

T 24613

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA



**DEPÓSITOS ADHERENTES EN EL PROCESO
DE FABRICACIÓN DE PAPEL RECICLADO**



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



5314061410

M^a CONCEPCIÓN MONTE LARA

2000



**Memoria que para optar al grado de
Doctor en Ciencias Químicas presenta:**

M^a CONCEPCIÓN MONTE LARA

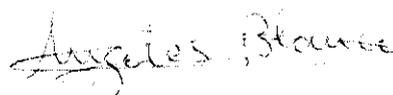
**DEPÓSITOS ADHERENTES EN EL PROCESO
DE FABRICACIÓN DE PAPEL RECICLADO**

Directores:

Julio Tijero Miquel



Angeles Blanco Suárez



Madrid, 2000

Este trabajo ha sido realizado en el Departamento de Ingeniería Química de la Facultad de Ciencias Químicas por iniciativa y bajo la dirección del Prof. D. Julio Tijero Miguel y de la Prof. Dña. Angeles Blanco Suárez, a quienes quiero expresar mi más sincero agradecimiento por la confianza que han depositado en mí desde el principio, y por el tiempo y dedicación prestado durante la realización de esta memoria. Así mismo les quiero agradecer su continua transmisión de saberes y conocimientos, así como su apoyo y ánimo. Conste también mi agradecimiento al Dr. D. Carlos Negro Alvarez, por la constante dedicación en todas las fases del trabajo, tanto de investigación como de elaboración de esta memoria, y por ser miembro de mi tribunal. Quiero agradecerles a todos ellos su apoyo científico, profesional y personal.

Quiero expresar mi agradecimiento a la Comisión Interministerial de Ciencia y Tecnología y a la Comisión Europea por la subvención de los Proyectos 2NI 96-0927 y FAIR CT 98-3893, respectivamente, en los que se ha centrado mi trabajo.

Mi agradecimiento muy especial a Dña. Julia García Martín y Dña. Isabel Gaspar Escribano porque su ánimo y amistad me han ayudado desde los difíciles comienzos hasta la finalización de este trabajo.

A D. David Otero Díaz mi agradecimiento por su inestimable ayuda y amistad en el laboratorio y fuera del laboratorio.

Conste también mi agradecimiento a todos los miembros del Departamento de Ingeniería Química, especialmente a mis compañeros del Grupo de Papel, del Grupo de Fibrocemento y del Grupo de Lejías por su apoyo y buenos ratos compartidos.

Al servicio de Asistencia Técnica a la Investigación, especialmente a Jesús (DEP), a Florentino y a todo su equipo, por su colaboración en la construcción del Rotor de Deposición y otros equipos utilizados en la experimentación.

Al Centre Technique du Papier (CTP), UK Paper, Elf-Atochem y PIRA International por los medios y las materias primas puestos a mi disposición para la realización de los experimentos, y a Raisio Chemicals Ltd. por la subvención concedida para llevar a cabo la validación industrial del Rotor de Deposición.

Finalmente, quiero agradecer a mis padres, a Alfredo, a María y a mi nueva familia, en especial a Sofía, Alicia y Sara, toda su ayuda y cariño.

Gracias Juan Antonio por tu apoyo, comprensión y cariño sin los cuales no hubiera podido realizar esta Tesis.

A mis padres, a mi hermano y a Juan Antonio

INDICE GENERAL

1.	Introducción	2
2.	Origen de la materia disuelta y coloidal en el proceso de fabricación de papel	9
	2.1. Materias primas fibrosas	12
	2.2. Aditivos.....	20
	2.3. Aguas de alimentación.....	23
3.	Problemas relacionados con la acumulación de la materia disuelta y coloidal	26
	3.1. Formación de depósitos debido a la desestabilización de la materia disuelta y coloidal	29
	3.1.1. Clasificación de la materia adherente	31
	3.1.2. Mecanismos de formación de depósitos	34
4.	Métodos de caracterización de depósitos debidos a la desestabilización de la materia disuelta y coloidal	36
	4.1. Caracterización cuantitativa	37
	4.1.1. Métodos de extracción	37
	4.1.2. Métodos basados en diferencias de densidad	38
	4.1.3. Métodos de análisis de imagen	39
	4.1.4. Métodos de deposición.....	41
	4.2. Caracterización cualitativa.....	42
5.	Métodos de control de formación de depósitos	46
	5.1. Selección de la materia prima	47
	5.2. Métodos mecánicos de control de la materia adherente	48
	5.3. Métodos químicos de control de la materia adherente	54
6.	Nuevo método para predecir los depósitos debidos a la materia disuelta y coloidal	61
	6.1. Descripción del método	63
	6.1.1. Ensayo de deposición.....	66
	6.1.1.1. Diseño del rotor de deposición	68
	6.1.1.2. Técnica de determinación cuantitativa	75
	6.1.1.3. Determinación de las condiciones de operación del rotor de deposición.....	80
	6.2. Determinación de la reproducibilidad del método	84
	6.2.1. Determinación de la reproducibilidad del método para la MDC procedente de adhesivos	85
	6.2.2. Determinación de la reproducibilidad del método para la MDC procedente de compuestos de estucado	97

6.2.3. Determinación de la reproducibilidad del método para la MDC procedente de jabones de destintado	100
7. Aplicaciones del nuevo método para predecir los depósitos debidos a la materia disuelta y coloidal.....	107
7.1. Materia disuelta y coloidal procedente de adhesivos	110
7.1.1. Influencia del tipo de adhesivo	111
7.1.2. Influencia de la concentración de adhesivo.....	129
7.1.3. Influencia del tipo de aditivo de desestabilización	139
7.1.4. Influencia de la dosis del aditivo	144
7.1.5. Influencia de las características del medio	149
7.1.5.1. Influencia del pH.....	149
7.1.5.2. Influencia de la conductividad.....	152
7.1.5.3. Influencia de la dureza	154
7.2. Materia disuelta y coloidal procedente de compuestos de estucado	157
7.2.1. Influencia del tipo de estucado	157
7.2.2. Influencia de la proporción de papel estucado incorporado con la materia prima	167
7.2.3. Influencia del tipo de aditivo de desestabilización	176
7.2.4. Influencia de la dosis del aditivo	181
7.2.5. Influencia de las características del medio	186
7.2.5.1. Influencia del pH.....	186
7.2.5.2. Influencia de la conductividad.....	189
7.2.5.3. Influencia de la dureza	191
7.3. Materia disuelta y coloidal procedente de jabones de destintado	194
7.3.1. Influencia de la concentración de jabón.....	195
7.3.2. Influencia del pH del agua.....	199
7.3.3. Influencia de la dureza del agua	201
7.4. Aplicación a un caso industrial.....	204
8. Conclusiones y recomendaciones	221
9. Bibliografía	226
Indice de tablas	247
Indice de figuras	258
Anexo I. Patente PCT/ES98/00029	
Anexo II. Planos del rotor de deposición	

1. INTRODUCCIÓN

La utilización de papel de recuperación como materia prima para la fabricación de papel reciclado presenta numerosas ventajas medioambientales, económicas y sociales. Sin embargo, también tiene graves inconvenientes, debido a la cantidad y variedad de contaminantes que se introducen en el sistema. El primer objetivo de la fábrica es eliminar de las fibras la mayoría de los contaminantes, con el fin de obtener unas materias primas lo más limpias posibles. Por tanto, la clasificación de las materias primas, en función de los contaminantes, y la eliminación de éstos constituyen una gran parte del proceso fabril cuando se pretende obtener un papel de alta calidad.

Los contaminantes que se pueden encontrar en el papel de recuperación son materias incorporadas al papel durante su fabricación (almidón; agentes de resistencia en húmedo; agentes de resistencia en seco; agentes de estucado de los recortes de fabricación; jabones de destintado utilizados para la eliminación de las tintas del papel recuperado; aditivos para mejorar la formación, el desgote, etc.) y sustancias incorporadas durante su utilización (adhesivos procedentes de etiquetas, cintas adhesivas y restos de encuadernaciones; agentes de estucado procedentes del papel estucado; tintas; ceras; etc.).

Los contaminantes sólidos con un tamaño relativamente grande se pueden eliminar después de la desintegración de las materias primas mediante tratamientos mecánicos de la pasta -depuración, clasificación, fraccionamiento, etc.-, o bien se pueden transformar en partículas de menor tamaño para que no interfieran en el sistema -dispersión mecánica, térmica y/o química-.

Los contaminantes que se encuentran en forma de materia disuelta y coloidal (MDC) no se pueden eliminar mediante los procesos mecánicos convencionales. La materia disuelta y coloidal, que en su mayoría tiene carácter aniónico, puede desestabilizarse por un cambio brusco de las condiciones del sistema (temperatura, pH, fuerzas de cizalla, carga superficial, adiciones químicas, fuerza iónica del medio, etc.) y producir su aglomeración, como consecuencia de fenómenos de coagulación y precipitación, dando lugar a la formación de depósitos adherentes en el proceso de fabricación de papel. Estos depósitos adherentes son conocidos como "stickies", término inglés que se ha impuesto en el lenguaje papelerero a falta de un término equivalente que sea comprendido técnicamente, y que, por tanto, se utilizará a lo largo de este trabajo.

Además, la tendencia actual hacia el cierre de los circuitos de aguas en las fábricas de papel reciclado y los tratamientos de dispersión favorecen la acumulación en el sistema de la materia disuelta y coloidal, y, como consecuencia, agravan dichos problemas. Para resolver estos problemas se han desarrollado un gran número de productos químicos. Sin embargo, estos aditivos son, a su vez, contaminantes potenciales cuando se reintroducen en el sistema con las fibras recicladas, con los desechos de fabricación o con el agua recirculada, representando una desventaja a largo plazo debido a su interacción con la materia disuelta y coloidal.

Por tanto, la materia disuelta y coloidal en el proceso de fabricación de papel reciclado procede de:

- las materias primas fibrosas (extractivos de la madera, sobre todo en condiciones alcalinas).
- los aditivos incorporados durante el proceso de fabricación del papel (agentes de resistencia en húmedo, agentes de resistencia en seco, floculantes, jabones de destintado).
- las materias incorporadas al papel para su uso (látex procedente de aglutinantes de estucado, aglutinantes de tintas de base acuosa, adhesivos hidrodispersables).
- el agua de alimentación (iones inorgánicos).

Los problemas ocasionados por los depósitos adherentes se pueden clasificar en dos grupos:

- *Problemas en la calidad del producto.* Se manifiestan como una alteración de la calidad del producto, por ejemplo manchas, agujeros, disminución de la resistencia mecánica, efectos adversos en operaciones de encolado, impresión, etc.
- *Problemas operacionales en el proceso.* Este grupo engloba todos aquellos efectos negativos que se originan sobre la productividad del proceso. Los principales están localizados en la máquina: roturas de la banda de papel, deposición en telas, fieltros, rodillos de prensado y/o de secado, en cuchillas y en rasquetas, etc. Los problemas de operación en máquina producen, finalmente, dos graves consecuencias: un excesivo número de paradas de la máquina debido a un aumento de la frecuencia de las operaciones de mantenimiento, limpieza, recambio de materiales, etc. y un aumento en la frecuencia de rotura y en la proporción de rechazos. Ambos problemas reducen la eficacia del proceso e incrementan los costes de producción.

Puesto que la localización y el tipo de depósitos son variables fundamentales en el diseño de un sistema de control, es necesaria la determinación cuantitativa de los contaminantes aportados por las materias primas, así como de los formadores potenciales de “stickies”, tanto para la selección y determinación de la eficacia de los procesos de eliminación y control, como para la investigación de nuevos procesos y equipos.

Dado que no existe en la actualidad ningún equipo ni procedimiento que permita llevar a cabo la cuantificación de la materia disuelta y coloidal de manera práctica y precisa, es imprescindible desarrollar y validar un método de cuantificación de la MDC presente en las aguas papeleras.

La investigación que se presenta en esta memoria tiene como objetivo el desarrollo de un procedimiento para determinar la tendencia de la materia disuelta y coloidal presente en un agua papelería a la formación de depósitos adherentes en la parte húmeda de la máquina de papel, de manera práctica y precisa. El método desarrollado consta de las etapas necesarias para la obtención de las aguas blancas, en condiciones similares a las que se obtienen en el proceso de fabricación de papel reciclado. Las aguas caracterizadas se desestabilizan con un polímero catiónico para favorecer la formación de depósitos utilizando un equipo de deposición diseñado para tal fin, denominado “Rotor de Deposición”, que permite llevar a cabo la determinación cuantitativa de los depósitos mediante un sistema de análisis de imagen.

El desarrollo del rotor de deposición se llevó a cabo según las etapas siguientes:

- Análisis objetivo de las ventajas y desventajas de los equipos existentes en la actualidad para la cuantificación de depósitos adherentes, para fijar los requerimientos del nuevo prototipo.
- Determinación y optimación del método de análisis cuantitativo de los depósitos.
- Validación del método mediante la determinación de la reproducibilidad de los resultados obtenidos en distintas condiciones de operación con diferentes contaminantes responsables de la formación de depósitos adherentes (adhesivos, compuestos de estucado y jabones de destintado).

Con el método desarrollado, se estudian aguas blancas obtenidas a partir de suspensiones de pasta que contienen los contaminantes propios del proceso de reciclado de papel (adhesivos, compuestos de estucado y jabones de destintado), con el fin de establecer las condiciones que afectan a la estabilidad de la materia disuelta y coloidal, ya que si se encuentra dispersa no da lugar a problemas de deposición.

Las variables estudiadas en la caracterización experimental del comportamiento de las dispersiones de adhesivos, son:

- el tipo y concentración de adhesivo;
- la presencia de aditivos de destintado;
- la naturaleza de los aditivos de desestabilización y dosis empleadas;
- los aditivos inorgánicos, de control y dosis empleadas; y
- las características del medio (pH, conductividad y dureza de las aguas).

Así mismo, se ha estudiado el comportamiento de los compuestos de estucado:

- el tipo y concentración de estucado;
- el tipo de aditivo de desestabilización y la dosis utilizada;
- la dosis de aditivo de control; y
- las características del medio (pH, conductividad y dureza de las aguas).

De manera análoga, en el caso de los jabones de destintado, las variables estudiadas han sido:

- la concentración de jabón; y
- el pH y la dureza de las aguas.

Las aguas blancas son caracterizadas mediante la medida de diferentes parámetros, tales como, carga superficial o potencial zeta, pH, conductividad, temperatura, turbidez, y/o fuerzas de cizalla, con el fin de establecer alguna correlación entre ellos y la tendencia de la MDC a la formación de depósitos, determinada mediante el ensayo del rotor de deposición. Así por ejemplo, el criterio que se ha venido empleando, basado en la medida de la demanda catiónica del agua blanca no permite predecir la depositabilidad del alcohol polivinílico (el adhesivo estudiado en esta memoria), mientras que en el caso de los compuestos estucados resulta predecible la relación entre la demanda catiónica de las aguas blancas y los depósitos formados.

Otras variables estudiadas, que afectan a la estabilidad de las suspensiones de manera diferente dependiendo del origen de la MDC son la concentración de materia disuelta y coloidal presente en el agua y el aditivo utilizado para la desestabilización.

También cabe señalar que mientras que la MDC procedente del alcohol polivinílico y de los compuestos de estucado presenta un comportamiento análogo frente a la variación de la dosis de aditivo utilizado para su desestabilización y a las características del medio (pH, conductividad y dureza de las aguas), la procedente de los jabones de destintado presenta distinto comportamiento, debido al mecanismo diferente de desestabilización.

Por otra parte, se llevó a cabo la caracterización y el estudio de la depositabilidad de la materia disuelta y coloidal contenida en muestras de dos fábricas que utilizan papel de recuperación como materia prima. Los resultados obtenidos permitieron observar diferencias

tanto en los parámetros medidos en las aguas blancas, como en los resultados del rotor de deposición, lo que permitiría a las fábricas de papel reciclado seleccionar las materias primas menos problemáticas desde el punto de vista de la formación de depósitos adherentes.

Los resultados obtenidos a lo largo de este trabajo de investigación ponen de manifiesto que el comportamiento de las materias potencialmente formadoras de depósitos adherentes (“stickies”) se puede determinar numéricamente, con las desviaciones propias de la heterogeneidad de la materia prima y de las condiciones del proceso papelero. Se puede incluso decir que esta tendencia resulta evidente y se contrasta con la experiencia de fábrica.

Como resumen cabe destacar que se ha desarrollado una completa metodología, que comprende la simulación en el laboratorio de las etapas de fabricación; se han diseñado y construido los equipos necesarios; y se ha verificado y contrastado la metodología propuesta mediante ensayos entre distintos laboratorios (PIRA, UK Paper, Raisio, Abo Akademi, UMIST). Estos resultados no se presentan en esta memoria doctoral, por caer fuera del ámbito del trabajo realizado personalmente por la doctoranda, por lo que no cabe, sino comentar que han ratificado y confirmado la metodología propuesta.

2. ORIGEN DE LA MATERIA DISUELTA Y COLOIDAL EN EL PROCESO DE FABRICACIÓN DE PAPEL

Los costes crecientes de las materias primas, las actuales limitaciones medioambientales y la tendencia originada por la percepción social han provocado la disminución de los consumos específicos (T_m de recursos naturales consumidos/ T_m de bienes producidos) de los recursos naturales utilizados en la industria, así como la diversificación de los recursos utilizados, que incluye el reciclado y el empleo de materias primas marginales, para reducir el consumo de recursos no renovables o renovables a largo plazo.

La industria de la fabricación de papel y cartón constituye un claro ejemplo de estas tendencias por emplearse una materia prima principal noble, cuyo consumo incontrolado origina problemas ambientales de deforestación, como muestra su evolución hacia el uso de materias primas fibrosas recicladas y/o alternativas. También se tiende hacia un menor consumo de agua y hacia la utilización de agua de alimentación a la planta de menor calidad (Strutz M.D. y Springer A.M., 1982; Badar T.A., 1993; Inman B., 1993; Mjoberg J. *et al.*, 1993; Webb L.J., 1994; Atchinson J.E., 1995; Powell J., 1998).

Como consecuencia de una mejor gestión de los residuos sólidos, tanto urbanos como agrícolas, la utilización de papel de recuperación y de residuos agrícolas (paja, cáñamo, bagazo, etc.) cobra cada día una mayor importancia en la fabricación de papel.

El uso de fibras secundarias y/o alternativas como materia prima para la industria papelera, presenta numerosas ventajas medioambientales y económicas, pero tiene también graves inconvenientes. Estos están relacionados con la gran variedad de *contaminantes* que las materias primas de recuperación incorporan al proceso o, con las nuevas formas de contaminación que aparecen con el empleo de nuevas materias primas, en los procesos de obtención de fibras a partir de materias primas marginales. Estas formas de contaminación pueden ser debidas a la composición de estas materias primas o bien a que los procesos de fabricación se han desarrollado en base a otras materias primas, que presentan problemas diferentes pero ya sobradamente conocidas y, por ello, de mejor solución (Olson C.O. y Letscher M.K., 1992; Blanco M.A. *et al.*, 1995a; Garver T.M. *et al.*, 1997; Hodgson K.T., 1997; Webb L.J., 1997).

En la fabricación del papel o del cartón se entiende como *contaminante*, aquellas sustancias cuya presencia en el circuito hídrico de fabricación, a unas determinadas concentraciones, dan lugar a fenómenos no deseados o que perturban el proceso de fabricación y pueden llegar a afectar a la calidad del papel o del cartón producido.

Los problemas que presenta la incorporación de contaminantes con las materias primas empleadas, se ven agravados por el cierre de los circuitos de aguas, que tiene a su vez como consecuencia inmediata la acumulación de materia disuelta y coloidal, de sólidos en suspensión y el incremento de la temperatura (Heller P. *et al.*, 1979; Springer A.M. *et al.*, 1985; Meersmann T., 1991; Mallouris M., 1994; Blanco M.A. *et al.*, 1995b; Blanco M.A. *et al.*, 1996b; Blanco M.A. *et al.*, 1996d; Dexter R., 1997).

Esta consecuencia directa está plenamente justificada, si se tiene en cuenta los principios generales de los procesos en continuo: cuando se aumenta el aporte de propiedades indeseables, y al mismo tiempo, se reduce el caudal de purga del proceso, aumenta inexorablemente el nivel de la propiedad indeseable.

Para evitar los problemas asociados, tanto a las materias primas fibrosas secundarias, como al cierre de los circuitos de aguas, la industria papelera tiende a utilizar cada vez un mayor número de aditivos en el proceso de fabricación. Los aditivos cumplen inicialmente la función para la que han sido incorporados, pero, a su vez, se convierten en contaminantes

potenciales cuando se introducen nuevamente en el proceso con las fibras recicladas, lo que representa, a lo largo del ciclo de vida del producto, un nuevo inconveniente.

También cabe considerar, el efecto acumulativo que puede tener la fracción del aditivo no retenida sobre el papel, y la diferencia de función -a veces, antagónica- que puede presentar el aditivo no retenido, en zonas distintas de las de su aplicación, cuando se recircula en el circuito.

Evidentemente, no todas las consecuencias del cierre de los circuitos de aguas en la fabricación de papel y cartón son negativas. Frente a los inconvenientes citados, el cierre de los circuitos, cuando se realiza una gestión adecuada del agua, supone también numerosas ventajas, entre las cuales cabe mencionar (Moore G.K. y Guest D.A., 1982; Brink M.W., 1993; Negro C. *et al.*, 1995; Webb L.J., 1995):

- Ventajas económicas: menores costes del agua de alimentación, menores costes de tratamiento del agua de alimentación y del efluente, menores costes de operación, etc.
- Ventajas en el proceso: condiciones de operación más estables; menores pérdidas de fibras, finos, cargas y aditivos; mejora de la eficacia de desgote, debido al aumento de la temperatura, que permite una mayor velocidad de la máquina, con el consiguiente incremento de la productividad; posible mejora en la eficacia de los procesos de encolado, etc.
- Ventajas medioambientales: menor impacto sobre el medio ambiente debido a un menor consumo de recursos naturales, menor vertido de efluentes, ahorro de energía, etc.

Las fuentes de contaminación de los circuitos de aguas en la fabricación de papel y cartón son:

- Las materias primas fibrosas (Springer A.M. *et al.*, 1985; Wearing J.T. *et al.*, 1985; Sjöström J. y Holmbom B., 1988; Wade D.E., 1989; Trout P.E., 1992; Didato D.T., 1994; Fredrik A. *et al.*, 1994).
- Los aditivos (May O.W., 1991; Crawford D.S., 1992; Allen L.H. *et al.*, 1998; Blanco M.A. *et al.*, 1998a).
- El agua de alimentación a la planta (Fogarty T.J., 1992; Negro C. *et al.*, 1995; Ouellette A.J., 1995).

2.1. MATERIAS PRIMAS FIBROSAS

Las materias primas fibrosas constituyen la fuente principal de contaminación de las aguas blancas. La naturaleza e importancia de la contaminación que incorporan, varía considerablemente en función del tipo de fibra utilizada en el proceso de producción. Los tres parámetros más importantes a considerar son: el contenido en finos, el contenido de materia orgánica soluble y la concentración de microorganismos. La importancia de estos parámetros en función del tipo de fibra utilizada se recoge en la tabla 2.1. (Fredrik A. *et al.*, 1994).

Tabla 2.1.- Contribución a la contaminación del agua de proceso de los distintos tipos de pasta

Tipo de pasta	Contenido en finos	Contenido en materia orgánica soluble	Contenido en microorganismos
Mecánica	alto	alto	moderado
Química blanqueada	bajo	bajo/moderado	bajo
Reciclada sin destintar	moderado/alto	moderado/alto	alto
Reciclada destintada	bajo/moderado	bajo	moderado

En terminología papelera se suele llamar "finos" a fragmentos de fibras, que difieren apreciablemente del tamaño medio. El contenido en finos está determinado, fundamentalmente, por el tipo de proceso de cocción en el caso de la fibra virgen, por la relación fibras/cargas en la fibra reciclada y por el grado de refinado en ambos casos. En las pastas recicladas, al contenido de finos se une la presencia de cargas, pigmentos y agentes encolantes existentes en el papelote (Sjöström J. y Holmbom B., 1988; Gerischer G.F.R., 1989). La presencia de finos, así como de partículas de baja granulometría en el proceso afecta principalmente a la retención y al drenaje en la parte húmeda de la máquina de papel y, por tanto, a la calidad del producto final.

Aunque la naturaleza química de las partículas incorporadas a las aguas de proceso por la fibra virgen y secundaria es distinta, exclusivamente orgánica en la primera y orgánica e inorgánica en la segunda, los problemas asociados con la incorporación de estos contaminantes pueden solucionarse en ambos casos, mediante cambios en el tratamiento de las fibras, con el uso de aditivos, o mediante ambos tratamientos, que, individual o conjuntamente, mejoren la retención y el drenaje.

La incorporación con las materias primas o auxiliares, de contaminantes solubles de naturaleza orgánica a las aguas de proceso es un problema más complejo, debido a la gran variedad de contaminantes potenciales que presentan (Scott W.E., 1989). A diferencia de los finos, la materia disuelta y coloidal de naturaleza orgánica no sólo depende del tipo de proceso de cocción y de refino, sino también de la eficacia de los sistemas de lavado y/o blanqueo posteriores al mismo.

En la fibra virgen, la principal fuente de contaminación orgánica la constituyen las denominadas *materias extractivas*, entre las que cabe citar, los ácidos resínicos, los ácidos grasos y las ceras, junto con restos de lignina y sus derivados. Sin embargo, también pueden encontrarse contaminantes procedentes del empleo de agentes químicos en las etapas previas del proceso de cocción, lavado y/o blanqueo, que originan, por reacciones secundarias, compuestos contaminantes específicos.

Las pastas de fibras secundarias presentan una mayor variedad en su contenido en materia orgánica soluble debido a los aditivos utilizados en el proceso de fabricación previo. Los problemas asociados a los depósitos de materias extractivas en la fibra virgen, tienen, en este caso, menor importancia relativa. Adquieren mayor importancia un gran número de problemas asociados a los depósitos de materia adherente, que se conoce en la literatura técnica con el nombre de "stickies".

Las principales fuentes de estos contaminantes potenciales de las fibras de recuperación, incluyen compuestos de muy diversa naturaleza, como fragmentos de cintas adhesivas, de etiquetas, de costuras de encuadernación o restos de adhesivos termofusibles, de ceras, de tintas, de látex, de resinas de resistencia en húmedo, de otros polímeros, etc. De ellos, los que constituyen el grupo de mayor importancia son los adhesivos, tanto los adhesivos termofusibles como los piezosensibles, junto con las ceras utilizadas principalmente en las operaciones de estucado.

Otra fuente de contaminación importante de las fibras secundarias es la elevada concentración de microorganismos como consecuencia de la suciedad y la humedad del medio en que se almacena el papelote antes de su reutilización. Por otra parte, los almidones presentes en el papel reciclado son un excelente medio de crecimiento para los microorganismos presentes en el sistema de aguas de proceso, y por tanto, favorecen el desarrollo de microorganismos y los problemas asociados a los mismos (Blanco M.A. *et al.*, 1996a; Blanco M.A. *et al.*, 1996c).

La presencia de materia que puede dar lugar a "stickies" constituye, sin duda alguna, uno de los aspectos más problemáticos en la industria de reciclado. Para mostrar su importancia en términos económicos, Friberg (1996) realizó un detallado estudio en el que se demuestra que la pérdida debida a problemas relacionados con "stickies" asciende, aproximadamente, a 124.000 MMptas/año, para el caso americano. En dicho estudio técnico-económico se consideran los siguientes factores: número de paradas de la máquina, coste de limpieza, coste de agentes de control, precio de la materia prima, coste de vertido, etc. Extrapolados estos datos al sector europeo, representarían, para la industria de reciclado en Europa, unas pérdidas anuales del orden de 15.000 MMptas, sin contar con una menor calidad general de los productos.

Adhesivos

La gran variedad de productos manipulados del papel y del cartón que se emplean actualmente, y las diversas formas en que son elaborados, determinan la existencia en el papel reciclado de un gran número de compuestos procedentes de los adhesivos empleados, como son materias extractivas vegetales, proteínas, cauchos, resinas sintéticas, etc. En la tabla 2.2. se recogen las principales aplicaciones de los adhesivos en los productos de papel y cartón.

Tabla 2.2.- Principales aplicaciones de los adhesivos en productos de papel y cartón (Wade D.E., 1989)

Aplicación	Tipos de polímeros	Resinas potenciadoras de adherencia
Sobres: - engomados - autoadhesivos	Almidón Cauchos naturales y acrílicos	Ninguna Ninguna Resinas C ₅
Bolsas de papel y envoltorios	Almidón	Ninguna
Cartones ondulados	Copolímeros del acetato de etilen vinilo Poliétileno	Resinas C ₅ , terpenos, colofonia Resinas C ₅ , terpenos, colofonia
Cintas decorativas	Caucho natural	Resinas C ₅
Cintas engomadas	Almidón Caucho de estireno butadieno	Ninguna Colofonia
Encuadernaciones de revistas	Copolímeros de SBR o de acetato de etilen vinilo	-
Etiquetas piezosensibles	Caucho de estireno butadieno	Resinas de pineno
Papel encerado	Poliétileno o EVA	Colofonia
Laminantes plásticos	Copolímeros del poliisopreno Caucho natural (alto grado)	Ninguna
Cartones de leche	Poliétileno de baja densidad o cera	Resina

Los adhesivos pueden estar presentes, en el papel recuperado, en forma de fragmentos procedentes de los empleados en la industria de la encuadernación, en la fabricación de cajas y cartones ondulados, o bien en forma de trozos de películas, que provienen de los adhesivos piezosensibles empleados en cintas adhesivas, "pegatinas", sobres, etiquetas "autoadhesivas", etc. (Cochaux A. *et al.*, 1996).

Los adhesivos que constituyen esta fuente potencial de "stickies" se clasifican en:

- Adhesivos de base acuosa
- Adhesivos piezosensibles
- Adhesivos termofusibles

Adhesivos de base acuosa. Se utilizan en una gran variedad de aplicaciones como el sellado de cajas, la fabricación de cartones, el etiquetado, la fabricación de bolsas, etc. En este grupo se incluyen los adhesivos basados, fundamentalmente, en productos naturales como materias extractivas vegetales y proteínas animales, si bien también hay adhesivos de base acuosa preparados con dispersiones de compuestos sintéticos o semi-sintéticos como la carboximetil celulosa.

Los adhesivos vegetales se obtienen a partir de harinas, almidones, dextrinas y gomas naturales, que tienen la capacidad de dispersarse en agua. Las proteínas naturales empleadas son derivados del colágeno. Los adhesivos incluyen en su composición diversos aditivos que mejoran sus propiedades, como poliglicoles, polisacáridos, humectantes, plastificantes, cargas, etc.

El segundo grupo lo constituyen las emulsiones de látex y las dispersiones de resinas sintéticas. En los adhesivos de látex se emplean cauchos naturales y sintéticos como estireno-butadieno, neopreno, cauchos carboxílicos, etc. Estos productos incluyen también en su composición potenciadores de adherencia, espesadores, antioxidantes y estabilizantes.

Las composiciones típicas de las dispersiones acuosas de resinas sintéticas son suspensiones estables de acetato de polivinilo o copolímeros de acetatos. En la composición se incluyen mejoradores de propiedades, como plastificantes, potenciadores de adherencia, dispersantes, cargas, antiespumantes, conservantes, etc. (Jarvis N., 1992).

Adhesivos piezosensibles. Representan el grupo de adhesivos que, por presión aplicada brevemente, a temperatura ambiente producen adhesión sobre una superficie. Este tipo de

adhesivos está basado en copolímeros de cauchos naturales y sintéticos, o en polímeros acrílicos. Se incorporan resinas potenciadoras de la adherencia, con el fin de obtener productos que presenten un adecuado balance de propiedades: adherencia, adhesión y resistencia a las fuerzas de cizalla. También presentan en su composición estabilizantes, plastificantes y otros aditivos que mejoran las propiedades de los mismos (Scholz W.F., 1993; Scholz W.F., 1994). Los polímeros son una buena base para este tipo de adhesivos debido a su flexibilidad, facilidad para potenciar su adherencia y versatilidad de formulación.

Sus principales aplicaciones son cintas adhesivas de "quitar y poner", "pegatinas" y etiquetas autoadhesivas. La producción de estos autoadhesivos ha aumentando en los últimos años, como reflejan los datos de la tabla 2.3. para el caso europeo, por lo que representan una importante fuente de contaminación en las materias primas. El principal problema que presentan en el reciclado se debe a que poseen características de adherencia permanente.

Tabla 2.3.- Evolución de la producción de autoadhesivos en Europa

Año	Producción (m ²)
1968	120 · 10 ⁶
1996	2.812 · 10 ⁶
1997	3.150 · 10 ⁶
1998	3.420 · 10 ⁶

En cuanto a su composición química, como se ha indicado anteriormente, la mayoría de los adhesivos piezosensibles están basados en elastómeros de cauchos naturales y sintéticos, o polímeros acrílicos. Si bien un pequeño grupo, empleado principalmente para etiquetas, se fabrica con resinas de estireno-butadieno, con acetato de etilen-vinilo, con ésteres alquílicos de polivinilo o con otros compuestos sintéticos (Hsu N.N-C. *et al.*, 1997).

Los principales copolímeros empleados para la polimerización en bloque de los cauchos sintéticos, que se utilizan como base de estos adhesivos, son: poliestireno-poliisopreno-poliestireno y poliestireno-polibutadieno-poliestireno. Aunque también se comercializan otras formulaciones con etileno/butadieno o etileno/propileno.

En los adhesivos basados en polímeros acrílicos se emplean ésteres de acrilatos modificados. Los ésteres más frecuentes son el butil-2-etil-hexil acrilato y el isoacril acrilato. Los monómeros polares incluyen el ácido acrílico, el metacrilato, la acrilamida, el

acrilonitrilo, el di-metil-amino-etil-metacrilato, el hidroxietil-metil-acrilato, etc. Por último, los monómeros modificados incluyen fundamentalmente el metil y el etil-acrilato, el acetato de vinilo y el metil-metacrilato.

Este tipo de adhesivos constituye una fuente importante de "stickies". En los últimos años, la industria de adhesivos ha realizado grandes esfuerzos en la búsqueda de adhesivos piezosensibles reciclables, sin efectos adversos en el reciclado del papel. En este sentido, se están desarrollando dos grupos de adhesivos: los adhesivos insolubles (que puedan ser fácilmente eliminados mediante las operaciones de lavado, por ejemplo adhesivos de poliestirenos- β -isopreno) y los adhesivos solubles/dispersables en agua (copolímeros de poliácridatos con monómeros hidrofílicos, como el ácido acrílico) (Maan-shii S.W., 1992; Srivatsa N.R., 1994; Pearson N. y Fullick C., 1997; Abubakr S., 1998).

Adhesivos termofusibles. Son productos basados en polímeros termoplásticos, no contienen disolventes y son sólidos a temperatura ambiente. Estos adhesivos tienen la característica común de reblandecer cuando aumenta su temperatura y endurecer durante su enfriamiento, realizando de este modo su función adhesiva. Se extienden como un líquido más o menos viscoso, según su temperatura, y si el enfriamiento, una vez aplicado, es rápido, permiten altas velocidades de producción, que justifican su utilización en la industria de empaquetado, encuadernación y artes gráficas (Buccigross H.L. y Cheney J.H., 1991; Wise E.M. y Arnold J.M., 1992).

En su formulación entran a formar parte una gran variedad de sustancias naturales o sintéticas que se encuadran en tres grandes grupos:

- Polímeros de alto peso molecular: se utilizan para conferir resistencia mecánica, adhesión y resistencia a disolventes. Los más comunes son: polietileno, polipropileno, copolímeros de acetato de etileno-vinilo (EVA) y cauchos de copolimerización en bloque.
- Resinas: son de peso molecular relativamente bajo. Confieren propiedades específicas de adherencia, viscosidad y adhesión en caliente. Incluyen en sus formulaciones una gran variedad de resinas sintéticas, así como colofonias y sus derivados.
- Ceras: es el tercer grupo de compuestos que entra a formar parte en la composición de un adhesivo. Las ceras controlan los factores relativos a la normal operatividad de su aplicación, como su viscosidad, punto de fusión, características de mojado de la superficie, flexibilidad, etc. Normalmente son parafinas, ceras microcristalinas y ceras de hidrocarburos sintéticos.

En la tabla 2.4. se recogen los productos más utilizados en la formulación de los adhesivos termofusibles. Estas sustancias se encuentran presentes en el proceso de fabricación de papel, cuando se emplea papel de recuperación que los contiene (Buccigross H.L. y Cheney J.H., 1991).

Ceras

Con el término genérico de cera se designan productos naturales y sintéticos, cuya característica común es su comportamiento céreo. Su aplicación en la formulación de adhesivos termofusibles ha sido comentada anteriormente.

Las ceras se utilizan en las operaciones de encerado o parafinado de papel, de cartón o de productos manipulados de éstos, como cajas de cartón ondulado, vasos de papel para bebidas, cajas de empaquetado de productos alimenticios, etc., con el fin de conferir una mayor resistencia a la humedad o como barrera al agua para evitar pérdidas. Las cajas de cartón ondulado utilizadas para el transporte marítimo o bien para el transporte de carnes, vegetales, frutas, etc., constituyen ejemplos de embalajes que requieren una alta resistencia a la humedad, debido a la atmósfera en que se encuentran o a las operaciones a que son sometidos, con sus contenidos (refrigeración, congelación, etc.). Dependiendo de las especificaciones requeridas, los cartones y papeles se someten a distintos tipos de encerado o parafinado (Back E.L. *et al.*, 1995; Back E.L., 1995).

La aplicación de ceras modificadas con aditivos poliméricos se conoce con el nombre de parafinado o encerado de fusión en caliente. Esta operación se utiliza frecuentemente en la industria de papeles y cartones para empaquetado y embalaje. En el papel reciclado, la fuente principal de compuestos céreos proviene de las cajas de cartón ondulado y los papeles kraft cubiertos con ceras que se utilizan para empaquetar.

Las parafinas ceras derivadas del petróleo se obtienen, como subproductos en distintas operaciones de desparafinado. Se dividen en tres clases: parafinas, microcristalinas e intermedios. Las parafinas e intermedios se obtienen en el desparafinado de los aceites bases lubricantes, mientras que las ceras microcristalinas se obtienen por extracción de los residuos de la destilación. Las parafinas están constituidas por hidrocarburos entre C_{18} - C_{50} (la media es C_{20} - C_{30}), las ceras microcristalinas son hidrocarburos comprendidos entre C_{23} - C_{85} (normalmente cicloalcanos), los intermedios son como las parafinas pero de mayor número de átomos de carbono (hasta 60).

Tabla 2.4.- Compuestos utilizados en la formulación de adhesivos termofusibles

Polímeros de base		Resinas potenciadoras de adherencia	Ceras	Otros
Sistemas termoplásticos	Sistemas reactivos			
Copolímeros ácidos Poliolefinas amorfas Cauchos butílicos y olefinicos Dialcoholes Copolímeros del acetato de etilen vinilo Copolímeros acrílicos del etileno Terpolímeros del etileno Poliacrílicos Poliamidas Poliisobutenos Poliésteres Poliestirenos Acetatos de polivinilo Butiral de polivinilo Polietilenos Polietilenos atácticos Copolímeros de estireno Copolímeros de estireno-isopreno Copolímeros de estireno-butadieno Copolímeros de estireno-etileno-butadieno Policloroprenos Poliisoprenos Acrilonitrilos Copolímeros de glicoles Cauchos naturales	Epoxi Poliéster Poliuretano	Resinas de estireno Resinas de copolímeros del estireno Resinas α -pineno Resinas β -pineno Resinas de dipentenos Colofonias Gomas hidrogenadas Gomas esterificadas Resinas de hidrocarburos C-5 Resinas de hidrocarburos C-9 Resinas fenólicas Resinas aromáticas Resinas terpeno fenólicas Politerpenos Aceites parafínicos Aceites nafténicos Resinas de indeno Polibutenos Copolímeros del etilen metil tolueno Copolímeros del etilen vinil tolueno Metil indeno	Parafinas Microcristalinas Microcristalinas oxidadas Sintéticas Sintéticas oxidadas Ceras de éster Ceras de polietileno	Antioxidantes Plastificantes, líquidos y sólidos Cargas Agentes espumantes Humectantes Dispersantes Conservantes

Las parafinas ceras derivadas del petróleo tienen densidades entre 0,9-0,95, como sólidos a temperatura ambiente, y entre 0,7-0,8, como líquidos y, por tanto, atendiendo a su densidad, se clasifican como contaminantes ligeros en la fabricación de papel (McEwen J.G.E., 1992).

Para la mayoría de las aplicaciones, las ceras deben modificarse con diferentes productos con el fin de mejorar sus propiedades. Los compuestos más utilizados son los polietilenos y los copolímeros del acetato de etilen vinilo.

Como se ha indicado anteriormente, las ceras y parafinas ceras también entran a formar parte de los adhesivos termofusibles.

Todos estos materiales cerosos tienen carácter hidrofóbico por lo que no se disuelven en agua. Su facilidad de dispersión es función de su punto de fusión y de su viscosidad, pero normalmente en las condiciones de fabricación de papel y cartón pueden ocasionar depósitos de "stickies" (Drehmer B. y Back E.L., 1995).

2.2. ADITIVOS

Los aditivos se consideran la segunda fuente de contaminación de las aguas de proceso en la industria papelera. El elevado número de aditivos que se pueden incorporar durante el proceso de fabricación hace difícil definir la naturaleza e importancia de esta fuente de contaminación. En la tabla 2.5. se recogen los principales aditivos utilizados en esta industria, así como su aplicación más importante (Crawford D.S., 1992; Blanco M.A. *et al.*, 1998a).

El uso inicial de aditivos no representa una fuente de contaminación para las aguas de proceso, ya que se dosifican en la proporción adecuada necesaria para cumplir la función para la que han sido diseñados. Sin embargo, dichos aditivos se convierten en contaminantes cuando se incorporan al sistema con las materias primas recicladas, o con las roturas y los rechazos de la propia planta. También plantean problemas el exceso de aditivos y la selección inadecuada de los puntos de aplicación (Halabisky D.D., 1977; Moormann A.M. *et al.*, 1994; Miyanishi T. y Shigeru M., 1997).

Tabla 2.5.- Tipos de aditivos

Descripción	Usos
ADITIVOS FUNCIONALES	
Encolantes internos	Control de la penetración de líquidos
Encolantes superficiales	Mejora de la resistencia superficial, de la lisura, de la resistencia al agua, de la abrasividad, etc.
Aditivos de resistencia en seco	Aumento de la resistencia en seco
Resinas de resistencia en húmedo	Aumento de la resistencia en húmedo
Pigmentos	Colorantes, mejoran las propiedades ópticas y de impresión
Cargas	Sustitución de fibras celulósicas
Retardadores de llama	Mejora la resistencia al fuego
Agentes de esponjosidad	Aumento del volumen por unidad de masa
ADITIVOS DE PROCESO	
Acidos, bases y sales	Control del pH, mejora de la formación, retención y drenaje
Agentes de pulpeo y destintado	Proceso de cocción y destintado del papelote
Aditivos de retención	Mejora la retención de fibras, finos, cargas y pigmentos
Aditivos de drenaje	Mejora la eliminación de agua
Biocidas	Control del crecimiento de microorganismos
Agentes de fijación	Control de grumos, "stickies" y "pitch"
Inhibidores de incrustaciones y corrosión	Control de la formación de depósitos y de la corrosión
Antiespumantes	Control de espumas
Agentes de limpieza	Limpieza y acondicionamiento de la tela y del fieltro

Los aditivos que afectan en mayor medida a la contaminación de las aguas de proceso son:

- Almidones: los almidones utilizados en la parte húmeda son la fuente principal de nutrientes orgánicos para los microorganismos.
- Agentes encolantes: almidones, colofonias, AKD (dímeros de alquilceteno) y emulsiones de ceras.
- Agentes de resistencia en húmedo: urea-formaldehído, poliamida-epiclorhidrina, poliamina-epiclorhidrina, acrilamida-glioxal, melanina-formaldehído, etc.
- Agentes de destintado: hidróxido sódico, silicato sódico, carbonato sódico, fosfatos de sodio y potasio, surfactantes no iónicos, disolventes, dispersantes, ácidos grasos, peróxidos, etc.

Junto con estos aditivos, se incorporan otros constituyentes, que cabe incluirlos, por su proporción respecto a las fibras celulósicas, dentro de las materias primas:

- Cargas y pigmentos: caolín, carbonato cálcico, dióxido de titanio, talco, alúmina y silicatos. Entre ellos, el caolín, también se emplea en masa como carga, y en superficie en papeles estucados.

Un aspecto importante a considerar en el estudio de los aditivos como fuente de contaminación son los problemas ocasionados en el proceso de fabricación, como consecuencia de las interacciones entre los aditivos y las impurezas presentes en el agua utilizada para su preparación o dilución (Allen L.H. *et al.*, 1998). Los más característicos son:

- La formación de depósitos por reacción entre el alumbre y los iones que confieren dureza al agua, con el consiguiente bloqueo de las líneas, los rociadores, las telas, los fieltros, etc.
- La hidrólisis microbiana de los almidones. La presencia de microorganismos en el agua de preparación de los almidones ocasiona problemas de depósitos de microorganismos, conocidos con el nombre de “slime”, en los sistemas de almacenamiento de estos aditivos, por lo que es necesario utilizar agua de bajo contenido bacteriano, o, en su caso, controlar este crecimiento, de nuevo, con la incorporación de aditivos.
- La reducción de la eficacia de los procesos de encolado que utilizan sistemas a base de alumbre/colofonias, debido a la reacción, ya indicada, del alumbre, con los iones que confieren dureza al agua. Sólo se produce la reacción con la colofonia cuando el exceso de alumbre ha precipitado el calcio o el magnesio presente. La preparación de estos aditivos de encolado, de forma que no tenga influencia las reacciones competitivas de precipitación, requiere agua de dureza inferior a 100 ppm de CaCO_3 .
- La incompatibilidad de las resinas de tipo urea-formaldehído, utilizadas para conferir mejores propiedades de resistencia en húmedo a los productos fabricados, con las aguas de carácter ácido, debido a la precipitación de las resinas por reacciones de polimerización que dan lugar a resinas de alto peso molecular, insolubles.

Otro aspecto, aún más complejo que el anterior, lo constituyen los problemas ocasionados como consecuencia de la incompatibilidad entre los distintos aditivos. Si bien la descripción detallada de los mismos es una tarea que queda fuera de los objetivos de este trabajo, se considera necesario destacar la importancia de este fenómeno. Un ejemplo típico lo constituyen las incompatibilidades entre los diferentes agentes de encolado:

- Los dímeros de alquilaceteno (AKD) utilizados como agentes encolantes son incompatibles cuando se mezclan con aditivos fuertemente aniónicos.
- Los agentes de encolado tipo colofonias precipitan cuando se mezclan con aditivos altamente catiónicos.
- Las emulsiones de ceras utilizadas como agentes de encolado poseen un alto carácter aniónico y precipitan cuando se mezclan con aditivos catiónicos.

Las consideraciones anteriores ponen de manifiesto la importancia de la adecuada dosificación de los diferentes aditivos, con el fin de evitar los efectos que originan las reacciones indeseadas.

2.3. AGUAS DE ALIMENTACIÓN

Con el agua de alimentación se pueden introducir en el proceso una gran variedad de contaminantes, que pueden interferir. La naturaleza y concentración de los contaminantes está, en general, relacionada con el origen del agua utilizada. Se pueden establecer dos grandes grupos de recursos: aguas superficiales y aguas subterráneas. Los valores típicos de utilización de recursos hídricos en la industria papelera a nivel europeo se encuentran entre 65-85% de aguas superficiales y 15-35% de aguas subterráneas (Mallouris M., 1994; Blanco M.A. *et al.*, 1996e).

Las aguas superficiales contienen diferentes contaminantes de naturaleza inorgánica, orgánica y biológica, cuya concentración varía en función de la época del año, de las características del cauce y de los vertidos que se efectúen aguas arriba. Las aguas subterráneas, sin embargo, presentan una calidad más estable a lo largo del año y se caracterizan por la ausencia o por la baja concentración de materia orgánica y por un mayor contenido de materia inorgánica disuelta (Fogarty T.J., 1992).

Los parámetros fundamentales que se consideran en las aguas de alimentación de las fábricas de papel y cartón son (Negro C. *et al.*, 1995):

- pH: El pH del agua tiene una mayor influencia en los sistemas de producción que operan en condiciones de pH neutro o alcalinas que en los que operan a pH ácido.
- Iones inorgánicos: Si bien la concentración total de estos iones, medida habitualmente a través de la conductividad, afecta a la química del proceso, en los intervalos

normales de conductividad (500-10.000 $\mu\text{S}/\text{cm}$) el factor más importante es la naturaleza de los iones. Las sales iónicas afectan a la química de la parte húmeda de la máquina de papel, debido a su capacidad para neutralizar la carga superficial de las partículas y de las cadenas de polímeros. Así, una elevada concentración de electrolitos puede coagular las partículas de finos y cargas, al reducir su potencial zeta, con el consiguiente aumento de la retención. El efecto de la neutralización de las cargas superficiales de las cadenas de polímeros es más complejo y depende del carácter químico del mismo.

- Contenido en materia orgánica: La importancia de este parámetro desde el punto de vista cuantitativo, no es significativa en la industria de papel y cartón si se compara con los niveles encontrados en los otros dos agentes contaminantes, aditivos y materias primas fibrosas.

En resumen, se puede considerar que si bien las aguas de alimentación pueden introducir grupos específicos de compuestos que en el circuito de aguas actúan como contaminantes de origen natural, como ácidos húmicos o ácidos fúlvicos, su principal contribución a la contaminación de las aguas de proceso se debe a iones inorgánicos, como sodio, calcio, magnesio, bicarbonatos, cloruros y sulfatos.

3. PROBLEMAS RELACIONADOS CON LA ACUMULACIÓN DE LA MATERIA DISUELTA Y COLOIDAL

El uso de fibras secundarias como materia prima para la fabricación de papel y cartón presenta, como se ha indicado, numerosas ventajas desde el punto de vista medioambiental y económico. Sin embargo, presenta también inconvenientes debido a la diversidad de contaminantes que esta materia prima introduce en el proceso. Además, la tendencia al cierre de los circuitos de agua tiene como consecuencia inmediata la acumulación en el sistema de sólidos en suspensión, materia disuelta y coloidal y el incremento de la temperatura (Negro C. y Blanco M.A., 1996a; Blanco M.A. *et al.*, 1997e).

En la tabla 3.1. se resumen los problemas relacionados con el cierre del circuito de agua (Negro C. *et al.*, 1995).

Tabla 3.1.- Consecuencias del cierre del sistema de aguas

Ventajas	Inconvenientes
<i>Aumento de los sólidos en suspensión</i>	
Menor producción de lodos Menor pérdida de materias primas	Bloqueo de tuberías y rociadores Manchas en el producto Formación de depósitos Abrasión Reducción de la vida de la tela Aumento de finos Modificación de la capacidad de drenaje
<i>Aumento de los sólidos disueltos</i>	
Mayor retención de la materia disuelta	Incrustaciones Formación de depósitos y de grumos Incremento de la actividad biológica Corrosión Color Desequilibrio de la química de la parte húmeda
<i>Aumento de la temperatura</i>	
Mejora de los procesos de drenaje Menor consumo energético	Problemas de encolado Reducción de la capacidad de las bombas de vacío Incremento y/o alteración de la actividad microbiológica

Los problemas asociados con el aumento de sólidos en suspensión son los de más fácil solución porque estos compuestos pueden ser eliminados en los sistemas de clarificación del agua de proceso. Una elevada concentración de sólidos en suspensión en el sistema da lugar a problemas de depósitos en la máquina, a un mayor consumo de aditivos y a una peor calidad del producto final.

Los principales problemas asociados con el aumento de la concentración de sales disueltas son (Mjoberg J. *et al.*, 1993; Blanco M.A. *et al.*, 1996b; Blanco M.A. *et al.*, 1998c):

- Posible descenso de la resistencia física del producto.
- Alteración de la química de la parte húmeda debido a la interacción de las sales con los aditivos del proceso. Desestabilización de la materia disuelta y coloidal.
- Reducción del brillo en presencia de altos niveles de Fe^{3+} y Mn^{2+} .
- Corrosión.
- Depósitos de alúmina en el proceso con un pH superior a 5 y alta concentración de compuestos de alúmina.
- Incrustaciones.
- Interferencias con la colofonia durante el encolado en presencia de altas concentraciones de Ca^{2+} .
- Aumento del crecimiento microbiológico.

Por último, el aumento de la temperatura produce los siguientes efectos adversos en el sistema:

- Aumento de las reacciones de formación de depósitos.
- Cambios en las características físicas de los contaminantes presentes en el sistema, como por ejemplo, reducción o aumento del carácter adherente de algunos contaminantes favoreciendo o no la aparición de problemas de depósitos en posteriores etapas del proceso.
- Aumento de la solubilidad de las sales.

Todos estos problemas se traducen en los siguientes efectos perjudiciales (figura 3.1.) (Bley L., 1992; Freeland S.A. y Gress J.M., 1995):

- Efectos en la productividad de la máquina: menor retención y desgote, formación de depósitos e incrustaciones, incremento en la frecuencia de roturas, etc.
- Efectos en la eficacia de los aditivos: agentes de encolado, aditivos de resistencia en seco, agentes de retención, etc.
- Efectos en la calidad del producto final: mala formación, reducción de la opacidad y blancura, presencia de agujeros, suciedad, manchas, pérdida de resistencia mecánica y química, etc.



Figura 3.1.- Problemas asociados a la acumulación de MDC (Fogarty T.J., 1992)

3.1. FORMACIÓN DE DEPÓSITOS DEBIDO A LA DESESTABILIZACIÓN DE LA MATERIA DISUELTA Y COLOIDAL

Uno de los principales problemas de la materia disuelta y coloidal es la formación de depósitos adherentes cuando se produce su desestabilización debido a un cambio brusco en el sistema (Kunzi W. y Maurer K., 1998; Galland G. y Negro C., 1998; Blanco M.A. *et al.*, 1999). Estos depósitos adherentes se conocen, como se ha indicado, con el nombre de "stickies". No existe una definición unívoca de este término, como lo demuestra el hecho de que los diferentes autores designan con el mismo a distintos conjuntos de contaminantes responsables de depósitos adherentes (Sjöström J. y Holmbom B., 1988; Wade D.E., 1989; Cathie K. *et al.*, 1992; Fredrik A. *et al.*, 1994; Doshi M.R., 1995). El grupo de trabajo "Stock Preparation" del Programa Europeo COST, dentro de la Acción E1 "Paper Recyclability" ha establecido la siguiente definición para este término: "Stickies" son las materias presentes en

el papel de recuperación, que debido a su naturaleza adherente o a su tendencia a formar agregados, conducen a problemas de depósitos en el proceso de fabricación de papel y cartón (Blanco M.A. *et al.*, 1998a).

La principal fuente de contaminantes potenciales de "stickies" es el papel de recuperación. Con el papel recuperado entran en el proceso materias como: cintas adhesivas, etiquetas, adhesivos termofusibles, ceras, tintas, cauchos, etc. También cabe incluir algunos aditivos que, en determinadas condiciones, son causa potencial de "stickies"; este es el caso de polímeros, surfactantes, aditivos mejoradores de la resistencia en húmedo, etc. (Negro C. *et al.*, 1996b).

Los problemas ocasionados por los "stickies" se pueden clasificar en dos grandes grupos (Crawford D.S., 1992; Fogarty T.J., 1992; Oullette A.J., 1995; Rhodes T., 1995):

- *Problemas en la calidad del producto.* Se manifiestan como una alteración de la calidad del producto, por ejemplo manchas, agujeros, disminución de la resistencia mecánica, efectos adversos en operaciones de encolado, impresión, etc. La importancia de estos problemas depende de las características del producto fabricado:
 - En papel y cartón para estucado, pueden causar problemas en el proceso de estucado y en la impresión.
 - En el cartón multicapa, los "stickies" de las capas intermedias pueden crear problemas debido al sangrado.
 - En papel de impresión, papel para manipulados y papel tisú, las manchas originadas degradan la calidad del producto.
- *Problemas operacionales en el proceso.* Este grupo engloba todos aquellos efectos negativos sobre la productividad del proceso. Los principales están localizados en la máquina: roturas de la banda de papel, deposición en telas, fieltros, rodillos de prensado y/o de secado, en cuchillas y en rasquetas, etc. Los problemas de operación en máquina producen, finalmente, dos graves consecuencias: un excesivo número de paradas de la máquina debido a un aumento de la frecuencia de las operaciones de mantenimiento, limpieza, recambio de materiales, etc. y un aumento en la frecuencia de rotura y en la proporción de rechazos. Ambos problemas reducen la eficacia del proceso e incrementan los costes de producción.

Como se ha indicado anteriormente, la mayor parte de los problemas creados por los depósitos se presentan debido a su formación en la máquina de papel; sin embargo, no hay que olvidar que los "stickies" pueden formarse a lo largo de todo el proceso de fabricación,

originando problemas de bloqueo de depuradores, clasificadores, etc. También, cabe indicar los efectos sinérgicos en presencia de otros contaminantes, por ejemplo el crecimiento microbiano sobre los depósitos aumenta los problemas de corrosión debidos a la oxigenación diferencial o a los productos corrosivos del metabolismo microbiano (Blanco M.A. *et al.*, 1996a; Blanco M.A. *et al.*, 1996c).

Estos problemas se ven continuamente agravados o modificados, debido a aspectos como:

- El creciente uso de papel reciclado debido al elevado precio de las pastas de alta calidad, a la mejor gestión de los residuos, a factores medioambientales, etc.
- El incremento del uso de adhesivos termofusibles y a su presencia en el papel reciclado.
- La creciente penetración de los sistemas de etiquetado automático, los cuales utilizan adhesivos piezosensibles.
- El incremento de polímeros sintéticos en tratamientos superficiales de papel y cartón.
- El aumento de las velocidades de la máquina para incrementar la producción con el fin de cubrir la creciente demanda del mercado.
- El incremento de la exigencia de productos de mayor calidad por parte de los consumidores, como consecuencia de una mayor competitividad del sector.
- La reducción del consumo de agua, aumentando el grado de cierre del sistema, lo que incrementa los niveles de materia disuelta y coloidal acumulados en el mismo.
- La tendencia a la fabricación de papel en medio alcalino.

3.1.1. CLASIFICACIÓN DE LA MATERIA ADHERENTE

Existen diferentes criterios para la clasificación de los "stickies". Todos ellos están basados en propiedades relacionadas con el grado de dificultad de su eliminación o con la complejidad del problema que pueden ocasionar durante la fabricación de papel y cartón (Moreland R.D., 1986). En este trabajo se consideran tres clasificaciones, según el tamaño, la naturaleza física y la solubilidad.

Según el tamaño. La clasificación por tamaños de partícula es la más frecuente en la bibliografía (Ling T.F., 1991; Doshi M.R., 1992). Atendiendo a este criterio, se clasifican en:

- Grandes o "macro-stickies" ($>0,42$ mm): son aquellos que quedan retenidos en un tamiz de luz de malla que corresponde a 35 mesh (Tyler) o n° 40 ASTM. Se pueden eliminar fácilmente en las operaciones mecánicas de clasificación.
- "Stickies" de tamaño intermedio (0,074-0,42 mm): son aquellos que, una vez eliminados "macro-stickies", pueden ser retenidos en un tamiz de luz de malla equivalente a 200 mesh o n° 200 ASTM. Son los que presentan mayores dificultades para su eliminación y los que tienen una mayor tendencia a aglomerarse y depositarse.
- Pequeños o "micro-stickies" ($< 0,074$ mm): son los que atraviesan un tamiz de luz de malla del tamaño indicado 0,074 mm, equivalente a 200 mesh. Se encuentran en forma de dispersión en el medio y cuando son dispersiones estables no presentan problemas, pero si se desestabilizan forman "stickies" secundarios difíciles de controlar.

Según la resistencia a las fuerzas de cizalla. Los "stickies", atendiendo a este criterio, se pueden clasificar en dos grandes grupos (Wade D.E., 1989):

- "Stickies" duros: son resistentes a la acción de las fuerzas de cizalla, tienen tendencia a formarse en las partes finales de la máquina y causan depósitos tanto en los rodillos de secado como en el producto final.
- "Stickies" blandos: se dispersan fácilmente bajo la acción de las fuerzas de cizalla y muestran su presencia las etapas previas del proceso. Generalmente forman depósitos en las telas y en los fieltros.

Según la solubilidad. Se pueden clasificar en dos grandes grupos (McKinney R.W.J., 1989; Carré B. *et al.*, 1997; Doshi M.R., 1997) (figura 3.2.):

- "Stickies" primarios: son insolubles y provienen de sustancias, también insolubles, presentes en el papel de recuperación. Los "stickies" primarios se pueden eliminar mediante procedimientos mecánicos y su control en la fabricación de papel y cartón no representa una gran dificultad. Los principales inconvenientes, que ocasionalmente presentan, se deben a la variación de su carácter adherente, en el transcurso del proceso. Cuando este carácter se encuentra atenuado en las etapas de limpieza, no se eliminan y pueden quedar depositados en etapas posteriores.
- "Stickies" secundarios: se forman a partir de la materia disuelta y coloidal, procedente del papel de recuperación, como consecuencia de fenómenos de precipitación y de coagulación provocados por un cambio brusco de las condiciones del sistema, capaz de desestabilizar esta materia y producir su aglomeración. Los cambios pueden ser de

pH, de temperatura, por fuerzas de cizalla, de concentración, de carga superficial, en las adiciones químicas, etc. El control de los "stickies" secundarios es más problemático que el de los primarios debido a la dificultad de prever su formación. Cuando se forman después de las etapas de clasificación y depuración, es seguro que se depositarán en la máquina o en el producto. Cuando estas sustancias en forma disuelta o coloidal proceden del estucado, formado por látex además de otros constituyentes, los depósitos originados se conocen con el nombre de "white pitch". La terminología empleada es la usual en tecnología papelera, ya que no existe un término equivalente, aceptado en español. La traducción literal, "brea o alquitrán blanco", no sería entendida con el significado que se le asigna al término inglés.

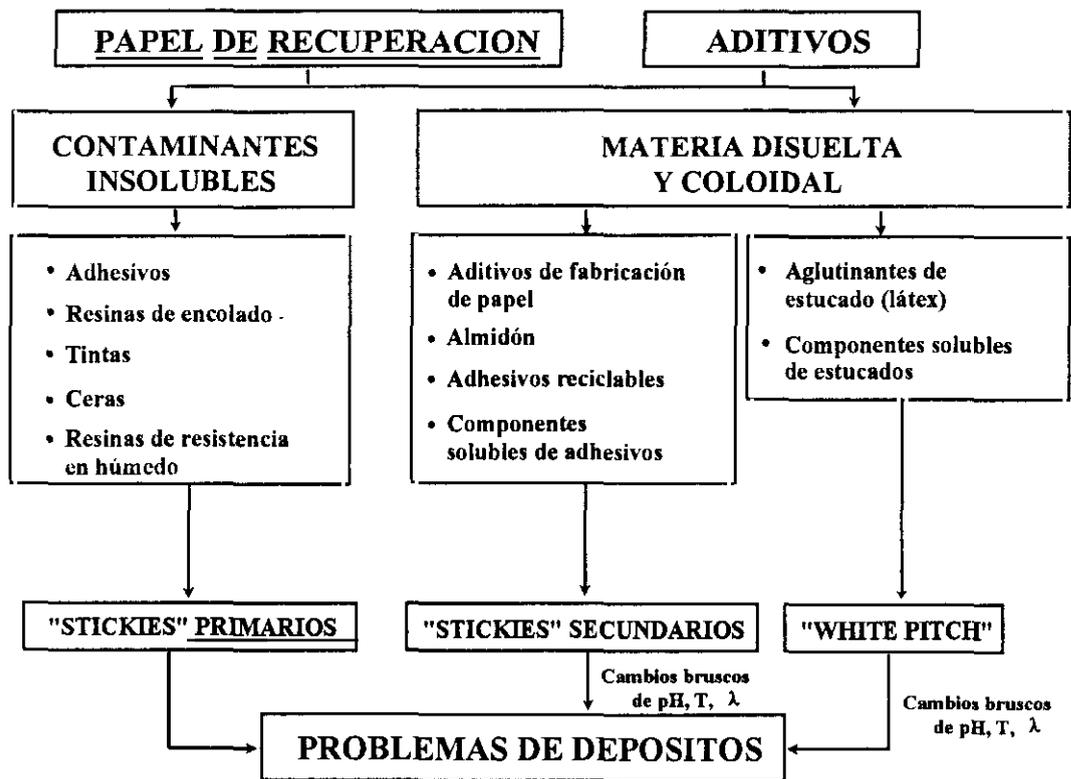


Figura 3.2.- Clasificación de los "stickies" según su solubilidad

3.1.2. MECANISMOS DE FORMACIÓN DE DEPÓSITOS

Como se ha visto en la clasificación adoptada, los "stickies" primarios se pueden eliminar más o menos fácilmente en las etapas previas de depuración.

El estudio se centra, por tanto, en la formación de depósitos a partir de "stickies" secundarios. Como se ha visto, la materia disuelta y coloidal se puede desestabilizar debido a un cambio brusco de las condiciones del sistema (pH, temperatura, fuerzas de cizalla, etc.), originando depósitos adherentes. La formación de este tipo de depósitos puede tener lugar por distintos mecanismos (Allen L.H., 1980; Blanco M.A. *et al.*, 1997d; Blanco M.A. *et al.*, 1998a):

- Desestabilización coloidal, en la que interviene el equilibrio de fuerzas atractivas y repulsivas entre las partículas.
- Transferencia de contaminantes desde las fibras a las superficies, ya sea por impacto o por flujo.
- Formación de natas o coalescencia de partículas contaminantes en la superficie.
- Evaporación y concentración de la materia disuelta y coloidal.
- Formación de espumas, con arrastre y concentración superficial de las sustancias adherentes.

**4. METODOS DE CARACTERIZACION DE DEPÓSITOS
DEBIDOS A LA DESESTABILIZACION DE LA MATERIA
DISUELTA Y COLOIDAL**

En la bibliografía se han propuesto diversos métodos para la caracterización cuantitativa y cualitativa de las sustancias que pueden originar depósitos adherentes por desestabilización. El interés que tiene la determinación de la naturaleza y concentración de los numerosos compuestos potencialmente formadores de "stickies", se pone de manifiesto por muchos autores, como son: Krueger W.C. y Bowers D.F., 1981; Erasmus S., 1985; Fukui T. y Okawa A., 1986; McKinney R.W.J., 1987; Allison P.J., 1988; Ling T.F. *et al.*, 1993; Negro C. *et al.*, 1996b; Dyer J., 1997; Hutten I.M. *et al.*, 1997; Abraham S., 1998; Krauthauf *et al.*, 1998; Scholz W.F., 1998.

4.1. CARACTERIZACIÓN CUANTITATIVA

Como primera etapa en el control de contaminantes en la fabricación de papel a partir de las fibras recuperadas es necesaria la determinación cuantitativa de los contaminantes aportados por las materias primas, así como de los potenciales formadores de "stickies". Así mismo, son necesarios los métodos de análisis cuantitativos para la selección de los procesos de eliminación de "stickies" y para la determinación de su eficacia o para la investigación de nuevos procesos y equipos.

Otros aspectos importantes en la aplicación de los métodos de cuantificación son el estudio de la influencia de las condiciones del proceso sobre la formación de depósitos adherentes y la valoración de la reciclabilidad del papel tratado con distintos productos empleados en la elaboración de manipulados de papel, sobres, cajas y en la encuadernación: adhesivos, ceras, etc., que dan lugar a la formación de depósitos.

Los métodos de determinación cuantitativa de depósitos descritos en la bibliografía se clasifican en los siguientes grupos:

- Métodos de extracción.
- Métodos basados en diferencias de densidad.
- Métodos de análisis de imagen.
- Métodos de deposición.

4.1.1. MÉTODOS DE EXTRACCIÓN

Se basan en la disolución selectiva de los "stickies" depositados. Para ello se han propuesto diversos disolventes como alcoholes de bajo peso molecular, acetona, tolueno, cloroformo, diclorometano, o-diclorobenceno, etc.

El principal inconveniente es encontrar un disolvente selectivo que disuelva y extraiga todos los "stickies", sin afectar a otros compuestos presentes en las muestras. Sin embargo, son adecuados para, mediante distintas técnicas analíticas, efectuar la caracterización completa de las sustancias extraídas (Doshi M.R. *et al.*, 1984). El empleo de disolventes selectivos, permite la extracción y caracterización de un constituyente o grupo de constituyentes determinado, entre los que han formado el depósito.

En la tabla 4.1. se muestra la solubilidad de los principales polímeros utilizados en la fabricación de adhesivos, responsables de la formación de "stickies", en diferentes disolventes.

Tabla 4.1.- Solubilidad de diferentes polímeros utilizados en la fabricación de adhesivos (Savill D.G., 1984)

Secuencia de extracción	Agua	Metanol	Acetona	Eter de petróleo	Tolueno	Cloroformo	n-Heptano
Polímero							
Estireno-isopreno	I	I	I	S	S	S	I
Estireno-butadieno	I	I	I	I	S	S	I
Caucho natural	I	I	I	-	I	S	I
Poliestireno	I	I	PS	LS	S	S	I
Poliisobuteno	I	I	I	LS	S	I	I
Caucho de butilo	I	I	I	S	S	I	I
Acetato de polivinilo	I	S	S	I	S	S	I
Polivinil alcohol	S	I	I	I	I	I	I
EVA	I	I	I	S	S	S	I
Poliacrilatos	I	I	S	-	S	S	I
Polietileno	I	I	I	I	I	I	I
Polipropileno	I	I	I	I	I	I	I
Eter de polivinilo	I	I	-	-	-	S	I

I: Insoluble; S: Soluble; PS: Parcialmente soluble; LS: Ligeramente soluble

4.1.2. MÉTODOS BASADOS EN DIFERENCIAS DE DENSIDAD

Estos métodos se han descartado en la actualidad para la determinación cuantitativa de "stickies", ya que la densidad no constituye un criterio específico de separación de sus constituyentes, tal como lo demuestran los ensayos de laboratorio. Es posible encontrar "stickies" de diversa densidad, igual, superior o inferior a la de los líquidos (normalmente agua) que pueden emplearse para llevar a cabo esta separación (Doshi M.R. *et al.*, 1984).

4.1.3. MÉTODOS DE ANÁLISIS DE IMAGEN

Estos métodos consisten en el análisis de la imagen formada a partir de la retención de los "stickies" sobre un soporte (Jordan B.D. *et al.*, 1983; McCool M.A. y Taylor C.J., 1983; Klunness J.H., 1987a; Klunness J.H. *et al.*, 1988; Vidotti R.M. *et al.*, 1993; Chou C.S., 1994; Zeyer C. *et al.*, 1995a; Zeyer C. *et al.*, 1995b; Gustafson F. y Delgado J., 1996; Blais S. *et al.*, 1997; Hutten I.M. *et al.*, 1997; Abraham S., 1998; Ackermann C. *et al.*, 1998; Cameron J. y Forester W., 1998). Hasta ahora, se han aplicado a la determinación cuantitativa de "stickies" depositados en la hoja de papel o de los retenidos en tamices a través de los que se filtra una suspensión de pasta.

Los métodos que han venido utilizándose, exigen un largo proceso de elaboración de la superficie que se presenta al analizador de imagen. La primera etapa consiste en la retención de los "macro-stickies" junto con fibras, cargas, etc., mediante el tamizado de una cierta cantidad de suspensión de pasta a través de un tamiz de laboratorio. A continuación, se hace una hoja mezclando el material retenido en el tamiz con fibras limpias, y las hojas se examinan por análisis de imagen para obtener información de la distribución del tamaño de los contaminantes. El contraste entre las fibras y los contaminantes se puede mejorar utilizando colorantes solubles en agua para colorear las fibras (Kacker M.P., 1991), o bien utilizando colorantes hidrófobos para colorear los contaminantes. El grave inconveniente de estos procedimientos es que se identifican como "stickies" todos los contaminantes hidrófobos aunque no sean responsables de la formación de este tipo de depósitos.

También, a lo largo de las etapas de tamizado, de redispersión de las sustancias adheridas y de formación de una nueva hoja con fibras limpias, inevitablemente, se pierde parte de la muestra o se enmascara su naturaleza con otras propiedades incorporadas con las nuevas fibras o con el agua limpia empleada.

Debido a todo este largo proceso, puede haber dificultad en establecer una correlación fiable entre la tendencia a la formación de depósitos adherentes y los resultados obtenidos del análisis de la imagen de la hoja.

Para la caracterización final de los depósitos adherentes, se utilizan los métodos comúnmente empleados para la medida de contaminantes en hoja, propuestos en las normas TAPPI T213 y T437. Ambos son métodos generales de recuento de motas o suciedad. En ellos, son contabilizados todos los contaminantes visibles, incluyendo suciedad, arenas, gravillas y "stickies". Por tanto, no son específicos para "stickies". El problema que presentan

es la dificultad de diferenciar entre la imagen de materias contaminantes "stickies" y no "stickies".

Se han propuesto diversos procedimientos para solucionar estos inconvenientes, como el basado en el recuento de motas fluorescentes desarrollado por Doshi y colaboradores (1984). En él, la hoja formada, según se describe en el apartado anterior, se coloca entre dos filtros limpios de papel. Después de secada con aire, se presiona en caliente, a 150-160°C durante 3-5 minutos. La presión aplicada está comprendida entre 10-30 atm.

Los filtros utilizados se examinan posteriormente a la luz ultravioleta. Para la caracterización de la materia transferida desde la hoja hasta los filtros, se realiza una extracción con tolueno en caliente de diferentes trozos de los filtros, y se obtiene posteriormente el espectro infrarrojo del extracto.

Los contaminantes identificados con este método son: hidrocarburos parafinicos y polimeros como polietileno, acetato de polivinilo, poliestireno y polipropileno, todos ellos potenciales contaminantes formadores de "stickies". La principal desventaja del método es que la emisión de fluorescencia, cuando se excita la muestra con luz ultravioleta, no es específica de los "stickies", es decir, no todo lo que emite fluorescencia son "stickies" ni todos los "stickies" emiten fluorescencia.

El método de la tela de poliéster desarrollado por el centro inglés PIRA International, emplea un dispositivo que lleva montadas dos telas de poliéster, de las utilizadas como telas de formación en las máquinas de papel. La tela montada en un bastidor giratorio se sumerge en la suspensión a ensayar a la que se adiciona almidón catiónico hasta alcanzar una concentración del 0,5%. Se mantiene la suspensión, durante un cierto período de tiempo, en las condiciones de ensayo para que el almidón se una a las materias aniónicas. Una vez transcurrido el ensayo, se separan las telas del bastidor y se sumergen en una disolución de iodo. El iodo se adsorbe sobre el almidón y los depósitos adquieren una coloración azul característica. El contenido de los "stickies" depositados se determina mediante análisis de imagen (Ferguson L.D. *et al.*, 1998; Moore G. *et al.*, 1998; Venditti R.A. *et al.*, 1998). Como alternativa, se puede efectuar, únicamente, la deposición de la materia adherente sobre la tela, que una vez secas se pesan y se calcula gravimétricamente el contenido de "stickies" (Cathie K. *et al.*, 1992).

Carré y colaboradores (1995) han modificado el método de PIRA usando una tela estática, en una suspensión agitada de pasta, en lugar de la tela montada en el bastidor

giratorio (Método CTP). Este método se usa para medir el efecto de polímeros catiónicos sobre la deposición de "stickies" secundarios.

4.1.4. MÉTODOS DE DEPOSICIÓN

Los métodos de deposición para la determinación cuantitativa de los "stickies" contenidos en una muestra se basan en la retención de dichos "stickies" sobre un material colector hidrofóbico, como polietileno, poliéster, polipropileno, etc. (Allen L.H. y Filion D., 1995; Doshi M.R. *et al.*, 1997; Sitholé B.B. *et al.*, 1997).

Método de la botella de polietileno (Método Buckman). El método consiste en medir el contenido de "stickies" depositados, en unas determinadas condiciones de ensayo, sobre la pared externa de una botella de polietileno que se sumerge en la muestra a analizar, mantenida en agitación durante un cierto tiempo. La cantidad de materia depositada se calcula por diferencia del peso de la botella, antes y después del ensayo (Dystra G.M. *et al.*, 1988).

Método de la película de polietileno de baja densidad (Método Berol). El contenido de materia depositada se determina por el incremento en peso de películas de este polímero introducidas en la muestra en determinadas condiciones de temperatura y de agitación (Elsby L.E., 1988; Doshi M.R., 1992).

Método de la espuma de polipropileno (Método Doshi). El método consiste en sumergir en la suspensión de la muestra a ensayar, en condiciones controladas de temperatura y de agitación, fragmentos o pequeñas esferas de espuma de polipropileno. Después de recoger y de secar la espuma, se calcula, por diferencia de peso, el contenido de materia depositada sobre su superficie (Doshi M.R., 1989; Ling T.F. *et al.*, 1993).

Vibromixer. En este método de determinación cuantitativa, propuesto por TAPPI, se hacen vibrar rápidamente, mediante un agitador oscilante comercial "Vibromixer", un par de láminas de acero inoxidable dentro de una suspensión de pasta. El aumento de peso de las láminas es un índice de la cantidad de materia depositable presente en la pasta (Allen L.H. *et al.*, 1992).

Método del "impinging-jet". En este método, la deposición de partículas adherentes se efectúa por impacto de un chorro de pasta contaminada sobre una superficie transparente (el colector), dirigido a través de un tubo sumergido situado bajo la superficie colectora e

impulsada por una bomba. La materia depositable se determina por pesada de la superficie o análisis microscópico (Pelton R. y Lawrence D., 1991; Dabrek *et al.*, 1998).

4.2. CARACTERIZACIÓN CUALITATIVA

La determinación de la naturaleza de los constituyentes de los "stickies" es importante, tanto para conocer su origen como para prevenir la formación de depósitos. La caracterización química cualitativa comprende las etapas generales de un análisis: toma y preparación de la muestra, separación de los constituyentes a identificar y fraccionamiento e identificación de estos constituyentes.

Así pues, siempre en términos generales, las muestras se disuelven en un disolvente adecuado, se fraccionan mediante diferentes técnicas y, finalmente, se identifican los constituyentes de cada una de las fracciones empleando diversos métodos instrumentales (Kochanik W.S., 1988; Asp F. *et al.*, 1994; Guo X.Y. y Doueck M., 1996; Holbery J.D. *et al.*, 1997; Hsu N.N-C. *et al.*, 1997; Gruber E. *et al.*, 1998).

Para la caracterización de depósitos de "stickies" se emplean prácticamente todas las técnicas instrumentales: microscopía óptica, electrónica y micro-FTRI, análisis por difracción de rayos X (EDXA), espectroscopía infrarroja (IR), espectroscopía fotoacústica, resonancia magnético nuclear (H-NMR y C-NMR), cromatografía gaseosa (GC), cromatografía de exclusión (SEC), cromatografía gaseosa de pirólisis (Py-GC), cromatografía de capa fina (TLC) y espectroscopía de masas (MS).

Como ejemplo de una secuencia integral de análisis, se describe la propuesta por Sjöström y Holmbom (1988). Básicamente consiste en la disolución en tetrahidrofurano de las muestras de los "stickies" depositados, en el fraccionamiento por tamaños de la misma, mediante cromatografía de exclusión y en el posterior análisis de las distintas fracciones mediante varias técnicas analíticas. Con este sistema se pueden analizar cuantitativamente diferentes contaminantes presentes en depósitos aislados de masa inferior al miligramo. El esquema completo se representa en la figura 4.1. (Sjöström J. *et al.*, 1987; Sjöström J. y Holmbom B., 1988; Fredrik A. *et al.*, 1994).

Las muestras se examinan previamente por microscopía, con el fin de poder estudiar propiedades físicas tales como homogeneidad, presencia de fibras y partículas minerales, etc.

Posteriormente, se realiza una extracción con tetrahidrofurano obteniéndose la materia insoluble y una disolución de la materia soluble.

