chemistry", Chapt. 15. p.24 , 113-123 , 155-185. Tappi Press. Atlanta, Georgia (1996).
3. Helmholtz, H., Wied Am., 7:337 (1879).
4. Gouy,G., Am. PHys. 7:129 (1917).Chaposo molecularan, D.D., PHil. Mag. 25(6): 475 (1913).
5. Chapman, D.D.,Phil. Mag. 25(6):475 (1913)
6. Stern,O. ,Elektrochem. 30:508 (1924)
7. Noller, Carl R.; "Química de los compuestos Orgánicos",p. 37-39, 3ª Ed. Edit. "El Ateneo", Bs. As. (1978).
8. Brouwer, P.H.; "La Utilización del Almidón en la Parte Húmeda",p. 117-137. Avebe B. A., Veendam, Holanda(1989).
9. Scott, William E. PH. D.; "Principles Of Wet End Chemistry", Chapt. 6. p. 33-38, 38-43. Tappi Press. Atlanta, Georgia (1996).
10. Eklund, D.; Lindström T. "Paper Chemistry. An Introduction", p.122-124, 131, 139 D. T. Paper Science Publications, Grankulla, Finlande, (1991).
11. Christopher J. Bzermann; "Essentials of Pulping and Papermaking".Academic Press, Inc.(1993).
12. Worster,H.E.;"Semichemical pulping for corrugating grades,en Pulp And Paper Manufacture",Vol.4, Sulfite Science and Tecnology, (TAPPI-CPPA Eds.),3thp130-158,(1985).

13. Area M. Cristina.; Felissia F.; Vénica A.; Valade J. L.; "NSSC. Process Optimization I. Pulps. Quality", Tappi Pulping Conference, Montreal, 671-681, October 1998.
 14. Area M. Cristina; Felissia F.; Vénica A.; Valade J. L.; "NSSC Process optimization. II. Spent Liquors", Tappi Pulping Conference, Montreal, 683-690, October 1998.
 15. Area, M. Cristina; Felissia, Fernando; Nuñez, C; Vénica A.; Valade J. "Upgrading Liquors From NSSC Process. I. Identificación and Quantitation of Organic Componente", accepted for publication in Cellulose Chemistry and Technology, 1998.
 16. Area, M. Cristina; Felissia, Fernando; Nuñez,C; Venica A.; Valade J. "Upgrading Liquors from NSSC Process. II. Lignosulfonates and Hemicelluloses Molecular Weights Distribution", accepted for publication in Cellulose Chemistry and Technology, 1998.
 17. Lea D. C.;" And Orienting Study Of The Effect Of The Neutral Sulphite Semichemical Cook On The Hemicelluloses Of Aspenwood". Tappi 37(9): 393-399(1954).
 18. Quick, R. H.;" A. Study of the Hemicellulose Removed During a Neutral Sulphite Semichemical Cook of Aspenwood", Tappi 39 (6): 357-366 (1956).
 19. Moberg, K.; "Microparticles in Wet End Chemistry", TAPPI Short Course, Retention and Drainage, Chapt. 12 p.3,(1989).
 20. Nedelcheva, M., Ivanova, N., Mladenova, S.; "Manufacture of Printing Papers with a High Content of Hardwood Pulp", Tseluloza Khartiya 13(5): 11-14,(1982).
 21. Mobarak, F. El-Ashmawy, A. E., Fahmy, Y.; "Hemicelluloses as Additives in Papermaking.2. The Role of Added Hemicellulose and Hemicellulose In Sit On Paper Properties", Cellulose Chem. Tech 7(3):325-335, (1973).
-

