



Universitat de Girona

ASPECTES FÍSICS I QUÍMICS DEL DESTINTATGE
DE PAPER REVISTA MITJANÇANT TENSIOACTIUS
CATIÒNICS

Pere SARQUELLA GELI

ISBN: 84-689-2574-8
Dipòsit legal: GI-635-2005

ÍNDIX

CAPÍTOL 1: INTRODUCCIÓ

1.1	Introducció	1-3
1.2	Aspectes tècnico-econòmics del reciclatge	1-3
1.3	Destintatge de paperot.....	1-14
1.4	Justificació i objectius	1-16
1.5	Bibliografia	1-19

CAPÍTOL 2: FONAMENTS TEÒRICS DEL DESTINTATGE

2.1	Introducció	2-3
2.2	Fonaments teòrics de la desintegració	2-3
2.2.1	Aspectes fonamentals: desfibratge o individualització de les fibres	2-3
2.2.2	Aspectes fonamentals: despreniment de tinta i fragmentació de tinta.....	2-5
2.2.2.1	Efecte de les variables mecàniques sobre el despreniment i fragmentació de tinta	2-6
2.2.2.2	Efecte de les variables químiques sobre el despreniment i fragmentació de tinta.	2-7
2.3	Fonaments teòrics de la flotació	2-13
2.3.1	Aspectes fonamentals.....	2-13
2.3.2	Físico-química de la flotació.....	2-17
2.3.3	Hidrodinàmica de la flotació	2-22
2.4	Aspectes teòrics dels tensioactius	2-28
2.4.1	Estructura i classificació dels tensioactius	2-29
2.4.2	La Concentració Micel·lar Crítica (CMC).....	2-32
2.4.2.1	Influència de l'estructura del tensioactiu en la CMC.....	2-33
2.4.2.2	Influència de la presència d'electrolits en la CMC.....	2-36
2.4.2.3	Influència de la presència de compostos orgànics en la CMC.....	2-37
2.4.2.4	Influència de la temperatura de la solució en la CMC.....	2-38
2.4.3	Balanç Hidròfil-Lipòfil (HLB).....	2-39
2.4.4	Adsorció dels tensioactius en la interfase sòlid-líquid.....	2-40
2.4.4.1	Adsorció en sòlids amb fortes càrregues superficials	2-43
2.4.4.2	Adsorció en sòlids adsorbents no polars i hidrofòbics	2-44
2.4.5	Principis d'estabilitat col·loidal.....	2-46
2.4.5.1	Repulsió electrostàtica	2-46
2.4.5.2	Repulsió estèrica.....	2-49

2.4.6	Mullat de superfícies	2-49
2.4.7	Detergència.....	2-50
2.4.8	Efecte escumant i antiescumant	2-52
2.5	Bibliografia	2-54

CAPÍTOL 3: MATERIALS I MÈTODOLOGIES EXPERIMENTALS

3.1	Introducció	3-3
3.2	Matèria primera.....	3-3
3.2.1	Paper revista.....	3-3
3.2.2	Tinta	3-4
3.3	Productes químics	3-4
3.3.1	Hidròxid sòdic (NaOH)	3-4
3.3.2	Peròxid d'hidrògen (H ₂ O ₂).....	3-5
3.3.3	Tensioactius	3-5
3.4	Aparells utilitzats per a la realització experimental	3-6
3.4.1	Cel·la Pulcel	3-6
3.4.2	Aparell Somerville	3-7
3.4.3	Aparell de hiper-reatat	3-8
3.5	Aparells utilitzats en l'avaluació analítica.....	3-9
3.5.1	Formador de formetes	3-9
3.5.2	Espectofotòmetre.....	3-10
3.5.3	Analitzador d'imatges.....	3-11
3.6	Metodologia experimental.....	3-12
3.6.1	Desintegració	3-12
3.6.2	Flotació	3-13
3.6.3	Hiper-reatat	3-13
3.6.4	Índex de Somerville.....	3-14

CAPÍTOL 4: ESTUDI FONAMENTAL DE LA CONCENTRACIÓ EFECTIVA DE TINTA RESIDUAL (ERIC)

4.1	Introducció	4-3
4.2	Materials i mètodes específics.....	4-6
4.2.1	Mètode de preparació i classificació de la tinta.....	4-6
4.2.2	Mètode de caracterització de la tinta	4-8
4.2.3	Preparació de Formetes.....	4-15
4.3	Resultats i discussió	4-15
4.3.1	Caracterització de la tinta.....	4-16

4.3.2 Estudi de la influència de l'anisotropia de les formetes de paper en les mesures de ERIC.	4-19
4.3.3 Influència de les variables degudes al procés de destintatge en les mesures de ERIC	4-23
4.3.3.1 Efecte del tipus de suport.....	4-26
4.3.3.2 Efecte de la granulometria de la tinta.....	4-29
4.3.3.3 Efecte de la quantitat de tinta.....	4-32
4.4 Bibliografia	4-36
ANNEX 4.1	4-39
ANNEX 4.2	4-43
ANNEX 4.3	4-50
ANNEX 4.4	4-51

CAPÍTOL 5: ASPECTES FÍSICS I QUÍMICS DE LA DESINTEGRACIÓ DE PAPER REVISTA

5.1 Introducció	5-3
5.2 Resultats i discussió	5-5
5.2.1 Estudi de la fase A	5-7
5.2.2 Estudi de la fase B	5-16
5.2.3 Estudi de la fase C	5-23
5.3 Bibliografia	5-31
ANNEX 5.1	5-35
ANNEX 5.2	5-36

CAPÍTOL 6: ASPECTES CINÈTICS DE LA DESINTEGRACIÓ

6.1 Introducció	6-3
6.2 Determinació dels temps de turbulència.....	6-5
6.3 Cinètiques de desintegració experimentals	6-7
6.3.1 Càlcul de la constant de desintegració a partir de l'índex de Somerville	6-8
6.3.2 Càlcul de la constant de desintegració a partir de l'energia dissipada per unitat de volum	6-20
6.3.3 Constant de desintegració i transferència d'energia a la suspensió.....	6-30
6.3.3.1 Constant de desintegració en funció de la fracció d'energia total transferida a la suspensió.....	6-30
6.3.3.2 Constant cinètica de desintegració en funció de l'energia total transferida a la suspensió i a les fibres.....	6-36

6.3.4 Influència del factor de cisallament sobre la constant cinètica de desintegració	6-41
6.4 Modelització de la cinètica de desintegració.....	6-47
6.5 Bibliografia	6-56
ANNEX 6.1	6-61
ANNEX 6.2	6-65

CAPÍTOL 7: ASPECTES FÍSICS I QUÍMICS DE LA FLOTACIÓ DE PAPER REVISTA

7.1 Introducció	7-3
7.2 Resultats i discussió	7-7
7.2.1 Estudi de la fase A.....	7-8
7.2.2 Estudi de la Fase B.....	7-22
7.2.3 Estudi de la Fase C.....	7-34
7.2.4 Comparació de les fases estudiades	7-40
7.3 Bibliografia	7-50
ANNEX 7.1	7-55
ANNEX 7.2	7-55
ANNEX 7.3	7-56

CAPÍTOL 8: ESTUDI DE L'ADSORCIÓ DE TENSIOACTIUS PER PART DE SUSPENSIONS PAPERERES

8.1 Introducció	8-3
8.2 Materials i metodologies experimentals.....	8-5
8.2.1 Materials	8-5
8.2.1.1 Matèries primeres	8-5
8.2.1.2 Reactius necessaris per la titulació col·loïdal.....	8-6
8.2.2 Preparació de les suspensions a estudiar	8-7
8.2.3 Titulació col·loïdal	8-9
8.2.3.1 Determinació de la concentració de clorur de miristil dimentil benzil amoni	8-9
8.2.3.2 Determinació de la concentració de lauril sulfat sòdic	8-12
8.3 Resultats i discussió	8-15
8.3.1 Preparació de les corbes d'equivalència per la determinació del clorur de miristil dimetil benzil amoni (CMDDBA).....	8-15
8.3.2 Preparació d'una corba d'equivalència per la determinació del lauril sulfat sòdic (Sulfopon 101).....	8-18

8.3.3 Determinació de l'adsorció de tensioactiu per part d'una suspensió fibrosa .	8-19
8.3.4 Determinació de l'adsorció de tensioactiu per part d'una suspensió de tinta .	8-25
8.3.5 Adsorció de tensioactiu per part del paper revista.	8-29
8.4 Bibliografia	8-32
ANNEX 8.1	8-37
ANNEX 8.2	8-39

CAPÍTOL 9: RESUM DEL TREBALL REALITZAT I CONCLUSIONS

9.1 Resum del treball realitzat	9-3
9.2 Conclusions generals	9-7

CAPÍTOL 1 INTRODUCCIÓ

1.1 INTRODUCCIÓ

El reciclatge és una tradició molt antiga en el camp de la fabricació de productes paperers. El paper ja es fabricava a partir de parracs vells a la Xina, al segle 2 a. C. Des de llavors ha experimentat, poc a poc, un creixement constant. A la segona meitat del segle XIX, davant les creixents necessitats de matèries primeres i la manca de parracs, els fabricants de paper cerquen noves fonts de matèries primeres i es decanten clarament cap a la fusta.

Pel que fa al destintatge, a l'any 1774 ja es tenen indicis d'un primer procés de reciclatge que implicava l'eliminació de tinta (Claporth, 1774). Aquest procés per rentat, permetia que un cop eliminada la tinta, es poguessin utilitzar les fibres procedents de draps o parracs per imprimir nous fulls per llibres. Ara bé, no és fins dos-cents anys després que el reciclatge i l'eliminació de tinta per rentat o flotació no pren realment una importància industrial. Avui en dia, el reciclatge de productes paperers i la posterior operació de destintatge constitueixen sectors econòmics importants.

1.2 ASPECTES TÈCNICO-ECONÒMICS DEL RECICLATGE

El consum de paper està íntimament lligat a l'activitat econòmica d'un país i al nivell cultural de la seva població. A més, és un dels indicadors més fiables del grau de desenvolupament d'un país. Els països més desenvolupats són també els que tenen un consum per càpita de paper més elevat.

Els productors de pasta i paper dels països membres de la Unió Europea, estan agrupats en la Confederació Europea de Indústries Papereres (CEPI). Aquesta organització, representa a la indústria europea davant les institucions europees.

La Taula I.1 mostra l'evolució en la producció i consum de pasta de paper en els països membres de la Confederació Europea de Indústries Papereres (CEPI).

Taula I.1.- Producció i consum de pasta de paper en els països membres de la CEPI els anys 2002 i 2003. Les dades estan expressades en milers de tones. (CEPI, 2004).

'000 tonnes	PRODUCTION			CONSUMPTION		
	2002	2003	% Change 2003/2002	2002	2003	% Change 2003/2002
Mechanical & Semi-Chemical Pulp	13,616	14,001	2.8	14,201	14,595	2.8
Sulphite	2,331	2,287	-1.9	2,275	2,190	-3.7
Sulphate	23,253	23,952	3.0	28,863	29,072	0.7
CHEMICAL PULP	25,584	26,239	2.6	31,138	31,262	0.4
WOODPULP FOR PAPERMAKING	39,200	40,240	2.7	45,339	45,857	1.1
Other Pulp	597	600	0.5	1,057	1,133	7.2
TOTAL PULP	39,797	40,840	2.6	46,396	46,990	1.3

En la Taula I.1, s'observa que els països membres de la CEPI tenen un dèficit important en la producció de pasta per la fabricació de paper, així al 2003 era d'un 14%. Aquest dèficit es deu sobretot a la pasta química (19%) i més concretament a la pasta química obtinguda per un procés al sulfat (21,3%). Pel que fa a pastes mecàniques i semi-químiques, la producció i el consum estan sensiblement equilibrats. La producció de pasta experimenta un creixement moderat entre 2002-2003 segurament influenciat per la moderació en el consum, si s'exceptua la pasta fabricada a partir de materials procedents de polpes que no contenen fusta.

A Espanya, l'any 2002, la producció i el consum estan equilibrats globalment però presenten desequilibris entre els diferents tipus de pasta. Així, Espanya té un superàvit en producció de pasta al sulfat blanquejada de fibra curta i un dèficit amb el mateix tipus de pasta però de fibra llarga (Aspapel, 2003).

Referent a la distribució de la producció de pasta entre els països membres de la CEPI, la Figura 1.1 mostra els més representatius l'any 2003.

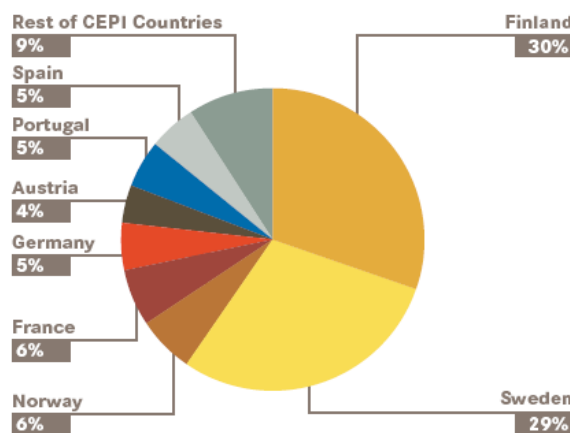


Figura 1.1.- Distribució de la producció de pasta de paper en els països membres de la CEPI. (CEPI, 2004).

La Figura 1.1 mostra que, si s'exceptua Suècia i Finlàndia, que pràcticament produeixen el 60% de la pasta, Espanya està situada en la línia de la resta de països i només és superada per França i Noruega amb un 6% de la producció.

Els països de la CEPI han exportat en el període 1999-2003 una mitjana de 1,2 milions de tones de pasta de paper mentre que han importat en el mateix període una mitjana de 7,8 milions de tones de pasta amb un balanç net importador de 6,6 milions de tones (CEPI, 2004).

Pel que fa als productes paperers, la Taula I.2 mostra la seva producció i consum en els països de la CEPI durant els anys 2002 i 2003, especificat per tipus de productes.

Taula I.2.- Producció i Consum de paper en els països membres de la CEPI els anys 2002 i 2003. (CEPI, 2004).

000 tonnes	PRODUCTION			CONSUMPTION		
	2002	2003	% Change 2003/2002	2002	2003	% Change 2003/2002
Newsprint	10,300	10,772	4.6	10,509	10,435	-0.7
Uncoated Mechanical	6,236	6,406	2.7	4,963	5,098	2.7
Coated Mechanical	8,699	9,416	8.2	6,995	7,293	4.3
Uncoated Woodfree	10,580	10,402	-1.7	9,797	9,902	1.1
Coated Woodfree	9,250	9,533	3.1	8,669	8,676	0.1
TOTAL GRAPHIC	45,065	46,529	3.2	40,933	41,404	1.2
HOUSEHOLD & SANITARY	5,878	5,958	1.4	6,214	6,314	1.6
Case Materials	21,977	22,494	2.4	21,648	21,729	0.4
Carton Boards	7,811	7,916	1.3	6,790	6,875	1.3
Wrappings	3,874	3,745	-3.3	3,336	3,259	-2.3
Other Paper for Packaging	4,372	4,202	-3.9	3,312	3,158	-4.6
TOTAL PACKAGING	38,034	38,357	0.8	35,086	35,021	-0.2
OTHERS	4,038	4,162	3.1	3,441	3,447	0.2
TOTAL PAPER & BOARD	93,015	95,006	2.1	85,674	86,186	0.6

Com es pot observar, els països de la CEPI van produir, l'any 2003, 95 milions de tones de paper. També s'observa que un 49% del paper produït era per impressió i escriptura, dels quals un 18% era fabricat a partir de pasta mecànica i un 31% a partir de pasta química. El sector de l'embalatge representa més d'un 40% de la producció de productes paperers del 2003, la resta de producció es distribueix en papers per ús domèstic i sanitari (6.3%) i productes paperers per altres usos (4,4%).

Així mateix, a la Figura 1.2, es mostra l'evolució que ha tingut la producció i consum de productes paperers per qualitats, des del 1991 fins el 2003, observant una gran estabilitat tant en la producció com en el consum.

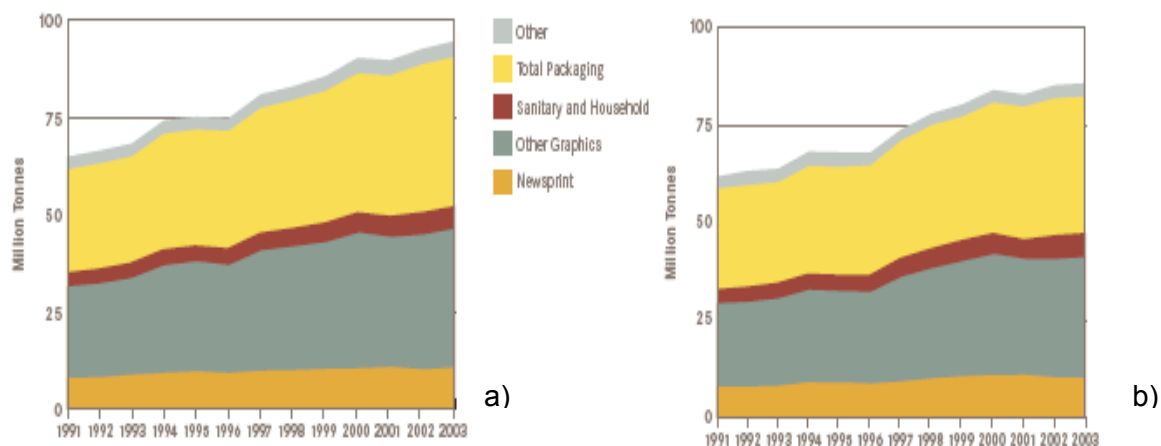


Figura 1.2.- a) Evolució de la producció de paper per tipus. B) Evolució del consum de paper per tipus. (CEPI, 2004).

La distribució de la producció de productes paperers, presenta una estructura sensiblement diferent a la de la producció de pasta, com mostra la Figura 1.3.

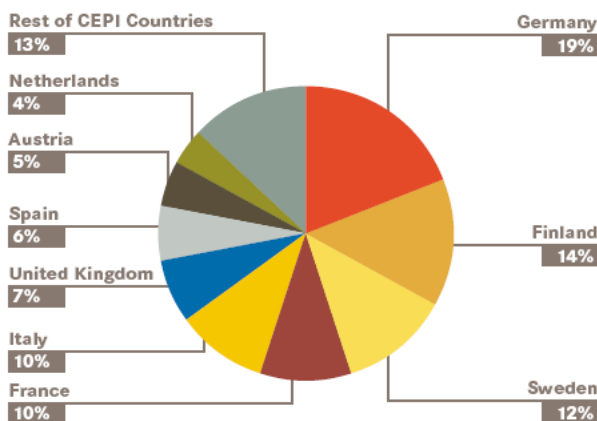


Figura 1.3.- Distribució de la producció de productes paperers entre els països membres de la CEPI. (CEPI, 2004).

Així, Alemanya amb un 19% de la producció encapçala els països de la CEPI. La producció de productes paperers a Espanya representa un 6% de la producció total dels països de la CEPI, fet que significa un retrocés respecte a la posició que ocupa en la producció de pastes.

El sector de la producció de productes paperers presenta, globalment, un superàvit sobre el consum de més d'un 10%. La Figura 1.4 mostra que l'evolució d'aquest superàvit es manté pràcticament constant des de fa anys.

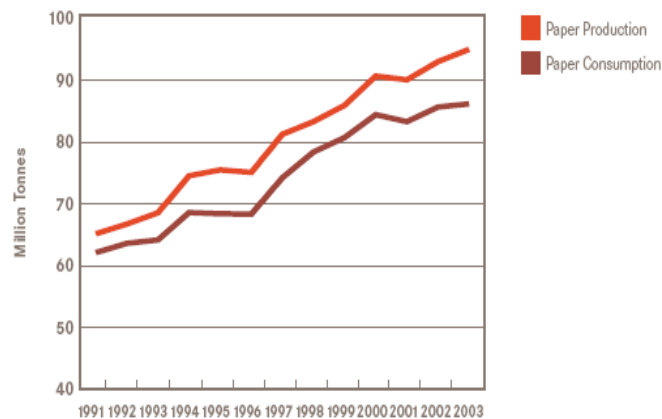


Figura 1.4.- Evolució de la producció i consum de paper a la unió europea durant el període comprès entre 1991 i el 2003. (CEPI, 2004).

Pel que fa a Espanya, el 2002 i a diferència del conjunt de la CEPI, presentava un dèficit important entre el consum i la producció (29,5%). Aquest dèficit és general, tant en productes paperers per impressió i escriptura (36%) com en el sector de l'emalatge (21,1%) (ASPAPPEL, 2003). Aquesta situació s'arrossega de manera constant des de fa uns anys, tal i com reflexa la Figura 1.5.

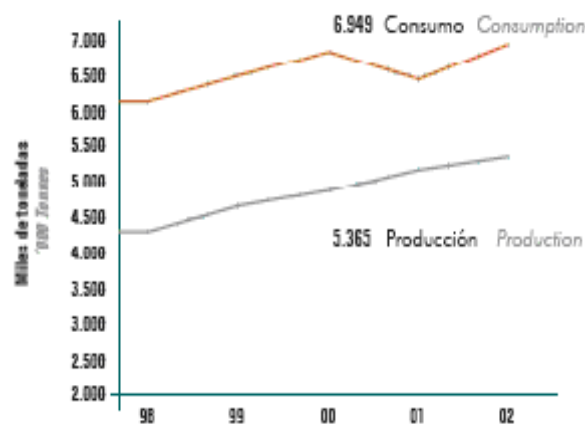


Figura 1.5.- Evolució de la producció i el consum de paper i cartró a Espanya durant els anys 1998-2002. (ASPAPPEL, 2003).

A les taules següents, l.3 i l.4 es mostra l'evolució de les importacions i exportacions per part dels països membres de la CEPI de productes paperers manufacturats durant el període 1999-2003.

Taula I.3.- Importacions de productes paperers manufacturats durant el període 1999-2003 (CEPI,2004).

	1999	2000	2001	2002	2003	Change 2003/2002
	'000Tonnes	'000Tonnes	'000Tonnes	'000Tonnes	'000Tonnes	%
Other Europe	1,510	1,940	1,916	1,748	1,766	1.0
North America	2,341	2,255	1,857	1,865	1,933	3.6
Latin America	244	194	253	345	390	13.0
Asia	362	342	279	338	410	21.3
Rest of the World	261	342	352	353	338	-4.2
Total	4,718	5,073	4,657	4,649	4,837	4.0

Taula I.4.- Exportacions de productes paperers manufacturats durant el període 1999-2003 (CEPI,2004).