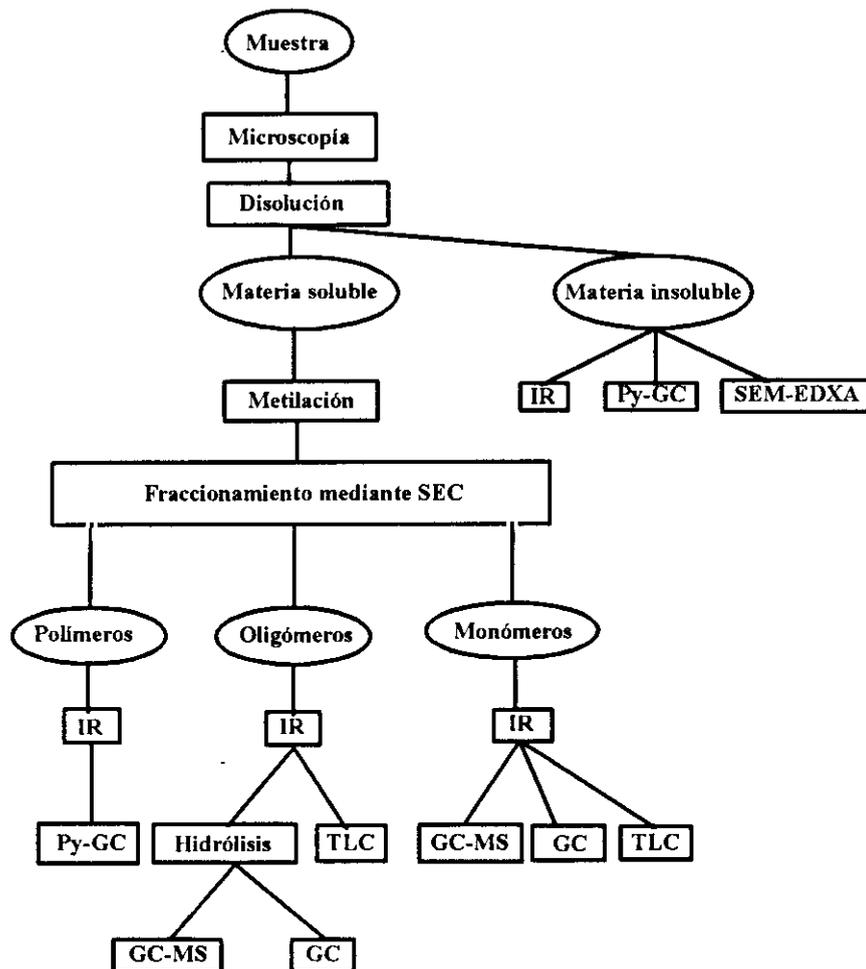


Figura 4.1.- Esquema de análisis químico de un depósito de "stickies" (Sjöström J. y Holmbom B., 1988)

La materia insoluble:

- Se analiza mediante microscopía infrarroja y cromatografía gaseosa de pirólisis.
- En el caso de muestras que contengan materias inorgánicas, se estudian por microscopía electrónica de barrido (SEM), microanálisis de difracción de rayos X (EDXA).

La materia soluble:

- Una vez evaporado el disolvente de la fracción soluble, en atmósfera de nitrógeno, se procede a la metilación de los constituyentes solubles con diazometano, en una mezcla de éter dietílico y metanol.
- Tras evaporar los disolventes empleados en la metilación, se disuelve la muestra, de nuevo en tetrahidrofurano. Esta disolución se fracciona, para su estudio, por tamaños moleculares mediante cromatografía de exclusión (SEC). Cada una de las fracciones separadas, polímeros, oligómeros y monómeros, se analizan mediante espectroscopía infrarroja (IR).
- Posteriormente, se realiza un análisis más específico de cada una de las fracciones separadas:
 - Los monómeros mediante cromatografía de capa fina (TLC), cromatografía gaseosa (GC) y cromatografía de gases-espectroscopía de masas (GC-MS).
 - Los oligómeros mediante cromatografía de capa fina (TLC), y los productos de hidrólisis de esta fracción mediante cromatografía gaseosa (GC) y cromatografía de gases-espectroscopía de masas (GC-MS).
 - Los polímeros mediante cromatografía gaseosa de pirólisis (Py-GC).

Mediante este procedimiento, los autores han conseguido caracterizar una mezcla compleja de sustancias orgánicas, de un amplio intervalo de pesos moleculares, entre las que se encuentran ceras naturales, triglicéridos y esteroides, ácidos grasos, resinas de ácidos grasos, parafinas, ceras microcristalinas, ésteres ftálicos, cauchos de estireno-butadieno, polímeros de acrilatos, polivinilacetato, copolímeros del acetato de etilenvinilo, polivinilacrilato, polivinilacetato, etc., lo que indica la composición compleja de los depósitos de "stickies".

La cromatografía de exclusión por tamaños constituye la técnica central de análisis de "stickies" por cuanto se puede aplicar tanto al estudio de polímeros no iónicos y aniónicos en soluciones acuosas (a menudo llamada cromatografía de filtración sobre gel, GFC) como a disolventes orgánicos (cromatografía de permeación sobre gel, GPC) (Dunlop-Jones N. y Allen L.H., 1988; Sweeney K.M., 1989; Swerin A. y Wagberg L., 1994).

5. METODOS DE CONTROL DE FORMACIÓN DE DEPÓSITOS

El elevado número de contaminantes relacionados con la formación de depósitos y la variedad de las fuentes contaminantes existente en el proceso de fabricación de papel y cartón, hacen que no sea posible eliminar todos los problemas asociados con los "stickies" mediante un sólo procedimiento, ya que afectan tanto a la eficacia de la máquina de papel como a la calidad del producto. Por tanto, la localización y el tipo de los problemas que crean los depósitos son las variables fundamentales en el diseño de un sistema de control, porque supone diferente tipo de actuación. Tras el estudio técnico, se ha de decidir, en función del tipo de proceso, del producto que fabrica y de los problemas que originan las materias primas empleadas, qué tipo de control es el más apropiado para cada planta.

En la bibliografía se proponen una gran variedad de métodos de prevención y de eliminación de depósitos, teniendo cada uno de ellos sus propias ventajas e inconvenientes (Holton J.E. y Moebus C.R., 1982; Cathie K., 1992; Blanco M.A. *et al.*, 1997c). Las materias contaminantes de mayor tamaño se pueden eliminar mecánicamente en las etapas de limpieza y de depuración. Sin embargo, estas materias contaminantes se pueden deformar por acción de la temperatura y/o de la presión y pasar a través de medios filtrantes; o hacerse más pegajosas al aumentar la temperatura y adherirse a las fibras y a otros depósitos, previamente formados en las distintas partes del proceso, aumentando los problemas. Por otra parte, estos contaminantes se pueden someter a tratamientos de dispersión, formando partículas de pequeño tamaño que pasan a través de los sistemas de depuración, como tamices y equipos de filtración. De esta manera, los métodos de dispersión contribuyen a la acumulación de la materia disuelta y coloidal en el sistema, que se puede desestabilizar y formar "stickies" secundarios. Esto, unido a la dificultad del control de la materia potencialmente formadora de depósitos adherentes presente en las materias primas, hace necesario el desarrollo y la implantación de métodos para el control y la eliminación de la materia disuelta y coloidal.

Los métodos de control de contaminantes se pueden clasificar, con carácter general, atendiendo a las operaciones y procesos que se efectúan, en las siguientes clases:

- Selección e inspección de la materia prima.
- Métodos mecánicos: depuración y clasificación, dispersión mecánica y/o térmica, fraccionamiento, flotación.
- Métodos químicos: adsorción, dispersión química, fijación, pasivación de superficies, limpieza con disolventes

5.1. SELECCIÓN DE LA MATERIA PRIMA

Las materias primas son las fuentes de contaminantes más importantes en el proceso de fabricación de papel y cartón. La selección de las materias primas, por tanto, es un factor fundamental a la hora de prevenir los problemas de depósitos debidos a la acumulación de la materia disuelta y coloidal en el proceso de fabricación. Con este método de prevención se pretende evitar la utilización de materias primas con una alta concentración de compuestos contaminantes potencialmente formadores de "stickies" (Sttit J.B., 1998).

La selección e inspección del papel de recuperación antes de su alimentación al proceso de fabricación puede reducir los problemas de depósitos, pero nunca eliminarlos

totalmente. Los parámetros que influyen decisivamente en la selección de las materias primas son factores de relación calidad/precio, recogida/precio, etc.

La solución ideal sería la recogida selectiva de las diferentes clases de papel. Sin embargo, a nivel práctico, esto entraña grandes dificultades e incluso, en algunas situaciones, es imposible. La inspección visual de la carga de papelote permite eliminar los contaminantes de mayor tamaño. Además, sería necesario un control de calidad más riguroso de la materia prima a la entrada del proceso para conseguir un mayor rendimiento en la eliminación de contaminantes potencialmente formadores de depósitos. El principal inconveniente es que los costes de un sistema de control de calidad son, frecuentemente, superiores a las reducciones de coste que pueden alcanzarse a través de ellos.

También es importante el tipo de alimentación al proceso de fabricación, como la alimentación directa, en cinta de selección y de clasificación según las calidades del papel de recuperación, o en mesas fijas de selección (Trueman B., 1984).

El mejor procedimiento para la selección de materias primas lo constituye un sistema de control automático. Sin embargo, este sistema no se ha utilizado aún en la práctica. En este sentido, el centro inglés PIRA International se encuentra trabajando en un proyecto de investigación cuyo objetivo es el estudio de las diferentes opciones para la clasificación automática del papel de recuperación (Humphrey K., 1995).

5.2. MÉTODOS MECÁNICOS DE CONTROL DE LA MATERIA ADHERENTE

Los procedimientos mecánicos de limpieza y de depuración de la materia prima, previos a la etapa de alimentación a la máquina de papel, tienen como función la eliminación de las materias contaminantes de mayor tamaño, que darían origen a los "stickies" primarios en el sistema de fabricación de papel y cartón (Silveri L. y Olibano I., 1992). Los métodos mecánicos utilizados son la depuración y clasificación, la dispersión, el fraccionamiento y la flotación.

Depuración y Clasificación

En este punto se ha puesto especial atención en el diseño de los depuradores. Estos equipos son capaces de proporcionar un elevado rendimiento en la eliminación de las materias

contaminantes adherentes de mayor tamaño, a un coste razonable. Los equipos utilizados para tal fin son los hidrociclones, los clasificadores y los separadores de disco.

Si los contaminantes potencialmente formadores de depósitos adherentes, que en su mayoría son de menor densidad que el agua, se alimentan a un **hidrociclón** convencional, bajo la acción de una fuerza centrípeta originada por el flujo ciclónico, tenderán a permanecer en el eje, en tanto que las fibras, cargas, etc., de mayor densidad, se desplazarán hacia la pared. Así pues, los depuradores convencionales de flujo ciclónico, no diseñados específicamente para la eliminación de partículas contaminantes ligeras, están sometidos a fuertes turbulencias y a las líneas de corriente de flujo inverso de las partículas ligeras (Jay K., 1985). En la figura 5.1. se muestra uno de los depuradores más utilizados en la industria papelera, el "Uniflow Cleaner" diseñado por la firma Beloit (Yates D., 1984).

DEPURADOR DE UNIFLUJO

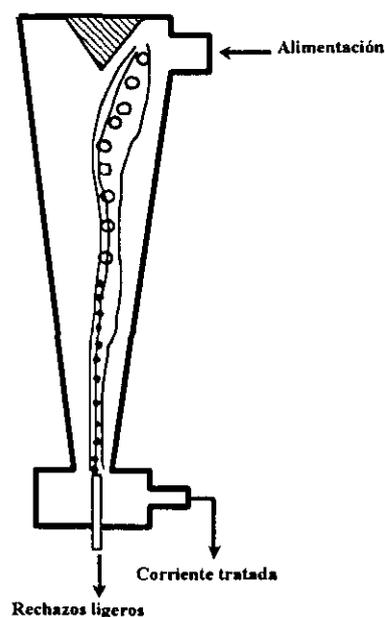


Figura 5.1.- Principio de funcionamiento de un depurador uniflujo (Yates D., 1984)

Las propiedades que se consideran más importantes, en relación con la eficacia de la separación con estos equipos, son el tamaño de partícula y la densidad relativa. Por ejemplo, cuando la densidad relativa de la materia adherente es inferior a 0,98, los rendimientos de

eliminación que se pueden alcanzar son superiores al 90 % (Wise E.M. y Arnold J.M., 1992; Saint F.J. y Bernard E., 1992; Wise E.M., 1993).

El centro francés CTP (Centre Technique du Papier) ha desarrollado un equipo para la separación mecánica de contaminantes ligeros, conocido con el nombre de "Gyroclean". Este equipo consta de un cilindro, en el que se introduce axialmente la suspensión de pasta contaminada que se va a tratar, en cuyo interior existe un rotor. El movimiento del rotor origina un flujo rotacional de la suspensión, que determina que las partículas de mayor densidad, por efecto de la fuerza centrípeta, sigan, preferentemente, por la zona más alejada del eje, en tanto las partículas menos densas, sigan trayectorias más próximas al eje del cilindro. Los contaminantes se eliminan por el vórtice central del equipo debido a la menor densidad respecto a la de las fibras (figura 5.2.). Por el lado opuesto al de la alimentación, se extrae un efluente limpio de contaminantes. Mediante este equipo se puede conseguir una eliminación de contaminantes superior al 85%, cuando se trabaja a consistencias menores del 1 % (Levis S.H., 1991; Lasear A. *et al.*, 1997).

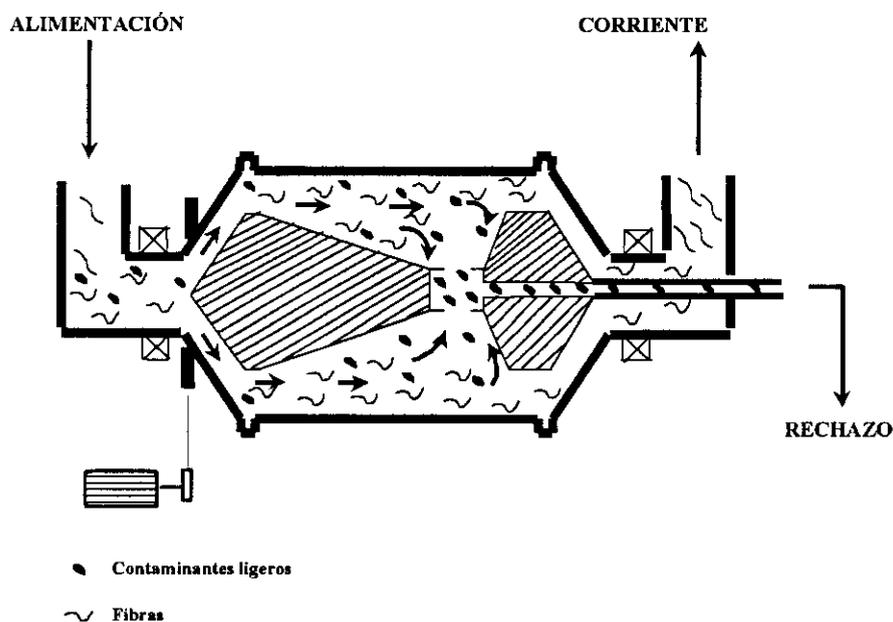


Figura 5.2.- Descripción del depurador "GYROCLEAN" (Levis S.H., 1991)

Los clasificadores o tamices realizan la separación basándose en la diferencia de tamaños existente entre los contaminantes y las fibras. Se hacen pasar las suspensiones de pasta a través de mallas o tamices con orificios o ranuras de determinadas dimensiones.

Mediante la selección de la luz de los orificios o ranuras se puede seleccionar la fracción retenida (Phelps M.H., 1991; Heise O., 1992; Barret A.E., 1993; Schweiss P. *et al.*, 1997; Pimley J.J. y Rees B., 1998). Se utilizan *clasificadores de rejillas*, que son los equipos más sencillos de eliminación de contaminantes adherentes (Martin A.C., 1986; Heise O., 1980; Vitori C.M., 1993); *clasificadores a presión*, formados por rejillas tipo cesta, con una separación entre las barras menor que los clasificadores que operan por gravedad (Heise O., 1992); *clasificadores vibrantes* (McKinney R.W.J., 1989).

La separación que se lleva a cabo por los hidrociclones y los clasificadores se basa, como se ha indicado, en la diferencia de densidad y de tamaño existente entre los contaminantes adherentes y las fibras de la suspensión que los transportan. Sin embargo, no tienen en cuenta la diferencia entre los ángulos de humectación. Los **separadores de disco** tienen la misma función, la eliminación de contaminantes, y están basados, tanto en la diferencia de tamaño y densidad, como en el ángulo de humectación. En la figura 5.3. se muestra el principio de funcionamiento.

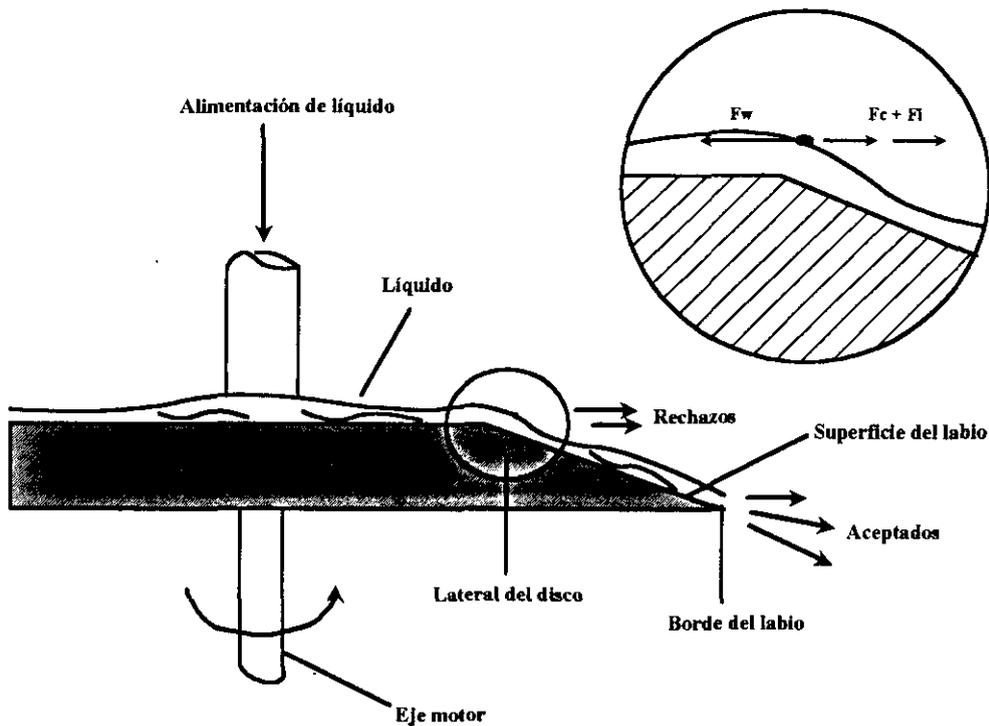


Figura 5.3.- Principio de funcionamiento de los separadores de disco (Klungness J.H., 1987b)

Este dispone, en su cara superior horizontal de una zona plana en su parte central y de un bisel que determina una superficie inclinada en el anillo exterior. Al hacer incidir la suspensión de pasta sobre la parte central del disco en rotación, fluye radialmente en forma de película. Cuando las partículas contaminantes contenidas en esta película llegan la zona exterior del disco y cambian de dirección, se ven sometidas a dos fuerzas: la fuerza de inercia, como resultado de un cambio en la dirección, y la fuerza centrífuga, como consecuencia del movimiento de rotación del disco. Si la fuerza resultante de las fuerzas centrífuga y de inercia (F_c y F_i , respectivamente) es mayor que la fuerza de tensión superficial de la partícula (F_w), sentido opuesto, los contaminantes se separan de la suspensión de fibras como rechazos (Klungness J.H., 1987b; Klungness J.H., 1987c).

Dispersión Mecánica y/o Térmica

Las unidades de dispersión mecánica y/o térmica reducen el tamaño de las partículas o de los agregados de las materias contaminantes pero no evitan que las mismas se vuelvan a agrupar, en etapas posteriores del proceso, y formen "stickies" secundarios.

El principio de funcionamiento de las unidades de dispersión está basado en la aplicación de fuerzas de cizalla, generalmente a alta temperatura, para reducir el tamaño de los contaminantes. Las materias contaminantes potencialmente formadoras de "stickies" no se eliminan mediante estos equipos, por el contrario el número de partículas aumenta. Sin embargo, el menor tamaño obtenido puede ser adecuado para que sean retenidos en el producto, con efectos poco perceptibles tanto en la calidad como en las condiciones de funcionamiento de la máquina, y sean eliminados del sistema, siendo por tanto este método una buena técnica de control de "stickies" (Martin A.C., 1986; Smith W.E., 1989).

Actualmente, los fabricantes papeleros comienzan a considerar esta técnica como una solución transitoria, ya que la materia potencialmente formadora de "stickies" vuelve al circuito de fabricación con el papel reciclado, a las que se unirán la materias que se hayan incorporado a éste durante su uso. Cualquier modificación en el medio dispersante, puede originar la aparición incontrolada de materia adherente, con la consecuente acumulación en el sistema.

Fraccionamiento

El incremento de la concentración de la materia potencialmente formadora de "stickies" de menor tamaño debido a la dispersión térmica y/o mecánica, ha obligado a los

fabricantes de papel y cartón a mejorar los sistemas de depuración y de clasificación, basándose, fundamentalmente, en la disminución de la luz de malla de los tamices y del tamaño de las rejillas, en la variación de las consistencias, etc. Si bien estos equipos aumentan la eficacia del proceso de depuración, tienen el inconveniente de incrementar los costes energéticos. Con el fin de evitar este inconveniente y conseguir un mayor rendimiento de depuración, sin pérdidas energéticas, se han desarrollado diversas instalaciones basadas en un proceso de fraccionamiento. Un ejemplo de estas unidades es el "Ultraclean", diseñado por la compañía Black Clawson cuyo esquema se representa en la figura 5.4. (Pimley J.J. y Marquat X., 1995; Pimley J.J., 1998).

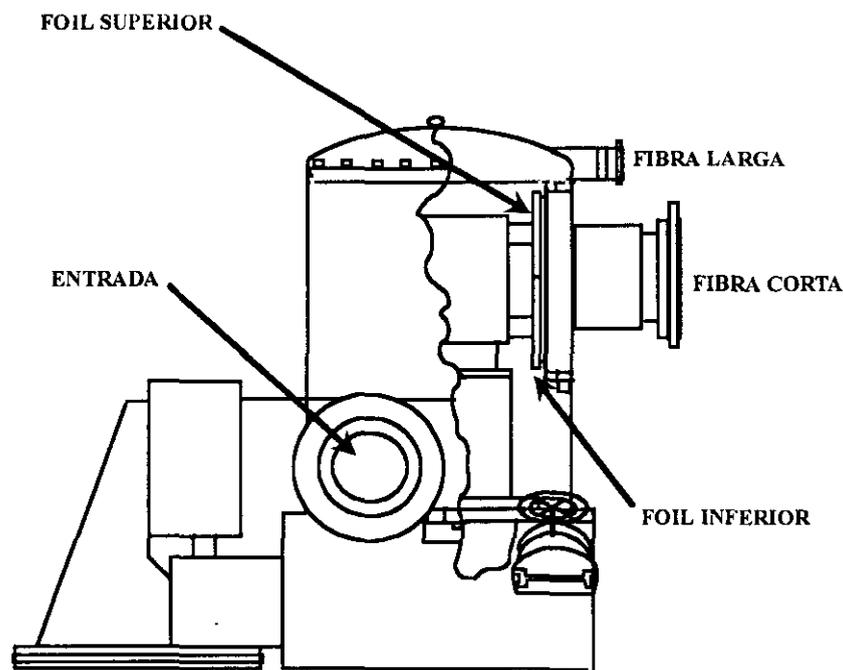


Figura 5.4.- Descripción de la unidad de fraccionamiento "ULTRACLEAN"

La función de este equipo es la separación de la corriente de alimentación en dos fracciones: una de fibras largas y otra de fibras cortas. La fracción de fibras cortas, mucho más limpia de contaminantes, pasa directamente a la siguiente etapa de fabricación, en tanto, la fracción de fibras largas -en la que se acumulan prácticamente todos los contaminantes- se envía a un tratamiento posterior de depuración y de clasificación (Kohrs M., 1992; Selder H., 1992).

Flotación

La flotación es una operación general de separación sólido-líquido, destinada inicialmente en la industria papelerá al destintado, que puede aplicarse al control de "stickies". Existen numerosos trabajos en la bibliografía relativos a la eliminación de contaminantes mediante flotación (Stratton R.A., 1992a; Stratton R.A., 1992b; Vidotti R.M. *et al.*, 1993; Ling T.F., 1994; Geisbeck M. y Weise H., 1997; Nerez R. *et al.*, 1997; Britz H., 1998; McKinney R.W.J., 1998; Rao R. y Stenius P., 1998; Roring A. y Haynes R.D., 1998; Tesoriere F., 1998). Con una adecuada elección del equipo y de las condiciones de operación, con la adición de agentes de flotación, permite separar una fracción importante de las materias formadoras de depósitos adherentes.

Continúan los trabajos de investigación y desarrollo en el campo de la flotación de "stickies", que han logrado alcanzar en planta rendimientos de eliminación de compuestos termoplásticos superiores a un 30% (Fredrik A. *et al.*, 1994; Rhodes T., 1995).

5.3. MÉTODOS QUÍMICOS DE CONTROL DE LA MATERIA ADHERENTE

Constituyen una importante alternativa y un complemento indispensable, en la actualidad, de los métodos mecánicos para el control de "stickies". Cuando los métodos mecánicos no alcanzan la eficacia necesaria y aparecen problemas importantes de fabricación, se recurre al uso de métodos químicos. Estos métodos de control comprenden:

- tratamientos químicos para modificar el carácter adherente de los contaminantes potencialmente formadores de "stickies" y evitar, por tanto, su adherencia a las superficies (adsorción, pasivación).
- tratamientos para que las materias potencialmente formadoras de depósitos se eliminen con el producto final, sin defectos significativos para éste (dispersión, fijación).
- tratamientos para eliminar los depósitos de materia adherente, una vez que se han formado (limpieza con disolventes).

Los procedimientos de control de "stickies" basados en la **adsorción**, tienen como objetivo principal, la eliminación de las propiedades de adhesión por contacto, propiedades a menudo asociadas a la superficie de las materias potencialmente formadoras de depósitos adherentes. Así mismo, con estas tecnologías puede, también, estabilizarse la materia disuelta

y coloidal e impedir su aglomeración. Las modificaciones químicas producidas en los métodos de adsorción estabilizan las partículas contaminantes, pero no reducen su tamaño.

Para hacer que una partícula adherente sea más hidrófila y menos pegajosa, debe cubrirse su superficie por materias, ya sean orgánicas -como agentes surfactantes-, o inorgánicas -como cargas minerales-, que originen o potencien estas propiedades (Werres J., 1998). El control de los "stickies" mediante la modificación química de la superficie de las materias adherentes utilizando aditivos de adsorción ha sido objeto de trabajos publicados recientemente (Beaudoin R. *et al.*, 1998; Kamijo Y. *et al.*, 1998; Lawton P., 1998; Ling T.F., 1998; Nguyen D.T., 1998; Tay S.C.H. *et al.*, 1998).

Los dos mecanismos principales que están implicados en la adsorción de las materias contaminantes potencialmente formadoras de "stickies" son (Miller P.C., 1988; Ling T.F., 1993):

- **Modificación química:** se modifica la naturaleza química de la superficie de las materias adherentes contaminantes, a través de uniones con el agente de adsorción, por ejemplo, *polímeros no iónicos* o *compuestos de circonio*, que modifican su carácter adherente, e impiden su deposición a lo largo de su recorrido por distintas partes del proceso de fabricación de papel y cartón.
- **Macroadsorción:** consiste en la adsorción de partículas de *talco*, de *fibras de polipropileno*, etc., que se fijan en la superficie del contaminante, evitando, por impedimentos estéricos, que entre en contacto con las superficies sobre las que potencialmente se forman depósitos.

Los *polímeros no iónicos*, de alto peso molecular, encapsulan las partículas contaminantes, creando una película sobre su superficie que la hace no pegajosa. Los segmentos hidrófobos del polímero no iónico son atraídos y unidos a los contaminantes hidrófobos, mientras que el segmento hidrófilo del polímero no iónico se introduce en la fase acuosa. El mecanismo de actuación se representa gráficamente en la figura 5.5. (Fogarty T.J., 1992; Hall J.D. y Nguyen D.F., 1998).

En el caso de los *compuestos de circonio*, el mecanismo consiste en la interacción de las especies hidrolizadas del circonio con los grupos funcionales de la superficie de las materias potencialmente formadoras de "stickies", como son los grupos carboxílicos, formándose un enlace covalente que elimina el carácter pegajoso del contaminante. Para este tratamiento se utilizan sales orgánicas de circonio, acetato de circonio, carbonato amónico de

circonio, etc. Un ejemplo de compuesto de circonio comercial es el Zircosol P que es una solución acuosa ácida, de baja viscosidad, con un contenido del 22% de ZrO_2 (McAlpine I., 1984; Goldberg J.Q., 1987).

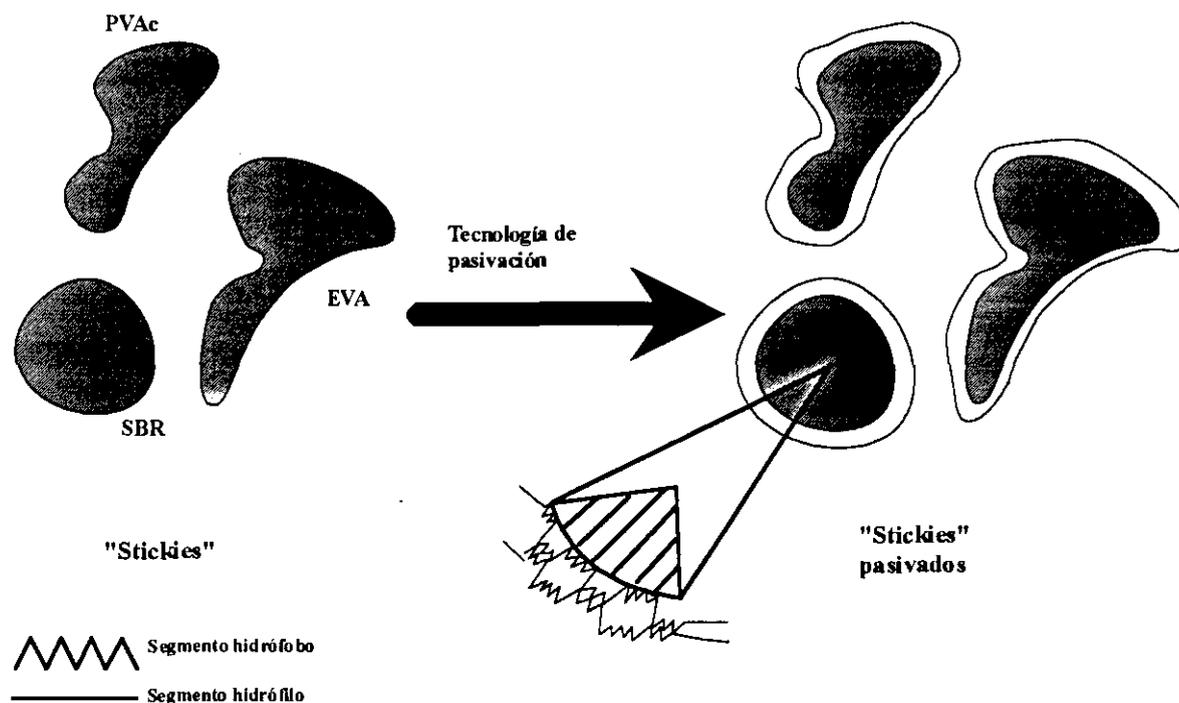


Figura 5.5.- Control de "stickies" por adsorción mediante el uso de polímeros no iónicos

El *talco* es un silicato mineral que tiene una estructura en capas con una superficie hidrófoba grande y bordes hidrófilos. La superficie hidrófoba es la que interacciona con la superficie de la materia adherente, también hidrófoba. El principal inconveniente del uso de este aditivo es la baja resistencia a las fuerzas de cizalla del conjunto talco-contaminante (Shelton R.L., 1985; Allen L.H. *et al.*, 1992; Allen L.H. *et al.*, 1993; Biza P., 1997; Yordan J.L. y Maat P., 1997; Valero P.E., 1998).

En la bibliografía también se recogen investigaciones con el fin de evaluar la utilización de *fibras sintéticas* como agentes de control de las materias potencialmente formadoras de "stickies". Estas fibras utilizan su carácter hidrófilo para reducir el carácter pegajoso de estas materias contaminantes y, consecuentemente, reducir la tendencia de las

partículas a aglomerarse y adherirse a las telas, a los fieltros, etc. Se han estudiado fibras de polipropileno y de polietileno, altamente ramificadas y de gran área superficial (McKinney R.W.J. y Currie P.G.C., 1986; Wade D.E., 1987; Wade D.E., 1989).

El problema, hasta el momento, es que no existen criterios definidos para seleccionar los aditivos. Es necesario realizar ensayos de laboratorio para cada caso específico, con el fin de evaluar la relación coste/eficacia del aditivo, en cada caso particular (Doshi M.R., 1989).

La base de la **dispersión química** es una mejora de las operaciones térmicas y mecánicas de los procesos de repulpeo de fibras recicladas. Con esta tecnología se pretende romper los contaminantes de mayor tamaño, para formar partículas discretas y estabilizarlas para impedir su reaglomeración (Hoekstra P.M. y May O.W., 1987). La reducción del tamaño de los contaminantes adherentes no afecta a la calidad del producto final y reduce la formación de depósitos en la sección de secado (figura 5.6.) (Fogarty T.J., 1992; Back E.L., 1995; Back E.L. *et al.*, 1995).

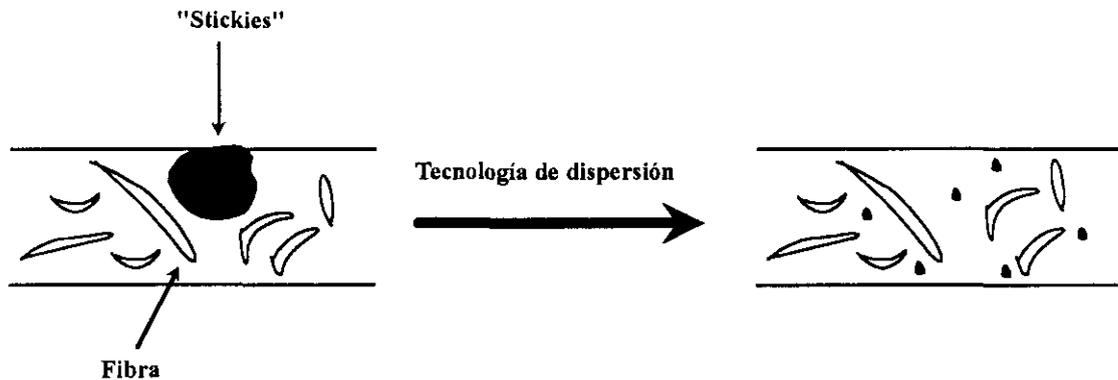


Figura 5.6.-Mecanismo de la dispersión química (Fogarty T.J., 1992)

La diferencia entre la dispersión química y la dispersión mecánica, estudiada anteriormente es que, en este caso, es necesaria la estabilización de la suspensión para que no se produzcan problemas de aglomeración debidos a cambios de pH, temperatura, adiciones químicas, fuerzas de cizalla, etc. La estabilización se consigue mediante la utilización de los agentes dispersantes.

La utilización de polímeros catiónicos de bajo peso molecular y de alta densidad de carga es una de las técnicas más extendidas para el control de los "stickies" mediante **fijación**.

Este simple mecanismo de control, se basa en la fijación de la materia potencialmente formadora de "stickies", de carácter aniónico, a las fibras aniónicas a través del polímero catiónico. Antes de su fijación, la materia debe estar bien dispersa para que su menor tamaño le permita unirse fuertemente a las fibras (Linhart F. *et al.*, 1987; Ormerod D.L. y Hipolit K.J., 1987; Duffy R.J. y Aston D.A., 1989; Dykstra G.M. y May O.W., 1989; Wägberg L. y Ödberg L., 1991; Vihervaara T. y Paakkanen M., 1992; Gill R.I.S., 1993; Glittenberg D. *et al.*, 1993; Blanco M.A., 1994; Pearson J.E. y St. John M.R., 1995; Blanco M.A. *et al.*, 1997b).

La tendencia futura de esta técnica está basada en la búsqueda de polímeros que sean más selectivos, es decir, que tengan mayor afinidad hacia las materias adherentes, que podrían dar origen a los "stickies", que hacia los finos, las cargas u otras impurezas aniónicas, con el fin de no interferir en los fenómenos de retención y formación.

Uno de los aspectos más importantes en la economía global del proceso papelero, consiste en mantener libre de contaminantes la superficie de la tela de formación, ya que esto hace que aumente la vida de la misma, disminuye las pérdidas por roturas y las paradas, el recambio de las telas y fieltros y/o su limpieza, mejora la uniformidad y calidad del producto, etc. Por ello, no es de extrañar que exista un elevado número de investigaciones basadas en la **pasivación de las superficies**, con el fin de impedir la formación de depósitos sobre ellas.

Los agentes de pasivación crean una barrera insoluble entre la superficie y el depósito, que mantiene libre de depósitos las superficies tratadas. Ejemplos típicos de este procedimiento son el tratamiento de las telas de formación y de los fieltros, de los rodillos de prensado, etc. (Kenney R.M. y Engstrom G.C., 1988). Como agentes de pasivación se utilizan normalmente polímeros catiónicos. El mecanismo de actuación de los polímeros catiónicos consiste en la reacción de un extremo positivo del polímero con la carga negativa de la tela de formación; el otro extremo, también positivo, queda orientado hacia el agua y atrae la "basura aniónica" microscópica ("anionic trash"), formando un recubrimiento sobre la tela de formación con una carga negativa mucho mayor que la que tenía. Este incremento de la densidad de carga hace que la tela de formación repela a las materias aniónicas, como son los "stickies" (Ouellette A.J., 1995).

En este campo es de destacar la evolución de las fibras utilizadas en la fabricación de las telas de formación para hacerlas más resistentes a la deposición de los contaminantes. Un ejemplo de ello lo constituye la incorporación de lubricantes internos que migran a la superficie de las fibras de la tela y repelen los contaminantes potenciales de la formación de

"stickies". El principal inconveniente de este método es que, una vez que el lubricante migra a la superficie y se agota por fricción, la tela pierde su capacidad de repulsión hacia los contaminantes. También se han utilizado, con el mismo propósito, monómeros de compuestos fluorados, aditivos hidrófobos de copolímeros fluorados, homopolímeros de aditivos hidrófobos fluorados, etc. (Diaz-Kotti M., 1995).

Por último, la tecnología de la **limpieza con disolventes** se basa en la solubilización total de los depósitos, una vez formados, mediante la utilización de disolventes (Fagerholm L., 1998). En ocasiones, los disolventes afectan a la superficie de los "stickies" y los hacen incluso más pegajosos y problemáticos. Este método, a diferencia de los anteriores, se aplica únicamente para eliminar los depósitos en las etapas de parada y limpieza y, por tanto, no se utiliza habitualmente como método de control.

**6. NUEVO MÉTODO PARA PREDECIR LOS DEPÓSITOS
DEBIDOS A LA MATERIA DISUELTA Y COLOIDAL**

En la revisión y estudio bibliográfico efectuados, en la experiencia personal de los miembros de la línea de investigación en que se integra esta memoria, así como en la comunicación directa con fabricantes de papel de recuperación y científicos expertos en investigación papelera, se ha puesto de manifiesto la importancia que adquieren los problemas originados por las materias formadoras de depósitos adherentes existentes en la materia prima que se alimenta a la fábrica de papel.

Dentro de los depósitos adherentes, tienen especial importancia aquellos que provienen de la desestabilización de la materia disuelta y coloidal, puesto que son difíciles de eliminar del sistema con la tecnología actual y, por lo tanto, se acumulan en las aguas de proceso. Los problemas derivados de la desestabilización de dicha materia disuelta y coloidal, tanto desde el punto de vista de las alteraciones del proceso como de la alteración del producto final, ponen de manifiesto la importancia que tiene en la actualidad el control de dichos compuestos. El primer paso para alcanzar dicho control es determinar la cantidad de materia disuelta y coloidal presente en una materia prima o en las aguas de proceso, desde el punto de vista de su capacidad potencial de formar depósitos adherentes. Sin embargo, en la actualidad no existe ningún equipo ni procedimiento que permita llevar a cabo esta determinación cuantitativa de manera práctica y precisa.

La determinación de la capacidad potencial de formación de depósitos adherentes que tiene la materia disuelta y coloidal presente en las aguas de los procesos papeleros constituye una etapa crítica, para establecer métodos de control industrial de los problemas a que dan lugar en la fabricación de papel. En la actualidad, no existen métodos fiables que permitan detectar la presencia o la capacidad actual o potencial de la materia disuelta y coloidal de originar depósitos adherentes, ni las condiciones de desestabilización de dicha materia que darían lugar a la formación de depósitos, ni cuántos se formarían en estas condiciones. De este modo, el objetivo de esta Tesis ha sido el desarrollo de un método fiable para estudiar la formación de depósitos por desestabilización de la materia disuelta y coloidal.

El trabajo experimental se ha estructurado en los siguientes puntos:

- Análisis objetivo de las ventajas y desventajas de los métodos actuales existentes para la cuantificación de depósitos adherentes, para fijar los requerimientos del nuevo método a desarrollar.
- Desarrollo del concepto del prototipo y del método de análisis para determinar la materia disuelta y coloidal potencialmente formadora de depósitos adherentes en las suspensiones de pasta de papel o en las aguas de proceso de la fábrica.
- Desarrollo del equipo de deposición.
- Desarrollo de un método de cuantificación de los depósitos obtenidos.
- Determinación de la reproducibilidad del método desarrollado en distintas condiciones de operación con diferentes contaminantes responsables de la formación de depósitos adherentes.
- Validación del método desarrollado mediante el estudio de la desestabilización de la materia disuelta y coloidal en condiciones cuyo comportamiento se pueda predecir, bien con una justificación teórica o empírica, de acuerdo con los datos facilitados por los fabricantes de papel.
- Estudio de las posibles aplicaciones del equipo desarrollado.
- Estudio de las posibles correlaciones existentes entre las características fisico-químicas de las aguas de proceso y la tendencia a la depositabilidad de la materia disuelta y coloidal, con el fin de plantear nuevas estrategias de seguimiento y control en planta.

6.1. DESCRIPCIÓN DEL MÉTODO

El método experimental para la determinación de la capacidad potencial de formación de depósitos adherentes, debido a la desestabilización de la materia disuelta y coloidal consta de dos etapas generales:

- Una primera etapa consiste en la preparación de la suspensión de agua blanca que contenga la materia disuelta y coloidal objeto de estudio, en condiciones análogas a las que se obtiene en el proceso paplero. Por tanto, para la preparación de la muestra es necesario someter a las materias primas a los procesos generales de desintegración, dilución y filtración.
- Una segunda etapa consiste en realizar un ensayo de deposición de las aguas blancas en condiciones de desestabilización controladas, con el fin de determinar la tendencia a la formación de depósitos adherentes de la materia disuelta y coloidal contenida. Por tanto, es necesario disponer de un equipo de deposición capaz de retener los depósitos formados cuando la materia disuelta y coloidal presente en el agua blanca se desestabiliza, así como de un sistema de determinación cuantitativa.

Las condiciones generales de desintegración de las materias primas, basadas en las utilizadas por otros métodos (Cathie K. *et al.*, 1992; Allen L.H. y Filion D., 1995; Carré B. *et al.*, 1995), son las que se resumen en la tabla 6.1. La desintegración se lleva a cabo en un desintegrador de laboratorio ENJO-D-33.73/D donde se incorporan la materia prima con el contaminante objeto de estudio en la concentración deseada y el agua. El pH alcalino, pH al que se trabaja en la mayoría de las fábricas, se ajusta añadiendo aproximadamente un 1% de NaOH sobre pasta seca. Dependiendo de cuál sea la experimentación a realizar, se añaden aditivos de destintado en las concentraciones requeridas (silicato, agua oxigenada, jabón). Previamente a la desintegración, la materia prima debe estar en remojo durante 10 minutos con el fin de que se humedezca y se facilite su posterior desintegración.

La pasta obtenida en estas condiciones se diluye hasta obtener una suspensión a una consistencia del 0,5 %, consistencia aproximada de la suspensión paplera en la caja de alimentación de la máquina de papel. La suspensión obtenida se agita en un recipiente a 100 rpm durante varios minutos, con el fin de obtener una muestra homogénea.

Finalmente, para obtener unas aguas blancas semejantes a las que se obtienen en la máquina de papel a partir de la suspensión paplera, la suspensión obtenida en la etapa anterior se filtra a través de un vaso de drenaje dinámico (DDJ, siglas de los términos ingleses

“*Dynamic Drainage Jar*”), cuya luz de malla es de 200 mesh (75 μm), a una velocidad de 500 rpm. Estas aguas se utilizan en los ensayos con el rotor de deposición, para determinar la depositabilidad de la materia disuelta y coloidal presente.

Tabla 6.1.- Condiciones generales de desintegración de las materias primas

Consistencia (%)	3,5
pH	10
Temperatura (°C)	50
Tiempo (min)	20
Velocidad (rpm)	3000
Volumen de agua (l)	2

Antes de llevar a cabo el ensayo de depositabilidad es necesario conocer cuantitativamente la cantidad de materia disuelta y coloidal susceptible de ser desestabilizada, en condiciones controladas. El parámetro más utilizado por los fabricantes de papel para la medida cuantitativa de la MDC presente en las aguas blancas es la demanda catiónica, que se define como los μeq de polímero catiónico necesarios para neutralizar las cargas aniónicas presentes en una suspensión. La demanda catiónica se mide en el sobrenadante del agua blanca, después de centrifugar a 3000 rpm durante 10 minutos, por titulación coloidal con un polímero catiónico utilizado en la desestabilización de la materia disuelta y coloidal, como por ejemplo la polietilenimina (PEI) o el policloruro de dialil-dimetil-amina (PDADMAC). En este caso, la titulación se lleva a cabo utilizando un valorador automático CRISON, conectado a un Detector de Carga de Partícula, Mútek PCD 03, que determina el punto final de la valoración.

El principio de funcionamiento del Detector de Carga está basado en que las sustancias en forma disuelta y coloidal en una suspensión acuosa están cargadas eléctricamente. En el caso de las aguas blancas esta carga es negativa, como se ha visto anteriormente. Por tanto, alrededor de sus superficies existe una concentración de iones de carga opuesta, denominados contraiones que, si se separan de la partícula debido a una fuerza de cizalla crean un potencial de corriente que puede ser medido en mV. El Detector de Carga

consta de una célula de medida de teflón, donde se incorporan 10 ml del agua a caracterizar, y de un pistón del mismo material, que se acopla al vástago del equipo y le hace oscilar dentro de la célula de medida, originando una fuerza de cizalla que separa los contraiones de las partículas coloidales.

El valorador automático contiene la disolución del polímero con carga opuesta, en este caso positiva, que descarga sobre la suspensión contenida en la célula de medida, hasta alcanzar un valor de potencial de corriente de 0 mV, establecido como punto final de la valoración. Se efectúa la adición de polímero hasta el punto isoeléctrico, en el cual todas las cargas en la muestra están neutralizadas. En este punto se conoce la cantidad de polímero catiónico necesario para neutralizar la carga negativa de 10 ml de agua blanca. A partir de este valor se calcula el volumen teórico de polímero (V_t), que se define como el volumen de polielectrolito catiónico, de una determinada concentración, que hay que añadir a un volumen de agua blanca para neutralizar las cargas negativas de la MDC. La demanda catiónica, expresada como los μeq de polímero catiónico/l de suspensión, se calcula a partir de este dato. A modo de resumen, en la figura 6.1. se presenta el esquema general para la preparación de las aguas blancas.

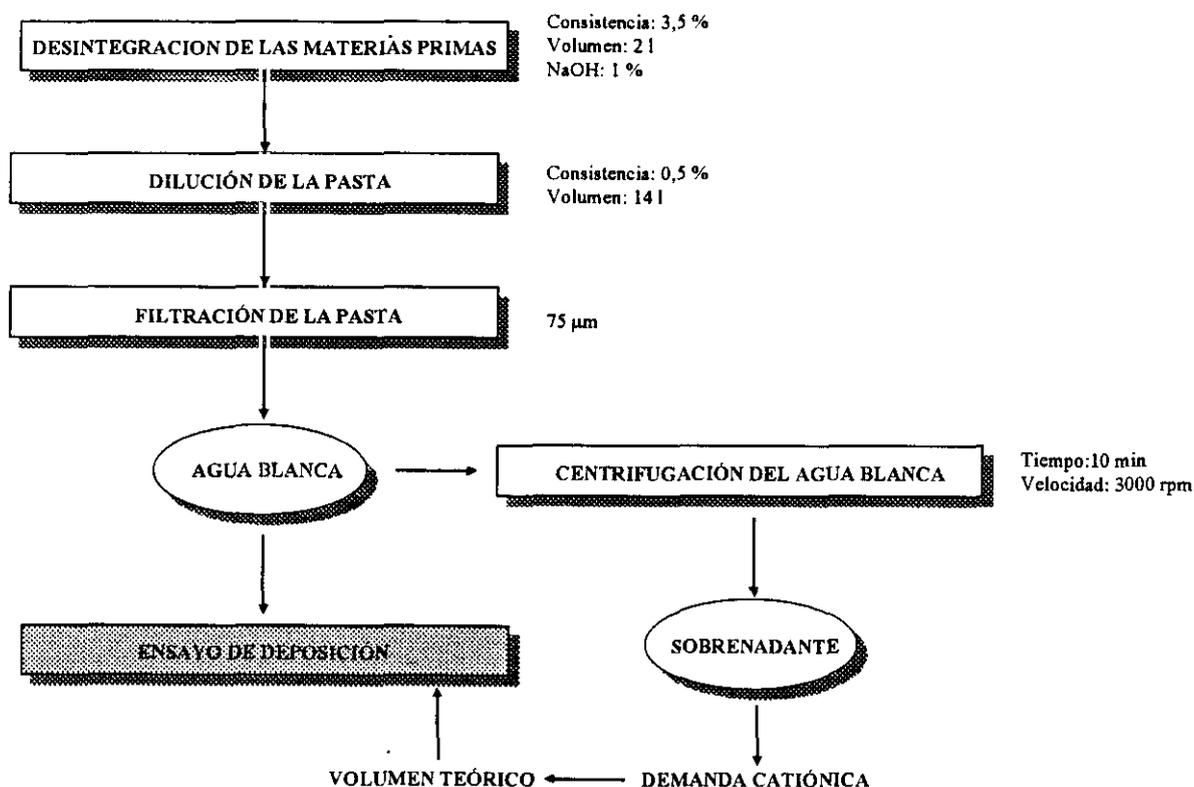


Figura 6.1.- Esquema general de la preparación de la muestra del agua blanca

6.1.1. ENSAYO DE DEPOSICIÓN

Como se ha expuesto anteriormente, la materia de naturaleza adherente contenida en las suspensiones papeleras es una mezcla compleja de materias orgánicas naturales y/o sintéticas de carácter mayoritariamente polimérico, cuyas características comunes son: naturaleza hidrófoba, baja tensión superficial, carácter adherente y plasticidad. Estas características son las responsables de la deposición de dichos compuestos sobre las superficies de los distintos equipos utilizados en el proceso paplero o en el producto final. En el proceso de deposición influyen diversas variables del proceso de fabricación, como la consistencia, el pH, la temperatura, la adición de productos químicos, la fuerza iónica del medio, las fuerzas de cizalla, etc., de tal forma que un cambio brusco de alguna de estas variables puede producir la desestabilización de la materia adherente en forma disuelta y coloidal, dando lugar a su aglomeración y deposición.

Por tanto, la determinación de los contaminantes aportados por las distintas pastas, así como su potencial de depositabilidad, su acumulación en el medio y sus condiciones preferentes de desestabilización son de gran importancia para la industria papelera. Como se ha descrito en el apartado 4.1., existen varios métodos cuantitativos para la determinación de la materia potencialmente formadora de depósitos adherentes. Las características más representativas de cada uno de estos métodos se resumen en la tabla 6.2.

Tabla 6.2.- Métodos cuantitativos para la determinación de "stickies"

MÉTODO	COLECTOR DE DEPÓSITOS		CUANTIFICACIÓN	MECANISMO
Impinging-jet	Superficie de metacrilato	E S T Á T I C O M Ó V I L	Gravimetría Análisis microscópico	Colisión
Doshi	Esferas o láminas de espuma de poliestireno		Gravimetría	Sin definir
Berol	Láminas de PE		Gravimetría	Sin definir
CTP	Telas de poliéster		Análisis de imagen	Sin definir
Vibromixer	Superficies de acero inoxidable		Gravimetría	Sin definir
Buckman	Botellas de plástico		Gravimetría	Sin definir
PIRA	Telas de poliéster		Gravimetría Análisis de imagen	Sin definir

Estos métodos tienen algunas ventajas, pero todos ellos presentan también ciertas limitaciones, entre las que caben destacar las siguientes:

- Los resultados obtenidos no son reproducibles; en alguno de ellos los errores son superiores al 50 %.
- La mayoría de ellos no tienen en cuenta el mecanismo de formación de los depósitos.
- No diferencian los depósitos de materia adherente y otras materias presentes en la suspensión.
- No tienen en cuenta las condiciones fluidodinámicas del sistema.
- No se pueden extraer los depósitos obtenidos para un posterior análisis químico.

Por consiguiente, es clara la necesidad de un nuevo método para determinar, de forma fácil y reproducible, la materia adherente contenida en una suspensión de pasta papelera, que supere las limitaciones previamente mencionadas.

Por tanto, parte de la investigación llevada a cabo consistió en diseñar un equipo de laboratorio capaz de cuantificar la materia adherente presente en suspensiones paperas, con el que se pudiera estudiar (Blanco M.A. *et al.* 1997a):

- La influencia de las variables del proceso en la formación de depósitos adherentes, teniendo en cuenta las condiciones fluidodinámicas del sistema y los mecanismos de formación.
- La influencia de los aditivos utilizados durante el proceso de fabricación de papel en la desestabilización de la materia disuelta y coloidal adherente.
- La eficacia de los sistemas de control de materia adherente.
- Los depósitos formados.

Los requerimientos mínimos del nuevo método cuantitativo para la determinación de la materia potencialmente formadora de depósitos adherentes se fijaron de acuerdo con las ventajas e inconvenientes de los métodos descritos anteriormente. De este modo, las características del nuevo método son:

- Reproducibilidad.
- Sencillez.
- Equipo transportable y fácil de utilizar en planta.
- Representativo de las condiciones fluidodinámicas del sistema.

- Capaz de simular los diferentes mecanismos de formación de los depósitos.
- Capaz de diferenciar los depósitos de materia adherente y otras materias presentes en la suspensión.
- Posibilidad de extraer los depósitos, una vez cuantificados, para su posterior análisis químico.

6.1.1.1. Diseño del rotor de deposición

El primer prototipo de deposición diseñado, denominado "rotor de deposición", fue un sistema basado en la depresión en la zona axial creada por efecto de la fuerza centrífuga que se genera en la rotación de un disco cilíndrico, que consta de unos canales que van desde la parte superior e inferior a la superficie lateral. Cuando este sistema gira en una suspensión papelera, la suspensión entra por los orificios de las superficies superior e inferior y sale por los orificios laterales debido a la fuerza centrífuga. Si se coloca una superficie delante de los orificios laterales, la suspensión choca contra dicha superficie y los contaminantes adherentes quedan depositados por el mecanismo de impacto (figura 6.2.). En el proceso de fabricación de papel, este mecanismo se produce en las paredes de los tanques de almacenamiento, en las superficies interiores de las tuberías y en otras superficies debido a los cambios de dirección a los que se ve sometida la suspensión de pasta a lo largo del proceso de fabricación (Allen L.H., 1990).

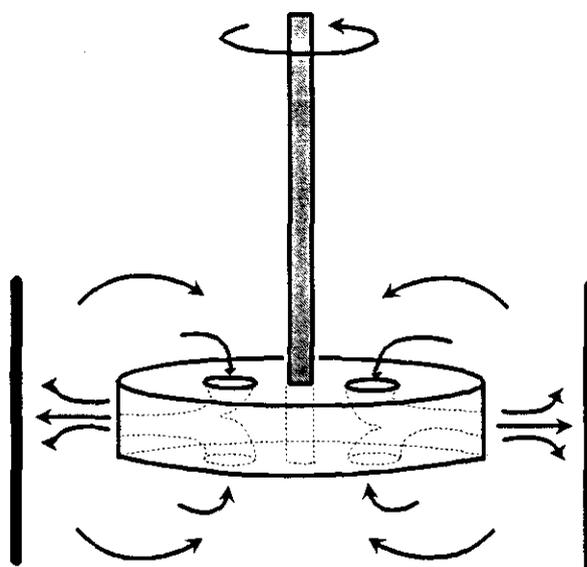


Figura 6.2.- Fundamento del rotor de deposición

Hasta llegar al diseño final del rotor de deposición se llevaron a cabo una serie de experimentos previos para optimizar su funcionamiento. Las variables objeto de diseño fueron:

- el material del disco cilíndrico.
- el número de orificios del disco y las dimensiones de los orificios.
- las dimensiones, el material y el peso del colector.

Los requerimientos establecidos para el disco cilíndrico son básicamente dos: que esté construido con un material antiadherente, para evitar la formación de depósitos en su superficie, y que los orificios sean grandes para evitar su taponamiento, en el caso de experimentar con suspensiones de pasta. En el caso del colector, el requisito fundamental es que el material de que está construido sea de bajo peso, para poder llevar a cabo la determinación gravimétrica de los depósitos, a la vez que representativo de los utilizados en el proceso paplero. Después de realizar experimentos con distintos discos cilíndricos y colectores, se eligieron como óptimas las características y dimensiones que se representan en la figura 6.3.

El sistema de agitación también fue objeto de diseño. En la bibliografía existe una gran variedad de agitadores dependiendo de la viscosidad de la suspensión y de las condiciones de mezcla (Ullman's Encyclopedia, 1988). En la figura 6.4. se representan los distintos tipos de agitadores que se utilizan en el caso de suspensiones con una viscosidad inferior a 500 mPa·s y las líneas de flujo que se producen con cada tipo de agitación. El flujo producido por estos agitadores puede ser axial o radial. De acuerdo con el modelo de flujo establecido para el nuevo método de cuantificación de depósitos procedentes de la desestabilización de la materia disuelta y coloidal, el tipo de agitador más adecuado es un agitador que produce un flujo axial, con el fin de favorecer la deposición. Después de realizar ensayos con varios tipos de agitadores y comprobar estos hechos, se seleccionó un agitador tipo hélice. Con este sistema de agitación las partículas adherentes siguen dos caminos diferentes (figura 6.5.):

- Unas siguen un camino ascendente por el interior del tubo colector, entran por los orificios inferiores del disco cilíndrico y salen por los laterales, chocando con la superficie central del tubo colector.
- Otras ascienden por el exterior, rozando la superficie del tubo colector de manera tangencial, pasan al interior del tubo, entrando por los orificios superiores del disco

cilíndrico, y salen por los orificios laterales chocando también con la superficie interior del tubo colector.

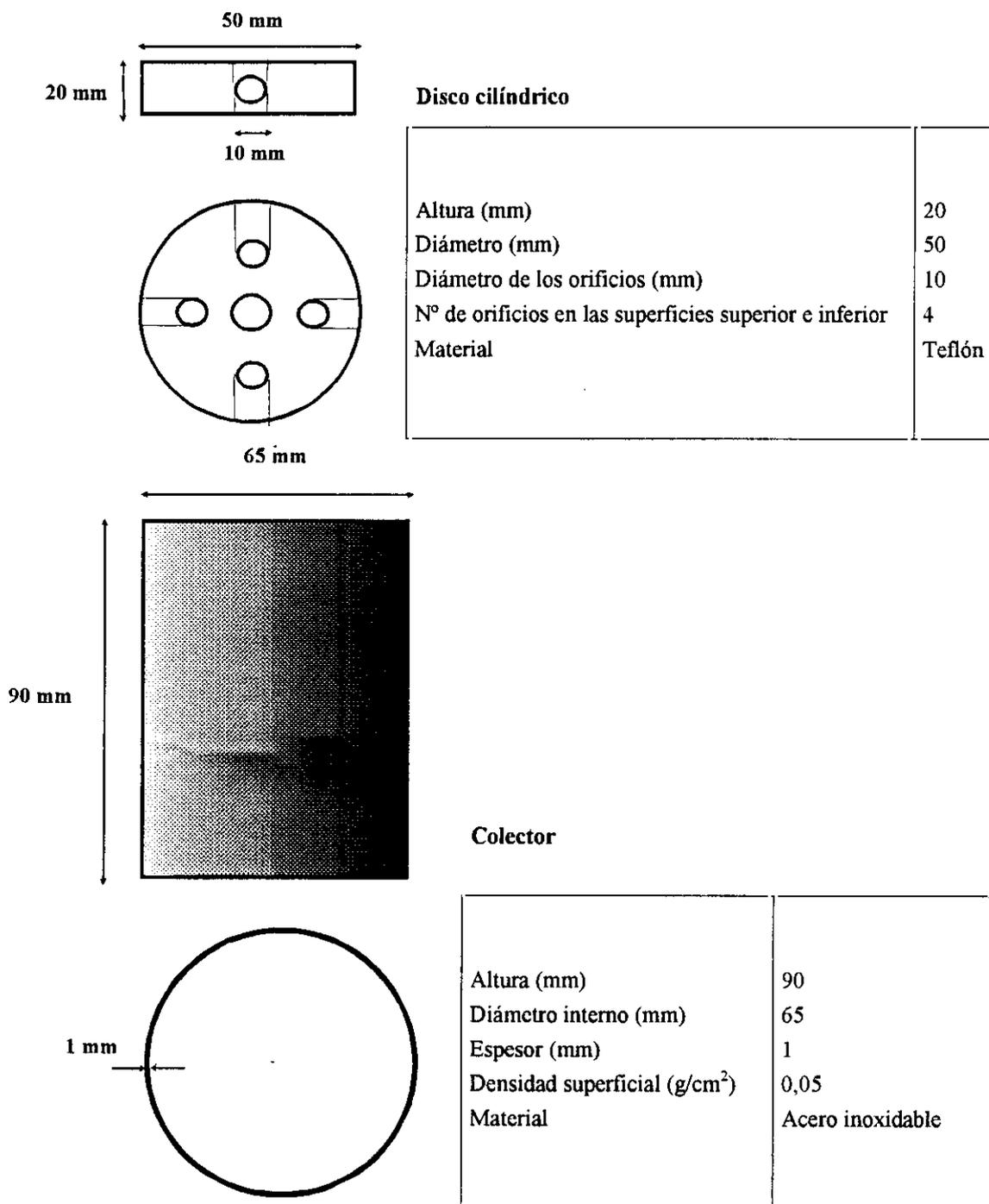


Figura 6.3.- Características del disco cilíndrico y del colector del rotor de deposición

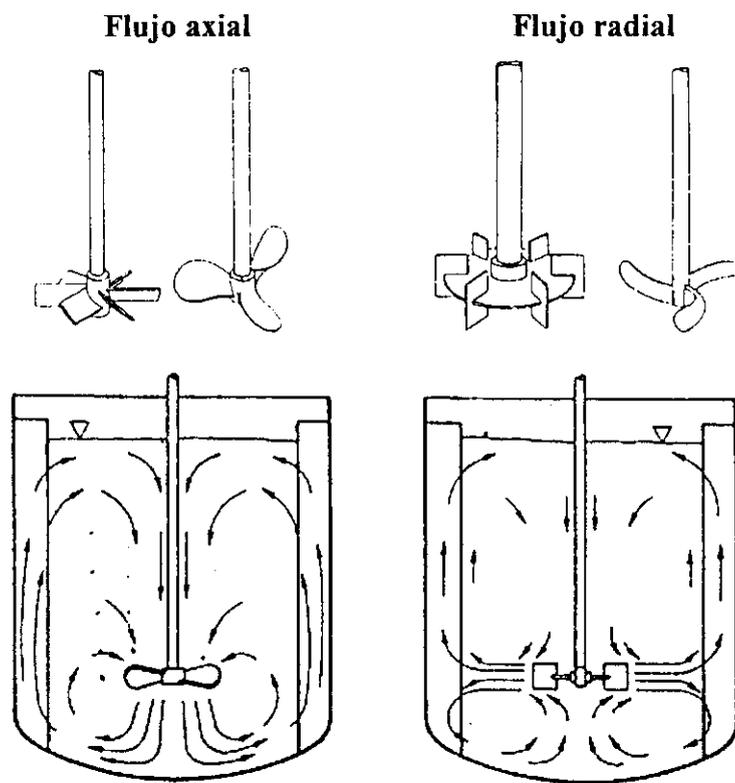


Figura 6.4.- Líneas de flujo según el tipo de agitador

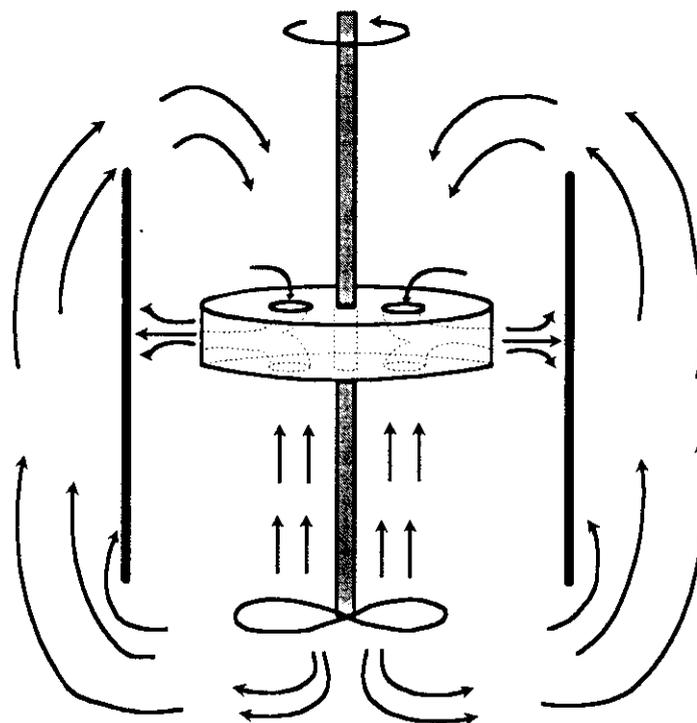
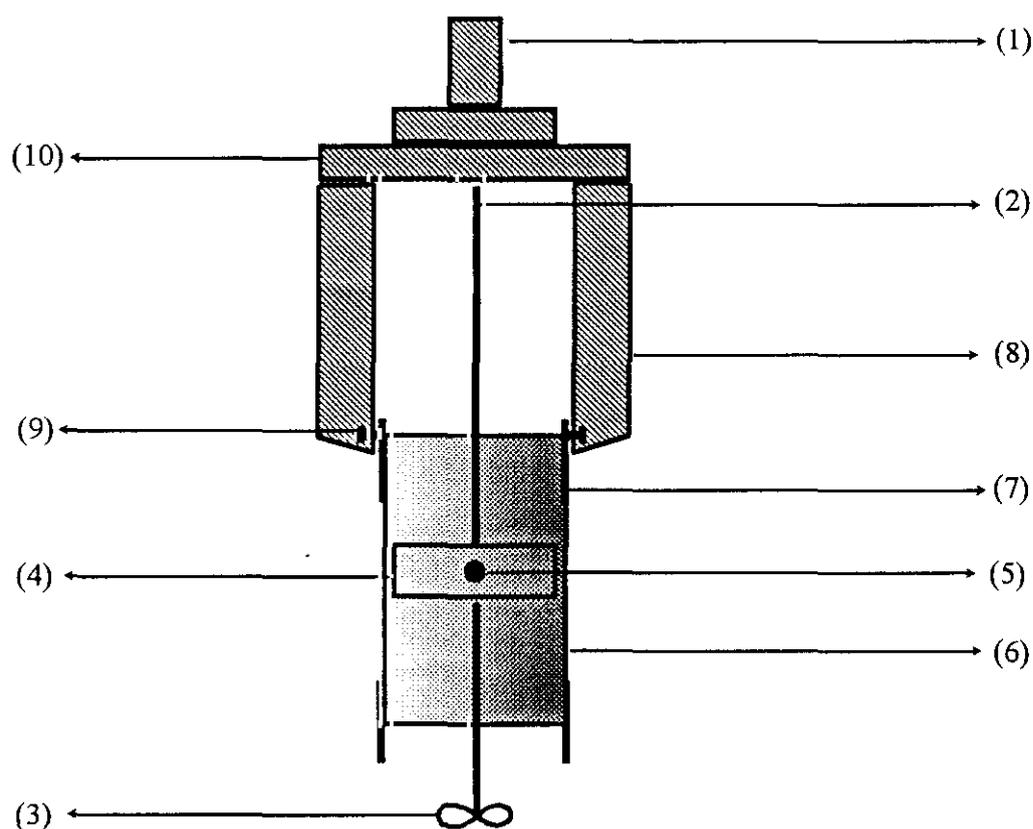


Figura 6.5.- Líneas de flujo producidas con el sistema de agitación del rotor de deposición

Por tanto, con este sistema se recogen depósitos formados por mecanismos diferentes: unos en el interior del tubo, debidos al impacto o colisión; y otros en el exterior del tubo, debidos al flujo de la suspensión. Esto puso de manifiesto la capacidad del equipo para estudiar distintos mecanismos de desestabilización en función de las diferentes condiciones fluidodinámicas conseguidas con la agitación de la suspensión.

Tras los ensayos previos de optimización se llegó al prototipo final del rotor de deposición, representado gráficamente en la figura 6.6., y objeto de la patente PCT/ES98/00029 que se incluye como Anexo I. Los planos del equipo se incluyen en el Anexo II.



- | | |
|-----------------------------|---------------------------|
| (1) Motor eléctrico | (6) Tubo-soporte |
| (2) Eje | (7) Elementos de fijación |
| (3) Agitador de flujo axial | (8) Tabiques deflectores |
| (4) Disco de teflón | (9) Tornillos de sujeción |
| (5) Orificios laterales | (10) Disco-soporte |

Figura 6.6.- Esquema del rotor de deposición

En esta figura se observan las distintas partes del equipo:

- El **rotor** propiamente dicho, que consta de:
 - Un motor de corriente continua (1), de 15 W y a 12 v con una reducción 5.34:1, con el que se consiguen velocidades máximas de 750 rpm. Está provisto de un sistema de control electrónico, con retroalimentación a partir de la tensión generada por una dinamo tacométrica de alta precisión, con el que se puede controlar la velocidad de rotación con ± 2 rpm, independientemente de las variaciones del par.
 - Un eje de acero inoxidable (2) de 210 mm de longitud y 8 mm de diámetro. En su extremo inferior lleva roscada una hélice de PVC (3) formada por tres álabes con una inclinación de 25° y de 30 mm de radio desde el centro del eje hasta el extremo de los álabes.
 - Un disco de teflón (4) con las dimensiones que aparecen en la figura 6.3. Los cuatro orificios de cada una de sus caras planas están conectados entre sí a través de unos conductos interiores, de forma similar a como se muestra en la figura 6.5., y terminan en sendos orificios de salida laterales (5) de 10 mm de diámetro.
- El **colector** formado por:
 - Un tubo-soporte de acero inoxidable (6) con las dimensiones que aparecen en la figura 6.3, donde se fijan las superficies colectoras a 2 cm del disco de teflón. En el caso de contaminantes procedentes de los extractivos de la madera, denominados en el lenguaje papelerero "pitch", que producen gran cantidad de depósitos, el análisis gravimétrico se puede realizar sobre este mismo tubo colector.
 - Las superficies colectoras de bajo peso. Dependiendo de cual sea el contaminante específico objeto del estudio se pueden utilizar distintas superficies colectoras para el análisis gravimétrico. Las dimensiones de la superficie exterior son de 90 x 225 mm y las de la superficie interior de 50 x 220 mm. Estas se sujetan al soporte mediante unos elementos de fijación (7). En el caso de los depósitos más ligeros, como los originados por la desestabilización de la materia disuelta y coloidal procedente de adhesivos o compuestos de estucado, el análisis gravimétrico se puede realizar utilizando superficies colectoras de materiales más ligeros utilizados en otros métodos cuantitativos (polietileno, espuma de poliestireno, telas de formación, etc). En estos casos se adaptan al tubo unas láminas de polietileno, por ejemplo, por su parte exterior e interior mediante los elementos de fijación. El inconveniente en

estos casos es que este material no es representativo de los materiales utilizados en la construcción de los equipos del proceso paplero. Además, los depósitos no se pueden extraer en el caso del análisis cualitativo. Sin embargo, este método es muy práctico cuando se requiere evaluar en planta de forma rápida y sencilla, la deposición de una determinada muestra.

Cuando el objetivo es evaluar en el laboratorio la materia disuelta y coloidal y analizar los depósitos obtenidos una vez cuantificados, las láminas de polietileno se sustituyen por láminas de acero inoxidable de bajo espesor (0,025 ó 0,05 mm). La densidad superficial de estas láminas es de 0,02 g/cm² ó 0,04 g/cm², respectivamente, por lo que la cuantificación de la materia adherente depositada sobre ellas, se puede efectuar gravimétricamente. Además, este sistema permite realizar la cuantificación mediante técnicas de análisis de imagen, con lo que se reduce considerablemente el error experimental de la cuantificación. Este procedimiento se ha utilizado en el estudio de las distintas variables que influyen en la formación de los depósitos producidos por la desestabilización de la materia disuelta y coloidal procedente de los adhesivos, de los compuestos de estucado y de los jabones de destintado, que se estudiarán en el apartado 7. Además, los depósitos obtenidos pueden extraerse de las superficies de acero con el disolvente adecuado para su posterior análisis cualitativo y para determinar el residuo seco una vez evaporado el disolvente.

- Los **tabiques deflectores** de acero inoxidable rectangulares de 23 mm x 114 mm y de 3 mm de espesor (8), unidos por un extremo al tubo-soporte mediante unos tornillos de sujeción (9) y por el otro a un disco soporte (10) sobre el que descansa el motor.

Los experimentos de depositabilidad se llevan a cabo introduciendo el rotor de deposición en un vaso de 2 litros termostatzado, que contiene aproximadamente 1800 ml de aguas blancas preparadas como se ha indicado en el apartado anterior

Una vez determinada la demanda catiónica del sobrenadante del agua blanca, se añade el volumen de polímero catiónico necesario para desestabilizar la materia disuelta y coloidal (V_t), e inmediatamente se comienza el experimento de deposición. Al término del experimento se detiene la agitación y se saca el rotor de deposición de la suspensión, se retiran las láminas de acero con los depósitos adherentes del tubo-soporte y se dejan secar en estufa a 105 °C durante unos minutos.

Las condiciones óptimas de funcionamiento del equipo de deposición se determinaron como se verá en el apartado 6.1.1.3. de esta memoria.

Controlando distintas variables, como la velocidad de giro, el tiempo de experimentación o las condiciones de desestabilización, se puede conseguir que la deposición de las partículas adherentes sea máxima, en función de la naturaleza de la materia disuelta y coloidal que se esté estudiando.

6.1.1.2. Técnica de determinación cuantitativa

Como se indicó en el apartado anterior, la técnica de determinación cuantitativa de los depósitos obtenidos con el rotor de deposición depende de las características de los depósitos y de la precisión requerida. En el caso de contaminantes que producen gran cantidad de depósitos, el análisis de las muestras se puede hacer gravimétricamente, como en el caso de los procedentes de los extractivos de la madera. En el caso de contaminantes que producen depósitos más ligeros, por ejemplo los originados por la desestabilización de la materia disuelta y coloidal procedente de los adhesivos o de los compuestos de estucado y de los jabones de destintado, que son objeto de estudio en este trabajo de investigación, el error relativo de la determinación gravimétrica excluye su utilización, por lo que se ha de emplear una técnica que confiera menor error y mayor sensibilidad a la determinación. Tras el estudio efectuado, se optó por el análisis de imagen. Por tanto, fue necesario el desarrollo, la puesta a punto y la optimación de esta técnica.

Como se estudió en el apartado 4.1.3., en la bibliografía existen numerosas técnicas basadas en el análisis de la imagen de un soporte que contiene los contaminantes retenidos o los depósitos formados. La imagen puede ser obtenida a partir de:

- Una cámara (Jordan B.D. *et al.*, 1983; McCool M.A. y Taylor C.J., 1983 Klungness J.H. *et al.*, 1988; Vidotti R.M. *et al.*, 1993; Gustafson F. y Delgado J., 1996; Blais S. *et al.*, 1997).
- Un escáner (Zeyer C. *et al.*, 1995a; Blanco A. *et al.*, 1999).

A su vez, el soporte utilizado puede ser:

- Una hoja de papel obtenida con un formador de hoja de laboratorio, para determinar el número de partículas (Jordan B.D. *et al.*, 1983; Vidotti R.M. *et al.*, 1993; Zeyer C. *et al.*, 1995a; Zeyer C. *et al.*, 1995b).
- Una tela de formación, para determinar el grado de taponamiento de la tela (Carré B. *et al.*, 1995; Abraham S., 1998).
- Cualquier otra superficie, como las láminas de acero inoxidable del rotor de deposición para determinar el porcentaje de superficie cubierta por los depósitos (Blanco M.A. *et al.*, 1997a; Negro C. *et al.*, 1999).

Después de analizar las ventajas y desventajas de los distintos sistemas de toma de imagen, se optó por la utilización de un escáner. La determinación cuantitativa de los depósitos se realiza con un sistema basado en el análisis de la imagen de la lámina con los depósitos, obtenida con un escáner HP Scanjet 6100C, que tiene una resolución de 600 dpi o puntos por pulgada. Así mismo fue necesario el desarrollo de un programa de análisis específico para el tipo de imagen obtenida con este sistema. Este programa es el "Stickies Measurement System" (SMS) desarrollado por el Centro de Investigación inglés PIRA International, en colaboración con el equipo de investigación de la Universidad Complutense de Madrid en el que se realizó esta Tesis. El programa toma la imagen de la lámina en blanco y negro, digitalizada por medio del escáner, con los depósitos sobre su superficie. Basándose en una escala de grises, en la que el blanco es 1 y el negro es 256, el SMS calcula la distribución de la cantidad de cada gris presente en la imagen de la lámina. Como esta clase de depósitos presenta coloración blanca y las láminas aparecen en el escáner como superficies oscuras, existe suficiente contraste para diferenciar los depósitos de la lámina.

Una vez calculada la distribución, y en función de ésta, el programa sugiere el límite de gris a partir del cuál empieza a considerar como depósito (umbral de medida o "threshold"), aunque también permite al usuario ajustarlo en función de la imagen que aparece en la pantalla. Fijado este parámetro, este programa calcula el área cubierta por los depósitos (mm^2), el porcentaje de superficie cubierta (%) y las ppm (mm^2 de superficie cubierta/ m^2 de superficie). Además, permite analizar la imagen directamente obtenida desde el escáner o analizar la imagen archivada con anterioridad en un fichero.

Los primeros experimentos realizados estuvieron encaminados en la determinación de errores y de la reproducibilidad, primero del sistema de análisis de imagen y después del método desarrollado.

Los errores de la técnica de análisis de imagen pueden ser debidos a diferentes factores (Zeyer C. *et al.*, 1995a):

- 1.- El error sistemático debido a los parámetros de medida seleccionados por el usuario, especialmente el umbral de medida o "threshold".
- 2.- La medida inexacta del dispositivo de toma de imagen (escáner). Este error se puede estimar mediante la repetición del barrido óptico del mismo soporte con depósitos. En la bibliografía ya se ha demostrado que este error es comparativamente pequeño. Sin embargo, el error relativo (la desviación estándar de las medidas respecto a la media) parece aumentar cuando disminuye el área cubierta por los depósitos.
- 3.- El procedimiento de muestreo. Este error se evaluará en particular en el apartado 6.2.

En cuanto al **error sistemático** debido a la selección del valor del umbral de medida, cabe decir que el programa SMS da siempre un valor de umbral de medida por defecto que no coincide de unos casos a otros. Dependiendo del color y del tipo de depósito estudiado, la imagen digitalizada obtenida con el valor del umbral por defecto no coincide con la imagen real de la lámina con los depósitos. En función de cuál sea el valor, los resultados del análisis varían, de forma que cuanto mayor es, menor es el resultado obtenido. De ahí, la importancia de este parámetro a la hora de realizar el análisis. Por tanto, no se puede seleccionar un valor fijo para realizar el análisis de una serie de experimentos, puesto que las imágenes pueden no corresponder a la realidad. Por tanto, se incorporó al programa la opción de ajustar el valor manualmente para seleccionar el valor del umbral de medida que produce una imagen digitalizada lo más parecida con la imagen de la lámina real. Esto supone que el usuario que hace el análisis de una serie de experimentos debe ser siempre el mismo, para emplear siempre el mismo criterio.

Para determinar el **error cometido por el dispositivo de toma de imagen** (escáner), se realizaron unos experimentos previos con el rotor de deposición, utilizando como fuente de materia disuelta y coloidal un adhesivo convencional. Se tomaron dos láminas aleatoriamente de un experimento para analizarlas mediante este sistema y determinar este error. Para ello se tomó alternativamente la imagen de la lámina exterior y de la lámina interior diez veces. Como se ha indicado anteriormente, el valor del umbral de medida seleccionado para hacer estos análisis, fue aquél con el que se obtenía una imagen digitalizada lo más parecida a la imagen real de la lámina con los depósitos en su superficie. Los resultados obtenidos del análisis de imagen de las láminas se resumen en las tablas 6.3. y 6.4., respectivamente.

Tabla 6.3.- Resultados obtenidos al escanear repetidamente una lámina exterior

Umbral	Area depósito (mm ²)	Superficie cubierta (%)	ppm (mm ² /m ²)
80	3726	18,8	188272
80	3656	18,5	184744
80	3649	18,4	184395
80	3654	18,5	184645
80	3677	18,6	185818
80	3662	18,5	185031
80	3666	18,5	185273
80	3665	18,5	185181
80	3732	18,9	188561
80	3719	18,8	187929
Media	3681	18,6	185985

Tabla 6.4.- Resultados obtenidos al escanear repetidamente una lámina interior

Umbral	Area depósito (mm ²)	Superficie cubierta (%)	ppm (mm ² /m ²)
73	902	8,5	85381
73	918	8,7	86923
73	877	8,3	83017
73	868	8,2	82189
73	894	8,5	84678
73	892	8,5	84497
73	872	8,3	82578
73	932	8,8	88286
73	902	8,5	85373
73	869	8,2	82285
Media	893	8,5	84521

Para estimar el error de estos experimentos, los resultados se analizaron estadísticamente. A partir de la media aritmética y de la desviación estándar (σ) se determinó el intervalo de confianza (IC) para un grado de confianza del 95 % ($\alpha=0,05$) con la siguiente expresión (Spiegel M.R., 1993):

$$IC = \pm t \frac{\sigma}{\sqrt{n-1}} \quad (1)$$

donde:

t: t-Student para una confianza del 95 % y ν ($\nu = n-1$) grados de libertad.