22. El-Ashmawy, A. E., Mobarak, F., El-Kalyoubi, S., "Hemicelluloses as Additives In Papermaking (3). Effect of Hemicelluloses Isolated from Plant Raw Materials Compared to the Effect of Those Isolated from Pulps on Paper Properties", *Cellulose Chem. Technol.* 10(5): 637-640, (1976).
23. Sihtola, H., Blomberg, L., "New Method for Removal of Hemicelluloses from Steeping Lye when Using Low-Alpha Pulp, with Particular Reference to the Sini (Double-Steeping) Viscose Process", *Tappi J.* 57 (7): 73-75,(1974).
24. Ghosh, A. K., "Enhancement of Paper Strength of Container Materials Using Wet-End Additives in an Acidic System", *Appita J.* 47 (3): 227- 230 237, (1994).
25. Mobarak, F., El-Kalyoubi, S. F. , Shukry, N., "Hemicelluloses as Additive in Papermaking. 5) Rice-Straw and Bagasse Hemicelluloses as Retention Aid for Fillers", *Cellul. Chem. Technol.* 26(1): 125-30, (1992).
26. Springer, A. M., Noe, J. S., Wegner, T. H., "Measurements Needed for On- Line Control of Retention and Drainage", *Tappi J.* 70(4): 125-128, (1987).
27. Guest, D., "Effects of Secondary Fiber on Wet-End Chemistry", *Paper Technol.* 31(6): 40-43, (1990).
28. Swanson, J. W., Stratton, R. A., Huettner, D. J., "Update Understanding and Improving Use of Retention Aids in Papermaking" *Paper Trade J.* 161(15): 31-32, (1977).
29. Strutz, M. D., Springer, A. M., "Wet-end Optimization Strategy for Total Water Reuse", *Tappi J.*, 65(3): 139-142, (1982).
30. Sidaway, S., Moore, G. K., "Effect of Ionic Environment of Papermaking Fibers", *PIRA Chem. Neutral Pmkg. Sem. (Slough, UK): Session 1, Paper 2: 6 p. Feb. 10-11,, (1987).*
31. Wallace W. G. "Practical Applications of Charge Analysis in Papermaking" *Papermakers Conference(Nashville, TN) Proc.* 445-456, April 5-8, (1992).

- 32 . Bley, L., "Measuring the Concentration of Anionic Trash - PCD [Particle Charge Detector]", Pap. Technol. 33(4): 32-37, (1992).
 33. Arnson, Thomas R., "The Chemistry of Aluminum salts in Papermaking" The Institute of Paper Chemistry, P.O.Box 1039, Appleton, Wis.54911. Tappi.65(3): 125,(1992).
 34. Thomas, A. W.,Tech. Assoc. Papers 18:242.(1935).
 35. Gimblett, F.G.R.," Inorganic Polymer Chemistry", Butterworths, London,p.77- 110.(1963).
 36. Unbehend, J.E. "Wet-End Chemistry of Retention, Drainage and Formation Aids", Ch. VII in Tappi Pulp and paper manufacture, Vol 6, Stock preparation, 154, 1983.
 37. Area, M.C., Martos, M.S., Felissia F.E., Vénica A., Valade J.L. "Upgrading Spent Liquors from NSSC Process: III. Separation of Spent Liquors Components by Ultrafiltration" presented in Tappi Pulping Conference, Orlando, October 1999.
 38. San Juan Dueñas,R."Obtención de Pulpas y Propiedades de las Fibras para Papel", 1ªEd.,pág.71. Dpto. de Madera, Celulosa y Papel CUCEI. Universidad de Guadalajara,Jalisco, México,1997.
-

ANEXO

EJEMPLO DE PLANILLA DE ANALISIS

ALMIDÓN

OPERACION
N°

GRAMAJE	
Peso (x 5)	Gramaje
(gr)	(gr/m2)
13,93	139,3

VOL. ESPECIFICO	
Valor promedio (cm3/gr)	
0,386	

ESPESOR		
N°	Lect.(mpulg)	Espesor(mm)
1	8,63	0,055
2	8,59	0,055
3	8,46	0,054
4	8,34	0,053
5	8,30	0,053
6		
7		
8		
9		
10		
Promedio	8,46	0,054
std	0,15	0,001
cv	1,73	1,730

RASGADO		
N°	Lectura(mN)	l.(mNm2/gr)
1	676	4,85
2	676	4,85
3	664	4,77
4	627	4,50
Promedio	660,75	4,74
std	23,20	0,17
cv	3,51	3,51

Prueba de
outlier para
RASGADO

n	valor real	Rc
4	0,0000	0,765
3	0,244897959	0,941

TRACCION		
N°	Lectura N	Indice N m/gr
1	109	52,17
2	106	50,73
3	105	50,25
4	104	49,77
5	98	46,90
6	98	46,90
7	98	46,90
8	98	46,90
9	98	46,90
10	94	44,99
Promedio	100,80	48,24
std	4,80	2,30
cv	4,76	4,76