	1999	2000	2001	2002	2003	Change 2003/2002
	'000Tonnes	'000Tonnes	'000Tonnes	'000Tonnes	'000Tonnes	%
Other Europe	2,207	2,536	1,834	2,057	2,530	23.0
North America	2,098	2,290	2,075	2,572	2,896	12.6
Latin America	779	874	811	780	864	10.8
Asia	3,095	2,900	3,353	4,265	4,971	16.6
Rest of the World	1,569	1,635	1,769	1,844	1,915	3.9
Total	9,748	10,235	9,842	11,518	13,176	14.4

A diferència del que s'observava en la producció de pastes, on el balanç importacions - exportacions és favorable a les importacions. Les taules I.3 i I.4 mostren que pel que fa als productes paperers manufacturats, el balanç és netament favorable a les exportacions amb un creixement sostingut a partir de l'any 2001.

Si es constata la suma de la producció total de pastes per la producció de productes paperers més el balanç net importador per l'any 2003, a tall d'exemple i es compara amb la producció de productes paperers, s'observa una gran diferència. Així, per l'any 2003, la producció de productes paperers va ser de 95 milions de tones mentre que la suma de la pasta produïda per la fabricació de paper més la importada va ser, aproximadament, 47,5 milions de tones.

A Espanya, la producció de productes paperers l'any 2002 fou de 5,36 milions de tones mentre que la producció de pasta per a la fabricació de productes paperers va ser de 1,72 milions de tones, amb un balanç importacions-exportacions pràcticament equilibrat.

Per tant, es pot observar que tant Espanya com els països de la CEPI presenten una producció de productes paperers molt superior a la de pastes. En el cas d'Espanya, respecte els països de la CEPI, el diferencial és molt elevat.

Cal recordar, no obstant, que el paper, a part de les pastes, conté altres materials no fibrosos, majoritàriament càrregues minerals. La Taula 1.5 mostra la utilització de matèries primeres per a la fabricació de productes paperers durant el període 2001-2003.

Taula 1.5.- Matèries primeres utilitzades per a la fabricació de productes paperers. 2001-2003 (CEPI,2004).

	2001	2002	2003	Change 2003/2002
	'000Tonnes	'000Tonnes	'000Tonnes	%
Woodpulp	44,477	45,339	45,857	1.1
Pulp Other than Wood	919	1,057	1,133	7.2
Recovered Paper	42,889	43,947	44,656	1.6
Non-Fibrous Materials	14,479	15,063	15,502	2.9
Total Raw Materials	102,764	105,406	107,148	1.7

La diferència que s'observa entre el total de matèries primeres i la quantitat de paper recuperat que s'utilitza per la fabricació de productes paperers, és deguda a les pèrdues en el procés de fabricació. Aquestes pèrdues són més importants en el cas de paper recuperat.

Es pot veure que un percentatge important dels materials consumits en la fabricació de productes paperers són no cel·lulòsics, concretament un 14,5% l'any 2003. Com s'ha dit anteriorment, aquests materials, a part d'additius químics, són fonamentalment càrregues minerals. També s'observa que per a la fabricació dels productes paperers, s'incorpora un percentatge molt important de paper reciclat, constituït fonamentalment per materials cel·lulòsics i minerals. Així, l'any 2003 l'aportació de materials paperers de recuperació va representar quasi un 42% del total de les matèries primeres utilitzades per a la fabricació dels productes paperers.

A la Figura 1.6 es mostra l'evolució del consum de matèries primeres per a la fabricació de productes paperers.

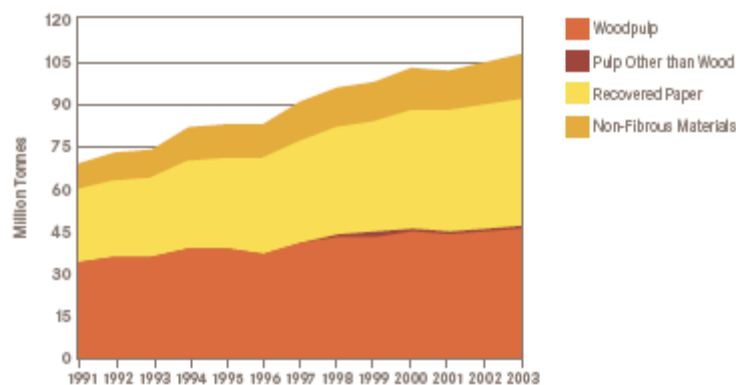


Figura 1.6.- Consum de matèries primeres en els països de la CEPI. 2001-2003 (CEPI, 2004).

S'observa que els materials que més creixen són el paper recuperat i les càrregues minerals. També, es pot apreciar un creixement poc important de la pasta en comparació amb el creixement superior dels materials no fibrosos.

El paper recuperat, l'any 2003, representa un 41% de les matèries primeres emprades en la fabricació de nous productes paperers. Pel que, cada any, s'apropa més al percentatge d'utilització de fibres verges.

Cal tenir en compte però, que el rendiment dels dos productes és sensiblement diferent. Així, les fibres verges tenen un rendiment del 95% mentre que les fibres reciclades tenen un rendiment del 80%.

A la Taula I.6 es mostra el paper recuperat, en milers de tones, classificat per qualitats en l'any 2003.

Taula I.6.- Paper recuperat per qualitat i taxa d'utilització (CEPI, 2004).

Paper Sector	Recovered Paper Grades				Total Use of R.P. '000 tonnes	Usage by Sector * %	Total Paper Production '000 tonnes	E:G Utilisation Rate ** %
	A	B	C	D				
	Mixed Grades	Corrugated and Kraft	News-papers & Magazines	High Grades				
Newsprint	245	0	7,620	126	7,991	17.9	10,772	74.2
Other Graphic Papers	110	54	2,129	827	3,120	7.0	35,757	8.7
Total Newsprint + O.G.P.	355	54	9,749	953	11,111	24.9	46,529	23.9
Case Materials	4,430	14,863	179	656	20,128	45.1	22,494	89.5
Carton Boards	1,602	529	457	795	3,383	7.6	7,916	42.7
Wrappings, Other Pack. Paper	1,917	1,490	487	521	4,415	9.9	7,947	55.6
Total Packaging Papers	7,949	16,882	1,123	1,972	27,926	62.5	38,357	72.8
Household & Sanitary	331	75	1,058	2,141	3,605	8.1	5,958	60.5
Others	410	1,218	114	272	2,014	4.5	4,162	48.4
Total	9,045	18,229	12,044	5,338	44,656	100.0	95,006	47.0

* Usage by sector: total use of recovered paper in a sector as % of the total recovered paper used by the industry

** Utilisation rate: use of recovered paper in a sector as % of total paper production in that sector

Així mateix, a la Taula I.6 es mostra el percentatge d'utilització del paper recuperat del total del paper utilitzat en la indústria i la taxa d'utilització. S'observa que, teòricament, un 27% del paper recuperat prové de paper de impressió i escriptura però aquest percentatge és més alt ja que a més del paper procedent d'alta qualitat i de mescles de qualitats també hi ha la presència de paper de impressió i escriptura.

Cal tenir en compte, que no tot el paper recuperat es destinta. Un percentatge elevat d'aquest paper recuperat s'utilitza per a la fabricació de tripes de cartró i cartronet que s'obtenen sense destintar. El que sí que es destinta és el paper recuperat destinat a la fabricació de paper de diari, paper sanitari i les cares dels cartrons, tot i que és difícil determinar en quin percentatge.

A la Figura 1.7 es pot observar l'evolució de la taxa de utilització de paper recuperat en els últims anys amb la corresponent evolució de la taxa de reciclatge

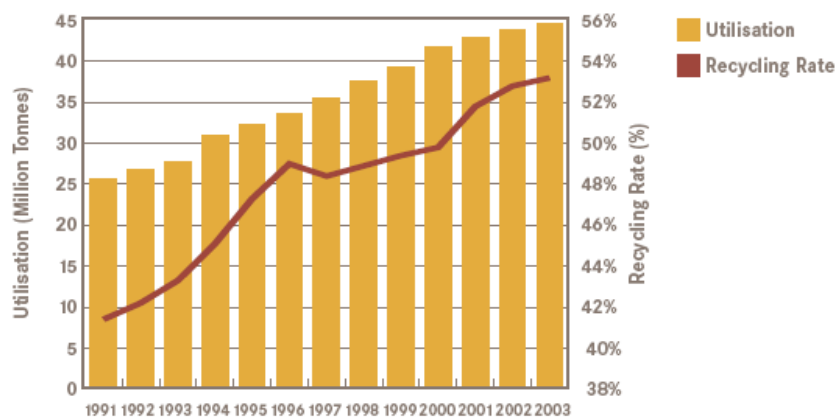


Figura 1.7.- Evolució de la taxa de reciclatge i de la taxa de utilització de paper recuperat durant el període 1991-2003 (CEPI, 2004).

S'observa com hi ha un creixement pronunciat tant de la utilització com del reciclatge de paper recuperat fins l'any 1996 i a partir d'aquest any, el creixement es produeix de manera més moderada.

Es pot afirmar, doncs, que les taxes d'utilització i reciclatge, segueixen creixements paral·lels.

El paper recuperat doncs, s'ha convertit en una matèria amb la que es comercia internacionalment com qualsevol altre matèria primera o producte. Com a

conseqüència de la importància que ha pres el paper usat avui en dia, l'any 2000 totes les indústries involucrades d'alguna manera en el reciclatge de paper i que estan agrupades en la CEPI (Confederació Europea d'Indústries del paper), a la qual pertany ASPAPEL (Associació de Productors de Paper Espanyols), ERPA (Associació Europea de Paper Recuperat) i FEFCO (Federació Europea de productors de cartró) van adoptar, voluntàriament, "La Declaració Europea sobre la recuperació i el reciclatge de paper" en la que es comprometen en la millora i protecció del medi ambient a llarg termini (CEPI 2000). Així, els signants es comprometen a:

- Reduir la producció de residus en tots els processos del cycle de vida del paper i cartró.
- Millorar el rendiment de les matèries primeres i de les auxiliars.
- Optimitzar els sistemes de recuperació posant els seus coneixements al servei dels responsables de la recuperació de paper pel seu reciclatge.
- Desenvolupar millores tècniques i ambientals estimulant i donant suport a la recerca.
- Augmentar la sensibilitat sobre el reciclatge del paper informant als consumidors de la seva funció en el cycle del paper.

Finalment, els signants d'aquesta declaració acorden prendre les mesures necessàries per assegurar que a l'any 2005, es reciclarà almenys el 56% del paper i el cartró utilitzats a Europa, tal i com es pot veure a la Figura 1.8.

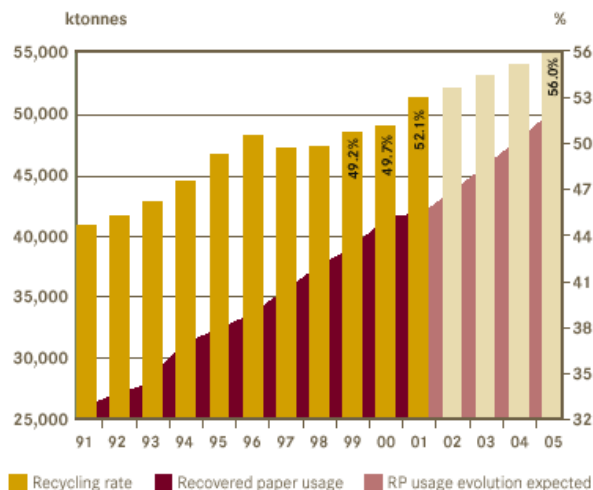


Figura 1.8.- Evolució de la taxa de reciclatge i de la taxa de utilització de paper recuperat i la seva evolució teòrica fins al 2005 (CEPI, 2000).

La Taula I.7 mostra les taxes de recollida de paper a Espanya durant el període 1997-2001.

Taula I.7.- Taxes de recollida de paper (en milers de tones) a Espanya durant el període 1997-2001 (ASPAPEL, 2002)

	1997	1998	1999	2000	2001	% 01/00
RECOLLIDA APARENT	2.354,2	2.634,5	2.963,4	3.318,5	3.496,2	+5,4
IMPORTACIÓ	716,4	815,2	706,2	660,0	771,5	+16,9
EXPORTACIÓ	38,4	53,4	60,6	103,6	70,8	-31,6
CONSUM ⁽¹⁾	3.032,3	3.396,3	3.609,0	3.874,9	4.196,9	+8,3
TAXA DE RECOLLIDA (%) ⁽²⁾	42,0	43,4	46,0	48,6	54,6	-
TAXA DE UTILITZACIÓ (%) ⁽³⁾	76,4	80,9	81,4	81,3	81,8	-
TAXA DE RECICLATGE (%) ⁽⁴⁾	54,2	55,9	56,1	56,8	65,6	-
CONSUM PASTA EQUIVALENT	2.638,0	2.954,8	3.139,8	3.371,2	3.651,3	-

(1) Paper que es recicla com a matèria primera.

(2) Recollida del paper recuperat expressat en percentatge sobre el consum de paper cartró

(3) Consum de paper recuperat expressat en percentatge sobre la producció de paper i cartró.

(4) Consum de paper recuperat expressat en percentatge sobre el consum de paper i cartró.

S'observa que actualment, a Espanya, es recupera per al seu reciclatge el 54,6% del paper i cartró que es consumeix. També es veu que la taxa de recollida, que a l'any 2000 es situava al 48,6%, va experimentar al 2001 un creixement de quasi sis punts percentuals. Aquest creixement de la taxa de recollida situa l'estat espanyol lleugerament per sobre de la mitjana europea (52%), però molt lluny encara de països com Alemanya (69,8%), Àustria (65,8%) o Suècia (63,3%).

Durant els últims cinc anys, s'ha incrementat la recollida de paper en 1.371.000 tones gràcies, sobretot, a la col·laboració dels ciutadans, que han participat molt activament a la recollida selectiva de paper i cartró. Al 2001, es va aconseguir una aportació mitjana al contenidor blau de 14 quilos de paper per habitant. Però, per optimitzar la recuperació de paper i cartró utilitzats, és necessari millorar la dotació de contenidors, tant en nombre com en localització, incrementar la qualitat i especialment la freqüència dels serveis de recollida i promoure el seu ús correcte pels ciutadans a través de campanyes de sensibilització.

A la Figura 1.9 es representa l'evolució de la utilització de pasta de paper recuperat i de pasta verge per la fabricació de paper a Espanya.

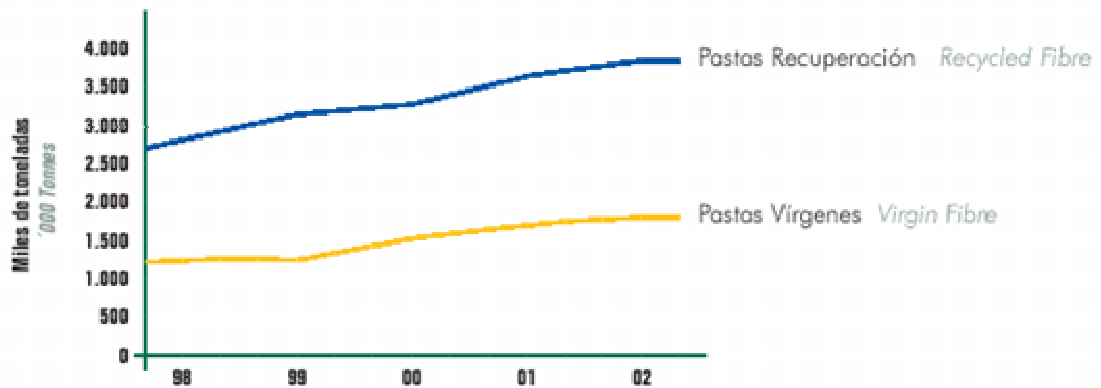


Figura 1.9.- Consum de fibres recuperades i verges des del 1998 fins el 2002 (ASPAPEL, 2003).

S'observa que a l'any 2002, es varen utilitzar aproximadament 3,8 milions de tones de pastes de paper recuperat, mentre que de pastes verges se n'utilitzaren 1,7 milions de tones. Per tant, s'observa que un 69% de la pasta emprada per fabricar paper és pasta de paper reciclat. La Figura 1.9 també mostra que el consum de pastes de paper reciclat presenta un creixement sostingut mentre que el consum de pastes verges presenta un creixement menor.

Si es compara aquesta mateixa situació amb el que va succeir a Europa, a través de les taules I.1 i I.6 es pot observar que els països membres de la CEPI van utilitzar l'any 2002 un total de 40,8 milions de tones de pastes verges i uns 44,6 milions de tones de pastes recuperades per a la fabricació de paper. Per tant, als països de la CEPI només un 52,2% de les fibres emprades per fabricar paper provenen de paper reciclat.

1.3 DESTINTATGE DE PAPEROT

A l'apartat anterior s'ha pogut constatar la importància del reciclatge fins la seva incorporació com a matèria primera per a la producció de productes paperers. Així, s'ha pogut observar que aquesta matèria primera té un pes molt important a nivell europeu (CEPI) i extraordinari a nivell d'Espanya.

Però, no tot el paper recuperat es destina a les plantes de destintatge. Alguns components, com les tripes de cartró ondulat i cartronet, poden incorporar paper

recuperat sense destintat, prèvia dispersió en calent de la tinta. També, els papers colorejats poden incorporar paper recuperat sense destintat. Ara bé, cal afegir, que principalment en la fabricació de cartronets, la tendència és a destintat la pasta de paper recuperat.

A nivell industrial, la producció de pastes destintades comporta diferents etapes, com es pot veure a la Figura 1.10.

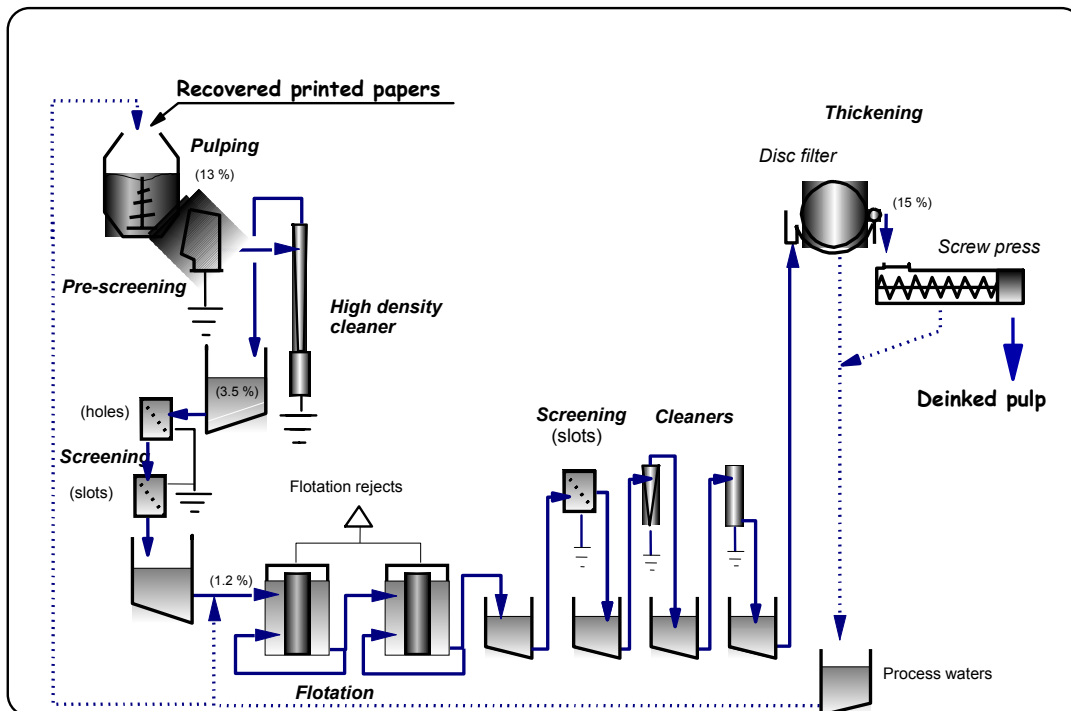


Figura 1.10.- Diagrama d'una planta de destintatge per flotació.

Així, la primera operació d'un procés de destintatge és la desintegració o desfibratge del paperot en el púlper. La individualització de les fibres sol comportar el despreniment de la tinta. Aquest fet, es veu accentuat per l'acció d'additius químics com l'hidròxid sòdic. Pel que fa a les consistències de la suspensió a les que es treballa, aquestes van des del 6% fins al voltant del 20%, en funció del tipus d'instal·lació. En el transcurs de la desintegració, s'alliberen diferents tipus de contaminants com poden grapes o plàstics i també, microcontaminants anomenats "stickies". La depuració probabilística grossera "pre-screening" i la depuració ciclònica d'alta densitat "High density cleaner", eliminen els components més grossos però no els "stickies" que resten a la suspensió.

La dilució de la pasta a consistències més baixes permet aplicar a la suspensió depuracions probabilístiques més fines (per forats i ranures) que aconseguen eliminar alguns microcontaminants.

Posteriorment, la suspensió es sotmet a un procés de flotació el qual elimina, fonamentalment, la tinta. Finalment, la suspensió torna a ser sotmesa a processos probabilístics de depuració i a centrifugues a baixes consistències per tal d'eliminar els microcontaminants que encara resten en suspensió.

La configuració del circuit dependrà de la qualitat de la matèria primera que farà que les etapes de depuració siguin més o menys intenses.

Finalment, la pasta obtinguda es concentra i les aigües del procés són recirculades a les etapes inicials. La consistència final depèn de si es tracta de una fàbrica integrada (producció de paper) o només es dedica a la fabricació de pasta destintada.

A nivell de laboratori, les plantes pilot consten d'una unitat de desintegració i una altre de flotació. De fet, desintegració i flotació són les operacions fonamentals en el procés de destintatge i les que seran objecte d'investigació en aquesta tesi.

1.4 JUSTIFICACIÓ I OBJECTIUS

En una tesi anterior (Puig 2004) es varen estudiar els aspectes mecànics vinculats al desfibratge i als consums energètics associats al procés de desintegració per acabar quantificant les forces implicades en el procés d'individualització dels components de diferents paperots. Aquest estudi, ha permès conèixer les condicions de desintegració que condueixen a un mínim consum energètic, aspecte complementari al reciclatge i destintatge del paperot però molt important per aconseguir un procés realment sostenible.

Degut als requeriments del mercat, hi ha un altre aspecte o vessant realment important, com és l'eliminació de tinta. Aquest procés, malgrat la complexitat industrial, es pot reduir o simplificar en dues etapes: la desintegració i la flotació. Ambdues, per raons d'eficàcia i condicionades pels agents químics que s'utilitzen, es realitzen en

mitjà fortament alcalí (entorn d'un pH a 12). Aquest fet, genera una forta contaminació (DQO elevada) i per tant, és un procés poc respectuós amb el medi ambient.

Els factors que condicionen treballar en medi alcalí són principalment, el despreniment de la tinta del suport, clarament accelerat en medi bàsic i fonamental per un bon destintatge i la utilització de tensioactius aniònics. Aquests tensioactius són sensibles al pH i la seva eficàcia disminueix en medi neutre o quasi neutre.