σ : desviación estándar de la muestra.

n: número de elementos de la muestra.

A continuación, con el intervalo de confianza, se calculó el error (ε) mediante la siguiente expresión:

$$\varepsilon(\%) = \frac{(\bar{X} + IC) - \bar{X}}{\bar{X}} 100 = \frac{IC}{\bar{X}} 100 \quad (2)$$

donde:

\bar{X} : valor medio

IC: intervalo de confianza

El análisis estadístico de los resultados se muestra en la tabla 6.5. Se observa que el error cometido por el escáner es muy pequeño, 0,7 % para la lámina exterior y 1,8 % para la interior, y que el error disminuye cuando el tamaño de la superficie escaneada es mayor. El error cometido es mayor cuando se escanea la lámina interior que cuando se escanea la lámina exterior.

En este método de cuantificación de los depósitos hay que tener en cuenta que no se pueden diferenciar dos depósitos superpuestos que contabilizan como uno único, al no poder realizar un estudio tridimensional. Por ejemplo, en el caso de que se observe un alto grado de deposición por colisión en la lámina interior, formándose agregados de depósitos tridimensionales, sería necesario llevar a cabo la dilución de la muestra previamente a su desestabilización.

Tabla 6.5.- Parámetros estadísticos de la reproducibilidad del escáner

	Area depósito (mm ²)	Superficie cubierta (%)	ppm (mm ² /m ²)
LAMINA EXTERIOR			
Media	3681	18,6	185985
σ	32	0,2	1619
Int. Confianza	24,2	0,1	1221
Error (%)	0,7	0,7	0,7
LAMINA INTERIOR			
Media	893	8,5	84521
σ	22	0,2	2052
Int. Confianza	16,3	0,1	1548
Error (%)	1,8	1,8	1,8

6.1.1.3. Determinación de las condiciones de operación del rotor de deposición

Las variables objeto de optimación en el funcionamiento del rotor de deposición son la velocidad de giro del rotor y el tiempo de experimentación.

Los ensayos se realizaron con aguas blancas, que contenían materia disuelta y coloidal procedente de un adhesivo convencional utilizado en la fabricación de etiquetas, desestabilizadas con un polímero catiónico. Se tomó como temperatura de experimentación 50°C, que es una temperatura promedio a la que se encuentra la pasta y el agua blanca durante el proceso de fabricación del papel. Esta temperatura oscila entre 30-55°C (Cathie K. *et al.*, 1992; Hsu N.-C., 1996). El pH se ajustó a 10, para simular las condiciones alcalinas del proceso papelerero. Las condiciones del ensayo se resumen en la tabla 6.6.

Tabla 6.6.- Condiciones de los ensayos para la determinación de las condiciones de operación del rotor de deposición

Materia disuelta y coloidal	Adhesivo convencional
Concentración (%)	0,5
Temperatura (°C)	50
pH	10
Polímero de desestabilización	PEI
Dosis de polímero	V ₁

En los primeros experimentos realizados se varió la **velocidad de giro del rotor**, con el fin de obtener las condiciones de máxima deposición. El tiempo de experimentación seleccionado para estos experimentos fue 30 minutos, elegido en función de los tiempos utilizados en los métodos existentes en la bibliografía (Cathie K. *et al.*, 1992; Ling T.F. *et al.*, 1993; Allen L.H. y Filion D., 1995; Carré B. *et al.*, 1995; Oullette A.J., 1995). La velocidad de giro se varió entre 150 y 450 rpm. Los resultados del análisis de imagen de las superficies exterior e interior para cada una de las velocidades se representan gráficamente en la figura 6.7.

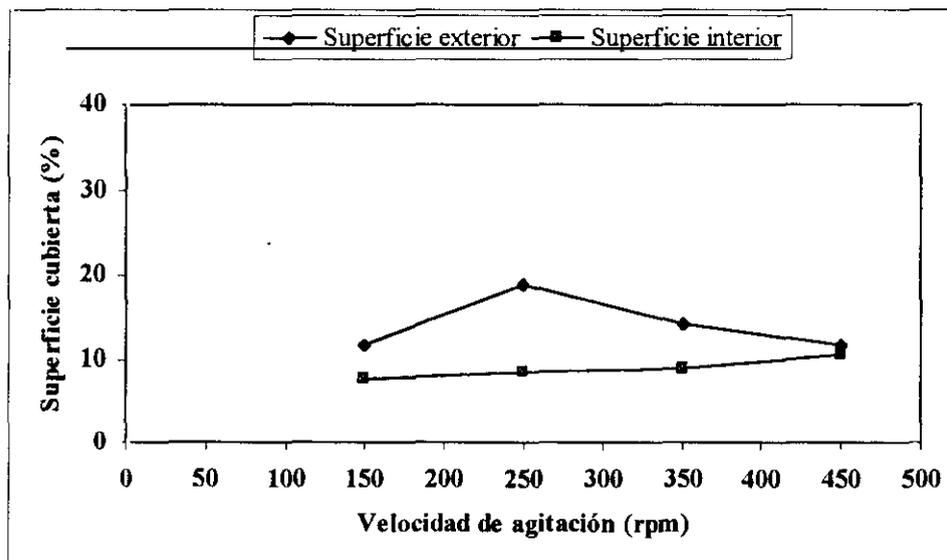


Figura 6.7.- Variación de la velocidad de giro del rotor de deposición (t = 30 min)

Debido a que el mecanismo de formación de los depósitos en la superficie exterior e interior es distinto, se observan diferentes comportamientos respecto a la variación de la velocidad. La dinámica de la deposición de la materia adherente es el resultado de las fuerzas generadas por el sistema de circulación que hacen que las partículas alcancen la superficie colectora, en la que quedan retenidas. La frecuencia de las colisiones superficiales y la energía de impacto determinan la mayor o menor proporción de partículas retenidas. Sin embargo, a partir de ciertos valores de velocidad de rotación, algunas partículas ya adheridas a la superficie pueden ser arrastradas. De ahí que se observe un máximo de deposición en la superficie exterior para una velocidad de agitación de 250 rpm, mientras que en la superficie interior, la deposición prácticamente permanece constante.

Para la determinación del **tiempo de experimentación** los experimentos se realizaron a la velocidad de máxima deposición para el caso anterior, 250 rpm. El tiempo se varió desde 30 minutos hasta 90 minutos. Los resultados del análisis de imagen para cada uno de los tiempos de experimentación se presentan en la figura 6.8.

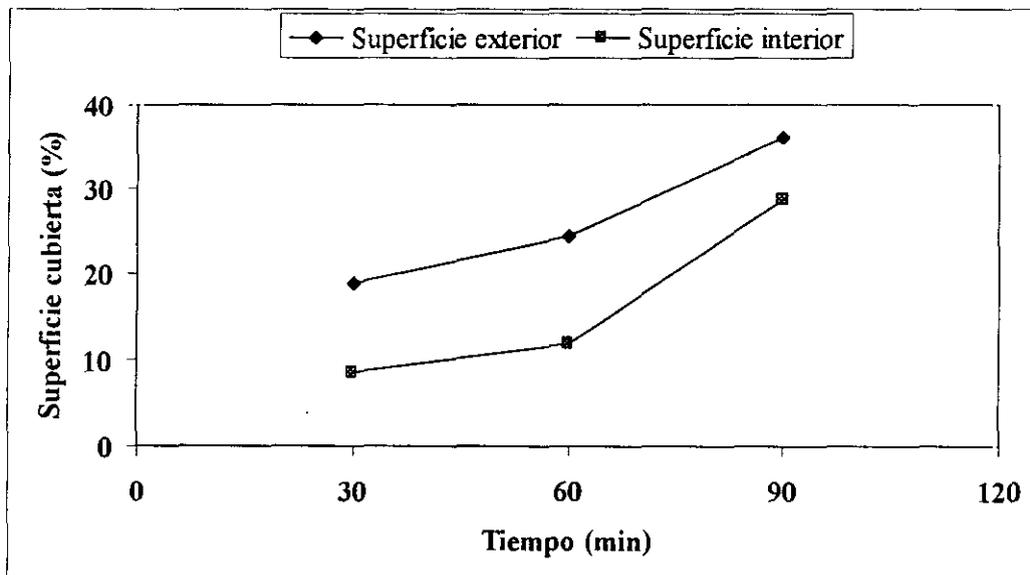


Figura 6.8.- Variación del tiempo de experimentación con el rotor de deposición

En este caso se observa que al aumentar el tiempo de experimentación aumenta la cantidad de depósitos recogida, tanto en la superficie exterior como en la interior. Aunque para 90 minutos se obtiene el valor más alto de deposición, la duración del experimento resulta demasiado elevada a nivel operativo. Por tanto, se llevó a cabo la tercera serie de

experimentos con el tiempo de experimentación intermedio, 60 minutos, con el fin de optimizar la velocidad, cuyos resultados se presentan en la figura 6.9. Se observa que el máximo valor de deposición también corresponde a la velocidad de 250 rpm para un tiempo de 60 minutos. De estos resultados se concluye que el efecto del tiempo es más importante que el de la velocidad en cuanto a la obtención de depósitos.

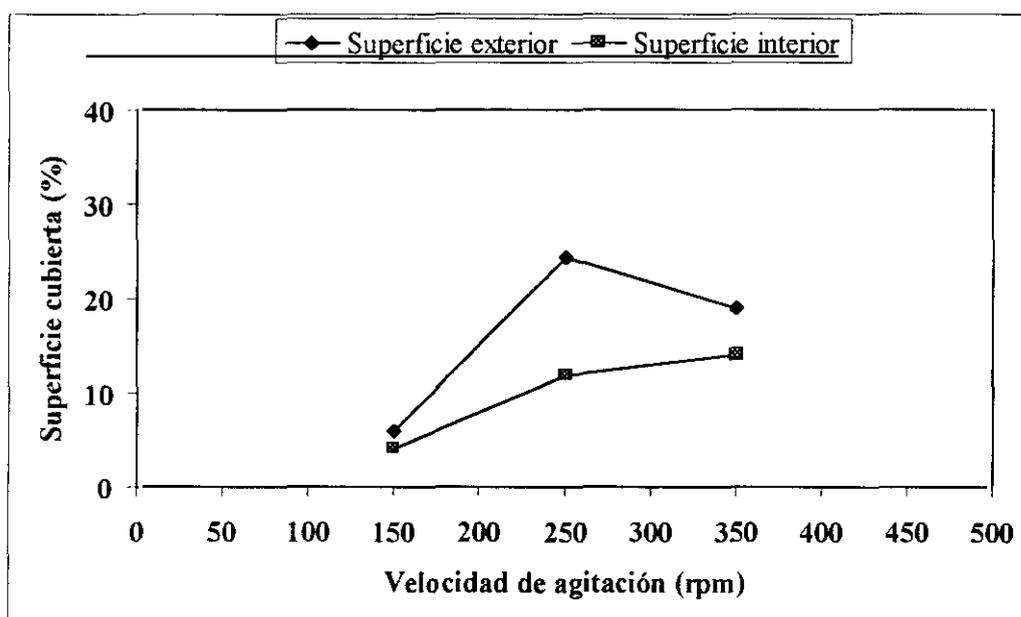


Figura 6.9.- Variación de la velocidad de giro del rotor de deposición (t = 60 min)

Como resumen, las condiciones de operación del rotor de deposición seleccionadas para la realización este trabajo de investigación se muestran en la tabla 6.7.

Tabla 6.7.- Condiciones de operación del rotor de deposición

Velocidad de agitación (rpm)	250
Tiempo (min)	60
Temperatura (°C)	50
Volumen (ml)	1800

6.2. DETERMINACIÓN DE LA REPRODUCIBILIDAD DEL MÉTODO

Una vez diseñado y optimizado el prototipo del rotor de deposición y el método de análisis para determinar la materia disuelta y coloidal potencialmente formadora de depósitos adherentes en las suspensiones de pasta de papel o en las aguas de proceso de la fábrica, se llevó a cabo el estudio de la reproducibilidad del método. Se realizó mediante el análisis de los valores de deposición obtenidos, repitiendo los ensayos a partir de muestras homogéneas bajo condiciones controladas. La repetitividad, como medida de su precisión, se determinó con la materia disuelta y coloidal procedente de los tres contaminantes objeto de estudio en este trabajo de investigación: un adhesivo, un estucado y un jabón de destintado.

En el caso de la MDC procedente de un **adhesivo** se realizaron ensayos con muestras de aguas blancas obtenidas a partir de una misma pasta y con aguas blancas obtenidas a partir de pastas diferentes. En este caso, se utilizó un adhesivo convencional como fuente de MDC, aplicado en forma de etiquetas. Además, se realizaron ensayos de reproducibilidad variando la concentración de adhesivo en la materia prima y variando la concentración de agente de desestabilización.

En el caso la MDC procedente de los **compuestos de estucado** se realizaron ensayos de reproducibilidad con aguas blancas obtenidas a partir de la misma pasta. La materia prima utilizada fue un papel estucado satinado utilizado en la experimentación del apartado 7.2.

Por último, se estudió la reproducibilidad del método utilizando un **jabón de destintado** como fuente de materia disuelta y coloidal.

Toda la discusión de los resultados se ha referido a la superficie de la lámina cubierta por los depósitos, expresada en %, en mm^2 de depósitos o en mm^2 de superficie cubierta/ m^2 de superficie total (ppm). Además, para comparar los depósitos recogidos en la superficie exterior con los de la superficie interior, se ha calculado el porcentaje de depósitos teniendo en cuenta las distintas dimensiones de las superficies. Es decir, se han calculado los depósitos ponderados recogidos en cada superficie, de tal forma que los valores son aditivos y se puede expresar la superficie total cubierta de depósitos. Estos valores se han obtenido a partir de las siguientes expresiones:

$$\text{SEP (\%)} = \frac{\text{mm}^2 \text{ de depósitos}_{\text{SE}} \times \frac{\text{SE}}{\text{ST}}}{\text{ST}} \times 100 = \frac{\text{mm}^2 \text{ de depósitos}_{\text{SE}} \times 0,65}{\text{ST}} \times 100 \quad (3)$$

$$\text{SIP (\%)} = \frac{\text{mm}^2 \text{ de depósitos}_{\text{SI}} \times \frac{\text{SI}}{\text{ST}}}{\text{ST}} \times 100 = \frac{\text{mm}^2 \text{ de depósitos}_{\text{SI}} \times 0,35}{\text{ST}} \times 100 \quad (4)$$

$$\text{Superficie ponderada total (\%)} = \text{SEP} + \text{SIP} \quad (5)$$

donde:

SE: Superficie de la lámina exterior (19800 mm²)

SI: Superficie de la lámina interior (11000 mm²)

ST: Superficie total (30800 mm²)

SEP: Superficie exterior ponderada cubierta de depósitos

SIP: Superficie interior ponderada cubierta de depósitos

6.2.1. DETERMINACIÓN DE LA REPRODUCIBILIDAD DEL MÉTODO PARA LA MDC PROCEDENTE DE ADHESIVOS

Como se ha indicado anteriormente, para determinar la reproducibilidad del método cuando el origen de la materia disuelta y coloidal es un adhesivo, se utilizó como contaminante un adhesivo convencional. Este tipo de adhesivo se caracteriza porque forma parte de su composición un acrilato, el butil acrilato, en proporciones que le convierten en un contaminante bastante problemático desde el punto de vista de la formación de depósitos adherentes.

La materia prima utilizada fue 100% etiquetas con un contenido en adhesivo de un 20%, aproximadamente. Una vez desintegrada la materia prima, en las condiciones presentadas en la tabla 6.1., se realizó una serie de 6 experimentos en el rotor de deposición con **aguas blancas obtenidas a partir de una misma pasta** en las condiciones resumidas en la tabla 6.8.

Tabla 6.8.- Condiciones de la experimentación realizada con aguas blancas obtenidas a partir de una misma pasta con un 20% de adhesivo convencional

Contaminante	Adhesivo convencional
Concentración (%)	20
Tiempo (min)	30
Velocidad (rpm)	250
Agente de desestabilización	PEI
Concentración de agente de desestabilización	V ₁
Temperatura (°C)	50
pH	10

El análisis de imagen de las superficies exterior e interior se realizó utilizando el valor umbral que produce la imagen digitalizada parecida a la imagen real de la superficie con depósitos. Los resultados de este análisis se recogen en las tablas 6.9. y 6.10., respectivamente. Los resultados ponderados, calculados mediante las ecuaciones (3), (4) y (5) se muestran en la tabla 6.11.

Tabla 6.9.- Resultados de los experimentos realizados con aguas blancas obtenidas a partir de una misma pasta con un 20% de adhesivo convencional (superficie exterior)

Experimento	Umbral	Area depósito (mm ²)	Superficie cubierta (%)	ppm (mm ² /m ²)
9	51	1121	5,7	57261
10	62	1127	5,8	57483
11	44	991	5,1	50562
12	42	1087	5,6	55493
13	35	1018	5,2	51850
Media		1069	5,5	54530

Tabla 6.10.- Resultados de los experimentos realizados con aguas blancas obtenidas a partir de una misma pasta con un 20% de adhesivo convencional (superficie interior)

Experimento	Umbral	Area depósito (mm ²)	Superficie cubierta (%)	ppm (mm ² /m ²)
9	40	529	4,9	49210
10	48	556	5,2	51722
11	46	494	4,6	45965
12	40	471	4,4	43641
13	30	418	3,9	38913
Media		493	4,6	45890

Tabla 6.11.- Resultados ponderados de los experimentos realizados con aguas blancas obtenidas a partir de una misma pasta con un 20% de adhesivo convencional

Experimento	SEP (%)	SIP (%)	Superficie total (%)
9	2,4	0,6	3,0
10	2,4	0,6	3,0
11	2,1	0,6	2,7
12	2,3	0,5	2,8
13	2,1	0,5	2,6
Media	2,3	0,6	2,9

SEP: Superficie exterior ponderada

SIP: Superficie interior ponderada

Los resultados del análisis estadístico de estos resultados mediante la combinación de las ecuaciones (1) y (2) se resumen en la tabla 6.12., para las superficies exterior e interior y en la tabla 6.13. para las superficies ponderadas.

Tabla 6.12.- Parámetros estadísticos de la reproducibilidad de los experimentos realizados con aguas blancas obtenidas a partir de una misma pasta con un 20% de adhesivo convencional

	Area depósito (mm ²)	Superficie cubierta (%)	ppm (mm ² /m ²)
SUPERFICIE EXTERIOR			
Media	1069	5,5	54530
σ	62	0,3	3164
Int. Confianza	86	0,4	4392
Error (%)	8,0	8,1	8,1
SUPERFICIE INTERIOR			
Media	493	4,6	45890
σ	53	0,5	4969
Int. Confianza	74	0,7	6898
Error (%)	15,0	15,0	15,0

Tabla 6.13.- Parámetros estadísticos de la reproducibilidad de los experimentos realizados con aguas blancas obtenidas a partir de una misma pasta con un 20% de adhesivo convencional (superficie ponderada)

	Superficie total ponderada (%)
Media	2,8
σ	0,18
Intervalo de confianza	0,25
Error (%)	9,0

A continuación se estudió la influencia de la preparación de la suspensión de pasta sobre la repetitividad del método. Para ello, se realizaron experimentos con **aguas blancas obtenidas a partir de pastas preparadas en distintos días**, según el mismo modo de operación que en caso anterior. Los resultados obtenidos del análisis de las superficies exterior e interior se resumen en las tablas 6.14. y 6.15., respectivamente. En la tabla 6.16. se muestran los resultados ponderados calculados a partir de las ecuaciones (3), (4) y (5).

Tabla 6.14.- Resultados de los experimentos realizados con aguas blancas obtenidas a partir de distintas pastas con un 20% de adhesivo convencional (superficie exterior)

	Experimento	Umbral	Area depósito (mm ²)	Superficie cubierta (%)	ppm (mm ² /m ²)
Pasta 1	14	66	1436	7,3	73346
	15	60	1085	5,5	55334
	16	45	1075	5,5	54832
Pasta 2	17	58	1091	5,6	55635
	18	60	1061	5,4	54157
	19	48	1017	5,2	51838
Pasta 3	20	59	1372	7,0	69972
	21	56	892	4,6	45464
	22	62	1161	5,9	59209
Media			1132	5,8	57754

Tabla 6.15.- Resultados de los experimentos realizados con aguas blancas obtenidas a partir de distintas pastas con un 20% de adhesivo convencional (superficie interior)

	Experimento	Threshold	Area depósito (mm ²)	Superficie cubierta (%)	ppm (mm ² /m ²)
Pasta 1	14	65	532	5,0	49511
	15	56	477	4,4	44377
	16	48	523	4,9	48543
Pasta 2	17	62	525	4,9	48852
	18	54	596	5,5	54755
	19	40	536	5,0	49887
Pasta 3	20	56	447	4,2	41574
	21	56	569	5,3	52969
	22	39	494	4,6	45988
Media			522	4,9	48495

Tabla 6.16.- Resultados ponderados de los experimentos realizados con aguas blancas obtenidas a partir de distintas pastas con un 20% de adhesivo convencional

	Experimento	SEP (%)	SIP (%)	Superficie total (%)
Pasta 1	14	3,1	0,6	3,7
	15	2,3	0,5	2,8
	16	2,3	0,6	2,9
Pasta 2	17	2,3	0,6	2,9
	18	2,3	0,7	3,0
	19	2,2	0,6	2,8
Pasta 3	20	2,9	0,5	3,4
	21	1,9	0,7	2,6
	22	2,5	0,6	3,1
Media		2,4	0,6	3,0

SEP: Superficie exterior ponderada

SIP: Superficie interior ponderada

El error de los resultados se calculó, como en el caso anterior, a partir de las ecuaciones (1) y (2). Los valores del error obtenidos tanto para la superficie exterior como para la interior se muestran en la tabla 6.17. Por otro lado, en la tabla 6.18. se muestran los parámetros estadísticos para la superficie total ponderada.

A continuación se realizaron experimentos en las condiciones descritas anteriormente pero con un 0,5% de adhesivo, cantidad media de adhesivos presente en la materia prima de las fábricas de papel reciclado, (Nerez R. *et al.*, 1997), con el fin de estudiar la reproducibilidad del método en las condiciones de la fábrica.

Los resultados del análisis de las superficies exterior e interior se resumen en las tablas 6.19 y 6.20., respectivamente. En la tabla 6.21. se muestran los resultados ponderados, calculados a partir de las ecuaciones (3), (4) y (5).

El error de los resultados calculado a partir de las ecuaciones (1) y (2) para las superficies exterior e interior se muestran en la tabla 6.22., y para la superficie total ponderada en la tabla 6.23.

Tabla 6.17.- Parámetros estadísticos de la reproducibilidad de los experimentos realizados con aguas blancas obtenidas a partir de distintas pastas con un 20% de adhesivo convencional

	Area depósito (mm ²)	Superficie cubierta (%)	ppm (mm ² /m ²)
SUPERFICIE EXTERIOR			
Media	1132	5,8	55754
σ	171	0,9	8749
Int. Confianza	139	0,7	7133
Error (%)	12,3	12,3	12,4
SUPERFICIE INTERIOR			
Media	522	4,9	48495
σ	45	0,4	4084
Int. Confianza	37	0,3	3329
Error (%)	7,1	6,9	6,9

Tabla 6.18.- Parámetros estadísticos de la reproducibilidad de los experimentos realizados con aguas blancas obtenidas a partir de diferentes pastas con un 20% de adhesivo convencional (superficie ponderada)

	Superficie total ponderada (%)
Media	3,0
σ	0,34
Intervalo de confianza	0,28
Error (%)	9,1

Tabla 6.19.- Resultados de los experimentos realizados con aguas blancas obtenidas a partir de una pasta contaminada con un 0,5 % de adhesivo convencional (superficie exterior)

Experimento	Umbral	Area depósito (mm ²)	Superficie cubierta (%)	ppm (mm ² /m ²)
23	42	768	3,9	39237
24	38	813	4,2	41511
25	38	748	3,8	38232
Media		776	4,0	39660

Tabla 6.20.- Resultados de los experimentos realizados con aguas blancas obtenidas a partir de una pasta contaminada con un 0,5 % de adhesivo convencional (superficie interior)

Experimento	Umbral	Area depósito (mm ²)	Superficie cubierta (%)	ppm (mm ² /m ²)
23	50	468	4,3	43424
24	47	501	4,7	46480
25	45	472	4,4	43804
Media		481	4,5	44569

Tabla 6.21.- Resultados ponderados de los experimentos realizados con aguas blancas obtenidas a partir de una pasta contaminada con un 0,5 % de adhesivo convencional

Experimento	SEP (%)	SIP (%)	Superficie total (%)
23	1,6	0,5	2,1
24	1,7	0,6	2,3
25	1,6	0,5	2,1
Media	1,6	0,5	2,2

SEP: Superficie exterior ponderada

SIP: Superficie interior ponderada

Tabla 6.22.- Parámetros estadísticos de la reproducibilidad de los experimentos realizados con aguas blancas obtenidas a partir de una pasta contaminada con un 0,5 % de adhesivo convencional

	Area depósito (mm ²)	Superficie cubierta (%)	ppm (mm ² /m ²)
SUPERFICIE EXTERIOR			
Media	776	4,0	39660
σ	33	0,2	1680
Int. Confianza	100	0,5	5111
Error (%)	12,9	13,0	13,0
SUPERFICIE INTERIOR			
Media	481	4,5	44569
σ	18	0,2	1665
Int. Confianza	55	0,5	5067
Error (%)	11,4	11,5	11,4

Tabla 6.23.- Parámetros estadísticos de la reproducibilidad de los experimentos realizados con aguas blancas obtenidas a partir de una pasta contaminada con un 0,5 % de adhesivo convencional (superficie total ponderada)

	Superficie total ponderada (%)
Media	2,2
σ	0,12
Intervalo de confianza	0,35
Error (%)	16,2

Por último, se realizó una serie de 6 experimentos en **distintas condiciones de desestabilización**. La concentración de agente de desestabilización (PEI) añadida en estos casos fue dos tercios del volumen teórico. El adhesivo y la concentración utilizados en estos experimentos fueron los mismos que en el caso anterior. Los resultados del análisis de las superficies exterior e interior se muestran en las tablas 6.24. y 6.25., respectivamente. En la tabla 6.26. se muestran los resultados ponderados, calculados a partir de la ecuaciones (3), (4) y (5).

Tabla 6.24.- Resultados de los experimentos realizados con aguas blancas obtenidas a partir de una pasta contaminada con un 0,5 % de adhesivo convencional en distintas condiciones de desestabilización (superficie exterior)

Experimento	Umbral	Area depósito (mm ²)	Superficie cubierta (%)	ppm (mm ² /m ²)
26	65	2762	14,1	141104
27	65	2921	14,9	149219
28	53	2794	14,3	142455
29	66	2713	13,9	138607
30	39	2193	11,2	111833
31	49	2201	11,2	112211
Media		2597	13,3	132572

Tabla 6.25.- Resultados de los experimentos realizados con aguas blancas obtenidas a partir de una pasta contaminada con un 0,5 % de adhesivo convencional en distintas condiciones de desestabilización (superficie interior)

Experimento	Umbral	Area depósito (mm ²)	Superficie cubierta (%)	ppm (mm ² /m ²)
26	53	1179	10,9	109320
27	52	1011	9,4	93760
28	60	1061	9,9	98372
29	53	936	8,7	86840
30	48	1112	10,4	103481
31	46	944	8,8	87818
Media		1040	9,7	96598

Tabla 6.26.- Resultados ponderados de los experimentos realizados con aguas blancas obtenidas a partir de una pasta contaminada con un 0,5 % de adhesivo convencional en distintas condiciones de desestabilización

Experimento	SEP (%)	SIP (%)	Superficie total (%)
26	5,9	1,4	7,3
27	6,3	1,2	7,4
28	6,0	1,2	7,2
29	5,8	1,1	6,9
30	4,7	1,3	6,0
31	4,7	1,1	5,8
Media	5,6	1,2	6,8

SEP: Superficie exterior ponderada

SIP: Superficie interior ponderada

El error de los resultados, calculado a partir de las ecuaciones (1) y (2) para las superficies exterior e interior, se muestra en la tabla 6.27. y para la superficie total ponderada en la tabla 6.28.

En todos los casos estudiados los valores del error obtenidos se encuentran entre el 9 y el 16 %, lo que indica la gran reproducibilidad de este método para este tipo de contaminante.

Tabla 6.27.- Parámetros estadísticos de la reproducibilidad de los experimentos realizados con aguas blancas obtenidas a partir de una pasta contaminada con un 0,5 % de adhesivo convencional en distintas condiciones de desestabilización

	Area depósito (mm ²)	Superficie cubierta (%)	ppm (mm ² /m ²)
SUPERFICIE EXTERIOR			
Media	2597	13,3	132572
σ	318	1,6	16301
Int. Confianza	365	1,9	18740
Error (%)	14,1	14,2	14,1
SUPERFICIE INTERIOR			
Media	1040	9,7	96598
σ	96	0,9	8863
Int. Confianza	110	1,0	10188
Error (%)	10,6	10,6	10,6

Tabla 6.28.- Parámetros estadísticos de la reproducibilidad de los experimentos realizados con aguas blancas obtenidas a partir de una pasta contaminada con un 0,5 % de adhesivo convencional en distintas condiciones de desestabilización (superficie total ponderada)

	Superficie total ponderada (%)
Media	6,8
σ	0,69
Intervalo de confianza	0,80
Error (%)	11,8

6.2.2. DETERMINACIÓN DE LA REPRODUCIBILIDAD DEL MÉTODO PARA LA MDC PROCEDENTE DE COMPUESTOS DE ESTUCADO

Una vez estimado el error de los experimentos realizados con aguas blancas contaminadas con adhesivos en distintas condiciones de operación, se llevó a cabo una serie de experimentos utilizando aguas contaminadas con compuestos procedentes del reciclado de papel estucado. La materia prima utilizada fue un papel estucado satinado, que se utiliza también en la experimentación del apartado 7.2. Las condiciones del ensayo se resumen en la tabla 6.29.

Tabla 6.29.- Condiciones de la experimentación realizada con aguas blancas obtenidas a partir de una suspensión de pasta de papel estucado satinado

Contaminante	Compuestos de estucado
Concentración (%)	37
Tiempo (min)	30
Velocidad (rpm)	250
Agente de desestabilización	PEI
Concentración de agente de desestabilización (ppm)	Vt
Temperatura (°C)	50
pH	10

Los resultados del análisis de las superficies exterior e interior se muestran en las tablas 6.30. y 6.31., respectivamente. En la tabla 6.32. se muestran los resultados ponderados, calculados a partir de las ecuaciones (3), (4) y (5).

Tabla 6.30.- Resultados de los experimentos realizados con aguas blancas obtenidas a partir de una suspensión de pasta de papel estucado satinado (superficie exterior)

Experimento	Umbral	Area depósito (mm ²)	Superficie cubierta (%)	ppm (mm ² /m ²)
32	52	1753	9,1	91473
33	68	1698	8,7	86623
34	69	1551	7,8	78455
35	77	1579	8,1	80625
36	69	1936	10,0	99868
37	37	1841	9,3	92492
Media		1703	8,8	87409

Tabla 6.31.- Resultados de los experimentos realizados con aguas blancas obtenidas a partir de una suspensión de pasta de papel estucado satinado (superficie interior)

Experimento	Umbral	Area depósito (mm ²)	Superficie cubierta (%)	ppm (mm ² /m ²)
32	46	235	2,2	22498
33	40	264	2,5	25082
34	46	247	2,3	23376
35	77	254	2,4	24082
36	67	230	2,2	21669
37	51	249	2,4	23946
Media		246	2,3	23341

Tabla 6.32.- Resultados ponderados de los experimentos realizados con aguas blancas obtenidas a partir de una suspensión de pasta de papel estucado satinado

Experimento	SEP (%)	SIP (%)	Superficie total (%)
32	3,8	0,3	4,0
33	3,6	0,3	3,9
34	3,3	0,3	3,6
35	3,4	0,3	3,7
36	4,2	0,3	4,4
37	4,0	0,3	4,2
Media	3,7	0,3	3,9

SEP: Superficie exterior ponderada

SIP: Superficie interior ponderada

El error de los resultados, calculado a partir de las ecuaciones (1) y (2) para las superficies exterior e interior, y para la superficie total ponderada, se muestra en las tablas 6.33. y 6.34., respectivamente.

Tabla 6.33.- Parámetros estadísticos de la reproducibilidad de los experimentos realizados con aguas blancas obtenidas a partir de una suspensión de pasta de papel estucado satinado

	Area depósito (mm ²)	Superficie cubierta (%)	ppm (mm ² /m ²)
SUPERFICIE EXTERIOR			
Media	1703	8,8	87409
σ	149	0,8	8001
Int. Confianza	171	0,9	9198
Error (%)	10,1	10,5	10,5
SUPERFICIE INTERIOR			
Media	246	2,3	23341
σ	12	0,1	1216
Int. Confianza	14	0,1	1398
Error (%)	5,8	6,0	6,0

Tabla 6.34.- Parámetros estadísticos de la reproducibilidad de los experimentos realizados con aguas blancas obtenidas a partir de una suspensión de pasta de papel estucado satinado (superficie total ponderada)

	Superficie total ponderada (%)
Media	3,9
σ	0,30
Intervalo de confianza	0,35
Error (%)	9,0

En este caso el valor del error obtenido se encuentra entre el 6 y el 10 %, lo que indica la buena reproducibilidad de este método para este tipo de contaminante

6.2.3. DETERMINACIÓN DE LA REPRODUCIBILIDAD DEL MÉTODO PARA LA MDC PROCEDENTE DE JABONES DE DESTINTADO

Por último, se realizaron experimentos de reproducibilidad con otro contaminante conocido por su tendencia a la formación de depósitos. Este contaminante es un jabón de destintado suministrado por la empresa "RAISIO Chemicals", utilizado posteriormente en la experimentación del apartado 7.3. Las condiciones de los ensayos en este caso se resumen en la tabla 6.35.

Tabla 6.35.- Condiciones de la experimentación realizada con jabones de destintado

Contaminante	Jabón de destintado
Concentración (g/l)	1
Tiempo (min)	60
Velocidad (rpm)	250
Agente de desestabilización	Ca ²⁺
Concentración de agente de desestabilización (ppm)	60
Temperatura (°C)	50
pH	8

Los resultados del análisis de las superficies exterior e interior se muestran en las tablas 6.36. y 6.37., respectivamente. En la tabla 6.38. se presentan los resultados ponderados, calculados a partir de las ecuaciones (3), (4) y (5).

Tabla 6.36.- Resultados de los experimentos realizados con jabones de destintado (superficie exterior)

Experimento	Umbral	Area depósito (mm ²)	Superficie cubierta (%)	ppm (mm ² /m ²)
38	20	6380	32,2	322414
39	27	7032	35,5	355355
40	20	7299	36,9	368823
41	28	7945	40,2	401503
42	21	6401	32,3	323441
Media		7012	35,4	354307

Tabla 6.37.- Resultados de los experimentos realizados con jabones de destintado (superficie interior)

Experimento	Umbral	Area depósito (mm ²)	Superficie cubierta (%)	ppm (mm ² /m ²)
38	27	6487	61,4	614286
39	31	6311	59,8	597681
40	28	7315	69,3	692724
41	36	5064	48,0	479594
42	28	6049	57,3	572825
Media		6245	59,1	591422

Tabla 6.38.- Resultados ponderados de los experimentos realizados con jabones de destintado

Experimento	SEP (%)	SIP (%)	Superficie total (%)
38	13,7	7,4	21,1
39	15,1	7,2	22,3
40	15,7	8,4	24,1
41	17,1	5,8	22,9
42	13,8	6,9	20,7
Media	15,1	7,1	22,2

SEP: Superficie exterior ponderada

SIP: Superficie interior ponderada

El error de los resultados, calculado a partir de las ecuaciones (1) y (2) para las superficies exterior e interior, y para la superficie ponderada total, se muestra en las tablas 6.39. y 6.40., respectivamente. En este caso el valor del error obtenido se encuentra entre el 13 y el 18 %, lo que indica también la reproducibilidad del método para este tipo de contaminante.

Tabla 6.39.- Parámetros estadísticos de la reproducibilidad de los experimentos realizados con jabones de destintado

	Area depósito (mm ²)	Superficie cubierta (%)	ppm (mm ² /m ²)
SUPERFICIE EXTERIOR			
Media	7012	35,4	354307
σ	657	3,3	33201
Int. Confianza	912	4,6	46090
Error (%)	13,0	13,0	13,0
SUPERFICIE INTERIOR			
Media	6245	59,1	591422
σ	813	7,7	76934
Int. Confianza	1128	10,7	106802
Error (%)	18,1	18,1	18,1

Tabla 6.40.- Parámetros estadísticos de la reproducibilidad de los experimentos realizados con jabones de destintado (superficie total ponderada)

	Superficie total ponderada (%)
Media	22,2
σ	1,38
Intervalo de confianza	1,91
Error (%)	8,6

Como resumen de lo anteriormente expuesto, en las tablas 6.41. y 6.42., se muestran los errores del método desarrollado a partir del análisis directo de las superficies colectoras y a partir de los resultados ponderados, respectivamente, en cada uno de los casos estudiados.

En todos los casos los valores del error se encuentran por debajo del 20 %, lo que indica la gran reproducibilidad de este método si se compara con los métodos existentes en la actualidad (R. Nerez *et al.*, 1997). Los resultados obtenidos muestran la influencia del tipo de depósito formado y de las condiciones de experimentación sobre la reproducibilidad del método.

Además, se observa que el error del método es menor cuando se calcula a partir de los resultados ponderados que cuando se calcula a partir del análisis directo de las superficies colectoras. Por este motivo, a lo largo de este trabajo de investigación, aunque se presentan los resultados obtenidos del análisis de imagen de las superficies exterior e interior, se representan y se analizan los resultados ponderados.

Tabla 6.41.- Error del método a partir del análisis directo de las superficies colectoras (%)

	Area depósito	Superficie cubierta	ppm
SUPERFICIE EXTERIOR			
20% de adhesivo convenc. (V, PEI, 30 min)*	8,0	8,1	8,1
20% de adhesivo convenc. (V, PEI, 30 min)**	12,3	12,3	12,4
0,5% de adhesivo convenc. (V, PEI, 60 min)	12,9	13,0	13,0
0,5% de adhesivo convenc. (2/3 V, PEI, 60 min)	14,1	14,2	14,1
Estucado (V, PEI, 30 min)	10,1	10,5	10,5
Jabones (60 min)	13,0	13,0	13,0
SUPERFICIE INTERIOR			
20% de adhesivo convenc. (V, PEI, 30 min)*	15,0	15,0	15,0
20% de adhesivo convenc. (V, PEI, 30 min)**	7,1	6,9	6,9
0,5% de adhesivo convenc. (V, PEI, 60 min)	11,4	11,5	11,4
0,5% de adhesivo convenc. (2/3 V, PEI, 60 min)	10,6	10,6	10,6
Estucado (V, PEI, 30 min)	5,8	6,0	6,0
Jabones (60 min)	18,1	18,1	18,1

*misma suspensión de pasta

**distintas suspensiones de pasta

Tabla 6.42.- Error del método a partir de los resultados ponderados (%)

	Superficie total ponderada
20% de adhesivo convenc. (Vt PEI, 30 min)*	9,0
20% de adhesivo convenc. (Vt PEI, 30 min)**	9,1
0,5% de adhesivo convenc. (Vt PEI, 60 min)	16,2
0,5% de adhesivo convenc. (2/3 Vt PEI, 60 min)	11,8
Estucado (Vt PEI, 30 min)	8,8
Jabones (60 min)	8,6

*misma suspensión de pasta

**distintas suspensiones de pasta

**7. APLICACIONES DEL NUEVO MÉTODO PARA
PREDECIR LOS DEPÓSITOS DEBIDOS A LA MATERIA
DISUELTA Y COLOIDAL**

Para estudiar el comportamiento de la materia disuelta y coloidal procedente de distintas materias primas, se caracterizaron distintas aguas blancas obtenidas a partir de pastas de papel contaminadas con los contaminantes más importantes encontrados en las fábricas de papel:

- Adhesivos, procedentes de las etiquetas y de las cintas adhesivas presentes en el papel de recuperación.
- Compuestos de estucado, procedentes de los papeles estucados incorporados con las materias primas y/o de los recortes de fabricación de papel estucado.
- Jabones de destintado utilizados como aditivos para la eliminación de las tintas presentes en el papel de recuperación.

En el caso de los **adhesivos** y de los **compuestos de estucado**, con el fin de establecer las posibles correlaciones existentes entre las características físico-químicas de las aguas de proceso y la tendencia a la depositabilidad de la materia disuelta y coloidal, se caracterizaron las aguas blancas obteniendo tres fracciones para medir en cada una de ellas distintos parámetros. El esquema de fraccionamiento utilizado se muestra en la figura 7.1., en el cual se indican los parámetros medidos en cada una de las fracciones.

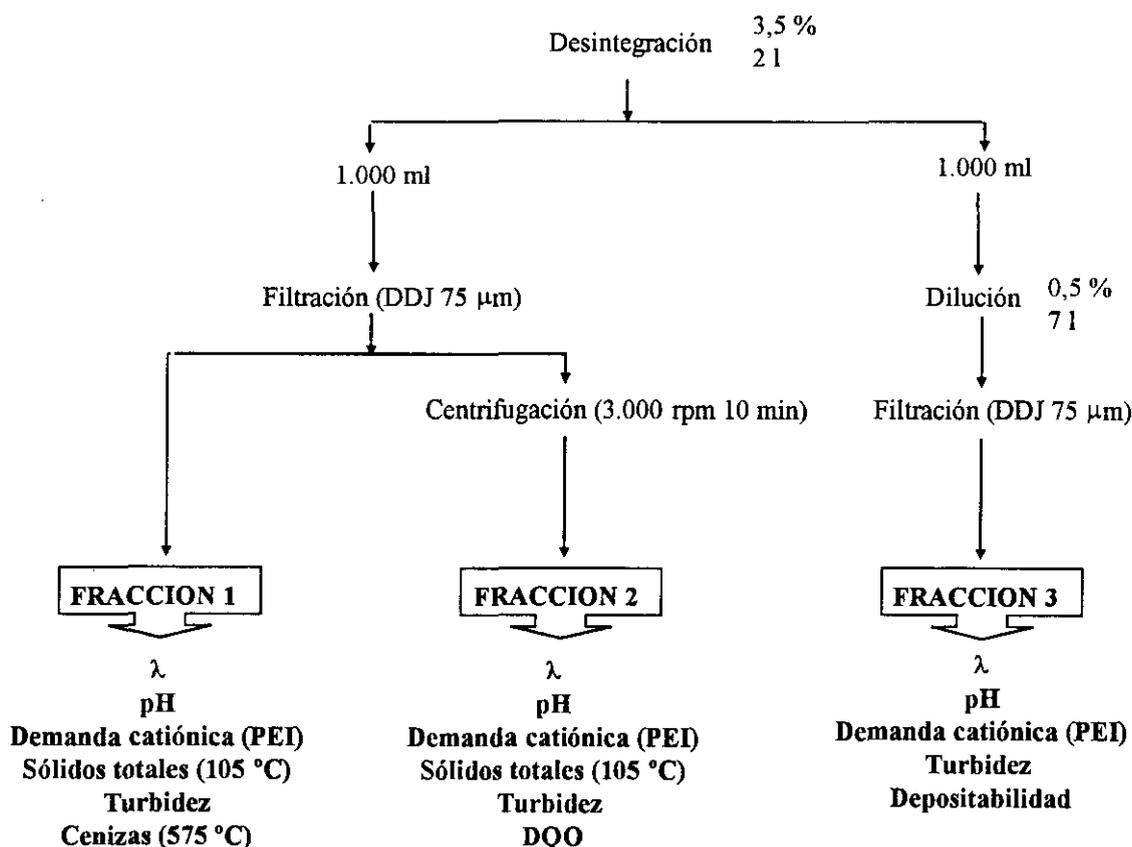


Figura 7.1.- Esquema del procedimiento seguido en la aplicación del método al estudio de los adhesivos y de los compuestos de estucado

Después de la desintegración de las materias primas a una consistencia del 3,5% se separaron dos muestras. Un litro de pasta se filtra a través de un vaso de drenaje dinámico (DDJ) para obtener la fracción 1. Esta fracción está formada por los finos, las cargas minerales y la materia disuelta y coloidal. La mitad de la fracción 1 se centrifuga durante 10 minutos a 3.000 rpm en una centrífuga para obtener la fracción 2. Esta fracción está formada

por la materia disuelta y coloidal. Por último, otra muestra de pasta al 3,5% se diluye hasta una consistencia del 0,5%, consistencia aproximada de la suspensión papelera en la caja de alimentación de la máquina de papel, y se filtra a través de un DDJ a 500 rpm hasta obtener la fracción 3. Esta fracción es un agua blanca más diluida que en el caso de la fracción 1 y, por tanto, está formada por los finos, las cargas minerales y la materia disuelta y coloidal.

Los parámetros medidos en cada fracción dan información acerca de las características del agua blanca:

1. Conductividad (λ): Está relacionada con los iones presentes en la suspensión papelera. La conductividad es debida principalmente al agua empleada para preparar la suspensión de pasta.
2. pH: Está relacionado con la acidez del medio. Las fracciones obtenidas son ligeramente alcalinas puesto que la desintegración se lleva a cabo en medio básico.
3. Demanda catiónica (DC): Como se ha indicado anteriormente, está relacionada con la carga eléctrica de la suspensión. En el proceso de fabricación de papel, la carga de la pasta y de las aguas blancas es aniónica. Por tanto, para determinar la demanda catiónica se utiliza un polímero catiónico (por ejemplo, PEI). La fracción 1 es aniónica debido a la carga negativa de los finos, las cargas y la materia disuelta y coloidal. La fracción 2 también es aniónica, pero su demanda catiónica es menor debido a que sólo está formada por la materia disuelta y coloidal. La medida de la demanda catiónica es una de las más aceptadas en las fábricas de papel para determinar problemas de "stickies" secundarios, si bien en muchas ocasiones los datos son difíciles de interpretar.
4. Sólidos totales (ST): Indican la cantidad de sólidos presentes en la suspensión, sin tener en cuenta su naturaleza; es decir, sin tener en cuenta si son orgánicos o inorgánicos, si están disueltos o en suspensión, si son aniónicos o catiónicos, etc. En la fracción 1 los sólidos totales están formados por los finos, las cargas y la materia disuelta y coloidal y en la fracción 2, por la materia disuelta y coloidal. La diferencia entre ambos da información sobre la cantidad de cargas y finos presentes en la suspensión.
5. Turbidez: Está relacionada con los sólidos presentes en la suspensión; será mayor en la fracción 1 que en la fracción 2. Este parámetro también se utiliza en las fábricas de papel para controlar la presencia de contaminantes en el medio, principalmente finos y cargas minerales.

6. Cenizas: Indica el contenido en materia inorgánica. Se mide sólo en la fracción 1 porque es la que contiene las cargas minerales. La diferencia entre los sólidos totales y las cenizas indica el contenido orgánico de la suspensión.
7. Demanda química de oxígeno (DQO): Indica el contenido en materia orgánica. Puesto que los compuestos inorgánicos y los sólidos pueden interferir en el ensayo de la DQO y la mayoría de los compuestos orgánicos se encuentran en forma disuelta y/o coloidal, sólo se mide en la fracción 2.
8. Depositabilidad: Se mide en la fracción 3 porque es la fracción de aguas blancas obtenida de manera similar a la que se obtiene en el proceso paplero y es la que está implicada en los fenómenos de acumulación de materia disuelta y coloidal y formación de depósitos adherentes. Se determina mediante el procedimiento desarrollado con el rotor de deposición, descrito ampliamente en el capítulo anterior.

En el caso de los **jabones de destintado**, los experimentos se llevaron a cabo en ausencia de pasta y se realizaron exclusivamente ensayos de deposición, en función de las características físico-químicas del medio. En este caso se preparan suspensiones que contienen sólo jabón de destintado, en concentración conocida.

7.1. MATERIA DISUELTA Y COLOIDAL PROCEDENTE DE ADHESIVOS

Como se vio en el apartado 2 de esta memoria, los adhesivos se incorporan al proceso paplero con el papel de recuperación, que incluye en su composición cintas adhesivas, etiquetas, costuras de encuadernación, restos de adhesivos termofusibles, etc., entre otros. Los adhesivos termofusibles están relacionados con los "stickies" primarios y, por tanto, están fuera del objetivo de este trabajo, puesto que pueden eliminarse mediante métodos mecánicos. Los adhesivos, y especialmente los hidrodispersables, están directamente relacionados con la materia disuelta y coloidal, presente en las aguas blancas, y con la formación de los "stickies" secundarios. Esta materia disuelta y coloidal, en determinadas condiciones, se puede desestabilizar formando depósitos. Por tanto, el estudio se centra en la influencia que ejercen distintas variables en la formación de depósitos, utilizando como materia prima una pasta contaminada con adhesivos de diferentes características físico-químicas. Las variables objeto de este estudio son:

- el tipo de adhesivo.
- la concentración de adhesivo presente en la materia prima.
- el tipo de aditivo utilizado en el proceso de fabricación.

- la dosis de aditivo utilizada.
- las características físico-químicas del medio: pH, conductividad y dureza.

7.1.1. INFLUENCIA DEL TIPO DE ADHESIVO

Para estudiar la influencia que tiene el tipo de adhesivo, encontrado como contaminante en el papel de recuperación, sobre las características físico-químicas de las aguas blancas, se realizaron experimentos con una materia prima contaminada con adhesivos de diferentes características. Los experimentos se llevaron a cabo con y sin aditivos de destintado en la etapa de desintegración de las materias primas, con el fin de estudiar el efecto que ejercen dichos aditivos sobre las propiedades de las aguas blancas. Las condiciones de desintegración de las materias primas, en ambos casos se resumen, en la tabla 7.1.

Tabla 7.1.- Condiciones de desintegración de las materias primas (estudio del tipo de adhesivo)

	Con aditivos	Sin aditivos
Consistencia (%)	3,5	3,5
Concentración de adhesivo (%)	0,5	0,5
Aditivos	NaOH: 1% Jabón: 1% H ₂ O ₂ : 1% Silicato de sodio: 2,5%	NaOH: 1%
Temperatura (°C)	50	50
Tiempo (min)	20	20
Velocidad (rpm)	3.000	3.000

El papel base utilizado como materia prima fue un papel de impresión sin estucar procedente de una fábrica de papel (UK Paper). Los adhesivos utilizados como contaminantes en esta etapa de la experimentación fueron los siguientes:



- Poliacetato de vinilo con plastificante, en forma de dispersión acuosa. Los plastificantes más utilizados en estos adhesivos son los ftalatos. Este tipo de adhesivo se caracteriza por no ser hidrodispersable.
- Alcohol polivinílico, en forma de dispersión acuosa, caracterizado por ser totalmente soluble en agua.
- Adhesivo convencional, en forma de etiqueta. Este adhesivo consta en su formulación de un 70% de 2-etil-hexil acrilato y de un 30% de resina de colofonia.
- Adhesivo acrílico 100%, en forma de etiqueta, adhesivo hidrodispersable.
- Adhesivo de base acrílica, en forma de etiqueta, adhesivo hidrodispersable.

Los aditivos de destintado se incorporan en la etapa de desintegración para cumplir las siguientes funciones:

- NaOH: El hidróxido sódico se emplea para ajustar el pH a valores alcalinos y para hidrolizar las resinas presentes en la composición de las tintas. A estos valores de pH, las fibras de celulosa se hinchan, se hacen más flexibles y, por tanto, se favorece la separación de las tintas de la superficie de celulosa y la solubilización de otros compuestos presentes en las materias primas. Puede producir un ligero oscurecimiento de la pasta, debido a la formación de compuestos cromóforos con la lignina.
- Jabón: Es un agente de superficie activa y actúa como colector de las partículas de tinta. Consta de una parte hidrófila y una hidrófoba de manera que la parte hidrófoba se une a la tinta, formando micelas que son eliminadas en la etapa de flotación. Normalmente se utilizan jabones sódicos de ácidos grasos. Para que actúe como colector es necesario que pase a su forma cálcica, por lo que a veces, puede ser necesaria la incorporación de iones calcio al medio. Los jabones sódicos son solubles en agua mientras que los cálcicos no y forman microprecipitados con las tintas que se unen con las burbujas de aire en las células de flotación. En determinadas ocasiones pueden aparecer en las aguas blancas restos de jabón sin reaccionar, cuya acumulación y desestabilización origina depósitos en las distintas partes del proceso.
- Peróxido de hidrógeno (H_2O_2): Se utiliza como agente de blanqueo, para decolorar los grupos cromóforos generados en la reacción del NaOH con la lignina. Puede descomponerse debido a la presencia de iones metálicos (manganeso, cobre, hierro,...) o por efecto de elevados valores de pH y temperatura. Para prevenir su descomposición, se utilizan agentes estabilizantes, como agentes quelantes o silicato sódico.
- Silicato de sodio (Na_3SiO_3): Forma una estructura coloidal con los iones metálicos pesados, pero su acción específica todavía no ha sido determinada. Actúa como

estabilizador del peróxido de hidrógeno y como un dispersante de las tintas previniendo su re-deposición sobre la superficie de las fibras. Además tiene carácter básico, por lo que es necesario tenerlo en cuenta a la hora de ajustar el pH del medio.

Los resultados de la caracterización de las fracciones de cada una de las materias primas ensayadas, con y sin aditivos de destintado, se resumen en las tablas 7.2. a 7.7.

Tabla 7.2. - Caracterización de las aguas obtenidas a partir de la desintegración del papel base

	Fracción	λ (mS/cm)	pH	DC (μ eq/l)	ST (g/l)	DQO (ppm O ₂)	Cenizas (%)	Turbidez (NTU)
Con aditivos	1	1,44	11,4	4966	7,4	-	64,7	1774
	2	1,42	11,1	4566	1,6	1345	-	313
	3	0,33	10,3	264	-	-	-	1101
Sin aditivos	1	1,41	11,5	2596	4,7	-	42,2	3212
	2	1,27	11,2	2265	1,6	829	-	193
	3	0,27	9,9	244	-	-	-	922

Tabla 7.3. - Caracterización de las aguas obtenidas a partir de la desintegración del papel base con 0,5% de poliacetato de vinilo con plastificante

	Fracción	λ (mS/cm)	pH	DC (μ eq/l)	ST (g/l)	DQO (ppm O ₂)	Cenizas (%)	Turbidez (NTU)
Con aditivos	1	1,45	10,9	4914	6,6	-	67,1	1778
	2	1,44	9,8	3947	1,5	1260	-	141
	3	0,33	10,2	246	-	-	-	1150
Sin aditivos	1	1,70	11,9	5198	6,7	-	44,9	7550
	2	1,57	11,7	4083	2,1	963	-	249
	3	0,29	10,5	273	-	-	-	319

Tabla 7.4. - Caracterización de las aguas obtenidas a partir de la desintegración del papel base con 0,5% de alcohol polivinílico

	Fracción	λ (mS/cm)	pH	DC (μ eq/l)	ST (g/l)	DQO (ppm O ₂)	Cenizas (%)	Turbidez (NTU)
Con aditivos	1	1,42	11	4264	6,0	-	57,6	1724
	2	1,42	7,2	3384	1,7	1440	-	188
	3	0,31	10	346	-	-	-	1202
Sin aditivos	1	1,67	12	3378	4,4	-	33,5	3718
	2	1,43	11	2451	1,8	739	-	218
	3	0,30	10,3	299	-	-	-	761

Tabla 7.5. - Caracterización de las aguas obtenidas a partir de la desintegración del papel base con 0,5% de adhesivo convencional

	Fracción	λ (mS/cm)	pH	DC (μ eq/l)	ST (g/l)	DQO (ppm O ₂)	Cenizas (%)	Turbidez (NTU)
Con aditivos	1	1,47	11,1	5262	5,2	-	39,7	1693
	2	1,43	10,5	4698	1,9	896	-	168
	3	0,34	10,2	341	-	-	-	1250
Sin aditivos	1	1,80	11,8	5730	5,8	-	46,4	4765
	2	1,68	11,8	4433	1,7	1045	-	285
	3	0,30	10,5	340	-	-	-	762

Tabla 7.6. - Caracterización de las aguas obtenidas a partir de la desintegración del papel base con 0,5% de adhesivo acrílico 100 %

	Fracción	λ (mS/cm)	pH	DC (μ eq/l)	ST (g/l)	DQO (ppm O ₂)	Cenizas (%)	Turbidez (NTU)
Con aditivos	1	1,47	11	4648	6,9	-	79,4	1732
	2	1,47	11	4665	1,9	1345	-	178
	3	0,34	10	268	-	-	-	1177
Sin aditivos	1	1,69	12	5229	4,6	-	37,1	3358
	2	1,51	12	3544	1,8	971	-	210
	3	0,30	10,4	290	-	-	-	1048

Tabla 7.7. - Caracterización de las aguas obtenidas a partir de la desintegración del papel base con 0,5% de adhesivo de base acrílica

	Fracción	λ (mS/cm)	pH	DC (μ eq/l)	ST (g/l)	DQO (ppm O ₂)	Cenizas (%)	Turbidez (NTU)
Con aditivos	1	1,57	11,3	6332	7,2	-	44,2	1775
	2	1,53	11,0	4759	1,7	1345	-	168
	3	0,34	10,2	317	-	-	-	1179
Sin aditivos	1	1,74	11,8	5070	5,9	-	16,1	7003
	2	1,47	11,5	2920	1,7	971	-	245
	3	0,31	10,4	315	-	-	-	809

El análisis de las **fracciones 1 y 2** es importante en planta para poder establecer la influencia de los contaminantes sobre las propiedades de las aguas blancas de proceso sin quedar enmascarado el efecto debido a cambios que se puedan producir en la retención de finos y cargas minerales durante la fabricación de papel. Los datos obtenidos permiten establecer la contribución de ambas fracciones sobre los parámetros analizados. Sin embargo, hay que destacar que la fracción 1, al igual que la fracción 3, es difícil de caracterizar debido a que su heterogeneidad hace difícil la toma de muestras. De ahí que los valores de los sólidos totales y de las cenizas no sean representativos, por lo que se prescinde de su análisis a lo largo de este trabajo. Además, en la determinación de los parámetros que requieren un determinado tiempo de medida (demanda catiónica, turbidez) se producen fenómenos de sedimentación de las partículas que hacen que las medidas no sean repetitivas. Sin embargo, la fracción 2, que no contiene ni finos ni cargas, presenta un comportamiento más reproducible y, por tanto, más representativo de los distintos fenómenos.

Cuando se utilizan aditivos de destintado (jabón, H_2O_2 , silicato de sodio), la influencia de los distintos tipos de adhesivos sobre las propiedades físico-químicas de las distintas fracciones queda enmascarada. De este modo, no se aprecian variaciones en los valores de la conductividad (figura 7.2.) y de la turbidez (figura 7.3.) de las fracciones 1 y 2, que contienen la materia disuelta y coloidal procedente de los distintos adhesivos, y los de las aguas blancas obtenidas a partir de la desintegración del papel base. La influencia máxima observada para la demanda catiónica es del 25 %, en la fracción 1 para el adhesivo de base acrílica, como se observa en la figura 7.4.

Cuando no se utilizan aditivos de desintegración no sólo se observan diferencias apreciables entre las variables medidas en las aguas blancas obtenidas a partir del papel base y las obtenidas a partir del papel con adhesivos, sino también entre los distintos tipos de adhesivos. En este caso, sólo el pH permanece inalterado y las variaciones más apreciables se producen en la conductividad, la turbidez y la demanda catiónica de las aguas blancas (figuras 7.5. a 7.7.), duplicándose en presencia de determinados adhesivos.

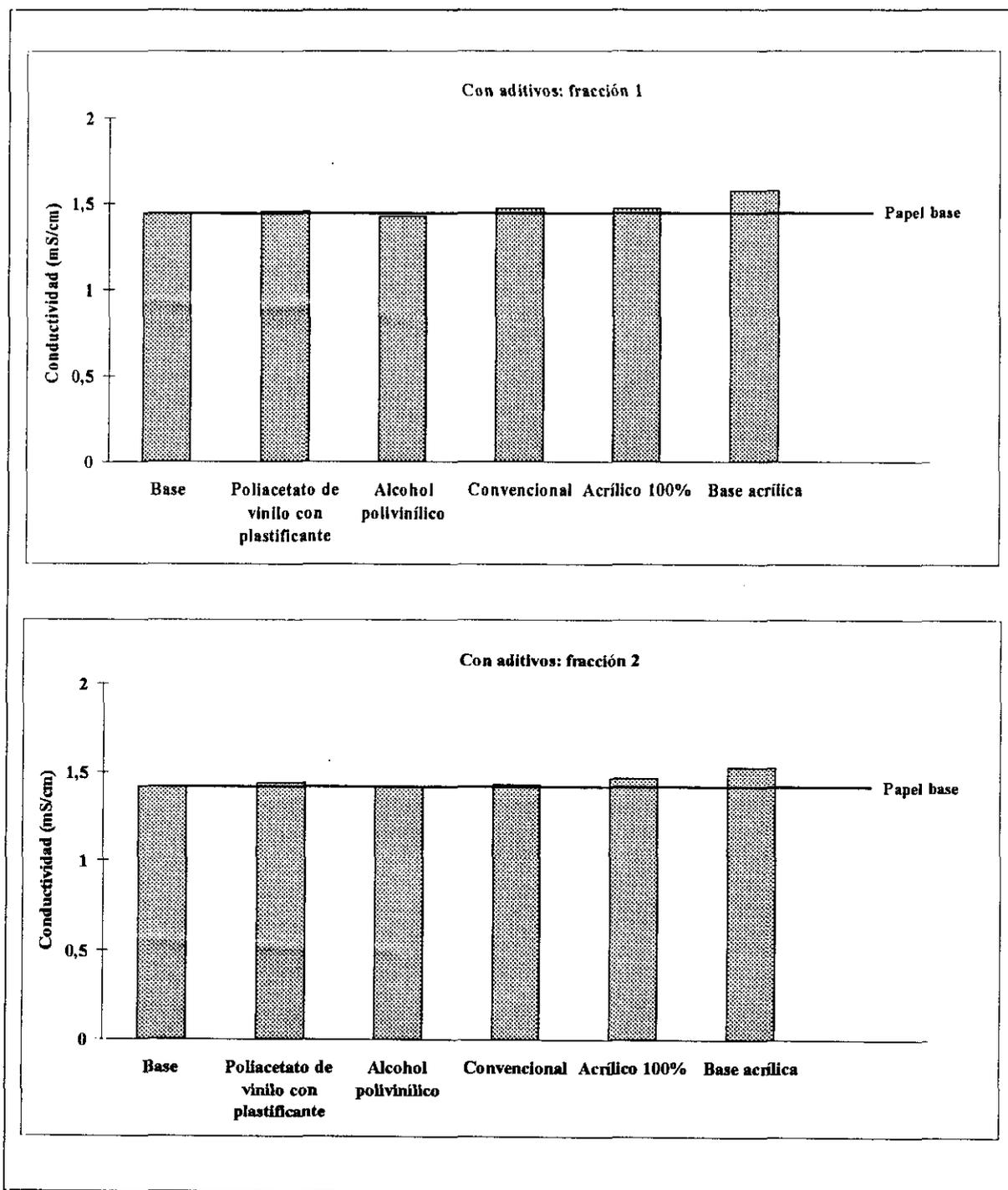


Figura 7.2.- Contribución de los adhesivos a la conductividad de las aguas blancas (con aditivos de destintado)

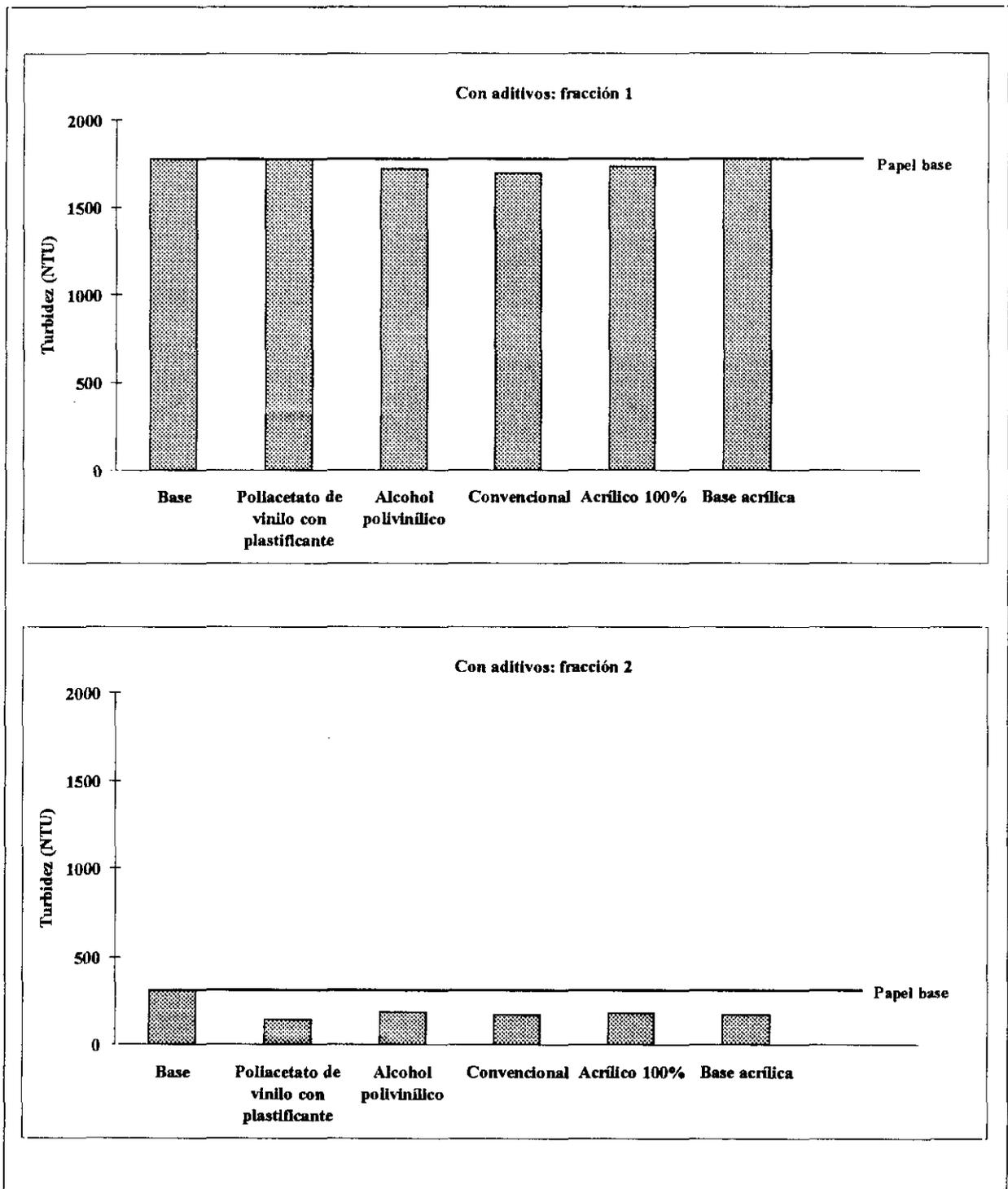


Figura 7.3.- Contribución de los adhesivos a la turbidez de las aguas blancas (con aditivos de destintado)

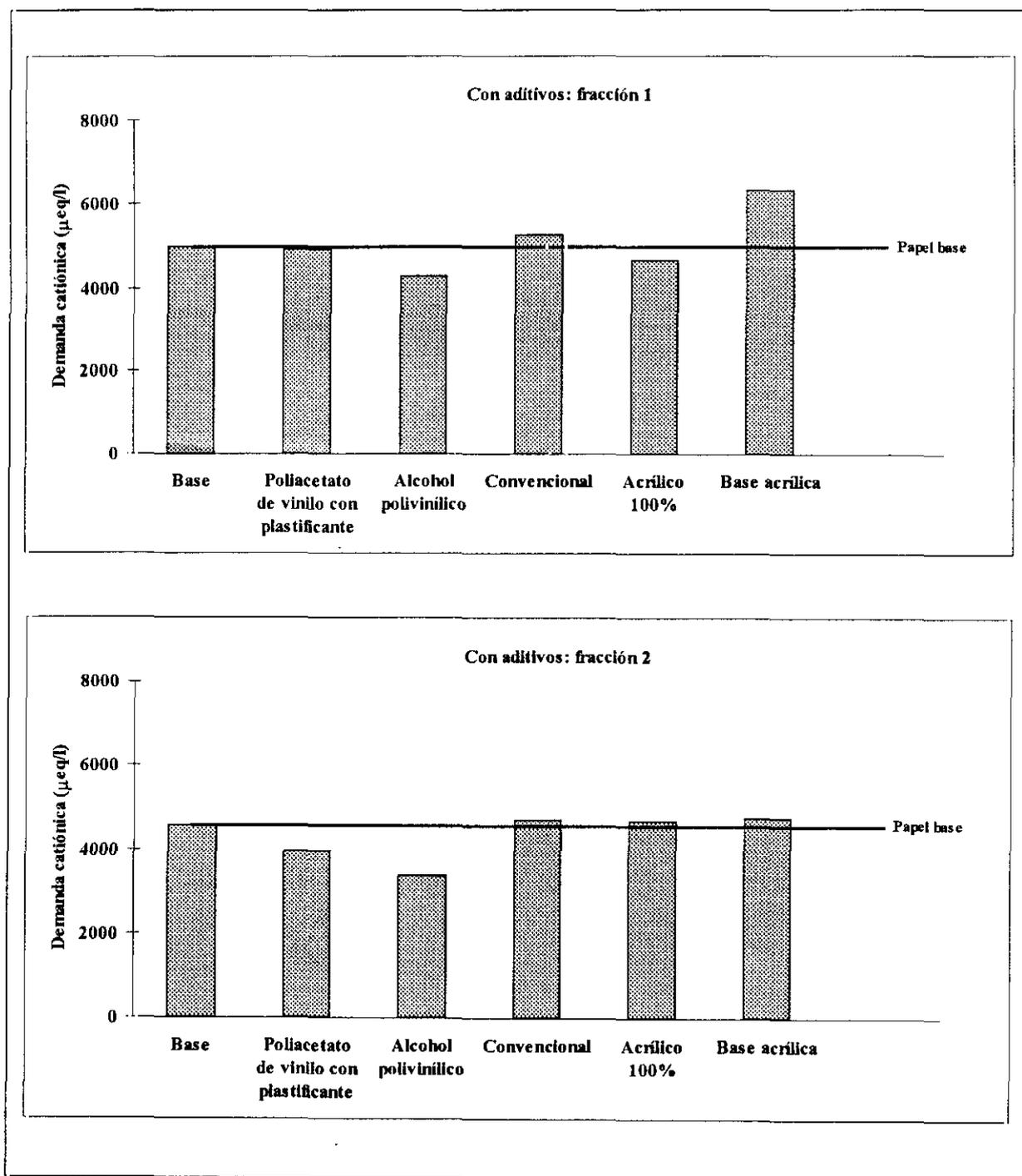


Figura 7.4.- Contribución de los adhesivos a la demanda catiónica de las aguas blancas (con aditivos de destintado)

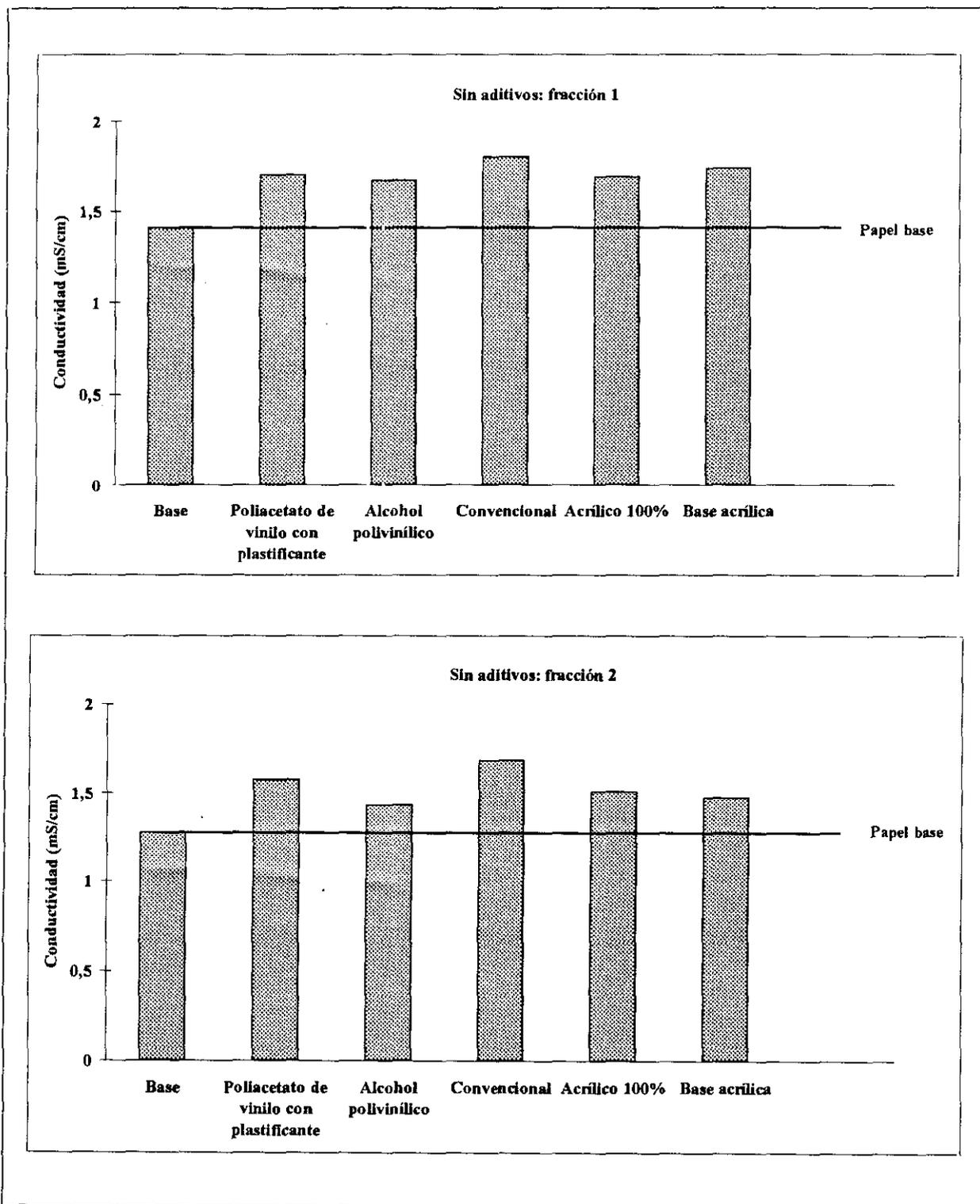


Figura 7.5.- Contribución de los adhesivos a la conductividad de las aguas blancas (sin aditivos de destintado)

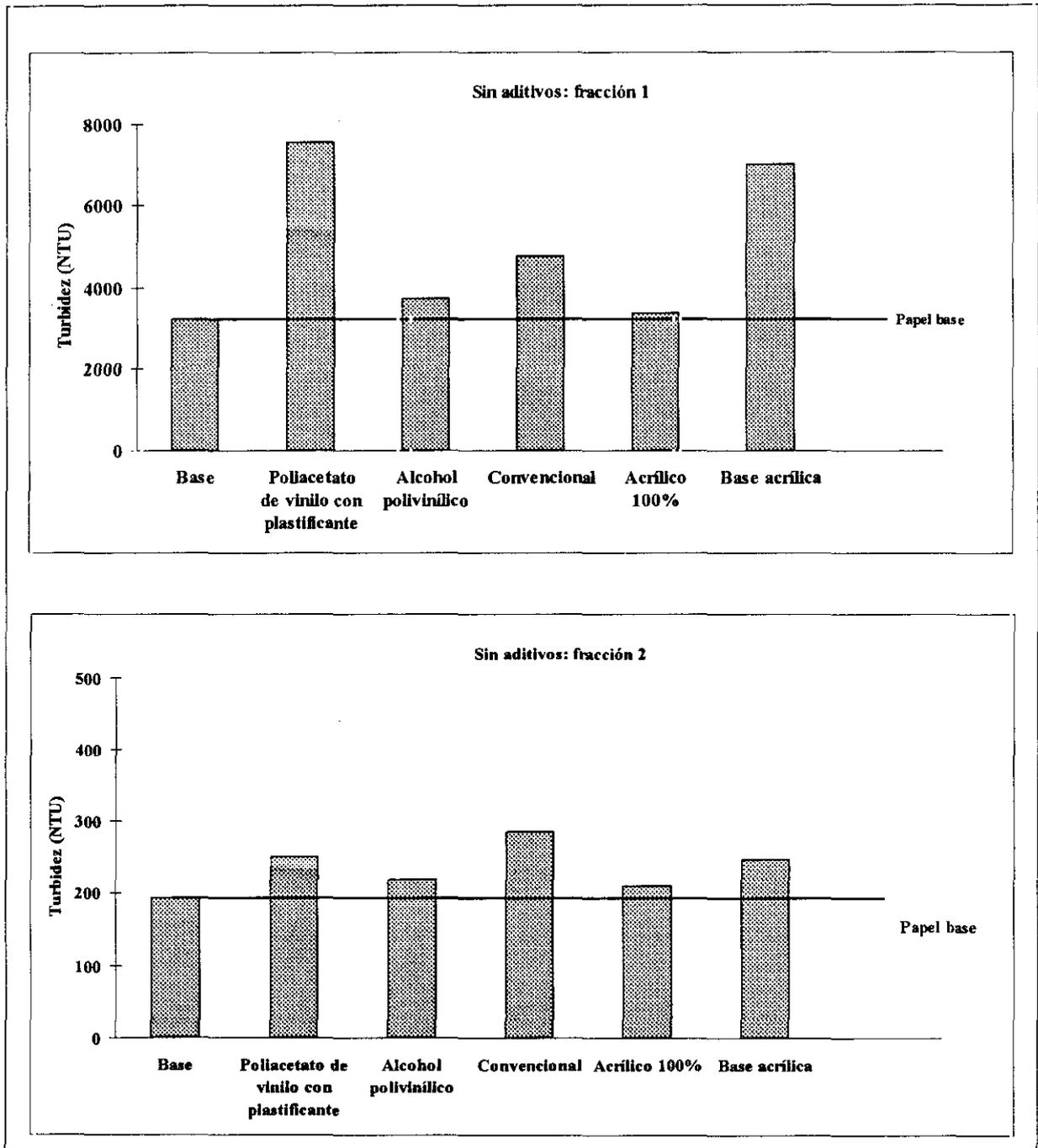


Figura 7.6.- Contribución de los adhesivos a la turbidez de las aguas blancas (sin aditivos de destintado)

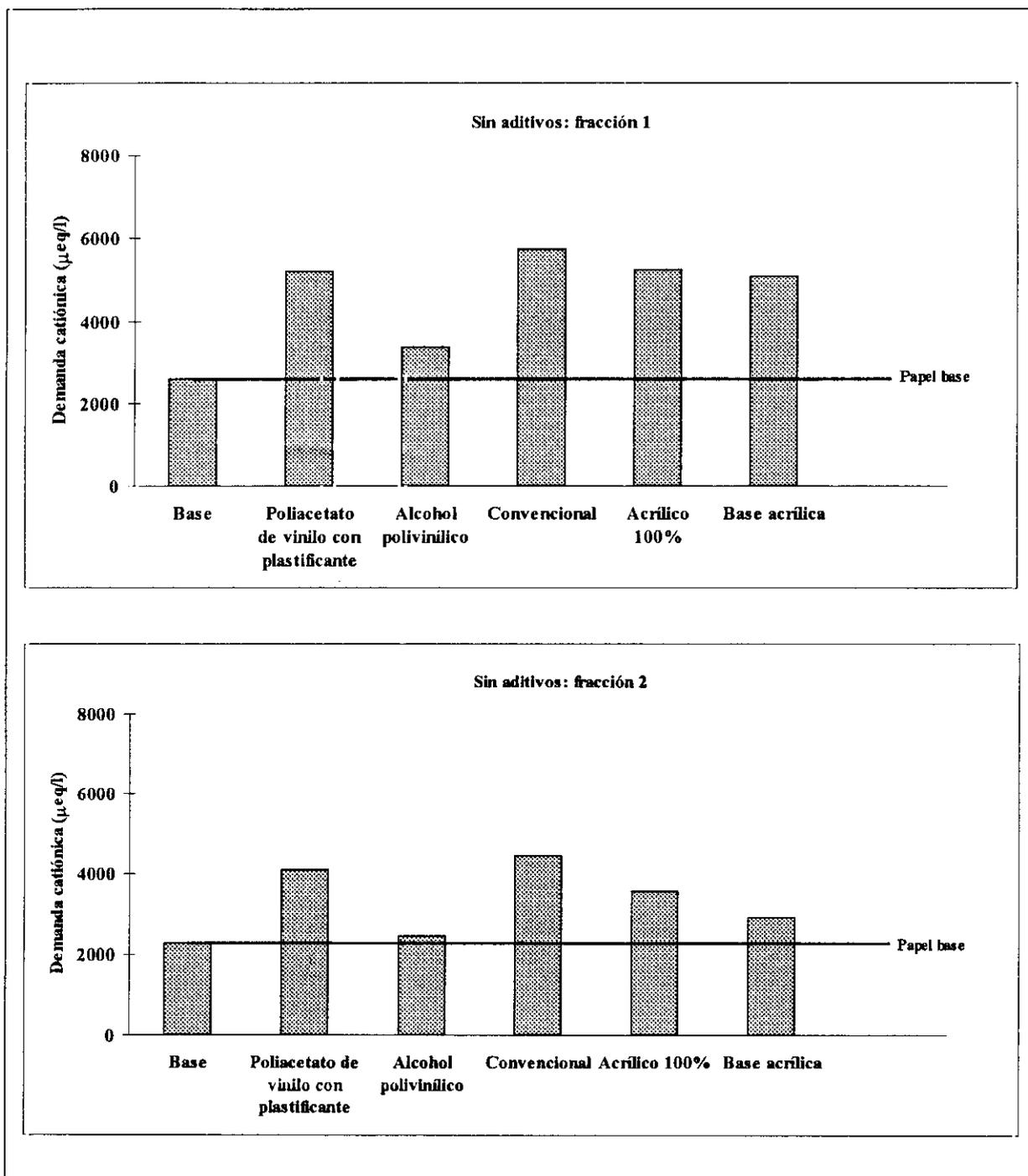


Figura 7.7.- Contribución de los adhesivos a la demanda catiónica de las aguas blancas (sin aditivos de destintado)

En la **fracción 3**, los cambios producidos en las variables medidas debido a la incorporación de los adhesivos, ya sea en presencia de aditivos de destintado o no, no son tan pronunciados como en las fracciones anteriores debido, principalmente, a la dilución de dicha fracción.