EXPLOSION		
N°	Lectura (psi)	Indice kPam ² /g
1		
2	48,0	2,37
3	48,0	2,37
4	48,5	2,40
5	48,5	2,40
6	49,0	2,42
7	50,5	2,50
8	50,5	2,50
9	54,0	2,67
10	55,0	2,72
Promedio	50,22	2,48
std	2,61	0,13
cv	5,20	5,20

Prueba de
outlier para
TRACCION

n	valor real	Rc
10	0,2727	0,477
9	0,1250	0,512
8	0,1429	0,554

Prueba de
outlier para
EXPLOSION
N

n	valor real	Rc
10	0,8889	0,477
9	0,0000	0,512
8	0,0000	0,554

POROSIDAD		
N°	Lectura Segundos	Permeabilid. u-m/Pa.s.
1	116,06	1,09
2	96,53	1,32
3	88,56	1,43
4	80,22	1,58
5	70,05	1,81
Promedio	90,28	1,45
std	17,44	0,27
cv	19,32	18,73
6	78,50	1,62
7	75,07	1,69
8	71,71	1,77
9	59,28	2,14
10	56,58	2,24
Promedio	68,23	1,89
std	9,75	0,28
cv	14,29	14,87

Prueba de
outlier para
POROSIDAD

n	valor real	Rc
5	0,156	0,642
4	0,182	0,765

Prueba de
outlier para
POROSIDAD
liso

n	valor real	Rc
5	0,4245	0,642
4	0,3010	0,765

N°	STFI	STFI
	kN/m	Nm/g
1	3,70	26,53
2	3,69	26,48
3	3,69	26,48
4	3,66	26,25
5	3,62	26,02
6	3,57	25,61
7	3,54	25,44
8	3,48	24,98
9	3,46	24,87
10	3,46	24,81
11	3,44	24,69
12	3,36	24,12
13	3,35	24,06
14	3,34	23,95
15	3,34	23,95
16	3,33	23,89
17	3,31	23,78
18	3,31	23,78
19	3,22	23,14
20	3,18	22,80
Promedio	3,59	25,75
std	0,10	0,70
cv	2,70	2,70

TEA		
N°	Lectura mJ	J/m ²
1	105,8800	70,59
2	108,0800	72,05
3	108,6700	72,45
4	110,5700	73,71
5	125,8200	83,88
6	128,4800	85,65
7	128,5100	85,67
8	147,7000	98,47
9	153,9800	102,65
10	156,6300	104,42
Promedio	127,4320	84,9547
std	19,5741	13,0494
cv	15,3604	15,3604

Prueba de outlier para OPACIDAD

n	valor real	Rc
20	0,0208	0,45
19	0,0851	0,462
18	0,1702	0,475

Prueba de outlier para TEA

n	valor real	Rc
10	0,0457	0,477
9	0,0129	0,512
8	0,0419	0,554

ELONGACION	
N°	Lectura %
1	2,099
2	2,019
3	1,95
4	1,949
5	1,929
6	1,849
7	1,73
8	1,729
9	1,689
10	1,679
Promedio	1,86
std	0,15

Prueba de outlier para ELONGACIÓN

n	valor real	Rc
10	0,1951	0,477
9	0,2091	0,512
8	0,0038	0,554

N°	POROSIDAD	Permeabilid. u-m/Pa.s.
	Lectura Segundos	
1	105,71	1,20
2	96,86	1,31
3	94,17	1,35
4	81,74	1,55
5	76,13	1,67
6	74,20	1,71
7	73,25	1,73
8	69,49	1,83
9	66,87	1,90
10	65,58	1,94
Promedio	80,40	1,62
std	13,87	0,26
cv	17,26	15,86

Prueba de
outlier para
POROSIDAD

n	valor real	Rc
10	0,2279	0,477
9	0,0897	0,512
8	0,4553	0,554

GLOSARIO

Acido Glucurónico: moléculas de glucosa que contienen un grupo carboxilo (-COOH) en lugar del grupo hidroxilo primario sobre el C6. Generalmente, los grupos carboxilos en las unidades de azúcar son referidos como "ácido urónico". Los ácidos glucurónicos están presentes en los xilanos de las hemicelulosas y son responsables por la carga superficial sobre las fibras. Ellos también son los sitios aptos para reacciones de intercambio iónico y adsorción de aditivos catiónicos.