Atès el que s'ha exposat, s'ha plantejat aquesta tesi que porta per títol "Aspectes Físics i Químics del Destintatge de Paper Revista mitjançant Tensioactius Catiònics", com un estudi de la viabilitat d'un procés de destintatge en medi neutre enfront del destintatge alcalí convencional.

S'ha utilitzat, com a paperot a destintar, el paper revista ja que aquest tipus de paper representa un percentatge elevat del paper recuperat a la Unió Europea. A més, aquest tipus de paper és utilitzat habitualment en les plantes de destintatge industrials per millorar les propietats de les suspensions destintades de paper de diari.

La utilització de tensioactius catiónics és deguda a que la seva activitat no es veu afectada pel pH de la suspensió. Així, durant la comparació dels processos de destintatge en medi neutre i en medi alcalí, les eficàcies dels processos no es veuran influenciades pel grau d'ionització del tensioactiu.

L'estudi del destintatge del paper revista mitjançant tensioactius catiónics, s'inicia amb una modelització de l'etapa de desintegració seguit d'una anàlisi dels resultats del despreniment i fragmentació de la tinta aconseguits en medi neutre comparant-los amb els obtinguts realitzant desintegracions alcalines.

Degut a la manca d'informació existent a l'entorn de la influència de la fragmentació i concentració de tinta en el paràmetre concentració efectiva de tinta residual (ERIC) es porta a terme un estudi fonamental de la influencia de les variables del procés (suport, concentració i granulometria de tinta) sobre la concentració efectiva de tinta residual (ERIC).

Pel que fa a l'etapa de flotació, s'estudiarà l'efectivitat d'aquesta etapa, posant especial atenció a la capacitat del tensioactiu per eliminar tota la tinta despresa en l'etapa de

desintegració. També i degut a que el procés de destintatge està fortament condicionat per l'adsorció de tensioactiu per part dels diferents components de la suspensió paperera i la controvèrsia existent respecte als possibles mecanismes que governen la flotació, s'ha dut a terme un estudi de l'adsorció dels tensioactius catiónics per part dels components de la suspensió paperera (suport cel·lulòsic i tinta) comparant-la amb l'adsorció observada en les mateixes condicions mitjançant tensioactius aniònics.

Per tant, la tesi realitzada té com a objectius:

- Estudi fonamental de les mesures de ERIC (concentració efectiva de tinta residual) amb suports específics.
- Estudi de la desintegració en medi neutre i comparació amb la desintegració clàssica.
- Modelització del desfibratge de paperot a l'etapa de desintegració.
- Estudi de l'eliminació de tinta per flotació en medi neutre i comparació amb la flotació clàssica.
- Estudi del mecanisme d'adsorció de tensioactius en suspensions de cel·lulosa sintètica i de paperot.

1.5 BIBLIOGRAFIA

ASPAPEL (2003) "Informe estadístico 2002".

CEPI (2004) "Annual Statistics 2003 incorporating key statistics".

Claporth, D.J. (1774) "An invention to make new paper from printed paper with complete removal of the printing ink", Goettingen, Deutchland.

CAPÍTOL 2 FONAMENTS TEÒRICS DEL DESTINTATGE

2.1 INTRODUCCIÓ

En aquest capítol, es realitza una revisió de l'estat de l'art d'aquells aspecte relacionats amb la part experimental d'aquest treball o sigui, del destintatge de paper recuperat. L'estudi bibliogràfic s'estructura en tres apartats:

- Fonaments teòrics de la desintegració
- Fonaments teòrics de la flotació
- Aspectes teòrics dels tensioactius

2.2 FONAMENTS TEÒRICS DE LA DESINTEGRACIÓ

2.2.1 Aspectes fonamentals: desfibratge o individualització de les fibres

La desintegració és la primera operació unitària en els processos de destintatge. L'objectiu primordial de la desintegració és la posada en suspensió de les fibres cel·lulòsiques i de la tinta i contaminants. La desintegració ha d'aconseguir la formació d'un sistema bifàsic homogeni aigua/fibres a partir d'un sistema heterogeni paper recuperat/aigua (Vilaseca, 1999).

Per tal d'aconseguir l'homogeneització del sistema, la desintegració es duu a terme mitjançant operacions d'agitació i barreja que s'apliquen fins que els paquets fibrosos inicials s'han destruït i s'ha assolit una individualització total de les fibres i la seva dispersió en el medi aquós (Roux, 1999). Per tant, es pot dir que un dels objectius de la desintegració és la individualització i dispersió de les fibres en la suspensió.

La individualització de les fibres (el desfibratge) s'aconsegueix gràcies a les forces induïdes als paquets fibrosos durant la desintegració. Segons quin sigui el seu origen, aquestes forces se les anomena d'impacte, de viscositat o d'acceleració i l'acció conjunta de totes elles condueix al desfibratge total (Holik, 1988).

Diversos autors (Paraskevas, 1983; Pèlach, 1997; Bennington et al, 1998) han estudiat les forces presents en la desintegració i fins i tot, alguns d'ells han intentat quantificar

el factor de cisallament (Fabry, 2001), que conceptualment seria equivalent a la viscositat aparent en fluids. Recentment, Puig (2004) ha realitzat una revisió exhaustiva de la desintegració, sobretot pel que fa als aspectes mecànics i energètics del procés, de la qual es resumeixen tot seguit els conceptes més importants.

Les variables mecàniques com la consistència de la suspensió, la velocitat d'agitació del rotor i el temps de desintegració, són les que condicionen la posada en suspensió de les fibres fins assolir un bon nivell de desfibratge. D'aquestes variables en depèn la naturalesa i magnitud de les forces induïdes, responsables d'aconseguir la individualització de les fibres. Així, mentre que a baixes consistències predominen les forces d'impacte sobre les viscoses o d'acceleració, a altres consistències les forces de viscositat i acceleracions són molt més importants que les d'impacte (Paraskevas, 1983).

S'accepta el valor del 6% de consistència com la frontera de separació entre les consistències baixes i mitges-altes. Considerant que la velocitat d'agitació ha de ser suficient per assegurar les operacions d'agitació i barreja, velocitats altes induiran forces més freqüents i probablement més intenses però aquest fet, anirà en contra del consum energètic global del procés.

Siguin quines siguin les variables mecàniques escollides, la desintegració s'ha de dur a terme fins que s'assoleixi el "desfibratge total" dels paquets fibrosos. L'anàlisi del nivell de desfibratge, o grau d'individualització de les fibres, es realitza mitjançant la mesura de l'Índex de Somerville ($%I_{SV}$), que es defineix com el percentatge de paquets fibrosos presents a la suspensió un cop acabada la desintegració (TAPPI U242). En general, es considera que el desfibratge total s'assoleix a valors $I_{SV} < 0,01\%$, pràcticament residu zero. No obstant, es poden determinar altres nivells de desfibratge en funció del pas de llum del tamís metàl·lic.

Quan s'aplica el procés de desintegració durant un temps determinat, cal avaluar el consum energètic associat a les operacions d'agitació, barreja i desfibratge. Tot i que no s'han descrit equacions matemàtiques que quantifiquin l'energia consumida per cadascuna d'aquests sub-operacions, sí que s'accepten conceptes com el consum específic d'energia SEC (energia consumida per unitat de massa) i de potència per unitat de matèria tractada com a eines d'avaluació de la desintegració (Merret, 1987; Savolainen et al., 1991). Així, Puig (2004) ha quantificat l'energia dissipada en funció

de les variables mecàniques del procés (consistència, velocitat d'agitació i temps) i del factor de cisallament característic del sistema (això és, per a cada geometria del púlp i tipus de matèria tractada).

Fins aquest moment, s'han revisat els aspectes mecànics i energètics associats a la desintegració i la seva influència en el desfibratge o grau d'individualització de les fibres. Cal tenir present que, en aquest punt, els criteris d'avaluació de la desintegració són l'Índex de Somerville i el consum específic d'energia i el de potència específica.

Però, a més, la desintegració aplicada al destintatge ha d'aconseguir la posada en suspensió de la tinta i els contaminants que s'eliminaran a flotació. En aquest sentit, durant la desintegració es duu a terme el despreniment de tinta i la seva fragmentació.

2.2.2 Aspectes fonamentals: despreniment de tinta i fragmentació de tinta

Les mateixes condicions mecàniques que provoquen la individualització de les fibres durant la desintegració també són les responsables de conduir el fenomen de despreniment de tinta i de provocar la seva fragmentació fins a una distribució de mides de partícula de tinta determinada (Pèlach, 1997).

Però, per tal d'afavorir els fenòmens de desfibratge, despreniment de tinta i fragmentació, la desintegració se sol dur a terme a una certa temperatura i s'hi solen addicionar reactius químics que milloren el procés. Per això, es parla d'un efecte sinèrgic de l'acció mecànica, tèrmica i química a l'hora d'assolir els objectius de la desintegració (Carrasco et *al.*, 1992).

La Figura 2.1 il·lustra una suspensió fibres-tinta-aigua homogènia en un pulper helicoidal. Les variables mecàniques, tèrmiques i químiques actuen durant un temps t determinat (fixat pel temps necessari per assolir el "desfibratge total") i condicionen el grau de despreniment i el grau de fragmentació de la tinta després del procés de desintegració concret.

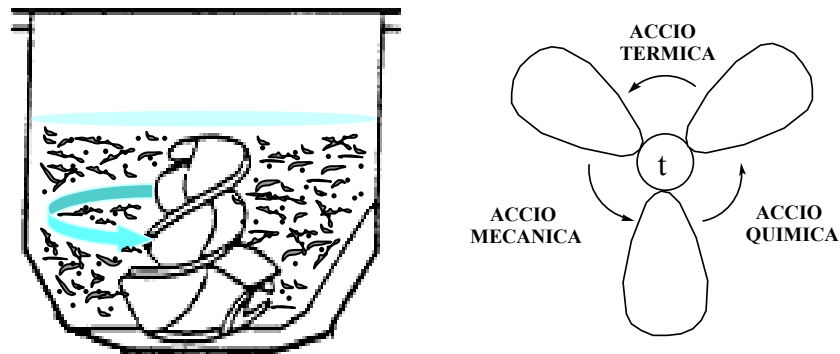


Figura 2.1: Esquema d'un púlper "Helico" i de l'efecte sinèrgic de l'acció mecànica, tèrmica i química en el procés de desintegració

Mentre que les variables mecàniques de la desintegració són la consistència, la velocitat d'agitació del rotor i el temps, les variables químiques més comunes són l'hidròxid sòdic (NaOH), el peròxid d'hidrogen (H_2O_2), els agents tensioactius, la duresa de l'aigua (Ca^{2+}) i agents com el silicat sòdic, el qual té un paper controvertit.

Tot seguit, es duu a terme un resum de l'estat de l'art de l'actuació de les condicions mecàniques i químiques en els fenòmens de despreniment i fragmentació de tinta.

2.2.2.1 Efecte de les variables mecàniques sobre el despreniment i fragmentació de tinta

L'acció mecànica afecta tant el despreniment com la fragmentació de la tinta. S'admet que, tant el despreniment com la fragmentació de tinta presenten una dependència directa amb la consistència i la velocitat d'agitació (Holik, 1988), en el sentit que com més alta siguin la consistència i/o la velocitat d'agitació, més gran serà tant el despreniment de la tinta com el seu grau de fragmentació. Aquest fet, és degut a que tant la consistència com la velocitat d'agitació augmenten la intensitat de les forces induïdes en el púlper, responsables del fenomen de desadhesió tinta-fibra i de que la tinta, un cop despresa, pateixi fraccionament.

La única diferència que hi ha entre el comportament de la consistència i el de la velocitat d'agitació és en el tipus de força que indueixen. Així, la consistència afecta sobretot les forces de viscositat, mentre que la velocitat d'agitació altera les forces

d'impacte i d'acceleració, tant a baixes com a mitges-altes consistències (Paraskevas, 1983). Però les dues variables afectaran el despreniment i la fragmentació de tinta en el mateix sentit.

Pel que fa a la variable temps de desintegració, es pot parlar de l'existència d'un valor màxim a partir del qual enlloc d'afavorir, podria ser perjudicial pel procés de despreniment i fragmentació de la tinta (Vilaseca, 1999).

El temps de desintegració pot venir definit pel "desfibratge total". Si les fibres no estiguessin ben individualitzades, la suspensió de pasta de paper no seria de prou qualitat com per introduir-la en un procés de fabricació de paper.

D'acord amb aquesta premissa, en general, amb el temps de desintegració augmenta el grau de despreniment i de fragmentació de la tinta. Però si el temps de desintegració és massa elevat, aleshores pot passar que el grau de fragmentació de la tinta sigui també massa elevat i es doni un fenomen indesitjat com és el de la redeposició (Haynes, 1997; Fabry, 1999; Presta, 2001).

La redeposició es refereix al fenomen pel qual les partícules de tinta molt petites se situen sigui a la superfície sigui a l'interior de les fibres, de manera que serà molt difícil o impossible que es puguin eliminar.

2.2.2.2 Efecte de les variables químiques sobre el despreniment i fragmentació de tinta.

Els additius químics més habituals en el destintatge de paper recuperat són:

- ❑ L'hidròxid sòdic
- ❑ El peròxid d'hidrogen
- ❑ El silicat sòdic
- ❑ Els tensioactius

Tradicionalment, el destintatge s'ha dut a terme en mitja alcalí, d'aquí que l'hidròxid sòdic, en combinació amb el peròxid d'hidrogen han estat els reactius químics per excel·lència d'un procés de destintatge.

L'avantatge de desintegrar a pH alcalí (9-12) es troba en el fet que, durant la desintegració, l'hidròxid sòdic penetra les fibres cel·lulòsiques, canvia el comportament reològic de la suspensió i facilita el despreniment tinta-fibra. Com més alt sigui el grau de despreniment, més elevada pot ser la seva separació del medi i més efectiu el procés d'eliminació global (Ferguson, 1992).

Un altre aspecte positiu de l'ús de l'hidròxid sòdic és el fet que el medi bàsic provoca la ionització dels grups carboxil de les fibres, augmentant la càrrega superficial negativa de les fibres i com a conseqüència, el potencial Z de la suspensió. S'incrementen així les forces de dispersió degut a les repulsions electrostàtiques, afavorint-se igualment el despreniment de la tinta (Forester, 1987).

Carré et al. (1995) defensa que l'hidròxid sòdic redueix el grau de fragmentació de la tinta cap a un nivell més òptim per a la posterior etapa de flotació. Aquest fet, però, es va veure contraposat amb les teories d'altres autors (Azevedo et al., 1999) que van experimentar que en la desintegració de tintes toner, el medi bàsic donava unes partícules de tinta massa grans per a ser flotades eficientment .

Per altra banda, se sap que, a pH alcalins, els sabons càlcics o els àcids grassos són molt efectius ja que no només promouen l'agregació de les partícules de tinta sinó que fa que aquestes siguin més hidrofòbiques i així s'afavoreix la seva adhesió a les bombolles d'aire durant la flotació (Galland et al., 1977).

Pel que fa al peròxid d'hidrogen (H_2O_2), aquest actua atenuant l'efecte d'engrogiment que pateixen les fibres sotmeses a les desintegracions en medi bàsic. Tot i que semblaria que el peròxid d'hidrogen no té un efecte directe ni sobre el despreniment ni sobre el grau de fragmentació de la tinta, Read (1991) li adjudica una funció de coadjuvant en els processos de despreniment i fragmentació de la tinta ja que participaria en el trencament dels enllaços del vehicle de la tinta.

Per contrarestar els efectes negatius de les condicions alcalines i, sobretot, per reduir els costos en quant a productes químics, s'ha incrementat l'interès per la desintegració en medi neutre per tots els efectes negatius de la desintegració en medi bàsic com poden ser:

- L'engroguiment de les fibres i la necessitat de compensar-ho amb peròxid d'hidrogen.
- L'elevat grau de fragmentació dels contaminants tipus stickies que provoca una disminució de l'efectivitat del procés.
- L'augment de la DQO en l'aigua del procés.
- L'elevada duresa de l'aigua activa els àcids grassos durant la flotació augmentant la fragmentació de la tinta durant la desintegració per neutralitzar el pH de la suspensió.
- La tinta en base aigua (flexogràfica) es dispersa a pH elevats i té tendència a tornar-se a redepositar al lumen de la fibra.
- Al final del procés cal afegir una quantitat d'àcid per neutralitzar la polpa final.

Unes condicions de pH quasi neutres es donen en el procés de flotació anomenat Neutropur en el qual s'opera en un rang de pH entre 6,5-8,5. En aquest tipus de destintatge, s'aplica sulfit sòdic en lloc de l'hidròxid sòdic i el peròxid d'hidrogen que s'utilitzen en la metodologia alcalina.

Hua (2002) va establir que el sulfit sòdic era efectiu per la prevenció de l'engroguiment de la pasta mecànica en un rang de pH entre 6-9 de la pasta mecànica que contenia carbonat càlcic.

Evans et al. (1999) de Solvay Minerals, Inc., ha patentat un mètode de destintatge de paper usat fent servir sulfit sòdic i carbonat càlcic en presència d'un surfactant.

Més recentment, Ben et al. (2003) han realitzat uns estudis al laboratori i a tres fàbriques de paper entre el 2000-2002 amb mesclades de ONP/OMG on comparen el procés de destintatge en un medi proper al neutre (governat per la química del sulfit) i un destintatge alcalí convencional (segons la química de la sosa/hidròxid sòdic). Aquests estudis mostren que la disgregació de ONP i de OMG és força ràpida en condicions neutres, però que la presència d'una base dura durant la desintegració és beneficiosa. A pH bàsic, els grups àcids de la fibra comencen a dissociar-se provocant l'inflament de les fibres i reduint el temps de desintegració. En aquest sentit, el pH afavoreix el procés de desfibratge explicat en l'apartat anterior.

Els treballs de Ackerman et al. (1999) i Dingman et al. (1999) van confirmar que la desintegració en medis propers al neutre, requereix consistències de desintegració

menors (del 4% vers el 10-18%) per obtenir més blancor de les fibres després de la flotació. També afirmaven que a pH baixos augmenta el grau de fragmentació de la tinta i que un temps curt de desintegració i una temperatura baixa compensarien l'alt grau de fragmentació de tinta. La desintegració en absència d'agents càustics allibera les partícules de tinta que es trenquen més fàcilment i es poden redepositar. Així que les partícules de tinta es desprenen, poden penetrar al lumen pels forats de les fibres redepositant-se irreversiblement a les parets del lumen.

Per tant, dels estudis realitzats en medis propers al neutre, es pot concloure que:

- ❑ La desintegració és més lenta a pH proper a 7 que a pH 12 (Presta, 2001).
- ❑ En presència de sulfit s'alliberen les partícules de tinta les quals es trenquen més fàcilment que no pas en un medi alcalí.
- ❑ S'obté una millor blancor de les fibres.
- ❑ S'observa una reducció de substàncies dissoltes i col·loïdals les quals poden ser eliminades amb més facilitat.

Tot i això, l'eliminació del medi càustic i el peròxid d'hidrogen del destintatge convencional encara no s'ha estès massa a la indústria, però el consum d'aquests productes químics ja ha començat a disminuir en algunes fàbriques d'Europa.

Pel que fa al silicat sòdic, Griffiths (1993) defensava la condició d'agent dispersant i alhora floculant del silicat sobre la tinta. L'efecte dispersant del silicat s'explicaria pel fet que la seva càrrega aniònica augmentaria la repulsió electrostàtica entre els components. Alguns estudis (Pèlach, 1997), van provar que concentracions elevades de silicat (de l'ordre del 4%) proporcionen distribucions de diàmetres de partícula de tinta molt petites. Per altra part, el seu efecte floculant seria deguda a la química complexa intrínseca del ió silicat que canvia en funció del pH i de la seva concentració (Stuum *et. al.*, 1967) i per la seva precipitació amb els ions calci de les aigües de destintatge. Segons Ferguson (1992) la presència de silicat sòdic durant la desintegració també contribueix al despreniment de la tinta en medi bàsic, però encara no estan ben definits ni les espècies del silicat presents en la suspensió ni els seus mecanismes d'actuació a les condicions de destintatge.

Finalment, els tensioactius són l'altre gran component químic present en el destintatge de paper recuperat.

En general es pot dir que durant el procés de destintatge els tensioactius són els encarregats d'augmentar el caràcter hidrofòbic de la superfície de la tinta i de promoure la seva adhesió a les bombolles d'aire, afavorint així l'etapa de flotació.

Però l'acció dels tensioactius no es limita únicament a l'etapa de flotació. La presència de tensioactiu i el tipus de tensioactiu també afecta el despreniment de la tinta i el seu grau de fragmentació.

Per la seva naturalesa amfifílica, els tensioactius disminueixen la tensió superficial del líquid. La tensió superficial del líquid es defineix a la interfase líquid/aire i s'entén com la variació d'energia lliure per unitat de superfície ($\gamma = \delta G / \delta A$, expressada en J/m^2). Com més gran sigui la tensió superficial d'un líquid, més força caldrà aplicar per augmentar la superfície líquid/aire. Pel fet que els tensioactius s'adsorbeixin a la interfase aigua/aire es dona una disminució de l'energia de superfície de l'aigua a mesura que augmenta la concentració de tensioactiu (Sousa-Santos, 1996).

L'efecte del tipus de tensioactiu sobre el despreniment i fragmentació de tinta s'ha plantejat tant pel que fa al tipus de grup iònic com pel que fa a la longitud de cadena hidròfoba.

Sousa-Santos (1997), va estudiar la influència de sabons i tensioactius sintètics sobre el despreniment i la fragmentació de les partícules de tinta, mantenint constant la llargada de cadena hidròfoba. En aquest estudi el tensioactiu no-iònic era el que afavoria més el despreniment i donava el menor grau de fragmentació. El tensioactiu catiónic era el que donava major fragmentació de les partícules de tinta i presentava una forta redeposició de la tinta sobre les fibres. Finalment, els tensioactius aniònics mostraven un despreniment i grau de fragmentació mitjans.

Més endavant, Vilaseca (1999) va estudiar l'efecte tant del tipus de grup iònic com de la longitud de cadena, per dos tipus tensioactius aniònics. En aquell treball, la longitud de la cadena hidrofòbica va resultar ser determinant pel que fa al despreniment de tinta, de manera que el tensioactiu de cadena llarga afavoria el despreniment. L'explicació a aquest fet es va atribuir a un mecanisme d'aproximació del tensioactiu a la tinta per la cua hidrofòbica, disminuint l'energia de cohesió tinta-fibra.

D'acord amb aquest estudi, es pot dir que la presència de tensioactiu disminueix la tensió interfacial aigua/aire (amb la repercussió positiva sobre l'eliminació de tinta en la flotació) però a l'hora augmenta la tensió interfacial sòlid/sòlid, disminuint l'energia de cohesió dels sòlids tinta-fibra (afavorint el despreniment de la tinta).