Las condiciones de los ensayos de depositabilidad de la fracción 3, con y sin aditivos de desintegración, realizados con el rotor de deposición se muestran en la tabla 7.8.

Tabla 7.8.- Condiciones de los experimentos llevados a cabo con el rotor de deposición para los distintos adhesivos (con y sin aditivos de desintegración)

Velocidad (rpm)	250
Tiempo (min)	60
Temperatura (°C)	50
Polímero de desestabilización	PEI
Dosis de polímero	V _t
Volumen de muestra (ml)	1800

Cada ensayo de depositabilidad se realizó por triplicado. El valor medio de estos resultados, con y sin aditivos de desintegración con cada una de las materias primas, se resumen en las tablas 7.9. a 7.14.

Tabla 7.9.- Depositabilidad de la fracción 3 a partir de la desintegración de papel base

	Superficie	Area total (mm²)	Superficie cubierta (%)	ppm (mm²/m²)	Superficie ponderada (%)
Con aditivos	Exterior	1496	7,6	75924	3,2
	Interior	289	2,7	27457	0,3
Sin aditivos	Exterior	1691	8,6	85579	3,6
	Interior	873	8,3	82755	1,0

Tabla 7.10.- Depositabilidad de la fracción 3 a partir de la desintegración de papel base con un 0,5% de poliacetato de vinilo con plastificante

	Superficie	Area total (mm ²)	Superficie cubierta (%)	ppm (mm ² /m ²)	Superficie ponderada (%)
Con aditivos	Exterior	3644	18,6	185741	7,8
	Interior	965	9,1	91429	1,1
Sin aditivos	Exterior	2003	10,2	101666	4,3
	Interior	762	7,2	72230	0,9

Tabla 7.11.- Depositabilidad de la fracción 3 a partir de la desintegración de papel base con un 0,5% de alcohol polivinílico

	Superficie	Area total (mm ²)	Superficie cubierta (%)	ppm (mm ² /m ²)	Superficie ponderada (%)
Con aditivos	Exterior	2284	11,6	116228	4,9
	Interior	626	5,9	59351	0,7
Sin aditivos	Exterior	4363	22,1	220693	9,4
	Interior	1277	12,1	121005	1,5

Tabla 7.12.- Depositabilidad de la fracción 3 a partir de la desintegración de papel base con un 0,5 % de adhesivo convencional

	Superficie	Area total (mm ²)	Superficie cubierta (%)	ppm (mm ² /m ²)	Superficie ponderada (%)
Con aditivos	Exterior	595	3,1	30.629	1,3
	Interior	123	1,2	11.645	0,1
Sin aditivos	Exterior	2.622	13,3	132.515	5,6
	Interior	1.040	9,9	98.517	1,2

Tabla 7.13.- Depositabilidad de la fracción 3 a partir de la desintegración de papel base con un 0,5 % de adhesivo acrílico 100%

	Superficie	Area total (mm ²)	Superficie cubierta (%)	ppm (mm ² /m ²)	Superficie ponderada (%)
Con aditivos	Exterior	831	4,2	42259	1,8
	Interior	179	1,7	17124	0,2
Sin aditivos	Exterior	2976	15,4	153661	6,4
	Interior	987	9,4	93527	1,1

Tabla 7.14.- Depositabilidad de la fracción 3 a partir de la desintegración de papel base con un 0,5 % de adhesivo de base acrílica

	Superficie	Area total (mm ²)	Superficie cubierta (%)	ppm (mm ² /m ²)	Superficie ponderada (%)
Con aditivos	Exterior	203	1,0	10352	0,4
	Interior	117	1,1	11138	0,1
Sin aditivos	Exterior	1465	7,4	74207	3,1
	Interior	522	5,0	49484	0,6

En la figura 7.8. se representan los resultados ponderados de la superficie cubierta, con y sin aditivos de destintado. Se observa que, cuando se utilizan aditivos de destintado, si se tiene un papel base y se incorporan adhesivos como contaminante, los depósitos aumentan respecto a los obtenidos a partir del papel base, en el caso del poliacetato de vinilo con plastificante y del alcohol polivinílico. Cuando se opera en condiciones análogas a las anteriores, pero sin incorporar aditivos de destintado en la etapa de desintegración, se observa que:

- los depósitos obtenidos aumentan, salvo en el caso en que se incorpora el adhesivo de base acrílica.
- la mayor depositabilidad en el ensayo del rotor de deposición se alcanza en la superficie exterior, en todos los casos estudiados.

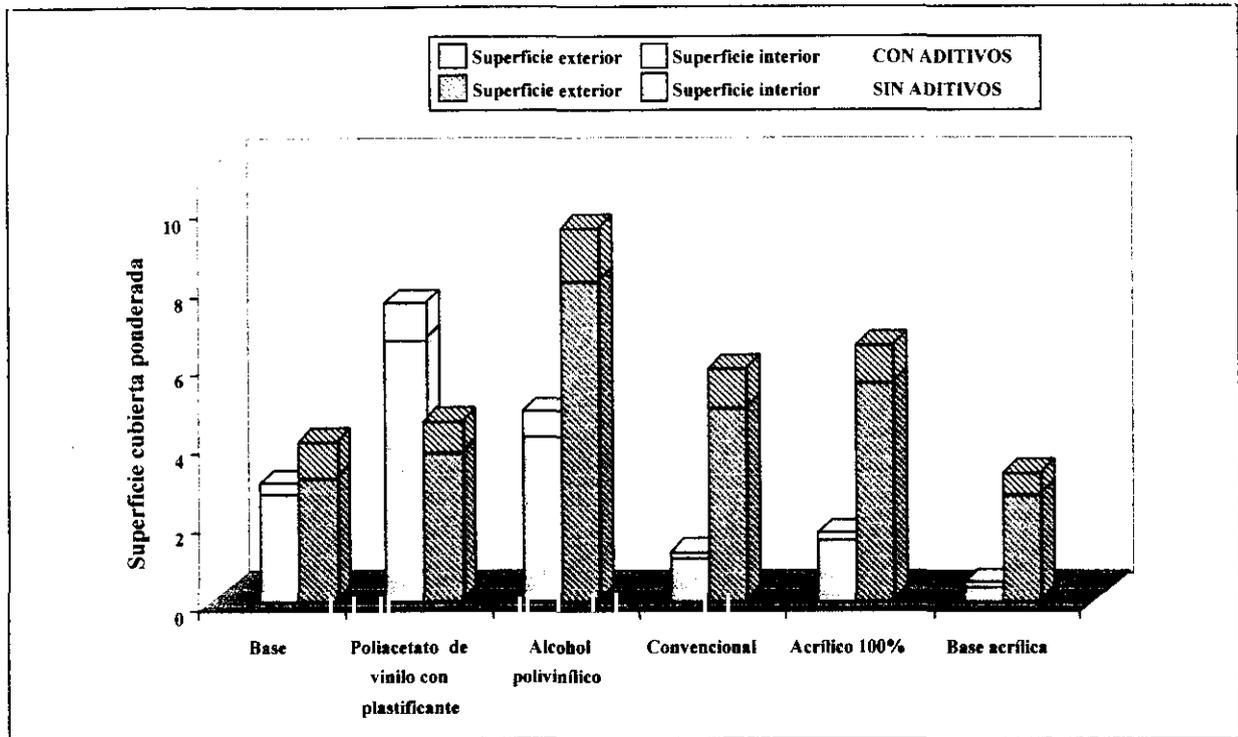


Figura 7.8.- Influencia de los aditivos de destintado en la formación de depósitos a partir de la MDC procedente de adhesivos

Cabe destacar, por tanto, que la sistemática de las adherencias encontradas se puede alterar como consecuencia de cambios incorporados por los agentes de destintado. Como se observa en la figura 7.8., cuando se utilizan aditivos de destintado, que tienen un efecto dispersante sobre los contaminantes, se obtienen menos depósitos en todos los casos menos en el caso del poliacetato de vinilo con plastificante. Este adhesivo, al no ser hidrodispersable, se hace más soluble cuando están presentes estos aditivos. Por otra parte, se observa que el adhesivo que produce mayor cantidad de depósitos es el alcohol polivinílico, lo que parece lógico puesto que es un adhesivo totalmente soluble en agua. Por este motivo, éste es el adhesivo utilizado para la experimentación posterior.

Los valores de la turbidez de las aguas blancas, representados en las figuras 7.3. y 7.6., y los de la demanda catiónica, representados en las figuras 7.4. y 7.7., muestran que éstos no siempre están relacionados con la tendencia de la materia disuelta y coloidal procedente de adhesivos a la formación de depósitos. Hasta hace poco, el seguimiento de la evolución de la turbidez y/o la demanda catiónica en las aguas de proceso de una fábrica de papel era suficiente para estudiar la acumulación de la materia disuelta y coloidal en las aguas y para predecir posibles problemas de "stickies" secundarios. Sin embargo, en la actualidad, estas

correlaciones, aceptadas hasta ahora, se están empezando a cuestionar ante los numerosos problemas de depósitos formados por la desestabilización de la materia disuelta y coloidal que, sin embargo, no han producido unas variaciones paralelas en los datos de la turbidez y/o de la demanda catiónica. Estas hipótesis, que surgen en las propias fábricas en base a la experiencia de los trabajadores, se corresponden claramente con los datos obtenidos donde, por ejemplo, el alcohol polivinílico si bien es una de las formulaciones más problemáticas desde el punto de vista de la formación de depósitos, no contribuye apreciablemente a la demanda catiónica de las aguas ni a la turbidez de las mismas. Por tanto, estos resultados ponen de manifiesto la capacidad del nuevo método para predecir la depositabilidad de la materia disuelta y coloidal presente en las aguas de fábricas que utilizan papel recuperado que contiene adhesivos muy diversos, desde los más tradicionales hasta las formulaciones más novedosas, independientemente de su demanda catiónica y turbidez.

Con el fin de determinar cuál de los aditivos de destintado tiene mayor influencia en la tendencia a la formación de depósitos de la MDC procedente de los adhesivos, se realizaron ensayos de deposición sin añadir en la etapa de desintegración uno de los aditivos. Los experimentos se llevaron a cabo tomando como fuente de MDC el adhesivo que más depósitos produce, es decir, la solución de alcohol polivinílico, en una concentración del 0,5% sobre pasta. Los experimentos llevados a cabo se presentan en la tabla 7.15.

Tabla 7.15.- Experimentos llevados a cabo para determinar el aditivo de destintado responsable de la formación de depósitos

Experimento	Aditivos de destintado
1	Silicato sódico (2,5%) + Agua oxigenada (1%) + NaOH (1%)
2	Silicato sódico (2,5%) + Jabón (1%) + NaOH (1%)
3	Jabón (1%) + Agua oxigenada (1%) + NaOH (1%)

Los resultados de los ensayos llevados a cabo con el rotor de deposición por triplicado en cada uno de los casos, se muestra en la tablas 7.16. a 7.18.

Tabla 7.16.- Depositabilidad de la fracción 3 del experimento 1

Superficie	Area total (mm ²)	Superficie cubierta (%)	ppm (mm ² /m ²)	Superficie ponderada (%)
Exterior	996	5,0	49.824	2,1
Interior	336	3,1	31.206	0,4

Tabla 7.17.- Depositabilidad de la fracción 3 del experimento 2

Superficie	Area total (mm ²)	Superficie cubierta (%)	ppm (mm ² /m ²)	Superficie ponderada (%)
Exterior	2995	15,0	149864	6,4
Interior	1164	10,9	108520	1,3

Tabla 7.18.- Depositabilidad de la fracción 3 del experimento 3

Superficie	Area total (mm ²)	Superficie cubierta (%)	ppm (mm ² /m ²)	Superficie ponderada (%)
Exterior	911	4,6	45862	2,0
Interior	570	5,3	53241	0,7

En la figura 7.9. se representan estos resultados, comparándolos con los anteriores. Se observa que en los casos en que se utiliza agua oxigenada la cantidad de depósitos obtenidos es menor. Se pone de manifiesto el efecto dispersante del agua oxigenada sobre la materia disuelta y coloidal, que evita que se produzca su floculación y su posterior retención en las superficies colectoras.

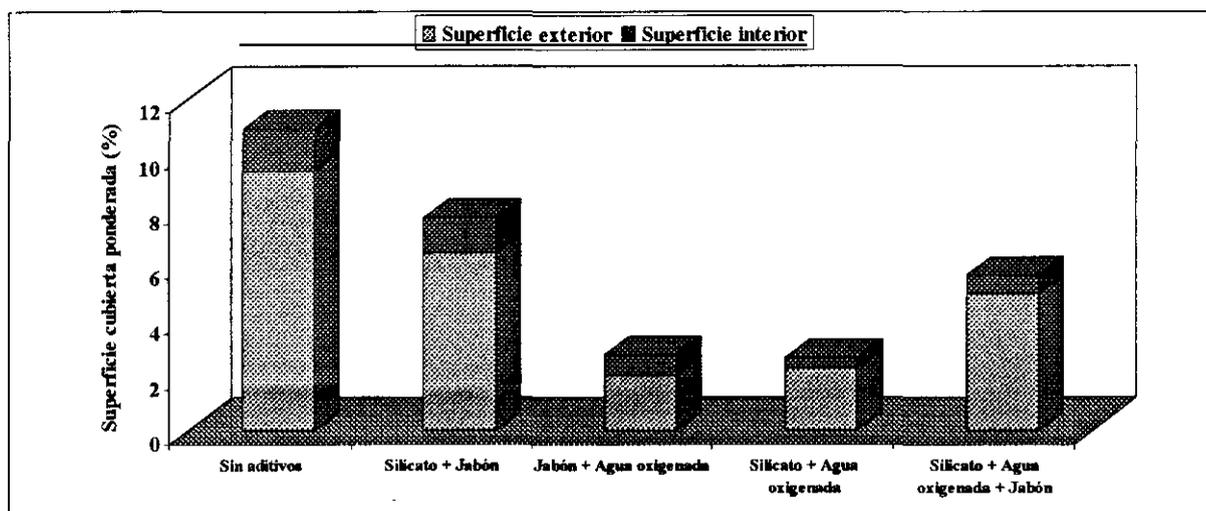


Figura 7.9.- Influencia de los aditivos de destintado en la formación de depósitos procedentes de la MDC procedente del alcohol polivinílico

7.1.2. INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE ADHESIVO

Para realizar esta serie de experimentos, se utilizó el adhesivo que más depósitos produce, la solución de **alcohol polivinílico**, en las condiciones más desfavorables, es decir, sin utilizar aditivos de destintado en la etapa de desintegración. Las condiciones de desintegración en esta serie de experimentos se resumen en la tabla 7.19. Las concentraciones de adhesivo comparadas en este estudio fueron: 0 % (papel base sin adhesivo), 0,5 %, 1 %, 1,5 % y 2 %.

En las tablas 7.20. a 7.22. se resumen los resultados de la caracterización de las distintas fracciones, para 1%, 1,5 % y 2% de adhesivo, respectivamente. Los resultados de la caracterización de las aguas procedentes del papel base y del 0,5% de adhesivo son los presentados en las tablas 7.2. y 7.4. sin aditivos de destintado, respectivamente

**Tabla 7.19.- Condiciones de desintegración de las materias primas
(estudio de la concentración de adhesivo)**

Consistencia (%)	3,5
Adhesivo	Alcohol polivinílico
Materia prima	Papel de impresión sin estucar
Aditivos	NaOH: 1%
Temperatura (°C)	50
Tiempo (min)	20
Velocidad (rpm)	3000

**Tabla 7.20.- Caracterización de las aguas obtenidas a partir de la desintegración del
papel base con 1% de alcohol polivinílico**

Fracción	λ (mS/cm)	pH	DC (μeq/l)	ST (g/l)	DQO (ppm O₂)	Cenizas (%)	Turbidez (NTU)
1	1,73	11,7	5953	4,1	-	44,8	3061
2	1,66	11,7	5366	1,7	1053	-	243
3	0,28	10,5	403	-	-	-	222

**Tabla 7.21.- Caracterización de las aguas obtenidas a partir de la desintegración del
papel base con 1,5% de alcohol polivinílico**

Fracción	λ (mS/cm)	pH	DC (μeq/l)	ST (g/l)	DQO (ppm O₂)	Cenizas (%)	Turbidez (NTU)
1	1,64	11,9	4783	4,0	-	40,9	2798
2	1,61	11,9	4785	2,1	896	-	222
3	0,28	10,6	342	-	-	-	308

Tabla 7.22.- Caracterización de las aguas obtenidas a partir de la desintegración del papel base con 2% de alcohol polivinílico

Fracción	λ (mS/cm)	pH	DC (μ eq/l)	ST (g/l)	DQO (ppm O ₂)	Cenizas (%)	Turbidez (NTU)
1	1,65	11,7	4853	4,1	-	45,4	3680
2	1,51	11,6	3796	1,8	1120	-	212
3	0,28	10,6	459	-	-	-	271

Como en el apartado anterior, los resultados obtenidos en la caracterización de la **fracción 1** y, por consiguiente, de la fracción 3, no siguen una clara tendencia debido a que su heterogeneidad hace difícil la toma de muestras y a los fenómenos de sedimentación que se producen durante la determinación de algunos parámetros (demanda catiónica, turbidez). Por el contrario, la fracción 2, que no contiene ni finos ni cargas, presenta un comportamiento más reproducible y, por tanto, más representativo.

Al igual que en casos anteriores, el pH del agua blanca no se ve afectado por la presencia del contaminante. La contribución del adhesivo a la conductividad, a la demanda catiónica y a la turbidez de las aguas blancas, conforme aumenta la concentración de contaminante se muestra en las figuras 7.10. a 7.12. En estas figuras se observa que no se produce un aumento proporcional de la conductividad, la turbidez y la demanda catiónica cuando aumenta la concentración de contaminante en las materias primas.

Si se comparan los resultados de la **fracción 2**, se observa un máximo en estas variables para una concentración de adhesivo en las materias primas del 1%, lo que muestra una correlación entre dichas variables. La presencia de un 1% de alcohol polivinílico en las materias primas aumenta un 30% la conductividad de las aguas blancas, un 25% la turbidez y más de un 100% la demanda catiónica. A concentraciones elevadas (por encima del 1%), el adhesivo se disuelve en parte o forma una dispersión coloidal durante la etapa de desintegración, que pasa parcialmente con el filtrado. De esta manera, la demanda catiónica y la turbidez de las aguas blancas obtenidas disminuye debido a que el contaminante no disuelto queda retenido con las fibras cuando pasa a través del filtro.

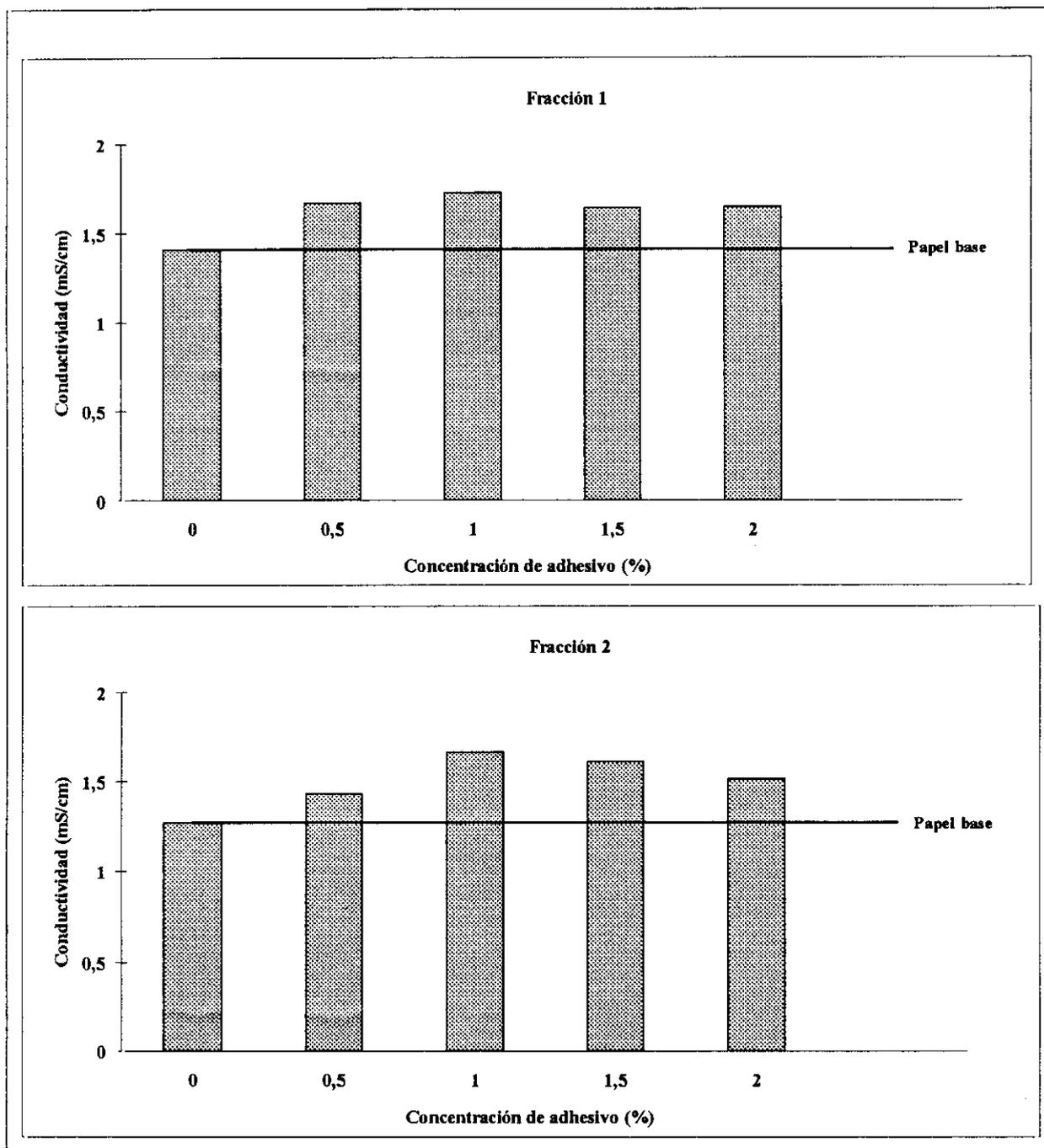


Figura 7.10.- Contribución de la concentración de adhesivo a la conductividad de las aguas blancas

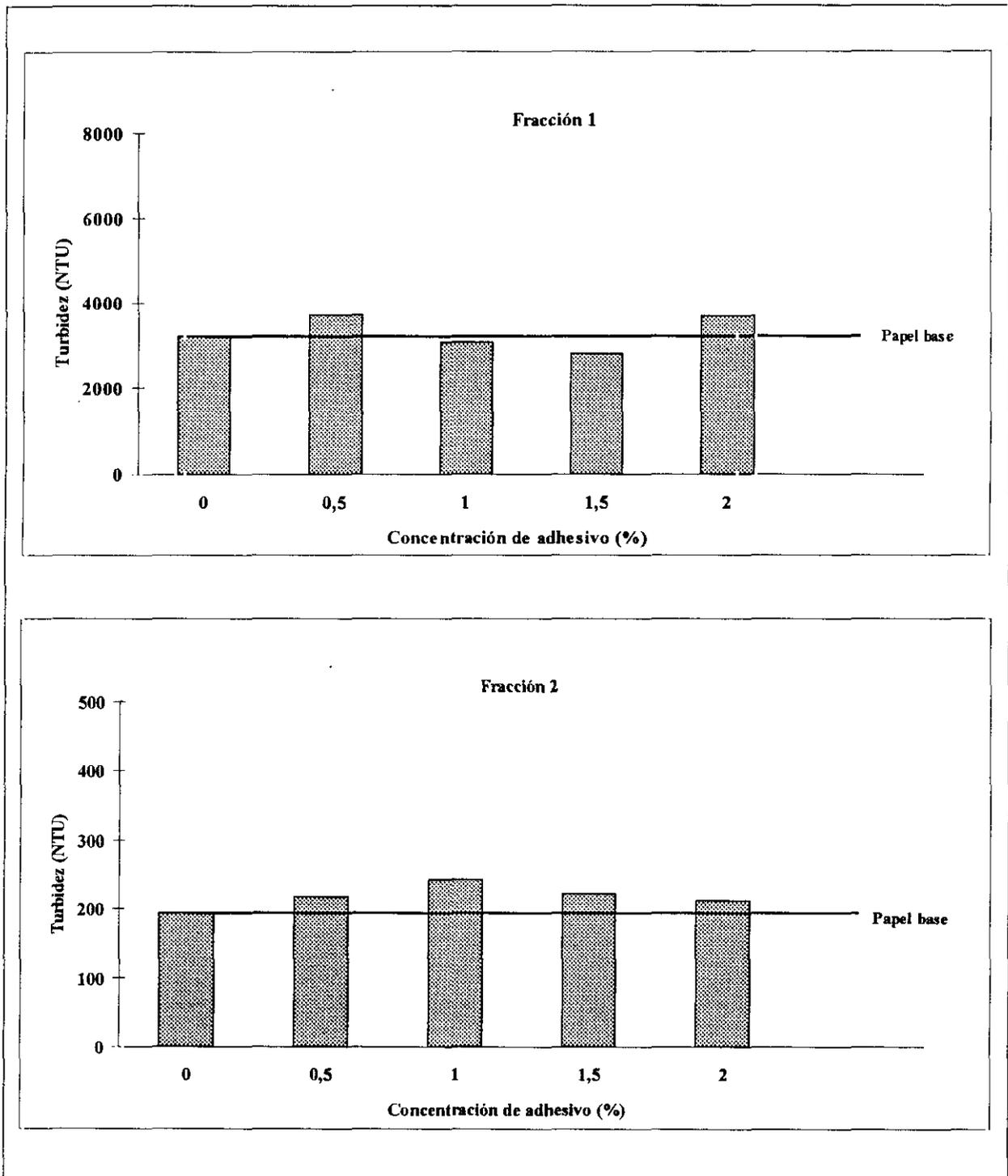


Figura 7.11.- Contribución de la concentración de adhesivo a la turbidez de las aguas blancas

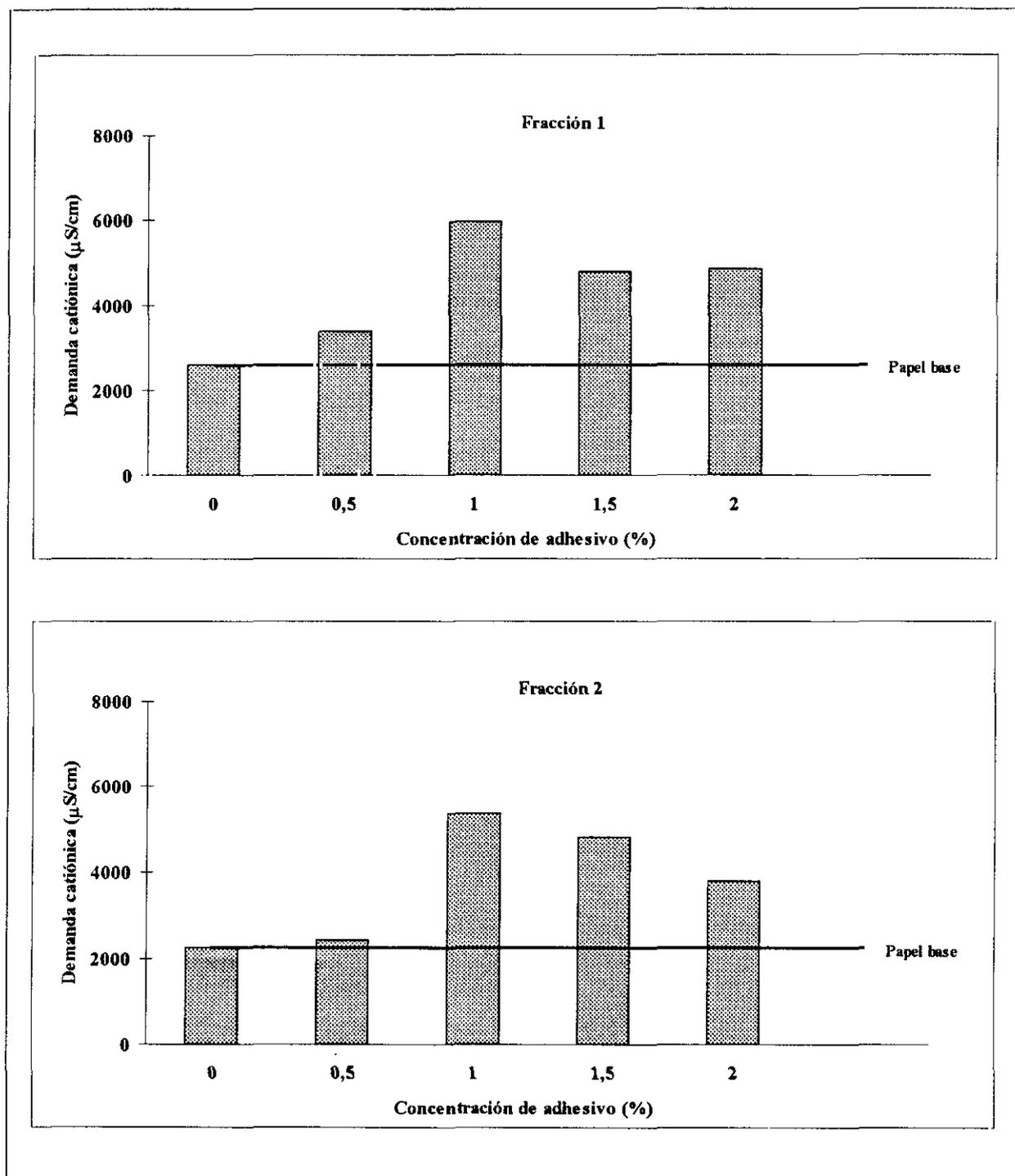


Figura 7.12.- Contribución de la concentración de adhesivo a la demanda catiónica de las aguas blancas

Las condiciones de los ensayos de depositabilidad de la **fracción 3** con las distintas concentraciones de adhesivos fueron las mismas que en el caso anterior. Cada ensayo de depositabilidad se realizó por triplicado. El valor medio del análisis de las superficies exterior e interior con distintas concentraciones de adhesivo, así como los resultados ponderados calculados con las ecuaciones (3), (4) y (5), se resumen en las tablas 7.23. a 7.25.

Tabla 7.23.- Depositabilidad de la fracción 3 a partir de la desintegración de papel base con 1 % de alcohol polivinílico

	Superficie	Area total (mm ²)	Superficie cubierta (%)	ppm (mm ² /m ²)	Superficie ponderada (%)
Sin aditivos	Exterior	3335	16,9	169338	7,2
	Interior	1256	11,9	118966	1,4

Tabla 7.24.- Depositabilidad de la fracción 3 a partir de la desintegración de papel base con 1,5 % de alcohol polivinílico

	Superficie	Area total (mm ²)	Superficie cubierta (%)	ppm (mm ² /m ²)	Superficie ponderada (%)
Sin aditivos	Exterior	1998	10,2	101932	4,3
	Interior	1036	9,8	98072	1,2

Tabla 7.25.- Depositabilidad de la fracción 3 a partir de la desintegración de papel base con 2 % de alcohol polivinílico

	Superficie	Area total (mm ²)	Superficie cubierta (%)	ppm (mm ² /m ²)	Superficie ponderada (%)
Sin aditivos	Exterior	1235	2,1	20805	2,7
	Interior	109	1,0	10321	0,1

En la figura 7.13. se representan los resultados ponderados de la superficie cubierta con las distintas concentraciones de adhesivo. Los datos de la depositabilidad de las aguas

blancas correspondientes al papel base y al 0,5% de alcohol polivinílico son los presentados en las tablas 7.9. y 7.11. sin aditivos, respectivamente. En esta figura se observa que, en los ensayos de depositabilidad realizados sobre la fracción 3 -fracción diluida que contiene los finos, las cargas y la materia disuelta y coloidal-, el área de depósitos formados aumenta inicialmente hasta un valor máximo para una concentración de adhesivo incorporado en torno al 0,5%, para decrecer a partir de este valor hasta llegar a valores comparativamente bajos cuando la concentración de adhesivo incorporado es del 2%.

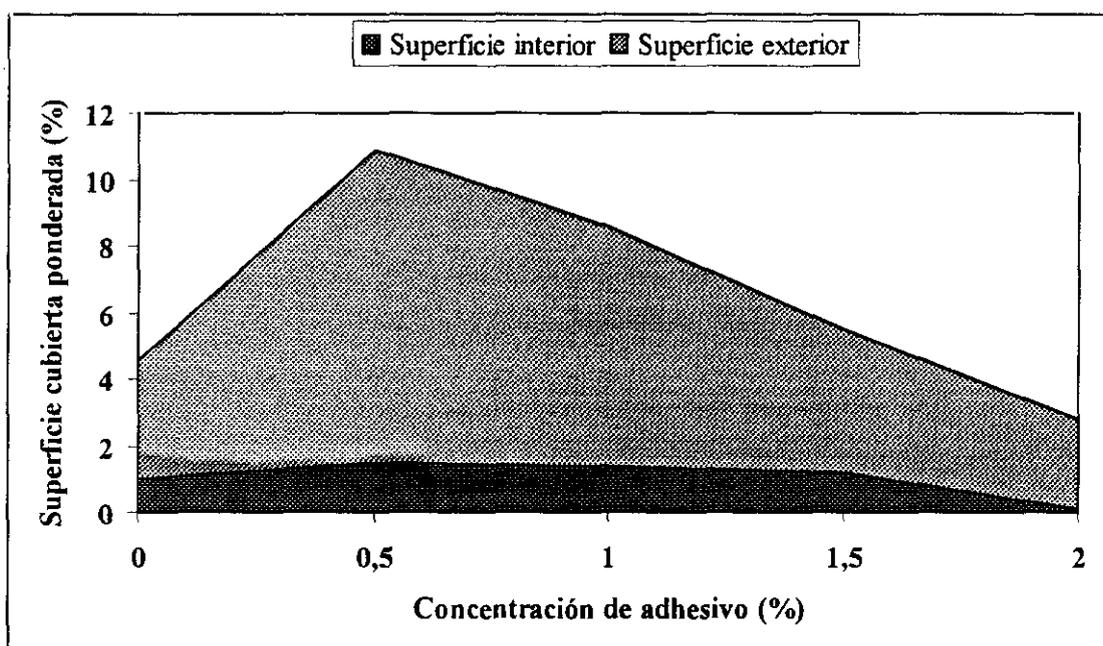


Figura 7.13.- Influencia de la concentración de alcohol polivinílico en la formación de depósitos

Por tanto, los resultados experimentales ponen de manifiesto que a pesar de haber incorporado mayor cantidad de adhesivo, a partir de una concentración dada, su depositabilidad decrece. Se pueden formular diversas hipótesis que justifiquen este comportamiento:

- La presencia de una alta concentración de materia disuelta y coloidal contaminante, en este caso del adhesivo disuelto, hace que en el proceso de desintegración se formen "stickies" primarios o "macro-stickies", los cuales pueden ser eliminados por medios mecánicos, por lo que son menos problemáticos que los "stickies" secundarios. Los "macro-stickies" formados quedan retenidos en el filtro de 75 μm , tal y como se observa en los resultados de deposición, que son más bajos a concentraciones elevadas de contaminante. Se observa que los mayores problemas de depósitos por

desestabilización de la materia disuelta y coloidal se obtienen a una concentración de adhesivo del 0,5 %, mientras que, como se ha explicado anteriormente, los parámetros de caracterización máximos se obtienen para una concentración de adhesivo en las materias primas del 1%.

- Pérdida del carácter adherente por reacción con los constituyentes del papel. Tendría lugar por formación de flóculos de adhesivo, sobre los que se depositan partículas, fibras o cualquier materia que le hacen perder su carácter pegajoso y, por tanto, no quedan retenidos en las superficies colectoras.

Además, si se comparan entre sí las superficies cubiertas exterior e interiormente, el máximo incremento en la depositabilidad se produce en la lámina exterior. Esto supone que el depósito tiene una unión a la superficie metálica relativamente débil, y que los depósitos que se forman en la zona de mayor turbulencia (superficie interior) son arrastrados.

Los resultados experimentales ponen de manifiesto un aumento de la depositabilidad de la materia adherente y un aumento de los “stickies” secundarios cuando la concentración de adhesivo está en torno al 0,5%. Por otra parte, la experiencia industrial ha constatado, según se pone de manifiesto tanto en comunicación directa con los fabricantes como en diferentes publicaciones (Carré B. *et al.*, 1997; Nerez R. *et al.*, 1997), el grave problema al que se enfrentan los fabricantes de papel que utilizan papel recuperado como materia prima reside en que la concentración de contaminante procedente de los adhesivos presente en las suspensiones de pasta reciclada es, precisamente, del 0,5 % aproximadamente. Así pues, cabe destacar la coincidencia de los resultados de depositabilidad con la presencia de problemas reales en el proceso de fabricación de papel reciclado.

Como se observa en las figuras 7.14. y 7.15., se pone de manifiesto que no necesariamente existe una correlación entre la depositabilidad de la materia disuelta y coloidal y la demanda catiónica y/o la turbidez de las aguas de proceso.

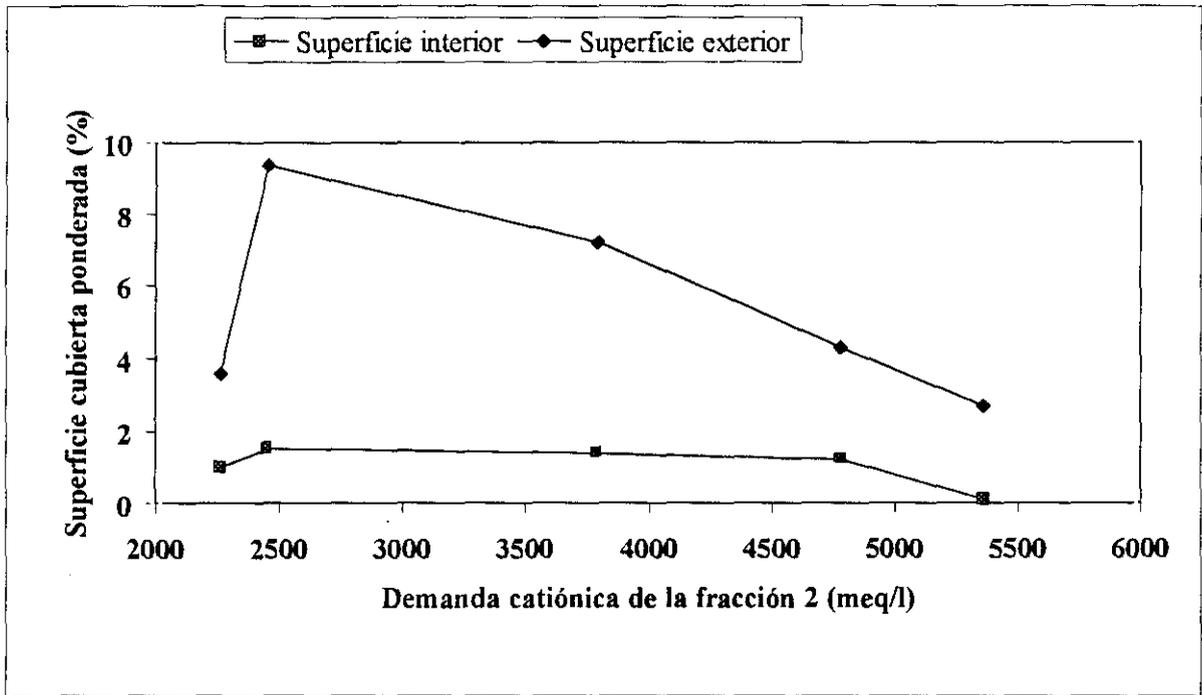


Figura 7.14.- Relación entre la demanda catiónica y la formación de depósitos adherentes procedentes de alcohol polivinílico

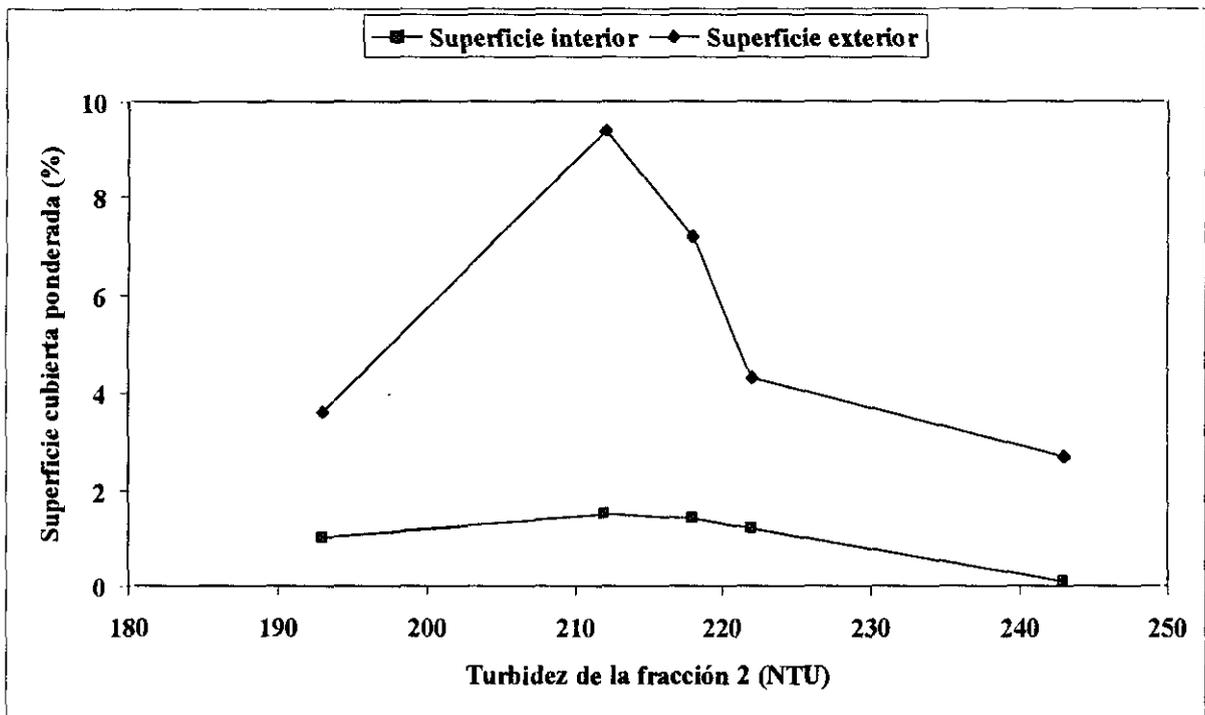


Figura 7.15.- Relación entre la turbidez y la formación de depósitos adherentes procedentes de alcohol polivinílico

7.1.3. INFLUENCIA DEL TIPO DE ADITIVO DE DESESTABILIZACIÓN

Para estudiar la influencia del tipo de aditivo utilizado para la desestabilización de la materia disuelta y coloidal y su tendencia a la formación de depósitos adherentes, se ensayaron con el rotor de deposición distintos aditivos de los utilizados en la industria papelera. Por tanto, en este caso la experimentación se realizó sólo con la fracción 3 obtenida a partir de una suspensión de pasta contaminada con un 0,5% de la solución de alcohol polivinílico. Las condiciones de desintegración utilizadas fueron las mismas que en el apartado 7.1.2.

Los aditivos empleados para la desestabilización de la materia disuelta y coloidal con el rotor de deposición fueron los siguientes polímeros catiónicos, utilizados en la industria papelera como agentes de retención o como agentes de control:

- Polietilenimina (PEI)
- Policloruro de dialildimetilamonio (PDADMAC)
- Poliacrilamida catiónica 4190 (PAM 1)
- Poliacrilamida catiónica 4350 (PAM 2)

Las características químicas de cada uno de los polímeros se resumen en la tabla 7.26.

Tabla 7.26.- Características químicas de distintos polímeros catiónicos

Polímero	PEI	PDADMAC	PAM 4190	PAM 4350
Carga catiónica (%)	100	100	10	25-30
Peso molecular	10 ⁶ (alto)	40.000 (bajo)	10 ⁶ (alto)	10 ⁶ (alto)
Densidad de carga (meq/g)	8-20	6	2	4

En el ensayo del rotor de deposición se añadió el volumen teórico de polímero (V_t), calculado a partir de la demanda catiónica de las aguas blancas, determinada con cada uno de ellos. La concentración de las disoluciones de polímero catiónico utilizadas se determina mediante titulación con un polielectrolito aniónico patrón, el polivinil sulfato de potasio (PVSK), de concentración conocida. Las concentraciones obtenidas en cada caso se muestran en la tabla 7.27.

Tabla 7.27.- Concentración de los polielectrolitos utilizados para la desestabilización de la MDC procedente del alcohol polivinílico

Polielectrolito	Concentración (N)
PEI	0,0100
PDADMAC	0,0091
PAM 1	0,0032
PAM 2	0,0015

El valor medio de los resultados del análisis de imagen de las superficies exterior e interior con los distintos aditivos, así como los resultados ponderados, se resumen en las tablas 7.28. a 7.30.

Tabla 7.28.- Depositabilidad de la fracción 3 a partir de la desintegración de papel base con un 0,5 % de solución de alcohol polivinílico utilizando PDADMAC como aditivo de desestabilización

	Superficie	Area total (mm ²)	Superficie cubierta (%)	ppm (mm ² /m ²)	Superficie ponderada (%)
Sin aditivos	Exterior	257	1,3	13198	0,6
	Interior	33	0,3	3131	0,0

Tabla 7.29.- Depositabilidad de la fracción 3 a partir de la desintegración de papel base con un 0,5 % de solución de alcohol polivinílico utilizando PAM 1 como aditivo de desestabilización

	Superficie	Area total (mm ²)	Superficie cubierta (%)	ppm (mm ² /m ²)	Superficie ponderada (%)
Sin aditivos	Exterior	9458	48,6	485843	20,3
	Interior	1570	14,9	148696	1,8

Tabla 7.30.- Depositabilidad de la fracción 3 a partir de la desintegración de papel base con un 0,5 % de solución de alcohol polivinílico utilizando PAM 2 como aditivo de desestabilización

	Superficie	Area total (mm ²)	Superficie cubierta (%)	ppm (mm ² /m ²)	Superficie ponderada (%)
Sin aditivos	Exterior	3.555	18,0	180.313	7,6
	Interior	170	1,6	16.136	0,2

En la figura 7.16. se representan los resultados ponderados de la superficie cubierta obtenida con los distintos aditivos de desestabilización. Así mismo, a modo de ejemplo, se representan las imágenes escaneadas de las láminas obtenidas en cada caso. Se observa que la PAM 1 es el aditivo que más depósitos produce seguido de la PEI, mientras que el PDADMAC apenas produce depósitos.

Si se representan gráficamente los valores de la demanda catiónica de las aguas blancas obtenidos con cada uno de los polímeros catiónicos (figura 7.17.), se observa que éstos son distintos dependiendo del polímero utilizado en la valoración de la muestra. Un número de equivalentes contenido en las aguas blancas requiere, para la neutralización de sus cargas, un número igual de equivalentes de polímero catiónico. Sin embargo, como se observa en esta figura no ocurre así. Debido a las características fisico-químicas de los polímeros, la cantidad necesaria es distinta dependiendo del mecanismo mediante el cual se produce la neutralización de cargas (por parches, por puentes, etc.). En todos los casos la determinación de la demanda catiónica, llevada a cabo con el Mútek, se determina el punto final de la valoración cuando se alcanza el punto isoeléctrico. Este punto coincidirá o no con el punto de neutralización de cargas dependiendo de cual sea el mecanismo de floculación. Por ejemplo, está demostrado que mediante el mecanismo de formación de puentes se forman flóculos sin necesidad de llegar al punto isoeléctrico (Blanco M.A., 1994).

Los depósitos obtenidos mediante la desestabilización de la materia disuelta y coloidal con PDADMAC no presentan carácter adherente, como muestra el hecho de que prácticamente no se recojan depósitos en el ensayo de deposición. Estos resultados ilustran el efecto del PDADMAC como polímero para la eliminación de la basura aniónica. Este efecto se debe a su alta hidrofiliidad, lo cual hace que los aglomerados formados sean menos hidrófobos y por tanto menos adherentes.

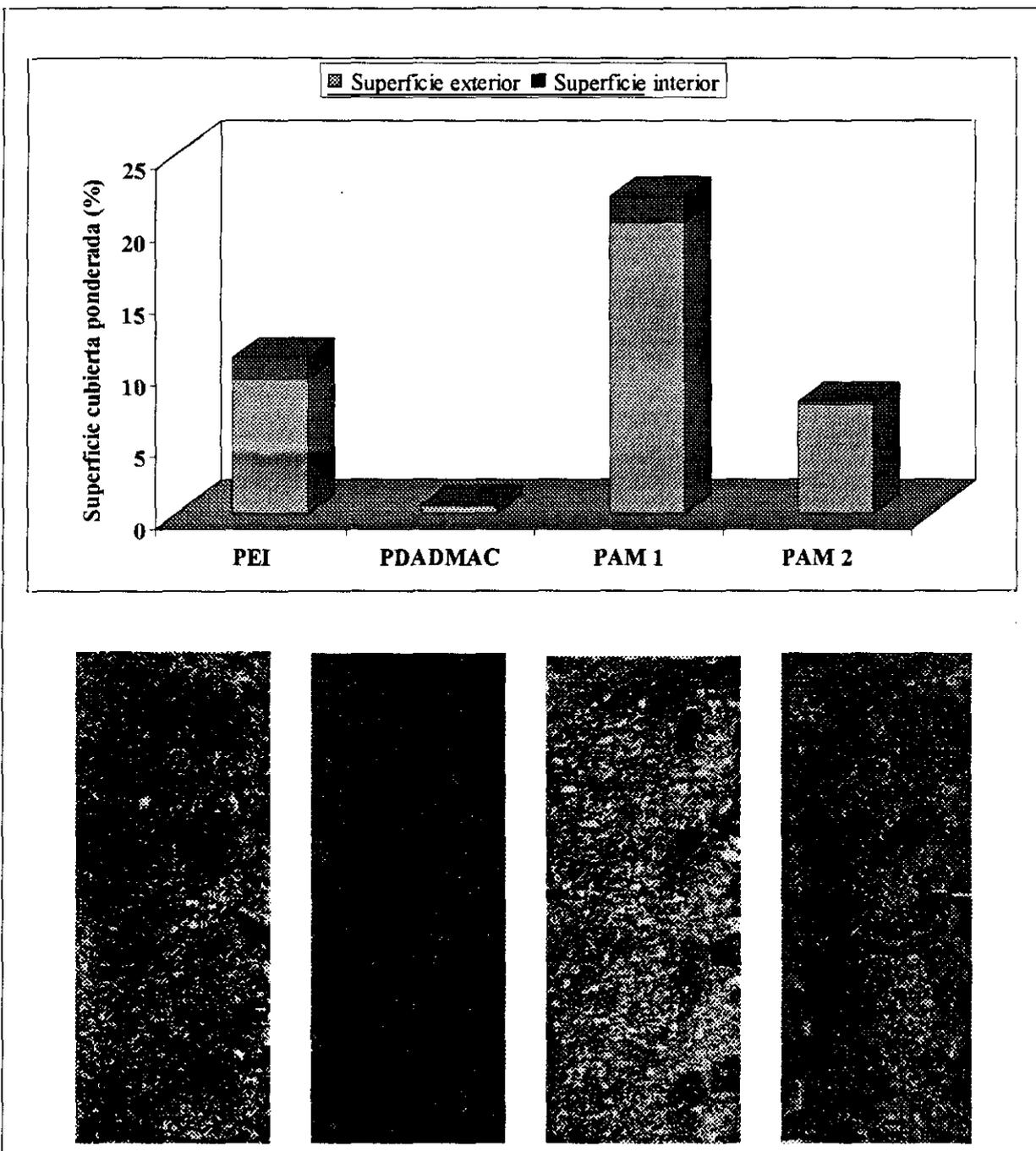


Figura 7.16.- Influencia del aditivo en la formación de depósitos debido a la desestabilización de la MDC procedente del alcohol polivinílico

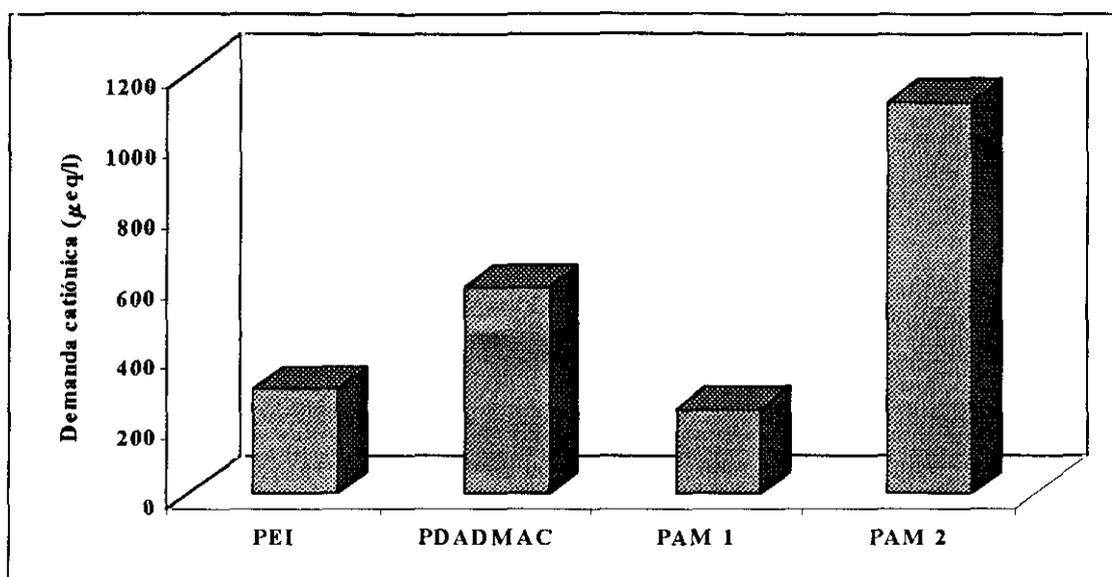


Figura 7.17.-Demanda catiónica de las aguas blancas con cada tipo de polímero (alcohol polivinílico)

En la figura 7.18. se representan los resultados de depositabilidad total, es decir la suma de los depósitos ponderados retenidos en la superficie exterior y los retenidos en la superficie interior, en función de las características de los polímeros de desestabilización (peso molecular y carga catiónica). Según esta figura, el peso molecular del polímero juega un papel importante en la desestabilización de la materia disuelta y coloidal procedente del alcohol polivinílico.

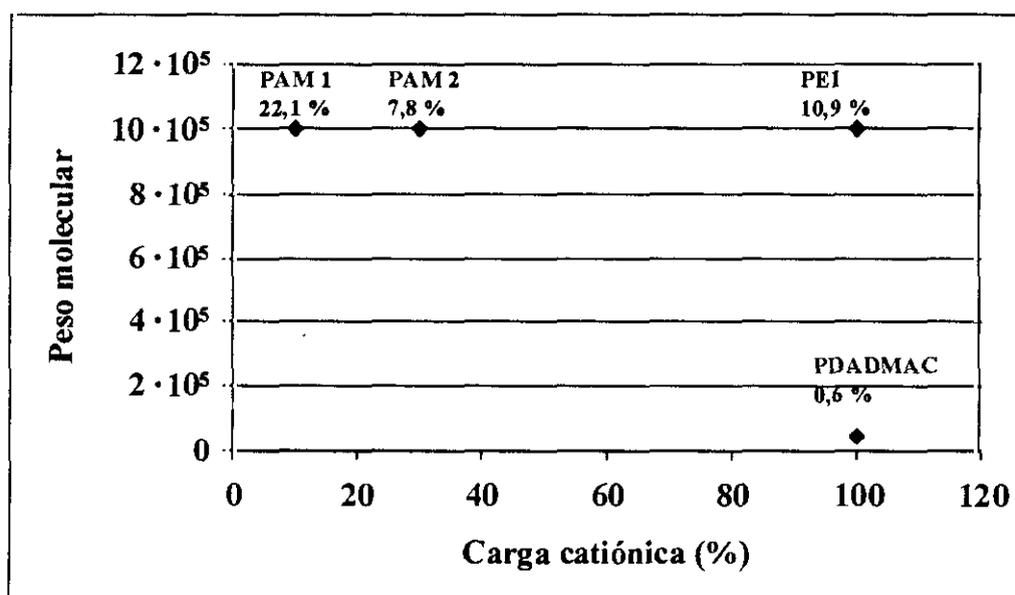


Figura 7.18.- Relación entre las características de los polímeros y la depositabilidad de las aguas blancas que contienen 0,5 % de alcohol polivinílico

7.1.4. INFLUENCIA DE LA DOSIS DEL ADITIVO

Se estudió la influencia de la variación de la dosis de dos tipos de aditivos, utilizados como agentes de control en la formación de depósitos adherentes: uno orgánico (PEI) y otro inorgánico (talco). La materia prima utilizada fue un agua blanca obtenida a partir de una suspensión de pasta que contenía un 0,5% de solución de alcohol polivinílico, como en casos anteriores.

En el caso de la PEI, se varió la dosis de polímero por encima y por debajo del volumen teórico, dosis utilizada en los anteriores experimentos. Esta experimentación se llevó a cabo con este polímero ya que es, de los que produce más depósitos, el más fácil de manejar. La PAM 1, si bien forma más depósitos debido a su baja cationicidad, requiere la adición de más dosis que no son realistas a escala industrial. Las dosis experimentadas fueron: $0 V_t$, $1/3 V_t$, $2/3 V_t$, V_t , $4/3 V_t$, $5/3 V_t$

Como en los casos anteriores, cada ensayo de depositabilidad se realizó por triplicado. El valor medio del análisis de las superficies exterior e interior con las distintas dosis de PEI, así como los resultados ponderados, se resumen en las tablas 7.31. a 7.35.

Tabla 7.31.- Depositabilidad de la fracción 3 a partir de la desintegración de papel base con un 0,5 % de solución de alcohol polivinílico sin desestabilizar ($0V_t$)

	Superficie	Area total (mm ²)	Superficie cubierta (%)	ppm (mm ² /m ²)	Superficie ponderada (%)
Sin aditivos	Exterior	5593	24,5	244963	12,0
	Interior	1493	14,1	144448	1,7

Tabla 7.32.- Depositabilidad de la fracción 3 a partir de la desintegración de papel base con un 0,5 % de solución de alcohol polivinílico utilizando $1/3$ del V_t de PEI

	Superficie	Area total (mm ²)	Superficie cubierta (%)	ppm (mm ² /m ²)	Superficie ponderada (%)
Sin aditivos	Exterior	845	4,3	42898	1,8
	Interior	428	4,0	40531	0,5

Tabla 7.33.- Depositabilidad de la fracción 3 a partir de la desintegración de papel base con un 0,5 % de solución de alcohol polivinílico utilizando $\frac{2}{3}$ del V_t de PEI

	Superficie	Area total (mm ²)	Superficie cubierta (%)	ppm (mm ² /m ²)	Superficie ponderada (%)
Sin aditivos	Exterior	2271	11,5	115009	4,9
	Interior	871	8,2	81957	1,0

Tabla 7.34.- Depositabilidad de la fracción 3 a partir de la desintegración de papel base con un 0,5 % de solución de alcohol polivinílico utilizando $\frac{4}{3}$ del V_t de PEI

	Superficie	Area total (mm ²)	Superficie cubierta (%)	ppm (mm ² /m ²)	Superficie ponderada (%)
Sin aditivos	Exterior	1363	6,9	68874	2,9
	Interior	672	6,4	63691	0,8

Tabla 7.35.- Depositabilidad de la fracción 3 a partir de la desintegración de papel base con un 0,5 % de solución de alcohol polivinílico utilizando $\frac{5}{3}$ del V_t de PEI

	Superficie	Area total (mm ²)	Superficie cubierta (%)	ppm (mm ² /m ²)	Superficie ponderada (%)
Sin aditivos	Exterior	1436	7,3	72575	3,1
	Interior	1464	13,9	138712	1,7

En la figura 7.19. se representan los resultados ponderados de la superficie cubierta con depósitos obtenidos a partir de las distintas dosis de PEI. El valor del experimento realizado con el V_t es el mostrado en la tabla 7.11., sin aditivos. Como puede observarse en esta figura, inicialmente la PEI actúa como dispersante, disminuyendo los depósitos en las primeras adiciones. Conforme va aumentando la dosis de PEI aumentan los depósitos formados y quedan retenidos en las superficies colectoras debido a su carácter adherente, hasta llegar a un valor máximo que coincide con el volumen teórico de neutralización, debido a la total desestabilización de la materia disuelta y coloidal. A partir de este punto, los depósitos disminuyen, debido a que el exceso de polímero produce la reestabilización de la

materia disuelta y coloidal, la cual, si bien sigue presente en la muestra, no presenta tendencia a la aglomeración ni tiene carácter adherente.

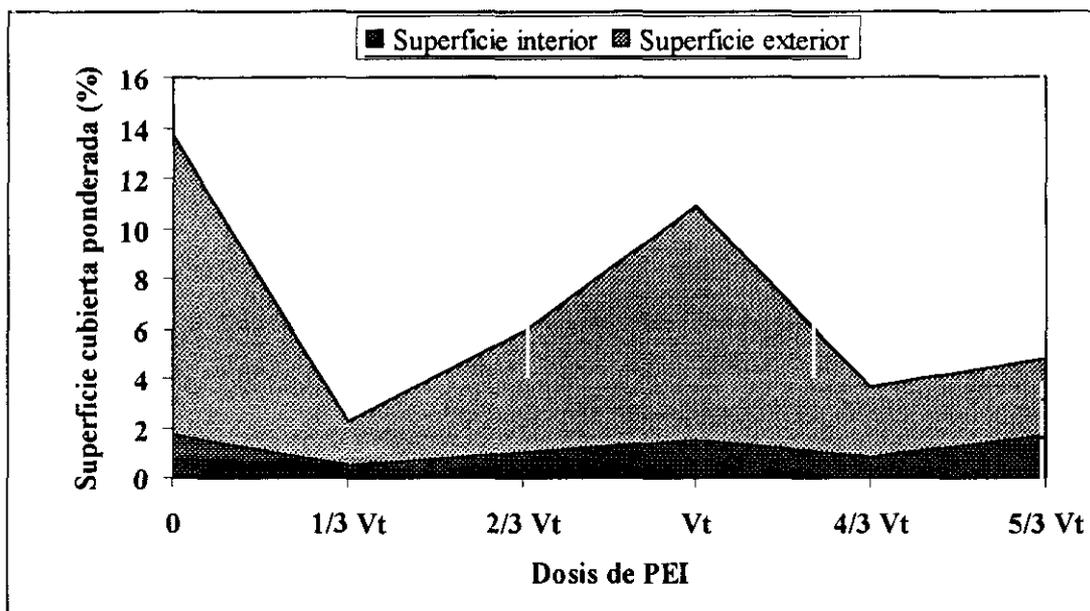


Figura 7.19.- Influencia de la dosis de PEI en la formación de depósitos debido a la desestabilización de la MDC procedente del alcohol polivinílico

En el caso del talco, la experimentación se llevó a cabo añadiendo distintas concentraciones comprendidas entre 0 y 0,4 g/l, de acuerdo con las dosis utilizadas en la bibliografía (Allen L.H. *et al.*, 1992; Allen L.H. *et al.*, 1993).

Como en los casos anteriores, cada ensayo de depositabilidad se realizó por triplicado. El valor medio de los resultados del análisis de las superficies exterior e interior, así como los resultados ponderados, obtenidos con las distintas dosis de talco se resumen en las tablas 7.36. a 7.39.

Tabla 7.36.- Depositabilidad de la fracción 3 a partir de la desintegración de papel base con un 0,5 % de solución de alcohol polivinílico utilizando 0,1 g/l de talco

	Superficie	Area total (mm ²)	Superficie cubierta (%)	ppm (mm ² /m ²)	Superficie ponderada (%)
Sin aditivos	Exterior	2482	12,7	126866	5,3
	Interior	476	4,5	45073	0,5

Tabla 7.37.- Depositabilidad de la fracción 3 a partir de la desintegración de papel base con un 0,5 % de solución de alcohol polivinílico utilizando 0,2 g/l de talco

	Superficie	Area total (mm ²)	Superficie cubierta (%)	ppm (mm ² /m ²)	Superficie ponderada (%)
Sin aditivos	Exterior	3014	15,3	153237	6,5
	Interior	1565	14,8	148285	1,8

Tabla 7.38.- Depositabilidad de la fracción 3 a partir de la desintegración de papel base con un 0,5 % de solución de alcohol polivinílico utilizando 0,3 g/l de talco

	Superficie	Area total (mm ²)	Superficie cubierta (%)	ppm (mm ² /m ²)	Superficie ponderada (%)
Sin aditivos	Exterior	3976	20,4	204152	8,5
	Interior	1195	11,3	113192	1,4

Tabla 7.39.- Depositabilidad de la fracción 3 a partir de la desintegración de papel base con un 0,5 % de solución de alcohol polivinílico utilizando 0,4 g/l de talco

	Superficie	Area total (mm ²)	Superficie cubierta (%)	ppm (mm ² /m ²)	Superficie ponderada (%)
Sin aditivos	Exterior	3166	16,0	160471	6,8
	Interior	933	8,8	88378	1,1

En la figura 7.20. se representan los resultados ponderados de la superficie cubierta de depósitos, a partir de las distintas dosis de talco en el medio. Los resultados del valor 0 son los correspondientes a la tabla 7.34.

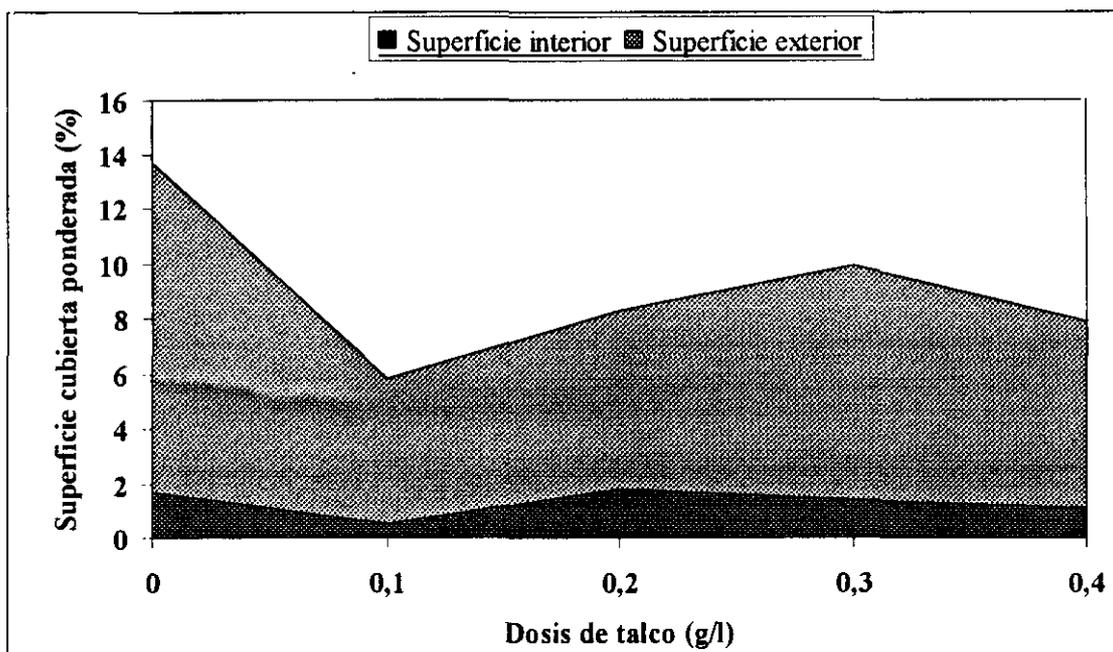


Figura 7.20.- Influencia de la concentración de talco en la formación de depósitos debido a la desestabilización de la MDC procedente del alcohol polivinílico

En esta figura se observa que, tal como se esperaba, conforme aumenta la concentración de talco disminuye el carácter adherente de los depósitos hasta llegar a un mínimo. A partir del mínimo aumentan los depósitos, pudiéndose justificar debido a la acumulación del exceso de talco sobre los depósitos formados. Cabe destacar que las concentraciones añadidas son bastante grandes, respecto a las que se utilizan a escala industrial. De ahí que el efecto de control de la materia disuelta y coloidal se produzca a una concentración de 0,1 g/l, que equivale a un 9% de talco sobre pasta seca. Por tanto, a concentraciones de talco por encima de este valor se obtienen depósitos inorgánicos debido a su acumulación.

7.1.5. INFLUENCIA DE LAS CARACTERÍSTICAS DEL MEDIO

Como se vio en el apartado 2 de esta memoria, el agua con la que se obtiene la suspensión papelera tiene diferente composición dependiendo de cual sea su origen. Por otra parte, un cambio brusco en el sistema de aguas blancas (de pH, de temperatura, de las características fisicoquímicas, etc.) puede producir la desestabilización de la materia disuelta y coloidal provocando la formación de "stickies" secundarios.

Por tanto, para estudiar la influencia que tienen las características fisico-químicas de las aguas blancas obtenidas a partir de una suspensión papelera sobre la tendencia a la formación de depósitos, se estudiaron las siguientes variables: el pH, la conductividad y la dureza.

7.1.5.1. Influencia del pH

En la actualidad, los sistemas de producción operan en condiciones de pH neutro o alcalino. No obstante, se puede producir un cambio brusco de pH en el sistema debido a la incorporación de agua con distinto pH procedente de la alimentación, de las duchas, etc., provocando la formación de "stickies" secundarios. Para estudiar este fenómeno, se realizaron experimentos con el rotor de deposición a valores de pH ácido, neutro y alcalino. La experimentación se realizó con la fracción 3, obtenida a partir de una suspensión de pasta contaminada con un 0,5% de una solución de alcohol polivinílico. Una vez ajustado el pH del agua blanca, se determinó su demanda catiónica utilizando PEI para, a continuación, desestabilizar la materia disuelta y coloidal.

Las condiciones de desintegración de las materias primas fueron las mismas que en el apartado 7.1.2. Para ajustar a pH ácido se utilizó una disolución de HCl 0,1 N y para ajustar a pH alcalino una disolución de NaOH 0,1 N.

Como en los casos anteriores, cada ensayo de depositabilidad se realizó por triplicado. El valor medio de los resultados obtenidos del análisis de las superficies exterior e interior, así como los resultados ponderados calculados con las ecuaciones (3), (4) y (5), se resumen en las tablas 7.40. a 7.42.

Tabla 7.40.- Depositabilidad de la fracción 3 a partir de la desintegración de papel base con un 0,5 % de solución de alcohol polivinílico a pH 5

	Superficie	Area total (mm ²)	Superficie cubierta (%)	ppm (mm ² /m ²)	Superficie ponderada (%)
Sin aditivos	Exterior	1268	6,4	64446	2,7
	Interior	197	1,9	18671	0,2

Tabla 7.41.- Depositabilidad de la fracción 3 a partir de la desintegración de papel base con un 0,5 % de solución de alcohol polivinílico a pH 7

	Superficie	Area total (mm ²)	Superficie cubierta (%)	ppm (mm ² /m ²)	Superficie ponderada (%)
Sin aditivos	Exterior	406	2,1	20637	0,9
	Interior	174	1,7	16513	0,2

Tabla 7.42.- Depositabilidad de la fracción 3 a partir de la desintegración de papel base con un 0,5 % de solución de alcohol polivinílico a pH 12

	Superficie	Area total (mm ²)	Superficie cubierta (%)	ppm (mm ² /m ²)	Superficie ponderada (%)
Sin aditivos	Exterior	788	4,0	40360	1,7
	Interior	304	2,9	28846	0,3

En la figura 7.21. se representan los resultados ponderados de la superficie cubierta de depósitos a distintos valores de pH. En esta figura se observa que el pH influye poco en la formación de depósitos producidos por desestabilización de la materia disuelta y coloidal procedente del alcohol polivinílico. Lo que sí parece importante es el control del pH en la etapa de desintegración, puesto que al pH de desintegración, 10,3, se obtiene mayor cantidad de depósitos (tabla 7.11). Por este motivo, los adhesivos diseñados para ser disueltos totalmente en la desintegración en condiciones alcalinas producen mayor cantidad de la materia disuelta y coloidal y, por tanto, tienen mayor tendencia a la formación de depósitos en esas condiciones.

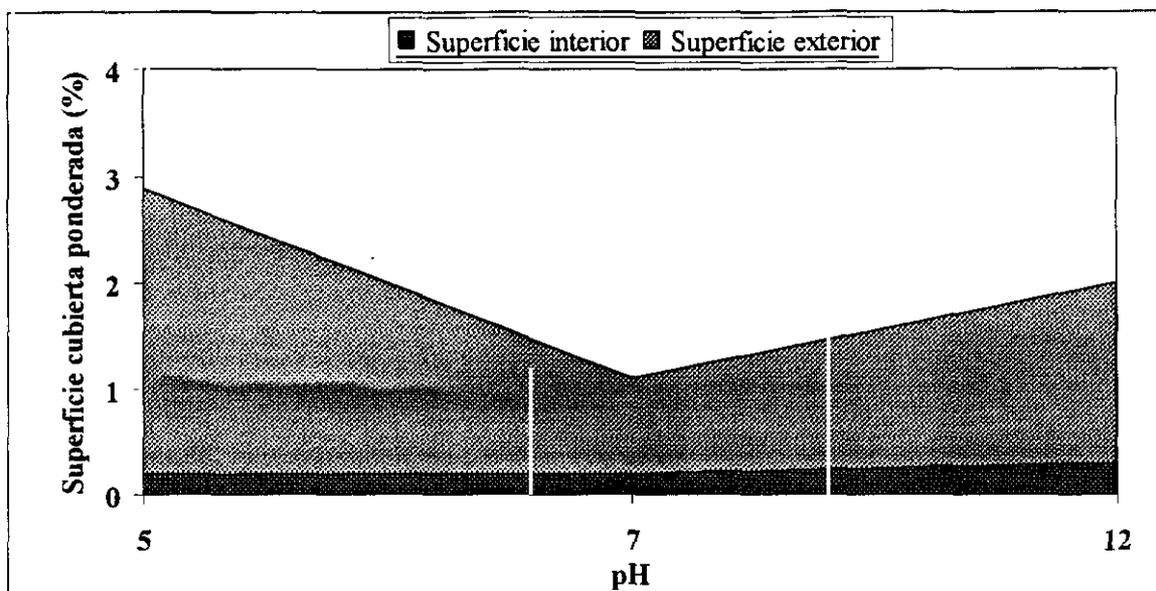


Figura 7.21.- Influencia del pH en la formación de depósitos debido a la desestabilización de la MDC procedente del alcohol polivinílico

Así mismo, representando los valores de demanda catiónica de las aguas blancas frente al pH (figura 7.22.) se observa que la adición de NaOH a las aguas blancas produce un aumento de la demanda catiónica, debido a que, a esos valores de pH, los grupos carboxílicos de la materia disuelta y coloidal se encuentran disociados y, por tanto, en forma aniónica.

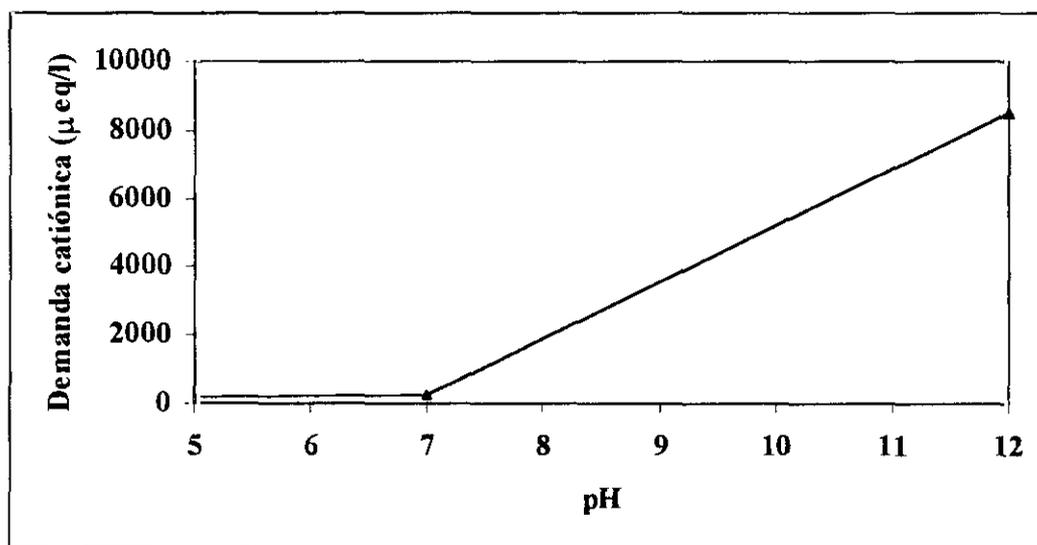


Figura 7.22.- Relación entre el pH y la demanda catiónica de las aguas blancas contaminadas con un 0,5% de alcohol polivinílico

7.1.5.2. Influencia de la conductividad

Para estudiar la influencia de la conductividad en la formación de depósitos, se realizaron experimentos añadiendo distintas concentraciones de NaCl a la fracción 3. Las concentraciones añadidas fueron: 0,5 g/l, 1 g/l y 2 g/l, que producen valores de conductividad de hasta 4000 $\mu\text{S}/\text{cm}$, valores habituales en la fabricación de papel.

Una vez obtenida la fracción 3 y añadido el NaCl, se determinó su demanda catiónica con PEI para desestabilizar la materia disuelta y coloidal en el ensayo del rotor de deposición. Los resultados medios de depositabilidad para cada valor de conductividad se resumen en las tablas 7.43. a 7.45.

Tabla 7.43.- Depositabilidad de la fracción 3 a partir de la desintegración de papel base con un 0,5 % de solución de alcohol polivinílico con 0,5 g/l de NaCl (1240 $\mu\text{S}/\text{cm}$)

	Superficie	Area total (mm ²)	Superficie cubierta (%)	ppm (mm ² /m ²)	Superficie ponderada (%)
Sin aditivos	Exterior	604	3,1	30526	1,3
	Interior	227	2,2	21523	0,3

Tabla 7.44.- Depositabilidad de la fracción 3 a partir de la desintegración de papel base con un 0,5 % de solución de alcohol polivinílico con 1 g/l de NaCl (2400 $\mu\text{S}/\text{cm}$)

	Superficie	Area total (mm ²)	Superficie cubierta (%)	ppm (mm ² /m ²)	Superficie ponderada (%)
Sin aditivos	Exterior	942	4,8	47768	2,0
	Interior	284	2,7	26901	0,3

Tabla 7.45.- Depositabilidad de la fracción 3 a partir de la desintegración de papel base con un 0,5 % de solución de alcohol polivinílico con 2 g/l de NaCl (3920 $\mu\text{S}/\text{cm}$)

	Superficie	Area total (mm ²)	Superficie cubierta (%)	ppm (mm ² /m ²)	Superficie ponderada (%)
Sin aditivos	Exterior	630	3,2	31842	1,4
	Interior	265	2,5	25161	0,3

En la figura 7.23. se representan los resultados ponderados de las superficies cubiertas con depósitos, obtenidos a distintos valores de conductividad. Los resultados del valor 0 son los correspondientes a la tabla 7.11., sin aditivos de destintado.