Adsorción: Es un fenómeno físico o químico. Consiste en la adhesión de moléculas o coloides a la superficie de sólidos, con los cuales ellas están en contacto. En la fabricación de papel, normalmente se refiere a la adhesión de aditivos poliméricos y auxiliares de retención en máquina de papel. Los enlaces que sostienen las moléculas sobre la superficie sólida incluyen enlaces de hidrógeno, fuerzas de Van der Waals y de atracción electrostática. La adsorción es el mecanismo principal para la retención de muchos aditivos en la máquina de papel.

Adsorción de polímeros: Es la interacción entre polímeros y superficie de fibras o de finos, donde el polímero es atraído a la superficie (normalmente por atracción electrostática) y se adhiere a ella por interacciones electrostáticas (cambio iónico) y otras interacciones enlazantes, tales como enlace de hidrógeno y fuerzas de Van der Waals.

Aditivos de resistencia en seco: Incrementan la resistencia en seco del papel a un dado nivel de refinado, incrementan la resistencia a la explosión, a la tracción y además le otorgan rigidez y resistencia al arrancado. Aparte del almidón catiónico, otros agentes de resistencia en seco son poliacrilamida, goma guar y resinas de resistencia en seco. Estas últimas,

son polímeros y copolímeros basados en acrilamidas solubles en agua y son efectivas a baja concentración en el desarrollo de enlaces fibra a fibra.

Aluminatos: Son fuentes de Al^{3+} para sistemas de la máquina de papel, que no baja el pH del stock. Por ejemplo, el aluminato de sodio ($NaAlO_2$) es más alcalino que ácido.

Azul de ortotoluidina: Indicador usado para detectar el punto final en el método de titulación coloidal. En un medio catiónico el color es azul y en medio aniónico es rosado. En presencia de PVSK que es un polímero aniónico usado como patrón (sal de potasio del sulfato de polivinilo), el color es rosado

Carga disuelta: Se refiere a grupos cargados asociados con polelectrolitos disueltos en los sistemas papeleros (ej. ligninas, hemicelulosas, dispersantes, agentes de resistencia en húmedo o en seco, coadyuvantes de retención, etc.). Tales electrolitos o polielectrolitos disueltos contienen grupos funcionales catiónicos y aniónicos dependiendo del pH la extensión de tal ionización.

Carga superficial: Es la carga electrostática asociada con la superficie de las partículas en la máquina de papel. En las fibras, éstas cargas derivan principalmente de la ionización de grupos hidroxilos, fenólicos y grupos carboxilos de las hemicelulosas que se encuentran en la superficie de las partículas. La carga superficial en realidad no puede ser medida directamente. Frecuentemente se la mide en forma indirecta por métodos electrocinéticos (potencial zeta).

Carga total: Es la carga asociada con ambos: materiales disueltos y suspendidos en una muestra, y se determina por titulación coloidal.

Doble capa eléctrica: Es la superficie cargada eléctricamente de una partícula coloidal junto con una capa adyacente a la superficie que es llamada capa Stern, formada por iones de carga opuesta y una capa difusa de iones (positivos y negativos), frecuentemente llamada capa Gouy. Esta condición existe cuando la partícula está suspendida en agua o en algún otro solvente en el cual es insoluble.

Finos: Es el material que atraviesa la malla 200 del tamiz en la clasificación Bauer Mc Nett. Tales finos consisten en células de parénquima, porciones de fibras, fibrilas, láminas provenientes de las paredes secundarias y fragmentos provenientes de la pared primaria y lamina media. Los finos tienen un área superficial extremadamente alta y por ello tienen una influencia decisiva en las propiedades de drenaje de la pulpa y en la resistencia de la hoja final, húmeda o seca. Los finos retardan el drenaje en la sección de formación, e incrementan, la dispersión de la luz. También adsorben grandes cantidades de aditivos químicos.

Gel: Son estructuras formadas en medio acuoso por sustancias poliméricas hidrofílicas coloidales tales como hemicelulosa, pectina y almidón. Los geles absorben muchas veces su propio peso de agua con el consiguiente hinchamiento y, pueden convertirse en una jalea viscosa o semisólida cuando se enfría.

Grupos sulfonatos: Son grupos SO_3^- que se encuentran sobre la lignina en fibras de pulpas al sulfito, en las de NSSC y en las de quimitermomecánicas. El grupo ácido sulfónico es un ácido fuerte y se encuentre ionizado bajo todas las condiciones de pH en la máquina de papel. En consecuencia el grupo confiere una carga negativa a la superficie de la fibra.