A més, en aquests estudi, es va trobar una relació entre la tensió superficial del líquid i el fenomen de dispersió o fragmentació de la tinta (Figura 2.2) . Així, el tensioactiu que presentava la tensió superficial més elevada donava un grau de fragmentació significativament més elevada.

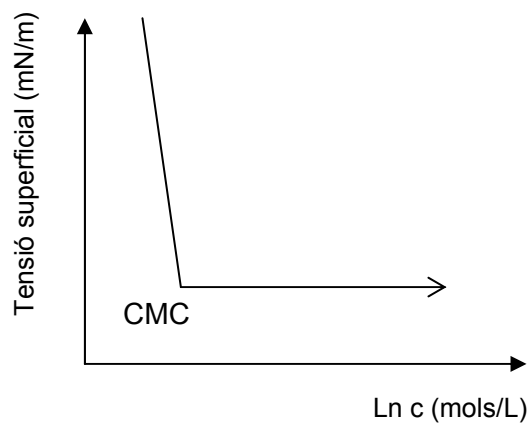


Figura 2.2.- Evolució de la tensió superficial del medi amb el Ln de la concentració de tensioactiu. (Vilaseca, 1999).

D'acord amb la Figura 2.2, s'estableix una relació entre la concentració de tensioactiu en el púlper i la tensió superficial del medi, que es pot deduir a través de la concentració miscel.lar crítica (CMC) del tensioactiu. Així, si la concentració del tensioactiu en el medi es troba molt per sota del valor de la seva CMC, les variacions que provoca en la tensió superficial de la suspensió són petites respecte a quan no hi ha tensioactiu i això es tradueix en un major fragmentació de les partícules de tinta durant la desintegració.

2.3 FONAMENTS TEÒRICS DE LA FLOTACIÓ

2.3.1 Aspectes fonamentals

La flotació és una tècnica de separació dels sòlids presents en una suspensió aquosa. El procés de flotació necessita la presència de bombolles d'aire en el sí de la suspensió ja que es basa en el diferent caràcter superficial (hidròfil o hidròfob) dels sòlids a separar i la seva tendència a unir-se a l'aigua o a les bombolles d'aire. Així, la fase hidròfila tendeix a romandre dispersa en la fase aquosa contínua mentre que la fase hidròfoba, tendeix a unir-se a les bombolles d'aire que se separen en forma d'escuma. Aquesta tècnica de separació s'ha utilitzat en diferents processos industrials com són la purificació de minerals, el refinat petroquímic o el tractament d'aigües.

En la indústria paperera, la flotació és una operació dins del reciclatge de paper que s'utilitza per separar la tinta i altres contaminants de les fibres cel·lulòsiques. D'aquí que aquest procés de separació s'anomeni destintatge per flotació, de l'anglès *flotation deinking*. Aquest procés, es porta a terme mitjançant la injecció d'aire en el sí d'un tanc agitat que conté les fibres cel·lulòsiques i els contaminants en suspensió. Les bombolles d'aire s'uneixen preferentment als contaminants i a les partícules de tinta, que són de naturalesa més hidròfoba i les transporten cap a la superfície on poden ser fàcilment eliminades en forma d'escuma (Bloom et al., 1997). En canvi, les fibres, més hidrofíliques, absorbeixen l'aigua que les mulla i s'enfonsen. Tot i que durant la flotació la densitat aparent de la tinta i els contaminants disminueix, ja que queden total o parcialment recoberts d'aire, el procés de flotació no és funció de les densitats relatives dels sòlids a separar sinó de les seves propietats superficials (Hou, 1993).

La bibliografia mostra que durant els últims 20-30 anys s'han dut a terme molts estudis, tant teòrics com experimentals, del procés de flotació. Els primers estudis es van dur a terme partint de les premisses que regeixen la flotació de minerals (Ives, 1984; Laskowski, 1989) tot i que, de seguida, es van posar de manifest les característiques diferencials entre la flotació de minerals i la flotació de contaminants pel reciclatge de paper. Les diferències més significatives eren:

- La baixa densitat dels contaminants a separar, amb valors propers a l'aigua.

- L'ampli rang de distribució de diàmetres de partícules que s'obtenien després del pulpejat.
- La gran quantitat de fibres cel·lulòsiques presents a la suspensió, que tendeixen a formar floculs si es treballa a consistències per sobre de l'1% i a nivells de turbulència baixos.

Per això, des d'aleshores, els estudis sobre la flotació del paper recuperat han estat dedicats a comprendre els mecanismes de la flotació de partícules tinta d'una suspensió de fibres recuperades i les variables que milloren l'eficàcia de la flotació. L'eficàcia de la flotació s'entén com l'eficiència en la separació de contaminants, el control de les pèrdues de sòlids i el compliment dels requeriments de blancor de la pasta recuperada. Actualment, el destintatge per flotació és una etapa fonamental del reciclatge de paper recuperat a tota Europa, Nord Amèrica i a altres països.

En general, el procés de flotació es pot descriure com una seqüència de sub-mecanismes que impliquen:

- L'aproximació de la partícula de tinta a la bombolla d'aire en el sí de la fase contínua i la seva col·lisió.
- La formació de l'agregat tinta-bombolla.
- L'estabilització de l'agregat i el seu transport cap a la fase escumosa per ser eliminat.

Un dibuix esquemàtic del procés de flotació es mostra en la Figura 2.3:

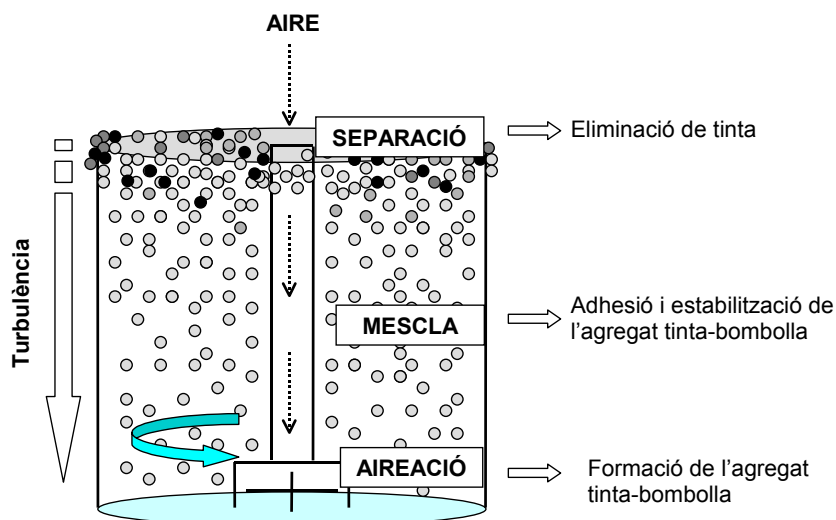


Figura 2.3: Esquema d'una cel·la de flotació.

En aquests microprocessos individuals, els mecanismes d'unió de les partícules de tinta a les bombolles d'aire es regeix per interaccions físico-químiques, mentre que la col·lisió i la separació dels agregats tinta-bombolla es deu a mecanismes hidrodinàmics (Julien Saint Amand, 2003). A més, el disseny i la geometria de les cel·les de flotació també afecta l'eficàcia del procés de flotació.

Les investigacions dedicades als aspectes físico-químics de la flotació van ser les primeres que es van dur a terme, per la gran importància i complexitat de les propietats superficials dels diferents components d'una suspensió de paper recuperat i per la presència dels additius químics i agents surfactants que s'hi adicionaven per facilitar l'eliminació de la tinta. D'aquí en deriven moltes teories i s'han proposat molts mecanismes plausibles que expliquen el fenomen de col·lecció de la tinta sobre les bombolles d'aire (Bechstein, 1972; Ortner et al., 1975; Galland et al., 1977; Fischer, 1982; Hornfeck, 1982; Larsson et al., 1982; Putz et al., 1991).

Les investigacions sobre la hidrodinàmica de la flotació són més recents i estan basades en models teòrics i dades experimentals obtingudes en equips de laboratori. (Pan et al., 1993; Bloom et al., 1997; Julien Saint Amand, 1999; Magda et al., 1999; Heindel, 1999).

Pel que fa a la investigació sobre la influència del tipus de cel·la i els aspectes tecnològics del procés de flotació, les diferents cases comercials han dut a terme estudis amb dissenys i geometries concrets. Tot i que són molts els tipus de cel·les de flotació existents i les característiques tecnològiques del procés, destaquen les aportacions de la casa VOITH (Ortner, 1966; Ortner et al., 1982; Britz, 1997) i de la casa E&M LAMORT (Barnscheidt, 1980; Barnscheidt, 1985; Serres et al., 1996a; Serres et al., 1996b).

Algunes revisions que s'han publicat sobre els aspectes tecnològics del destintatge per flotació, són els articles de Ferguson (1991), Mac Kinney (1998), Kemper (1999) i Julien Saint Amand (2003).

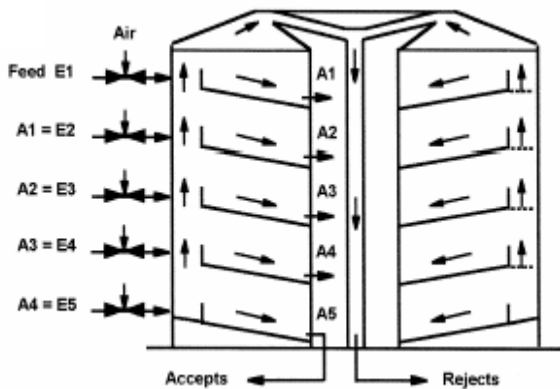
Per tal d'oferir un resum de les cases comercials i cel·les de flotació existents la Taula II.1 mostra el desenvolupament que hi ha hagut en cel·les de flotació des dels anys 50 (Kemper, 1999):

Taula II.1.- Desenvolupament de les cel·les de flotació.

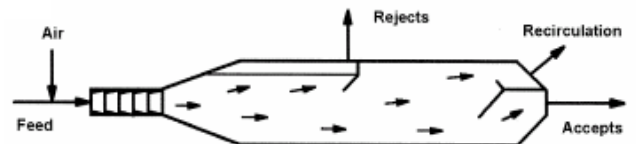
		50	55	60	65	70	75	80	85	90	95	00
Mesclador dinàmic	Denver		Denver Cell									
	Voith Sulzer					Paddle Cell						
	Voith Escher Wyss						FZ					
	Black Clawson Ahlstrom								Ultracell		IIM/BC	GSC
Mitjà porós	Sunds Defibrator							Swemac Hellberg				
	Voith Sulzer							Unicell				
	Ahlstrom									Gas Spaged Cyclone		
	Kvaerner Hymac										Column Cell	
Mesclador estàtic	Lamort							Verticell		DAD		MAC
	Black Clawson											
	Voith Sulzer							Tubular injection		Elíptical Cell		ECO Cell
	Voith Escher Wyss								CF	CF/CF-E		
	Beloit								Lineacell		PDM	PDM II
	Shinham										Hi Flotator	
	Comer										Spidercell	
	Sunds Defibrator											Tekla

Tot i la gran diversitat de dissenys, les cel·les compleixen els principis bàsics de la flotació i presenten una zona d'aireació, una zona de mescla i una zona de separació de la tinta i contaminants. La Figura 2.4 il·lustra tres dissenys que s'utilitzen actualment.

Lamort/Fiberprep: Cel·la de multi-aireació tancada
Injectors d'aire – 3 a 5 etapes
Secció circular
(Serres, 1996)



Beloit: Mòdul de destintatge a pressió
Injecció d'aire pressuritzat
Mescla estàtica – Cel·la cilíndrica
(Mac Cool, 1990)



Voith Sulzer: EcoCell
Injectors d'aire
Cel·les connectades en forma de cilindre el·líptic
(Kurz, 1992)

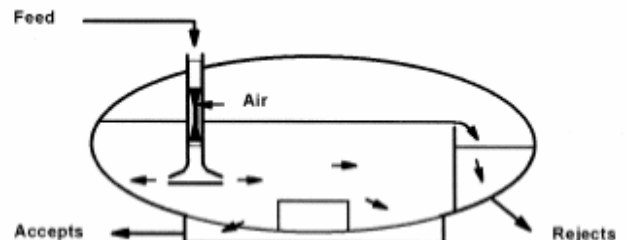


Figura 2.4: Equipaments de destintatge per flotació actuals.

Per cada cel·la de flotació, les variables experimentals que condicionen el procés de flotació són el cabal d'aire, la pressió a la que s'injecta l'aire, l'agitació del rotor durant la flotació, la grandària i la forma dels contaminants a separar i la consistència de la flotació. A més, tant la presència d'agents hidrofobitzants o escumats, com els ions presents en el medi, com el pH de la suspensió condicionen l'eficàcia de la separació de tinta.

La Taula II. 2 resumeix els paràmetres que afecten el procés de flotació separant-los en aquells que modifiquen les interaccions físico-químiques i aquells que modifiquen la hidrodinàmica de la flotació.

Taula II. 2.- Paràmetres que afecten el procés de flotació.

Variables que afecten les interaccions físico-químiques	Variables que afecten els aspectes hidrodinàmics
Tipus i quantitat de tensioactiu	Grandària i forma de les partícules de tinta
pH	Grandària i quantitat de bombolles d'aire
Ions en el medi	Nivell d'agitació (turbulència)
	Consistència

En els apartats següents es descriuen breument la influència d'aquests paràmetres en el procés de destintatge per flotació.

2.3.2 Físico-química de la flotació

L'estudi de la físico-química de la flotació es refereix a l'anàlisi de les forces d'atracció i repulsió i als fenòmens interfacials entre els diferents elements del sistema (majoritàriament tinta, fibres, aire i aigua) que regeixen el procés de separació de tinta i contaminants de la suspensió aquosa (Hou et al., 1993).

Per tant, els mecanismes d'actuació físico-químics venen condicionats per les interaccions electrostàtiques i per la naturalesa superficial (polaritat) dels components presents en la cel·la de flotació, de manera que les variables que afecten la físico-química de la flotació són aquelles que alteren tant la tensió superficial del medi com la seva càrrega global o potencial Z.

Per això, el tipus i quantitat de tensioactiu així com el pH de la suspensió i la presència d'altres ions, condicionaran els mecanismes físico-químics de la flotació, traduint-se en una major o menor eficàcia d'eliminació de tinta.

En general, quan es parla de mecanismes físico-químics de la flotació, la bibliografia es centra en els mecanismes d'actuació dels tensioactius per a la formació de l'agregat tinta-bombolla. Aquests mecanismes tenen en compte, bàsicament, el tipus de tensioactiu (aniònic, catiònic o no-iònic) i la naturalesa de la tinta (base oli o flexogràfica). A partir d'aquí, els mecanismes consideren l'estructura dels tensioactius (longitud de la cadena hidrofòbica i tipus de grup iònic) i la presència d'ions en el medi (sobretot de ions calci que precipiten amb els tensioactius carboxilats, o sabons) com els elements que decantaran l'eficàcia de l'eliminació de tinta de la suspensió. Les referències bibliogràfiques d'aquests autors es troben citades al primer apartat d'aquest capítol.

Un resum dels mecanismes físico-químics de flotació més rellevants que es troben a la literatura és el que mostra la Taula II.3.

Taula II.3.- Resum dels mecanismes físico-químics de flotació

Autor	Any	Tensioactiu	Ca ²⁺	Mecanisme	Comentaris
Bechstein	1972	Aniònics	SI	Considera la precipitació de grans flocs de sabó càlcic que actuen d'agent col·lector.	No explica el mecanisme per altres tensioactius aniònics que no precipitin amb el Ca ²⁺ .
Ortner	1975	Aniònics	SI	Els ions Ca ²⁺ que envolten la tinta (amb càrrega superficial negativa) provoquen la precipitació del tensioactiu sobre la tinta a través del cap polar. Llavors, la cua hidròfoba residual seria col·lectada per les bombolles d'aire.	Dóna molta importància a la influència de la càrrega negativa superficial de la tinta. És el primer que contempla l'adsorció del tensioactiu sobre la tinta pel cap polar.
Hornfeck	1982	Aniònics	SI	El precipitat de sabó càlcic és el responsable de l'adhesió tinta-bombolla. El tensioactiu s'adhereix a la superfície de la tinta i de la bombolla per la seva cua hidròfoba mentre els ions calci actuen de pont entre els caps polars.	Se suposa que el sabó resta en solució i no precipita amb els ions Ca ²⁺ . Donada la càrrega negativa de la superfície de les fibres, el tensioactiu també es podria aproximar a la tinta pel seu cap polar.

Taula II.3.- Resum dels mecanismes físico-químics de flotació (continuació)

Autor	Any	Tensioactiu	Ca ²⁺	Mecanisme	Comentaris
Larsson	1982	Aniònics	SI	El tensioactiu s'adhereix a la tinta per la cua hidròfoba augmentant el seu potencial Z. La presència d'ions Ca ²⁺ precipita el sabó a la superfície de la tinta, provocant una disminució del potencial Z i un augment de la seva hidrofobicitat. Per tant, es facilita la formació d'agregats de tinta hidròfobs que són col·lectats per les bombolles d'aire.	Mecanisme complex. L'adsorció del tensioactiu a la tinta es dona per interaccions dispersives (per la seva cua hidròfoba). Explicita que la flotabilitat depèn del diàmetre dels agregats de tinta hidrofòbics que es formen.
Putz	1991	Aniònics Catiònics No-iònics	SI també altres ions	Se suposa que la tinta (sigui base oli o base aigua) sempre té càrrega superficial negativa. El tensioactiu sempre s'adhereix a la tinta i a les bombolles d'aire per la cua hidròfoba. El cap polar sempre queda orientat a la fase aquosa. Els ions del medi fan de pont entre la tinta i les bombolles d'aire.	Serveix tant per tintes base oli com per flexogràfiques. És l'únic que proposa un mecanisme pels tensioactius catiònics. El contrari serà el calci o el sulfat segons sigui el tensioactiu (aniònic o catiònic). En tensioactius no-iònics l'aproximació tinta-bombolla es dona per forces de Van der Waals i tipus pont d'hidrogen.

Donat que el treball experimental es realitza amb tensioactius catiònics, la Figura 2.5 mostra el mecanisme d'actuació proposat per Putz (1991).

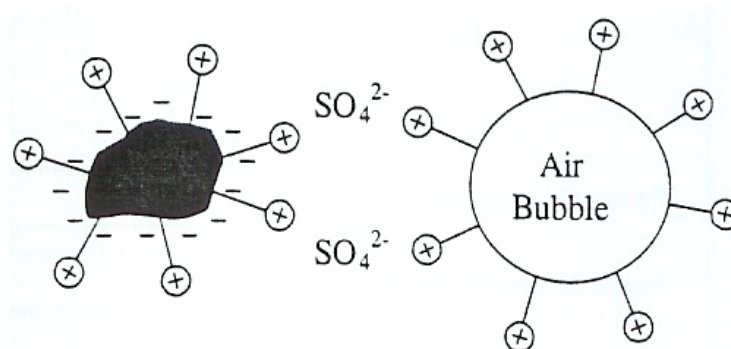


Figura 2.5.- mecanisme de flotació amb presència de tensioactius catiònics proposat per Putz (1991)

Malgrat la diversitat de propostes, tots els mecanismes de flotació tenen en comú la formació d'interaccions hidròfobes entre la tinta i les bombolles d'aire afavorida per la presència de tensioactiu en el medi. El gran nombre de mecanismes plausibles posa en evidència la complexitat de la flotació.

La flotació és un macro-procés format per molts micro-processos que es donen al mateix temps. L'estabilització de l'agregat tinta-bombolla contra forces externes ve controlat pels mecanismes físico-químics. Aquests mecanismes, plantegen possibles vies d'actuació dels diferents tensioactius que depenen de fenòmens d'interaccions interfacials que es veuran condicionats per variacions en les tensions interfacials.

L'estructura química dels tensioactius (basades en un cap polar i una cua apolar) és l'origen de la seva afinitat per les interfases aigua/aire. La unitat polar del tensioactiu té bona afinitat per l'aigua provocant una certa solubilitat del tensioactiu en aigua. La unitat apolar, en canvi, té preferència pels líquids dispersius no-polars. Aquests dos fets, són els que determinen el fenomen d'adsorció a la interfase. Així, la generació d'una capa de tensioactiu a la interfase aire/aigua indueix a una disminució en la tensió interfacial.

Tot i que posteriorment es dedicarà una revisió exhaustiva a la naturalesa i propietats dels tensioactius, en aquest punt cal dir que la disminució de la tensió interfacial està directament relacionada amb l'estructura del tensioactiu i la seva densitat d'empaquetament, expressada com a nombre de molècules de tensioactiu adsorbides per unitat de superfície.(Hou et *al.*, 1993)

La Figura 2.6 il·lustra la situació de contacte entre les partícules de tinta i les bombolles d'aire, on θ és l'angle de contacte i h és la distància de penetració de la tinta a la bombolla d'aire.

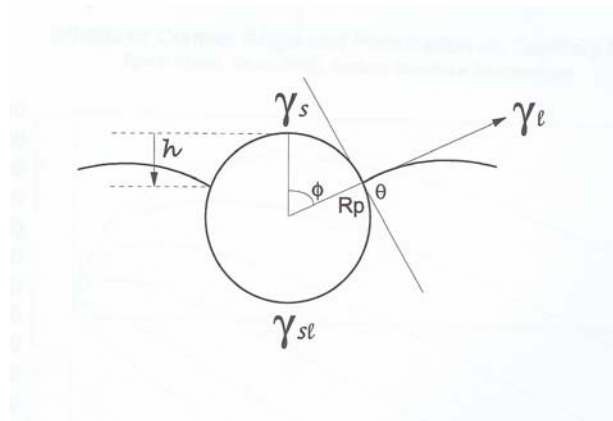


Figura 2.6.- Situació de contacte entre les partícules de tinta i les bombolles d'aire (Hou et al, 1993)

L'angle de contacte θ és una funció de l'energia lliure de superfície de la partícula de tinta i la tensió superficial del líquid. La distància de penetració de la tinta a la bombolla d'aire dependrà de quines siguin les energies de col·lisió.

A l'hora d'analitzar l'estabilitat de l'agregat tinta-bombolla, Hou et al. (1993) considera que les forces que condicionen l'adhesió de la tinta a la bombolla d'aire són bàsicament de tres tipus: forces de gravetat, forces de capil·laritat i pressió capil·lar de la bombolla d'aire sobre l'àrea de contacte. D'aquesta manera, la força neta resultant és una funció complexa que depèn de la densitat diferencial, de la mida de la tinta, de la mida de la bombolla, de l'angle de contacte i de la distància de penetració de la tinta a la bombolla d'aire.

Hou, dedueix que la força capil·lar és la força dominant que actua sobre la partícula de tinta. Els altres tipus de força només són significatius si la força capil·lar és feble. Aquesta força capil·lar està molt influenciada per l'angle de contacte θ i la distància de penetració h de la tinta a la bombolla. Així, valors de l'angle de contacte θ baixos, indicatius de superfície menys hidrofòbica, provoquen una penetració poc profunda de la tinta en la bombolla. En canvi, les partícules amb angles de contacte elevats donen una penetració més profunda i una unió tinta-bombolla més forta.