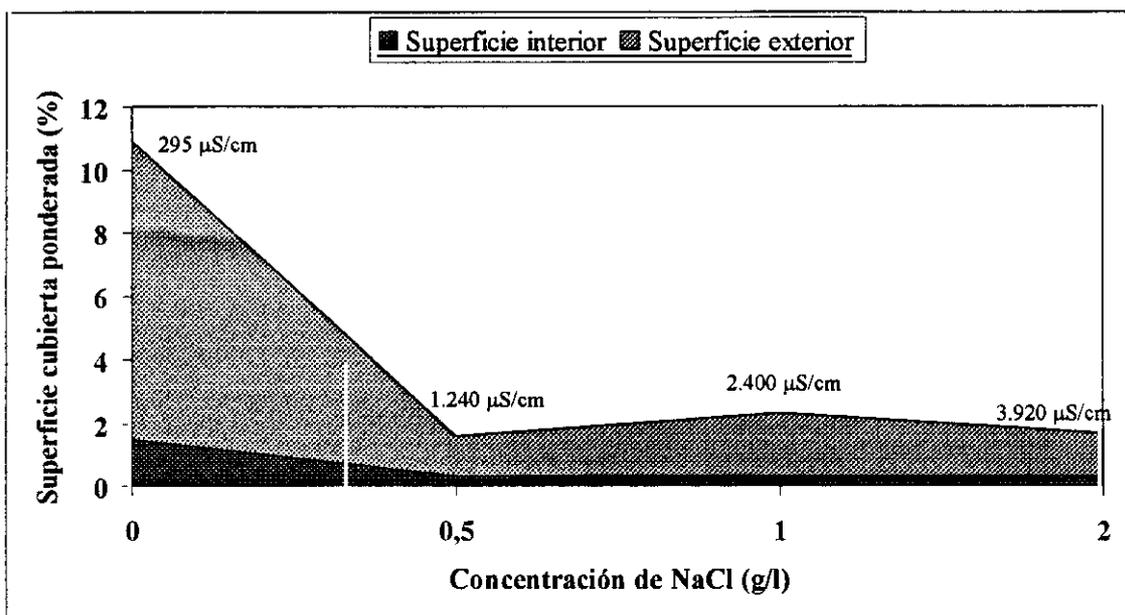


Figura 7.23.- Influencia de la conductividad en la formación de depósitos debido a la desestabilización de la MDC procedente del alcohol polivinílico

En esta figura se observa que un aumento en la concentración de iones inorgánicos produce una disminución en la formación de depósitos. Un aumento en la salinidad del medio modifica las características de adherencia de los flóculos formados y los depósitos formados pierden su carácter adherente cuando aumenta la concentración de sal en el medio. Además, si se representa gráficamente la demanda catiónica de las aguas blancas frente a la concentración de sal en el medio, (figura 7.24.) se observa que la demanda catiónica no se ve afectada por la adición de NaCl; es decir, no se produce la neutralización de la materia disuelta y coloidal debido a los iones Na^+ . La demanda catiónica permanece constante en todos los casos ya que, durante la titulación de las aguas blancas, para la determinación de su demanda catiónica, la PEI desplaza a los iones Na^+ presentes en el medio. Por tanto, se valora en todos los experimentos la misma carga aniónica procedente de la incorporación de un 0,5% de alcohol polivinílico en la materia prima.

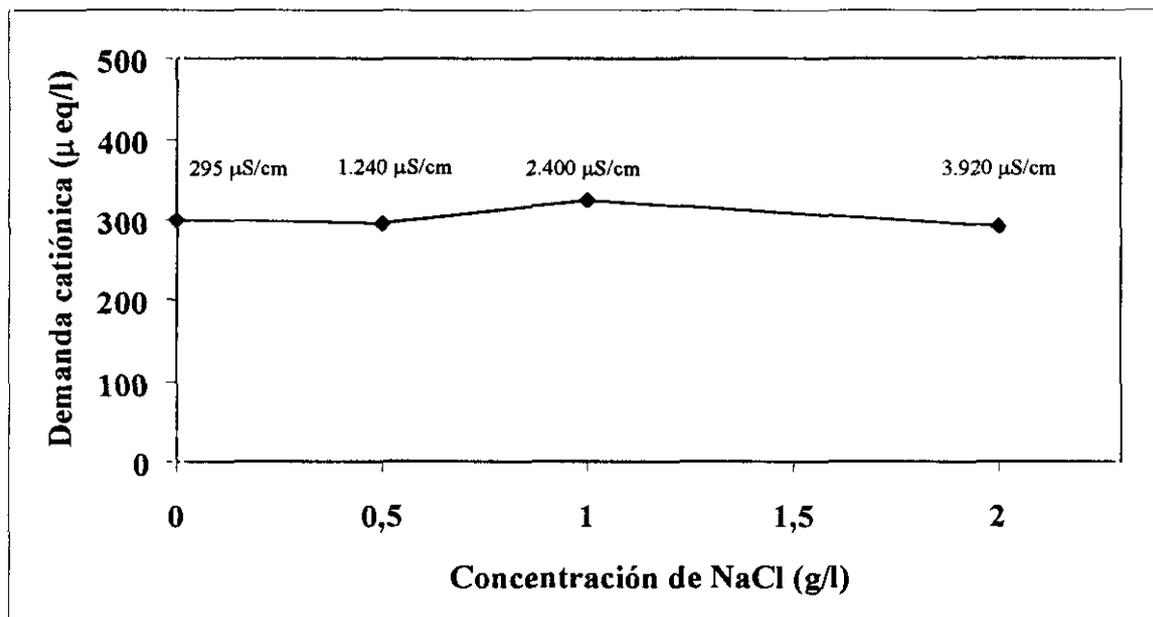


Figura 7.24.- Relación entre la conductividad y la demanda catiónica de un agua blanca contaminada con un 0,5 % de alcohol polivinílico

7.1.5.3. Influencia de la dureza

Para estudiar la influencia de la dureza del agua en la formación de depósitos, se realizaron experimentos añadiendo distintas concentraciones de Ca^{2+} a la fracción 3. Los iones calcio se añadieron en forma de una disolución de CaCl_2 1M, de forma que las concentraciones de Ca^{2+} en el medio fueran: 30 ppm, 60 ppm y 90 ppm, valores habituales en la fabricación de papel.

Como en los casos anteriores, una vez obtenida la fracción 3 y añadido el CaCl_2 , se determinó su demanda catiónica con PEI para desestabilizar la materia disuelta y coloidal en el ensayo del rotor de deposición. Los resultados medios de depositabilidad para cada valor de concentración de Ca^{2+} en el medio, se resumen en las tablas 7.46. a 7.48.

Tabla 7.46.- Depositabilidad de la fracción 3 a partir de la desintegración de papel base con un 0,5 % de solución de alcohol polivinílico con 30 ppm de CaCl₂

	Superficie	Area total (mm ²)	Superficie cubierta (%)	ppm (mm ² /m ²)	Superficie ponderada (%)
Sin aditivos	Exterior	2403	12,1	121463	5,2
	Interior	1043	9,9	98779	1,2

Tabla 7.47.- Depositabilidad de la fracción 3 a partir de la desintegración de papel base con un 0,5 % de solución de alcohol polivinílico con 60 ppm de CaCl₂

	Superficie	Area total (mm ²)	Superficie cubierta (%)	ppm (mm ² /m ²)	Superficie ponderada (%)
Sin aditivos	Exterior	1235	6,2	62441	2,7
	Interior	529	5,1	50777	0,6

Tabla 7.48.- Depositabilidad de la fracción 3 a partir de la desintegración de papel base con un 0,5 % de solución de alcohol polivinílico con 90 ppm de CaCl₂

	Superficie	Area total (mm ²)	Superficie cubierta (%)	ppm (mm ² /m ²)	Superficie ponderada (%)
Sin aditivos	Exterior	1088	5,5	54990	2,3
	Interior	444	4,2	42053	0,5

En la figura 7.25. se representan los resultados ponderados de la superficie cubierta de depósitos obtenidos con distintas concentraciones de Ca²⁺ en el medio. Se observa que al aumentar la concentración de Ca²⁺ en el medio, la cantidad de depósitos formados es menor, resultados que coinciden con los encontrados en la bibliografía (Cathie K. *et al.*, 1992). Los depósitos formados se hacen menos adherentes cuando la concentración de calcio aumenta, como ocurre con la salinidad. Además, como se observa en la figura 7.26., la demanda catiónica permanece prácticamente constante aunque aumente la concentración de calcio en el medio, lo que indica que no se produce la neutralización de la materia disuelta y coloidal por parte de los iones Ca²⁺. Como en el caso de los iones Na⁺, los iones de calcio son desplazados

por la PEI durante la titulación coloidal llevada a cabo para determinar la demanda catiónica de las aguas blancas, y, por tanto, ésta permanece constante en todos los casos.

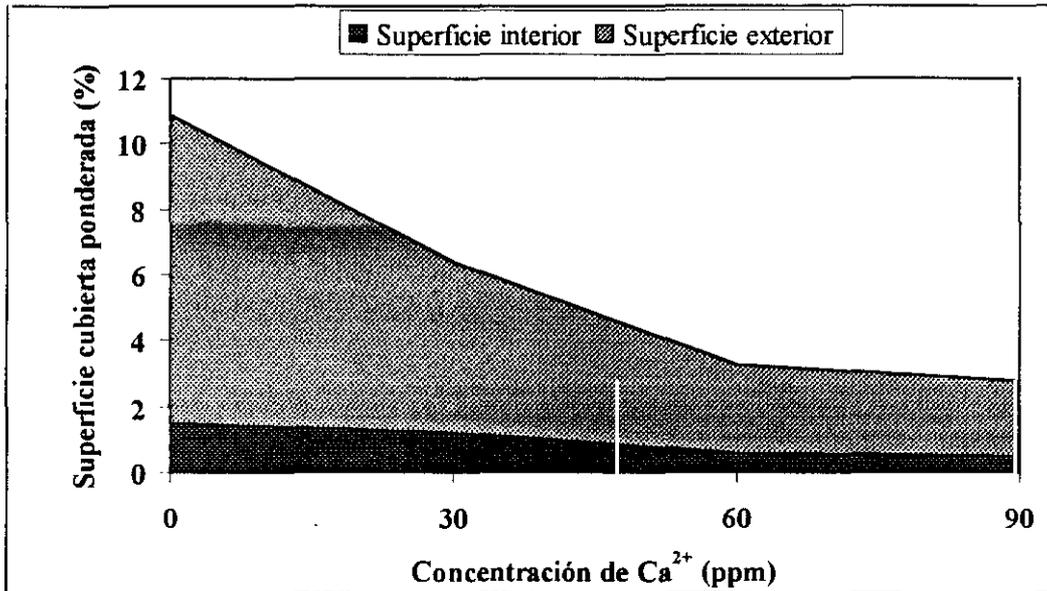


Figura 7.25.- Influencia de la dureza del medio en la formación de depósitos debido a la desestabilización de la MDC procedente del alcohol polivinílico

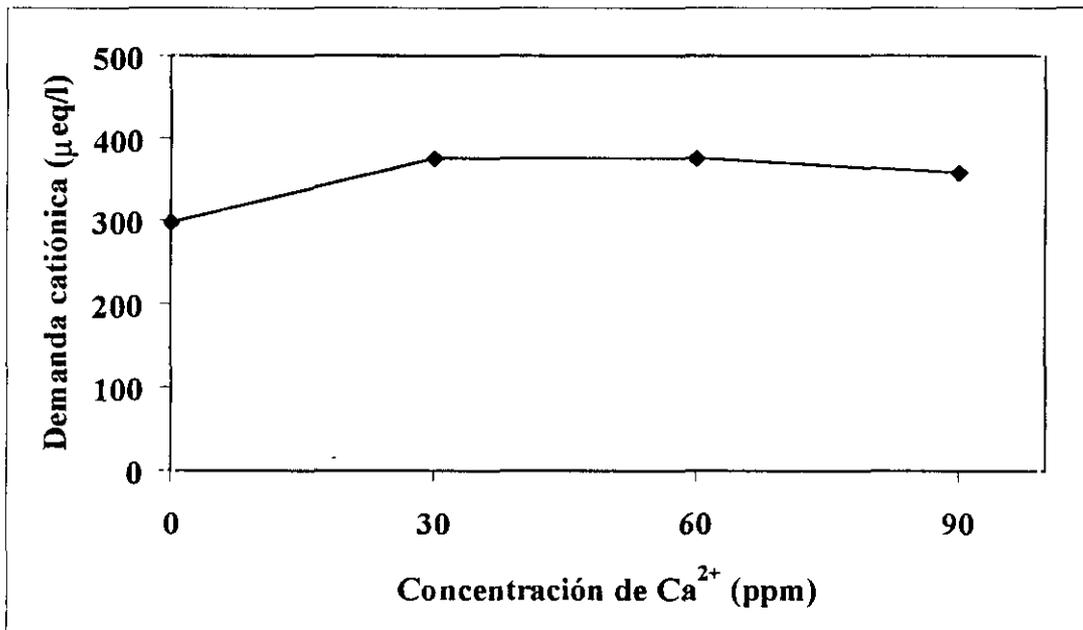


Figura 7.26.- Relación entre la dureza y la demanda catiónica de un agua blanca contaminada con un 0,5% de alcohol polivinílico

7.2. MATERIA DISUELTA Y COLOIDAL PROCEDENTE DE COMPUESTOS DE ESTUCADO

Otra fuente de contaminantes que se incorpora al proceso de fabricación con las materias primas es el papel estucado. La dimensión de este problema es amplia, puesto que este tipo de papel se encuentra formando parte del papel recuperado en fábricas de papel reciclado, o bien se introduce en el proceso con los recortes existentes en las fábricas que producen papeles estucados. Por este motivo, no es sólo un problema de la industria del papel reciclado, sino que afecta también a plantas que a partir de fibra virgen producen papeles estucados.

El papel estucado lleva en su composición compuestos de látex y resinas, entre otros, que pasan a las aguas blancas en forma de materia disuelta y coloidal y son responsables de la formación de los depósitos adherentes, en este caso conocidos como “white pitch” debido a su color. En este apartado se estudia la influencia de distintas variables en la formación de depósitos de “white pitch” por desestabilización de la materia disuelta y coloidal producida cuando se utiliza como materia prima papel estucado de composición conocida. Las variables objeto de estudio son:

- la composición de la salsa de estuco.
- la proporción de papel estucado presente en la materia prima.
- el tipo de aditivo utilizado en el proceso papelero.
- la dosis de aditivo empleada.
- las características físico-químicas del agua: pH, conductividad y dureza.

7.2.1. INFLUENCIA DEL TIPO DE ESTUCADO

Para realizar esta serie de experimentos se utilizaron papeles estucados con distintas formulaciones de la salsa de estuco. Los papeles utilizados proceden de la fábrica británica UK Paper y son un papel estucado satinado, un papel estucado brillo y un papel estucado mate. La composición de las salsas de estuco de cada uno de ellos se resume en la tabla 7.49. Para comparar los resultados, también se realizaron experimentos con el papel base utilizado en la fabricación de estos papeles.

Tabla 7.49.- Formulaciones de los papeles estucados (%)

Papel estucado	Satinado	Brillo	Mate
Carbonato cálcico	71	55	71
Caolín americano	-	12	9
Caolín inglés	17,8	18	11
Látex de estireno acrílico	-	3,6	-
Látex de estireno butadieno acrilonitrilo	8,9	8,9	8,9
Carboximetilcelulosa sódica	0,4	0,4	0,4
Agente de blanqueo óptico	0,9	0,9	0,9
Pigmento violeta	Trazas	Trazas	Trazas
Hidróxido de sodio	Trazas	Trazas	Trazas
Resina de ureaformaldheído	Trazas	Trazas	Trazas

Las diferencias principales entre cada uno de ellos radican en el contenido de carbonato cálcico, de caolín y de látex. El papel estucado satinado, por ejemplo, carece de caolín americano, mientras que el papel estucado brillante es el que más látex contiene. Las condiciones de desintegración en esta serie de experimentos se resumen en la tabla 7.50.

En este caso los experimentos se llevaron a cabo sin la utilización de aditivos de destintado, puesto que en el apartado anterior se puso de manifiesto que enmascaran las propiedades de la materia disuelta y coloidal contenida en las aguas blancas. Únicamente se desintegró con un 1% de NaOH para operar en condiciones alcalinas, análogas a las que se trabaja en planta.

Los resultados de la caracterización de las distintas fracciones obtenidas a partir de los diferentes papeles estucados se resumen en las tablas 7.51. a 7.54.

Tabla 7.50.- Condiciones de desintegración de las materias primas (estudio del tipo de estucado)

Consistencia (%)	3,5
Materia prima	Papel estucado
Aditivos	NaOH: 1%
Temperatura (°C)	50
Tiempo (min)	20
Velocidad (rpm)	3000

Tabla 7.51. - Caracterización de las aguas obtenidas a partir de la desintegración del papel base para estucados

	Fracción	λ (mS/cm)	pH	DC (μ eq/l)	ST (g/l)	DQO (ppm O ₂)	Cenizas (%)	Turbidez (NTU)
Sin aditivos	1	1,45	11,8	5529	6,2	-	82,2	4183
	2	1,35	11,7	4501	1,6	896	-	89
	3	0,28	10,5	270	-	-	-	458

Tabla 7.52. - Caracterización de las aguas obtenidas a partir de la desintegración del papel estucado satinado

	Fracción	λ (mS/cm)	pH	DC (μ eq/l)	ST (g/l)	DQO (ppm O ₂)	Cenizas (%)	Turbidez (NTU)
Sin aditivos	1	1,66	11,8	6687	10,1	-	46,4	8130
	2	1,66	11,7	5999	1,5	448	-	122
	3	0,29	10,5	340	-	-	-	1174

Tabla 7.53. - Caracterización de las aguas obtenidas a partir de la desintegración del papel estucado brillo

	Fracción	λ (mS/cm)	pH	DC (μ eq/l)	ST (g/l)	DQO (ppm O ₂)	Cenizas (%)	Turbidez (NTU)
Sin aditivos	1	1,59	11,9	6679	8,6	-	45,1	4130
	2	1,56	11,8	5898	1,9	1344	-	168
	3	0,28	10,6	366	-	-	-	1563

Tabla 7.54. - Caracterización de las aguas obtenidas a partir de la desintegración del papel estucado mate

	Fracción	λ (mS/cm)	pH	DC (μ eq/l)	ST (g/l)	DQO (ppm O ₂)	Cenizas (%)	Turbidez (NTU)
Sin aditivos	1	1,67	11,8	6837	7,1	-	63,4	7067
	2	1,50	11,7	5482	1,0	224	-	92
	3	0,28	10,5	358	-	-	-	1305

El análisis de las fracciones 1 y 2 permite establecer la contribución de ambas fracciones sobre los parámetros medidos. Como en el caso de los adhesivos, las fracciones 1 y 3 presentan problemas a la hora de medir los parámetros, debido a la heterogeneidad de las suspensiones, pudiendo obtenerse valores distintos debido a los fenómenos de sedimentación. Esta es la causa de que los valores de las cenizas y de los sólidos totales de las aguas blancas obtenidas a partir de la desintegración de los papeles estucados sean, en la mayoría de los casos, menores que los del papel base. Por otra parte, puede ocurrir que los estucados se desprendan como escamas en la etapa de desintegración, y no como partículas, debido a que cuanto mayor es la cantidad de caolín presente en la formulación mayor es la compactación de la capa de estucado y es más difícil su paso al rango coloidal. Al ser el tamaño de las escamas mayor que el de las partículas, quedan retenidas en la etapa de filtración y no pasan a las aguas blancas. Por tanto, habría que modificar la desintegración para modificar los tamaños de las partículas. Sin embargo, comparando las cenizas de las tres formulaciones su evolución concuerda con la composición de las distintas muestras. El papel estucado mate es el que

presenta más cenizas, y un 92 % de la composición de su formulación de estucado es de inorgánicos.

Como en los casos anteriormente estudiados se observa que el pH permanece constante, en torno a 11,8, de acuerdo con el pH obtenido al desintegrar el papel en condiciones alcalinas.

La contribución de los distintos tipos de estucados, respecto del papel base, a la conductividad, demanda catiónica y turbidez de las aguas blancas se muestra en las figuras 7.27. a 7.29.

En estas figuras se observa que los valores de la conductividad y de la demanda catiónica aumentan, respecto de los valores del papel base, cuando las aguas blancas contienen materia disuelta y coloidal procedente de los estucados. Sin embargo, no se aprecian variaciones importantes entre la fracción 1 y la fracción 2 en los valores de la conductividad. En el caso de la demanda catiónica no se observan diferencias entre las distintas formulaciones, siendo ligeramente superior la demanda catiónica del papel estucado satinado, que aumenta la demanda catiónica de las aguas blancas en un 33% aproximadamente. En cuanto a la turbidez, se observan diferencias entre las formulaciones, destacando el papel estucado brillo por su aportación prácticamente nula a la turbidez de las aguas blancas.

Como se ha dicho anteriormente, si bien la formulación del papel estucado satinado presenta unos valores elevados de la demanda catiónica, los sólidos totales y la turbidez de las aguas blancas (fracción 1), el contenido en sólidos totales y la turbidez de la fracción de materia disuelta y coloidal (fracción 2) es baja, por lo que parte de los contaminantes no están en estado disuelto ni coloidal y, por tanto, quedan retenidos con los finos y las cargas. La parte del estucado que pasa a la fracción 2 contribuye al incremento de la demanda catiónica de dichas muestras. Para todas las formulaciones la demanda catiónica es mayor que la del papel base.

La evolución de la DQO de la fracción 2 muestra una correlación con la cantidad de materia orgánica presente en las distintas formulaciones de estucado pero no con la tendencia a la deposición de la materia disuelta y coloidal, como se comprobará posteriormente, por lo que tampoco serviría como parámetro de control en planta.

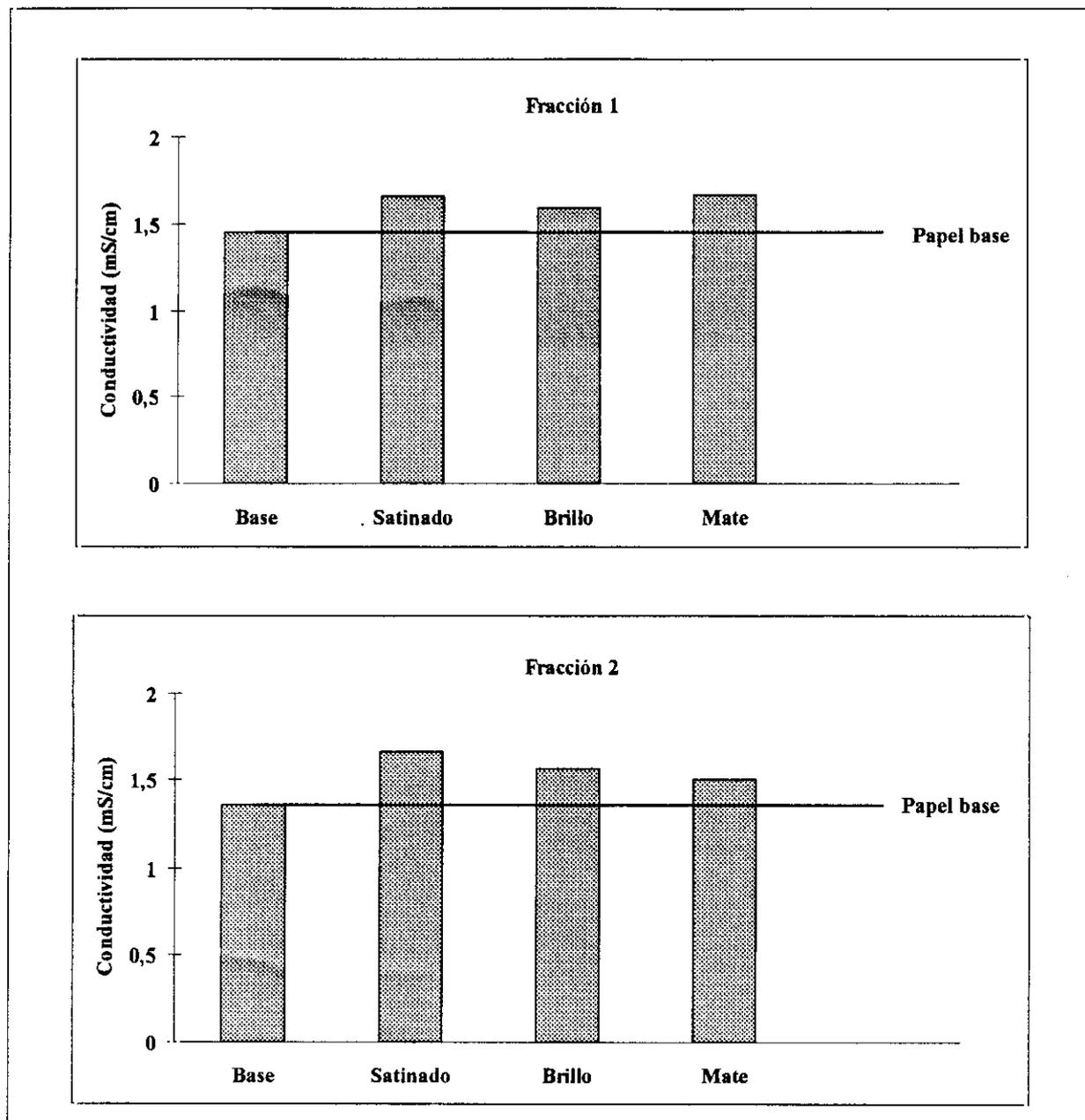


Figura 7.27.- Contribución de los estucados a la conductividad de las aguas blancas

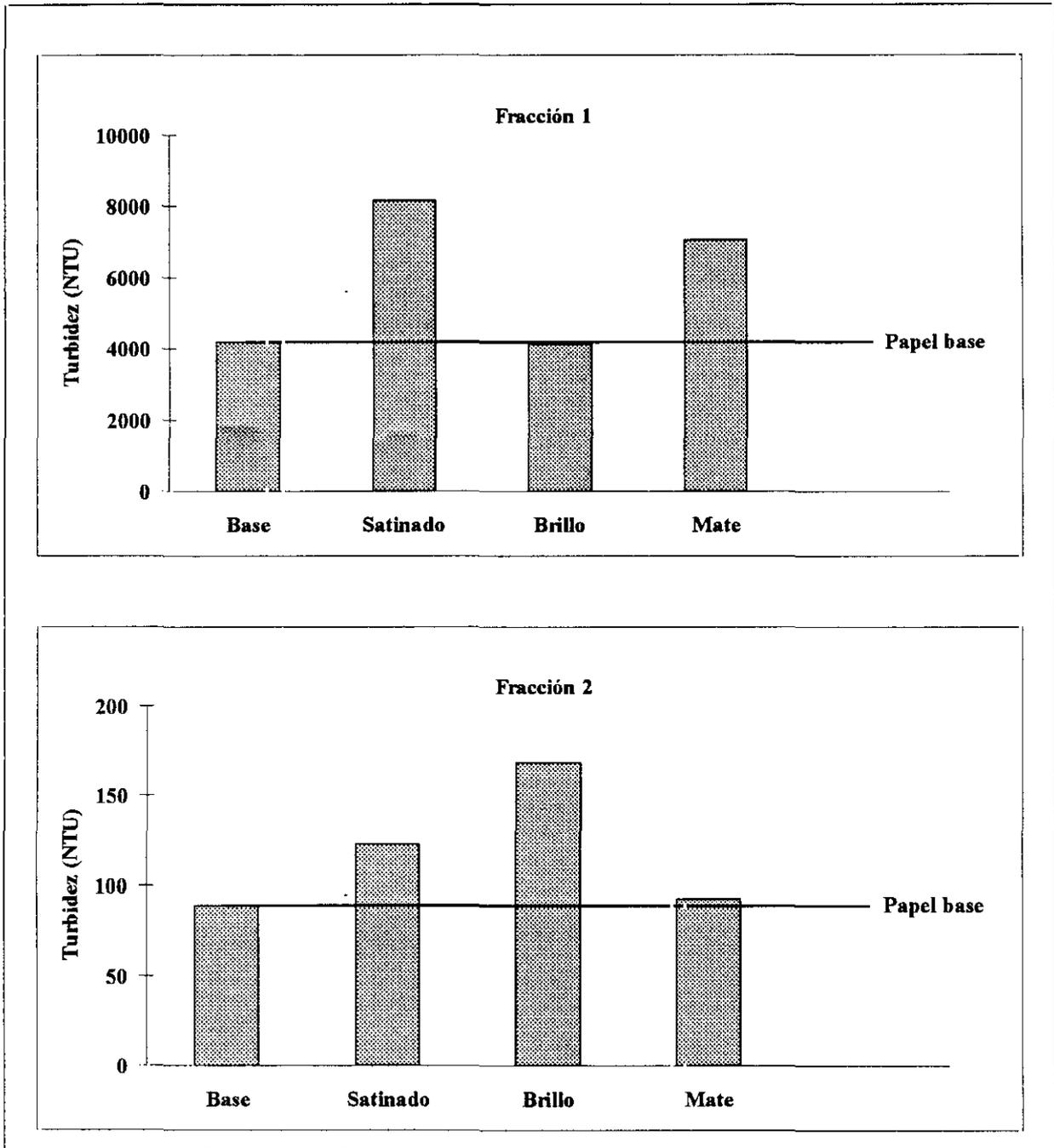


Figura 7.28.- Contribución de los estucados a la turbidez de las aguas blancas

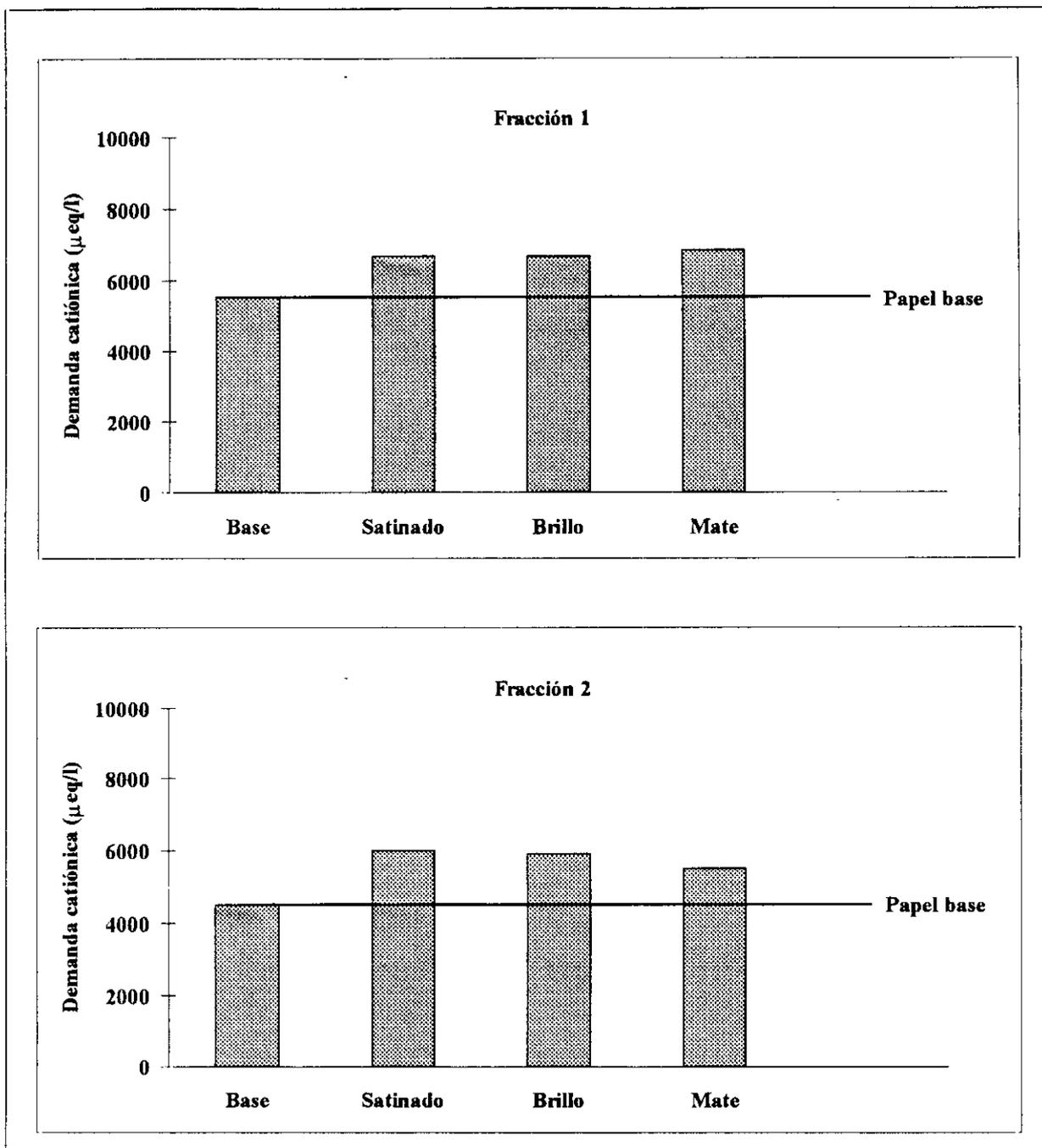


Figura 7.29.- Contribución de los estucados a la demanda catiónica de las aguas blancas

En la **fracción 3**, como ocurre con los adhesivos, la variación de la conductividad no es importante debido a la dilución de la muestra. Sin embargo, se observan variaciones en la turbidez y en la demanda catiónica de las aguas blancas respecto del papel base.

Las condiciones de los ensayos de depositabilidad de la fracción 3 de los distintos papeles estucados, realizados con el rotor de deposición se muestran en la tabla 7.55.

Tabla 7.55.- Condiciones del ensayo llevado a cabo con el rotor de deposición para los distintos papeles estucados

Velocidad (rpm)	250
Tiempo (min)	60
Temperatura (°C)	50
Polímero de desestabilización	PEI
Dosis de polímero	V _t
Volumen de muestra (ml)	1800

Cada ensayo de depositabilidad se realizó por triplicado. El valor medio del análisis de las superficies exterior e interior, así como los resultados ponderados de deposición calculados mediante las expresiones (3) y (4), se resumen en las tablas 7.56. 7.59.

Tabla 7.56.- Depositabilidad de la fracción 3 a partir de la desintegración de papel base

	Superficie	Area total (mm²)	Superficie cubierta (%)	ppm (mm²/m²)	Superficie ponderada (%)
Sin aditivos	Exterior	1460	7,4	73763	3,2
	Interior	553	5,2	52413	0,6

Tabla 7.57.- Depositabilidad de la fracción 3 a partir de la desintegración del papel estucado satinado

	Superficie	Area total (mm ²)	Superficie cubierta (%)	ppm (mm ² /m ²)	Superficie ponderada (%)
Sin aditivos	Exterior	4108	20,9	208780	8,8
	Interior	827	7,8	78335	0,9

Tabla 7.58.- Depositabilidad de la fracción 3 a partir de la desintegración del papel estucado brillo

	Superficie	Area total (mm ²)	Superficie cubierta (%)	ppm (mm ² /m ²)	Superficie ponderada (%)
Sin aditivos	Exterior	1071	5,4	54133	2,3
	Interior	469	4,4	44424	0,5

Tabla 7.59.- Depositabilidad de la fracción 3 a partir de la desintegración del papel estucado mate

	Superficie	Area total (mm ²)	Superficie cubierta (%)	ppm (mm ² /m ²)	Superficie ponderada (%)
Sin aditivos	Exterior	1125	5,7	56933	2,4
	Interior	164	1,6	15555	0,2

En la figura 7.30. se representan los resultados ponderados de la superficie cubierta de depósitos, obtenidos con los distintos papeles estucados. En esta figura se observa que la formulación que conduce a mayor cantidad de depósitos es la del papel estucado satinado. Por otra parte, en todos los casos la mayor parte de los depósitos son retenidos en la superficie exterior, lo que hace pensar que los depósitos formados tienen un carácter adherente débil por lo que en condiciones de alta turbulencia, como las que se producen en la superficie interior, son arrastrados.

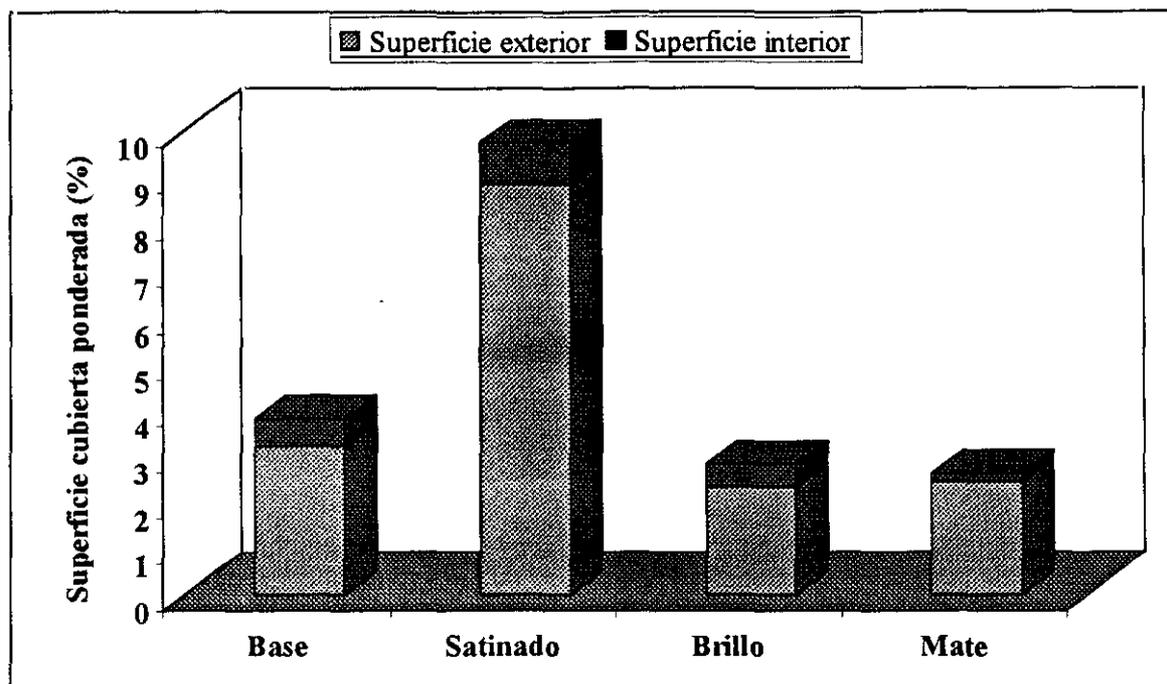


Figura 7.30.- Influencia del tipo de estucado en la formación de depósitos

De estos resultados se deduce que la presencia de caolín americano en la formulación de la salsa de estuco afecta a la formación de depósitos. Cuanto mayor es la cantidad de caolín americano menor es la cantidad de depósitos producidos, por lo que aumenta la reciclabilidad de los papeles estucados. Este fenómeno se justifica por la posible acción del caolín como agente de control.

7.2.2. INFLUENCIA DE LA PROPORCIÓN DE PAPEL ESTUCADO INCORPORADO CON LA MATERIA PRIMA

Como en el apartado 7.1., el resto de los experimentos se llevó a cabo utilizando la materia prima que más problemas de depósitos produce, en este caso, el papel estucado satinado. El trabajo llevado a cabo a continuación fue el estudio de la formación de depósitos de "white pitch" en función de la proporción de papel estucado incorporado con la materia prima. Las proporciones utilizadas fueron:

- 0 % Papel estucado - 100 % Papel base.
- 25 % Papel estucado - 75 % Papel base.
- 75 % Papel estucado - 25 % Papel base.
- 100 % Papel estucado - 0 % Papel base.

Debido a que el látex es el principal responsable de la formación de depósitos de "white pitch", el porcentaje de compuestos de estucado, y el porcentaje de látex presente en las materias primas en los distintos experimentos se resume en la tabla 7.60.

Tabla 7.60.- Contenido en látex en la muestra para cada porcentaje de papel estucado satinado en la materia prima

Porcentaje de papel satinado	Porcentaje de compuestos de estucado	Porcentaje de látex
0	0	0
25	9,25	0,8
75	27,75	2,5
100	37	3,3

Las condiciones de desintegración de las materias primas fueron las mismas que en apartado anterior (tabla 7.50.).

Los resultados de la caracterización de las distintas fracciones obtenidas a partir de mezclas que contienen un 25% de papel estucado satinado en las materias primas y un 75%, se resumen en las tablas 7.68. y 7.69, respectivamente. Los resultados del 0% y del 100% corresponden a los presentados en las tablas 7.61. y 7.62., respectivamente, del apartado anterior.

Tabla 7.61.- Caracterización de las aguas obtenidas a partir de la desintegración de la materia prima que contiene un 25 % de papel estucado satinado

Fracción	λ (mS/cm)	pH	DC (μ eq/l)	ST (g/l)	DQO (ppm O ₂)	Cenizas (%)	Turbidez (NTU)
1	1,50	11,7	5681	7,0	-	61,5	8943
2	1,46	11,7	5098	1,5	1.060	-	95
3	0,27	10,6	270	-	-	-	1409

Tabla 7.62.- Caracterización de las aguas obtenidas a partir de la desintegración de la materia prima que contiene un 75 % de papel estucado satinado

Fracción	λ (mS/cm)	pH	DC (μ eq/l)	ST (g/l)	DQO (ppm O ₂)	Cenizas (%)	Turbidez (NTU)
1	1,64	11,8	6470	9,8	-	43,3	9045
2	1,57	11,8	5598	1,3	836	-	67
3	0,29	10,3	341	-	-	-	1174

El análisis de los parámetros de las **fracciones 1 y 2** pone de manifiesto que la contribución de los compuestos de estucado a la conductividad de las aguas de proceso aumenta ligeramente en función del porcentaje de papel estucado, hasta una contribución máxima del 14 % en la fracción 1 (finos, cargas, materia disuelta y coloidal) y del 22 % en la fracción de la materia disuelta y coloidal (figura 7.31.).

No ocurre lo mismo con la turbidez, donde se obtienen valores prácticamente iguales para todas las proporciones, aunque en el caso de la fracción 1, la turbidez en presencia de compuestos de estucado es mayor que la del papel base, lo que parece lógico (figura 7.32.).

En el caso de la demanda catiónica se obtiene un incremento prácticamente lineal respecto del papel base, cuando aumenta el porcentaje de materia disuelta y coloidal en el medio (figura 7.33.).

En el caso de la **fracción 3**, la conductividad, como en los casos anteriores no varía debido a la dilución de la muestra, mientras que la turbidez sigue la misma tendencia que la fracción 1, ya que tienen la misma composición (finos, cargas minerales y materia disuelta y coloidal). Sin embargo, los valores de la demanda catiónica varían entre los valores extremos alrededor de un 25%, mientras que a valores de concentración más cercanos (0-25% y 75-100%) permanecen constantes.

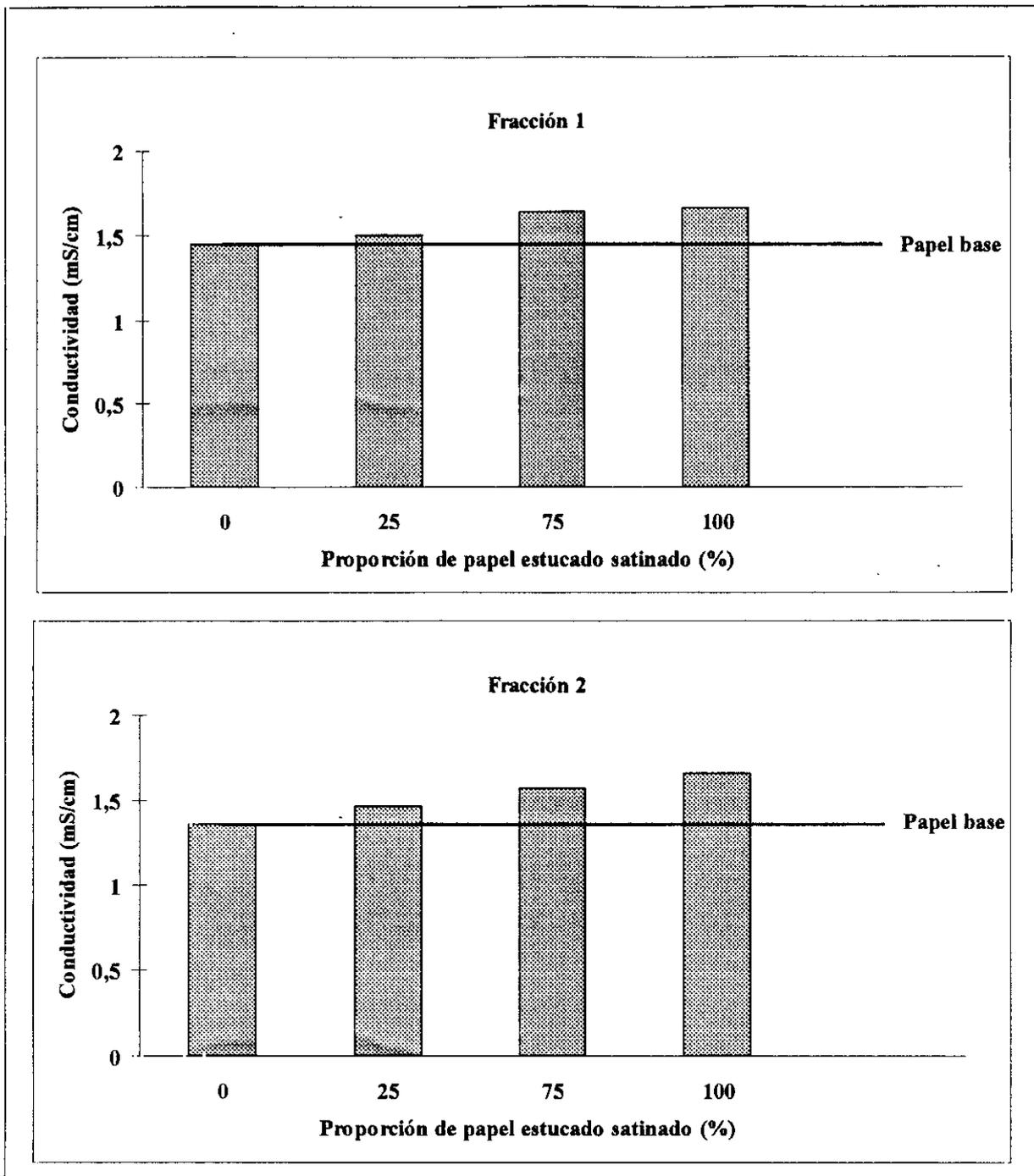


Figura 7.31.- Contribución de la concentración de compuestos de estucado a la conductividad de las aguas blancas

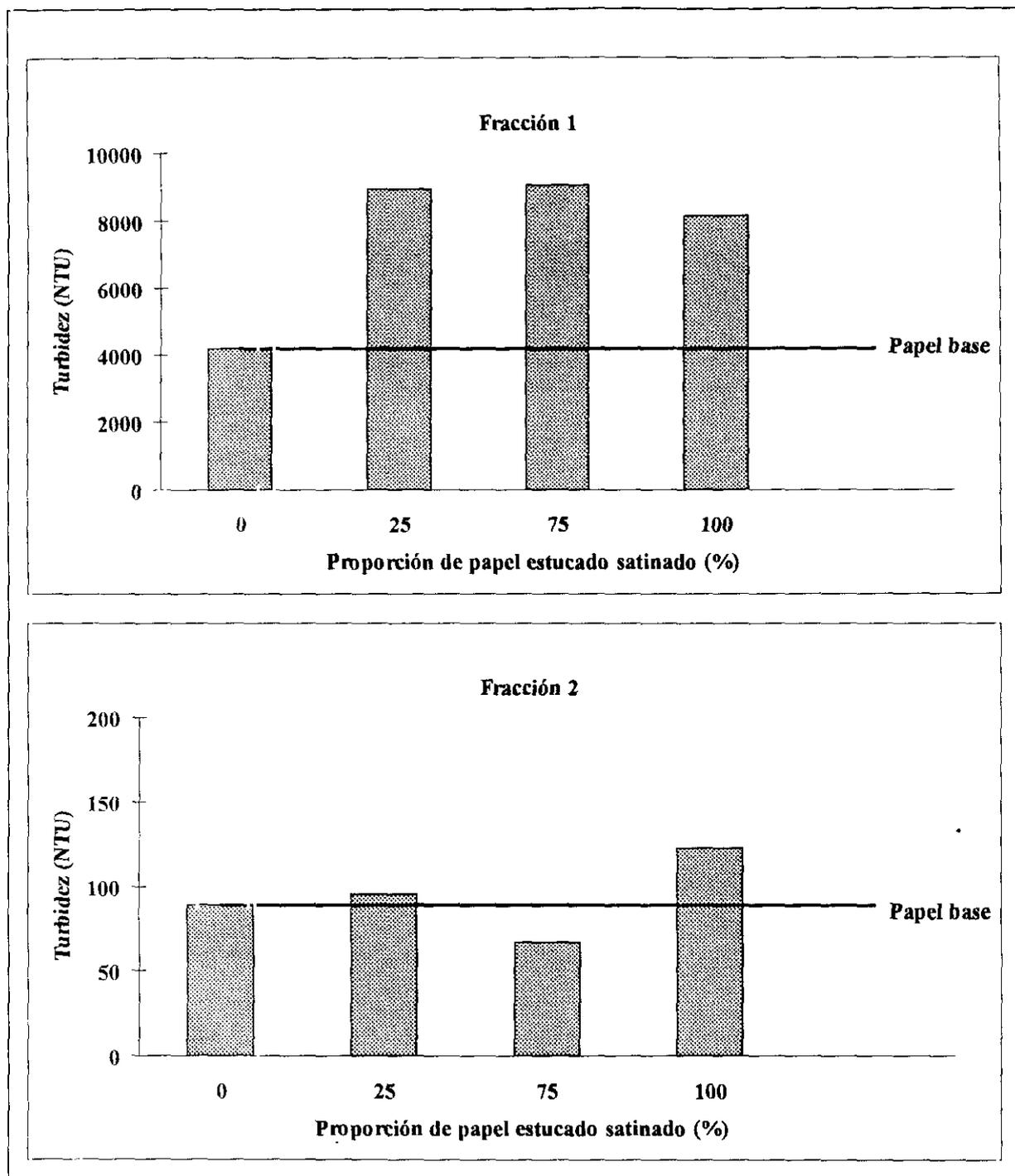


Figura 7.32.- Contribución de la concentración de compuestos de estucado a la turbidez de las aguas blancas

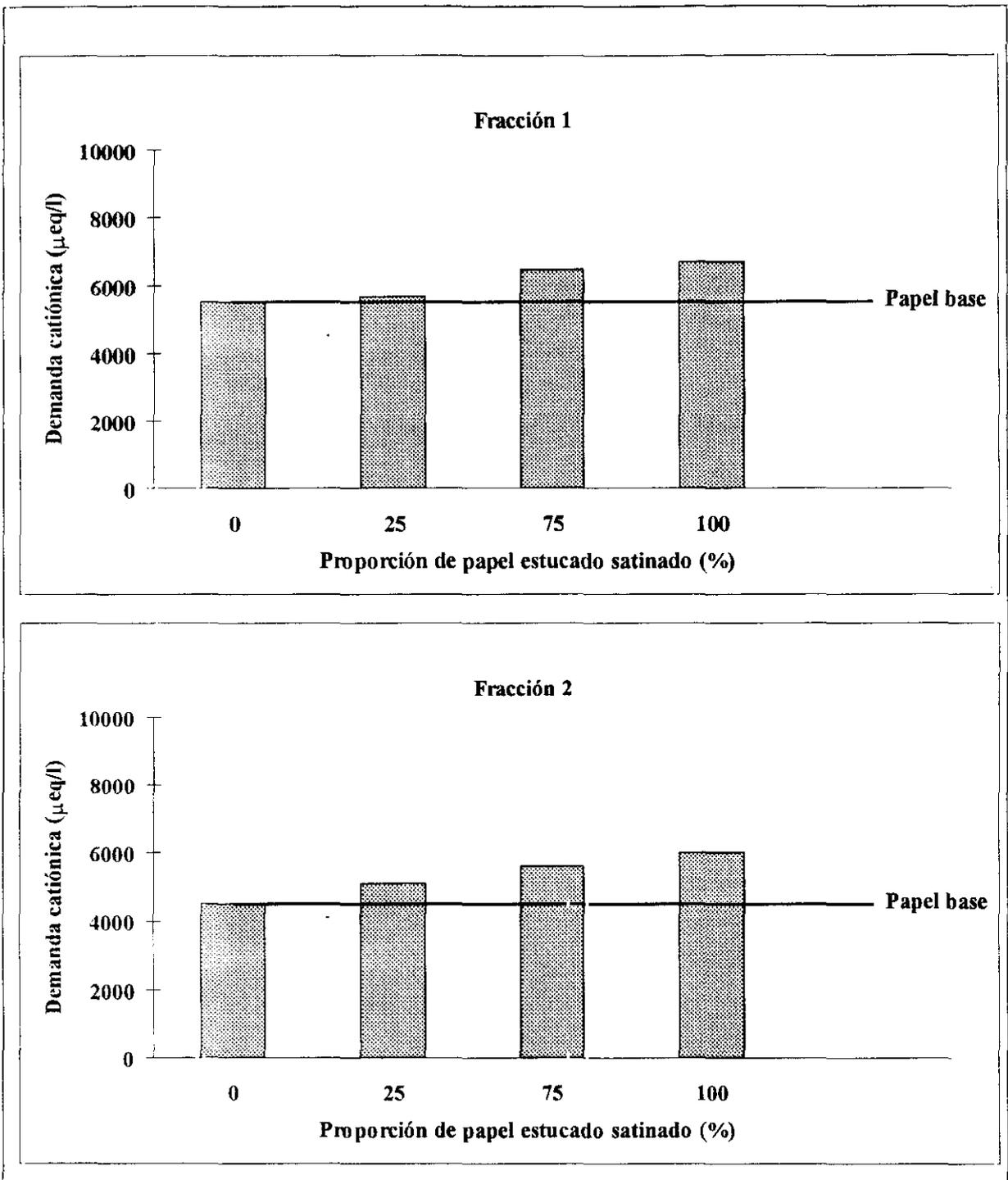


Figura 7.33.- Contribución de la concentración de compuestos de estucado a la demanda catiónica de las aguas blancas

Cada ensayo de depositabilidad se realizó por triplicado. El valor medio del análisis de las superficies exterior e interior de los experimentos realizados con un 25% y un 75% de papel estucado satinado en las materias primas, se resume en las tablas 7.71. y 7.72., así como los resultados ponderados, calculados con las expresiones (3) y (4). Los resultados de depositabilidad correspondientes a los ensayos realizados con el papel base y con el 100% de papel estucado satinado son los mostrados en las tablas 7.63. y 7.64., respectivamente.

Tabla 7.63.- Depositabilidad de la fracción 3 a partir de la desintegración de la materia prima que contiene un 25% de papel estucado satinado

	Superficie	Area total (mm ²)	Superficie cubierta (%)	ppm (mm ² /m ²)	Superficie ponderada (%)
Sin aditivos	Exterior	2562	13,0	129474	5,5
	Interior	883	8,4	83688	1,0

Tabla 7.64.- Depositabilidad de la fracción 3 a partir de la desintegración de la materia prima que contiene un 75% de papel estucado satinado

	Superficie	Area total (mm ²)	Superficie cubierta (%)	ppm (mm ² /m ²)	Superficie ponderada (%)
Sin aditivos	Exterior	3433	17,8	178227	7,4
	Interior	646	6,1	61220	0,7

En la figura 7.34. se representan los resultados ponderados de las superficies cubiertas con depósitos obtenidas a partir de las distintas proporciones de papel estucado. En esta figura, se observa que conforme aumenta la proporción de papel estucado, y con ella principalmente la cantidad de látex procedente de estos compuestos, se aprecia un aumento lineal en los depósitos exteriores, en tanto los retenidos en la lámina interior permanecen prácticamente constantes. Es decir, los depósitos pierden parte de su carácter adherente, y el aumento de los depósitos tiene lugar, preferentemente en las zonas de baja turbulencia.

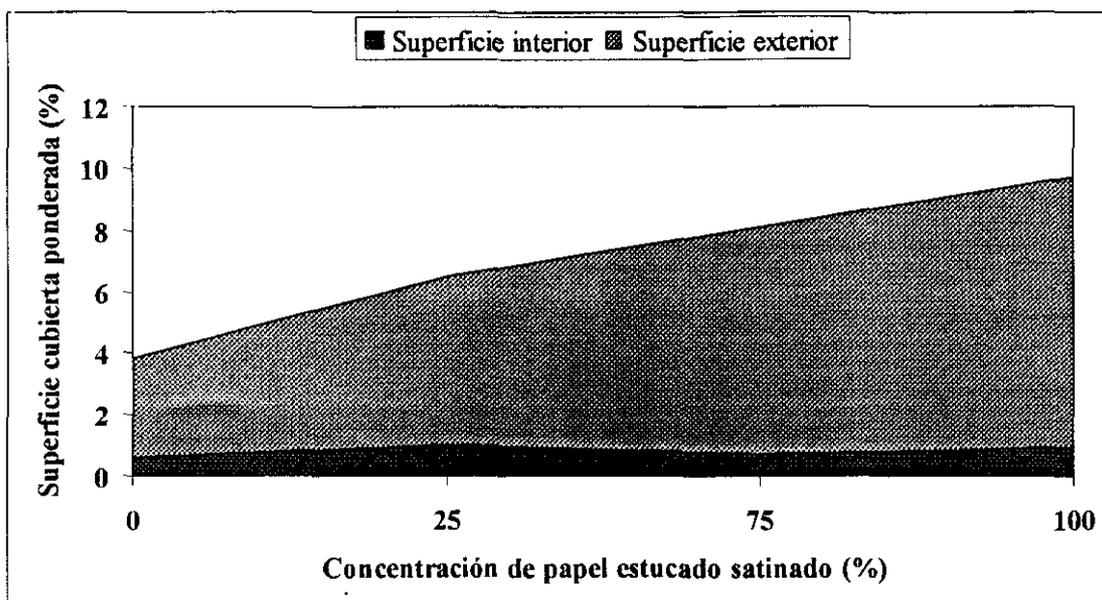


Figura 7.34.- Influencia de la proporción de papel estucado en la formación de depósitos

A conclusiones análogas se llega comparando los valores de la demanda catiónica de las aguas blancas (fracción 1 y fracción 2) para las distintas proporciones de papel estucado, con la superficie ponderada total de depósitos (figura 7.35): se aprecia un aumento prácticamente lineal de los depósitos con el aumento del porcentaje de papel estucado y con la demanda catiónica.

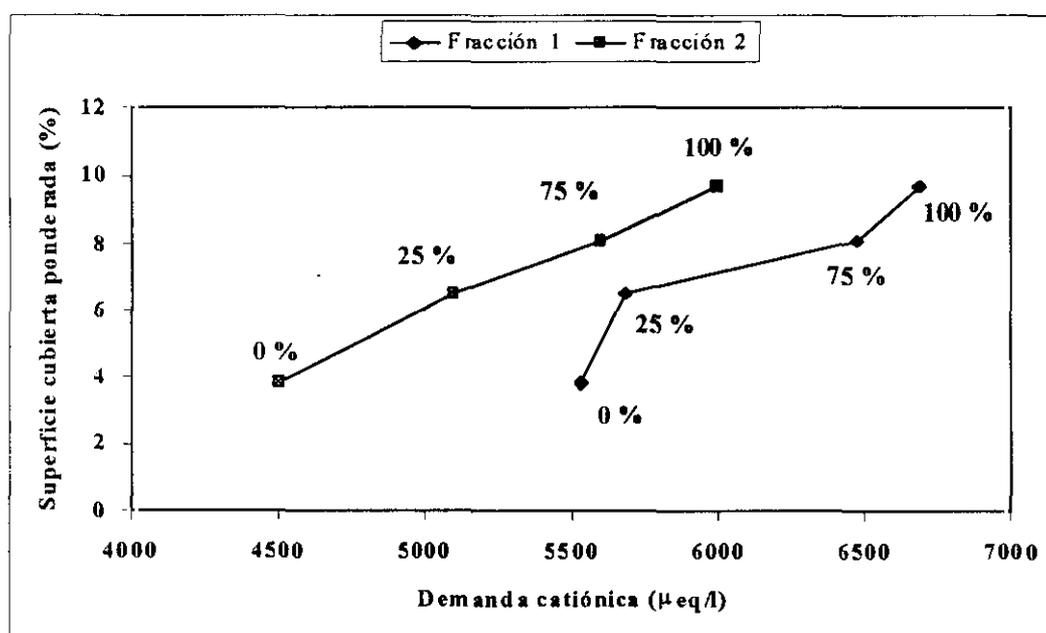


Figura 7.35.- Relación entre la demanda catiónica y la formación de depósitos procedentes de distintas proporciones de papel estucado satinado

Sin embargo, si se tiene en cuenta el mecanismo de formación de los depósitos (figura 7.36.) se observa que al aumentar la demanda catiónica aumentan los depósitos debidos al flujo (superficie exterior), en tanto los obtenidos en la superficie interior permanecen prácticamente constantes, confirmando que los depósitos no quedan adheridos por el mecanismo de impacto debido a que su menor carácter adherente impide su deposición en zonas de alta turbulencia. Es decir, se pone de manifiesto que no necesariamente existe una relación directa entre la formación de depósitos y la demanda catiónica de las aguas blancas, ya que depende también del mecanismo de desestabilización y, por tanto, de la localización de los depósitos, según se muestra en esta figura.

En este tipo de contaminante, las correlaciones puestas de manifiesto por otros autores entre la demanda catiónica, la turbidez y los problemas en planta se cumplen, aumentando dichos parámetros en paralelo con la deposición de la materia disuelta y coloidal al aumentar el porcentaje de papel estucado de las muestras.

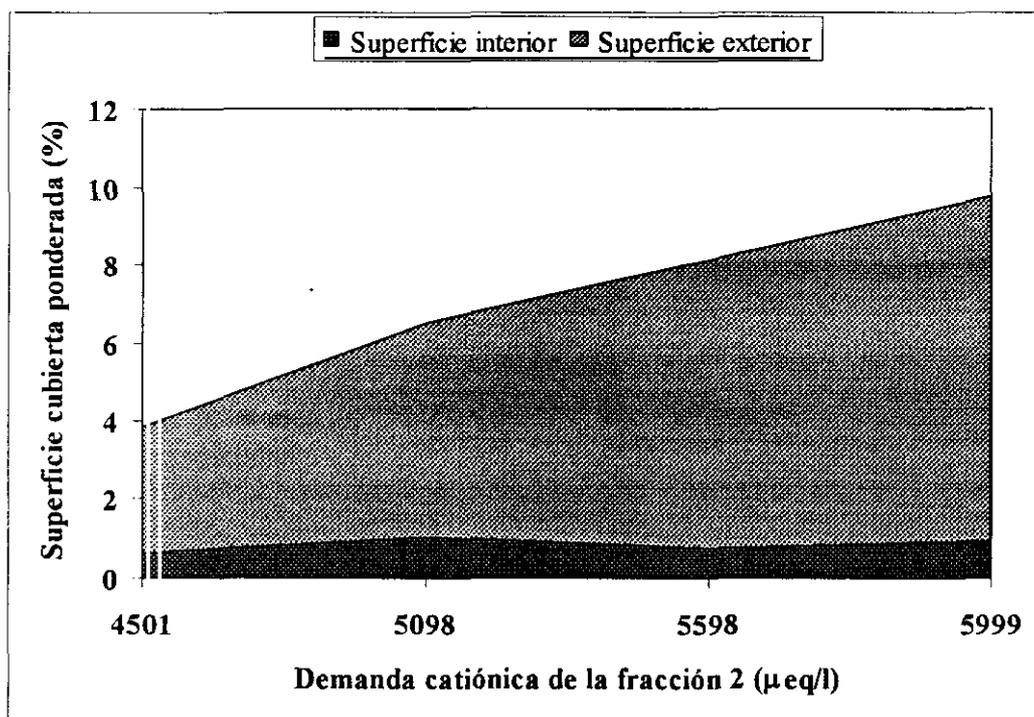


Figura 7.36.- Relación entre la demanda catiónica y la formación de depósitos por distintos mecanismos a partir de distintas proporciones de papel estucado satinado

7.2.3. INFLUENCIA DEL TIPO DE ADITIVO DE DESESTABILIZACIÓN

Para estudiar la influencia de distintos productos químicos en la desestabilización de la materia disuelta y coloidal, procedente de la reutilización de papel estucado, así como su tendencia a la formación de depósitos adherentes, se ensayaron con el rotor de deposición distintos aditivos utilizados en la industria papelera. En este caso la experimentación se realizó con la fracción 3 obtenida a partir de una suspensión de pasta de papel estucado satinado. Las condiciones de desintegración utilizadas fueron las mismas que en el apartado 7.1.2.

Los aditivos empleados para la desestabilización de la materia disuelta y coloidal con el rotor de deposición fueron los mismos que en el apartado 7.1.3: polietilenimina (PEI), policloruro de dialildimetilamonio (PDADMAC), poliacrilamida catiónica 4190 (PAM 1) y poliacrilamida catiónica 4350 (PAM 2). La dosis empleada en los experimentos fue el volumen teórico de polímero (V_t) determinado mediante titulación coloidal del agua blanca, utilizando el Mütek para la determinación del punto final. La concentración de las disoluciones de polielectrolito utilizadas se determinó mediante titulación con un polielectrolito aniónico patrón, el polivinil sulfato de potasio (PVSK), de concentración conocida. Los valores de dichas concentraciones se muestran en la tabla 7.65.

Tabla 7.65- Concentración de los polielectrolitos utilizados para la desestabilización de la MDC procedente del papel estucado satinado

Polielectrolito	Concentración (N)
PEI	0,0100
PDADMAC	0,0091
PAM 1	0,0009
PAM 2	0,0015

Como en los casos anteriores, cada ensayo de depositabilidad se realizó por triplicado. El valor medio del análisis de las superficies exterior e interior, así como los resultados ponderados calculados con las ecuaciones (3) y (4), se resumen en las tablas 7.66. a 7.68. Los resultados del ensayo de deposición llevado a cabo con la PEI son los mostrados en la tabla 7.57.

Tabla 7.66.- Depositabilidad de la fracción 3 a partir de la desintegración de papel estucado satinado, desestabilizando con PDADMAC

	Superficie	Area total (mm ²)	Superficie cubierta (%)	ppm (mm ² /m ²)	Superficie ponderada (%)
Sin aditivos	Exterior	488	2,5	24908	1,0
	Interior	155	1,5	14697	0,2

Tabla 7.67.- Depositabilidad de la fracción 3 a partir de la desintegración de papel estucado satinado, desestabilizando con PAM 1

	Superficie	Area total (mm ²)	Superficie cubierta (%)	ppm (mm ² /m ²)	Superficie ponderada (%)
Sin aditivos	Exterior	1137	5,8	57624	2,4
	Interior	143	1,4	13597	0,2

Tabla 7.68.- Depositabilidad de la fracción 3 a partir de la desintegración de papel estucado satinado, desestabilizando con PAM 2

	Superficie	Area total (mm ²)	Superficie cubierta (%)	ppm (mm ² /m ²)	Superficie ponderada (%)
Sin aditivos	Exterior	3883	19,7	197372	8,3
	Interior	922	8,7	87453	1,1

En la figura 7.37. se representan los resultados ponderados de las superficies cubiertas de depósitos utilizando distintos aditivos de desestabilización. En este caso, a diferencia de lo que ocurría con la solución de alcohol polivinílico, la PAM 2 es el aditivo que más depósitos produce junto con la PEI. Mientras, el PDADMAC apenas produce depósitos como en el caso de los adhesivos. Esto indica que además de las características físico-químicas del aditivo de desestabilización utilizado, también influyen las características de la materia disuelta y coloidal para que se produzca su desestabilización y se formen depósitos adherentes.

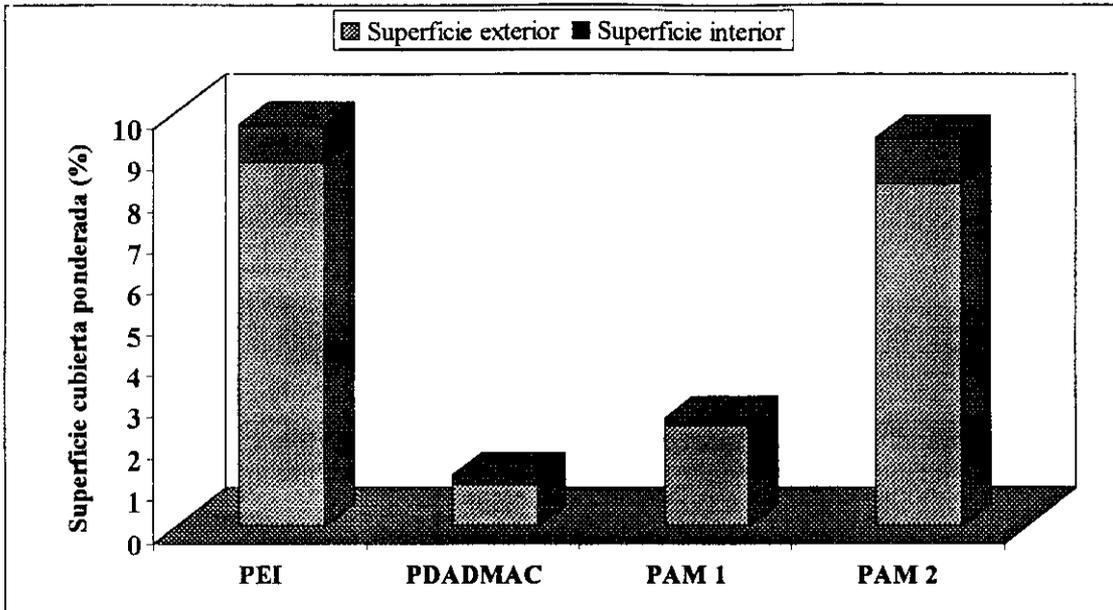


Figura 7.37.- Influencia del aditivo en la formación de depósitos debido a la desestabilización de la MDC procedente del papel satinado

Representando las características químicas de los polímeros y su depositabilidad (figura 7.38.), se observa que a igualdad de carga (PEI y PDADMAC), al aumentar el peso molecular del polímero aumenta la formación de depósitos. Así mismo, como se observa en la figura 7.39., a igualdad de peso molecular (PAM 1, PAM 2 y PEI) al aumentar la carga catiónica del polímero aumenta la formación de depósitos adherentes, independientemente del mecanismo de formación.

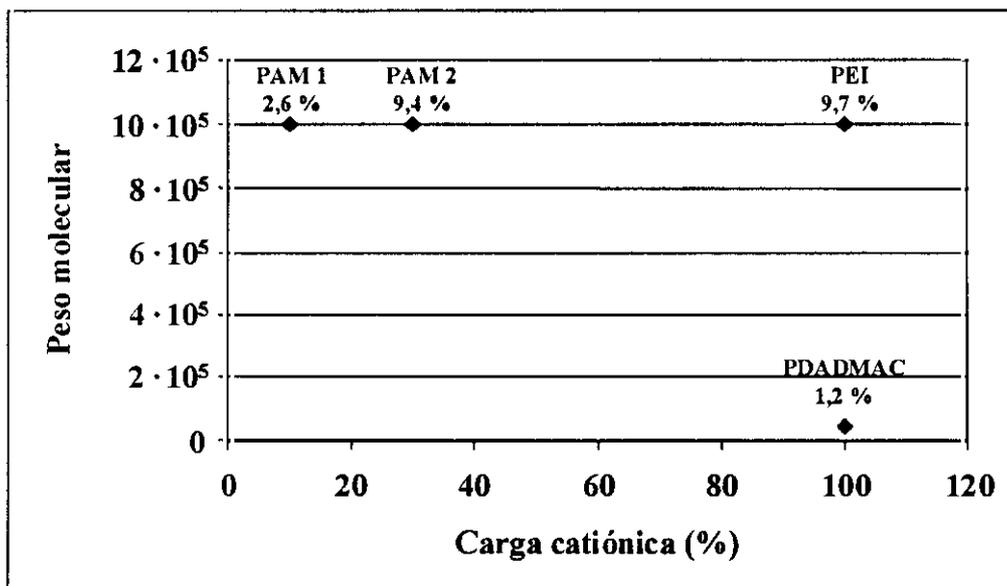


Figura 7.38.- Relación entre las características físico-químicas de los polímeros y la formación de depósitos de un agua blanca obtenida a partir de una suspensión de pasta de papel estucado satinado

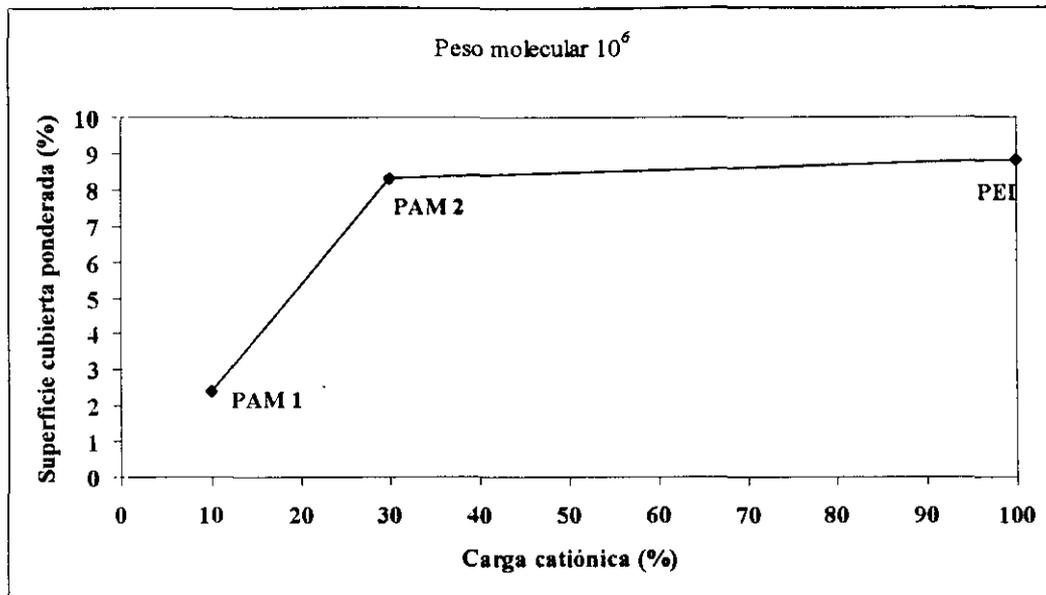


Figura 7.39.- Relación entre la carga catiónica de los polímeros y la formación de depósitos de un agua blanca obtenida a partir de una suspensión de pasta de papel estucado satinado

De acuerdo con los resultados obtenidos, el PDADMAC es un buen agente de control de depósitos por desestabilización de la materia disuelta y coloidal procedente de distintos contaminantes, lo cual se corresponde con las referencias bibliográficas y los resultados en planta. Estos resultados nuevamente permiten validar el rotor de deposición.

En la figura 7.40. se observa que los valores de la demanda catiónica de las mismas aguas blancas son diferentes dependiendo del polímero utilizado para su determinación.

Es evidente que, un número dado de equivalentes contenido en las aguas blancas, requeriría para la neutralización de sus cargas un número igual de equivalentes de polielectrolitos. Sin embargo, como se observa en la figura, no sucede así. Los polielectrolitos catiónicos valorados con un polielectrolito aniónico, el polivinil sulfato de potasio (PVSK), dan unas determinadas concentraciones que se expresan como equivalentes de neutralización (tabla 7.73.). En cambio, cuando se emplean disoluciones valoradas de estos polielectrolitos catiónicos, el número de equivalentes necesarios para neutralizar un volumen dado de aguas blancas, cambia apreciablemente.

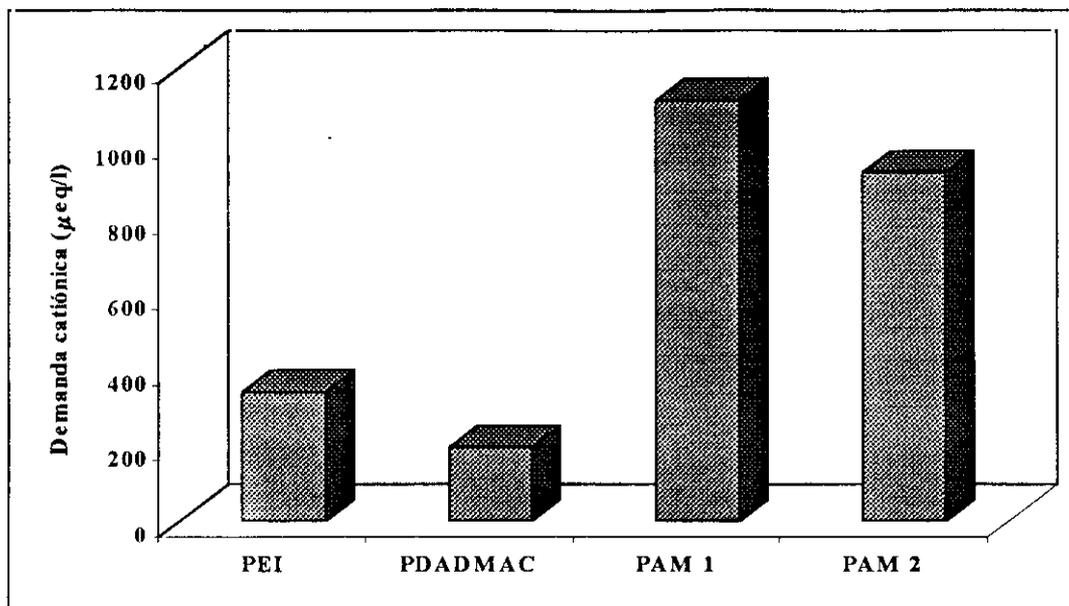


Figura 7.40.-Demanda catiónica de las aguas blancas con cada tipo de polímero (papel satinado)

Es evidente entonces, que se produce un cambio en la estequiometría de la neutralización: para neutralizar una carga en aguas blancas se necesitan distintas cargas de polielectrolitos, ya que parte de las cargas que contienen no son eficaces a efecto de neutralización, debido a los distintos mecanismos de floculación (Blanco M.A., 1994). Los más eficaces a efectos de neutralización son los que requieren menor número de equivalentes, es decir, la PEI y el PDADMAC. En la figura 7.41. se observa que dependiendo del mecanismo puede llegarse a producir la floculación sin necesidad de alcanzarse el punto isoelectrónico, es decir, sin producirse la neutralización total de las cargas electrostáticas.

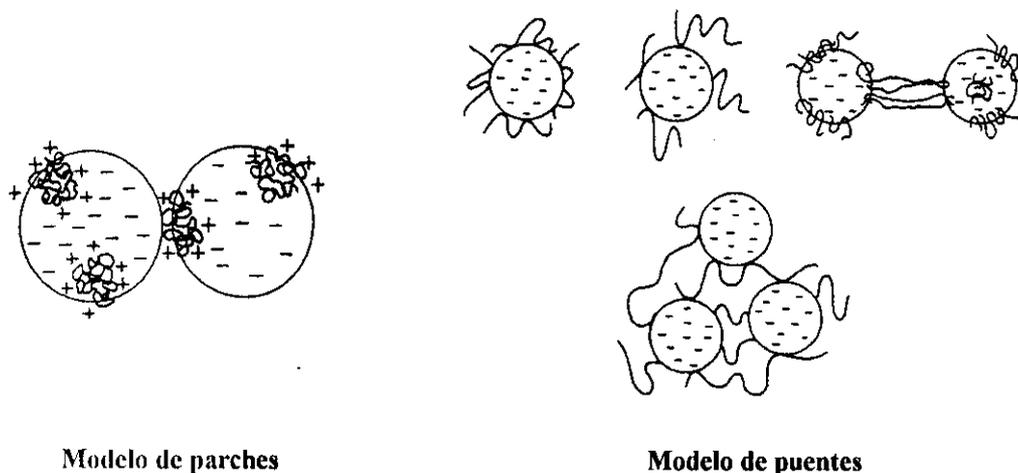


Figura 7.41.- Mecanismos de floculación

7.2.4. INFLUENCIA DE LA DOSIS DEL ADITIVO

Como en el caso del adhesivo como fuente de contaminación, se estudió la influencia de la variación de la dosis de dos tipos de aditivos utilizados en la industria papelera como agentes de control de formación de depósitos: uno orgánico (PEI) y otro inorgánico (talco). La materia prima utilizada fue un agua blanca obtenida a partir de una suspensión de pasta de papel estucado satinado.

En el caso de la PEI, se varió la dosis de polímero, por encima y por debajo del volumen teórico, dosis utilizada en los anteriores experimentos. Las dosis experimentadas fueron: $0 V_t$, $1/3 V_t$, $2/3 V_t$, V_t , $4/3 V_t$, $5/3 V_t$. Como en los casos anteriores, cada ensayo de depositabilidad se realizó por triplicado. El valor medio del análisis de las superficies exterior e interior, así como los resultados ponderados calculados a partir de las ecuaciones (3) y (4), se resumen en las tablas 7.69. a 7.73. Los resultados del V_t son los resumidos en la tabla 7.57.