Goma guar: Es un polisacárido natural utilizado como agente de resistencia en seco en una pequeña extensión. Químicamente, el guar es un galactoglucomanano que consiste de una cadena principal de unidades de β -D- Glucosa, unidas a través de carbonos 1,4. Posee cadenas laterales de

azúcares simples de α -D galactosa unidas a través del carbono 6 (seis). Para asegurar alta retención, se sustituyen grupos hidroxilos por grupos amino cuaternario en la estructura para impartir una carga catiónica a la molécula.

Microelectroforesis: Es un método de medición del potencial zeta, donde una dispersión de partículas se coloca en una celda especialmente diseñada. Se aplica un campo eléctrico a través de la celda, y se mide con un microscopio la velocidad de migración de las partículas cargadas dispersas. La movilidad electroforética es la velocidad de migración dividida por la fuerza del campo eléctrico. El potencial puede ser computado por incorporación del valor de la movilidad electroforética dentro de la ecuación de Helmholtz-Smoulochowski. La microelectroforesis es la forma más común para medir el potencial zeta en la industria del papel. Valores típicos de movilidad electroforética están en el rango de -3 a +3, mientras que los valores del potencial zeta están en el rango de -40 mV a + 40 mV.

Partículas hidrofóbicas: no tienen afinidad con el agua, por lo tanto forman suspensiones. Son resistentes al hinchamiento y penetración de agua. Ejemplos: finos, cargas, fibras. Son inestables, tienden a formar agregados.

Polielectrolito: Polímero de cadena larga que contiene grupos funcionales catiónicos y/o aniónicos. En los sistemas de fabricación de papel son utilizados polielectrolitos naturales y sintéticos como auxiliares de retención y para ajustar el potencial zeta. Los polielectrolitos son frecuentemente adsorbidos sobre la superficie de la partícula y la dispersión es coagulada por reducción del potencial Zeta a 0. Los polielectrolitos son coagulantes eficientes solamente en pequeños intervalos de concentración. Este mecanismo es predominante solamente para polielectrolitos con bajo peso molecular. Los de alto peso molecular, frecuentemente producen floculación por medio de puentes o *bridging*.

Potencial zeta: Es la diferencia de carga eléctrica entre la capa densa de contraiones que rodea la partícula coloidal y la capa difusa de contraiones del medio líquido de dispersión.

Punto Isoeléctrico: Es el pH en un sistema coloidal en el cual, la carga neta sobre la partícula es cero, y por lo tanto no se mueven en un campo eléctrico.

Reacciones de cambio iónico: Son reacciones entre cargas superficiales aniónicas sobre fibras y cationes. La fuerza de atracción de las fibras de madera por varios cationes ocurre en el siguiente orden: monovalente < bivalente < trivalente. Así, el Al^{3+} se une más fuertemente a las fibras que el Ca^{2+} , el cual se une más fuertemente que el Na^{+} . Algunos estudios han mostrado que la capacidad de cambio de iones de fibras, está relacionada a su contenido de hemicelulosa.

Resistencia de enlace: Es la magnitud de las fuerzas asociadas con los enlaces que ocurren en el entrecruzamiento fibra-fibra en una hoja de papel. La resistencia de enlace es alcanzada por refinación y por el uso de aditivos de resistencia en seco, tal como almidón catiónico.

Retención coloidal: Es el mecanismo predominante en la retención de finos en la máquina de papel. La retención de finos se realiza a través de mecanismos de agregación coloidal, tales como coagulación y floculación.

Retención primer paso (%): Es un parámetro que se utiliza para medir la retención de las fibras, finos y aditivos sobre la tela de fabricación.

Expresado en porcentaje es igual a:

$$\frac{(\text{cantidad de fibras, finos y aditivos en la hoja})}{\text{cantidad de fibras, finos y aditivos en la caja de entrada}} \cdot 100$$

Sistemas hidrofílicos: Son soluciones verdaderas de moléculas muy largas, cuyas dimensiones están en el rango del tamaño coloidal. Por ejemplos: hemicelulosas disueltas en agua, almidón disuelto en agua. Existe una fuerte atracción entre la partícula y el agua. No se forma una interface verdadera o auténtica entre la partícula y el medio.