Altres autors (Magda et al., 1999) quantifiquen el grau d'hidrofobicitat de la tinta a través de la mesura de l'angle de contacte θ , que es troba directament relacionat amb les forces termodinàmiques d'unió tinta-bombolla. Així, la unió de la tinta a les bombolles d'aire implica la cohesió de la tinta a l'interfase amb l'aire amb una disminució de l'adhesió de les interfases tinta-aigua i aire-aigua. Cada interfase tindrà

un valor de la tensió interfacial (γ). Valors de γ elevats impliquen una interfase desfavorable. D'acord amb aquest autor, si es comparen les interfases s'obté la força termodinàmica que governa la unió tinta-bombolla, que s'expressa com:

$$\Delta G_{\text{flot}} = \gamma_{I/A} - \gamma_{I/W} - \gamma_{W/A} \quad (2.1)$$

A on,

ΔG_{flot} és l'energia lliure d'equilibri a flotació.

$\gamma_{I/A}$ és la tensió interfacial tinta-aire.

$\gamma_{I/W}$ és la tensió interfacial tinta-aigua.

$\gamma_{W/A}$ és la tensió interfacial aigua-aire.

L'equació (2.1) també es pot expressar com:

$$\Delta G_{\text{flot}} = \gamma_{W/A} (\cos \theta - 1) \quad (2.2)$$

A on,

$\cos \theta$ és $(\gamma_{I/A} - \gamma_{I/W}) / \gamma_{W/A}$

De l'equació (2.2) es desprèn que el procés de flotació és termodinàmicament favorable ($\Delta G_{\text{flot}} < 0$) quan l'angle de contacte (θ) és més gran que zero. Així, per superfícies molt hidrofíliques l'angle de contacte θ s'acostarà a zero mentre que angles de contacte θ més grans de 90° signifiquen superfícies hidrofòbiques.

2.3.3 Hidrodinàmica de la flotació

La hidrodinàmica de la flotació està governada per les etapes d'aireació, mescla i separació.

L'aireació es refereix a la correcta introducció de l'aire, tant pel que fa a la distribució dels diàmetres de les bombolles (grandària de la bombolla) com a la raó volum d'aire/pasta tractada. Així, en funció de la distribució de grandàries i de la consistència de la pasta existeix un límit d'aire que pot ser introduït a la cel·la de flotació, que es troba al voltant del 50%. A partir d'aquí, com més gran sigui la grandària de la bombolla més quantitat d'aire es pot afegir a la cel·la de flotació.

La formació de les bombolles en l'etapa d'aireació depèn del sistema d'introducció de l'aire. Aquesta introducció d'aire pot ser, tal com s'ha mostrat a la Taula II.1, a partir d'un mesclador dinàmic (amb un rotor que gira al voltant d'un estàtor), a través d'un medi porós (introducció d'aire comprimit a través d'un cilindre perforat) o a partir d'un mesclador estàtic (introducció d'aire per succió d'acord amb el principi de Venturi) (Kemper, 1999).

La grandària de les bombolles d'aire depèn de la grandària dels porus i del nivell de turbulència en la zona d'aireació (Julien Saint Amand et *al.*, 1996) de manera que altes turbulències provoquen la formació de bombolles d'aire més petites. A més, la presència de tensioactius també afavoreix la formació de bombolles petites. Així, quan la tensió superficial disminueix la mida de les bombolles també disminueix.

Les bombolles d'aire grans són més fàcils d'eliminar que les bombolles petites, ja que es pot afegir més quantitat d'aire a la cel·la de flotació i es requereix menys energia específica per crear la interfase. Però, les bombolles grans són menys eficients que les petites pel que fa a eliminació de tinta (Julien Saint Amand et *al.*, 1991). Per això, l'aireació té lloc a la zona d'alta turbulència per tal de produir bombolles petites i promoure la col·lisió tinta-bombolla. Així, la grandària de la bombolla decreix si augmenta el nivell de turbulència, si el flux d'aire no és massa elevat i si hi ha una presència d'agents tensioactius.

Existeix una grandària de bombolla òptima en funció de quina sigui la grandària de les partícules de tinta que cal eliminar. La bombolla d'aire ha de ser unes cinc vegades més gran que les partícules de tinta a separar (Szatkovski et *al.*, 1985). La Figura 2.7 ofereix dos exemples de la relació de grandàries relatives bombolla-tinta.

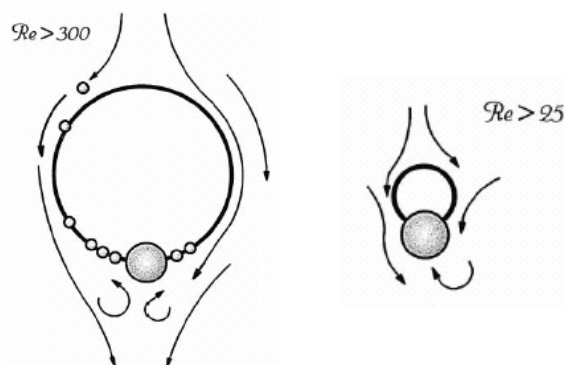


Figura 2.7: Relació de grandàries bombolla-tinta en funció del règim fluidodinàmic (Julien Saint Amand, 1997).

La Figura 2.7 mostra que a nivells de turbulència elevats, l'estabilització tinta-bombolla requereix diàmetres de bombolla grans respecte la tinta. En canvi, si els dos diàmetres fossin comparables, el nivell de turbulència hauria de disminuir notablement per aconseguir que l'agregat fos estable. A partir d'aquesta mateixa figura, es dedueix que la grandària de les partícules de tinta és també un factor fonamental de cares a l'eficàcia de la flotació. Així, partícules massa grosses seran difícilment col·lectades, però les partícules massa petites també, ja que la turbulència provocarà la seva desadhesió de la bombolla. A causa de les línies de flux al voltant de les bombolles, les partícules de tinta massa petites no col·lisionen amb bombolles grans per tant, només seran eliminades aquelles partícules de tinta petites que quedin "protegides" de la turbulència per altres partícules de tinta més grans. La flotació és capaç d'eliminar partícules amb diàmetres compresos entre 5 i 800 μm , però els diàmetres de partícula de tinta òptims per a la seva separació per flotació estan compresos entre 10 i 100 μm (Mac Cool, 1992).

La següent zona de la cel·la de flotació és la zona de mescla. Un cop aconseguida la col·lecció de partícules de tinta, cal que l'agregat tinta-bombolla sigui estable fins assolir la zona de separació. En aquesta etapa el procés de flotació es pot contemplar com un procés probabilístic, on la captura de les partícules implica fenòmens de col·lisió, adhesió i estabilització. Aleshores, la probabilitat de flotació (l'eficàcia de flotació) és el producte de les probabilitats de cada sub-mecanisme d'acord amb l'expressió (2.3)

$$P_f = P_c \cdot P_a \cdot P_s \quad (2.3)$$

A on,

P_f és la probabilitat de flotació.

P_c és la probabilitat de col·lisió.

P_a és la probabilitat d'adhesió.

P_s és la probabilitat d'estabilització.

Aquesta teoria ha estat explorada per diversos autors com Schulze (1991), Heindel (1999) o Julien Saint Amand (1997). Tot i que la modelització rigorosa de la flotació i dels diferents submecanismes permet aprofundir en el coneixement del procés, aquesta és una tasca física i matemàticament complexa, tal com mostren els articles referenciats anteriorment. A més, tampoc donen una explicació a un factor més interessant com és l'eficàcia de la flotació.

Per això, també s'han desenvolupat models simplificats que descriuen el procés global de flotació. Aquests models expliquen l'eficàcia del procés de flotació d'acord amb el radi de captura, definint com la màxima distància que hi pot haver entre el centre de la bombolla i la línia que passa pel centre de la partícula (Pan et al., 1993). De manera que, com més a prop estigui el centre de la bombolla de la línia que passa pel centre de la partícula, més probable és el procés de captura. La Figura 2.8 mostra una representació esquemàtica de les trajectòries de la bombolla, de la tinta i del radi de captura.

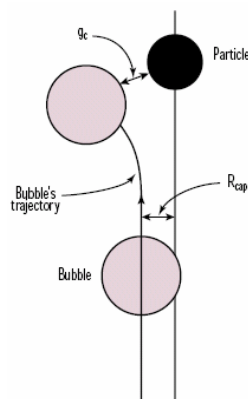


Figura 2.8: Representació esquemàtica de la trajectòria relativa bombolla/partícula (Pan et al., 1993)

El valor del radi de captura depèn bàsicament del radi de la bombolla (R_b), del radi de la tinta (R_p) i de les forces atractives que fan que l'adhesió tinta-bombolla tingui lloc (g_c). S'assumeix que el valor del radi de captura mínim és zero, cas extrem on les forces atractives serien insignificants i per tant, la captura de la partícula seria difícil, o impossible al límit. La situació més favorable seria aquella on el radi de captura pren el seu valor màxim segons l'expressió:

$$0 \leq R_{cap} \leq (R_b + g_c + R_p) \quad (2.4)$$

D'acord amb aquest mètode és possible obtenir les eficàcies de flotació en funció del radi de captura, tal com mostra la Figura 2.9:

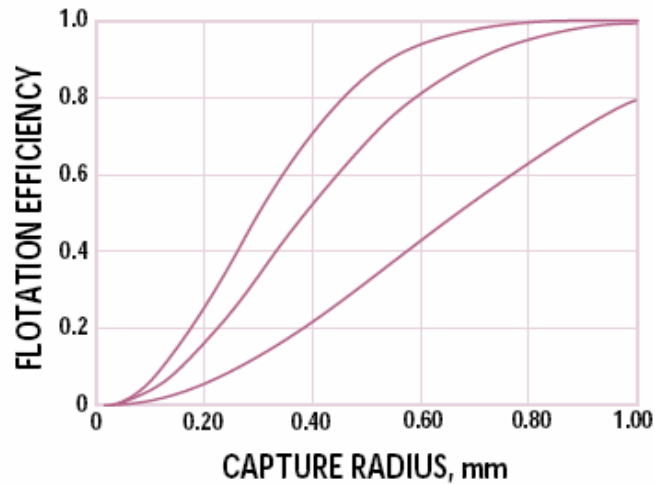


Figura 2.9: Corbes de l'eficàcia de flotació amb el radi de captura per a tres temps de flotació (de dalt a baix: $t = 5, 3$ i 1 s) (Pan et al., 1993).

A partir de la Figura 2.9, s'observa que és possible parlar d'eficàcia de flotació en funció del temps de flotació, que es tradueix en temps de residència, de contacte i de major probabilitat d'assolir la zona de separació.

S'accepta que, per a unes condicions fixades, la flotació segueix una cinètica de primer ordre respecte la quantitat de partícules de tinta i de bombolles. L'equació cinètica més senzilla que descriu la col·lecció de les partícules de tinta, s'expressa a partir de la variació del nombre de partícules amb el temps en un volum de cel·la on les partícules són eliminades (Schulze, 1991). Aleshores l'equació cinètica és:

$$\frac{dN_p}{dt} = -z \cdot N_p \cdot N_b \cdot P_c \cdot P_a \cdot P_s \quad (2.5)$$

A on,

z és el nombre de col·lisions de partícules i bombolles per unitat de temps.

N_p és el nombre de partícules per unitat de volum.

N_b és el nombre de bombolles per unitat de volum.

P_c és la probabilitat de col·lisió de l'agregat tinta-bombolla

P_a és la probabilitat de adhesió de l'agregat tinta-bombolla

P_s és la probabilitat de estabilització de l'agregat tinta-bombolla.

Assumint que la variació del nombre de partícules ($\Delta N_p/N_p$) amb el temps és molt petita i prenent com a valor constant la resta de variables, l'equació (2.5) es pot escriure com:

$$\Delta N_p / \Delta t = -KN_p \quad \text{o bé} \quad \Delta N_p / N_p = -K\Delta t \quad (2.6)$$

I un cop integrada l'equació (2.6), aquesta pren la següent expressió:

$$\ln N_p / N_{po} = -Kt \quad \text{o bé} \quad \ln N_p = -Kt + \ln N_{po} \quad (2.7)$$

A on,

N_{po} representa la quantitat de partícules de tinta a temps zero.

Aleshores, l'eficàcia de flotació (E) es pot definir com:

$$E = 1 - N_p / N_{po} = 1 - \exp(-kt) \quad (2.8)$$

El gràfic de la Figura 2.10 mostra eficàcies de flotació (E) en funció del temps de flotació per un mateix cabal d'aire i tres radis de captura diferents.

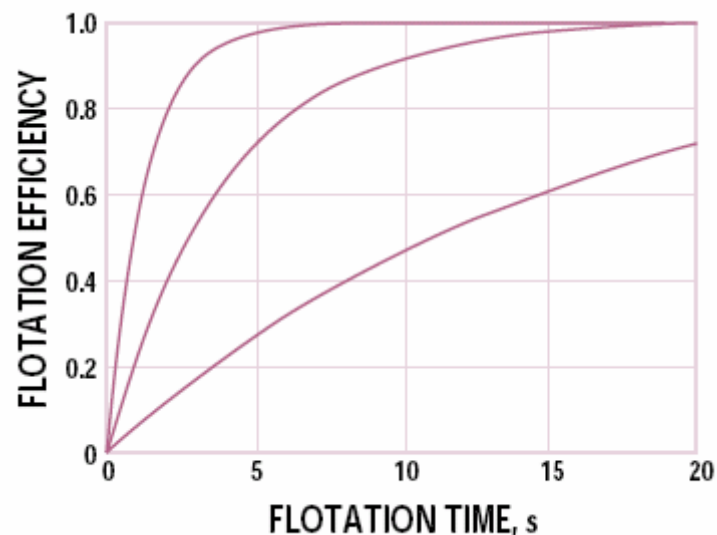


Figura 2.10: Corbes de l'eficàcia de flotació vers el temps de flotació per a 3 radis de captura (de dalt a baix: $R_{cap}=0.7, 0.4$ i 0.2 mm) (Pan et al., 1993).

Finalment, l'última zona del procés de flotació és la zona de separació. Després de la col·lecció i adhesió de la tinta a les bombolles, l'agregat tinta-bombolla ha d'ascendir per la cel·la de flotació fins assolir la superfície, on l'escuma serà eliminada. A mesura

que l'agregat s'acosta a la zona de separació, disminueix la turbulència i s'afavoreix l'adhesió addicional d'altres partícules de tinta.

El temps de residència és un paràmetre clau per l'èxit de la flotació ja que, combinat amb la velocitat d'ascensió de l'agregat, ha de ser suficient perquè l'agregat arribi a la superfície i sigui eliminat (Julien Saint Amand, 2003).

En les zones anteriors, s'ha observat que les bombolles petites són més efectives pel que fa a eliminació de tinta, però en canvi, són més difícils de separar sobretot com més elevada és la consistència de flotació. Però a mesura que l'agregat ascendeix per la cel·la de flotació la turbulència disminueix i s'afavoreix l'estabilització. A més, en la zona de baixa turbulència (zona de separació) les bombolles d'aire es fan més grans i poden col·lectar altres partícules de tinta també més grans que no s'haguessin adherit abans.

2.4 ASPECTES TEÒRICS DELS TENSIOACTIUS

L'aplicació dels tensioactius en el procés del destintatge per flotació és bàsica, ja que durant l'etapa de desintegració es modifiquen les propietats superficials dels sòlids en suspensió. La relació entre l'estructura del tensioactiu i els fenòmens d'adsorció a les diverses interfases afecten el despreniment, aglomeració i dispersió de la tinta i a l'escuma formada en el cel·la de flotació (Beneventi, 2000). Per tant, el coneixement de les seves propietats és necessari per entendre el procés de destintatge.

Un esquema de les diverses funcions que realitza un tensioactiu durant el procés de destintatge és el que es mostra a la Figura 2.11.

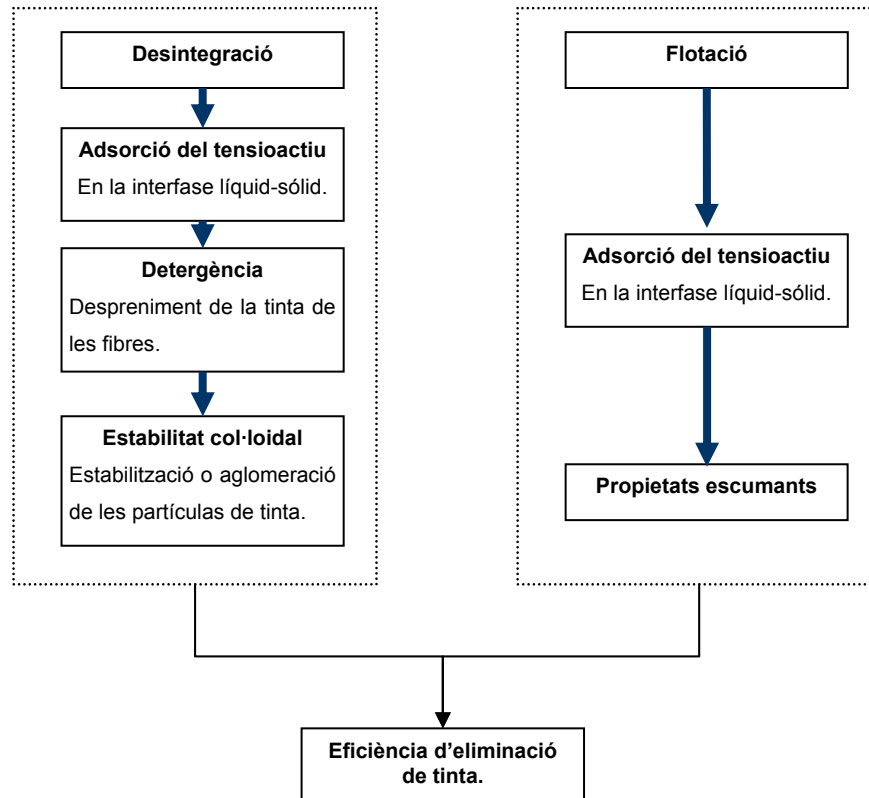


Figura 2.11.- Principals funcions dels tensioactius durant el procés de flotació.

2.4.1 Estructura i classificació dels tensioactius

Els tensioactius són molècules amfifíliques, l'estructura molecular de les quals els dóna la majoria de les seves característiques. Aquesta estructura està formada per dos grups amb afinitats oposades, un part hidròfila i una altra hidrofòbica (Rosen, 1989). La part hidròfila és polar i afavoreix la dissolució de la molècula en dissolvents polars mitjançant ponts d'hidrogen o altres interaccions electrostàtiques. La part hidrofòbica o lipofílica és no polar i normalment correspon a una cadena llarga hidrocarbonada de 8 a 18 carbonis.

Els grups alquils lineals o grups alquil fenil (grups alquil ramificats), són els components més usats de la cadena hidrocarbonada en els tensioactius utilitzats en el destintatge.

En la Figura 2.12 es mostra esquemàticament l'estructura d'un tensioactiu.

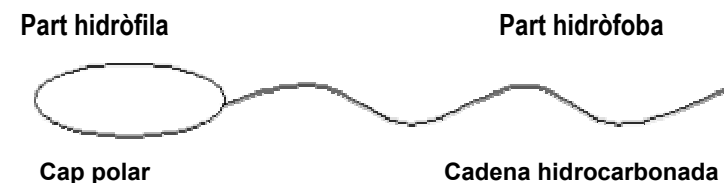


Figura 2.12.- Estructura esquemàtica d'un tensioactiu.

Una possible classificació del tensioactius es pot realitzar segons la naturalesa de la part hidrofílica, d'aquesta manera es diferencien tres grups de tensioactius: els tensioactius iònics, els no-iònics i els amfòters.

Els tensioactius iònics presenten un grup iònic carregat en la part hidròfila de la molècula amb molta afinitat per l'aigua gràcies a les interaccions electroestàtiques que poden bescanviar amb els dipols de les molècules d'aigua. En funció del tipus de càrrega es parla de tensioactius aniònics i de tensioactius catiònics. Els tensioactius aniònics presenten un grup iònic carregat negativament a la part hidròfila de la molècula i en solució aquosa alliberen ions carregats positivament. Són un exemple d'aquest tipus, els tensioactius carboxilats (RCOO^-) i els tensioactius sulfatats (ROSO_3^-). Oposadament al grup descrit anteriorment, els tensioactius catiònics presenten un grup iònic carregat positivament i reaccionen de manera contrària ja que alliberen anions en fase aquosa, i la seva activitat superficial es deu a la part catiònica juntament amb la cadena orgànica. Són d'aquest tipus els alquilmetil amonis ($\text{RN}^+(\text{CH}_3)_3$) i les hidròxil amines.

Els tensioactius no-iònics són els que no presenten càrrega en la seva part polar sinó una successió de grups lleugerament hidròfils, cada grup presenta una feble afinitat per l'aigua però la unió de uns quants d'aquests grups confereix certa solubilitat a aquestes molècules que també contenen llargues cadenes carbonades. Com a exemples, es citen els alcohols etoxilats ($\text{R}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$), els ésters polietilenglicols ($\text{RCO}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$) i els alquilfenoletoxilats ($\text{RC}_6\text{H}_4(\text{OC}_2\text{H}_4)_n\text{OH}$).

Finalment, els tensioactius amfòters es caracteritzen per tenir dos grups funcionals l'un amb propietats àcides i l'altre amb propietats bàsiques. Segons quina sigui la naturalesa d'aquests grups i sobretot, segons el pH del medi la molècula serà catiònica o aniònica. Es troben dins d'aquest grup les alquilbetaines ($\text{RN}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COO}^-$) i els àcids aminocarbònics.

En un sistema bi o trifàsic, la presència de tensioactiu condueix a la disminució de la energia lliure del sistema donat que el tensioactiu tendeix a concentrar-se a la interfase, on s'hi adsorbeix i forma agregats de molècules termodinàmicament estables en solució. Aquests agregats reben el nom de micel·les. En les micel·les, les molècules de tensioactiu s'organitzen de manera que les seves parts hidròfobes es disposen en contacte mutu mentre que les parts hidròfiles es troben encarades cap el medi aquós (Muller et *al.*, 1972). La Figura 2.13 mostra la formació d'una micel·la.

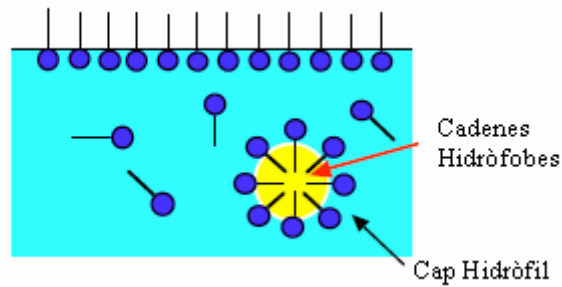


Figura 2.13.- Formació de micel·les

Aquests agregats poden contenir varies desenes de molècules. Les micel·les poden presentar geometries diferents depenent de l'estructura del tensioactiu i de la composició química del medi. La Figura 2.14 mostra diverses estructures micel·lars possibles.