Tabla 7.69.- Depositabilidad de la fracción 3 a partir de la desintegración de papel estucado satinado sin desestabilizar

	Superficie	Area total (mm ²)	Superficie cubierta (%)	ppm (mm ² /m ²)	Superficie ponderada (%)
Sin aditivos	Exterior	1947	10,1	100523	4,2
	Interior	470	4,5	44520	0,5

Tabla 7.70.- Depositabilidad de la fracción 3 a partir de la desintegración de papel estucado satinado utilizando 1/3 del V_t de PEI

	Superficie	Area total (mm ²)	Superficie cubierta (%)	ppm (mm ² /m ²)	Superficie ponderada (%)
Sin aditivos	Exterior	425	2,2	21511	0,9
	Interior	150	1,4	14267	0,2

Tabla 7.71.- Depositabilidad de la fracción 3 a partir de la desintegración de papel estucado satinado utilizando $2/3$ del V_t de PEI

	Superficie	Area total (mm ²)	Superficie cubierta (%)	ppm (mm ² /m ²)	Superficie ponderada (%)
Sin aditivos	Exterior	2114	10,7	106826	4,5
	Interior	485	4,3	43351	0,6

Tabla 7.72.- Depositabilidad de la fracción 3 a partir de la desintegración de papel estucado satinado utilizando $4/3$ del V_t de PEI

	Superficie	Area total (mm ²)	Superficie cubierta (%)	ppm (mm ² /m ²)	Superficie ponderada (%)
Sin aditivos	Exterior	1767	9,0	89861	3,8
	Interior	431	4,1	40884	0,5

Tabla 7.73.- Depositabilidad de la fracción 3 a partir de la desintegración de papel estucado satinado utilizando $5/3$ del V_t de PEI

	Superficie	Area total (mm ²)	Superficie cubierta (%)	ppm (mm ² /m ²)	Superficie ponderada (%)
Sin aditivos	Exterior	648	3,3	33062	1,4
	Interior	173	1,6	16461	0,2

En la figura 7.42. se observa que, conforme aumenta la dosis de polímero aumenta la cantidad de depósitos formados hasta llegar a un valor máximo que coincide con el volumen teórico, debido a la desestabilización total de la materia disuelta y coloidal. Además se observa la misma tendencia en ambas superficies aunque, como en casos anteriores, siempre se retienen más depósitos en la superficie exterior. Se observa que, inicialmente, la PEI disminuye la formación de depósitos hasta llegar a un punto a partir del cual empiezan a aumentar los depósitos hasta un valor, V_t , en el que la adherencia es máxima. A partir de este punto, la deposición disminuye debido a que el exceso de polímero cambia las características de estabilización de la materia disuelta y coloidal, disminuyendo la formación de depósitos

adherentes. Se observa que conforme aumenta la dosis de PEI aumentan los depósitos formados, hasta llegar a un valor máximo que coincide con el volumen teórico de neutralización, debido a la total desestabilización de la materia disuelta y coloidal. A partir de este punto, los depósitos disminuyen, debido a que el exceso de polímero produce la reestabilización de la materia disuelta y coloidal.

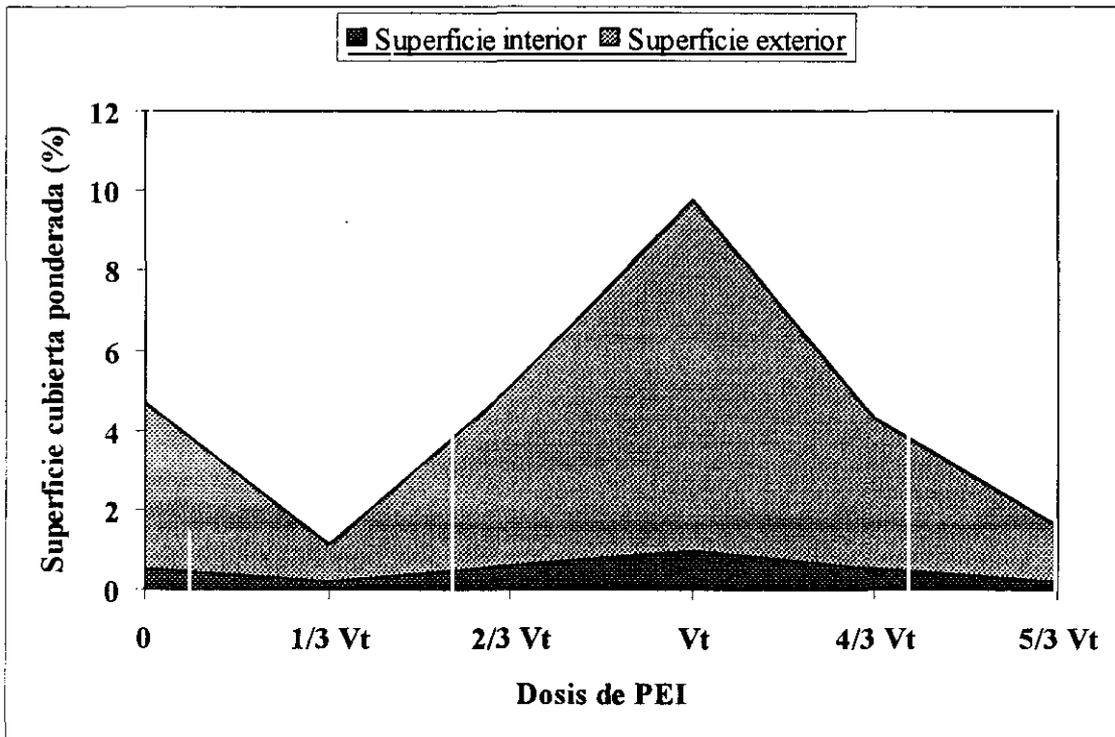


Figura 7.42.- Influencia de la dosis de PEI en la formación de depósitos debido a la desestabilización de la MDC procedente del papel satinado

En el caso del talco, la experimentación se llevó a cabo añadiendo distintas concentraciones comprendidas entre 0 y 0,4 g/l.

Como en los casos anteriores, cada ensayo de depositabilidad se realizó por triplicado. El valor medio del análisis de las superficies exterior e interior con las distintas dosis, así como los resultados ponderados, se resumen en las tablas 7.74. a 7.77. En la figura 7.43. se representan gráficamente estos resultados. El resultado correspondiente al valor 0 es el presentado en la tabla 7.69.

Tabla 7.74.- Depositabilidad de la fracción 3 a partir de la desintegración de papel estucado satinado utilizando 0,1 g/l de talco

	Superficie	Area total (mm ²)	Superficie cubierta (%)	ppm (mm ² /m ²)	Superficie ponderada (%)
Sin aditivos	Exterior	1196	6,0	60467	2,6
	Interior	464	4,4	44005	0,5

Tabla 7.75.- Depositabilidad de la fracción 3 a partir de la desintegración de papel estucado satinado utilizando 0,2 g/l de talco

	Superficie	Area total (mm ²)	Superficie cubierta (%)	ppm (mm ² /m ²)	Superficie ponderada (%)
Sin aditivos	Exterior	2206	11,1	111481	4,7
	Interior	716	6,8	67818	0,8

Tabla 7.76.- Depositabilidad de la fracción 3 a partir de la desintegración de papel estucado satinado utilizando 0,3 g/l de talco

	Superficie	Area total (mm ²)	Superficie cubierta (%)	ppm (mm ² /m ²)	Superficie ponderada (%)
Sin aditivos	Exterior	3612	18,3	182559	7,8
	Interior	1542	14,6	146099	1,8

Tabla 7.77.- Depositabilidad de la fracción 3 a partir de la desintegración de papel estucado satinado utilizando 0,4 g/l de talco

	Superficie	Area total (mm ²)	Superficie cubierta (%)	ppm (mm ² /m ²)	Superficie ponderada (%)
Sin aditivos	Exterior	2667	13,6	135691	5,7
	Interior	1207	11,4	114346	1,4

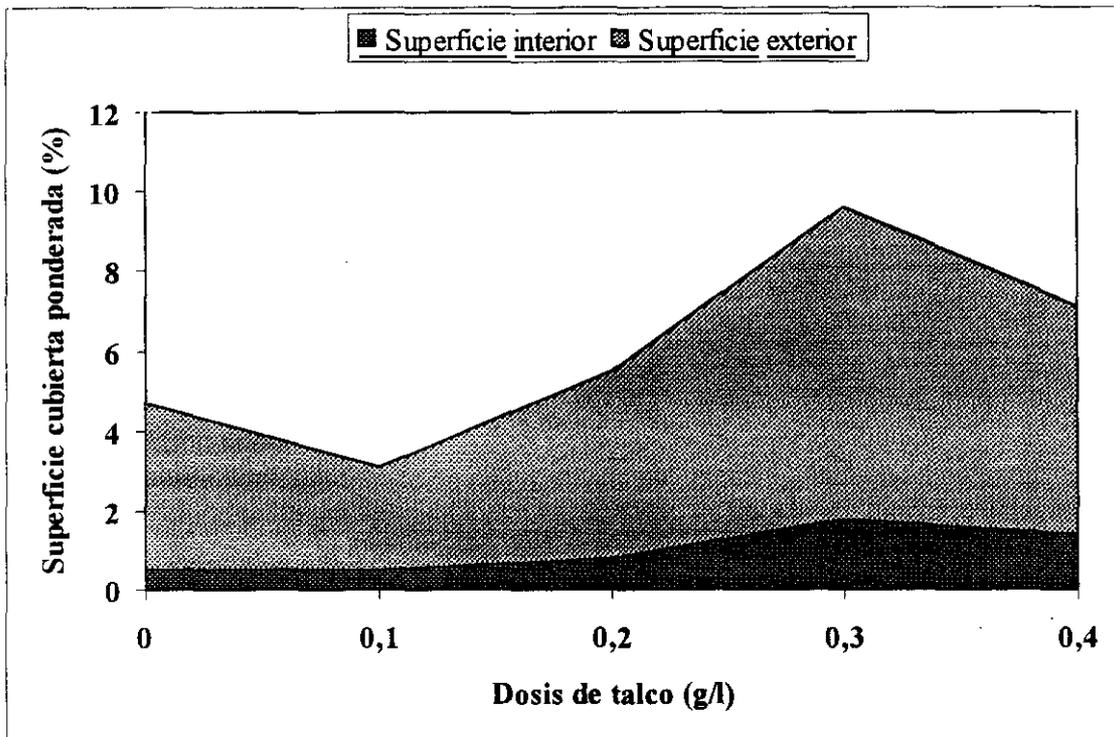


Figura 7.43.- Influencia de la concentración de talco en la formación de depósitos debido a la desestabilización de la MDC procedente del papel satinado

En esta figura se observa que el talco disminuye el carácter adherente de los depósitos a baja concentración hasta llegar a un mínimo. A partir de este valor, la cantidad de depósitos aumenta debido a la adhesión de las partículas de talco sobre el depósito formado, observándose de nuevo una tendencia descendente por el desprendimiento de éstos, cuando aumenta su peso. Según la figura 7.43., la dosis óptima de talco para el control de depósitos, al igual que en el caso de contaminantes adhesivos está en torno a 0,1 g/l. Por tanto, se ha comprobado que a elevadas dosis de talco se obtiene mayor cantidad de depósitos, formados principalmente por el mismo, si bien el origen de este problema no es la desestabilización de la materia disuelta y coloidal. Esto confirma los problemas que tienen algunas plantas industriales cuando utilizan talco como sistema de control, obteniendo como resultado mayor deposición. Por tanto, a estas concentraciones tan elevadas de talco, se obtienen depósitos inorgánicos debido a la acumulación del talco.

7.2.5. INFLUENCIA DE LAS CARACTERÍSTICAS DEL MEDIO

Como en el caso de los adhesivos, se estudió la influencia que tienen las características fisico-químicas de las aguas blancas que contienen materia disuelta y coloidal procedente de los compuestos de estucado, sobre la tendencia a la formación de depósitos. Las variables estudiadas fueron: el pH, la conductividad y la dureza.

7.2.5.1. Influencia del pH

Se realizaron experimentos con la fracción 3, obtenida a partir de una suspensión de pasta de papel estucado satinado. Una vez ajustado el pH del agua blanca, se determinó su demanda catiónica utilizando PEI para desestabilizar la materia disuelta y coloidal.

Las condiciones de desintegración de las materias primas fueron las mismas que en los casos anteriores. Para ajustar a pH ácido se utilizó una disolución de HCl 0,1 N y para ajustar a pH alcalino una disolución de NaOH 0,1 N.

Como en los casos anteriores, cada ensayo de depositabilidad se realizó por triplicado. Los resultados se resumen en las tablas 7.78.a 7.80.

Tabla 7.78.- Depositabilidad de la fracción 3 de papel estucado satinado a pH 5

	Superficie	Area total (mm ²)	Superficie cubierta (%)	ppm (mm ² /m ²)	Superficie ponderada (%)
Sin aditivos	Exterior	8631	43,6	436190	18,5
	Interior	2456	23,3	232647	2,8

Tabla 7.79.- Depositabilidad de la fracción 3 de papel estucado satinado a pH 7

	Superficie	Area total (mm ²)	Superficie cubierta (%)	ppm (mm ² /m ²)	Superficie ponderada (%)
Sin aditivos	Exterior	1419	7,2	72044	3,0
	Interior	271	2,6	25703	0,3

Tabla 7.80.- Depositabilidad de la fracción 3 de papel estucado satinado a pH 12

	Superficie	Area total (mm ²)	Superficie cubierta (%)	ppm (mm ² /m ²)	Superficie ponderada (%)
Sin aditivos	Exterior	312	1,6	15789	0,7
	Interior	91	0,9	8605	0,1

En la figura 7.44. se representan los resultados ponderados de las superficies cubiertas con depósitos a distintos valores de pH. En esta figura se observa que, a diferencia de lo que ocurre con el alcohol polivinílico, el pH influye en la formación de depósitos adherentes a partir de la desestabilización de la materia disuelta y coloidal procedente de los compuestos de estucado, obteniéndose un máximo de depósitos a pH ácido. Los compuestos de estucado, al ser iónicos, son más sensibles a las fluctuaciones del pH, que, por ejemplo, el alcohol polivinílico que se caracteriza por ser un compuesto no iónico.

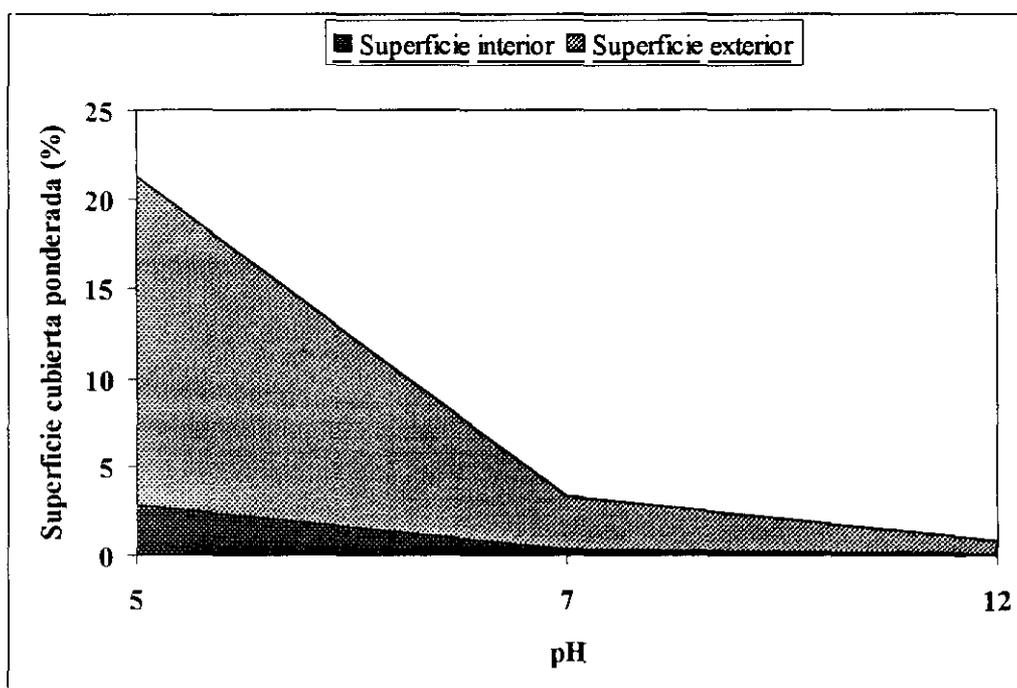


Figura 7.44.- Influencia del pH en la formación de depósitos debido a la desestabilización de la MDC procedente del papel satinado

Por otra parte, hay que tener en cuenta que el pH afecta más al agente de desestabilización (PEI) que al propio sistema. Como se muestra en la figura 7.45. las iminas tienen una carga positiva consecuencia de un equilibrio ácido-base. En medio ácido el nitrógeno es positivo, de forma que la densidad de carga de la PEI aumenta cuando disminuye el pH y da lugar a la formación de depósitos por desestabilización de la materia disuelta y coloidal. Sin embargo, a valores de pH altos, su carga disminuye cambiando su conformación y disminuyendo su eficacia, por lo que la desestabilización de la materia disuelta y coloidal es menor. Así mismo, representando los valores de demanda catiónica de las aguas blancas frente al pH (figura 7.46.) se observa un aumento de la demanda catiónica conforme aumenta el pH, debido a que, a esos valores de pH, los grupos carboxílicos de la materia disuelta y coloidal se encuentran en forma aniónica.

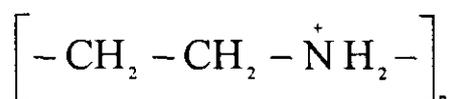


Figura 7.45.- Estructura molecular de la PEI

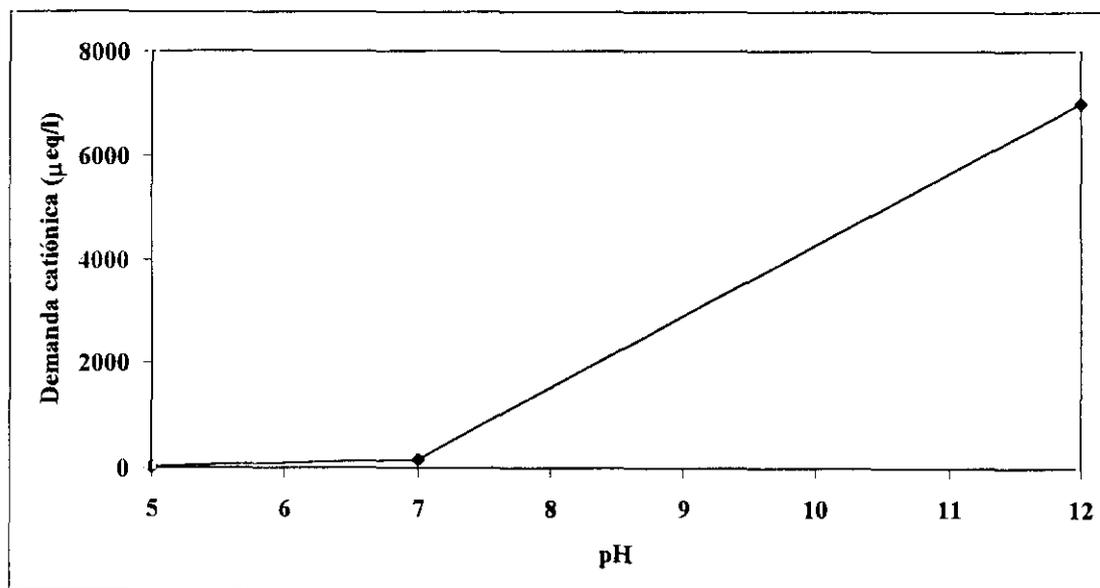


Figura 7.46.- Relación entre el pH y la demanda catiónica de las aguas blancas obtenidas a partir de papel estucado satinado

7.2.5.2. Influencia de la conductividad

Para estudiar la influencia de la conductividad en la formación de depósitos a partir de los compuestos de estucado, se realizaron experimentos añadiendo distintas concentraciones de NaCl a la fracción 3. Las concentraciones añadidas fueron: 0,5 g/l, 1 g/l y 2 g/l.

Una vez obtenida la fracción 3 y añadido el NaCl, se determinó su demanda catiónica con PEI para desestabilizar la materia disuelta y coloidal en el ensayo del rotor de deposición. Los resultados obtenidos, para cada valor de la conductividad, se resumen en las tablas 7.81. a 7.83.

Tabla 7.81.- Depositabilidad de la fracción 3 a partir de la desintegración de papel estucado satinado con 0,5 g/l de NaCl (1300 μ S/cm)

	Superficie	Area total (mm ²)	Superficie cubierta (%)	ppm (mm ² /m ²)	Superficie ponderada (%)
Sin aditivos	Exterior	3596	18,2	181702	7,7
	Interior	1687	16,0	159765	1,9

Tabla 7.82.- Depositabilidad de la fracción 3 a partir de la desintegración de papel estucado satinado con 1 g/l de NaCl (2080 μ S/cm)

	Superficie	Area total (mm ²)	Superficie cubierta (%)	ppm (mm ² /m ²)	Superficie ponderada (%)
Sin aditivos	Exterior	2322	11,8	117672	5,0
	Interior	832	7,9	78748	1,0

Tabla 7.83.- Depositabilidad de la fracción 3 a partir de la desintegración de papel estucado satinado con 2 g/l de NaCl (3770 μ S/cm)

	Superficie	Area total (mm ²)	Superficie cubierta (%)	ppm (mm ² /m ²)	Superficie ponderada (%)
Sin aditivos	Exterior	984	5,0	49708	2,1
	Interior	198	1,9	18772	0,2

En la figura 7.47. se representan estos resultados donde el valor correspondiente al punto 0 es el presentado en la tabla 7.57. Se observa que un aumento de la conductividad del agua blanca produce una disminución en los depósitos formados. El aumento de la concentración salina puede dar lugar a una variación de la fuerza iónica que favorece la dispersión, bien a una disminución de la tendencia a la deposición de la materia disuelta y coloidal o bien a una disminución de la eficacia de la PEI porque al aumentar la fuerza iónica pasa de una configuración lineal a una espiral. Cuando se modifica la conductividad respecto a la de la muestra preparada inicialmente no se aprecia inicialmente modificación de la depositabilidad o adherencia de la materia potencialmente formadora de depósitos adherentes, hasta un valor de conductividad que cabe situarlo en torno a los 1300 $\mu\text{S}/\text{cm}$. A partir de este valor se produce una disminución en la formación de depósitos.

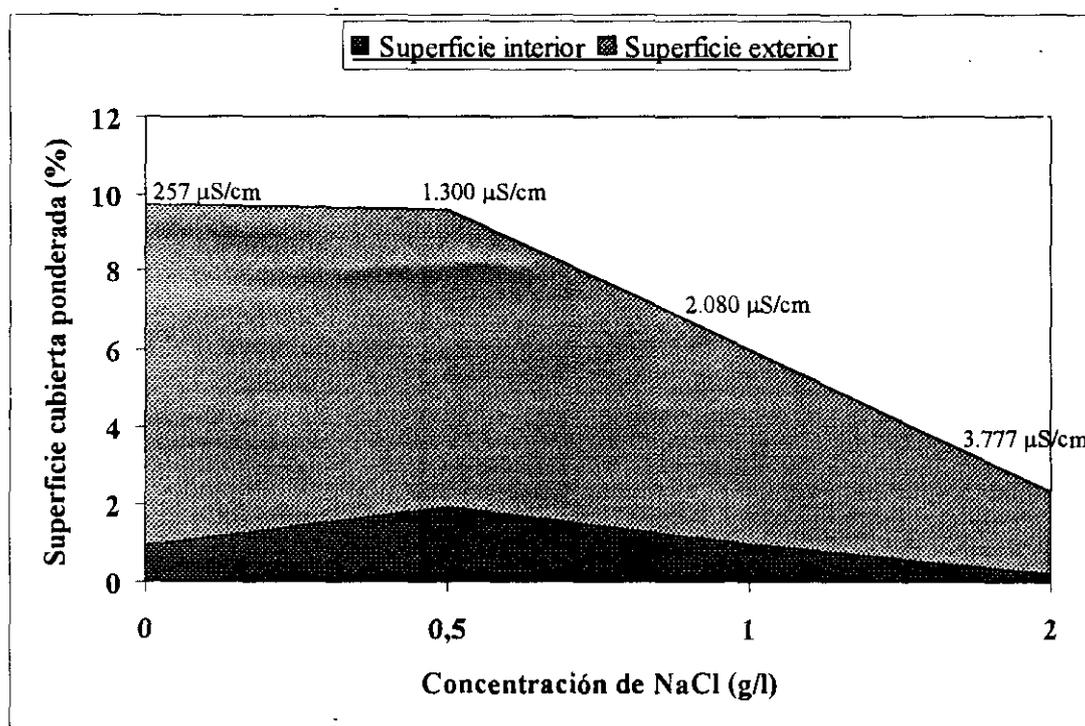


Figura 7.47.- Influencia de la conductividad en la formación de depósitos debido a la desestabilización de la MDC procedente del papel satinado

Por otra parte, en la figura 7.48. se observa que, como en el caso del alcohol polivinílico, la demanda catiónica no se ve afectada por la adición de NaCl. Cuando se incorpora NaCl no se aprecia variación de la demanda catiónica debido a que el ion Na^+ , aunque tiene tendencia a neutralizar las cargas de la doble capa iónica que estabiliza la

materia disuelta y coloidal, es desplazado por la PEI cuando el agua se valora en el Mútek. Por tanto, el NaCl no neutraliza las cargas aniónicas del agua blanca.

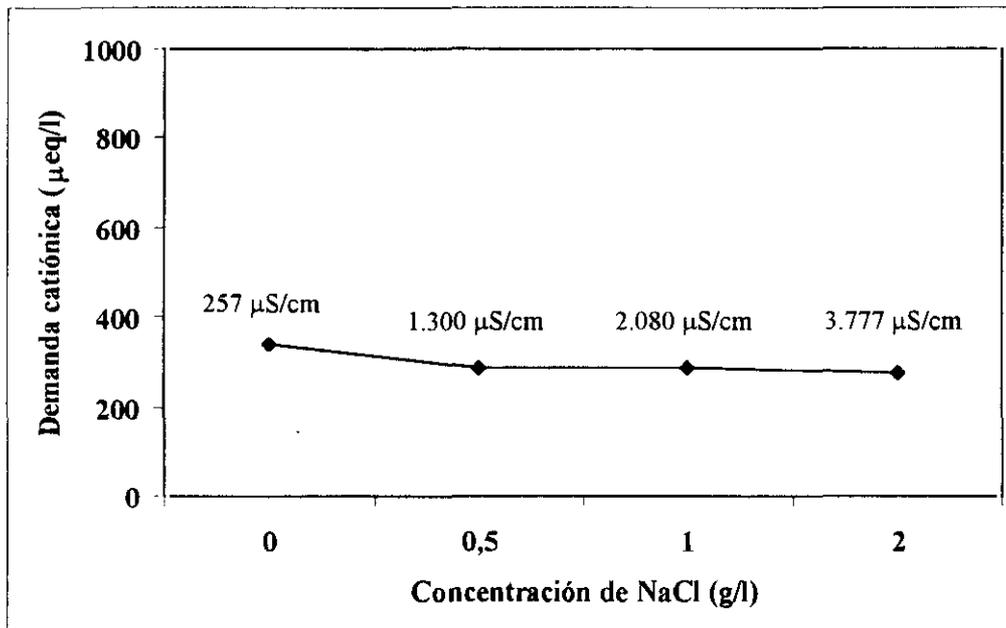


Figura 7.48.- Relación entre la conductividad y la demanda catiónica de un agua blanca obtenida a partir de pasta de papel estucado satinado

7.2.5.3. Influencia de la dureza

Para estudiar la influencia de la dureza del agua en la formación de depósitos procedentes de los compuestos de estucado, se realizaron experimentos añadiendo distintas concentraciones de Ca^{2+} a la fracción 3. Los iones calcio se añadieron en forma de una disolución de CaCl_2 1M, de manera que las concentraciones de Ca^{2+} en el medio fueran: 30 ppm, 60 ppm y 90 ppm.

Como en los casos anteriores, una vez obtenida la fracción 3 y añadido el CaCl_2 , se determinó su demanda catiónica con PEI para desestabilizar la materia disuelta y coloidal en el ensayo del rotor de deposición. Los resultados medios de la depositabilidad para cada valor de concentración de Ca^{2+} se resumen en las tablas 7.84. a 7.86.

Tabla 7.84.- Depositabilidad de la fracción 3 a partir de la desintegración de papel estucado satinado con 30 ppm de CaCl₂

	Superficie	Area total (mm ²)	Superficie cubierta (%)	ppm (mm ² /m ²)	Superficie ponderada (%)
Sin aditivos	Exterior	2698	13,7	136360	5,8
	Interior	828	7,8	78426	0,9

Tabla 7.85.- Depositabilidad de la fracción 3 a partir de la desintegración de papel estucado satinado con 60 ppm de CaCl₂

	Superficie	Area total (mm ²)	Superficie cubierta (%)	ppm (mm ² /m ²)	Superficie ponderada (%)
Sin aditivos	Exterior	2754	12,3	122957	5,9
	Interior	1137	10,8	107709	1,3

Tabla 7.86.- Depositabilidad de la fracción 3 a partir de la desintegración de papel estucado satinado con 90 ppm de CaCl₂

	Superficie	Area total (mm ²)	Superficie cubierta (%)	ppm (mm ² /m ²)	Superficie ponderada (%)
Sin aditivos	Exterior	1491	7,6	75833	3,2
	Interior	590	5,6	55862	0,7

En la figura 7.49. se representan los resultados ponderados de la superficie cubierta con depósitos a distintas concentraciones de Ca²⁺. Los resultados del valor 0 corresponden a los de la tabla 7.64. Se observa que al aumentar la concentración de Ca²⁺ en el medio, los depósitos formados disminuyen, resultados que coinciden con los obtenidos en el caso del adhesivo anteriormente estudiado. Los depósitos formados se hacen menos adherentes cuando la concentración de calcio aumenta, como ocurre con la salinidad.

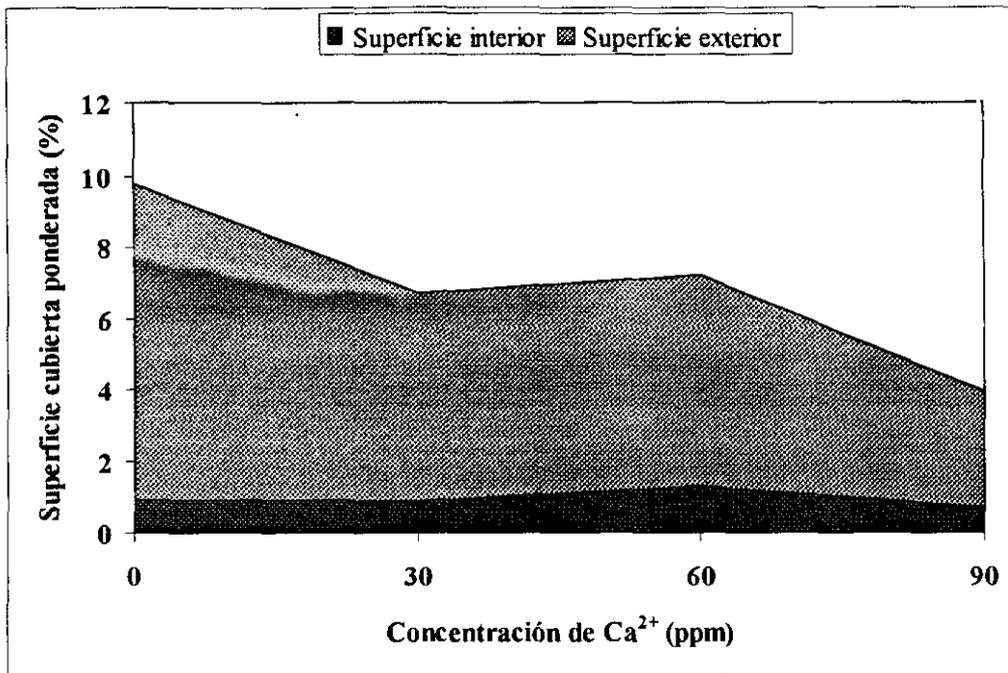


Figura 7.49.- Influencia de la dureza del medio en la formación de depósitos debido a la desestabilización de la MDC procedente del papel satinado

Así mismo, como se observa en la figura 7.50., la adición de Ca²⁺ al medio tiene un efecto análogo al de la conductividad. El CaCl₂, aunque actúa por neutralización de cargas, es desplazado por la PEI durante la titulación y, por tanto, no se aprecia variación en la demanda catiónica de las aguas blancas.

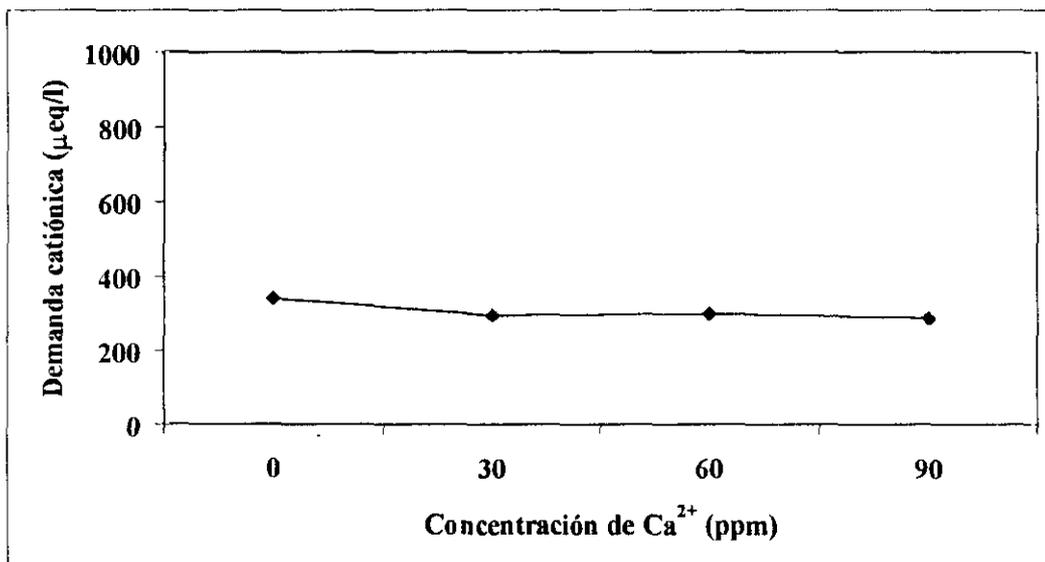


Figura 7.50.- Relación entre la dureza y la demanda catiónica de un agua blanca obtenida a partir de una suspensión de pasta de papel estucado satinado

7.3. MATERIA DISUELTA Y COLOIDAL PROCEDENTE DE JABONES DE DESTINTADO

La otra fuente de materia disuelta y coloidal estudiada es un jabón de destintado, con diferentes propiedades del utilizado en el apartado 7.1.1., cuya tendencia a la formación de depósitos en determinadas condiciones, es conocida. Fue suministrado por la empresa "RAISIO Chemicals", que estaba interesada en la validación del método como etapa previa a su comercialización.

Los jabones de destintado, como se ha indicado anteriormente, se utilizan en el proceso de fabricación de papel como aditivos que favorecen la eliminación de las tintas del papel de recuperación utilizado como materia prima. Cuando este aditivo pasa a través de las distintas etapas del proceso de fabricación, en forma disuelta o coloidal, puede acumularse en el sistema de aguas blancas ocasionando problemas de depósitos si se produce su desestabilización. Los jabones de destintado son generalmente sales sódicas de ácidos grasos. Estos son muy solubles en agua y reaccionan con los iones de calcio presentes en el agua, formando jabones cálcicos prácticamente insolubles. Para que los jabones cumplan su función es necesario que se encuentren en forma cálcica, por lo que se requieren unas condiciones dadas de dureza en las aguas. Cuando el agua es blanda se añade calcio en forma de cloruro o de hidróxido para alcanzar la dureza necesaria. La presencia de un exceso de calcio en el agua puede producir problemas de incrustaciones y de depósitos producidos por la acumulación de las distintas sales de calcio (silicato, oxalato, carbonato, etc.) que precipitan sobre las superficies de los distintos equipos que forman parte del proceso (Ferguson L.D., 1992b; Lassus A., 1996; Drabek O. *et al.*, 1998).

Los jabones pueden ser añadidos en el desintegrador o en la etapa de flotación, etapas que suelen desarrollarse a pH alcalino. La materia disuelta y coloidal originada por los jabones en las aguas de proceso puede llegar a otras etapas que se desarrollan a pH más bajo, lo que puede dar lugar a su desestabilización, como se ha mencionado anteriormente (Ferguson L.D., 1992a; Muvundamina M. y Liu J., 1997; Guerra G.J. *et al.*, 1997).

El jabón de destintado que se utilizó en este estudio se encuentra en forma sódica con un 90 % de humedad, como un gel sólido que funde a unos 50 °C. Por tanto, para disolverlo en el agua hay que calentarlo previamente en una placa calefactora. Una vez que toda la masa se encuentra en estado líquido se pasa a un vaso que contiene 1.800 ml de agua desmineralizada por ósmosis, para controlar la presencia de calcio. La temperatura de experimentación se mantiene a 50°C, como en casos anteriores. A continuación se ajusta el

pH de la suspensión y después, se añade cloruro cálcico en disolución para desestabilizar la materia disuelta y coloidal presente y favorecer la formación de los depósitos debidos a los jabones cálcicos. La cantidad estequiométrica de calcio se calcula teniendo en cuenta que un mol de jabón reacciona con medio mol de calcio.

Una vez que se desestabiliza la materia disuelta y coloidal comienza el ensayo de deposición. Tanto éste como el análisis de las superficies colectoras se realiza de forma análoga a como se ha descrito anteriormente, con la única salvedad de que, en este caso, las superficies con los depósitos se secan en estufa a 50 °C, para evitar la posible evaporación de los ácidos grasos.

Las variables seleccionadas para este estudio son las que influyen en la formación de jabones cálcicos y, por tanto, favorecen la formación de depósitos: la concentración de jabón, el pH y la dureza del agua del agua.

7.3.1. INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DE JABÓN

Para determinar la influencia de la concentración de jabón en la formación de depósitos, se realizaron experimentos variando su concentración en el medio. La experimentación se llevó a cabo a pH 8, ya que en condiciones alcalinas los ácidos grasos se encuentran disociados y se favorece la formación de los jabones cálcicos. Las concentraciones de jabón experimentadas fueron: 0,5 g/l, 1 g/l y 1,5 g/l.

Las condiciones de los ensayos realizados con el rotor de deposición se resumen en la tabla 7.87.

Para cada concentración de jabón se añade la cantidad estequiométrica de calcio necesaria para la formación de los jabones cálcicos. Las cantidades de calcio para cada concentración de jabón, añadidas en forma de CaCl_2 , se resumen en la tabla 7.88.

Los resultados del análisis de imagen de las superficies exterior e interior, así como las superficies ponderadas calculadas mediante las expresiones (3) y (4) se resumen en las tablas 7.89. a 7.91.

**Tabla 7.87.- Condiciones de experimentación del rotor de deposición para los jabones
(estudio de la influencia de la concentración)**

Velocidad (rpm)	250
Tiempo (min)	60
Temperatura (°C)	50
pH	8
Agente de desestabilización	Ca ²⁺
Concentración de Ca²⁺	Estequiométrica
Volumen de muestra (ml)	1800

Tabla 7.88.- Concentración de Ca²⁺ añadida en el estudio de la influencia de la concentración de jabón

Concentración de jabón (g/l)	Concentración estequiométrica de Ca²⁺ (ppm)
0,5	35
1	70
1,5	105

Tabla 7.89.- Depositabilidad de una suspensión que contiene 0,5 g/l de jabón

Superficie	Area total (mm²)	Superficie cubierta (%)	ppm (mm²/m²)	Superficie ponderada (%)
Exterior	4641	23,5	234539	10,0
Interior	1860	17,6	176140	2,1

Tabla 7.90.- Depositabilidad de una suspensión que contiene 1 g/l de jabón

Superficie	Area total (mm²)	Superficie cubierta (%)	ppm (mm²/m²)	Superficie ponderada (%)
Exterior	7012	35,4	354307	15,1
Interior	6245	59,1	591422	7,2

Tabla 7.91.- Depositabilidad de una suspensión que contiene 1,5 g/l de jabón

Superficie	Area total (mm ²)	Superficie cubierta (%)	ppm (mm ² /m ²)	Superficie ponderada (%)
Exterior	8752	44,2	442239	18,8
Interior	7866	74,5	744946	9,0

En la figura 7.51. se representan gráficamente estos resultados, así como la imagen de las superficies exteriores donde se observan las características físicas de estos depósitos.

Como cabe esperar, los resultados experimentales demuestran que la deposición aumenta al aumentar la concentración de contaminante en la muestra. Para concentraciones elevadas de jabón como fuente de materia disuelta y coloidal, la deposición por colisión adquiere una mayor relevancia obteniéndose más depósitos por este mecanismo que en los casos anteriormente estudiados. Esto se justifica por el elevado carácter de adherencia que presenta este tipo de depósitos.

En estos resultados se pone de manifiesto la importancia de la deposición por colisión para concentraciones elevadas de jabón. Esto supone que la materia desestabilizada será capaz de depositarse sobre superficies sometidas a fuertes tensiones de cizalla por la circulación de las suspensiones de pasta y de las aguas blancas, tales como tuberías, cajas de alimentación, codos, válvulas, etc.

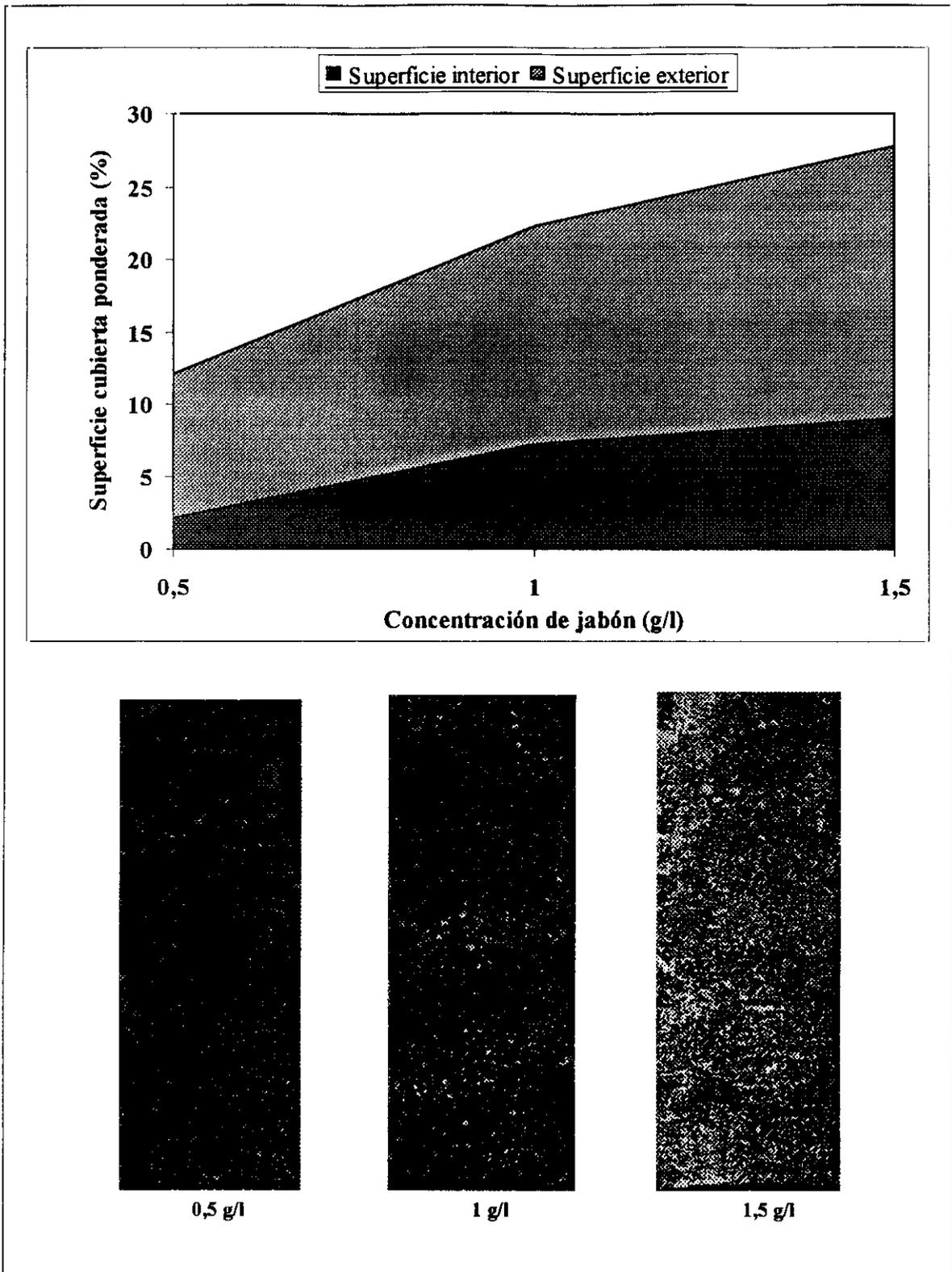


Figura 7.51.- Influencia de la concentración de jabón en la formación de depósitos

7.3.2. INFLUENCIA DEL pH DEL AGUA

Para determinar la influencia del pH se han realizado ensayos a tres valores de pH en las mismas condiciones de operación que en el caso anterior. La concentración de jabón en los experimentos fue de 0,9 g/l, que es una concentración equivalente a la que se utiliza en el destintado a escala industrial (Crow R.D. y Secor R.F., 1987; Ferguson L.D., 1992a). La cantidad de calcio añadida fue la estequiométrica. Se llevaron a cabo experimentos a pH 4,5, 8 y 10. Las condiciones de la experimentación llevada a cabo con el rotor de deposición se resumen en la tabla 7.92.

Tabla 7.92.- Condiciones de experimentación del rotor de deposición con los jabones de destintado (estudio de la influencia del pH)

Velocidad (rpm)	250
Tiempo (min)	60
Temperatura (°C)	50
Concentración de jabón (g/l)	0,9
Agente de desestabilización	Ca ²⁺
Concentración de Ca²⁺ (ppm)	60
Volumen de muestra (ml)	1800

Los resultados del análisis de las superficies exterior e interior quedan reflejados en las tablas 7.93. a 7.95. y su representación gráfica se muestra en la figura 7.52.

Tabla 7.93.- Depositabilidad de una suspensión que contiene 0,9 g/l de jabón a pH 4,5

Superficie	Area total (mm²)	Superficie cubierta (%)	ppm (mm²/m²)	Superficie ponderada (%)
Exterior	3108	15,9	158784	6,7
Interior	1224	11,4	113474	1,4

Tabla 7.94.- Depositabilidad de una suspensión que contiene 0,9 g/l de jabón a pH 8

Superficie	Area total (mm ²)	Superficie cubierta (%)	ppm (mm ² /m ²)	Superficie ponderada (%)
Exterior	6080	32,0	320140	13,1
Interior	5987	51,5	515327	6,9

Tabla 7.95.- Depositabilidad de una suspensión que contiene 0,9 g/l de jabón a pH 10

Superficie	Area total (mm ²)	Superficie cubierta (%)	ppm (mm ² /m ²)	Superficie ponderada (%)
Exterior	8105	41,4	414084	17,4
Interior	5181	48,1	480499	5,9

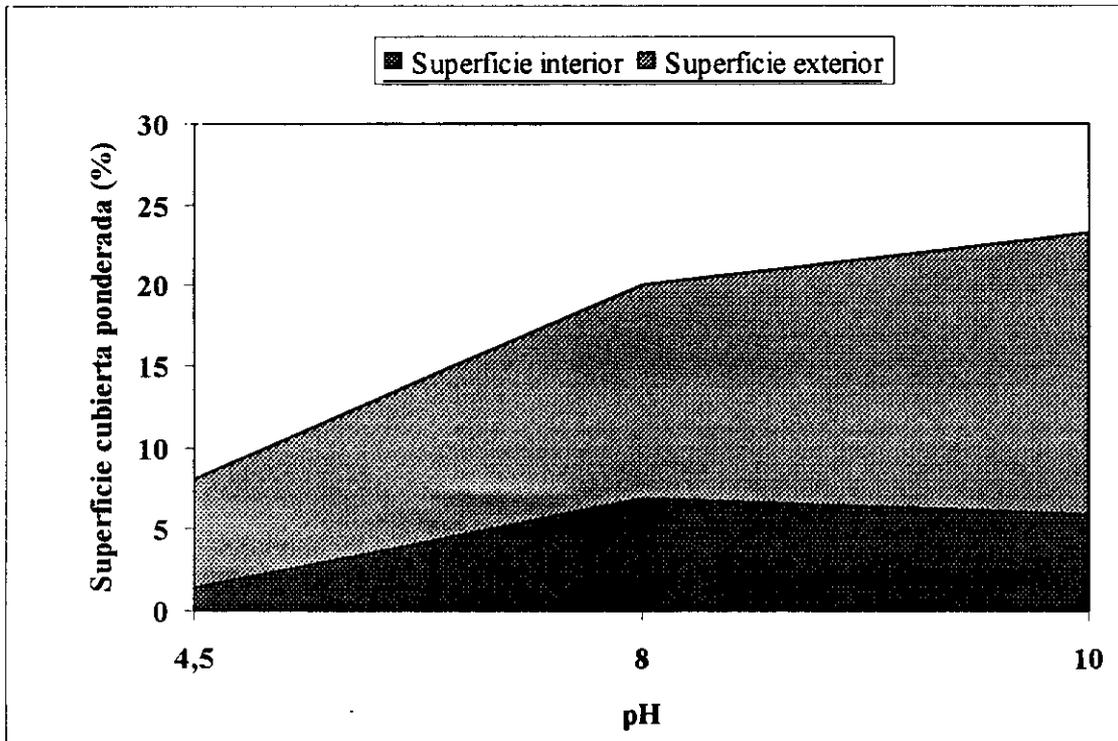


Figura 7.52.- Influencia del pH en la formación de depósitos adherentes debido a la desestabilización de la MDC procedente de los jabones de destintado

En esta figura se observa que al aumentar el pH aumenta la cantidad de depósitos formada. Como ya se sabe, en condiciones ácidas, los ácidos grasos del jabón no se encuentran disociados y no forman el jabón, por lo que forman menor cantidad de depósitos. Sin embargo, conforme aumenta el pH los ácidos grasos se saponifican y son más susceptibles de precipitar en forma de jabones cálcicos y, por tanto, de producir mayor cantidad de depósitos. Nuevamente, se observa la importancia del mecanismo de formación de depósitos en este tipo de contaminante. Es importante destacar que los resultados experimentales obtenidos con el rotor de deposición concuerdan con los resultados esperados, lo cual permite su validación.

7.3.3. INFLUENCIA DE LA DUREZA DEL AGUA

Para determinar la influencia de la dureza del agua sobre la cantidad de depósitos formados se realizó una serie de experimentos en los que se varió la cantidad de calcio añadida en forma de disolución de CaCl_2 1M, a diferencia de los experimentos anteriores realizados con la adición del calcio estequiométrico respecto al jabón. Los experimentos se llevaron a cabo sin añadir Ca^{2+} al medio, y añadiendo cantidades de calcio por debajo y por encima de la cantidad estequiométrica: 0 ppm, 30 ppm, 90 ppm y 120 ppm.

Las condiciones de experimentación en el rotor de deposición se resumen en la tabla 7.96.

Tabla 7.96.- Condiciones de experimentación del rotor de deposición con los jabones de destintado (estudio de la influencia de la dureza)

Velocidad (rpm)	250
Tiempo (min)	60
Temperatura (°C)	50
pH	8
Concentración de jabón (g/l)	0,9
Agente de desestabilización	Ca^{2+}
Volumen de muestra (ml)	1800

Los resultados del análisis de las superficies exterior e interior se muestran en las tablas 7.97. a 7.111. y se representan gráficamente en la figura 7.53. En esta figura se representa el valor correspondiente al ensayo realizado con la cantidad estequiométrica de calcio (60 ppm, para esta concentración de jabón), presentado en la tabla 7.94.

Tabla 7.97.- Depositabilidad de una suspensión que contiene 0,9 g/l de jabón sin calcio

Superficie	Area total (mm ²)	Superficie cubierta (%)	ppm (mm ² /m ²)	Superficie ponderada (%)
Exterior	1127	5,8	57562	2,4
Interior	407	3,8	37747	0,5

Tabla 7.98.- Depositabilidad de una suspensión que contiene 0,9 g/l de jabón con 30 ppm de Ca²⁺

Superficie	Area total (mm ²)	Superficie cubierta (%)	ppm (mm ² /m ²)	Superficie ponderada (%)
Exterior	4994	25,5	255140	10,7
Interior	1714	15,9	158973	2,0

Tabla 7.99.- Depositabilidad de una suspensión que contiene 0,9 g/l de jabón con 90 ppm de Ca²⁺

Superficie	Area total (mm ²)	Superficie cubierta (%)	ppm (mm ² /m ²)	Superficie ponderada (%)
Exterior	5541	28,3	282573	11,9
Interior	2161	20,0	200434	2,5

Tabla 7.100.- Depositabilidad de una suspensión que contiene 0,9 g/l de jabón con 120 ppm de Ca²⁺

Superficie	Area total (mm ²)	Superficie cubierta (%)	ppm (mm ² /m ²)	Superficie ponderada (%)
Exterior	3917	20,0	200123	8,4
Interior	1626	15,1	150768	1,9

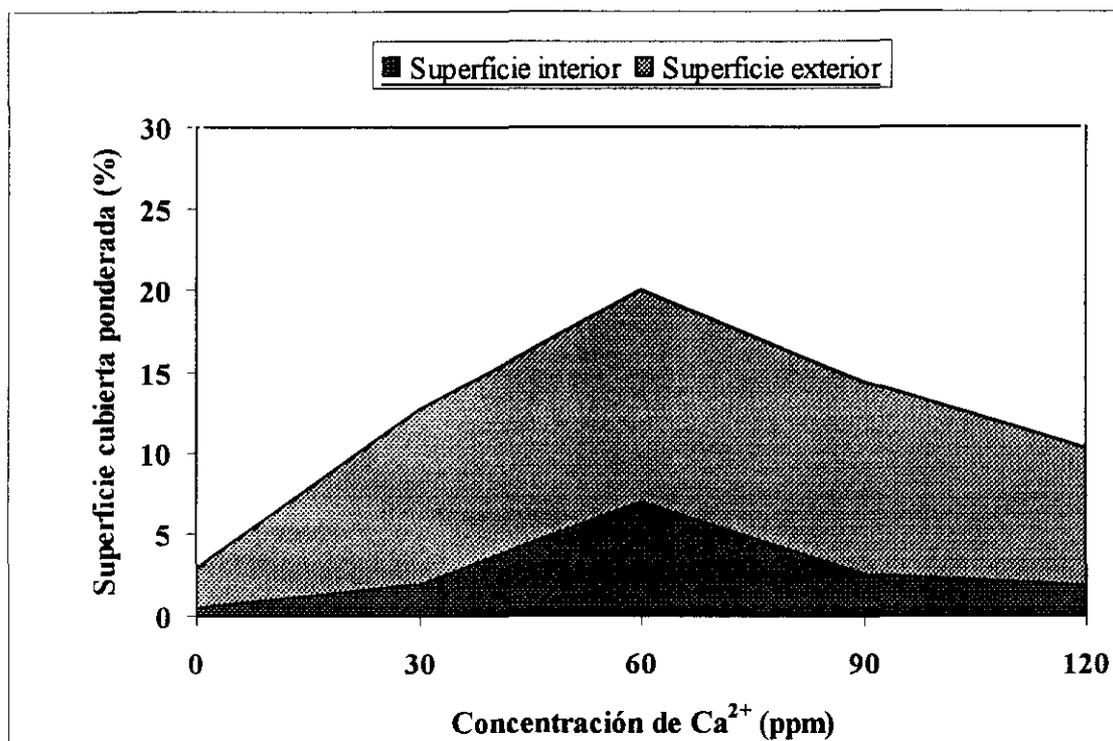


Figura 7.53.- Influencia de la dureza del agua en la formación de depósitos adherentes debido a la desestabilización de la MDC procedente de los jabones de destintado

A bajas concentraciones de calcio, la mayor parte de los ácidos grasos que forman el jabón se encuentran disociados, dado el pH ligeramente alcalino, y, por tanto, en forma soluble, por lo que la cantidad de depósitos formados es muy baja. A medida que va aumentando la dureza del agua, se van formando jabones cálcicos. Estos, al ser insolubles, originan mayor cantidad de depósitos, hasta llegar a un máximo, que coincide con la cantidad estequiométrica necesaria para que todo el jabón reaccione con el calcio (60 ppm de Ca²⁺). Posteriores adiciones de calcio hacen disminuir la cantidad de depósitos, que cabe atribuir a la neutralización de las cargas negativas por parte del Ca²⁺. Otro aspecto que puede indicar la estabilidad de las dispersiones es la pérdida de su carácter adherente, originada por la disminución de la carga superficial.

7.4. APLICACIÓN A UN CASO INDUSTRIAL

Para comprobar la aplicación industrial del método desarrollado para estudiar la materia disuelta y coloidal que origina depósitos adherentes por desestabilización, se realizaron experimentos con las materias primas de dos fábricas de papel reciclado (A y B). La fábrica A utiliza como materia prima cartón y la fábrica B una mezcla de revistas (15%), papel de oficina sin estucar (75%) y pasta termomecánica (10%).

El método de obtención del agua blanca objeto de análisis y las variables de caracterización se representan en la figura 7.54.

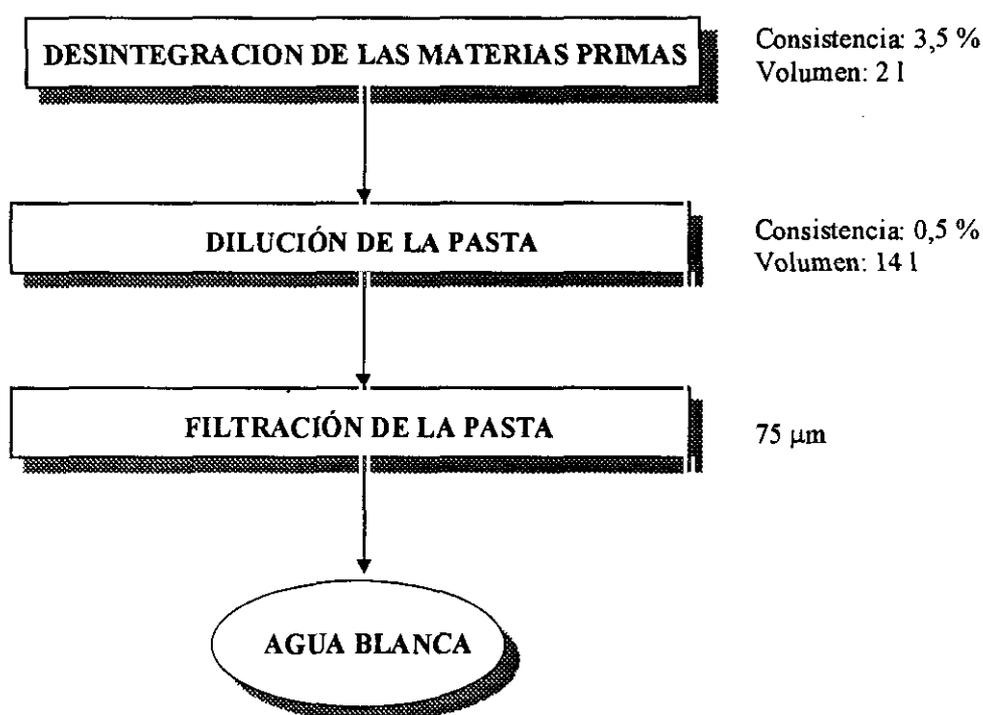


Figura 7.54.- Obtención y caracterización de las fracciones para el estudio de las aguas blancas de las Fábricas A y B

La pasta obtenida, una vez desintegrada la materia prima, se diluye hasta una consistencia de 0,5% y a continuación se pasa a través del DDJ (“Dynamic Drainage Jar”) para la obtención de las aguas blancas. La caracterización de las aguas blancas se realizó midiendo las siguientes variables:

- Conductividad (λ)
- pH
- Demanda catiónica con PEI (DC)
- Sólidos totales (ST)
- Turbidez
- Cenizas
- Depositabilidad, con el rotor de deposición

Fábrica A

La desintegración de las materias primas se llevó a cabo en las condiciones en que se lleva a cabo en la planta (tabla 7.101.), utilizando agua de la red.

Tabla 7.101.- Condiciones de desintegración de las materias primas de la Fábrica A

Consistencia (%)	3,5
Aditivos	-
Temperatura (°C)	35
Tiempo (min)	20
Velocidad (rpm)	3.000

El producto final de esta fábrica es un cartón para embalaje, por lo que no se utilizaron aditivos de blanqueo ya que este producto no requiere propiedades de blancura. Los ensayos se realizaron por triplicado. Los resultados de la caracterización de las aguas blancas se resumen en la tabla 7.102.

Tabla 7.102.- Caracterización de las aguas blancas de la Fábrica A

	Exp. 1	Exp. 2	Exp. 3	Media
λ (mS/cm)	0,14	0,14	0,15	0,14
pH	8,4	8,4	8,4	8,4
DC (μ eq/l)	52	45	44	47
Sólidos totales (g/l)	1,1	0,5	0,7	0,8
Turbidez (NTU)	949	724	862	845
Cenizas (%)	20,4	67,4	58,6	48,8

En la tabla 7.103. se resumen las condiciones de operación de los ensayos de depositabilidad, que también se realizaron por triplicado para cada desintegración, con el fin de minimizar los errores debidos a la propia heterogeneidad de las materias primas.

Tabla 7.103.- Condiciones de operación en los experimentos de depositabilidad de la Fábrica A

Temperatura (°C)	50
Tiempo (min)	60
Velocidad de agitación (rpm)	250
Polímero	PEI
Volumen de polímero	V_t
Volumen de muestra (ml)	1800

En las tablas 7.104. y 7.105. se presentan los resultados del ensayo de deposición para cada desintegración, para cada una de las superficies colectoras. Así mismo, en la tabla 7.106. se muestran los resultados ponderados de las superficies cubiertas de depósitos, es decir, teniendo en cuenta el tamaño de la superficie sobre la que son retenidos.

Tabla 7.104.- Ensayos de depositabilidad de las aguas blancas de la Fábrica A (superficie exterior)

Desintegración 1			
Experimento	Area total (mm²)	Superficie cubierta (%)	ppm (mm²/m²)
1	2615	13,4	134249
2	3380	17,2	171855
3	4880	25,2	251596
Media	3625	18,6	185900
Desintegración 2			
Experimento	Area total (mm²)	Superficie cubierta (%)	ppm (mm²/m²)
1	1666	8,5	85159
2	2455	12,6	125643
3	5721	28,9	289086
Media	3280	16,7	166629
Desintegración 3			
Experimento	Area total (mm²)	Superficie cubierta (%)	ppm (mm²/m²)
1	2790	14,6	146404
2	3204	16,2	161923
3	5139	26,1	261274
Media	3.711	19,0	189867
MEDIA TOTAL	3539	18,1	180799

Tabla 7.105.- Ensayos de depositabilidad de las aguas blancas de la Fábrica A (superficie interior)

Desintegración 1			
Experimento	Area total (mm²)	Superficie cubierta (%)	ppm (mm²/m²)
1	1418	13,4	134297
2	398	3,8	37659
3	895	8,5	84803
Media	904	8,6	85586
Desintegración 2			
Experimento	Area total (mm²)	Superficie cubierta (%)	ppm (mm²/m²)
1	1378	13,1	130543
2	681	6,5	64494
3	1070	10,3	101300
Media	1043	9,9	98779
Desintegración 3			
Experimento	Area total (mm²)	Superficie cubierta (%)	ppm (mm²/m²)
1	381	3,6	36123
2	2596	24,6	245843
3	388	3,7	36741
Media	1122	10,6	106235
MEDIA TOTAL	1023	9,7	96867

Tabla 7.106.- Resultados ponderados de los experimentos realizados con las aguas blancas de la Fábrica A

Desintegración 1			
Experimento	SEP (%)	SIP (%)	Superficie total ponderada (%)
1	5,6	1,6	7,2
2	7,2	0,5	7,7
3	10,5	1,0	11,5
Media	7,8	1,0	8,8
Desintegración 2			
Experimento	SEP (%)	SIP (%)	Superficie total ponderada (%)
1	3,6	1,6	5,2
2	5,3	0,8	6,1
3	12,3	1,2	13,5
Media	7,1	1,2	8,3
Desintegración 3			
Experimento	SEP (%)	SIP (%)	Superficie total ponderada (%)
1	6,0	0,4	6,4
2	6,9	3,0	9,9
3	11,0	0,4	11,4
Media	8,0	1,3	9,3
MEDIA TOTAL	7,6	1,2	8,8

SEP: Superficie exterior ponderada

SIP: Superficie interior ponderada

En las tablas 7.107. y 7.108. se muestran los parámetros estadísticos para estimar el error de estos experimentos, teniendo en cuenta las superficies colectoras individualmente y la superficie total ponderada, respectivamente.

Tabla 7.107.- Parámetros estadísticos de la reproducibilidad de los experimentos realizados con aguas blancas obtenidas a partir de una suspensión de pasta de la Fábrica A

	Area depósito (mm ²)	Superficie cubierta (%)	ppm (mm ² /m ²)
SUPERFICIE EXTERIOR			
Media	3539	18,1	180799
σ	1385	7,0	69991
Int. Confianza	1129	5,7	57063
Error (%)	31,9	31,6	31,6
SUPERFICIE INTERIOR			
Media	1023	9,7	96867
σ	716	6,8	67780
Int. Confianza	583	5,5	55261
Error (%)	57,1	56,8	57,0

Tabla 7.108.- Parámetros estadísticos de la reproducibilidad de los experimentos realizados con aguas blancas obtenidas a partir de una suspensión de pasta de la Fábrica A (superficie ponderada)

	Superficie total ponderada (%)
Media	8,8
σ	2,9
Intervalo de confianza	2,4
Error (%)	26,9

Como puede observarse, los errores son bastante grandes en el caso del análisis de las superficies individualmente, debido a la heterogeneidad de las materias primas que dificulta la preparación de pastas representativas y homogéneas, pero, sin embargo, nuevamente se comprueba que este error se reduce cuando el análisis se realiza sobre la superficie total de depósitos ponderada. Estos errores son comparables a los obtenidos para otros parámetros tradicionales, como la demanda catiónica, DQO, sólidos, etc., y se atribuyen a la heterogeneidad de las materias primas.

Fábrica B

En este caso, la desintegración de las materias primas también se llevó a cabo en las condiciones industriales de la planta. Esta fábrica produce pasta destintada a partir de una mezcla de revistas (15%), papel de oficina sin estucar (75%) y pasta termomecánica (10%). Por tanto, se incorporaron los aditivos de destintado en las proporciones utilizadas en la fábrica. Las condiciones de desintegración se presentan en la tabla 7.109. Como en los experimentos anteriores, se realizó por triplicado.

Las aguas blancas se obtuvieron y se caracterizaron como en el caso anterior (figura 7.58.). Los resultados de la caracterización de las aguas blancas se resumen en la tabla 7.110.

Tabla 7.109.- Condiciones de desintegración de las materias primas de la Fábrica B

Consistencia (%)	3,5
Aditivos	NaOH: 1% Jabón: 1% H ₂ O ₂ : 1% Silicato de sodio: 2,5%
Temperatura (°C)	45
Tiempo (min)	20
Velocidad (rpm)	3000

Tabla 7.110.- Caracterización de las aguas blancas de la Fábrica B

	Exp. 1	Exp. 2	Exp. 3	Media
λ (mS/cm)	0,30	0,30	0,30	0,30
pH	10,7	10,7	10,2	10,5
DC ($\mu\text{eq/l}$)	422	404	322	383
Sólidos totales (g/l)	1,8	1,8	1,3	1,6
Turbidez (NTU)	1386	1445	1434	1422
Cenizas (%)	25,0	31,5	61,8	39,4

Los resultados del ensayo de depositabilidad realizado en las mismas condiciones del caso anterior (tabla 7.103.), se muestran en las tablas 7.111. y 7.112., respectivamente. Así mismo, en la tabla 7.113. se muestran los resultados ponderados de las superficies cubiertas con depósitos.

En las tablas 7.114. y 7.115. se muestran los parámetros estadísticos para estimar el error de estos experimentos, teniendo en cuenta el análisis individual de las superficies colectoras y la superficie total ponderada, respectivamente.

Tabla 7.111.- Ensayos de depositabilidad de las aguas blancas de la Fábrica B (superficie exterior)

Desintegración 1			
Experimento	Area total (mm²)	Superficie cubierta (%)	ppm (mm²/m²)
1	447	2,3	22583
2	581	3,0	30109
3	831	4,2	42009
Media	620	3,2	31567
Desintegración 2			
Experimento	Area total (mm²)	Superficie cubierta (%)	ppm (mm²/m²)
1	846	4,3	42748
2	1188	6,0	60008
3	721	3,8	37580
Media	918	4,7	46779
Desintegración 3			
Experimento	Area total (mm²)	Superficie cubierta (%)	ppm (mm²/m²)
1	730	3,7	36855
2	486	2,6	25552
3	973	4,9	49344
Media	730	3,7	37250
MEDIA TOTAL	756	3,9	38532

Tabla 7.112.- Ensayos de depositabilidad de las aguas blancas de la Fábrica B (superficie interior)

Desintegración 1			
Experimento	Area total (mm²)	Superficie cubierta (%)	ppm (mm²/m²)
1	177	1,7	16728
2	177	1,7	16789
3	50	0,5	4697
Media	135	1,3	12738
Desintegración 2			
Experimento	Area total (mm²)	Superficie cubierta (%)	ppm (mm²/m²)
1	287	2,7	27180
2	363	3,4	34376
3	100	0,9	9423
Media	250	2,4	23660
Desintegración 3			
Experimento	Area total (mm²)	Superficie cubierta (%)	ppm (mm²/m²)
1	402	3,8	38038
2	107	1,0	10340
3	550	5,2	52063
Media	353	3,4	33480
MEDIA TOTAL	246	2,3	23293

Tabla 7.113.- Resultados ponderados de los experimentos realizados con las aguas blancas de la Fábrica B

Desintegración 1			
Experimento	SEP (%)	SIP (%)	Superficie total ponderada (%)
1	1,0	0,2	1,2
2	1,2	0,2	1,4
3	1,8	0,0	1,8
Media	1,3	0,2	1,5
Desintegración 2			
Experimento	SEP (%)	SIP (%)	Superficie total ponderada (%)
1	1,8	0,3	2,1
2	2,6	0,4	3,0
3	1,5	0,1	1,6
Media	2,0	0,3	2,3
Desintegración 3			
Experimento	SEP (%)	SIP (%)	Superficie total ponderada (%)
1	1,6	0,5	2,1
2	1,0	0,1	1,1
3	2,1	0,6	2,7
Media	1,6	0,4	2,0
MEDIA TOTAL	1,6	0,3	1,9

SEP: Superficie exterior ponderada

SIP: Superficie interior ponderada

Tabla 7.114.- Parámetros estadísticos de la reproducibilidad de los experimentos realizados con aguas blancas obtenidas a partir de una suspensión de pasta de la Fábrica B

	Area depósito (mm ²)	Superficie cubierta (%)	ppm (mm ² /m ²)
SUPERFICIE EXTERIOR			
Media	756	3,9	38532
σ	237	1,2	11755
Int. Confianza	193	0,9	9584
Error (%)	25,5	24,5	24,9
SUPERFICIE INTERIOR			
Media	246	2,3	23293
σ	166	1,6	15710
Int. Confianza	135	1,3	12808
Error (%)	55,1	55,0	55,0

Tabla 7.115.- Parámetros estadísticos de la reproducibilidad de los experimentos realizados con aguas blancas obtenidas a partir de una suspensión de pasta de la Fábrica B (superficie ponderada)

	Superficie total ponderada (%)
Media	1,9
σ	0,7
Intervalo de confianza	0,5
Error (%)	28,2

Como en el caso anterior, los errores son elevados en caso de estimar el error de las medidas individuales y se compensan en el caso del análisis de las superficies ponderadas.

Como resumen de lo anteriormente expuesto, en la tabla 7.116. se presentan los resultados de los ensayos de depositabilidad de las aguas blancas de ambas fábricas.

Tabla 7.116.- Resultados de depositabilidad de las aguas blancas de las dos fábricas

	FABRICA A		FABRICA B	
	Superficie exterior	Superficie interior	Superficie exterior	Superficie exterior
Area total (mm ²)	3539	1023	756	246
Superficie cubierta (%)	18,1	9,7	3,9	2,3
Ppm (mm ² /m ²)	180799	96867	38532	23293
Superficie ponderada (%)	7,6	1,2	1,6	0,3

En la figura 7.55. se muestran gráficamente los resultados de depositabilidad obtenidos, con las aguas blancas de cada una de las fábricas.

En base a las correlaciones aceptadas hasta hace poco, las materias primas de la Fábrica B, que producen valores más altos de demanda catiónica, conductividad y turbidez en las aguas de proceso (figura 7.56.), deberían de producir mayores problemas de depósitos por desestabilización de la materia disuelta y coloidal. Sin embargo, se ha de destacar que en la fabricación sucede todo lo contrario, como ponen de manifiesto, de manera concluyente, los resultados obtenidos con el método aquí propuesto y representados en la figura 7.55.

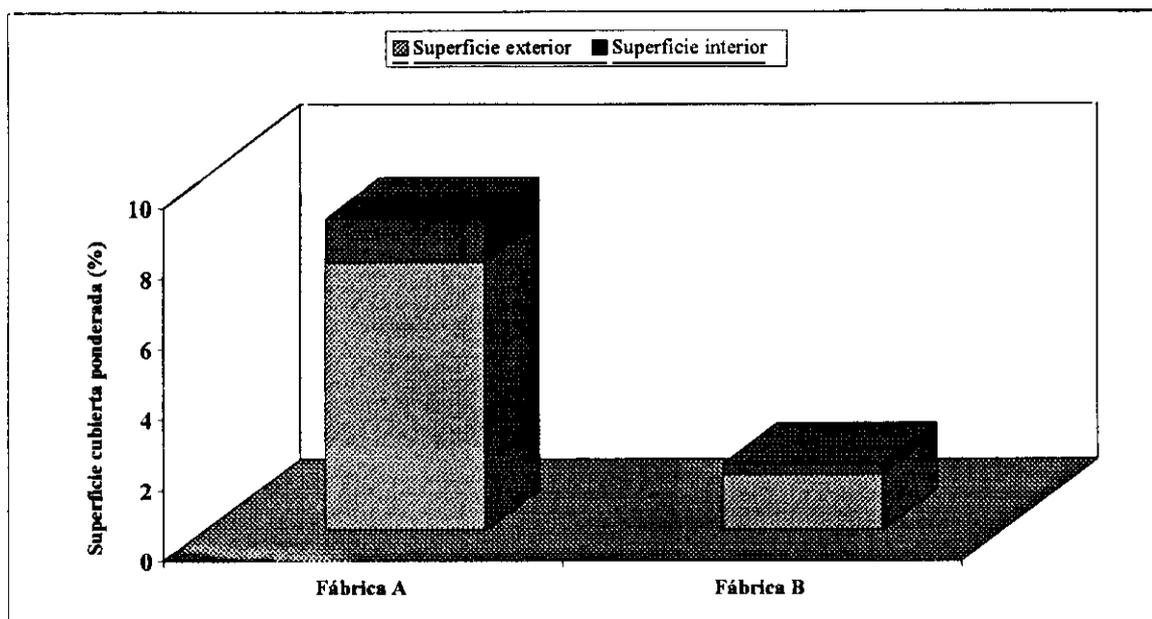


Figura 7.55.- Depositabilidad de las aguas blancas de la Fábrica A y de la Fábrica B

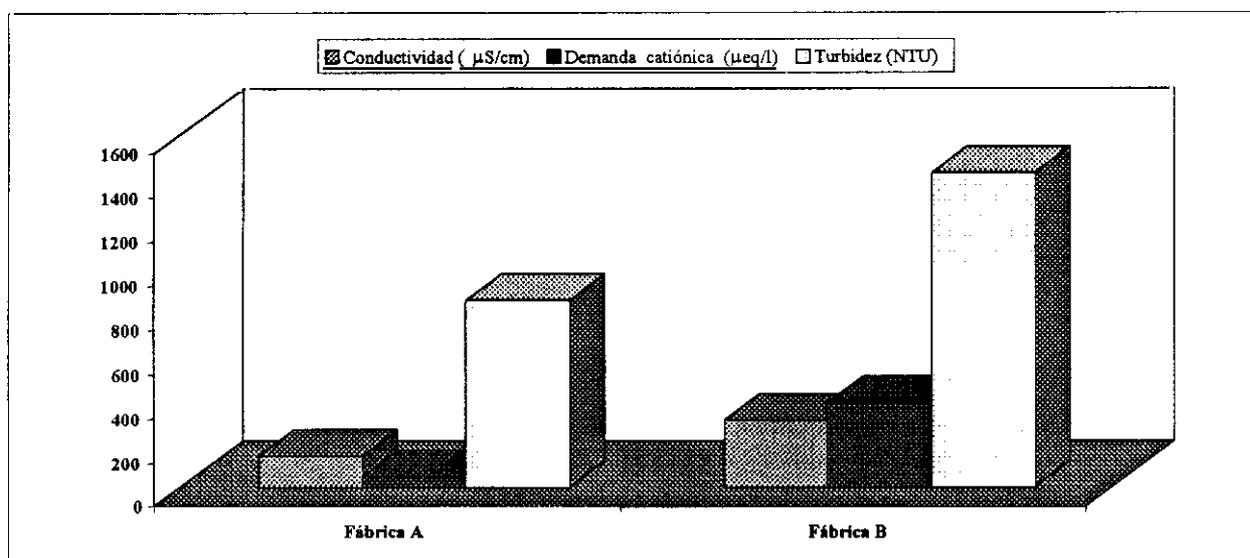


Figura 7.56.- Comparación de los parámetros medidos en las aguas blancas de la Fábrica A y la Fábrica B

En las condiciones industriales de operación de la Fábrica B, la desintegración se lleva a cabo en presencia de jabón, H_2O_2 y silicato sódico. Como ya se ha puesto de manifiesto anteriormente, estos aditivos que facilitan la desintegración y la solubilización de parte de los contaminantes, aumentan los parámetros citados. Al mismo tiempo facilitan la eliminación de

otra parte de los contaminantes en la etapa de filtración y hacen que la materia disuelta y coloidal tenga menor tendencia a la formación de depósitos adherentes. Lo mismo ocurre en la planta, donde gran parte de los contaminantes son eliminados en las etapas de depuración de la pasta por lo que no presentan graves problemas de "stickies" secundarios.

En el caso de la Fábrica A, aunque la concentración de materia disuelta y coloidal en las aguas blancas es menor, tiene gran tendencia a desestabilizarse químicamente en presencia de aditivos catiónicos, por lo que se forman más depósitos en la zona húmeda de la máquina que en la Fábrica B. En la figura 7.57. se muestra la imagen de las superficies exteriores con depósitos, obtenidas con las aguas blancas procedentes de cada una de las fábricas, donde se corroboran estos resultados.

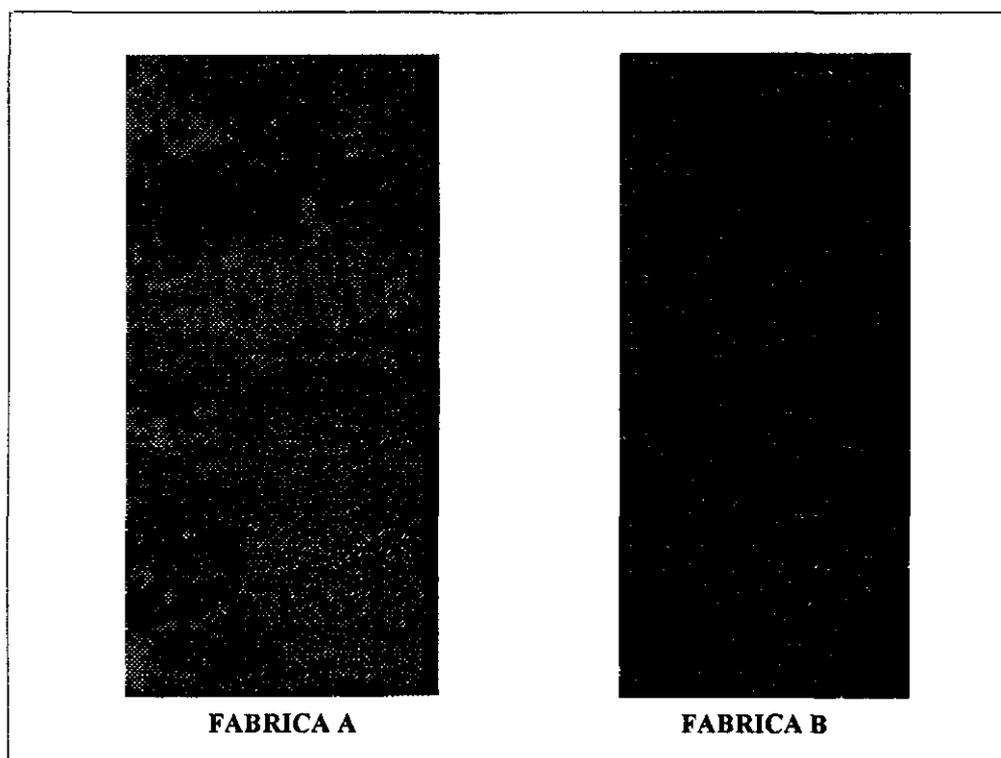


Figura 7.57.- Imagen de las superficies exteriores con los depósitos obtenidos a partir de las aguas blancas de las Fábricas A y B

8. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Los resultados de la investigación que se presenta en esta memoria permiten establecer las siguientes conclusiones:

- 1^a.- Los métodos existentes hasta ahora para la caracterización de la materia potencialmente formadora de depósitos adherentes, que constituye un grave problema en el reciclado del papel, presentan dos importantes limitaciones:
 - no son representativos de las condiciones fluidodinámicas del complejo sistema formado por las dispersiones papeleras.
 - no tienen en cuenta las causas que condicionan la deposición de estas sustancias a lo largo del proceso, como pueden ser cambios en la temperatura, pH, conductividad, presencia de diversos aditivos y todo un amplio conjunto de variables que pueden modificarse a lo largo del proceso.