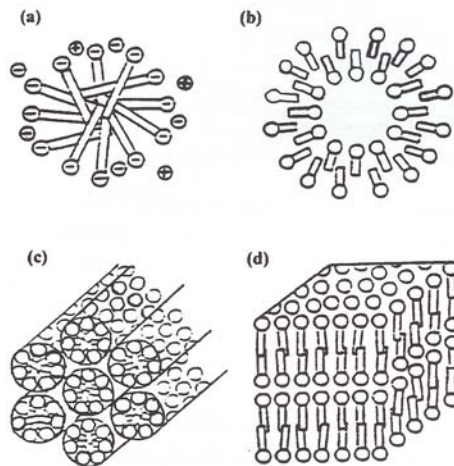


Figura 2.14. (a) Micel·les esfèriques, (b) vesícules, (c) micel·les cilíndriques, (d) micel·les laminars

La formació de micel·les esdevé important en fenòmens interfacials com la detergència o la solubilització i afecta directament a la tensió superficial.

Les micel·les es comencen a formar a partir d'un valor de concentració de tensioactiu determinat i característic de cada tensioactiu. Aquest valor s'anomena Concentració Micel·lar Crítica (CMC).

2.4.2 La Concentració Micel·lar Crítica (CMC)

La Concentració Micel·lar Crítica (CMC) representa la màxima concentració de tensioactiu monòmer en una solució a una determinada temperatura. Per sobre la CMC, es produeix la formació de micel·les. La Figura 2.15 mostra la formació de micel·les a partir de la CMC.

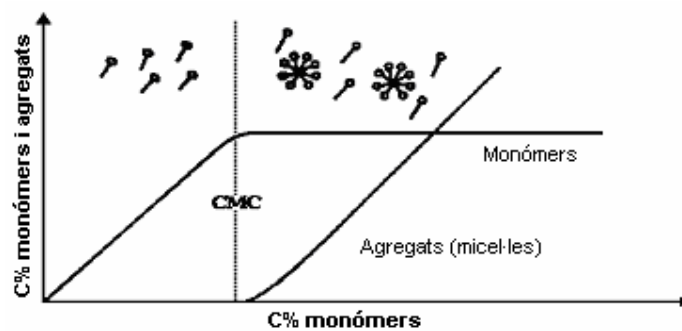


Figura 2.15.- Formació de micel·les a partir de la CMC del tensioactiu (Beneventi et al., 2003).

La formació de micel·les provoca variacions en diverses propietats de la solució com la tensió superficial, la conductivitat o la terbolesa de la solució. Aquests canvis en les propietats de la solució permeten calcular la CMC del tensioactiu. La Figura 2.16 mostra un exemple de la determinació de la CMC mitjançant mesures de la tensió superficial.

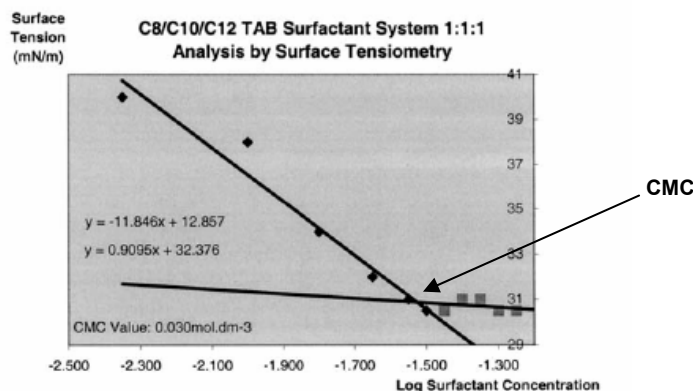


Figura 2.16.- Determinació de la CMC mitjançant mesures de tensió superficial d'una barreja de tensioactius C8/C10/C12 Trimetilamoni Bromur (Murphy et al., 2002).

Els principals factors que afecten el valor de la CMC són l'estructura del tensioactiu, la presència d'algun electrolit, la presència de compostos orgànics i la temperatura de la solució. En els apartats que segueixen es detalla aquest efecte.

2.4.2.1 Influència de l'estructura del tensioactiu en la CMC

S'ha vist que la longitud de la cadena hidrocarbonada és un dels paràmetres que més afecta a la CMC. Experimentalment, s'ha observat que la CMC decreix si s'augmenta el caràcter hidrofòbic del tensioactiu (Rosen, 1989). Per aquesta raó, a mesura que s'incrementa el nombre de carbonis en la cadena hidrofòbica, la concentració mínima a on comencen a aparèixer les micel·les disminueix.

Pel que fa als tensioactius iònics, la CMC es redueix a la meitat amb l'addició d'un grup metil a la cadena hidrofòbica, mentre que pels no-iònics i els amfòters l'addició de dos grups metil redueix fins a una desena part la CMC (Beneventi et al., 2003). Aquesta influència és la mostrada a la Figura 2.17.

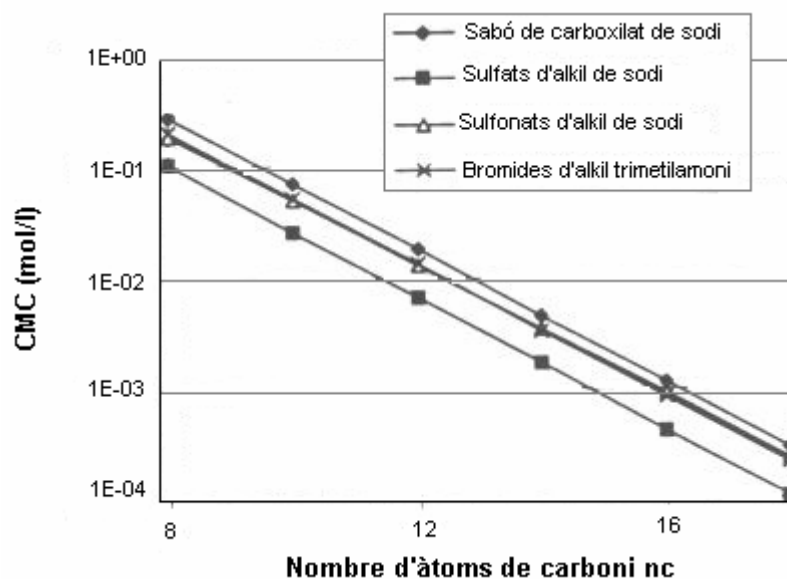


Figura 2.17- Influència de la longitud de la cadena d'alkil sobre la CMC (Beneventi et al., 2003).

Quan el nombre d'àtoms a la cadena excedeix de 16, un increment en la llargada de la cadena provoca que la CMC decreixi ràpidament, però quan excedeix de 18, la

molècula de tensioactiu es pot mostrar invariable el seu valor de CMC (Greiss, 1955), degut principalment a l'enrotllament d'aquestes cadenes en l'aigua (Mukerjee, 1967).

També s'ha vist, que la ramificació de la cadena hidrocarbonada provoca un augment de la CMC, probablement degut a l'augment de la solubilitat del tensioactiu provocat per la ramificació (Götte et al., 1969).

Molts investigadors han desenvolupat equacions que prediuen el valor de la CMC tenint en compte les diferents unitats estructurals que formen els tensioactius. Llavors, per obtenir el valor de la CMC en funció del nombre d'àtoms de carboni en la cadena hidrofòbica, s'aplica la següent equació (Klevens, 1953).

$$\log CMC = A - B \cdot N \quad (2.9)$$

A on,

A és la constant per un tensioactiu iònic en particular a una temperatura concreta.

B és la constant per un tensioactiu iònic en particular, a una temperatura concreta.

N és el nombre d'àtoms de carboni de la cadena hidrocarbonada.

En la Taula II. 4 es poden observar diferents valors de les constants de Klevens pels tensioactius més comuns a diferents temperatures.

Taula II. 4.- Constants de Klevens pels tensioactius més comuns.

Tensioactius	T ^a (°C)	A	B
Na carboxilats (sabons)	20	1,85	0,30
K carboxilats (sabons)	25	1,92	0,29
Na (K) n-alkil 1-sulfats o sulfonats	25	1,51	0,30
Na n-alcà-1-sulfonat	40	1,59	0,29
Na n-alcà-1-sulfonat	55	1,15	0,26
Na-n-alkil-1-sulfats	45	1,42	0,30
Na-n-alkil-1-sulfats	60	1,35	0,28
Na-n-alkil-2-sulfats	55	1,28	0,27
Na p-n-alkilbenzenosulfats	55	1,68	0,29
Na p-n-alkilbenzenosulfats	70	1,33	0,27
n-alkiltrimetilamoni bromur	25	2,01	0,32
n-alkiltrimetilamoni clorur	25	1,23	0,33
n-alkiltrimetilamoni bromur	60	1,77	0,29
n-alkilpiridium bromur	30	1,72	0,31

Pel que fa a tensioactius no iònics i degut a l'absència de contribucions de caràcter electroestàtic en la micel·lació, la influència de les parts hidròfoba i hidròfila sobre la CMC es calcula de manera diferent que en els tensioactius iònics. Hsiao et al. (1956) va desenvolupar una equació empírica que relaciona la CMC amb el nombre d'unitats oxoetilèniques:

$$\ln CMC = A' + B' y \quad (2.10)$$

A on,

A' i **B'** són les constants per una cadena hidròfoba determinada.

y és el nombre de unitats oxoetilèniques.

A continuació, es presenten alguns valors de la CMC a la Taula II.5.

Taula II.5.- Constants empíriques pel càlcul de la CMC en tensioactius no-iònics (Becher, 1967).

Cadena hidrofòbica	A'	B'
C ₁₂ H ₂₅ OH	3,60	0,048
C ₁₃ H ₂₇ OH	3,59	0,091
C ₁₈ H ₃₅ OH (oleil)	3,67	0,015
C ₁₈ H ₃₇ OH (estearil)	2,97	0,070
C ₉ H ₁₉ C ₆ H ₄ OH	3,49	0,065

Pel que fa a la influència del cap hidrofílic, generalment els tensioactius iònics presenten un valor en la CMC més elevat que els tensioactius no-iònics, amb la mateixa longitud de cadena hidrofòbica.

Un exemple d'aquest fet és que els tensioactius iònics amb 12 carbonis a la cadena hidrocarbonada presenten una CMC d'aproximadament $1 \cdot 10^{-3}$ M, mentre que el valor en els no-iònics amb la mateixa longitud de cadena és d'aproximadament $1 \cdot 10^{-4}$ M. De manera que un tensioactiu no iònic, formarà micel·les més fàcilment que un tensioactiu iònic amb la mateixa cadena carbonada (Vilaseca, 1999). Pel que fa als tensioactius amfòters, també acostumen a tenir un valor inferior en la CMC que els iònics amb el mateix nombre de carbonis.

En el cas que el cap hidrofílic no estigui en la posició terminal sinó en una altra més central, la CMC augmenta ja que el grup hidrofílic actua com un grup ramificat i redueix a la meitat el seu efecte normal sobre la CMC (Evans, 1956).

La CMC en medi aquós reflexa el grau d'enllaç dels ions en la micel·la. Per aquesta raó, pren importància el radi del ió que compona l'estructura. Per exemple, la CMC pel tensioactiu laurilsulfat de tipus aniònic decreix segons el tipus de ió, seguint el següent ordre $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Cs}^+ > \text{N}(\text{CH}_3)_4^+ > \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4^+ > \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$. El descens que pateix la CMC del Li^+ al K^+ es molt petita, però pels altres ions el descens és més substancial. Pel que fa als cations de l'amina primària RNH_3^+ , la CMC decreix a mesura que augmenta la cadena d'aquesta amina (Packter et al., 1963). Per un tensioactiu catiònic com el dodeciltrimetilamoni, l'ordre decreix seguint el següent ordre $\text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$ (Murkejee, 1967).

La introducció d'un grup polar com el -O- o el -OH en la cadena hidrofòbica generalment causa un increment significatiu en la CMC, ja que els àtoms de carboni entre el grup polar i el cap hidrofílic presenten la meitat de l'efecte que tindria si no hi hagués el grup polar. Si el grup polar i el grup hidrofílic estan tots dos enganxats en el mateix àtom de carboni, aquest no afecta al valor de la CMC (Rosen, 1989).

2.4.2.2 Influència de la presència d'electrolits en la CMC

La presència d'electrolits a la solució aquosa provoca, generalment, la disminució de la CMC degut a que es produeix una major concentració de ions prop de les micel·les, provocant un efecte pantalla que redueix les repulsions electrostàtiques entre les parts hidrofíliques carregades. L'efecte és molt més pronunciat en els tensioactius iònics que en els no-ionics i amfòters. Els valors experimentals indiquen que la variació de la CMC es pot expressar en funció de la concentració dels ions en el medi segons l'equació que segueix (Corrin et al., 1947).

$$\log CMC = -a \cdot \log C_i + b \quad (2.11)$$

A on,

a i **b** són constants per un grup iònic específic a una temperatura concreta.

C_i és la concentració total de ions expressada en equivalents/litre.

L'ordre dels anions que al ser adicionats produeixen un major decreixement en el valor de la CMC és el següent, $\text{PO}_4^{3-} > \text{B}_4\text{O}_7^{2-} > \text{OH}^- > \text{CO}_3^{2-} > \text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$ (Demchenko et al., 1962).

Pel que fa als tensioactius no-iònics o als amfòters la disminució de la CMC s'atribueix a una reducció de la solubilitat del grup hidròfil per desolvatació i a un augment de les interaccions entre el grup hidrofòbic i la solució aquosa. Per tant, l'equació (2.11) no es pot aplicar, sinó que la més adequada és la que segueix (Ray et al., 1971):

$$\log CMC = -K_1 \cdot C_s + K_2 \quad (2.12)$$

A on,

K_1 i K_2 són unes constants per un electrolit adicionat en un tensioactiu concret.

C_s és la concentració de l'electrolit expressada en mols/litre.

Per tant, al canviar les diferents constants, l'ordre dels anions que al ser adicionats produeixen un major decreixement en el valor de la CMC també canvia, quedant $1/2 \cdot \text{SO}_4^{2-} > \text{F}^- > \text{BrO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{CO}_3^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{I}^- > \text{CNS}^- > \text{NH}_4^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+ > 1/2 \cdot \text{Ca}^{2+}$.

2.4.2.3 Influència de la presència de compostos orgànics en la CMC

Petites quantitats de compostos orgànics poden produir grans canvis en el valor de la CMC. Aquestes substàncies poden estar presents com a impureses en el medi o bé poden ser adicionades durant la fabricació dels tensioactius causant diferències significatives en tensioactius similars. Els compostos orgànics poden modificar la CMC incorporant-se en la micel·la del tensioactiu o bé, modificant les interaccions entre el tensioactiu i el dissolvent (Rosen, 1989).

Els compostos orgànics que tenen la cadena hidrofòbica lineal, provoquen un descens en la CMC més gran que els que presenten ramificacions. Aquest fet pot ser degut a que la interacció entre les cadenes hidrofòbiques del tensioactiu i del compost orgànic, és més gran quan la cadena hidròfoba del compost és lineal. També, s'ha de tenir en compte que un compost orgànic afectarà més a la CMC com més semblants siguin les longituds de cadenes hidròfobes del compost orgànic i del tensioactiu. Finalment, els compostos orgànics que presenten més d'un grup polar capaços de formar ponts d'hidrogen, produeix un major descens en la CMC que els compostos amb un sol grup polar.

2.4.2.4 Influència de la temperatura de la solució en la CMC

La influència de la temperatura sobre la CMC és diferent pels tensioactius iònics que pels tensioactius no-iònics. Així, la solubilitat dels tensioactius iònics varia amb la temperatura, tal com es mostra a la Figura 2.18.

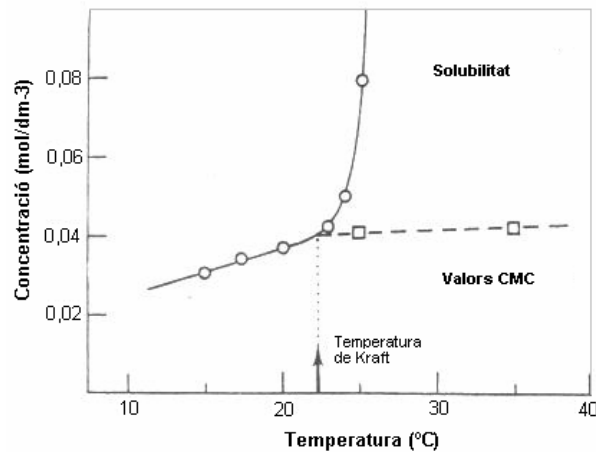


Figura 2.18.- Solubilitat del dodecilsulfonat de sodi en funció de la temperatura. La fletxa indica el punt Kraft (Beneventi et al., 2003).

La temperatura a la qual la solubilitat del tensioactiu iònic és igual a la CMC s'anomena temperatura de Kraft (T_K). Per sota la temperatura de Kraft la concentració del tensioactiu no és suficient com per formar micel·les i per tant la solubilitat del tensioactiu és baixa. En canvi, per sobre la temperatura de Kraft es produeix la formació de micel·les i per tant, la solubilitat del tensioactiu augmenta bruscament (Beneventi et al., 2003).

Pel que fa als tensioactius no-iònics, el seu comportament és l'oposat als dels tensioactius iònics. Així, la seva solubilitat comença a disminuir per sobre de una temperatura crítica degut a la formació de micel·les. Quan aquestes micel·les assolixen una mida de l'ordre de centenars d'àngstroms, comencen a interactuar amb la llum provocant la terbolesa de la solució. És per això, que aquesta temperatura crítica s'anomena Punt de Terbolesa (Cloud Point). Si s'augmenta la temperatura per sobre el punt de terbolesa, les micel·les poden assolir mides de l'ordre de micròmetres, i per tant la gravetat pot actuar provocant una separació de fases. El punt de terbolesa és independent de la concentració de tensioactiu (Beneventi, 2003).

Per tant, els tensioactius iònics i no-iònics poden tenir papers complementaris. Així, els tensioactius iònics seran més eficients a temperatures superiors a la temperatura de Kraft mentre que els tensioactius no-iònics la seva eficiència serà major per sota la temperatura de terbolesa.

2.4.3 Balanç Hidròfil-Lipòfil (HLB)

L'efectivitat d'un tensioactiu es pot predir mitjançant una escala empírica anomenada Balanç Hidròfil-Lipòfil (HLB). Davies et al. (1963), proposa calcular l'HLB a partir de les contribucions dels diferents grups de la molècula de tensioactiu d'acord amb l'equació (2.13):

$$HLB = 7 + \sum \text{Valor dels grups hidròfils} - \sum \text{Valor dels grups hidròfobs} \quad (2.13)$$

La Taula II.6 mostra els valors dels diferents grups funcionals pel càlcul del HLB.

Taula II.6.- Contribucions de diferents grups al càlcul del valor HLB (Davies, J.T. et al. 1963).

	Grup	Nombre HLB
Hidròfil	-SO ₄ Na	38,7
	-COONa	21,1
	-N(amina terciària)	9,4
	-COOH	2,1
	-OH (lliure)	1,9
	-O-	1,3
Hidròfob	-CH-	0,475
	-CH ₂ -	0,475
	-CH ₃ -	0,475
	=CH-	0,475
No iònic	-(CH ₂ CH ₂ O)-	0,33
	-(CH ₂ CH ₂ CH ₂ O)-	0,15

Per tant, mitjançant el valor de HLB es poden definir les àrees d'aplicació més apropiades per a un tensioactiu determinat. La Taula II.7 mostra valors de HLB en funció de la seva àrea d'aplicació.

Taula II.7.-Valors HLB aconsellats per tensioactius en funció de les aplicacions.

Comportament en aigua	Valors HLB
Emulsificant d'aigua en oli	4-6
Agent de mullament	7-9
Emulsificant d'oli en aigua	8-18
Detergent	13-15
Agent solubilitzant	15-18

Tot i això, en el cas de sistemes heterogenis, les interaccions entre les diverses fases presents poden provocar modificacions en el compartament dels tensioactius. És per això, que cal conèixer els mecanismes que governen l'actuació dels tensioactius i per tant, caldrà estudiar els fenòmens d'adsorció en la interfase sòlid-líquid.

2.4.4 Adsorció dels tensioactius en la interfase sòlid-líquid

Una de les principals característiques que presenten els tensioactius és que quan estan en baixes concentracions en el sistema, les seves molècules tendeixen a concentrar-se en les interfases orientant-se cap el seu ambient predilecte. Aquest fet, crea, com a conseqüència, una disminució de la tensió superficial ja que aquest sistema porta a una situació enèrgicament més estable (Beneventi et al., 2003).

La disminució de la tensió superficial està directament relacionada amb la estructura del tensioactiu i el nombre de molècules adsorbides per unitat de superfície. La concentració de la capa de tensioactiu adsorbida a diferents tensions superfícials es pot calcular mitjançant la isoterma de Gibbs que es defineix segons l'expressió (2.14) que segueix.

$$\Gamma = -\frac{1}{RT} \cdot \frac{d\gamma}{d \ln c} \quad (2.14)$$

A on,

Γ és la concentració de tensioactiu adsorbida a la interfase.

c és la concentració de tensioactiu a la solució.

γ és la tensió superficial.

Aquesta isoterma indica la concentració de tensioactiu adsorbit a la interfase a partir de la concentració d'equilibri en la fase líquida.

El procés d'adsorció de tensioactiu en la interfase es pot dividir en tres fases, mostrades en la Figura 2.19.

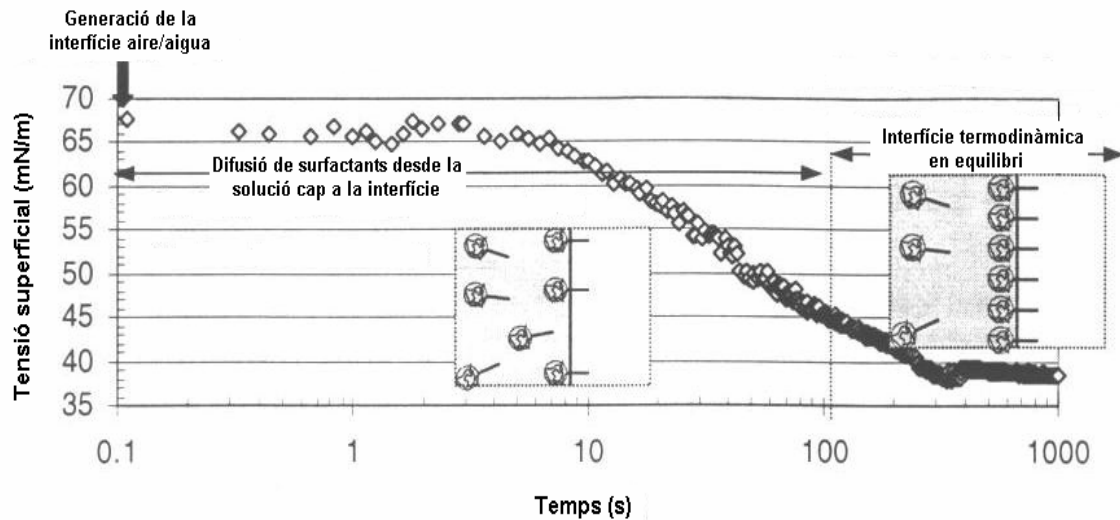


Figura 2.19.- Tensió superficial dinàmica Aire-Aigua de la solució de tensioactiu no-ionic $C_{17}(PO-EO)_{37}$. $4,6 \cdot 10^{-6}$ mol/l (CMC $\sim 10^{-5}$ mol/l), $35^{\circ}C$ (Beneventi et al., 2000).