En consecuencia, es necesario el desarrollo de una metodología que permita llevar a cabo los estudios de depositabilidad de la materia adherente, en condiciones representativas de la fluidodinámica y físico-química del sistema.

- 2^a.- Se han estudiado experimentalmente los fenómenos fisico-químicos que originan la desestabilización de la materia disuelta y coloidal, estableciéndose las condiciones y los mecanismos que determinan la formación de depósitos adherentes. En base a estos estudios, se ha desarrollado un método de laboratorio, de inmediata utilidad industrial, para el estudio y predicción del comportamiento de la materia potencialmente formadora de "stickies" secundarios en el proceso, así como las condiciones y mecanismos que darían lugar, bien a su dispersión, sin constituir problemas, bien a su deposición, en condiciones que, en este último caso, habrían de evitarse industrialmente.
- 3^a.- Los métodos experimentales propuestos en la bibliografía, incluso con adaptación de equipos comerciales para la medida de la depositabilidad, tienen numerosas limitaciones. Las causas que originan la dificultad de obtener resultados representativos y reproducibles de los complejos fenómenos que pueden presentarse en el circuito del proceso papelerero son:
- no tienen en cuenta los mecanismos de formación de los depósitos.
 - no diferencian los depósitos de materia adherente de otras materias presentes en la suspensión.
 - no tienen en cuenta la fluidodinámica del sistema.
 - no se pueden extraer los depósitos para su posterior análisis.
- 4^a.- Las anteriores limitaciones han constituido los puntos de partida a superar para el desarrollo del método de estudio y caracterización propuesto. Para ello, junto a la metodología experimental y analítica, siempre basada en el proceso papelerero, ha sido necesario el desarrollo de un nuevo equipo para llevar a cabo los estudios de deposición. El equipo desarrollado en este trabajo de investigación, cuya patente de invención se ha presentado durante el desarrollo de esta Tesis Doctoral, denominado **ROTOR DE DEPOSICIÓN**, presenta las siguientes ventajas:
- reproducibilidad.
 - *facilidad de operación y de control de las variables estudiadas.*
 - capacidad de discriminación entre diversos mecanismos de deposición.
 - diferenciación entre las materias adherentes responsables de la formación de "stickies" y las no adherentes.
 - determinación cuantitativa y cualitativa de los depósitos, mediante métodos desarrollados específicamente o técnicas convencionales de laboratorio.

- 5^a.- El rotor de deposición presenta una gran versatilidad que permite estudiar la tendencia de la materia disuelta y coloidal de distintos orígenes a la formación de depósitos, en la parte húmeda de la máquina de papel, así como las condiciones que dan lugar a su desestabilización, ya sea mediante la incorporación de aditivos o por fuerzas fluidodinámicas, o por modificación de otras variables físicas –temperatura, velocidad de las corrientes- ó químicas -pH, salinidad, carga superficial de las partículas-. Presenta una alta reproducibilidad, con unos valores de error experimental inferiores al 17 % para mezclas heterogéneas, y menores del 9% cuando la materia prima es homogénea.
- 6^a.- El método desarrollado, que comprende el estudio de la desestabilización de las materias potencialmente formadoras de “stickies” y el estudio de su depositabilidad, ha hecho posible el estudio experimental de la influencia de las variables del proceso en la formación de depósitos adherentes. Para ello se han realizado experimentos con aguas blancas papeleras, procedentes de materias primas que contienen adhesivos, compuestos de estucado y jabones de destintado, que han dado lugar a las conclusiones que se exponen a continuación.
- 7^a.- Del estudio del comportamiento de los **adhesivos**, que constituyen una causa importante de los problemas de fabricación cuando se emplea papel de recuperación como materia prima, se puede concluir que la utilización de aditivos en la etapa de desintegración disminuye la formación de depósitos en las etapas posteriores del proceso. En el caso de adhesivos de alcohol polivinílico, que son los que originan mayores problemas de depósitos, debido a que son solubilizados totalmente en el agua en ciertas etapas del proceso, cabe destacar que:
- El criterio que se ha venido empleando, basado en la demanda catiónica del agua blanca, no permite predecir la depositabilidad del alcohol polivinílico, ya que no existe una correlación clara entre esta variable y la tendencia a la formación de “stickies”.
 - La cantidad de depósitos obtenida depende del polímero que se utilice para desestabilizar la materia disuelta y coloidal, de la dosis y de las características físico-químicas del agua.
 - Cuando aumenta la concentración de adhesivo en el medio, la cantidad de depósitos obtenidos no sigue una tendencia clara, obteniéndose un máximo para una concentración de alcohol polivinílico en la materia prima de 0,5%.

8ª.- La composición de la **salsa de estucado** que se empleó en el papel original, es el factor de mayor influencia en la formación de depósitos, cuando este papel es reciclado. Además, cabe destacar que:

- A diferencia de lo que ocurre con las aguas blancas que contienen materia disuelta y coloidal procedente del alcohol polivinílico, resulta predecible la relación entre la demanda catiónica de las aguas blancas de estucado y los depósitos formados.
- La cantidad de depósitos obtenida también depende del agente de desestabilización. Cuando se emplea un polielectrolito con tal fin, los depósitos formados, son función de la concentración de la materia disuelta y coloidal presente, de la dosis del aditivo y de las características físico-químicas del agua.
- Cuando aumenta la proporción de papel estucado en la materia prima, aumenta proporcionalmente la cantidad de depósitos obtenidos, a diferencia del comportamiento del adhesivo anterior.

9ª.- Los depósitos debidos a la presencia de **jabones de destintado**, aumentan cuando aumenta la concentración de jabón, el pH y la dureza de las aguas. Además, en este caso, los depósitos tienden a formarse en los lugares del circuito de aguas blancas, donde existe una elevada turbulencia, por impacto de las partículas sobre las superficies.

10ª.- El rotor de deposición permite el estudio del comportamiento de diferentes materias primas desde el punto de vista de su tendencia a formar "stickies" secundarios. Los resultados obtenidos con el rotor de deposición permiten a las fábricas de papel reciclado seleccionar las materias primas menos problemáticas desde el punto de la formación de depósitos adherentes, con el consiguiente beneficio económico.

9. BIBLIOGRAFÍA

ABRAHAM S.: "Successful approaches in avoiding stickies". Tappi J. Vol. 81, nº 2. Febrero, 1998. Pág. 79-84.

ABUBAKR S.: "Development of environmentally benign pressure sensitive adhesives". Recycling Symposium. Nueva Orleans. Marzo, 1998. Pág. 595.

ACKERMANN C., PUTZ H.-J. y GOTTSCHING L.: "Improved macro sticky analysis for deinked pulp based on screening". Progress in Paper Recycling. Vol. 7, nº 2. Febrero, 1998. Pág. 22-32.

ALLEN L.H.: "Mechanism and control of pitch deposition in newsprint mills". Tappi J. Vol. 81, nº 2. Febrero, 1980.

ALLEN L.H., CAVANAGH W.A., HOLTON J.E. y WILLIAMS G.R.: "The use of talc for pitch and deposit control in the modern kraft pulp mill". TAPPI Proceedings Pulping Conference. 1992. Pág. 509-512.

ALLEN L.H., CAVANAGH W.A., HOLTON J.E. y WILLIAMS G.R.: "New understanding of talc addition may help improve control of pitch". Pulp and Paper. Diciembre, 1993. Pág. 89-91.

ALLEN L.H., SENNET P.S., LAPOINTE C.L., TRUITT R.E. y SITHOLE B.B.: "Pitch deposition in newsprint mills using certain kaolin pigments". Tappi J. Vol. 81, nº 7. Julio, 1998. Pág. 137-138.

ALLEN L.H. y FILION D.: "A laboratory white pitch deposition test for screening additives". TAPPI Proceedings, Papermakers Conference. 1995. Pág. 539-550.

ALLISON P.J.: "Pitch and stickies control in pulp and paper mills". Paper Southern Africa. Mayo-Junio, 1988. Pág. 16-21.

ASP F., ENGSTRAND P., HOLMBOM B., LASSUS A. y WIKSTRÖM K.: "Evaluation of contaminant flows in a deinking process and estimations of the value of the raw materials". Proceedings of the Pulp and Paper International Paper Recycling '94 Conference, London 1994.

ATCHINSON J.E.: "Non-Wood fiber could play a mayor role in future U.S. papermaking furnishes". Pulp & Paper. Julio, 1995. Pág. 125.

BACK E.L.: "Autodispersible waxes for recyclable packaging papers. Part 1. Principles for wax removal after alkaline hot dispersion". Tappi J. Vol. 78, nº 7. Julio, 1995. Pág. 161-168.

BACK E.L., LAUDI B. y ELFTONSON J.: "Effect of modifiers on wax properties and on dispersibility under hot alkaline conditions; Autodispersable waxes for recyclable packaging papers IV". Nordic Pulp Paper Res. J. Vol. 10, nº2. Febrero, 1995. Pág. 122-128.

BADAR T.A.: "Environmental impact of recycling in the paper industry". Progress in Paper Recycling. Mayo, 1993. Pág. 42.

BARRET A.E.: "Screening of hot-melt components for repulpability using a four-step test that considers common repulping environments". Tappi J. Vol. 76, nº 8. Agosto, 1993. Pág. 179-185.

BEAUDOIN R., DUBE G., LUPIEN B., LAUZON E., VINES M. y BLAIS S.: "Increased retention and drainage and controlling stickies deposition with bentonite in combination with polyethylene oxide and a cofactor-a mill experience". 84th Annual Meeting Technical Section. Montreal. Enero, 1998.

BIZA P.: "Talc solutions for deposition problems in pulp and paper processes". Use of Minerals in Papermaking. Manchester. Febrero, 1997. Pág. 191-200.

BLAIS S., CHABOT P., GAUDREAU R. y TREMBLAY C.: "Methodology for the determination of stickies concentration in bleached kraft recycled pulp using an interactive image analyzer". Progress in Paper Recycling. Vol. 6, nº 2. Febrero, 1997. Pág. 85-92.

BLANCO M.A.: "Estudio de la floculación en la fabricación de papel". Tesis doctoral. Madrid, Abril, 1994.

BLANCO M.A., NEGRO C., GARCIA J., MONTE M.C, GASPAR I. y TIJERO J.: "Problemas con el uso de fibras recicladas en la fabricación de papel y cartón". 1er. Congreso de Química y Medio Ambiente. Tecnologías Limpias. Barcelona, Noviembre, 1995a.

BLANCO M.A., NEGRO C. y TIJERO J.: "Minimización del uso del agua en la industria papelera". 1er. Congreso de Química y Medio Ambiente. Tecnologías Limpias. Barcelona, Noviembre, 1995b.

BLANCO M.A., GASPAR I., NEGRO C., y TIJERO J.: "Problemas microbiológicos en la fabricación de papel y cartón". Inv. Téc. Papel. nº 127. Enero, 1996a. Pág. 49-79.

BLANCO M.A., NEGRO C., GARCÍA J. y TIJERO J.: "Predicting the impact of closure the water system in paper mills". 50th. Appita Annual Conference. Auckland, Nueva Zelanda, 5-10 de Mayo, 1996b.

BLANCO M.A., NEGRO C., GASPAR I. y TIJERO J.: "Slime problems in the paper and board industry". 4th. Workshop of the COST Action 511 "Interaction of microbial systems with industrial materials". Budapest, 30-31 de Mayo, 1996c.

BLANCO M.A., NEGRO C., GARCIA J. y TIJERO J.: "Estudio de la influencia de la acumulación de sales en el proceso de fabricación de papel". Inv. Téc. Papel. nº 130. Octubre, 1996d. Pág. 768-791.

BLANCO M.A., NEGRO C., MONTE M.C. y TIJERO J.: "Water management in papermaking". 2nd European Meeting on Chemical Industry and Environment. EMChIE 96. Alghero, Italia, 22-25 de Octubre, 1996e.

BLANCO M.A., GARCIA J., MONTE M.C., NEGRO C. y TIJERO J. "Equipo para la deposición de materia adherente contenida en una suspensión". PCT/ES98/00029. España. Marzo, 1997a.

BLANCO M.A., NEGRO C., TIJERO J., HOOIMEIJER A. y BLAACK R.J.: "Ejemplo práctico de un programa de control de depósitos de "stickies" en la fabricación de papel y cartón". Inv. Téc. Papel. nº 131. Enero, 1997b. Pág. 102-111.

BLANCO M.A., NEGRO C., MONTE M.C. y TIJERO J.: "Métodos de control, eliminación y prevención de depósitos de "stickies" en la fabricación de papel y cartón". Inv. Téc. Papel. nº 133. Julio, 1997c. Pág. 543-561.

BLANCO M.A., NEGRO C., GARCIA J., MONTE M.C. y TIJERO J.: "Depósitos de resina en la fabricación de papel y cartón. Parte I: Origen, naturaleza y mecanismos de formación". Inv. Téc. Papel. nº 133. Julio, 1997d. Pág. 562-583.

BLANCO M.A., MONTE M.C. y NEGRO C.: "Why do we have dissolved and colloidal material problems?". Wet end chemistry conference. PIRA International. Gatwick, 28-29 Mayo, 1997e.

BLANCO M.A., NEGRO C., MONTE M.C., GARCÍA J. y TIJERO J.: "Equipo para la determinación de la materia adherente contenida en una suspensión de pasta de papel". 26ª Reunión Bienal de la Real Sociedad Española de Química. Cádiz, 23-26 Septiembre, 1997f.

BLANCO M.A., GARCIA J., GASPAR I., MONTE M.C., MOORE G., NEGRO C. y TIJERO J.: "Paper Recycling: An Introduction to Problems and their Solutions". ISBN 92-828-1801-2. Luxemburgo, 1998a.

BLANCO M.A., NEGRO C., MONTE M.C., GARCIA J., OTERO D. y TIJERO J.: "Methods and techniques to predict deposits due to DCM destabilization". Deinking. Symposium & Exhibition. Munich, 5-8 Mayo, 1998b.

BLANCO M.A., NEGRO C., MONTE M.C., GARCIA J., OTERO D. y TIJERO J.: "Influence of salts on the deposition of stickies". Effects of salt accumulation in papermaking. Galway, 1998c.

BLANCO M.A., NEGRO C., MONTE M.C., OTERO D. y TIJERO J.: "Depositability character of disturbance substances". COST E1 Final Conference: Improvement of recyclability and the recycling paper industry of the future. Las Palmas de Gran Canaria, 24-26 Noviembre, 1998d.

BLANCO M.A., NEGRO C., MONTE M.C., OTERO D. y TIJERO J.: "Dissolved and colloidal materials as source of secondary stickies". 4th Advanced Training Course on Deinking Technology. Grenoble, 23-26 Marzo, 1999.

BLEY L.: "Measuring the concentration of anionic trash. The PCD". Paper Technology, Abril 1992.

BRINK M.W., "It's the water your key to recycled fiber quality". Progress in Paper Recycling. Agosto, 1993. Pág. 46.

BRITZ H.: "Flotation deinking-a key technology for brightness and cleanliness". Paper Southern Africa. Vol. 18, nº 1. Febrero, 1998. Pág. 6-13.

BUCCIGROSS H.L y CHENEY J.H.: "Hot-melt adhesive development and the proliferation of raw materials". Tappi J. Septiembre, 1991. Pág. 147-149.

CAMERON J. y FORESTER W.: "Fiber recycling research at WMV Project: stickies determination". Paper Age. Vol. 114, nº 8. Agosto, 1998. Pág. 24-25.

CARRE B., FABRY B. y BRUN J.: "Comparison of two methods to estimate secondary stickies contamination". Progress in Paper Recycling. Noviembre, 1995. Pág. 68-72.

CARRE B., BRUN J. y GALLAND G.: "Secondary stickies: definition, formation, mechanisms and characterisation". Wet-End Chemistry Conference and COST Workshop. Gatwick. Mayo, 1997.

CATHIE K.: "New research into stickies' removal". Pulp and Paper Technology. Marzo, 1992. Pág. 58-61.

CATHIE K., HAYDOCK R. y DIAS I.: "Understanding the fundamental factors influencing stickies formation and deposition". Pulp & Paper Canada. Vol. 93, nº 12. Diciembre, 1992. Pág. 157-160.

CHOU C.S.: "Repulpability of adhesives". Progress in Paper Recycling. Febrero, 1994. Pág. 76-81.

COCHAUX A., CARRE B., BRUN J. y GALLAND G.: "Detrimental effect of glues and adhesives on paper recycling: estimation on laboratory and pilot plant scales". PIRA Seminar "Adhesives in Recycling" London. Doc. CTP nº 1763. Octubre, 1996.

CRAWFORD D.S.: "Behaviour of wastepaper stickies in recycling mills". Appita. Vol. 45. nº. 4. Julio, 1992. Pág. 257-259.

CROW R.D. y SECOR R.F.: "The ten steps of deinking". Tappi J., Julio, 1987. Pág. 101-106.

DABREK O., STERNE J. y VAN DE VEN T.G.M.: "Effect of deinking chemicals on the deposition of fines and fillers on air-water interface". J. of Pulp and Paper Science. Vol. 24, n° 4. Abril, 1998. Pág. 116-120.

DEXTER R.: "Water closure-a unique situation for every mill". 51st APPITA Anual General Conference. Vol. 2. Melbourne. Mayo, 1997. Pág. 675-682.

DIAZ-KOTTI M.: "Test methods to evaluate the contamination resistance of forming fabrics subjected to secondary fibers". Tappi J. Vol. 78, n° 7. Julio, 1995. Pág. 87-96.

DIDATO D.T.: "Problemas de depósitos vinculados al uso de fibras secundarias". El Papel. Noviembre, 1994. Pág. 27-32.

DOSHI M.R.: "Additives to combat sticky contaminants in secondary fibers". TAPPI Proceedings, Contaminant Problems and Strategies Conference, 1989.

DOSHI M.R.: "Quantification, control and retention of depositable stickies". Progress in Paper Recycling. Vol.2, n°1. Noviembre, 1992. Pág. 45-48.

DOSHI M.R.: "Quantification of stickies". Progress in Paper Recycling. Febrero, 1995. Pág. 102-105.

DOSHI M.R.: "What is the difference between primary and secondary stickies?". Progress in Paper Recycling. Vol. 7, n° 1. Noviembre, 1997. Pág. 84-85.

DOSHI M.R. y DYER J.M.: Paper Recycling Challenge Volume I: STICKIES. ISBN 0-9657447-0-1. Appleton, 1997.

DOSHI M.R., DYER J.M. y KRUEGER W.C.: "New stickies detection method can help pick the right equipment". Pulp & Paper. Marzo, 1984. Pág. 113-117.

DOSHI M.R., DYER J., AZIZ S., JACKSON K. y ABUBAKR S.: "Quantification of microstickies". Progress in Paper Recycling. Vol. 7, n° 1. Noviembre, 1997. Pág. 80-83.

DREHMER B. y BACK E.L.: "The effect of wax on properties of OCC based paper; Autodispersables waxes for recyclable packaging papers III". Paper Technology. Vol. 36, nº 3. Abril, 1995. Pág. 36-39

DRABEK O., STERNE J. y VAN DE VEN T.G.M.: "Effect of deinking chemicals on the deposition of fines and fillers on an air-water interface". J. of Pulp and Paper Sci. Vol. 24, nº 4. Abril, 1998. Pág. 116-120.

DUFFY R.J. y ASTON D.A.: "A novel chemical approach to stickies control". Pulp and Paper Canada 90:7. Julio, 1989. Pág. 89-91.

DUNLOP-JONES N. y ALLEN L.H.: "A rapid method for the qualitative analysis of plastic and "sticky" contaminants by pyrolysis-gas-chromatography". Tappi J. Febrero, 1988. Pág. 109-113.

DYER J.: "A summary of stickies quantification methods". Progress in Paper Recycling. Vol. 6, nº 4. Agosto, 1997. Pág. 44-51.

DYSTRA G.M., HOEKSTRA P.M. y SUZUKI T.: "A new method for measuring depositable pitch and stickies and evaluating control agents". TAPPI Proceedings, Papermakers Conference, 1988. Pág. 327-340.

DYKSTRA G.M. y MAY O.W.: "Controlling stickies with water-soluble polymers". TAPPI Proceedings. Contaminant Problems and Strategies Conference. 1989. Pág. 527-530.

ELSBY L.E.: "Experiences from tissue and board production using stickies additives". TAPPI Proceedings, Pulping Conference. Abril, 1988. Pág. 327-340.

ERASMUS S.: "Sticky contamination in waste paper processing: a literature review". Paper Southern Africa. Mayo-Junio, 1985. Pág. 33-35.

FAGERHOLM L.: "Improving productivity-contamination and cleaning of dryer fabrics". Paper Technology. Vol. 39, nº 7. Septiembre, 1998. Pág. 35-40.

FERGUSON L.D.: "Deinking chemistry: part 1". Tappi J. Julio, 1992a. Pág. 75-83.

FERGUSON L.D.: "Deinking chemistry: part 2". Tappi J. Agosto, 1992b. Pág. 49-58.

FERGUSON L.D., ANGLIM P., PEARSON N. y MOORE G.: "New stickies measurement technique". 5th International Recycling Technology Conference. Brighton. Febrero, 1998.

FOGARTY T.J.: "Cost effective, common sense approach to stickies control". TAPPI Proceedings, Pulping Conference. 1992. Pág. 429-437.

FREDIK A., ENGSTRAND P., HOLMBOM B., LASSUS A. y WIKSTROM K.: "Evaluation of contaminant flows in a deinking process and estimations of the value of the raw materials". Proceedings of the Pulp and Paper International Paper Recycling' 94 Conference. Pulp and paper International. London, 1994.

FRIBERG T.: "Cost impact of stickies". Progress in Paper Recycling. Noviembre, 1996. Pág. 70-72.

FREELAND S.A. y GRESS J.M.: "What is the effect of residual deinking chemicals on the wet-end chemistry of the papermaking process and on paper properties?". Progress in Paper Recycling. Febrero, 1995. Pág. 107.

FUKUI T. y OKAGAWA A.: "The use of a rotating felt to study the behaviour of organic colloids in papermaking stock". Tappi J. Septiembre, 1986. Pág. 134-135.

GALLAND G. y NEGRO C.: "Characterisation and control of colloids in paper mills recycling waste paper". COST E1 Final Conference: Improvement of recyclability and the recycling paper industry of the future. Las Palmas de Gran Canaria, 1998.

GARVER T.M., XIE T. y BOEGH K.H.: "Variation of water composition in a TMP and DIP newsprint paper machine". Tappi J. Vol. 80, nº 8. Agosto, 1997. Pág. 163-173.

GEISTBECK M. y WEISE H.: "Stock Preparation Division: stickies removal in flotation". Twogether. nº 4. Abril, 1997. Pág. 30-33.

GERISCHER G.F.R.: "The manufacture of paper in a neutral pH range in the presence of large amounts of dissolved organic trash". Paper Southern Africa. Enero-Febrero, 1989. Pág. 10-20.

GILL R.I.S.: "Cartafix-control of contaminants at the wet end". World Pulp Paper Technology. 1993. Pág. 177-182.

GLITTENBERG D., HEMMES J.L. y BERGH N.O.: "Cationic starches in systems with high levels of anionic trash". PITA Annual Conference. 1993. Pág. 18-27.

GOLDBERG J.Q.: "Use of zirconium chemical in sticky contaminants control". TAPPI Proceeding. Recycling Paper: From Fiber to Finished Product. Washington, 1987. Pág. 496-507.

GRUBER E., GROSSMANN K. y PATZOLD R.: "Characterisation of microstickies from waste paper". Wochenbl. Papierfabr. Vol. 126, nº 13. Julio, 1998. Pág. 645-651.

GUERRO G.J., SCHROECK J.J. HSU N. N.-C. y ERRIGO L.: "Effect of deinking agents on clarification chemicals". TAPPI Proceeding. Recycling Symposium. Chicago, 1997. Pág. 1-6.

GUO X. Y. y DOUEK M.: "Analysis of deposits/stickies from newsprint mills using recycled fibre". J. of Pulp and Paper Science. Vol. 22, nº11. Noviembre, 1996. Pág. J431-J438.

GUSTAFSON F. y DELGADO J.: "Determination of Post-it note adhesive particle size in handsheets and filter paper by image analysis". Tappi J. Vol. 79, nº 7. Julio, 1996. Pág. 127-134.

HALABISKY D.D.: "Wet-end control for the effective use of cationic starch". Tappi J. Vol. 60, nº 12. Diciembre, 1977. Pág. 125-127.

HALL J.D. y NGUYEN D.F.: "Stickies control using nonionic polymers in systems with lower operating temperatures". Recycling Symposium. Nueva Orleans. Marzo, 1998. Pág. 73-77.

HEISE O.: "Slotted headbox screening for fine, publication and newsprint grades". Tappi J. Abril, 1980. Pág. 165-169.

HEISE O.: "Screening foreign material and stickies". Tappi J. Febrero, 1992. Pág. 78-81.

HELLER P., SCOTT W.E. y SPRINGER A.M.: "Potential operational problems under conditions of complete water reuse". Tappi J. Vol. 62, n° 12. Diciembre, 1979.

HODGSON K.T.: "Surface science and process factors affecting removal of sticky contaminants". Progress in Paper Recycling. Vol. 6, n°2. Febrero, 1997. Pág:80-84.

HOEKSTRA P.M. y MAY O.W.: "Developments in the control of stickies". TAPPI Proceedings. Recycling Paper: From Fiber to Finished Product. Washington. 1987. Pág. 446-450.

HOLBERY J.D., FISHER R.M., WOOD D.L., WHITING P., NORMAN M. y STUART J.: "Analysis of contaminants ("stickies") within OCC mill deposits". 1997 Recycling Symposium. Chicago. Abril, 1997. Pág. 539-559.

HOLTON J.E. y MOEBUS C.R.: "Control of pitch, stickies, gunk and tramp organics in pulp and paper mills". Pulp & Paper Canada. Abril, 1982. Pág. 52-55.

HSU N.-C.: "Stickies-The importance of their chemical and physical properties". Progress in Paper Recycling. Noviembre, 1996. Pág. 63-65.

HSU N.-C., SCHROECK J.J. y ERRIGO L.: "Identification of the origins of stickies in deinked pulp". Tappi J. Vol. 80 n°4. Abril, 1997. Pág. 63-68.

HUMPHREY K.: "Wastepaper processing of the future". Management & Technology. Septiembre, 1995. Pág. 10-11.

HUTTEN I.M., DIAZ R., ROBERTS M.K., JEFFREY C. y BENERJEE S.: "Fiber to water distribution of stickies". Tappi J. Vol. 80, n°4. Abril 1997. Pág. 193-197.

INMAN B.: "Environmental pressure, a mill perspective". Paper Technology. Mayo, 1993. Pág. 10.

JARVIS N.: "The repulpability of adhesive contaminants in secondary fibre stocks". TAPPI Proceedings, Pulping Conference. 1992. Pág. 453-455.

JAY K.: "Stickies: a growing cause for concern". Paper 10. Junio, 1985. Pág. 31-33.

JORDAN B.D., NGUYEN N.G. y BIDMADE M.L.: "Dirt counting with Image Analysis". *J. Pulp and Paper Science*. Junio, 1983. Pág. TR60-TR64.

KACKER M.P.: "Evaluation of lightweight contamination in an OCC system". *TAPPI Proceedings, Pulping Conference*. 1991. Pág. 455-462.

KAMIJO Y., HIROSHI O. y MIYANISHI T.: "Adsorption of anionic dissolved and colloidal substances on calcium carbonate". *Jpn. Tappi J.* Vol. 52, nº 7. Julio, 1998. Pág. 959-967.

KENNEY R.M. y ENGSTROM G.C.: "New technology for stickies/pitch control with increased production/profitability". *TAPPI Proceedings, Pulping Conference*. 1988. Pág. 339-343.

KLUNGNESS J.H.: "Disc separation: optimization of contaminant removal". *Tappi J.* Marzo, 1987a. Pág. 601-606.

KLUNGNESS J.H.: "Disc separation: fiber recovery from recycled newsprint papermill tailings". *TAPPI Proceedings, Pulping Conference*. Washington, 1987b. Pág. 614-623.

KLUNGNESS J.H.: "Disc separation: wetting angle differences". *Tappi J.* Julio, 1987c. Pág. 125-127.

KLUNGNESS J.H., FERNANDEZ L.E. y PLANTINGA P.L.: "Image analysis for measuring adhesive contaminants in pulp". *TAPPI Proceedings, Pulping Conference*. Washington, 1988. Pág. 180-181.

KOCHANIK W.S.: "A step-wise approach to successfully minimize white pitch related problems". *TAPPI Proceedings, Papermarker Conference*. 1988. Pág. 321-325.

KOHRM M.: "The applications for fractionation technology". *Paper Technology*. Marzo, 1992. Pág. 10-12.

KRAUTHAUF T., ACKERMANN C. y PUTZ H-J.: "Possibilities and limitations of stickies test methods". *Wochenbl. Papierfabr.* Vol. 7, nº 3. Febrero, 1998. Pág. 81-84.

KRUEGER W.C. y BOWERS D.F.: "Removing 'stickies' from recycled fiber". Tappi J. Vol. 64, nº7. Julio, 1981. Pág. 39-41.

KUNZI W. y MAURER K.: "Influence of pH during repulping on formation of stickies". Wochenbl. Papierfabr. Vol.126, nº 11-12. Junio, 1998. Pág. 518-520.

LASEAR A., THOMASSIN D. y ROLAND F.: "Removal of contaminants in waste paper systems-strategies, methods, screening means". IPPTA Convention Issue. Noviembre, 1997. Pág. 105-117.

LASSUS A.: "The chemistry of deinking". Internal report. Septiembre, 1996.

LAWTON P.: "Pitch and sticky control at lower temperatures". Pulp Paper Eur. Vol. 3, nº 4. Abril, 1998. Pág.32.

LEVIS S.H.: "Latest developments in lightweight contaminant removal". TAPPI Proceedings, Pulping Conference. 1991. Pág. 1057-1062.

LING T.F.: "Stickies control by chemical modification of stickies surface". TAPPI Proceedings, Pulping Conference. 1991. Pág. 1039-1044.

LING T.F.: "Modifying surface properties of sticky materials through polymer/surfactant adsorption". Pulp & Paper Canada. Vol. 94, nº 10. Octubre, 1993. Pág. 17-23.

LING T.F.: "The effects of surface properties on stickies removal by flotation". Pulp & Paper Canada. Vol. 95, nº 12. Diciembre, 1994. Pág. 109-113.

LING T.F.: "Agglomeration tendency of contaminants in recycled fibres". Tappi J. Vol. 81, nº3. Marzo, 1998. Pág. 161-165.

LING T.F., HALL J.D. y WALKER M.M.: "Novel test method for evaluating stickies deposition control". Pulp & Paper Canada. Diciembre, 1993. Pág. 85-89.

LINHART F., AUTHORN W.J., DEGEN H.J. y LORZ R.: "Anionic trash: controlling detrimental substances". Tappi J. Octubre, 1987. Pág. 79-85.

MAAN-SHII S.W.: "Pressure sensitive adhesives which are compatible with paper recycling process". TAPPI Proceedings, Pulping Conference. 1992. Pág. 451-452.

MALLOURIS M.: "Consequences of increased closure level on wet-end chemistry". PIRA Conference: "Toward the closed systems, Threats and opportunities", U.K., Marzo, 1994.

MARTIN A.C.: "Slotted screens prove superior to cleaners for removing stickies". Pulp & Paper. Marzo, 1986. Pág. 109-111.

MAY O.W.: "Chemical processing aids: the problem solving additives". Tappi J. Julio, 1991. Pág. 67-71.

McALPINE I.: "Zirconium chemicals for stickies control". Conference Presented at PIRA Symposium "Stickies an overall view". UK. June, 1984.

McCOOL M.A. y TAYLOR C.J.: "Image analysis techniques in recycled fibre". Tappi J. Vol. 66, nº 8. Agosto, 1983. Pág. 69-71.

McEWEN J.G.E.: "Wax contamination in paper recycling: understanding wax chemistry and recycling waxed papers". Progress in Paper Recycling. Febrero, 1992. Pág. 11-20.

McKINNEY R.W.J.: "Test methods for assesing stickie contamination: a review". TAPPI Proceedings, Pulping Conference. Washington, 1987. Pág. 451-454.

McKINNEY R.W.J.: "A review of sticky control methods, including the role of surface phenomena in control". TAPPI Proceedings, Pulping Conference. 1989. Pág. 177-183.

McKINNEY R.W.J. y CURRIE P.G.C.: "Stickie pacification, new additives shows promise". Paper Technology International. Junio/Julio, 1986. Pág. 182-186.

McKINNEY R.W.J.: "A better insight could help flotation technology take off". Pulp and paper International. Vol. 40, nº 6. Junio, 1998. Pág. 45-48.

MEERSMANN T.: "Impact of recycled finers and their contaminants in papermaking". TAPPI Proceedings, Papermakers Conference. 1991. Pág. 559.

MILLER P.C.: "Chemical treatment programs for stickies control". TAPPI Proceedings, Pulping Conference. 1988. Pág. 471-474.

MIYANISHI T. y SHIGERU M.: "Optimizing flocculation and drainage for microparticle systems by controlling zeta potencial". Tappi J. Vol. 80, nº 1. Enero, 1997. Pág. 262-270.

MJOBORG J., STEFFNER S. y ULLMAN P.: "Environmental problems in connection with recycling of fibers". Paper Technology. Julio/Agosto, 1993. Pág. 26.

MOORE G., ANGLIM P., FERGUSON L. y PEARSON N.: "Analytical techniques for identifying problem stickies". Recycling Symposium. Nueva Orleans. Marzo, 1998. Pág. 205-212.

MOORE G.K. y GUEST D.A.: "Closing up the water system: the benefits and the effects". Paper Technology and Industry. Marzo, 1982. Pág. 65

MOORMANN A.M., SCHMITZ, LEVIN R.J. y YOUNG M.W.: "The specific role of PEI in improving paper machine efficiency". TAPPI Proceedings, Papermakers Conference. 1994. Pág. 615-620.

MORELAND R.D.: "Stickies control by detackification". TAPPI Proceedings, Pulping Conference. Toronto. 1986. Pág. 508-511.

MUVUNDAMINA M. y LIU J.: "Role of polymers in deinking mixed paper". Tappi J. Vol. 80, nº 11. Noviembre, 1997. Pág. 172-178.

NEGRO C., BLANCO M.A., GASPAR I. y TIJERO J.: "El agua en la industria papelera". Ingeniería Química. Octubre, 1995. Pág. 137-147.

NEGRO C. y BLANCO M.A.: "Problems associated to the accumulation of the dissolved and colloidal material in paper mills". Madrid, 6 de Junio, 1996a.

NEGRO C., BLANCO M.A., MONTE M.C. y TIJERO J.: "Origen, formación y análisis en los depósitos de "stickies" en la fabricación de papel y cartón". Inv. Téc. Papel. nº 129. Julio, 1996b. Pág. 619-639.

NEGRO C., BLANCO A., MONTE M.C., OTERO D. y TIJERO J.: "Depositability character of disturbance substances". Paper Technology, Abril, 1999. Pág. 29-34.

NEGRO C., BLANCO A., MONTE M.C., GARCIA J., OTERO D. y TIJERO J.: "New system to predict deposits due to dissolved and colloidal material destabilization in paper mills". 5th Research Forum on Recycling. Ottawa, Canadá, 28-30 de Septiembre, 1999.

NEREZ R., JOHNSON D.A. y THOMPSON E.V.: "Laboratory repulping and flotation studies of three pressure sensitive adhesives". Paper Recyclig Challenge, Vol. 1. 1997. Pág. 94-101.

NGUYEN D.T.: "Prevention of pitch and stickies deposition on paper-forming wires via adsorption of cationic polymer associated with anionic species". Tappi J. Vol. 81, nº 6. Junio, 1998.

OLSON C.O. y LETSCHER M.K.: "Increasing the use of secondary fibre: an overview of deinking chemistry and stickies control". Appita. Vol. 45, nº2. Marzo, 1992. Pág. 58-61.

ORMEROD D.L. y HIPOLIT K.J.: "Aluminium control prevents stickies problems". TAPPI Proceedings, Pulping Conference. Washington. 1987. Pág. 489-495.

OUELLETTE A.J.: "Troubleshooting for stickies using the Doshi Method". Progress in Paper Recycling. Febrero, 1995. Pág. 85-88.

PEARSON J.E. y ST. JOHN M.R.: "Proper selection of polymeric coagulant for coated broke treatment and consequences of selection on overall wet end chemistry". Tappi Proceedings, Papermarkers Conference. Chicago. 1995. Pág. 523-531.

PEARSON N. y FULLICK C.: "Recycling friendly adhesives-a different approach to the problem of stickies". Progress in Paper Recycling. Vol. 6, nº 4. Agosto, 1997. Pág. 82-88.

PELTON R. y LAWRENCE D.: "A new laboratory approach for evaluating kraft mill pitch deposit control additives". J. Pulp & Paper Science. Vol.17, nº 3. Marzo, 1991. Pág. J80-J84.

PHELPS M.H.: "Evaluation of lightweight contamination in an OCC system". TAPPI Proceedings, Pulping Conference. 1991. Pág. 455-462.

PIMLEY J.J.: "Replacing dispersion with screening to remove stickies". Paper Asia. Vol. 7, nº 2. Febrero, 1998. Pág. 22-25.

PIMLEY J.J. y MARQUAT X.: "Fractionation -an energy- efficient cleaning tool at higher consistency". Paper Technology. Abril, 1995. Pág. 21-23.

PIMLEY J.J. y REES B.: "Replacing dispersion with screening for elimination of stickies". 52nd APPITA Annual General Conference. Vol. 1. Brisbane. Mayo, 1998. Pág. 267-270.

POWELL J.: "Critical issues in paper recovery". Resour. Recycling. Vol. 17, nº 6. Junio, 1998. Pág. 21-23.

RAO R. y STENIUS P.: "The effect of flotation deinking chemicals on bubble formation". J. of Pulp and Paper Science. Vol. 24, nº 5. Mayo, 1998. Pág. 156-160.

RHODES T.: "Stickies and color carryover: their effects on paper machines". TAPPI Proceedings, Papermakers Conference. 1995. Pág. 301-304.

RORING A. y HAYNES R.D.: "What are the benefits and barriers of neutral deinking?". Progress in Paper Recycling. Vol. 7, nº 3. Mayo, 1998. Pág. 73-79.

SAINT F.J. y BERNARD E.: "Centrifugal cleaning in the production of brown grades". Paper Technology. Marzo, 1992. Pág. 34-39.

SAVILL D.G.: "The analysis of adhesive components in deposits in paper and papermaking systems". Conference presented at Pira Symposium. "Stickies an overall view". UK. Junio, 1984.

SCHOLZ W.F.: "Recyclable pressure sensitive adhesives". TAPPI Proceedings, Pulping Conference. 1993. Pág. 501-506.

SCHOLZ W.F.: "Pressure sensitive adhesives" Progress in Paper Recycling. Noviembre, 1994. Pág. 71-73.

SCHOLZ W.F.: "Summary of stickies test methods". Recycling Symposium. Nueva Orleans. Marzo, 1998. Pág. 231-236.

SCHWEISS P., RIENECKER R., RESPONDEK P. y SCHABEL S.: "Stock Preparation Division: screening-atool for stickies removal". Together. nº 4. Abril, 1997. Pág. 22-29.

SCOTT W.E.: "A survey of various contaminants present in recycled waste paper white water system", TAPPI Proceedings, Contaminants Problems and Strategies in Wastepaper Recycling Seminar. 1989. Pág. 121-132. ISBN 0-89852-506-3. Atlanta.

SELDER H.: "Fractionation. The technology of the future". Paper Technology. Marzo, 1992. Pág. 13-16.

SHELTON R.L.: "Using talc to control pitch problems in paper and pulp mills". Paper Trad. Journal. Agosto, 1985. Pág. 48-49.

SILVERI L. y OLIBANO I.: "Recycling paper total system supply". Proceedings, New Available Techniques and Current Trends. ATICELCA. Bolonia. 1992. Pág. 413-435.

SITHOLE B.B., FILION D. y ALLEN L.H.: "A laboratory test to predict deposition in recycled papermaking". TAPPI Proceedings, Recycling Symposium. 1997. Pág.: 367-371.

SJÖSTRÖM J., HOLMBOM B. y WIKLUND L.: "Chemical characteristics of paper machine deposits from impurities in deinked pulp". Nordic Pulp and Paper Research J. nº 4. Abril, 1987. Pág. 123-131.

SJÖSTRÖM J. y HOLMBOM B.: "A scheme for chemical characterization of deposits in pulp and paper production". Paperi ja Puu - Paper and Timber. nº 2. Febrero, 1988. Pág. 152-156.

SMITH W.E.: "Three way contaminant dispersion: a new process for secondary fiber mills". TAPPI Proceedings, Contaminants Problems and Strategies Conference. 1989. Pág. 551-559.

SPIEGEL M.R.: "Estadística" 2ª Edición. Mc Graw-Hill/Interamericana de España, S.A. ISBN 84-7615-562X, 1993

SPRINGER A.M., DULLFORCE J.P. y WEGNER T.H.: "The effects of closed white water system contaminants on strength properties of paper produced from secondary fibre". Tappi J. Abril, 1985. Pág. 78-82.

SRIVATSA N.R.: "Impact of adhesives on paper recycling". Progress in Paper Recycling. Noviembre, 1994. Pág. 63-64.

STITT J.B.: "Charge control helps tissue producers achieve quality, productivity benefits". Pulp & Paper. Vol. 72, nº 5. Mayo, 1998. Pág. 109-110.

STRATTON R.A.: "The flotation of sticky contaminants from recycled fiber streams". Paper Recycling Challenge. Junio, 1992a. Pág. 194-200.

STRATTON R.A.: "The surface chemistry of flotation of stickies and laser-printed inks". J. of Pulp and Paper Science. Vol. 18, nº 6. Noviembre, 1992b. Pág. J221-J224.

STRUTZ M.D. y SPRINGER A.M.: "A wet end optimization strategy for total water reuse". Tappi J. Marzo, 1982. Pág. 139-142.

SWEENEY K.M.: "FTIR microscopy of pulp and paper samples". Tappi J. Febrero, 1989. Pág. 171-174.

SWERIN A. y WAGBERG L.: "Size-exclusion chromatography for characterization of cationic polyelectrolytes used in papermaking". Nordic Pulp and Paper Reserach Journal. nº 1. Enero, 1994. Pág. 18-25.

TAPPI Test Method T213 om-89. "Dirt in pulp". TAPPI Press, 1992.

TAPPI Test Method T437 om-90. "Dirt in paper and paperboard". TAPPI Press, 1992.

TAY S.C.H., SHIELDS G. y LOUCKS K.: "A new cost-effective retention system based on polyethylene oxide for pitch control and improved machine operating efficiency with DIP in furnish". 1998 Coating/Papermaking Conference. Mayo, 1998. Pág. 641-651.

TESORIERE F.: "Flotation cell attacks spots and stickies". Pulp Paper Eur. Vol. 3, nº 4. Abril, 1998. Pág. 31.

TROUT P.E.: "Plastic contaminants: bad news for the paper recycler". Tappi J. Vol. 55, nº 6. Junio, 1992. Pág. 956-958.

TRUEMAN B.: "Stickies- The waste paper merchants view". Conferente presented at Pira Symposium "Stickies an overall view". UK. Junio, 1984.

VALERO P.E.: "Talc and retention". Retention of fines and fillers during papermaking. Editado por Gess J.M. Capítulo 16. Atlanta TAPPI Pres. ISBN 0-89852-066-5. 1998. Pág.321-322.

VENDITTI R.A., ZHANG C. BUCHANAN C.G., GILBERT R.D., ABUBAKR S. y BORMETT D.: "Deposition analysis of pressure sensitive adhesives". Recycling Symposium. Nueva orlenas. Marzo, 1998. Pág. 475-482.

VIDOTTI R.M., JOHNSON D.A. y THOMPSON E.U.: "Repulping and flotation of photocopies and laser-printed office waste paper. Part I: Repulping and Image Analysis" Progress in Paper Recycling. Agosto, 1993. Pág. 30-39.

VIHERVAARA T. y PAAKKANEN M.: "Raifix: new cationic polymers for controlling wet end chemistry". Paperi ja Puu - Paper and Timber. Vol.74, nº 8. Agosto, 1992. Pág. 631-633.

VITORI C.M.: "Stock velocity and stickies removal efficiency in slotted pressure screens". Pulp & Paper Canada. Vol. 94, nº 12. Diciembre, 1993. Pág. 109-112.

WADE D.E.: "Sticky pacification with synthetic pulps". TAPPI Proceedings, Pulping Conference. 1987. Pág. 536-540.

WADE D.E.: "Sticky pacification: a new approach". Pulp & Paper Canada.. Vol. 90, nº 1. Enero, 1989. Pág. 154-159.

WÄGBERG L. y ÖDBERG L.: "The action of cationic polyelectrolytes used for the fixation of dissolved and colloidal substances". Nordic Pulp and Paper Research J. Marzo, 1991. Pág. 127-135.

WEARING J.T., BARBE M.C. y OUCHI M.D.: "The effect of white water contamination on newsprint properties". *J. of Pulp and Paper Science*. Vol. 11, nº 4. Julio, 1985. Pág. J113-J121.

WEBB L.J.: "Process optimisation using clean technologies". PIRA Conference "Toward the closed systems, Threats and Opportunities", U.K., Marzo, 1994.

WEBB L.J.: "Accentuate the positive and neutralize the negative". *Pulp & Paper International*. Enero, 1995. Pág. 44.

WEBB L.J.: "Papermaking's problem substances interfere with machine runnability". *Pulp & Paper*. Vol.71, nº 11. Noviembre, 1997. Pág. 69-74.

WERRES J.: "A successful antislime concept". *Paper Technology*. Vol. 39, nº 7. Septiembre, 1998. Pág. 41-44.

WISE E.M.: "Hot melt adhesive removal in centrifugal cleaners". *TAPPI Proceedings, Pulping Conference*. 1993. Pág. 605-617.

WISE E.M. and ARNOLD J.M.: "The role of specific gravity for removal of hot melt adhesives in recyclable grades". *Tappi J*. Vol. 75, nº 9. Septiembre, 1992.

YATES D.: "Stickies removal plant a continuing process". Conference presented at PIRA Symposium "Stickies an overall view". UK. Junio, 1984.

YORDAN J.L. and MAAT P.: "Application of a new analytical tools to determine efficiency of talc as a pitch/stickies control agent". 1997 Recycling Symposium. Chicago. Abril, 1997. Pág. 361-366.

ZEYER C., VENDITTI R.A., PUANGCHINDA K.W. y HEITMANN J.A.: "The distribution of impurities in pulp and paper, the effects of the random distribution of impurities on image analysis". *Tappi J*. Vol. 78, nº 2. Febrero, 1995a. Pág. 168-175.

ZEYER C., VENDITTI R.A. y HEITMANN J.A.: "The effect of sample size on the confidence interval for image analysis of impurities in pulp and paper". *Tappi J*. Vol. 78, nº 2. Febrero, 1995b. Pág. 176-179.

INDICE DE TABLAS

TABLA	TITULO	Pág.
2.1.	Contribución a la contaminación del agua de proceso de los distintos tipos de pasta.....	12
2.2.	Principales aplicaciones de los adhesivos en productos de papel y cartón (Wade D.E., 1989).....	14
2.3.	Evolución de la producción de autoadhesivos en Europa	16
2.4.	Compuestos utilizados en la formulación de adhesivos termofusibles	19
2.5.	Tipos de aditivos	21
3.1.	Consecuencias del cierre del sistema de aguas (Negro C. <i>et al.</i> , 1995).....	27
4.1.	Solubilidad de diferentes polímeros utilizados en la fabricación de adhesivos (Savill D.G., 1984).....	38
6.1.	Condiciones generales de desintegración de las materias primas.....	64
6.2.	Métodos cuantitativos para la determinación de "stickies"	66
6.3.	Resultados obtenidos al escanear repetidamente una lámina exterior	78
6.4.	Resultados obtenidos al escanear repetidamente una lámina interior	78
6.5.	Parámetros estadísticos de la reproducibilidad del escáner.....	80
6.6.	Condiciones de los ensayos para la determinación de las condiciones de operación del rotor de deposición.....	81
6.7.	Condiciones de operación del rotor de deposición.....	83
6.8.	Condiciones de la experimentación realizada con aguas blancas obtenidas a partir de una misma pasta con un 20% de adhesivo convencional	86
6.9.	Resultados de los experimentos realizados con aguas blancas obtenidas a partir de una misma pasta con un 20% de adhesivo convencional (superficie exterior).....	86
6.10.	Resultados de los experimentos realizados con aguas blancas obtenidas a partir de una misma pasta con un 20% de adhesivo convencional (superficie interior)	87
6.11.	Resultados ponderados de los experimentos realizados con aguas blancas obtenidas a partir de una misma pasta con un 20% de adhesivo convencional	87
6.12.	Parámetros estadísticos de la reproducibilidad de los experimentos realizados con aguas blancas obtenidas a partir de una misma pasta con un 20% de adhesivo convencional.....	88
6.13.	Parámetros estadísticos de la reproducibilidad de los experimentos realizados con aguas blancas obtenidas a partir de una misma pasta con un 20% de adhesivo convencional (superficie ponderada).....	88

TABLA	TITULO	Pág.
6.14.	Resultados de los experimentos realizados con aguas blancas obtenidas a partir de distintas pastas con un 20% de adhesivo convencional (superficie exterior).....	89
6.15.	Resultados de los experimentos realizados con aguas blancas obtenidas a partir de distintas pastas con un 20% de adhesivo convencional (superficie interior).....	89
6.16.	Resultados ponderados de los experimentos realizados con aguas blancas obtenidas a partir de distintas pastas con un 20% de adhesivo convencional.....	90
6.17.	Parámetros estadísticos de la reproducibilidad de los experimentos realizados con aguas blancas obtenidas a partir de distintas pastas con un 20% de adhesivo convencional.....	91
6.18.	Parámetros estadísticos de la reproducibilidad de los experimentos realizados con aguas blancas obtenidas a partir de diferentes pastas con un 20% de adhesivo convencional (superficie ponderada).....	91
6.19.	Resultados de los experimentos realizados con aguas blancas obtenidas a partir de una pasta contaminada con un 0,5 % de adhesivo convencional (superficie exterior).....	92
6.20.	Resultados de los experimentos realizados con aguas blancas obtenidas a partir de una pasta contaminada con un 0,5 % de adhesivo convencional (superficie interior).....	92
6.21.	Resultados ponderados de los experimentos realizados con aguas blancas obtenidas a partir de una pasta contaminada con un 0,5 % de adhesivo convencional.....	92
6.22.	Parámetros estadísticos de la reproducibilidad de los experimentos realizados con aguas blancas obtenidas a partir de una pasta contaminada con un 0,5 % de adhesivo convencional.....	93
6.23.	Parámetros estadísticos de la reproducibilidad de los experimentos realizados con aguas blancas obtenidas a partir de una pasta contaminada con un 0,5 % de adhesivo convencional (superficie total ponderada).....	93
6.24.	Resultados de los experimentos realizados con aguas blancas obtenidas a partir de una pasta contaminada con un 0,5 % de adhesivo convencional en distintas condiciones de desestabilización (superficie exterior).....	94

TABLA	TITULO	Pág.
6.25.	Resultados de los experimentos realizados con aguas blancas obtenidas a partir de una pasta contaminada con un 0,5 % de adhesivo convencional en distintas condiciones de desestabilización (superficie interior)	94
6.26.	Resultados ponderados de los experimentos realizados con aguas blancas obtenidas a partir de una pasta contaminada con un 0,5 % de adhesivo convencional en distintas condiciones de desestabilización	95
6.27.	Parámetros estadísticos de la reproducibilidad de los experimentos realizados con aguas blancas obtenidas a partir de una pasta contaminada con un 0,5 % de adhesivo convencional en distintas condiciones de desestabilización.....	96
6.28.	Parámetros estadísticos de la reproducibilidad de los experimentos realizados con aguas blancas obtenidas a partir de una pasta contaminada con un 0,5 % de adhesivo convencional en distintas condiciones de desestabilización (superficie total ponderada).....	96
6.29.	Condiciones de la experimentación realizada con aguas blancas obtenidas a partir de una suspensión de pasta de papel estucado satinado.....	97
6.30.	Resultados de los experimentos realizados con aguas blancas obtenidas a partir de una suspensión de pasta de papel estucado satinado (superficie exterior)	98
6.31.	Resultados de los experimentos realizados con aguas blancas obtenidas a partir de una suspensión de pasta de papel estucado satinado (superficie interior).....	98
6.32.	Resultados ponderados de los experimentos realizados con aguas blancas obtenidas a partir de una suspensión de pasta de papel estucado satinado	98
6.33.	Parámetros estadísticos de la reproducibilidad de los experimentos realizados con aguas blancas obtenidas a partir de una suspensión de pasta de papel estucado satinado.....	99
6.34.	Parámetros estadísticos de la reproducibilidad de los experimentos realizados con aguas blancas obtenidas a partir de una suspensión de pasta de papel estucado satinado (superficie total ponderada)	99
6.35.	Condiciones de la experimentación realizada con jabones de destintado.....	100
6.36.	Resultados de los experimentos realizados con jabones de destintado (superficie exterior).....	101

TABLA	TITULO	Pág.
6.37.	Resultados de los experimentos realizados con jabones de destintado (superficie interior).....	101
6.38.	Resultados ponderados de los experimentos realizados con jabones de destintado.....	101
6.39.	Parámetros estadísticos de la reproducibilidad de los experimentos realizados con jabones de destintado	102
6.40.	Parámetros estadísticos de la reproducibilidad de los experimentos realizados con jabones de destintado (superficie total ponderada).....	103
6.41.	Error del método a partir del análisis directo de las superficies colectoras (%).....	104
6.42.	Error del método a partir de los resultados ponderados (%).....	105
7.1.	Condiciones de desintegración de las materias primas (estudio del tipo de adhesivo).....	111
7.2.	Caracterización de las aguas obtenidas a partir de la desintegración del <u>papel base</u>	113
7.3.	Caracterización de las aguas obtenidas a partir de la desintegración del <u>papel base con 0,5% de poliacetato de vinilo con plastificante</u>	113
7.4.	Caracterización de las aguas obtenidas a partir de la desintegración del <u>papel base con 0,5% de alcohol polivinílico</u>	114
7.5.	Caracterización de las aguas obtenidas a partir de la desintegración del <u>papel base con 0,5% de adhesivo convencional</u>	114
7.6.	Caracterización de las aguas obtenidas a partir de la desintegración del <u>papel base con 0,5% de adhesivo acrílico 100 %</u>	115
7.7.	Caracterización de las aguas obtenidas a partir de la desintegración del <u>papel base con 0,5% de adhesivo de base acrílica</u>	115
7.8.	Condiciones de los experimentos llevados a cabo con el rotor de deposición para los distintos adhesivos (con y sin aditivos de desintegración).....	123
7.9.	Depositabilidad de la fracción 3 a partir de la desintegración de <u>papel base</u>	123
7.10.	Depositabilidad de la fracción 3 a partir de la desintegración de <u>papel base con un 0,5% de poliacetato de vinilo con plastificante</u>	124
7.11.	Depositabilidad de la fracción 3 a partir de la desintegración de <u>papel base con un 0,5% de alcohol polivinílico</u>	124
7.12.	Depositabilidad de la fracción 3 a partir de la desintegración de <u>papel base con un 0,5 % de adhesivo convencional</u>	124
7.13.	Depositabilidad de la fracción 3 a partir de la desintegración de <u>papel base con un 0,5 % de adhesivo acrílico 100%</u>	125

TABLA	TITULO	Pág.
7.14.	Depositabilidad de la fracción 3 a partir de la desintegración de <u>papel base con un 0,5 % de adhesivo de base acrílica</u>	125
7.15.	Experimentos llevados a cabo para determinar el aditivo de destintado responsable de la formación de depósitos	127
7.16.	Depositabilidad de la fracción 3 del experimento 1	128
7.17.	Depositabilidad de la fracción 3 del experimento 2	128
7.18.	Depositabilidad de la fracción 3 del experimento 3	128
7.19.	Condiciones de desintegración de las materias primas (estudio de la concentración de adhesivo).....	130
7.20.	Caracterización de las aguas obtenidas a partir de la desintegración del <u>papel base con 1% de alcohol polivinílico</u>	130
7.21.	Caracterización de las aguas obtenidas a partir de la desintegración del <u>papel base con 1,5% de alcohol polivinílico</u>	130
7.22.	Caracterización de las aguas obtenidas a partir de la desintegración del <u>papel base con 2% de alcohol polivinílico</u>	131
7.23.	Depositabilidad de la fracción 3 a partir de la desintegración de <u>papel base con 1 % de alcohol polivinílico</u>	135
7.24.	Depositabilidad de la fracción 3 a partir de la desintegración de <u>papel base con 1,5 % de alcohol polivinílico</u>	135
7.25.	Depositabilidad de la fracción 3 a partir de la desintegración de <u>papel base con 2 % de alcohol polivinílico</u>	135
7.26.	Características químicas de distintos polímeros catiónicos.....	139
7.27.	Concentración de los polielectrolitos utilizados para la desestabilización de la MDC procedente del alcohol polivinílico	140
7.28.	Depositabilidad de la fracción 3 a partir de la desintegración de papel base con un 0,5 % de solución de alcohol polivinílico utilizando <u>PDADMAC</u> como aditivo de desestabilización.....	140
7.29.	Depositabilidad de la fracción 3 a partir de la desintegración de papel base con un 0,5 % de solución de alcohol polivinílico utilizando <u>PAM 1</u> como aditivo de desestabilización.....	140
7.30.	Depositabilidad de la fracción 3 a partir de la desintegración de papel base con un 0,5 % de solución de alcohol polivinílico utilizando <u>PAM 2</u> como aditivo de desestabilización.....	141
7.31.	Depositabilidad de la fracción 3 a partir de la desintegración de papel base con un 0,5 % de solución de alcohol polivinílico <u>sin desestabilizar (0V₁)</u>	144

TABLA	TITULO	Pág.
7.32.	Depositabilidad de la fracción 3 a partir de la desintegración de papel base con un 0,5 % de solución de alcohol polivinílico utilizando <u>1/3 del V_t de PEI</u>	144
7.33.	Depositabilidad de la fracción 3 a partir de la desintegración de papel base con un 0,5 % de solución de alcohol polivinílico utilizando <u>2/3 del V_t de PEI</u>	145
7.34.	Depositabilidad de la fracción 3 a partir de la desintegración de papel base con un 0,5 % de solución de alcohol polivinílico utilizando <u>4/3 del V_t de PEI</u>	145
7.35.	Depositabilidad de la fracción 3 a partir de la desintegración de papel base con un 0,5 % de solución de alcohol polivinílico utilizando <u>5/3 del V_t de PEI</u>	145
7.36.	Depositabilidad de la fracción 3 a partir de la desintegración de papel base con un 0,5 % de solución de alcohol polivinílico utilizando <u>0,1 g/l de talco</u>	147
7.37.	Depositabilidad de la fracción 3 a partir de la desintegración de papel base con un 0,5 % de solución de alcohol polivinílico utilizando <u>0,2 g/l de talco</u>	147
7.38.	Depositabilidad de la fracción 3 a partir de la desintegración de papel base con un 0,5 % de solución de alcohol polivinílico utilizando <u>0,3 g/l de talco</u>	147
7.39.	Depositabilidad de la fracción 3 a partir de la desintegración de papel base con un 0,5 % de solución de alcohol polivinílico utilizando <u>0,4 g/l de talco</u>	147
7.40.	Depositabilidad de la fracción 3 a partir de la desintegración de papel base con un 0,5 % de solución de alcohol polivinílico a <u>pH 5</u>	150
7.41.	Depositabilidad de la fracción 3 a partir de la desintegración de papel base con un 0,5 % de solución de alcohol polivinílico a <u>pH 7</u>	150
7.42.	Depositabilidad de la fracción 3 a partir de la desintegración de papel base con un 0,5 % de solución de alcohol polivinílico a <u>pH 12</u>	150
7.43.	Depositabilidad de la fracción 3 a partir de la desintegración de papel base con un 0,5 % de solución de alcohol polivinílico con <u>0,5 g/l de NaCl</u> (1240 μ S/cm).....	152
7.44.	Depositabilidad de la fracción 3 a partir de la desintegración de papel base con un 0,5 % de solución de alcohol polivinílico con <u>1 g/l de NaCl</u> (2400 μ S/cm).....	152

TABLA	TITULO	Pág.
7.45.	Depositabilidad de la fracción 3 a partir de la desintegración de papel base con un 0,5 % de solución de alcohol polivinílico con <u>2 g/l de NaCl</u> (3920 μ S/cm)	152
7.46.	Depositabilidad de la fracción 3 a partir de la desintegración de papel base con un 0,5 % de solución de alcohol polivinílico con <u>30 ppm de CaCl₂</u>	155
7.47.	Depositabilidad de la fracción 3 a partir de la desintegración de papel base con un 0,5 % de solución de alcohol polivinílico con <u>60 ppm de CaCl₂</u>	155
7.48.	Depositabilidad de la fracción 3 a partir de la desintegración de papel base con un 0,5 % de solución de alcohol polivinílico con <u>90 ppm de CaCl₂</u>	155
7.49.	Formulaciones de los papeles estucados (%).....	158
7.50.	Condiciones de desintegración de las materias primas (estudio del tipo de estucado)	159
7.51.	Caracterización de las aguas obtenidas a partir de la desintegración del <u>papel base</u> para estucados	159
7.52.	Caracterización de las aguas obtenidas a partir de la desintegración del <u>papel estucado satinado</u>	159
7.53.	Caracterización de las aguas obtenidas a partir de la desintegración del <u>papel estucado brillo</u>	160
7.54.	Caracterización de las aguas obtenidas a partir de la desintegración del <u>papel estucado mate</u>	160
7.55.	Condiciones del ensayo llevado a cabo con el rotor de deposición para los distintos papeles estucados	165
7.56.	Depositabilidad de la fracción 3 a partir de la desintegración de <u>papel base</u>	165
7.57.	Depositabilidad de la fracción 3 a partir de la desintegración del <u>papel estucado satinado</u>	166
7.58.	Depositabilidad de la fracción 3 a partir de la desintegración del <u>papel estucado brillo</u>	166
7.59.	Depositabilidad de la fracción 3 a partir de la desintegración del <u>papel estucado mate</u>	166
7.60.	Contenido en látex en la muestra para cada porcentaje de papel estucado satinado en la materia prima.....	168
7.61.	Caracterización de las aguas obtenidas a partir de la desintegración de la materia prima que contiene un <u>25 % de papel estucado satinado</u>	168

TABLA	TITULO	Pág.
7.62.	Caracterización de las aguas obtenidas a partir de la desintegración de la materia prima que contiene un <u>75 % de papel estucado satinado</u>	169
7.63.	Depositabilidad de la fracción 3 a partir de la desintegración de la materia prima que contiene un <u>25% de papel estucado satinado</u>	173
7.64.	Depositabilidad de la fracción 3 a partir de la desintegración de la materia prima que contiene un <u>75% de papel estucado satinado</u>	173
7.65.	Concentración de los polielectrolitos utilizados para la desestabilización de la MDC procedente del papel estucado satinado	176
7.66.	Depositabilidad de la fracción 3 a partir de la desintegración de papel estucado satinado, desestabilizando con <u>PDADMAC</u>	177
7.67.	Depositabilidad de la fracción 3 a partir de la desintegración de papel estucado satinado, desestabilizando con <u>PAM 1</u>	177
7.68.	Depositabilidad de la fracción 3 a partir de la desintegración de papel estucado satinado, desestabilizando con <u>PAM 2</u>	177
7.69.	Depositabilidad de la fracción 3 a partir de la desintegración de papel estucado satinado <u>sin desestabilizar</u>	181
7.70.	Depositabilidad de la fracción 3 a partir de la desintegración de papel estucado satinado utilizando <u>1/3 del V_t de PEI</u>	181
7.71.	Depositabilidad de la fracción 3 a partir de la desintegración de papel estucado satinado utilizando <u>2/3 del V_t de PEI</u>	182
7.72.	Depositabilidad de la fracción 3 a partir de la desintegración de papel estucado satinado utilizando <u>4/3 del V_t de PEI</u>	182
7.73.	Depositabilidad de la fracción 3 a partir de la desintegración de papel estucado satinado utilizando <u>5/3 del V_t de PEI</u>	182
7.74.	Depositabilidad de la fracción 3 a partir de la desintegración de papel estucado satinado utilizando <u>0,1 g/l de talco</u>	184
7.75.	Depositabilidad de la fracción 3 a partir de la desintegración de papel estucado satinado utilizando <u>0,2 g/l de talco</u>	184
7.76.	Depositabilidad de la fracción 3 a partir de la desintegración de papel estucado satinado utilizando <u>0,3 g/l de talco</u>	184
7.77.	Depositabilidad de la fracción 3 a partir de la desintegración de papel estucado satinado utilizando <u>0,4 g/l de talco</u>	184
7.78.	Depositabilidad de la fracción 3 de papel estucado satinado a <u>pH 5</u>	186
7.79.	Depositabilidad de la fracción 3 de papel estucado satinado a <u>pH 7</u>	186
7.80.	Depositabilidad de la fracción 3 de papel estucado satinado a <u>pH 12</u>	187
7.81.	Depositabilidad de la fracción 3 a partir de la desintegración de papel estucado satinado con <u>0,5 g/l de NaCl (1300 μS/cm)</u>	189

TABLA	TITULO	Pág.
7.82.	Depositabilidad de la fracción 3 a partir de la desintegración de papel estucado satinado con <u>1 g/l de NaCl</u> (2080 μ S/cm)	189
7.83.	Depositabilidad de la fracción 3 a partir de la desintegración de papel estucado satinado con <u>2 g/l de NaCl</u> (3770 μ S/cm)	189
7.84.	Depositabilidad de la fracción 3 a partir de la desintegración de papel estucado satinado con <u>30 ppm de CaCl₂</u>	192
7.85.	Depositabilidad de la fracción 3 a partir de la desintegración de papel estucado satinado con <u>60 ppm de CaCl₂</u>	192
7.86.	Depositabilidad de la fracción 3 a partir de la desintegración de papel estucado satinado con <u>90 ppm de CaCl₂</u>	192
7.87.	Condiciones de experimentación del rotor de deposición para los jabones (estudio de la influencia de la concentración)	196
7.88.	Concentración de Ca ²⁺ añadida en el estudio de la influencia de la concentración de jabón	196
7.89.	Depositabilidad de una suspensión que contiene <u>0,5 g/l de jabón</u>	196
7.90.	Depositabilidad de una suspensión que contiene <u>1 g/l de jabón</u>	196
7.91.	Depositabilidad de una suspensión que contiene <u>1,5 g/l de jabón</u>	197
7.92.	Condiciones de experimentación del rotor de deposición con los jabones de destintado (estudio de la influencia del pH)	199
7.93.	Depositabilidad de una suspensión que contiene 0,9 g/l de jabón a <u>pH 4,5</u>	199
7.94.	Depositabilidad de una suspensión que contiene 0,9 g/l de jabón a <u>pH 8</u>	200
7.95.	Depositabilidad de una suspensión que contiene 0,9 g/l de jabón a <u>pH 10</u>	200
7.96.	Condiciones de experimentación del rotor de deposición con los jabones de destintado (estudio de la influencia de la dureza)	201
7.97.	Depositabilidad de una suspensión que contiene 0,9 g/l de jabón <u>sin calcio</u>	202
7.98.	Depositabilidad de una suspensión que contiene 0,9 g/l de jabón con <u>30 ppm de Ca²⁺</u>	202
7.99.	Depositabilidad de una suspensión que contiene 0,9 g/l de jabón con <u>90 ppm de Ca²⁺</u>	202
7.100.	Depositabilidad de una suspensión que contiene 0,9 g/l de jabón con <u>120 ppm de Ca²⁺</u>	202
7.101.	Condiciones de desintegración de las materias primas de la Fábrica A	205
7.102.	Caracterización de las aguas blancas de la Fábrica A	206
7.103.	Condiciones de operación en los experimentos de depositabilidad de la Fábrica A	206

TABLA	TITULO	Pág.
7.104.	Ensayos de depositabilidad de las aguas blancas de la Fábrica A (<u>superficie exterior</u>)	207
7.105.	Ensayos de depositabilidad de las aguas blancas de la Fábrica A (<u>superficie interior</u>)	208
7.106.	Resultados ponderados de los experimentos realizados con las aguas blancas de la Fábrica A.....	209
7.107.	Parámetros estadísticos de la reproducibilidad de los experimentos realizados con aguas blancas obtenidas a partir de una suspensión de pasta de la Fábrica A.....	210
7.108.	Parámetros estadísticos de la reproducibilidad de los experimentos realizados con aguas blancas obtenidas a partir de una suspensión de pasta de la Fábrica A (superficie ponderada)	210
7.109.	Condiciones de desintegración de las materias primas de la Fábrica B.....	211
7.110.	Caracterización de las aguas blancas de la Fábrica B.....	212
7.111.	Ensayos de depositabilidad de las aguas blancas de la Fábrica B (<u>superficie exterior</u>).....	213
7.112.	Ensayos de depositabilidad de las aguas blancas de la Fábrica B (<u>superficie interior</u>).....	214
7.113.	Resultados ponderados de los experimentos realizados con las aguas blancas de la Fábrica B.....	215
7.114.	Parámetros estadísticos de la reproducibilidad de los experimentos realizados con aguas blancas obtenidas a partir de una suspensión de pasta de la Fábrica B.....	216
7.115.	Parámetros estadísticos de la reproducibilidad de los experimentos realizados con aguas blancas obtenidas a partir de una suspensión de pasta de la Fábrica B (superficie ponderada).....	216
7.116.	Resultados de depositabilidad de las aguas blancas de las dos fábricas.....	217

INDICE DE FIGURAS

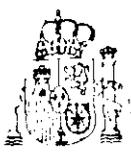
FIGURA	TITULO	Pág.
3.1.	Problemas asociados a la acumulación de MDC (Fogarty T.J., 1992)	29
3.2.	Clasificación de los "stickies" según su solubilidad	33
4.1.	Esquema de análisis químico de un depósito de "stickies" (Sjöström J. y Holmbom, 1988)	43
5.1.	Principio de funcionamiento de distintos tipos de depuradores (Yates D., 1984)	49
5.2.	Descripción del depurador "GYROCLEAN" (Levis S.H., 1991)	50
5.3.	Principio de funcionamiento de los separadores de disco (Klungness J.H., 1987b)	51
5.4.	Descripción de la unidad de fraccionamiento "ULTRACLEAN" (Pimley J.J. y Marquat X., 1995)	53
5.5.	Control de "stickies" por adsorción mediante el uso de polímeros no iónicos (Fogarty T.J., 1992)	56
5.6.	Mecanismo de la dispersión química (Fogarty T.J., 1992)	57
6.1.	Esquema general de la preparación de la muestra del agua blanca	65
6.2.	Fundamento del rotor de deposición	68
6.3.	Características del disco cilíndrico y del colector del rotor de deposición	70
6.4.	Líneas de flujo según el tipo de agitador	71
6.5.	Líneas de flujo producidas con el sistema de agitación del rotor de deposición	71
6.6.	Esquema del rotor de deposición	72
6.7.	Variación de la velocidad de giro del rotor de deposición (t = 30 min)	81
6.8.	Variación del tiempo de experimentación con el rotor de deposición	82
6.9.	Variación de la velocidad de giro del rotor de deposición (t = 60 min)	83
7.1.	Esquema del procedimiento seguido en la aplicación del método al estudio de los adhesivos y de los compuestos de estucado	108
7.2.	Contribución de los adhesivos a la conductividad de las aguas blancas (con aditivos de destintado)	117
7.3.	Contribución de los adhesivos a la turbidez de las aguas blancas (con aditivos de destintado)	118
7.4.	Contribución de los adhesivos a la demanda catiónica de las aguas blancas (con aditivos de destintado)	119
7.5.	Contribución de los adhesivos a la conductividad de las aguas blancas (sin aditivos de destintado)	120
7.6.	Contribución de los adhesivos a la turbidez de las aguas blancas (sin aditivos de destintado)	121

FIGURA	TITULO	Pág.
7.7.	Contribución de los adhesivos a la demanda catiónica de las aguas blancas (sin aditivos de destintado).....	122
7.8.	Influencia de los aditivos de destintado en la formación de depósitos a partir de la MDC procedente de adhesivos.....	126
7.9.	Influencia de los aditivos de destintado en la formación de depósitos procedentes de la MDC procedente del alcohol polivinílico.....	129
7.10.	Contribución de la concentración de adhesivo a la conductividad de las aguas blancas	132
7.11.	Contribución de la concentración de adhesivo a la turbidez de las aguas blancas.....	133
7.12.	Contribución de la concentración de adhesivo a la demanda catiónica de las aguas blancas.....	134
7.13.	Influencia de la concentración de alcohol polivinílico en la formación de depósitos.....	136
7.14.	Relación entre la demanda catiónica y la formación de depósitos adherentes procedentes de alcohol polivinílico	138
7.15.	Relación entre la turbidez y la formación de depósitos adherentes procedentes de alcohol polivinílico.....	138
7.16.	Influencia del aditivo en la formación de depósitos debido a la desestabilización de la MDC procedente del alcohol polivinílico.....	142
7.17.	Demanda catiónica de las aguas blancas con cada tipo de polímero (alcohol polivinílico).....	143
7.18.	Relación entre las características de los polímeros y la depositabilidad de las aguas blancas que contienen 0,5 % de alcohol polivinílico.....	143
7.19.	Influencia de la dosis de PEI en la formación de depósitos debido a la desestabilización de la MDC procedente del alcohol polivinílico.....	146
7.20.	Influencia de la concentración de talco en la formación de depósitos debido a la desestabilización de la MDC procedente del alcohol polivinílico	148
7.21.	Influencia del pH en la formación de depósitos debido a la desestabilización de la MDC procedente del alcohol polivinílico.....	151
7.22.	Relación entre el pH y la demanda catiónica de las aguas blancas contaminadas con un 0,5% de alcohol polivinílico.....	151
7.23.	Influencia de la conductividad en la formación de depósitos debido a la desestabilización de la MDC procedente del alcohol polivinílico	153
7.24.	Relación entre la conductividad y la demanda catiónica de un agua blanca contaminada con un 0,5 % de alcohol polivinílico	154

FIGURA	TITULO	Pág.
7.25.	Influencia de la dureza del medio en la formación de depósitos debido a la desestabilización de la MDC procedente del alcohol polivinílico.....	156
7.26.	Relación entre la dureza y la demanda catiónica de un agua blanca contaminada con un 0,5% de alcohol polivinílico	156
7.27.	Contribución de los estucados a la conductividad de las aguas blancas	162
7.28.	Contribución de los estucados a la turbidez de las aguas blancas.....	163
7.29.	Contribución de los estucados a la demanda catiónica de las aguas blancas	164
7.30.	Influencia del tipo de estucado en la formación de depósitos	167
7.31.	Contribución de la concentración de compuestos de estucado a la conductividad de las aguas blancas.....	170
7.32.	Contribución de la concentración de compuestos de estucado a la turbidez de las aguas blancas	171
7.33.	Contribución de la concentración de compuestos de estucado a la demanda catiónica de las aguas blancas.....	172
7.34.	Influencia de la proporción de papel estucado en la formación de depósitos	174
7.35.	Relación entre la demanda catiónica y la formación de depósitos procedentes de distintas proporciones de papel estucado satinado.....	174
7.36.	Relación entre la demanda catiónica y la formación de depósitos por distintos mecanismos a partir de distintas proporciones de papel estucado satinado	175
7.37.	Influencia del aditivo en la formación de depósitos debido a la desestabilización de la MDC procedente del papel satinado.....	178
7.38.	Relación entre las características físico-químicas de los polímeros y la formación de depósitos de un agua blanca obtenida a partir de una suspensión de pasta de papel estucado satinado	178
7.39.	Relación entre la carga catiónica de los polímeros y la formación de depósitos de un agua blanca obtenida a partir de una suspensión de pasta de papel estucado satinado.....	179
7.40.	Demanda catiónica de las aguas blancas con cada tipo de polímero (papel satinado).....	180
7.41.	Mecanismos de floculación	180
7.42.	Influencia de la dosis de PEI en la formación de depósitos debido a la desestabilización de la MDC procedente del papel satinado.....	183
7.43.	Influencia de la concentración de talco en la formación de depósitos debido a la desestabilización de la MDC procedente del papel satinado.....	185

FIGURA	TITULO	Pág.
7.44.	Influencia del pH en la formación de depósitos debido a la desestabilización de la MDC procedente del papel satinado.....	187
7.45.	Estructura molecular de la PEI	188
7.46.	Relación entre el pH y la demanda catiónica de las aguas blancas obtenidas a partir de papel estucado satinado.....	188
7.47.	Influencia de la conductividad en la formación de depósitos debido a la desestabilización de la MDC procedente del papel satinado.....	190
7.48.	Relación entre la conductividad y la demanda catiónica de un agua blanca obtenida a partir de pasta de papel estucado satinado.....	191
7.49.	Influencia de la dureza del medio en la formación de depósitos debido a la desestabilización de la MDC procedente del papel satinado	193
7.50.	Relación entre la dureza y la demanda catiónica de un agua blanca obtenida a partir de una suspensión de pasta de papel estucado satinado.....	193
7.51.	Influencia de la concentración de jabón en la formación de depósitos.....	198
7.52.	Influencia del pH en la formación de depósitos adherentes debido a la desestabilización de la MDC procedente de los jabones de destintado	200
7.53.	Influencia de la dureza del agua en la formación de depósitos adherentes debido a la desestabilización de la MDC procedente de los jabones de destintado.....	203
7.54.	Obtención y caracterización de las fracciones para el estudio de las aguas blancas de las Fabricas A y B.....	204
7.55.	Depositableidad de las aguas blancas de la Fábrica A y de la Fábrica B.....	218
7.56.	Comparación de los parámetros medidos en las aguas blancas de la Fábrica A y la Fábrica B.....	218
7.57.	Imagen de las superficies exteriores con los depósitos obtenidos a partir de las aguas blancas de las Fábricas A y B	219

ANEXO I. PATENTE PCT/ES98/00029



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y
MARCAS

INSTANCIA DE SOLICITUD DE:

PATENTE DE INVENCION MODELO DE UTILIDAD

NUMERO DE SOLICITUD **P 9700493**

FECHA Y HORA DE PRESENTACION EN O.E.P.M.
97 MAR -6 -9 :15

FECHA Y HORA DE PRESENTACION EN LUGAR DISTINTO O E.L.

(1) SOLICITUD DE ADICION
 SOLICITUD DIVISIONAL
 CAMBIO DE MODALIDAD
 TRANSFORMACION SOLICITUD EUROPEA

(2) EXPED. PRINCIPAL O DE ORIGEN MODALIDAD
 NUMERO SOLICITUD
 FECHA SOLICITUD/...../.....
 MODALIDAD
 NUMERO SOLICITUD
 FECHA SOLICITUD/...../.....

(3) LUGAR DE PRESENTACION CODIGO
MADRID L21

(4) SOLICITANTE(S) APELLIDOS O DENOMINACION JURIDICA
UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

NOMBRE DNI
028180141

(5) DATOS DEL PRIMER SOLICITANTE
 DOMICILIO **RECTORADO Avda. Séneca, 2**
 LOCALIDAD **MADRID** TELEFONO **041 394 63 76**
 PROVINCIA **MADRID** CODIGO POSTA: **28040**
 PAIS RESIDENCIA **ESPAÑA** CODIGO PAIS **ES**
 NACIONALIDAD CODIGO NACION **ES**

(6) INVENTOR(ES) EL SOLICITANTE ES EL INVENTOR
 EL SOLICITANTE NO ES EL INVENTOR O UNICO INVENTOR

(7) APELLIDOS **BLANCO SUAREZ** NOMBRE **Ma ANGELES** NACIONALIDAD **ESPAÑOLA**

(8) MODO DE OBTENCION DEL DERECHO
 INVENC. LABORAL CONTRATO SUCESION

(9) TITULO DE LA INVENCION
EQUIPO PARA LA DEPOSICION DE MATERIA ADHERENTE CONTENIDA EN UNA SUSPENSION

(10) INVENCION REFERENTE A PROCEDIMIENTO MICROBIOLOGICO SEGUN ART. 25 2 L.P. SI NO

(11) EXPOSICIONES OFICIALES
 LUGAR FECHA

(12) DECLARACIONES DE PRIORIDAD

PAIS DE ORIGEN	COD. PAIS	NUMERO	FECHA

(13) EL SOLICITANTE SE ACOGE A LA EXENCION DE PAGO DE TASAS PREVISTA EN EL ART. 162 L.P. SI NO

(14) REPRESENTANTE APELLIDOS LOCALIDAD PROVINCIA CODIGO POSTAL

NOMBRE CODIGO

DOMICILIO LOCALIDAD PROVINCIA COD. POSTAL

(15) RELACION DE DOCUMENTOS QUE SE ACOMPAÑAN

<input type="checkbox"/> DESCRIPCION. N.º DE PAGINAS...	<input type="checkbox"/> DOCUMENTO DE REPRESENTACION
<input type="checkbox"/> REIVINDICACIONES. N.º DE PAGINAS...	<input type="checkbox"/> PRUEBAS
<input type="checkbox"/> DIBUJOS. N.º DE PAGINAS...	<input type="checkbox"/> JUSTIFICANTE DEL PAGO DE TASAS
<input type="checkbox"/> RESUMEN	<input type="checkbox"/> HOJA DE INFORMACIONES
<input type="checkbox"/> DOCUMENTO DE PRIORIDAD	<input type="checkbox"/> COMPLEMENTARIAS
<input type="checkbox"/> TRADUCCION DEL DOCUMENTO DE PRIORIDAD	<input type="checkbox"/> OTROS

FIRMA DEL FUNCIONARIO
[Firma]

FIRMA DEL SOLICITANTE O REPRESENTANTE
[Firma]

(16) NOTIFICACION DE PAGO DE LA TASA DE CONCESION

Se le notifica que esta solicitud se considerará retirada si no procede al pago de la tasa de concesión para el pago de esta tasa dispone de tres meses a contar desde la publicación del anuncio de la concesión en el BOPI, más los diez días que establece el art. 81 del R.D. 10-10-86.