Tot i que la Figura 2.19 mostra el fenomen d'adsorció en la interfase gas-líquid, el mecanisme és aplicable també a la interfase sòlid-líquid.

Les tres fases observades són la generació de la interfase, l'adsorció del tensioactiu del si de la solució a la interfase i finalment, l'adsorció-desorció de tensioactiu, és a dir, la situació d'equilibri (Beneventi et al., 2003).

D'aquesta manera, per sota la CMC, un augment de la concentració de tensioactiu a la solució (c) provoca un augment de la concentració adsorbida en la interfase (Γ). Per tant, prop de la CMC, la interfase comença a saturar-se fins que Γ assoleix el seu màxim valor (Γ_{∞}), arribant-se a una situació d'equilibri.

L'adsorció de tensioactiu del si de la solució a la interfase, generalment ve governada per fenòmens de difusió. La variació de concentració de tensioactiu adsorbida amb el temps pot ser representada mitjançant l'equació de Ward i Tordai que s'expressa de la següent manera (Beneventi et al., 2003).

$$\Gamma(t) = C_0 \sqrt{\frac{D \cdot t}{\pi}} \quad (2.15)$$

A on,

$\Gamma(t)$ és la concentració de tensioactiu adsorbit en la interfase en funció del temps.

C_0 és la concentració de tensioactiu en el si de la solució.

D és el coeficient de difusió del tensioactiu a una temperatura determinada.

Les variacions de tensió superficial es poden relacionar amb el coeficient de difusió del tensioactiu (D) mitjançant l'equació (2.15) i la isoterma de Henry (2.16).

$$\gamma(t) = \gamma_0 - nRT \Gamma(t) \quad (2.16)$$

A on,

γ_0 és la tensió superficial del solvent.

n és una constant que pren el valor de $n=1$ per tensioactius no-iònics i $n=2$ per tensioactius iònics.

Les equacions (2.15) i (2.16) poden servir com una aproximació per estudiar la dinàmica d'adsorció a les interfases. En les interfases sòlid-líquid, la naturalesa del sòlid determinarà el mecanismes d'adsorció.

A continuació, s'exposen els mecanismes més importants (Rosen, 1989):

- **Intercanvi de ions:** Aquest mecanisme implica una substitució dels ions adsorbits a la superfície del sòlid per ions de tensioactiu de carrega similar.
- **Aparellament de ions:** L'adsorció dels ions de tensioactiu es produeix en la superfície del sòlid no ocupada per ions de càrrega contrària.
- **Interacció àcid-base:** Aquesta interacció es produeix en el cas que es formi un enllaç d'hidrogen entre el substrat sòlid i el tensioactiu adsorbit, o també en el cas que es produeix una reacció entre un àcid i una base de Lewis.
- **Interaccions dipolars:** Aquest mecanisme és possible si el tensioactiu adsorbit conté un nucli aromàtic i el sòlid adsorbent conté llocs fortament negatius on es pugui produir l'adsorció.

□ **Adsorció per forces dispersives:** En aquest cas les forces de van der Waals actuen entre l'adsorbent i les molècules adsorbides. Generalment amb aquest mecanisme, l'adsorció s'incrementa a mesura que augmenta el pes molecular de l'adsorbent i és important no només com a mecanisme independent sinó també com a un mecanisme suplementari als altres tipus.

□ **Vinculació hidrofòbica:** Succeeix quan la combinació entre l'atracció mútua dels grups hidrofòbics de les molècules de tensioactius i la seva tendència a escapar-se del medi aquós, esdevé prou forta per permetre que el sòlid adsorbeixi les molècules de tensioactiu per la seva cadena hidrofòbica. Amb aquest mecanisme és possible que les molècules de tensioactiu presents en la fase líquida siguin adsorbides en la fase sòlida, i fins i tot en altres tensioactius ja adsorbits.

El tipus de superfície del sòlid determinarà quins dels mecanismes d'adsorció actuaran en cada cas.

2.4.4.1 Adsorció en sòlids amb fortes càrregues superficials

Entre els adsorbents que tenen punts fortament carregats s'inclouen substrats com la fusta, les poliamides, els òxids o superfícies cel·lulòsiques. L'adsorció en aquestes superfícies és un procés complex, ja que l'adsorció pot esdevenir per intercanvi de ions, aparellament de ions o mecanismes hidrofòbics. La isoterma d'adsorció per un tensioactiu iònic en un sòlid de càrrega contrària, es pot observar en la Figura 2.20 que segueix.

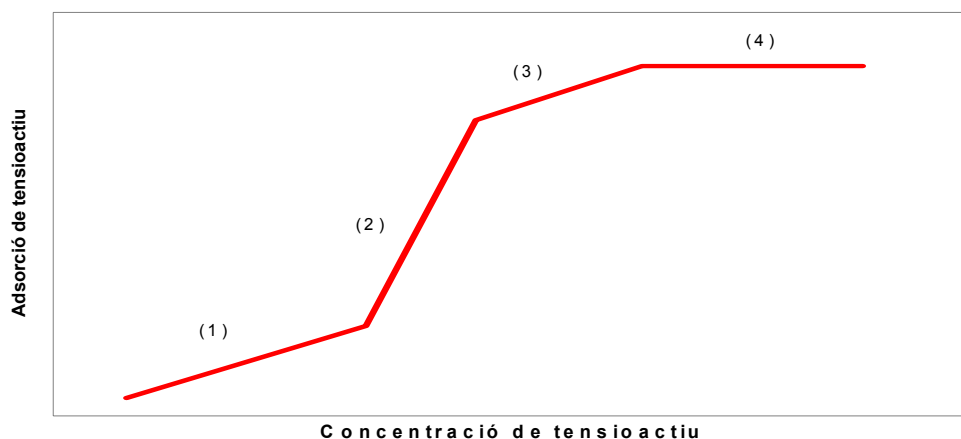


Figura 2.20.- Isotherma d'adsorció per un tensioactiu iònic en un sòlid de càrrega oposada (Somasudaran et al., 1966).

En la regió primera (1), el tensioactiu s'adsorbeix per intercanvi de ions, possiblement amb un grup hidrofòbic més o menys adherit a la superfície del sòlid (Scamerhorn et al., 1982). En la segona regió (2), hi ha un marcat augment de l'adsorció, en el cas que es treballi amb tensioactius amb concentracions per sota la concentració micel·lar crítica, ja que s'incorpora l'efecte que realitzen els grups hidrofòbics del tensioactiu. En aquesta regió, la càrrega original de sòlid és neutralitzada per l'adsorció de ions del tensioactiu de càrrega contrària. Així, al final d'aquesta regió el sòlid ha adquirit la càrrega del mateix signe que els ions del tensioactiu. El procés en les regions (1) i (2) es pot observar en la Figura 2.21.

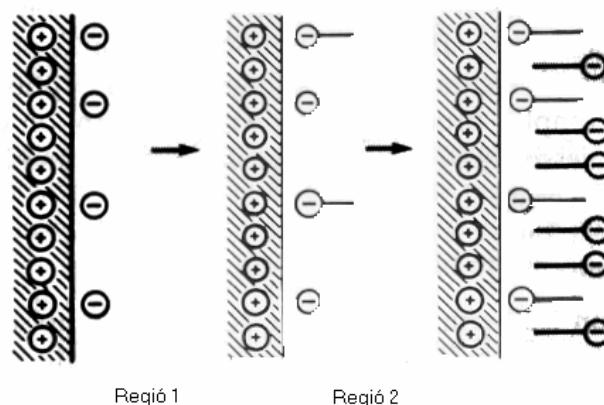


Figura 2.21.- Adsorció d'un tensioactiu iònic en un sòlid de càrrega oposada per intercanvi de ions (regió 1) i aparellament de ions (regió 2) (Rosen, 1975).

En la tercera regió (3), es redueix l'adsorció del tensioactiu ja que aquest ha de vèncer la repulsió electrostàtica entre els seus ions i el sòlid, que ara té la mateixa càrrega electrostàtica que el tensioactiu. L'adsorció en la quarta etapa (4), acostuma a ser completa i la superfície és coberta amb una monocapa o bicapa de tensioactiu. En molts casos, això succeeix quan s'arriba a la concentració micel·lar crítica, ja que l'adsorció es realitza més amb ions que amb micel·les.

2.4.4.2 Adsorció en sòlids adsorbents no polars i hidrofòbics

Substrats comuns d'aquests tipus són el carbó, el polietilè o el polipropilè. A continuació es mostren les isoterms d'adsorció a on es mostra la superfície saturada en la regió de la concentració micel·lar crítica (Figura 2.22).

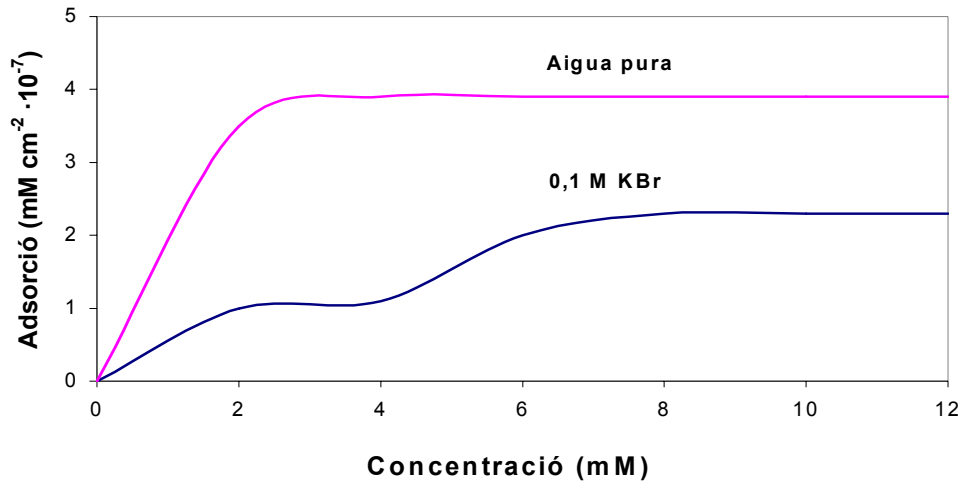


Figura 2.22.- Adsorció del dodecilsulfat sòdic en carbó a 25°C (Greenwood et al., 1968).

L'adsorció en aquests substrats es realitza mitjançant el mecanisme de les forces dispersives. Inicialment, l'orientació de les molècules de tensioactiu adsorbides és paral·lela a la superfície amb el grup hidrofòbic a la superfície del sòlid i el grup hidrofílic orientat a través de la fase aquosa. L'adsorció, continua amb les molècules adsorbides orientades de forma perpendicular i amb el cap polar orientat en direcció a la solució aquosa (Corkill et al., 1964). La Figura 2.23 mostra, esquemàticament, aquest mecanisme.

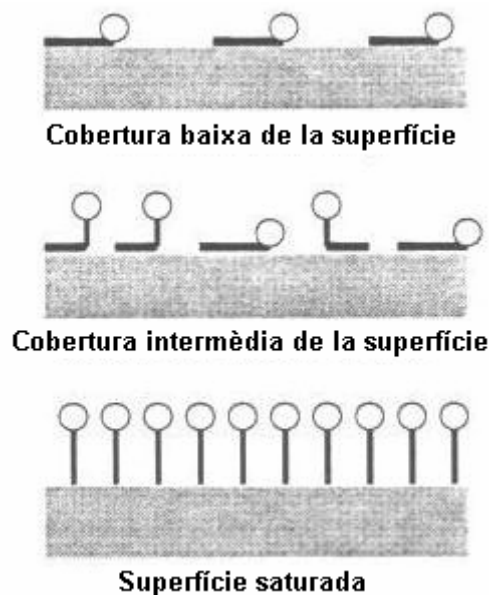


Figura 2.23.- Representació esquemàtica de l'adsorció d'un surfactant iònic en el si d'una superfície polar hidrofòbica (Myers, 1988).

En alguns casos, la isoterma d'adsorció mostra un punt d'inflexió que s'atribueix a un canvi en l'orientació del tensioactiu, de paral·lel a perpendicular. També es pot observar que el nivell d'adsorció és funció de la posició del grup hidrofílic en la molècula. Així, s'adsorbeixen de manera molt més ràpida els tensioactius que tenen el grup hidrofílic terminal (Zettlemoyer, 1968) ja que les molècules amb grup hidrofílic al centre presenten un coeficient de difusió més petit.

Un cop estudiades les forces que governen l'adsorció del tensioactiu sobre una superfície sòlida, cal també descriure les forces que eviten la formació d'agregats col·loïdals.

2.4.5 Principis d'Estabilitat Col·loïdal

En absència de tensioactiu dues partícules hidròfobes en un medi polar, com pot ser l'aigua, tendeixen a coagular reduint la tensió superficial. Ara bé, si s'addiciona tensioactiu en el medi, aquest s'adsorbirà a la superfície de les partícules evitant la seva coagulació i per tant, s'aconseguirà estabilitzar-les. Les forces responsables d'aquesta estabilitat són la repulsió electrostàtica i la repulsió estèrica (Beneventi et al., 2003).

2.4.5.1 Repulsió Electrostàtica

Quan una partícula es troba en un medi aquós, aquesta tendeix a adquirir una lleugera càrrega superficial ja sigui degut a fenòmens d'ionització i/o d'adsorció. Si una partícula que conté grups funcionals com -OH, -COOH o -NH₂ a la seva superfície, com poden ser les fibres cel·lulòsiques, és suspesa en un líquid polar com l'aigua, es pot produir la ionització d'aquests grups funcionals creant càrregues a la superfície del sòlid. El grau de ionització depèn del pH del medi.

Un sòlid, també pot adsorbir ions presents en el medi que crearan càrregues a la seva superfície. En una solució aquosa, la càrrega superficial del sòlid serà sovint negativa degut a que els cations estan més solvatats pel medi aquós i per tant, seran més difícils d'adsorbir pel sòlid que els anions.

La càrrega superficial creada sobre el sòlid, és compensada per ions de càrrega oposada presents en el medi, mentre que els ions de igual càrrega que la superfície del sòlid seran repel·lits. Aquest fenomen porta a la formació d'una doble capa elèctrica al voltant de les partícules. Aquesta doble capa consisteix en una primera capa enllaçada a la superfície de la partícula amb una càrrega neta exactament igual a la de la superfície del sòlid però de signe contrari i en una segona capa difusa de ions i de contra-ions que finalment porta la partícula a la electro-neutralitat. La Figura 2.24 mostra aquesta doble capa elèctrica.

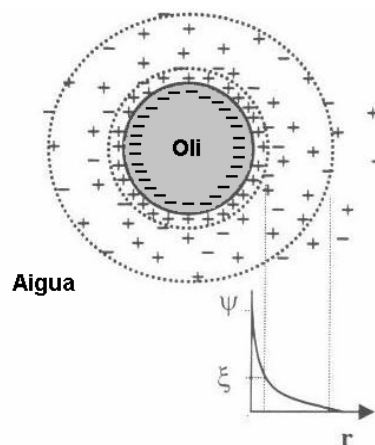


Figura 2.24.- Doble capa elèctrica generada per l'adsorció de surfactants aniónics per part de la partícula (Beneventi et al., 2003).

El problema més gran per la investigació, és determinar la distribució exacte de les càrregues neutralitzades en la solució que es troba al voltant de la superfície carregada. És possible determinar-la a partir de la disminució o canvi en el potencial elèctric a partir de la superfície carregada. Per aquesta raó, Stern (1924) va dividir la solució en dues parts, una primera zona on hi ha una capa adsorbida a la superfície carregada i una segona de distribució difusa de ions. D'acord amb aquest model, el potencial elèctric baixa ràpidament en la distribució fixa de ions, anomenada capa Stern i de forma molt més gradual en la zona difusa de ions. A la Figura 2.25 es mostra tant la distribució difusa d'ions com la variació del potencial en funció de la distància de la superfície.

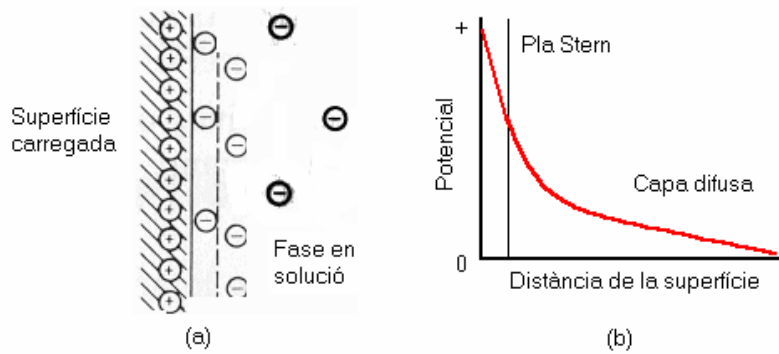


Figura 2.25.- Model de Stern (1924) de la doble capa elèctrica. On (a) mostra la distribució dels ions enfront de la superfície carregada i (b) la variació del potencial elèctric amb la distància des de la superfície carregada.

Els ions que s'adhereixen a la superfície carregada formant la capa Stern, poden arribar a canviar el signe del potencial resultant, tal com s'observa la Figura 2.26.

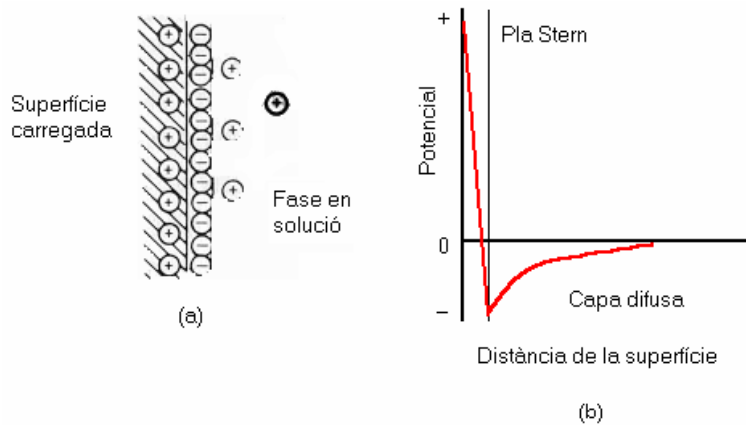


Figura 2.26.- Model de Stern (1924) de la doble capa elèctrica, on es mostra el canvi de signe en la superfície carregada causada per l'adsorció de ions.

La coagulació o l'estabilització de dues partícules col·loïdals iguals, està governada per la força iònica del medi, el balanç entre les forces repulsives de la doble capa electroquímica i les forces atractives de Van der Waals. Així, quan la força iònica del medi és baixa, preval la repulsió entre la doble capa electroquímica de les dues partícules conduïnt a una suspensió estable. En canvi, quan la força iònica és elevada prevalen les forces d'atracció de Van der Waals i per tant, es produeix la coagulació de les dues partícules.

L'altre força responsable de la estabilitat col·loïdal, com s'ha dit anteriorment, és la repulsió estèrica.

2.4.5.2 Repulsió Estèrica

Les repulsions estèriques juguen un paper molt important en l'estabilitat col·loidal de les partícules. Les superfícies de les partícules sòlides generalment són rígides i posseeixen uns límits ben definits. Ara bé, quan s'uneixen molècules de tensioactiu a la seva superfície, aquesta es veu modificada per la longitud de les cadenes del tensioactiu i es converteix en una superfície difusa, els límits de la qual depenen de la longitud d'aquestes cadenes.

La interacció entre dues d'aquestes superfícies dependrà del solapament de les capes difuses. Les forces de repulsió estèrica són generades pel solapament de les cadenes de tensioactiu unides a les partícules. Així, quan dues partícules cobertes de tensioactiu s'aproximen, la coagulació no es produeix degut a les forces de repulsió estèriques, ja que el treball necessari per vèncer les forces de repulsió estèriques i per tant, per desplaçar el tensioactiu adsorbit a la superfície de la partícula és massa elevat.

Finalment, es realitza una descripció dels fenòmens interfacials dels tensioactius (Rosen, 1989), com:

- el mullat de superfícies
- la detergència
- l'efecte escumant i anti-escumant.

2.4.6 Mullat de superfícies

El mullat es podria definir com la propietat de permetre el desplaçament d'un fluid per sobre d'un altre. Així doncs, el mullat involucra tres fases que poden ser un gas i dos líquids immiscibles, un sòlid i dos líquids immiscibles, tres líquids immiscibles, o un gas, un líquid i un sòlid. Encara que, normalment, el terme mullat s'aplica al desplaçament de l'aire en un líquid o superfície sòlida.

El terme mullat en els tensioactius s'aplica a l'increment de l'habilitat que presenta l'aigua o una solució aquosa de desplaçar l'aire d'un altre líquid o d'una superfície sòlida. Encara que es pot observar en cert grau en tots els tensioactius, el nivell amb què es presenta aquesta propietat varia molt.

Existeixen tres tipus diferents de mullat:

- **Mullat difós:** El líquid s'estén sobre el substrat i desplaça l'aire de la superfície. Aquest procés succeeix de forma espontània i l'energia lliure pot augmentar o disminuir durant aquest procés, ja que si l'àrea de l'interfase augmenta l'energia lliure també s'incrementa però si l'àrea disminueix també ho fa l'energia lliure.
- **Mullat d'adhesió:** El líquid no entra directament en contacte amb el substrat sinó que ho fa sobre un altre fluid.
- **Mullat d'immersió:** El substrat s'immergeix completament en el líquid.

La presència d'electrolits en la fase aquosa té un considerable efecte en el temps de mullat dels tensioactius iònics, que es reflecteix en la reducció de la tensió superficial del tensioactiu, en la solubilitat del tensioactiu en aigua i per tant, en el valor de la CMC. Els electrolits que disminueixen la tensió superficial dels tensioactius, com el Na_2SO_4 , NaCl o el KCl també incrementen el poder de mullat.

2.4.7 Detergència

La detergència es pot definir com l'eliminació d'un material estrany d'una superfície mitjançant l'acció d'un tensioactiu. Quan no hi ha enllaç químic o mecànic, l'adhesió d'una partícula sobre una superfície sòlida està governada per la tensió superficial.