Jose Luis Sotelo Sanchez
Director Investigación

3. Recibo solicitante (con instrucciones)



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

NUMERO DE SOLICITUD
P9700493

FECHA DE PRESENTACION

'97 MAR -6 -0 11

HOJA INFORMACIONES COMPLEMENTARIAS

PATENTE DE INVENCION
 MODELO DE UTILIDAD

(4) SOLICITANTES	APELLIDOS O RAZON SOCIAL	NOMBRE	DNI
UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID			0261334
(6) INVENTORES	APELLIDOS	NOMBRE	Nº
GARCIA MARTIN MONTE LARA NEGRO ALVAREZ TIJERO MIQUEL		JULIA NA CONCEPCION CARLOS JULIO	
(11) EXPOSICIONES OFICIALES			
LUGAR			FECHA
(12) DECLARACIONES DE PRIORIDAD			
PAIS DE ORIGEN	CODIGO	NUMERO	FECHA



PATENTE

RESUMEN Y GRAFICO

NUMERO DE SOLICITUD **P 9700493**

FECHA DE PRESENTACION

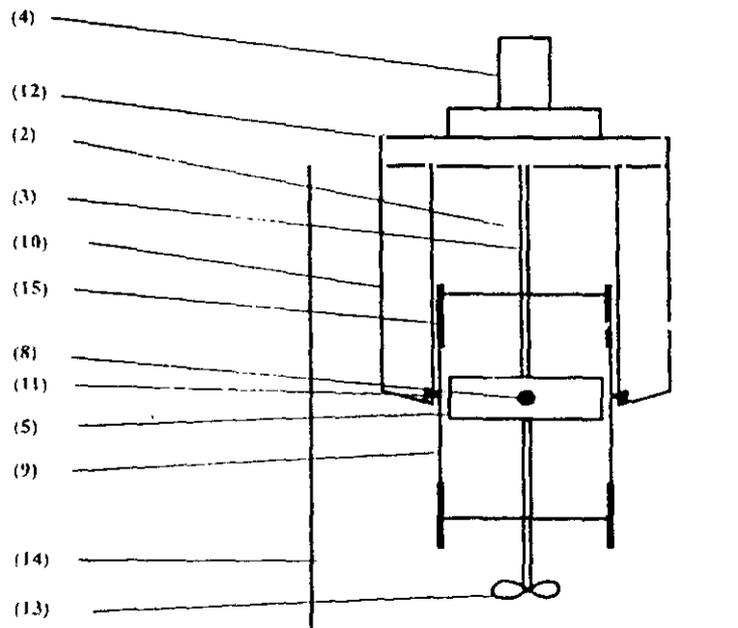
'97 MOD -6

RESUMEN (Máx. 150 palabras)

EQUIPO PARA LA DEPOSICIÓN DE MATERIA ADHERENTE CONTENIDA EN UNA SUSPENSIÓN

El equipo comprende un rotor (2) constituido por un eje (3) unido a unos medios (4) que hacen girar al rotor y a un disco (5) que presenta, al menos, dos orificios (6), uno en cada cara plana del disco y conectados entre sí a través de un conducto interior (7) que tiene un orificio de salida (8) situado sobre la superficie lateral del disco (5), y un conjunto formado por un tubo-soporte (9) y láminas para la deposición de la materia adherente que contiene la muestra a analizar. El eje (3) puede estar unido además a un agitador (13) por debajo del disco (5). El equipo puede utilizarse en un método para determinar y analizar las materias adherentes contenidas en una suspensión de pasta papelera y como modelo de la influencia de las variables del proceso en la depositabilidad de las mismas.

GRAFICO





(31) NUMERO (32) FECHA (33) PAIS	A1 (12) PATENTE DE INVENCION
	(21) NUMERO DE SOLICITUD 9700493
	(22) FECHA DE PRESENTACION 6.03.97

(71) SOLICITANTE(S) **Universidad Complutense de Madrid** NACIONALIDAD **ES**

DOMICILIO
Rectorado, Avda. Séneca 2, 28040 MADRID

(72) INVENTOR(ES) **M^a Angeles Blanco Suarez, Julia García Martín, M^a Concepción Monte Lara, Carlos Negro Alvarez, Julio Tijero Miquel**

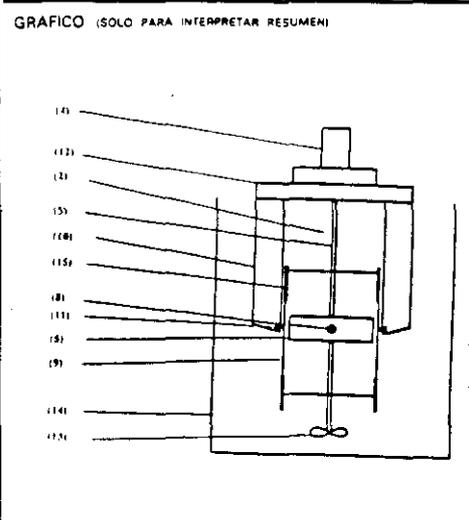
(73) TITULAR(ES)

(11) N.º DE PUBLICACION	(45) FECHA DE PUBLICACION	(62) PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
-------------------------	---------------------------	--

(61) Int. CI

(54) TITULO

EQUIPO PARA LA DEPOSICION DE MATERIA ADHERENTE CONTENIDA EN UNA SUSPENSION



(57) RESUMEN (APORTACION VOLUNTARIA, SIN VALOR JURIDICO)

EQUIPO PARA LA DEPOSICIÓN DE MATERIA ADHERENTE CONTENIDA EN UNA SUSPENSIÓN

El equipo comprende un rotor (2) constituido por un eje (3) unido a unos medios (4) que hacen girar al rotor y a un disco (5) que presenta, al menos, dos orificios (6), uno en cada cara plana del disco y conectados entre sí a través de un conducto interior (7) que tiene un orificio de salida (8) situado sobre la superficie lateral del disco (5), y un conjunto formado por un tubo-soporte (9) y láminas para la deposición de la materia adherente que contiene la muestra a analizar. El eje (3) puede estar unido además a un agitador (13) por debajo del disco (5). El equipo puede utilizarse en un método para determinar y analizar las materias adherentes contenidas en una suspensión de pasta papelera y como modelo de la influencia de las variables del proceso en la depositabilidad de las mismas.

MODALIDAD: PATENTE EUROPEA

TITULAR(ES): UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

TITULO: "EQUIPO PARA LA DEPOSICION DE MATERIA ADHERENTE CONTENIDA EN UNA SUSPENSION"

FECHA DE SOLICITUD: 11 FEBRERO 1998

NUMERO DE SOLICITUD: 98901981.5

PRIORIDAD: Proviene de la Patente PCT/ES98/00029 de fecha 11 de Febrero de 1998, y reivindica prioridad de la Patente Española nº 9700493 de fecha 6 de Marzo de 1997.

DURACION: 20 años desde la fecha de solicitud.

EQUIPMENT FOR THE DEPOSITION OF ADHERENT MATTER CONTAINED IN A SUSPENSION

FIELD OF THE INVENTION

5 This invention relates to an equipment for the deposition of adherent matter contained in a suspension, namely for instance a paper pulp suspension.

BACKGROUND OF THE INVENTION

10 Matter of an adherent nature contained in paper suspensions is a complex mixture of natural organic and/or synthetic matter of a largely polymeric nature, which have the following characteristics in common: water-repellence, low surface tension, sticky nature and plasticity. Said characteristics are responsible for the deposition of the compounds on
15 the surfaces of the various equipment used in the papermaking process or on the end product. The deposition process is influenced by several papermaking process variables, namely for instance consistency, pH, temperature, addition of chemicals, ionic strength of the medium and shearing, to such an extent that a sudden change of any of these
20 variables may result in a destabilisation of the dissolved, colloidal matter and in its agglomeration and deposition.

 The main source of contaminants which may potentially form adherent deposits are virgin fibres (resinous compounds), secondary fibres (masking tapes, labels, thermofusible adhesives, waxes, latex,
25 ink and rubber) and additives which build up in the process waters (limy soaps and polyelectrolytes which are not retained).

 The problems caused by these deposits may be classified in two major groups [Crawford D.J., Appita J. 45(4):257-259 (1992); Fogarty T.J., TAPPI Pulping Conference Proceedings, pages 429-437 (1992);
30 Ouellette A.J., Progress in Paper Recycling, pages 85-88, February (1995); Rhodes T., TAPPI Papermakers Conference Proceedings, pages 301-304 (1995)]:

- product quality problems, such as stains, holes, decreased mechanical strength and adverse effects in operations such as
35 gluing, coating, printing, etc; and

- operational process problems reducing system efficiency and increasing production costs, such as tearing of the paper band and deposits on fabrics, blankets, rollers, blades, scrapers, etc., which requires stopping the machine many more times for cleaning purposes and therefore results in a greater number of machine idle times.

5
10 These problems are worsened due to current papermaking trends which comprise the use of lower quality pulps and secondary fibres, a greater recirculation of process waters and a greater use of additives, which increases the number and concentration of contaminants present in the medium, and on the other hand the increased speed of machines.

Consequently, the problem of the formation of adherent deposits in paper and cardboard factories is one of the primary sources of economic losses of this industrial sector.

15 In order to establish the most suitable system for controlling the problems derived from deposits of an adherent kind in paper and cardboard factories, it is important to identify their nature, source and the manner in which they are formed, and further to quantify the same. Determining the contaminants provided by the various pulps and their potential to be deposited and build up in the medium is therefore of great importance to the papermaking industry.

20 Several quantitative methods have been described by scientific bibliography to determine which matter has potential to form adherent deposits based on its water-repellent nature and therefore its capacity to be deposited on a surface such as a polyethylene bottle or film, polypropylene foam, polyester fabric, a metal or glass cup or an agitator. In these cases, when the deposition time is over, the adherent matter deposited on said surfaces is gravimetrically determined or the deposition surface is determined by means of an image analyser [Doshi M.R., Dyer J.M. and Krueger W.C., Pulp and Paper Canada, 113-117, 25 March (1984); Dykstra G.M., Hoekstra P.M. and Suzuki T., TAPPI Papermakers Conference Proceedings, pages 327-349 (1988); Elsbey L.E., Tappi Pulping Conference Proceedings, pages 327-340 (1988); Doshi M.R., Progress in Paper Recycling, pages 45-48, November 30 (1992); Cathie K., Haydock R. And Dias I., Pulp and Paper Canada, 35

93(12):157-160 (1992); Doshi M.R., Progress in Paper Recycling, 102-105, February (1995); Tappi Routine Control Method RC-324].

5 The main limitation posed by current methods is the absence of a control of the system fluid dynamic conditions, which provide no assurance that a homogeneous suspension will be had in perfect mixing conditions and which hugely affects the results obtained. On the other hand, current methods simulate deposition in stirred tanks but the resulting shearing does not simulate impact deposition and cannot be used, on a laboratory scale, to predict which deposits might for instance
10 be generated in the paper machine feedbox or in the high turbulence papermaking process areas.

There is consequently a self-evident need to have a method to easily and reproducibly determine the adherent matter contained in a suspension, such as a paper pulp suspension, which overcomes the
15 above-mentioned drawbacks and limitations. It would to such end be advisable, inter alia, to have an equipment enabling the adherent matter contained in a sample of said suspension to be simply collected. This objective may be achieved using the equipment for the deposition of adherent matter provided by this invention.

20

DISCLOSURE OF THE INVENTION

The equipment subject of this invention has been devised in order to solve the above-mentioned problems, fostering the deposition of adherent matter contained in a suspension by impacting a sample of
25 said suspension onto a surface due to the centrifugal force generated on turning a rotor lying within the analysed sample. The equipment of this invention therefore allows the high turbulence undergone by the paper pulp suspension in the papermaking process on an industrial scale to be simulated. An agitator may optionally be arranged on the lower end of
30 the rotor shaft in order to increase the pulp suspension turbulence and simulate flow deposition in stirred tanks.

The simplest embodiment of the equipment for the deposition of adherent matter contained in a suspension subject of this invention comprises:

- a rotor consisting of a shaft operatively connected at one end to a means turning the rotor and allowing its speed to be adjusted and, at the other end, to a cylindrical disc having at least two inlet holes, one in each of the flat disc surfaces, interconnected through an inner duct having an outlet hole lying in the side surface of the disc; and
- a container for collecting the deposition of matter contained in the sample to be analysed.

The disc may have a variable number of inlet holes in each of the flat disc surfaces, those on the top surface interconnected in twos with the respective inlet holes on the underside of the disc by means of inner ducts ending in an outlet hole lying in the side wall of the disc. The disc can be made of a material with a low deposition potential or may be treated with a non-stick coating material.

The container for collecting adherent matter deposits consists of a tube support to which sheets for the deposition of adherent matter are fixed inside and/or outside the same, both of which are contained in a sample vessel or reservoir containing the sample to be analysed. The sheets for the deposition of adherent matter can be made of a material which fosters the deposition of adherent particles present in the sample to be analysed.

The equipment also has means for fixing the tube support over which the deposition sheets are superimposed, which means comprise, in a specific embodiment, a number of walls which may occasionally serve as deflecting walls, connected to said deposition containers and a support through conventional fixing elements, such as screws or pins. Pins may additionally be used for fixing the sheets for the deposition of adherent matter to the tube support.

An agitator may also optionally be arranged at the bottom end of the rotor shaft, beneath the disc, made of a material which does not interfere with the deposition of adherent matter, as the shaft material.

BRIEF DESCRIPTION OF THE FIGURES

Figure 1 is a schematic representation of a specific embodiment of an equipment for the deposition of adherent matter provided by this invention, showing its various components.

Figure 2 is a schematic representation of a second embodiment of an equipment for the deposition of adherent matter provided by this invention, which includes an agitator at the bottom end of the shaft.

Figure 3 is a schematic representation of the flow of suspension
5 through the disc when the latter is turning.

Figure 4 is a graphic representation of the results obtained with an embodiment of an equipment for the deposition of adherent matter present in a paper pulp suspension when turbulence, temperature of the sample and test time are varied.

10 (g) is the quantity deposited
(rpm) the turning speed
(°C) the temperature
(min) the test time.

15 DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

The invention will now be described in further detail with reference to the Figures attached hereto. It follows from Figures 1-3 that the equipment (1) for the deposition of adherent matter contained in a suspension comprises:

20 - a rotor (2) consisting of a shaft (3) operatively connected at one end to a means (4) turning the rotor and allowing its turning speed to be adjusted and, at the other end, to a cylindrical disc (5) having at least two inlet holes (6), each one lying in each of the flat disc (5) surfaces, interconnected through an inner duct (7) having an outlet (8) lying in
25 the side surface of the disc (5); and

- a tube support (9) to which which sheets may be fixed on the inside and outside for the deposition of adherent matter by means of conventional fixing elements, such as pins (15).

30 The equipment (1) may also have walls (10) connected through fixing elements (11) to the deposition means (9) and a support (12).

An agitator (13) may also optionally be placed at the end of the shaft (3) beneath the disc (5), as shown in Figure 2.

35 The means (4) turning the rotor (2) and allowing its turning speed to be adjusted, can consist of a motor, such as an electric motor, allowing the rotor (2) turning speed to be adjusted within a suitable

range of speeds, for instance simulating the true paper pulp production process conditions on an industrial scale.

5 The disc (5) may have a variable number of holes (6) in each of the flat disc (5) surfaces, those on the top surface interconnected in twos with the respective holes on the underside of the disc (5) by means of inner ducts (7) ending in an outlet hole (8) lying in the side wall of the disc (5) [see Figure 3]. In a specific embodiment of this invention, the disc has 2 pairs of holes (6) lying in the flat disc surfaces symmetrically arranged with respect to the shaft (3), as shown in Figure 10 3. The disc (5) can be made of a material having a low deposition potential or may otherwise be treated with a non-stick coating material of polytetrafluoroethylene, teflon or polymers having similar surface characteristics.

15 Both the tube support (9) and the sheets for the deposition of adherent matter are contained within a sample vessel or reservoir (14) containing the suspension sample to be analysed. These deposition sheets can be made of a construction or coating material fostering the deposition of adherent particles present in the sample to be analysed, selected from a group comprising ground glass, stainless steel, carbon 20 steel, nylon, polyethylene and polyester fabrics and blankets, in general, materials representing the various parts of the paper machine or plant process water circuit, and having such thicknesses that the weight is most suited to the measured object. The means for fixing the sheets for the deposition of adherent matter to the tube support can be 25 pins (15) made of a material which does not interfere with the deposition of adherent matter.

In a specific embodiment, as shown in Figures 1 and 2, the means for fixing the assembly formed by the tube support (9) and the sheets for the deposition of adherent matter comprise walls (10) 30 connected by means of conventional fixing elements (11), such as screws or pins, to the deposition containers (9) and a support (12).

If used, the agitator (13) is arranged at the end of the shaft (3), beneath the disc (5). This agitator must be a propeller agitator in order for the flow to be axial, and may be made of a material which should 35 preferably not interfere with the deposition of adherent matter, such as

stainless steel or any other material provided with a non-stick coating of polytetrafluoroethylene, teflon or polymers having similar surface characteristics.

5 The working principle of the equipment subject of this invention is based on the depression created by action of the centrifugal force generated upon the rotation of a rotor comprising a cylindrical disc having internal ducts, with an opening in both of the flat disc surfaces, leading to the side surface of the disc.

10 As shown in Figure 3, the suspension flow is established when the suspension enters the holes (6) in the flat surfaces and is radially ejected, by action of the centrifugal force, through the two holes (8) made in the side cylindrical surface after crossing the inner ducts (7). The flow ejected by action of the centrifugal force falls onto the surface of the deposition sheets fixed to the tube support (9), fostering the deposition of adherent particles on such surface. By controlling the rotor (2) turning speed, a maximum deposition of adherent particles is achieved.

15 An agitator (13) may also optionally be arranged at the lower end of the shaft (3) to simulate deposition in stirred tanks, and tests may be repeated in such conditions.

20 The sample vessel (14) containing the suspension sample to be analysed and the rotor (2) and the assembly of the tube support (9) and deposition sheets may be arranged in a thermostatic bath to keep the sample at the desired test temperature.

25 The adherent matter deposited on the deposition sheets fixed to the tube support (9) can be quantified using gravimetric methods. The deposits formed may also be separated by flushing the surface of the deposition sheets to be subsequently analysed. The adherent matter detached using this process can be chemically analysed by any suitable chemical methods for the matter to be characterised or be determined gravimetrically as a residue after the solvent used is evaporated to be separated from the deposition means.

30 The equipment subject of this invention is suitable for studying the potential for the deposition of materials of an adherent nature present in any suspension, specifically a paper pulp suspension. The

equipment provided by this invention allows the adherent compounds deposited on the deposition sheets in the form of deposits to be quantitatively measured and, if necessary, said deposits to be separated to be qualitatively analysed, and it is therefore suitable to be used in a method for determining the adherent matter, their deposition potential and as a model for studying the various process variables in the potential for the deposition of said substances.

As a non-limiting example, the equipment of this invention can be used:

- 10 - for characterising contaminants of an adherent nature present in paper pulp suspensions or in paper pulp manufacturing process waters;
- for determining the potential for the deposition of adherent matter contained in the suspension under certain process conditions and, therefore, for determining their recyclability;
- 15 - for studying the influence of shearing on the potential for the deposition of adherent matter on smooth and porous surfaces;
- for predicting the influence of variations to process conditions on the formation of deposits, for instance when the plant water circuit is closed;
- 20 - as a diagnostic method for determining the efficiency of the methods for chemically controlling adherent matter contained in paper pulp suspensions or in process waters;
- for studying the potential for the deposition of dissolved, colloidal materials under differing conditions as regards temperature, deposition time, rotor turning speed, ionic strength, consistency, turbulence or other process variables; and
- 25 - in determining the efficiency of a certain reagent or set of reagents, for instance, the following variables can be studied: reagent quantity, combination of several reagents, different types of adherent contaminants, shearing, etc.

30 The use of the equipment for the deposition of adherent matter contained in a suspension provided by this invention comprises the following stages:

- 35 - preparing the equipment for the deposition of adherent matter contained in a suspension;

- placing such equipment in contact with the suspension sample to be analysed; and

- fixing the conditions for the deposition of adherent substances to take place.

5 The deposition means are subsequently removed in order to carry out a gravimetric determination and a chemical analysis of the substances adhered to said deposition means, as required.

EXAMPLES

10 The following examples are useful to illustrate the use of an equipment for the deposition of adherent matter contained in a suspension provided by this invention, which should not be deemed to limit the scope of the invention.

EXAMPLE 1

15

Making a deposition equipment

An equipment for the deposition of adherent matter contained in a suspension of paper pulp was made similar to that shown in Figure 2, comprising:

20 - a rotor consisting of a stainless steel shaft having a length of 210 mm and a diameter of 8 mm, connected to a 15 w 12 v motor with a 5.34:1 gear ratio, with which peak turning speeds of 750 rpm could be achieved, turning the rotor and allowing its turning speed to be adjusted, and connected at its other end, after crossing a cylindrical
25 teflon disc, with a diameter of 20 mm and a height of 150 mm, to a stainless steel propeller agitator comprising 3 blades angled at 25° and a diameter of 60 mm from the centre of the shaft to the end of the blades, said disc having two 10 mm holes in each of the flat disc surfaces, arranged symmetrically to the shaft, at a distance of 9 mm
30 from the edge of the cylinder, and interconnected through respective inner ducts, in manner similar to that shown in Figure 3, each ending in outlet holes with a diameter of 10 mm, lying in the side surface of the disc;

35 - an assembly comprising a stainless steel tube support with a diameter of 70 mm and a height of 90 mm and stainless steel sheets for

the deposition of adherent matter with a thickness of 0.0025 mm; the lower sheet measures 50 x 220 mm and the outer sheet 90 x 220 mm; and

5 - stainless steel rectangular deflecting walls measuring 23 mm x 114 mm and a thickness of 3 mm, connected by means of screws to the deposition container and a support on which the motor stands.

EXAMPLE 2

Influence of the process variables

10 This test was made in order to study the influence of the various process variables on the potential for the deposition of organic adherent matter present in a sample similar to that of a paper pulp suspension, in order to determine the maximum deposition conditions. In particular, the potential for the deposition of dissolved, colloidal adherent matter
15 under certain conditions as regards temperature, deposition time and rotor turning speed was studied.

The equipment described in Example 1 was used to make this test, using two stainless steel sheets with a thickness of 0.0025 mm as
20 deposition material, the inner sheet measuring 50 x 220 mm and the outer sheet measuring 90 x 220 mm, and further a synthetic paper pulp suspension in a solution containing a resinous compound present as a contaminant in the papermaking waters.

The resinous compound solution was prepared dissolving 50 grams (g) of tall oil distilled in ethanol containing 12.5 g of 85%
25 potassium hydroxide and adjusting the final volume to 250 ml, at -6°C. 6 millilitres (mL) of said solution with a concentration of 400.3 mg/L in resinous compounds were then taken. Paper pulp was added to said solution until a suspension was obtained characterised as follows:

30 pH = 10
Conductivity = 1.26 mS/cm
Pulp consistency = 0.3% (i.e., 0.3 g of paper pulp in 100 mL of water).

35 A sample of the suspension to be analysed was then placed in a sample vessel, the assembly comprising the tube support and stainless steel sheets attached thereto by means of pins, the agitator and the disc

were inserted therein, and the turning speed, temperature and time conditions were tested as follows:

- turning speed: 150-450 revolutions per minute (rpm)
- temperature: 30-70 degrees Centigrade (°C); and
- time: 0-180 minutes.

5

In order for the analysed sample to be at the desired temperature, a thermostatic bath was arranged containing the sample vessel which in turn contained the rotor and the assembly comprising the tube support and stainless steel sheets for the deposition of adherent matter fixed thereto by means of pins.

10

At the conclusion of each test, the assembly comprising the tube support and stainless steel deposition sheets was removed, the stainless steel deposition sheets were separated, flushed slightly with cold water and dried until a constant weight was obtained, thereby for the materials deposited to be determined by weight difference.

15

The results obtained are shown in Figure 4 in which it may be seen that the optimum conditions for the deposition of adherent matter contained in the tested synthetic suspension are a turning speed of 450 rpm, a temperature of 50°C and a time of 80 minutes.

20

The materials, shapes, size and arrangement of the elements of the equipment may be varied provided that this does not alter the essence of the invention.

CLAIMS

1. An equipment for the deposition of adherent matter contained in a suspension, comprising:

5 - a rotor (2) consisting of a shaft (3) operatively connected at one end to a means (4) turning the rotor and allowing its turning speed to be adjusted and, at the other end, to a disc (5) having at least two holes (6), each one lying in each of the flat disc (5) surfaces, interconnected through an inner duct (7) having an outlet hole (8) lying in the side
10 surface of the disc (5); and

 - an assembly comprising a tube support (9) and sheets for the deposition of adherent matter contained in the sample to be analysed for the deposition of adherent matter.

15 2. An equipment for the deposition of adherent matter contained in a suspension, as in claim 1, characterised by including walls (10) connected by means of fixing elements (11) to an assembly comprising a tube support (9) and deposition sheets and a support (12).

20 3. An equipment for the deposition of adherent matter contained in a suspension, as in claim 1, characterised by comprising a propeller agitator (13) at the end of the shaft (3) beneath the disc (5).

 4. An equipment for the deposition of adherent matter contained
25 in a suspension, as in claim 1, characterised in that the means (4) turning the rotor (2) and allowing its turning speed to be adjusted, comprise or are driven by a motor.

 5. An equipment for the deposition of adherent matter contained
30 in a suspension, as in claim 1, characterised in that the disc (5) can have a variable number of holes (6) in each of the two flat disc surfaces, those on the top surface interconnected in twos with those on the underside of the disc (5) by means of inner ducts ending in an outlet hole (8) lying in the side wall of the disc.

35

6. An equipment for the deposition of adherent matter contained in a suspension, as in claim 5, characterised in that said disc (5) has 2 pairs of holes (6) lying in the flat disc surfaces, symmetrically arranged with respect to the shaft (3).

5

7. An equipment for the deposition of adherent matter contained in a suspension, as in claims 1, 5 and 6, wherein said disc (5) is made of a material having a low deposition potential.

10

8. An equipment for the deposition of adherent matter contained in a suspension, as in claims 5 and 6, wherein said disc (5) is made of a material treated with a non-stick coating material of polytetrafluoroethylene, teflon and polymers having similar surface characteristics.

15

9. An equipment for the deposition of adherent matter contained in a suspension, as in claim 1, characterised in that the sheet for the deposition of adherent matter fixed to the tube support (9) consists of a coating or supporting material selected from a group comprising stainless steel, carbon steel, nylon, polyethylene and polyester fabrics and blankets.

20

1

10. An equipment for the deposition of adherent matter contained in a suspension, as in claim 9, characterised in that the tube support (9) is made of a material selected from a group consisting of another supporting material, such as stainless steel, carbon steel and ground glass.

25

ABSTRACT

**EQUIPMENT FOR THE DEPOSITION OF ADHERENT
MATTER CONTAINED IN A SUSPENSION**

5 The equipment comprises a rotor (2) consisting of a shaft (3)
connected to a means (4) turning the rotor and a disc (5) having at least
two holes (6), one in each flat disc surface, interconnected by means of
an inner duct (7) having an outlet hole (8) lying in the side surface of
10 the disc (5), and an assembly comprising a tube support (9) and sheets
for the deposition of adherent matter contained in the sample to be
analysed. The shaft (3) can also be connected to an agitator (13)
beneath the disc (5). The equipment can be used in a method for
determining and analysing adherent matter contained in a paper pulp
15 suspension and as a model for the influence of process variables on the
potential for their deposition.

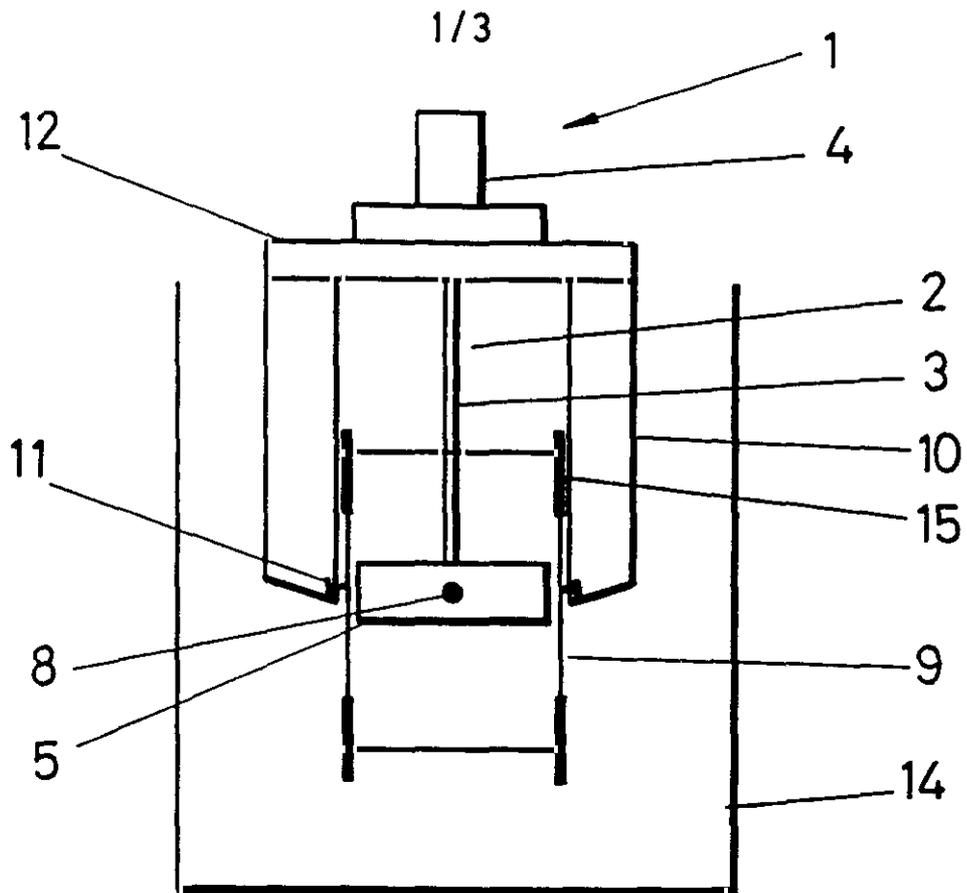


FIG.1

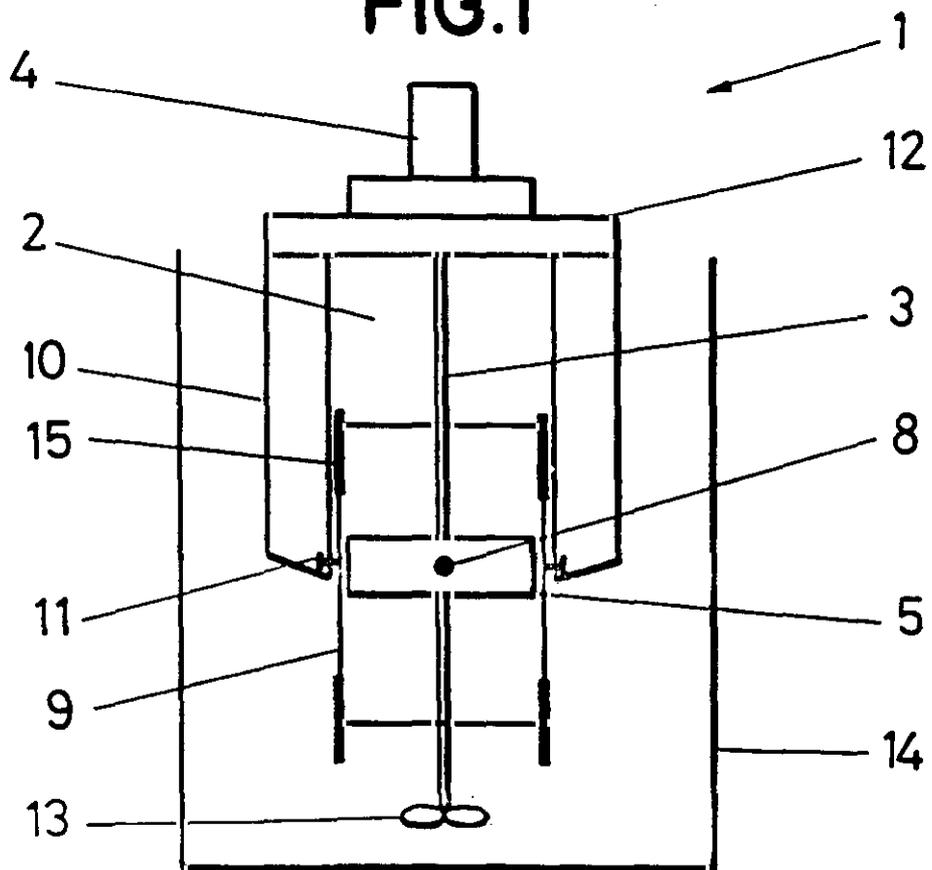


FIG.2

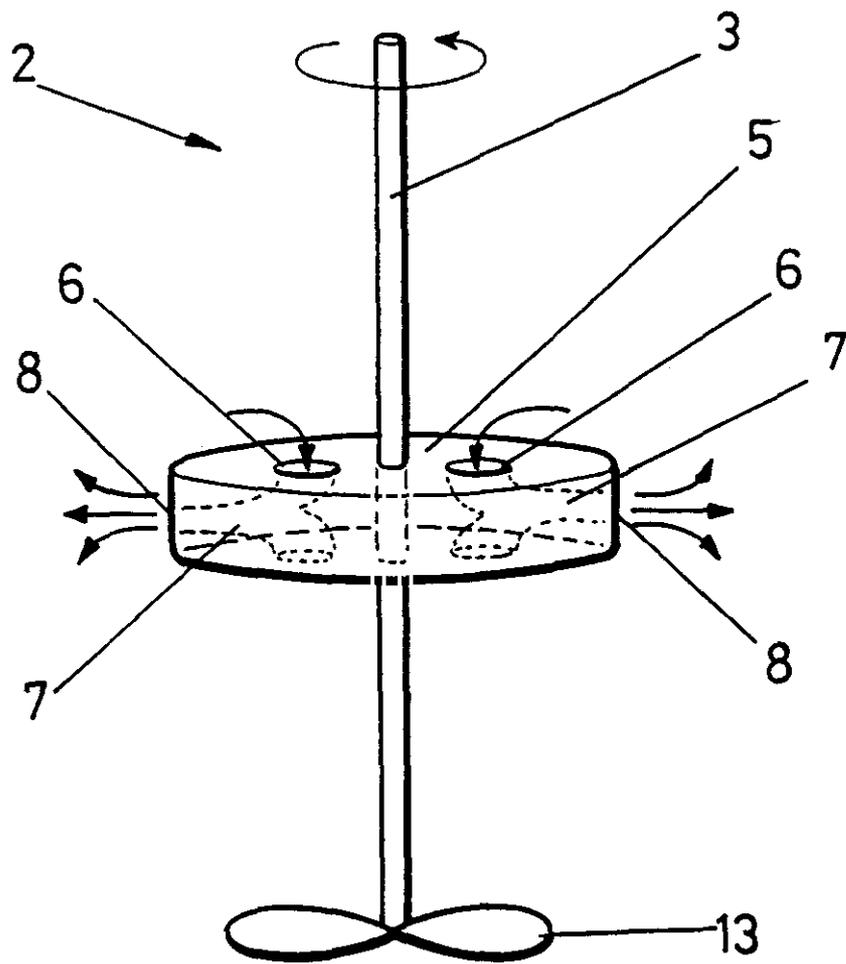
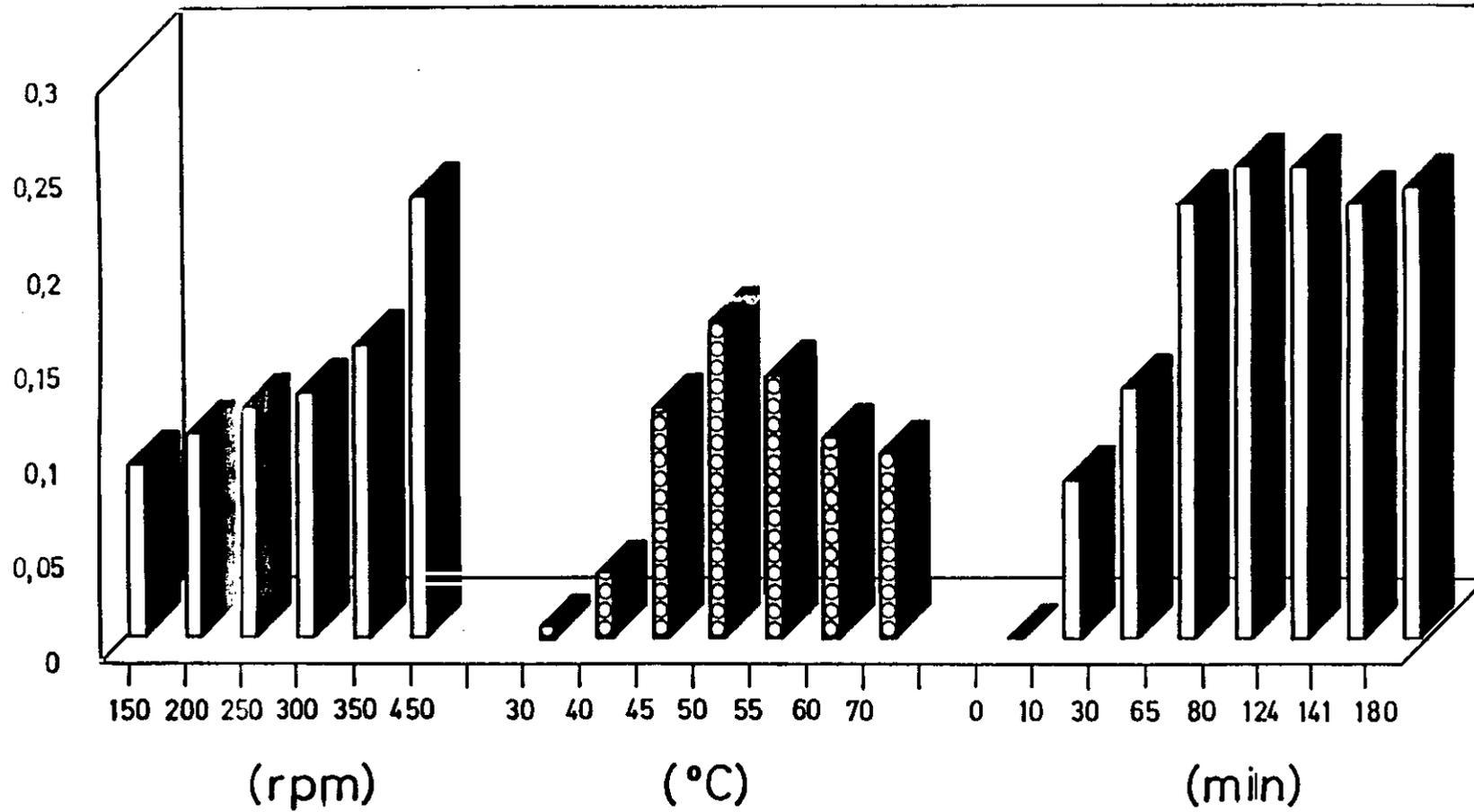


FIG. 3

(g)



3/3

FIG.4



Eintritt in die regionale Phase vor dem EPA als Bestimmungsamt oder ausgewähltem Amt

Entry into the regional phase before the EPO as designated or elected Office

Entrée dans la phase régionale devant l'OEB agissant en qualité d'Office désigné ou élu

Europäische Anmeldenummer oder, falls nicht bekannt, PCT-Aktenzeichen oder PCT-Veröffentlichungsnummer

European application number, or, if not known, PCT application or publication number

Numero de dépôt de la demande de brevet européen ou, à défaut numéro de dépôt PCT ou de publication PCT

PCT/ES98/00029

Zeichen des Anmelders oder Vertreters (max. 15 Positionen)

Applicant's or representative's reference (max. 15 spaces)

Référence du demandeur ou du mandataire (15 caractères ou espaces au maximum)

98177



1. Anmelder

Die Angaben über den (die) Anmelder sind in der internationalen Veröffentlichung enthalten.

1. Applicant

Indications concerning the applicant(s) are contained in the international publication.

1. Demandeur

Les indications concernant le(s) demandeur(s) figurent dans la publication internationale.



Änderungen, die das Internationale Büro noch nicht vermerkt hat, sind auf einem Zusatzblatt angegeben.

Changes which have not yet been recorded by the International Bureau are set out on an additional sheet.

Les changements qui n'ont pas encore été enregistrés par le Bureau international sont indiqués sur une feuille additionnelle.

Zustellanschrift
(siehe Merkblatt II, 1)

Address for correspondence
(see Notes II, 1)

Adresse pour la correspondance
(voir notice II, 1)

2. Vertreter

Name (Nur einen Vertreter angeben der in das europäische Patentregister eingetragen und an den zugestellt wird)

2. Representative

Name (Name only one representative who is to be listed in the Register of European Patents and to whom notification is to be made)

2. Mandataire

Nom (N'indiquer qu'un seul mandataire, qui sera inscrit au Registre européen des brevets et auquel signification sera faite)

CARPINTERO LÓPEZ, Francisco

Geschäftsanschrift

Address of place of business
HERRERO & ASOCIADOS, S.L.
Alcalá, 21
28014 MADRID
SPAIN

Adresse professionnelle

Telefon

Telephone
91 522.74.20

Téléphone

Telefax **Telex**

Fax **Telex**
91 522.62.49

Téléfax **Télex**



Weitere(r) Vertreter auf Zusatzblatt

Additional representative(s) on additional sheet

Autre(s) mandataire(s) sur feuille additionnelle

3. Vollmacht

Einzelvollmacht ist beigefügt.

3. Authorisation

Individual authorisation is attached.

3. Pouvoir

Un pouvoir spécial est joint.



Allgemeine Vollmacht ist registriert unter Nummer:

General authorisation has been registered under No:

Un pouvoir général a été enregistré sous le n°:



Allgemeine Vollmacht ist eingereicht, aber noch nicht registriert.

A general authorisation has been filed, but not yet registered.

Un pouvoir général a été déposé mais n'est pas encore enregistré.



Die beim EPA als PCT-Anmeldeamt eingereichte Vollmacht schließt ausdrücklich die regionale Phase ein.

The authorisation filed with the EPO as PCT receiving Office expressly includes the regional phase.

Le pouvoir général tel que déposé à l'OEB agissant en qualité d'office récepteur au titre du PCT s'applique expressément à la phase régionale.

4. **Prüfungsantrag**
Hiermit wird die Prüfung der Anmeldung gemäß Art. 94 EPU beantragt. Die Prüfungsgebühr wird (wird) entrichtet.

Prüfungsantrag in einer zugelassenen Nichtamtssprache (siehe Merkblatt III, 6.2)

4. **Request for examination**
Examination of the application under Art. 94 EPC is hereby requested. The examination fee is being (has been, will be) paid.

Request for examination in an admissible non-EPO language (see Notes III, 6.2)

4. **Requête en examen**
Il est demandé que la demande de brevet soit examinée, conformément à l'art. 94 CBE. Il est (a été, sera) procédé au paiement de la taxe d'examen.

Requête en examen dans une langue non officielle autorisée (voir notice III, 6.2)

Se solicita el examen de la solicitud según el Artículo 94.

5. **Abschriften**
Zusätzliche Abschriften (der im ergänzenden europäischen Recherchenbericht angeführten) Schriftstücke wird (werden) beantragt.

Anzahl der **zusätzlichen** Sätze von Abschriften

5. **Copies**
Additional copy (copies) of the documents cited in the supplementary European search report is (are) requested.

Number of **additional** sets of copies

5. **Copies**
Prière de fournir une (des) copie(s) supplémentaire(s) des documents cités dans le rapport complémentaire de recherche européenne.

Nombre de jeux **supplémentaires** de copies

6. **Für das Verfahren vor dem EPA bestimmte Unterlagen**

6.1 Dem Verfahren vor dem EPA als **Bestimmungsamt** (PCT II) sind folgende Unterlagen zugrunde zu legen:

die vom Internationalen Büro **veröffentlichten Anmeldeunterlagen** (mit **allen** Ansprüchen, Beschreibung und Zeichnungen), gegebenenfalls mit den geänderten Ansprüchen nach Art. 19 PCT

soweit sie nicht ersetzt werden durch die **in drei Stücken** beigefügten **Änderungen**.

Falls nötig, sind Klarstellungen auf einem Zusatzblatt einzureichen!

6. **Documents intended for proceedings before the EPO**

6.1 Proceedings before the EPO as **designated Office** (PCT II) are to be based on the following documents:

the **application documents published** by the International Bureau (with **all** claims, description and drawings), where applicable with amended claims under Art. 19 PCT

unless replaced by the **amendments** enclosed in **triplicate**.

Where necessary, clarifications must be submitted on a separate sheet!

6. **Pièces destinées à la procédure devant l'OEB**

6.1 La procédure devant l'OEB agissant en qualité **d'office désigné** (PCT II) doit se fonder sur les pièces suivantes :

les **pièces de la demande publiée** par le Bureau international (avec **toutes** les revendications, la description et les dessins), éventuellement avec les revendications modifiées conformément à l'article 19 du PCT

dans la mesure où elles ne sont pas remplacées par les **modifications** jointes **en trois exemplaires**.

Le cas échéant, des explications doivent être jointes sur une feuille additionnelle!

6.2 Dem Verfahren vor dem EPA als **ausgewähltem Amt** (PCT II) sind folgende Unterlagen zugrunde zu legen:

die dem **internationalen vorläufigen Prüfungsbericht zugrunde gelegten Unterlagen** einschließlich seiner **in drei Stücken** beigefügten **Anlagen**

soweit sie nicht ersetzt werden durch die **in drei Stücken** beigefügten **Änderungen**.

Falls nötig, sind Klarstellungen auf einem Zusatzblatt einzureichen!

6.2 Proceedings before the EPO as **elected Office** (PCT II) are to be based on the following documents:

the **documents on which the international preliminary examination report is based**, including any **annexes** enclosed in **triplicate**

unless replaced by the **amendments** enclosed in **triplicate**.

Where necessary, clarifications must be submitted on a separate sheet!

6.2 La procédure devant l'OEB **agissant en qualité d'office élu** (PCT II) doit se fonder sur les pièces suivantes :

les **pièces sur lesquelles se fonde le rapport d'examen préliminaire international**, y compris ses **annexes** éventuelles jointes **en trois exemplaires**

dans la mesure où elles ne sont pas remplacées par les **modifications** jointes **en trois exemplaires**.

Le cas échéant, des explications doivent être jointes sur une feuille additionnelle!

Sind dem EPA als mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde **Versuchsberichte** zugegangen, dürfen diese dem Verfahren vor dem EPA zugrunde gelegt werden.

If the EPO as International Preliminary Examining Authority has received **test reports**, these may be used as the basis of proceedings before the EPO.

Si l'OEB, agissant en qualité d'administration chargée de l'examen préliminaire international, a reçu des **rapports d'essais**, ils peuvent constituer la base de la procédure devant l'OEB.

7. Übersetzungen

Begelegt sind die nachfolgend angekreuzten Übersetzungen in einer der Amtssprachen des EPA (Deutsch, Englisch, Französisch):

- Im Verfahren vor dem EPA als **Bestimmungsamt oder ausgewähltem Amt (PCT I + II)**:

Übersetzung der **ursprünglich eingereichten internationalen Anmeldung** (Beschreibung, Ansprüche, etwaige Textbestandteile in den Zeichnungen), der veröffentlichten Zusammenfassung, und etwaiger Angaben über Mikroorganismen nach Regel 13^{ter}.3 und 13^{ter}.4 PCT, **in drei Stücken**

- Zusätzlich** im Verfahren vor dem EPA als **Bestimmungsamt (PCT II)**:

Übersetzung der nach Art. 19 PCT **geänderten Ansprüche** nebst Erklärung, falls diese dem Verfahren vor dem EPA zugrunde gelegt werden sollen (siehe Feld 6), **in drei Stücken**

- Zusätzlich** im Verfahren vor dem EPA als **ausgewähltem Amt (PCT III)**:

Übersetzung der **Anlagen zum internationalen vorläufigen Prüfungsbericht**, **in drei Stücken**

7. Translations

Translations in one of the official languages of the EPO (English, French, German) are enclosed as crossed below:

- In proceedings before the EPO as **designated or elected Office (PCT I + II)**:

Translation of the **international application** (description, claims, any text in the drawings) **as originally filed**, of the abstract as published and of any indication under Rule 13^{ter}.3 and 13^{ter}.4 PCT regarding micro-organisms, **in triplicate**

- In addition**, in proceedings before the EPO as **designated Office (PCT II)**:

Translation of **amended claims** and any statement under Art. 19 PCT, if the claims as amended are to form the basis for the proceedings before the EPO (see Section 6), **in triplicate**

- In addition**, in proceedings before the EPO as **elected Office (PCT III)**:

Translation of any **annexes to the international preliminary examination report**, **in triplicate**

7. Traductions

Vous trouverez ci-jointes les traductions cochées ci-dessus dans l'une des langues officielles de l'OEB (allemand, anglais, français) :

- Dans la procédure devant l'OEB agissant en qualité d'**Office désigné ou élu (PCT I + II)**:

Traduction de la **demande internationale telle que déposée initialement** (description, revendications, textes figurant éventuellement dans les dessins), de l'abrégé publié, et de toutes indications visées aux règles 13^{ter}.3 et 13^{ter}.4 du PCT concernant les micro-organismes, **en trois exemplaires**

- De plus**, dans la procédure devant l'OEB agissant en qualité d'**office désigné (PCT II)** :

Traduction des **revendications modifiées** et de la déclaration faite conformément à l'article 19 du PCT, si la procédure devant l'OEB doit être fondée sur les revendications modifiées (cf. rubrique 6), **en trois exemplaires**

- De plus**, dans la procédure devant l'OEB agissant en qualité d'**office élu (PCT III)** :

Traduction des **annexes du rapport d'examen préliminaire international**, **en trois exemplaires**

8. Mikroorganismen

Die Erfindung betrifft einen oder mehrere Mikroorganismen, die nach Regel 28(1)(a) EPÜ bei einer anerkannten Hinterlegungsstelle hinterlegt worden sind.

Die **Angaben nach Regel 28(1)(c) EPÜ** sind in der internationalen Veröffentlichung oder in der gemäß Feld 7 eingereichten Übersetzung enthalten auf:

Seite(n) / Zeile(n)

Die **Empfangsbescheinigung(en)** der Hinterlegungsstelle

ist (sind) beigelegt

wird (werden) nachgereicht

8. Micro-organisms

The invention relates to one or more micro-organism(s) deposited with a recognised depository institution under Rule 28(1)(a) EPC.

The **particulars referred to in Rule 28(1)(c) EPC** are given in the international publication or in the translation submitted under Section 7 on:

page(s) / line(s)

The **receipt(s) of deposit** issued by the depository institution

is (are) enclosed

will be filed at a later date

8. Micro-organismes

L'invention concerne un ou plusieurs micro-organismes déposés auprès d'une autorité habilitée au sens de la règle 28(1) a) CBE.

Les **indications visées à la règle 28(1)(c) CBE** figurent dans la publication internationale ou dans une traduction produite conformément à la rubrique 7 à la / aux:

page(s) / ligne(s)

Le(s) **récépissé(s) de dépôt** délivré(s) par l'autorité de dépôt

est (sont) joint(s)

sera (seront) produit(s) ultérieurement

9. Nucleotid- und Aminosäuresequenzen

Die nach Regeln 5.2 und 13^{ter} PCT sowie Regel 104b (3a) EPU erforderlichen Unterlagen liegen dem EPA bereits vor.

Das schriftliche Sequenzprotokoll wird anlegend in einer Amtssprache des EPA nachgereicht.

Das Sequenzprotokoll geht nicht über den Inhalt der Anmeldung in der ursprünglich eingereichten Fassung hinaus.

Der vorgeschriebene maschinenlesbare Datenträger ist beigelegt.

Die auf dem Datenträger gespeicherte Information stimmt mit dem schriftlichen Sequenzprotokoll überein.

9. Nucleotide and amino acid sequences

The items necessary in accordance with Rules 5.2 and 13^{ter} PCT and Rule 104b (3a) EPC have already been furnished to the EPO.

The written sequence listing is furnished herewith in an official language of the EPO.

The sequence listing does not include matter which goes beyond the content of the application as filed.

The prescribed machine-readable data carrier is enclosed.

The information recorded on the data carrier is identical to the written sequence listing.

9. Séquences de nucléotides et d'acides aminés

Les pièces requises selon les règles 5.2 et 13^{ter} PCT et la règle 104^b (3^{ter}) CBE ont déjà été déposées auprès de l'OEB.

La liste de séquences écrite est produite ci-joint dans une des langues officielles de l'OEB.

La liste de séquences ne contient pas d'éléments s'étendant au-delà du contenu de la demande telle qu'elle a été déposée.

Le support de données prescrit, déchiffirable par machine, est annexé.

L'information figurant sur le support de données est identique à celle que contient la liste de séquences écrite.

10. Benennungsgebühren

10.1 Benennungsgebühren werden für nachstehende in der internationalen Anmeldung benannte Vertragsstaaten des EPU entrichtet:

<input checked="" type="checkbox"/>	AT	Österreich
<input checked="" type="checkbox"/>	BE	Belgien
<input checked="" type="checkbox"/>	CH/LI	Schweiz und Liechtenstein
<input checked="" type="checkbox"/>	DE	Deutschland
<input checked="" type="checkbox"/>	DK	Dänemark
<input type="checkbox"/>	ES	Spanien
<input checked="" type="checkbox"/>	FR	Frankreich
<input checked="" type="checkbox"/>	GB	Vereinigtes Königreich
<input checked="" type="checkbox"/>	GR	Griechenland
<input checked="" type="checkbox"/>	IE	Irland
<input checked="" type="checkbox"/>	IT	Italien
<input checked="" type="checkbox"/>	LU	Luxemburg
<input checked="" type="checkbox"/>	MC	Monaco
<input checked="" type="checkbox"/>	NL	Niederlande
<input checked="" type="checkbox"/>	PT	Portugal
<input checked="" type="checkbox"/>	SE	Schweden
<input checked="" type="checkbox"/>	<u>FI</u>	_____ "
<input type="checkbox"/>	_____	_____ "

10. Designation fees

10.1 Designation fees are paid in respect of the following EPC Contracting States designated in the international application for a European patent:

<input checked="" type="checkbox"/>	Austria
<input checked="" type="checkbox"/>	Belgium
<input checked="" type="checkbox"/>	Switzerland and Liechtenstein
<input checked="" type="checkbox"/>	Germany
<input checked="" type="checkbox"/>	Denmark
<input type="checkbox"/>	Spain
<input checked="" type="checkbox"/>	France
<input checked="" type="checkbox"/>	United Kingdom
<input checked="" type="checkbox"/>	Greece
<input checked="" type="checkbox"/>	Ireland
<input checked="" type="checkbox"/>	Italy
<input checked="" type="checkbox"/>	Luxembourg
<input checked="" type="checkbox"/>	Monaco
<input checked="" type="checkbox"/>	Netherlands
<input checked="" type="checkbox"/>	Portugal
<input checked="" type="checkbox"/>	Sweden
<input checked="" type="checkbox"/>	<u>Finland</u>
<input type="checkbox"/>	_____ "
<input type="checkbox"/>	_____ "

10. Taxes de désignation

10.1 Les taxes de désignation sont acquittées pour ceux des États contractants de la CBE désignés dans la demande internationale qui sont indiqués ci-après:

<input checked="" type="checkbox"/>	Autriche
<input checked="" type="checkbox"/>	Belgique
<input checked="" type="checkbox"/>	Suisse et Liechtenstein
<input checked="" type="checkbox"/>	Allemagne
<input checked="" type="checkbox"/>	Danemark
<input type="checkbox"/>	Espagne
<input checked="" type="checkbox"/>	France
<input checked="" type="checkbox"/>	Royaume-Uni
<input checked="" type="checkbox"/>	Grèce
<input checked="" type="checkbox"/>	Irlande
<input checked="" type="checkbox"/>	Italie
<input checked="" type="checkbox"/>	Luxembourg
<input checked="" type="checkbox"/>	Monaco
<input checked="" type="checkbox"/>	Pays-Bas
<input checked="" type="checkbox"/>	Portugal
<input checked="" type="checkbox"/>	Suède
<input checked="" type="checkbox"/>	_____ "
<input type="checkbox"/>	_____ "

10.2 Derzeit ist nicht beabsichtigt, Benennungsgebühren für die in Feld 10.1 nicht angekreuzten, aber in der internationalen Anmeldung benannten Vertragsstaaten des EPU zu entrichten. Insofern wird auf die Zustellung einer Mitteilung nach Regel 85a(1) EPU verzichtet. Sofern diese Benennungsgebühren nicht bis zum Ablauf der in Regel 85a(2) EPU vorgesehenen Nachfrist entrichtet werden, wird beantragt, von einer Mitteilung nach Regel 69(1) EPU abzusehen.

1) Vorgesehen für die Eintragung weiterer Vertragsstaaten des EPU, für die der PCT nach Drucklegung dieses Formblatts in Kraft tritt, und die bei Einreichung der internationalen Anmeldung benannt waren.

10.2 At present it is not intended to pay designation fees for the EPC Contracting States not marked with a cross under 10.1 but designated in the international application. No communication under Rule 85a(1) EPC in respect of these designation fees need be notified. If they have not been paid by the time the period of grace allowed in Rule 85a(2) EPC expires, it is requested that no communication be sent under Rule 69(1) EPC.

1) Space for any other EPC Contracting States which may become PCT Contracting States after this form has been printed and which were designated in the international application at the time of filing.

10.2 Il n'est pas actuellement envisagé d'acquitter les taxes de désignation pour les États contractants de la CBE qui ne sont pas cochés sous la rubrique 10.1, mais qui sont désignés dans la demande internationale. Le demandeur renonce ainsi à la notification prévue à la règle 85bis(1) CBE. Si ces taxes de désignation ne sont pas acquittées à l'expiration du délai supplémentaire prévu à la règle 85bis(2) CBE, il est demandé de s'abstenir d'envoyer une notification, établie conformément à la règle 69(1) CBE.

1) Prévu pour l'inscription d'autres États contractants de la CBE à l'égard desquels le PCT entrera en vigueur après l'impression du présent formulaire et qui ont été désignés dans la demande internationale à la date de dépôt.

11. **Erstreckung des europäischen Patents**

Diese Anmeldung gilt auch als Erstreckungsantrag hinsichtlich aller in **der internationalen Anmeldung bestimmten Nicht-Vertragsstaaten** des EPU, mit denen bei Einreichung der internationalen Anmeldung »Erstreckungsabkommen« in Kraft waren*. **Die Erstreckung wird jedoch nur wirksam, wenn die vorgeschriebene Erstreckungsgebühr entrichtet wird.**

Der Anmelder beabsichtigt, die Erstreckungsgebühr für die nachfolgend angekreuzten Staaten zu entrichten:

SI Slowenien (* ab 1. März 1994)
 LT Litauen (* ab 5. Juli 1994)
 LV Lettland (* ab 1. Mai 1995)
 _____ " "
 _____ " "

1) Vorgesehen für die Eintragung weiterer Nicht-Vertragsstaaten des EPU, für die »Erstreckungsabkommen« nach Drucklegung dieses Formblatts in Kraft treten und die in der internationalen Anmeldung bestimmt waren.

11. **Extension of the European patent**

This application is also considered as being a request for extension to all the **non-Contracting States** to the EPC designated in the international application with which "extension agreements" were in force on the date of filing the international application*. **However, the extension only takes effect if the prescribed extension fee is paid.**

The applicant intends to pay the extension fee for the States marked with a cross below:

Slovenia (* as of 1 March 1994)
 Lithuania (* as of 5 July 1994)
 Latvia (* as of 1 May 1995)
 _____ " "
 _____ " "

1) Space for entering further non-Contracting States to the EPC for which "extension agreements" enter into force after this form has been printed and which were designated in the international application.

11. **Extension des effets du brevet européen**

La présente demande est également réputée demande d'extension à tous les **Etats non adhérents** à la CBE désignés dans la demande internationale, avec lesquels existaient, lors du dépôt de la demande, des »accords d'extension«*. **Toutefois l'extension ne produit ses effets que si la taxe d'extension prescrite est acquittée.**

Le demandeur se propose actuellement d'acquitter la taxe d'extension pour les Etats dont le nom est coché ci-après:

Slovénie (* à compter du 1^{er} mars 1994)
 Lituanie (* à compter du 5 juillet 1994)
 Lettonie (* à compter du 1^{er} mai 1995)
 _____ " "
 _____ " "

1) Prévu pour l'inscription d'autres Etats non adhérents à la CBE, pour lesquels des »accords d'extension« entreront en vigueur après l'impression du présent formulaire et qui ont été désignés dans la demande internationale.

12. **Automatischer Abbuchungsauftrag (Nur möglich für Inhaber von beim EPA geführten laufenden Konten)**

Das EPA wird beauftragt, nach Maßgabe der Vorschriften über das automatische Abbuchungsverfahren fallige Gebühren und Auslagen vom untenstehenden laufenden Konto abzubuchen.

Nummer des laufenden Kontos /
Name des Kontoinhal

12. **Automatic debit order (for EPO deposit account holders only)**

The EPO is hereby authorised, under the Arrangements for the automatic debiting procedure, to debit from the deposit account below any fees and costs falling due.

Deposit account number / Account holder's name

12. **Ordre de prélèvement automatique (uniquement possible pour les titulaires de comptes courants ouverts auprès de l'OEB)**

Par la présente, il est demandé à l'OEB de prélever du compte courant ci-dessous les taxes et frais venant à échéance, conformément à la réglementation relative au prélèvement automatique.

N° du compte courant / Nom du titulaire du compte

13. **Eventuelle Rückzahlungen auf das untenstehende beim EPA geführte laufende Konto**

Nummer des laufenden Kontos /
Name des Kontoinhabers

13. **Reimbursement, if any, to EPO deposit account below**

Deposit account number / Account holder's name

13. **Remboursements éventuels à effectuer sur le compte courant ci-dessous ouvert auprès de l'OEB**

N° du compte courant / Nom du titulaire du compte

14. **Unterschrift(en) des (der) Anmelders(s) oder Vertreters**

Ort / Datum

14. **Signature(s) of applicant(s) or representative**

Place / Date

Madrid, 27 October 1998

14. **Signature(s) du (des) demandeur(s) ou mandataire**

Lieu / Date

Carpintero López, Francisco

Für Angestellte (Art. 133(3) EPÜ) mit allgemeiner Vollmacht:

Nr. _____

Name(n) des (der) Unterzeichneten bitte mit Schreibmaschine wiederholen. Bei juristischen Personen bitte auch die Stellung des (der) Unterzeichneten innerhalb der Gesellschaft eintragen.

For employees (Art. 133(3) EPC) having a general authorisation:

No. _____

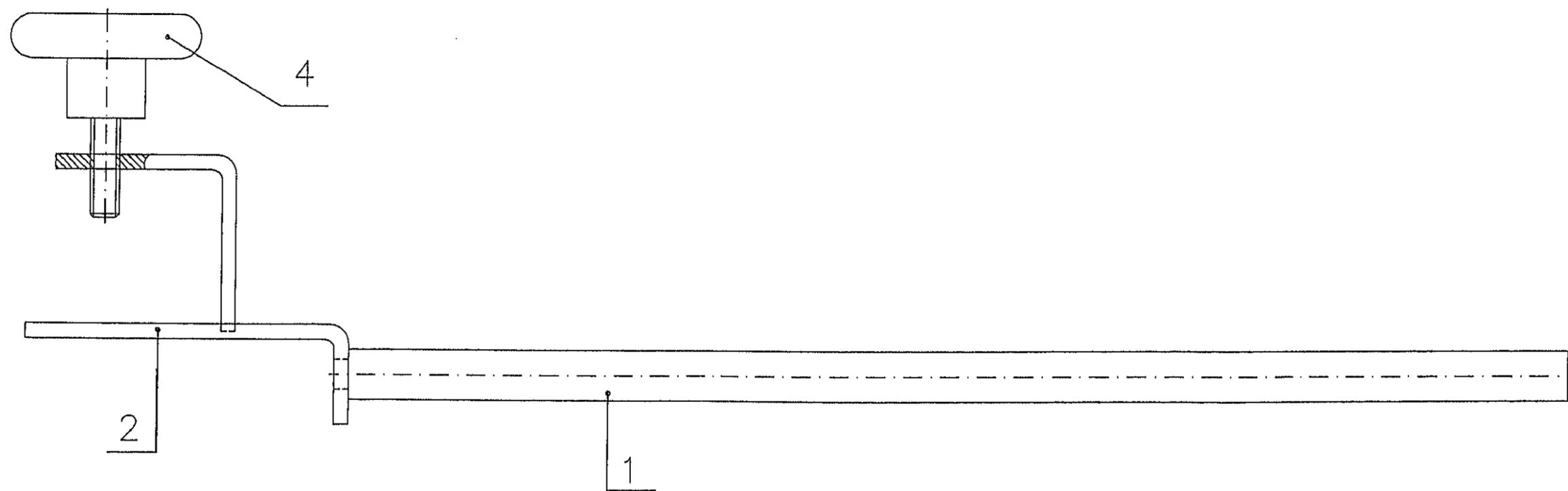
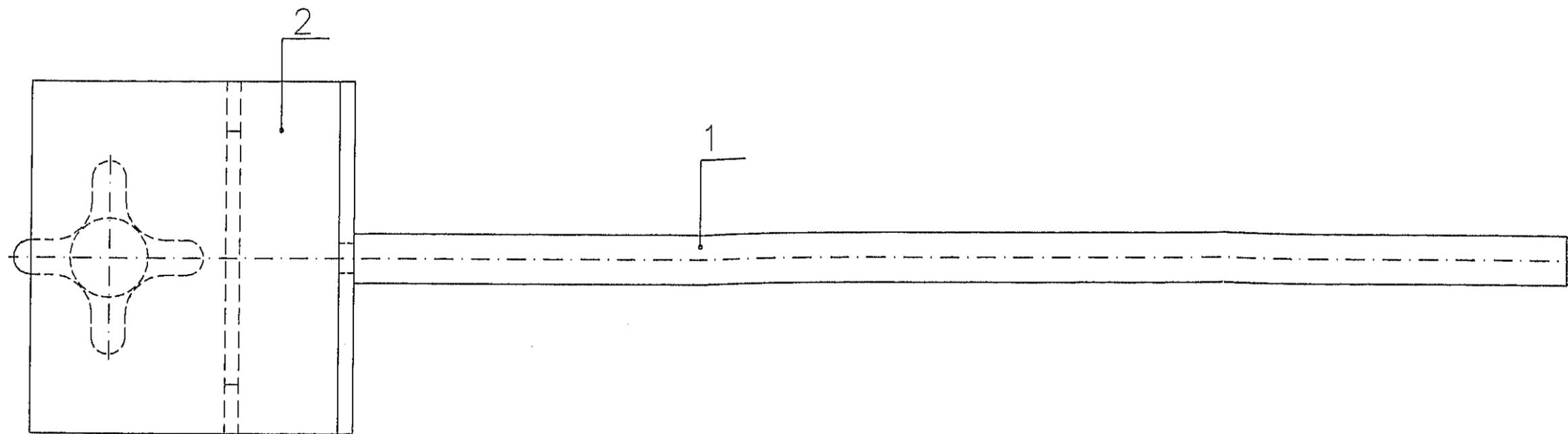
Please type name(s) under signature(s). In the case of legal persons, the position of the signatory within the company should also be typed.

Pour les employés (art. 133(3) CBE) disposant d'un pouvoir général :

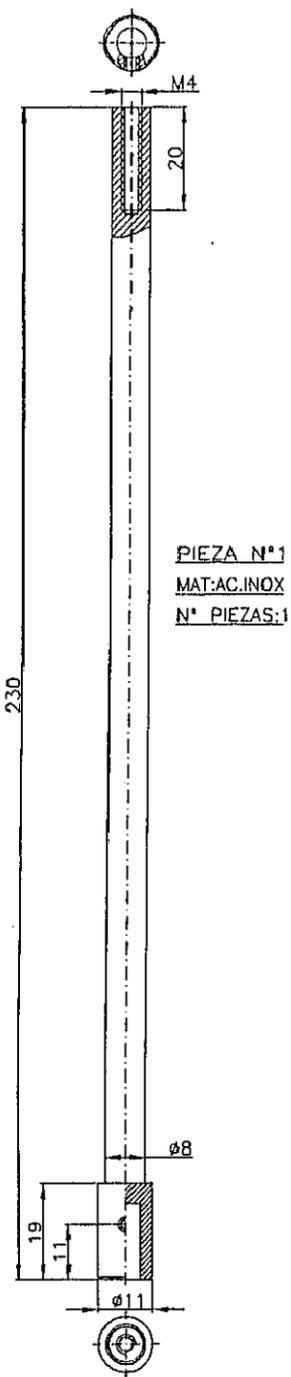
N° _____

Veuillez faire figurer le nom dactylographié sous la signature. Si ce nom désigne une personne morale, ajouter la mention dactylographiée de la position occupée par le signataire au sein de la société.

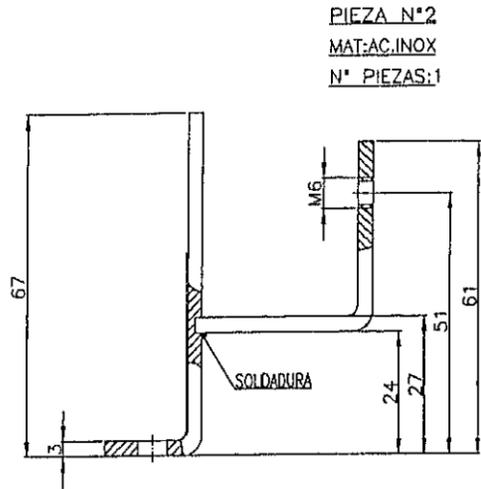
ANEXO II. PLANOS DEL ROTOR DE DEPOSICIÓN



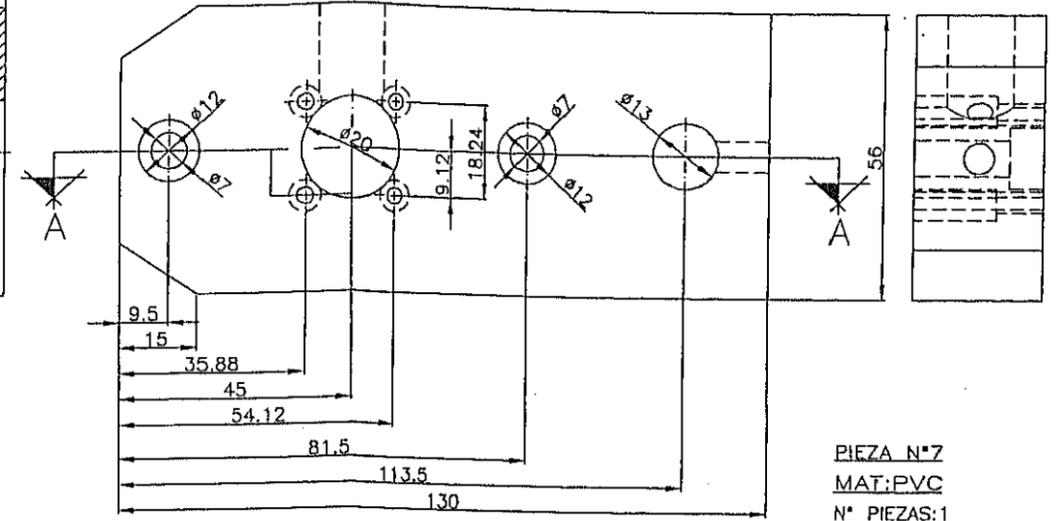
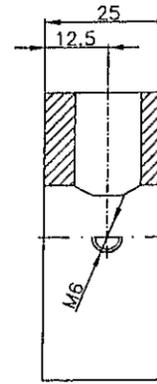
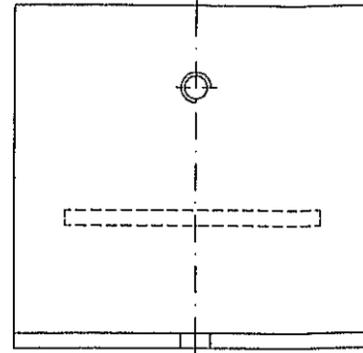
Material y Tratamiento				Modificaciones	
	Fecha	Nombre	N° de Piezas	UNIVERSIDAD COMPLUTENSE ASISTENCIA TECNICA A LA INVESTIGACION	
Proyecta			EN PLANO		
Dibujado					
Comprobado					
Escala:	1:1			N° 175 000 000	
	ROTOR DE DEPOSICION			Facultad	QUIMICAS
				Catedra	ING. QUIMICA



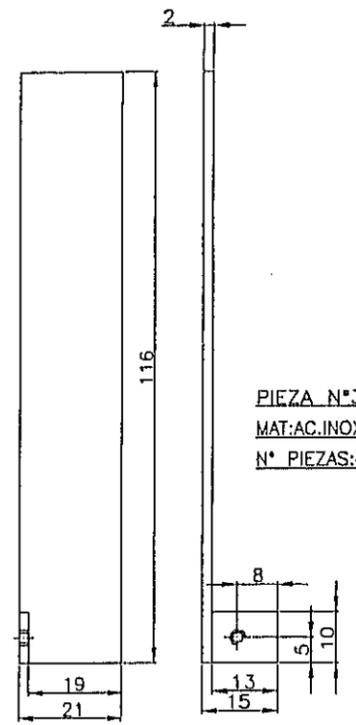
PIEZA N°1
MAT:AC.INOX
N° PIEZAS:1



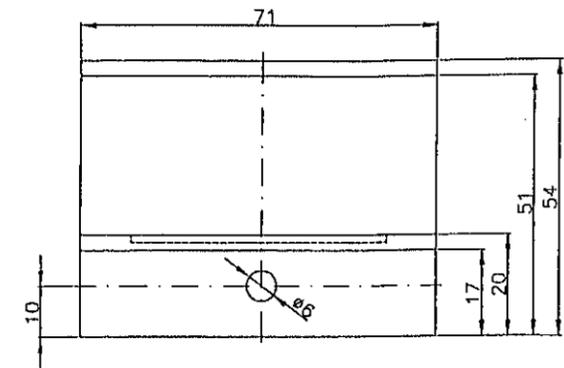
PIEZA N°2
MAT:AC.INOX
N° PIEZAS:1



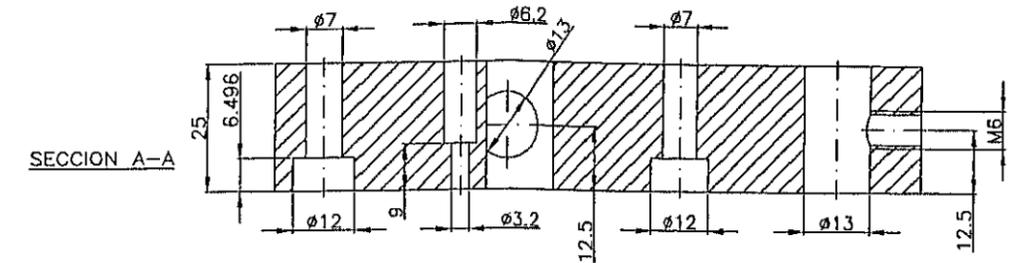
PIEZA N°7
MAT:PVC
N° PIEZAS:1



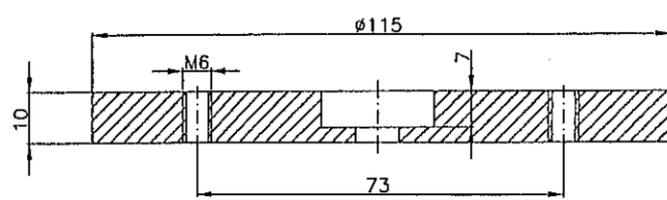
PIEZA N°3
MAT:AC.INOX
N° PIEZAS:4



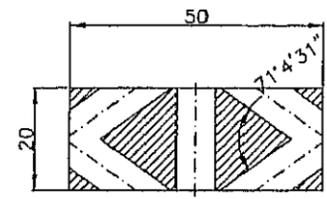
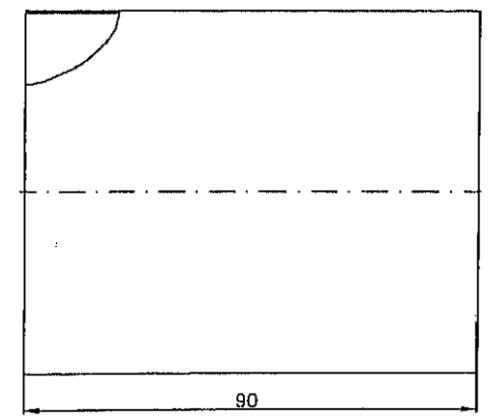
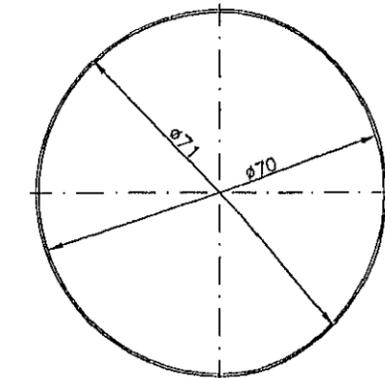
PIEZA N°5
MAT:AC.INOX
N° PIEZAS:1



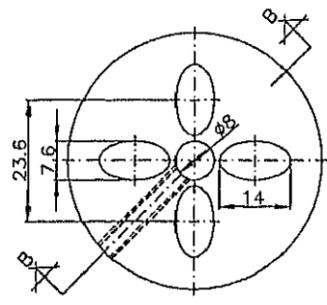
SECCION A-A



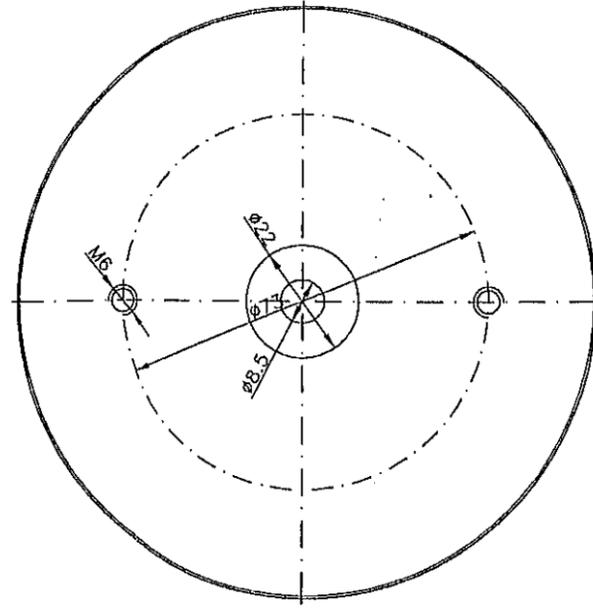
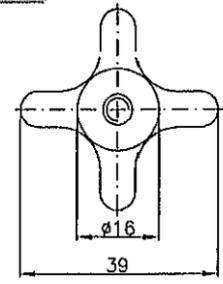
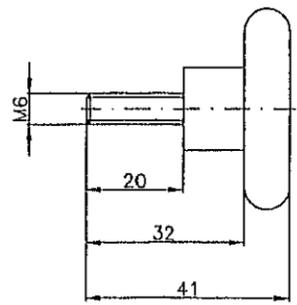
PIEZA N°6
MAT:AC.INOX
N° PIEZAS:1



PIEZA N°8
MAT:TEFLON
N° PIEZAS:1



PIEZA N°4
MAT:PIEZA COMERCIAL
N° PIEZAS:2



SECCION B-B

Material y Tratamiento				Modificaciones	
Proyecta	Fecha	Nombre	N° de Piezas	UNIVERSIDAD COMPLUTENSE	
Dibujado			EN PLANO	ASISTENCIA TECNICA A LA INVESTIGACION	
Comprobado				N° 175 000 000	
Escala:	ROTOR DE DEPOSICION			Facultad	QUIMICAS
				Catedra	ING. QUIMICA