El model típic per explicar el fenomen de la detergència, consisteix en una gota d'oli dipositada sobre la superfície d'un sòlid submergit en aigua, tal i com es mostra a la Figura 2.27.

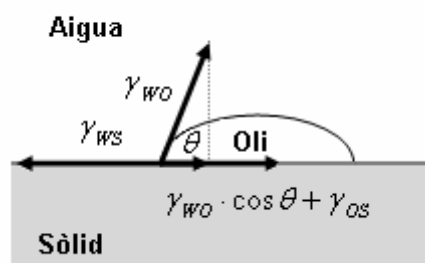


Figura 2.27.- Relació de Young entre l'angle de contacte sòlid-líquid-gas i les energies interfacials (Beneventi et al., 2003).

La relació entre les energies interfacials, l'angle de contacte i l'energia d'adhesió de la gota d'oli sobre la superfície del sòlid ve donada per les equacions de Young (2.17) i de Dupré (2.18).

$$\gamma_{ws} = \gamma_{wo} \cdot \cos \theta + \gamma_{os} \quad (2.17)$$

$$W_A = \gamma_{wo} \cdot (1 + \cos \theta) \quad (2.18)$$

A on,

γ_{ws} és l'energia de la interfase aigua-sòlid.

γ_{wo} és l'energia de la interfase aigua-oli.

γ_{os} és l'energia de la interfase oli-sòlid.

θ és l'angle de contacte.

W_A és la força d'adhesió entre la partícula d'oli i el sòlid.

Per tant, l'energia necessària per despendre la partícula d'oli de la superfície del sòlid, dependrà de l'energia superficial entre la gota d'oli i la superfície del sòlid i de l'energia necessària per generar una nova interfase entre la superfície sòlida i l'aigua. Aquesta es pot expressar de la següent manera (2.19):

$$W_A = w_1 - w_2 + \gamma_{wo} \quad (2.19)$$

A on,

W_A és la força d'adhesió entre la partícula d'oli i el sòlid

w_1 és l'energia necessària per separar l'oli del sòlid

w_2 és l'energia necessària per mullar la superfície del sòlid amb l'aigua

γ_{wo} és l'energia de la interfase aigua-oli.

Si es combinen les expressions 2.18 i 2.19, s'obté l'expressió que segueix:

$$w_1 - w_2 = \gamma_{wo} \cdot \cos \theta \quad (2.20)$$

Per tant, l'energia per despendre una gota d'oli de la superfície d'un sòlid ($w_1 - w_2$) depèn de la tensió superficial entre l'oli i l'aigua. S'observa una correlació directa entre el fenomen de detergència i la tensió superficial. Com a conseqüència d'aquest fet, un

augment de la concentració de tensioactiu a la interfase provocarà un augment de la detergència (Preston, 1948).

2.4.8 Efecte escumant i antiescumant

L'escuma es produeix quan l'aire o un altre gas s'introdueix sota la superfície d'un líquid i l'expandeix formant una fina capa de líquid que envolta el gas. Aquesta escuma, pot ser estable si la seva existència es mesura en hores o dies o inestable si el seu temps de vida és de l'ordre de menys d'un minut.

Els líquids purs no formen escuma. Tampoc s'obtenen moltes escumes en mescles de materials similars, com per exemple, solucions aquoses de substàncies hidròfiles. Aquest fet és degut a que les bombolles introduïdes sota la superfície d'un líquid absolutament pur, escapen del líquid abans que el líquid es pugui drenar. Per tant, perquè es puguin produir les escumes ha d'existir un solut capaç de ser adsorbit a la interfase entre el líquid i el gas. Aquest solut pot ser un tensioactiu (Beneventi, et *al.*, 2003).

Una propietat que presenten els tensioactius i que és condició necessària perquè l'efecte escumant produeixi escumes persistents, és l'elasticitat a la que es forma el film de líquid. Perquè una escuma sigui persistent, han d'existir mecanismes que retardin la pèrdua del gas de dins el líquid. Aquest fet es produeix quan la concentració del tensioactiu està per sobre la CMC.

En la propietat escumant dels tensioactius, igual com en les altres propietats superficials, existeix una correlació entre l'estructura del tensioactiu i l'escuma formada, tan pel que fa a la seva alçada com en l'estabilitat. Per calcular la capacitat escumant d'un tensioactiu, es realitzen assaigs sota les mateixes condicions de temperatura de la solució, duresa de l'aigua i contingut d'electrolits per diferents tipus de tensioactius.

En la taula següent (Taula II.8) es pot observar el valor de l'eficiència escumant dels tensioactius, obtinguda a partir del mètode Ross-Miles.

Taula II.8.- Concentracions de tensioactiu que produeixen l'alçada màxima d'escuma, junt amb les seves CMC a la mateixa temperatura (60 °C) (Myers, 1988).

Tensioactiu	T ^a (°C)	Concentració (M)	CMC	Alçada (mm)
p-C ₈ H ₁₇ C ₆ H ₄ SO ₃ -Na ⁺	60	13·10 ⁻³	16·10 ⁻³	165
p-C ₁₀ H ₂₁ C ₆ H ₄ SO ₃ -Na ⁺	60	4,5·10 ⁻³	3·10 ⁻³	185
p-C ₁₂ H ₂₅ C ₆ H ₄ SO ₃ -Na ⁺	60	4·10 ⁻³	1,2·10 ⁻³	200
C ₁₂ H ₂₅ SO ₃ -Na ⁺	60	11·10 ⁻³	13·10 ⁻³	210
C ₁₆ H ₃₃ SO ₃ -K ⁺	60	0,8·10 ⁻³	0,9·10 ⁻³	233
C ₁₆ H ₃₃ SO ₄ -Na ⁺	60	0,8·10 ⁻³	0,7·10 ⁻³	220

L'escuma, normalment augmenta amb l'increment de la concentració de tensioactiu per sobre la CMC, on l'alçada de l'escuma assoleix un valor màxim. Així, la CMC dels tensioactius és una bona mesura de l'eficàcia de la propietat escumant, ja que tensioactius amb baixes CMC són més eficients per escumar. Per tant, tots els factors que produeixen una baixada en la CMC, com l'increment de la llargada del grup hidrofílic o l'addició d'un electrolit, produeixen un augment en l'eficiència de la propietat escumant.

L'eficiència d'un tensioactiu per escumar, depèn de l'efectivitat d'aquest per reduir la tensió superficial de la solució i de la magnitud de les forces de cohesió intermolecular. Així, els tensioactius de cadena ramificada i grups hidrofílics localitzats al centre de la cadena són els que tenen millor efectivitat. A més, els tensioactius de cadena llarga són més eficients que els de cadena curta.

Pel que fa a l'addició de tensioactius en processos industrials en els que no es desitgi l'aparició d'escumes, com processos tèxtils o fabricació de paper, es pot incrementar la superfície de la molècula posant un segon grup hidrofílic a la molècula o també, utilitzant tensioactius amb cadenes hidrofòbiques molt ramificades. Si aquests procediments no són suficients, es poden addicionar antiescumants que actuen eliminant el tensioactiu de la superfície de la bombolla o reemplaçant el film superficial per un altre menys estable.

2.5 BIBLIOGRAFIA

Ackerman, C.; Putz, H.J.; Göttching, L. (1999) "Effect of Pulping Conditions on Deinking of Wood-Containing Recovered Paper Grades", Pulp and Paper Canada, 100, 4, 109-113.

Azevedo, M.A.D.; Drelich, J.; Miller, J.D. (1999) "The effect of pH on pulping and flotation of mixed office wastepaper", Journal of Pulp and Paper Science, 25, 9, 317-320.

Barnscheidt, W. (1980) "Ein neues Deinkingverfahren: Vertical", Das Papier, 34, 10A, 113-117.

Barnscheidt, W. (1985) "Die Weiterentwicklung des Vertical Verfahrens", Wochenblatt für Papier-fabrikation, 113, 13, 484-485.

Becher, P. (1967) "Non-Ionic Surfactants", M.J. Schick Ed., 15, Marcel Dekker, New York.

Bechstein, G; Unger, E. (1972) "Ein Beitrag zur Klärung der Wirkungsweise von Sammlern beim Deinkingflotationsprozess", Zellstoff und Papier, 10, 297-306.

Ben, Y.; Dorris, G.M.; Hill, G.; Allen, J. (2003) "Contaminant Removal from Deinking Process Water. Part 1. Mill Benchmarking", Pulp and Paper Canada, 104, 1, 42-48.

Beneventi, D.; Carré, B. (2003) "Physico-Chemical aspects of deinking", The 6th advanced training course on deinking Technology, Grenoble, 18-20 March.

Beneventi, D.; Carré, B.; Gandini, A. (2000) "Flotation selectivity: physico chemical aspect", C.R. No. 4223, CTP, Grenoble.

Bennington, C.P.J.; Sui, O.S.; Smith, J.D. (1998) "The effect og mechanical action on waste paper defibering and ink removal in repulping operations", Journal of Pulp and Paper Science, 24, 11, 341.

Bloom, F.; Heindel, T.J. (1997) “A theoretical model of flotation deinking efficiency”, *Journal of Colloid and Interfaces Science*, 190, 182-197.

Britz, H. (1997) “Flotation deinking – A key technology for brightness and cleanliness”, Voith Sulzer Customer Information Seminar “Stock preparation”, Paper 14, Ravensburg, 9-11 April.

Carrasco, F.; Castro, C.; Colom, J.F. (1992) “Destintado del papel: Aspectos tecnológicos y medioambientales fundamentales”, *Investigación y Técnica del Papel*, 111, 57-79.

Carré, B.; Galland, G.; Vernac, Y.; Suty, H. (1995) “The effect of hydrogen peroxide bleaching on ink detachment during pulping and kneading”, TAPPI Recycling Symposium, New Orleans, 20-23 February.

Corkill, J.M.; Goodman J.F.; Tate, J.R. (1964) “Colorimetric determination of the heats of micelle formation of some nonionic detergents”, *Trans. Faraday Soc.*, 60, 996-1002.

Corrin, M.L.; Harkins, W.D. (1947) *Journal American Chemical Society*, 69, en Rosen, M. J. (1989) “Surfactants and interfacial phenomena”, 2nd edition, John Wiley & Sons, Inc., New York

Davies, J.T.; Rideal, E.K. (1963) “Interfacial Phenomena”, 2nd Edition, Academic Press, London.

Demchenko, P.A.; Zakharova, N.N.; Demchenko, L.G. (1963) *Ukr. Khim, Zh.*, 28, en Rosen, M. J. (1989) “Surfactants and interfacial phenomena”, 2nd edition, John Wiley & Sons, Inc., New York

Dingman, D.J.; Perry, C.D. (1999) “Caustic-Free Repulping for Newsprint Production – Part I”, *Proceedings of the TAPPI Pulping Conference*, TAPPI Press, Atlanta, 18-21 April.

Evans, E.J.; Gunthrie, S. (1999) “US Patent 5,882,476”, US Patent Application Publication, March.

Evans, H.C. (1956) Journal of Chemical Society, en Rosen, M. J. (1989) "Surfactants and interfacial phenomena", 2nd edition, John Wiley & Sons, Inc., New York

Fabry, B. (1999) "Étude de la rheologie des suspensions fibreuses concentrees dans le but d'ameliorer le recyclage des papiers" Tesi Doctoral, Institut National Polytechnique de Grenoble.

Fabry, B.; Roux, J.C.; Carré, B. (2001) "Characterization of friction during pulping: an interesting tool to achieve good deinking", Journal of pulp and paper science, 27, 8.

Ferguson, L.D. (1991) "A review of flotation deinking technology", Progress in Paper Recycling, 17-23.

Ferguson, L.D. (1992) "Deinking Chemistry, Part 1", TAPPI Journal, 75-83.

Fischer, S. (1982) "Modellvorstellungen für die physikalisch-chemischen Vorgänge in der Flotationsstufe des Deinking Prozesses", Wochenblatt für Papier-fabrikation, 110, 14, 511-514.

Forester, W.K (1987) "Deiking of UV-cured inks", TAPPI Journal, 70, 5, 127-130.

Galland, G.; Bernard, E.; Sauret, G. (1977) "Aspect physico-chimique du désencrage", Revue ATIP, 31, 10, 374-378.

Götte, E.; Schwuger, M.J. (1969) Tenside, 3, en Rosen, M. J. (1989) "Surfactants and interfacial phenomena", 2nd edition, John Wiley & Sons, Inc., New York

Greenwood, G.D.; Parfitt; Pitchon, N.H; Warthon, D.G. (1968) "Adsorption from Aqueous Solution. Advances in Chemistry Series 79", American Chemical Society, 135-144.

Greiss, W. (1955) Fette, Seifen, Anstrichm., 57, en Rosen, M. J. (1989) "Surfactants and interfacial phenomena", 2nd edition, John Wiley & Sons, Inc., New York

Griffits, T. (1993) "Silicates – present and future role in paper bleaching and deinking", Proceedings of the Developments in wastepaper tchnology, Conference, PIRA.

Haynes, D. R. (1997) "Evaluation of deinking chemicals based on ink removal and water quality using lock cycle testing", Proceedings of TAPPI Recycling Symposium, Warsaw, 1-3 October.

Heindel, T. J. (1999) "Fundamentals of flotation deinking", TAPPI Journal, 82, 3, 115-124.

Holik, H. (1988) "Towards a better understanding of the defibering process", TAPPI Proceedings, 223.

Hornfeck, K. (1982) "Flotationshilfsmittel und deren Einfluss auf den Deinking Prozess", Wochenblatt für Papier-fabrikation, 110, 15, 542-544.

Hou, M.J.; Hui, S. H. (1993) "Interfacial phenomena in deinking. I: Stability of Ink Particle – Air bubble aggregates in flotation deinking", TAPPI Proceedings, Pulping Conference, 1125-1142.

Hsiao, L.; Dunning, H.N.; Lorenz, P.B. (1956) "Critical micelle concentration of polyoxyethylated non-ionic detergents", Journal of Physical Chemistry, 60, 657- 664.

Hua, X.; Laleg (2002) "US Patent US2002/005999 A1", US Patent Application Publication, May.

Ives, K.J. (1984) "The scientific basis of flotation", Martinus Nihoff Publishers, Leiden.

Johanson, B.; Wickman, M.; Ström, G. (1996) "The Mechanism of offset ink particles agglomeration in a calcium-fatty acid collector system", Journal of Pulp and Paper Science, 22, 10, 381-385.

Julien Saint Amand, F. (1997) "Hydrodynamics of flotation: Experimental studies and theoretical analysis", TAPPI Recycling Symposium, Chicago, 14-16 April.

Julien Saint Amand, F. (1999) "Hydrodynamics of deinking flotation", Int. J. Miner. Process, 56, 277-316.

Julien Saint Amand, F. (2003) "Ink removal by flotation and washing: hydrodynamic and technological aspects", 6th CTP/PTS Advanced Training Course on Deinking Technology , 7 (a), Grenoble, March 18-20.

Julien Saint Amand, F.; De Luca, P. (1996) "Hydrodynamics of flotation: Experimental studies and technological aspects", 7th PTS Deinking Symposium, Munich, 7-9 May.

Julien Saint Amand; F., Perrin, B. (1991) "The effect of particle size on ink and speck removal efficiency of the deinking steps", 1st Research Forum on Recycling, Toronto, 29-31 October.

Kemper, M. (1999) "Flotation deinking. State of the art, new applications and technologies", 6th International Conference on New Available Technologies proceedings, Stockholm, 1-4 June, 485-492.

Klevens, H.B. (1953) "Structure and aggregation in dilute solutions of surface-active agents", Journal of the American Oil Chemistry Society, 30, 74-80.

Kurz, E.; Frymark, J. (1992) "The voith mulkti injector deinking cell", Proc. Pan Pacific Pulp and paper Technology Conference, Tokyo, 8-10 Setember, 131-138.

Larsson, A.; Stenius, P.; Ström, G. (1982) "Zur Oberflächenchemie des Deinking Prozess", Wochenblatt für Papier-fabrikation, 110, 14, 502-506.

Laskowski, J.S. (1989) "Frothing in flotation", Gordon and Breach Science Publishers, New York.

Mac Cool, M.A.; Carrol, W.P. (1990) "Pressuritized deinking module", TAPPI, Pulping Conference, 145-152.

Mac Cool, M. A. (1992) "Deinking and separation technology" Pira conference, Recent developments in waste paper processings and use, Session 2, Paper 15.

Mac Kinney, R. (1998) "Flotation Deinking Overview" Paper Recycling Challenge, Volume III, Process Tecnology, Doshi & Associates Editors, Chapter 7, 99-104.

Magda, J.J.; Lee, J.Y. (1999) "A critical examination of the role of ink surface hydrophobicity in flotation deinking" TAPPI Journal, 82, 3, 139-145.

Merrett, K.J (1987) "Repulping at high consistencies", Appita, 40, 3, 185-188.

Mukerjee, P. (1967) Advanced of Collid Interface Science, 1, en Rosen, M. J. (1989) "Surfactants and interfacial phenomena", 2nd edition, John Wiley & Sons, Inc., New York

Muller, N.; Pellerin, J.; Chen, J. (1972) Journal of Physical Chemistry, 76, 3012, en Rosen, M. J. (1989) "Surfactants and interfacial phenomena", 2nd edition, John Wiley & Sons, Inc., New York

Murphy, A.; Taggart, G. (2002) "A comparison of predicted and experimental critical micelle concentration values of cationic and anionic ternary surfactant mixtures using mollecular-thermodynamic theory and pseudophase separation theory", Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 205, 237-248.

Myers, D. (1988) "Surfactant science and Technology" , VCH, 273-303.

Ortner, H. (1966) "Present technical state of de-inking flotation", Paper Technology, 7, 5, 431-439.

Ortner, H.; Schweiss, P. (1982) "New Flotation Deinking systems and Machines", Wochenblatt für Papier-fabrikation, 10, 343-347.

Ortner, H.; Wood, R.F.; Gartemann, H. (1975) "Deinking – Stand und Entwicklung", Wochenblatt für Papier-fabrikation, 103, 6, 597-601.

Packter, A.; Donbrow, M. (1963) Journal of pharmacy and pharmacology, 15, en Rosen, M. J. (1989) "Surfactants and interfacial phenomena", 2nd edition, John Wiley & Sons, Inc., New York

Pan, R.; Paulsen, F.G.; Johnson, D.A.; Bousfield, D.W.; Thompson, E.V. (1993) "A global model for predicting flotation efficiency: Model results and experimental studies", Porceedings of TAPPI Pulping Conference, 1155-1164.

Paraskevas, S. (1983) “High Consistency repulping: benefits & drawbacks”, TAPPI Pulping Conference, Houston, 24-26 October, 129-132.

Pèlach, M.A. (1997) “Procés de destintatge del paper per flotació. Avaluació de la eficàcia de la eliminació de la tinta”, Tesi Doctoral, Universitat de Girona.

Presta, S. (2001) “Avaluació de la destintabilitat de papers recuperats impresos per xerografia”, Treball de Recerca, Universitat de Girona.

Preston, W.C. (1948) Journal of Physical Colloid Chemistry, 52, en Rosen, M. J. (1989) “Surfactants and interfacial phenomena”, 2nd edition, John Wiley & Sons, Inc., New York

Putz, H.J.; Schaffrath, H.J.; Göttching, L. (1991) “Deinking of oil and water-born printing inks - a new flotation deinking model”, Proceedings of the 1st Research Forum on Recycling, 29-31 October, Toronto, 183-190.

Ray, A. ; Nemethy, J. (1971) Journal of American Chemistry Society, 93, en Rosen, M. J. (1989) “Surfactants and interfacial phenomena”, 2nd edition, John Wiley & Sons, Inc., New York

Read, B.R. (1991) “The Chemistry of Flotation Deinking”, Proceedings of the TAPPI Pulping Conference, Book 2, 851-856.

Rosen, M.J. (1975) Journal of American Oil Chemistry Society, 52, en Rosen, M. J. (1989) “Surfactants and interfacial phenomena”, 2nd edition, John Wiley & Sons, Inc., New York

Rosen, M.J. (1989) “Surfactants and interfacial phenomena”, 2nd Edition, John Wiley & Sons, Inc., New York.

Roux, J.C. (1999) “How to Characterize Operation of Desintegration?”, Visión Actual de las Tecnologías Relacionadas con el Destintado del Papel, Terrassa, 22-24 de Septiembre.

Savolainen, A.; Jussila, T.; Nikula, S. (1991) "Defibering and specific energy consumption in bale pulpers", TAPPI Journal, 74, 11, 147-153.

Scamerhorn, J.F.; Schechter, R.S.; Wade, W.H. (1982) "Micelle formation in mixtures of anionic and nonionic surfactants", J. Disper. Sci. Technol, 3, 261-278.

Serres, A.; Colin, E. (1996a) "The MAC flotation cell on a new deinking concept: Theory and practical results", 7th PTS Deinking Symposium, Munich, 7-9 May.

Serres, A.; Colin, E. (1996b) "The new MAC flotation deinking cell from LAMORT", Wochenblatt für Papier-fabrikation, 124, 16.

Shulze, H.J. (1991) "The fundamentals of flotation deinking in comparison to mineral flotation", Proceedings of the 1st Research Forum on Recycling, Toronto, 29-31 October, 161-167.

Somasudaran, P.; Fuerstenau, D.W. (1966) Journal of Physical Chemistry, 70, en Rosen, M. J. (1989) "Surfactants and interfacial phenomena", 2nd edition, John Wiley & Sons, Inc., New York

Sousa-Santos, A. (1997) "Le role des tensioactives dans la flottation des encres offset lors du desencrage des fibres cellulósiques", Tesi Doctoral, Institut National Polytechnique de Grenoble.

Sousa-Santos, A.; Carré, B. (1996) "Influence de certains caracteristiques de tensioactifs sur l'efficacité de flottation", Centre Technique du Papier, CR n°3379.

Stern, O. (1924) "Zur Theorie der elektrolytischen Doppelschicht", Z Electrochem, 30, 508.

Stuum, W.; Hüper, H.; Chaplin, R. L. (1967) Environmental Science and Technology, 1, 3, 221-227, en Rosen, M. J. (1989) "Surfactants and interfacial phenomena", 2nd edition, John Wiley & Sons, Inc., New York

Szatkowski, M.; Frayberger, W.L. (1995) “Model description mechanisms of the flotation process”, Trans. Instn. Min. Metall (Sect. C: Mineral process Extr. metall.), 94C, 129-135.

TAPPI U242 “Shieve content of mechanical pulps (Somerville fraction)”.

Vilaseca, F. (1999) “Tensioactius aniònics aplicats al destintage per flotació de barreges de paper premsa i revista”, Tesi Doctoral, Universitat de Girona.

Zettlemoyer, A.C. (1968) Journal Colloid Interface Science, 28, 343-369, en Rosen, M. J. (1989) “Surfactants and interfacial phenomena”, 2nd edition, John Wiley & Sons, Inc., New York

CAPÍTOL 3 MATERIALS I METODOLOGIES
EXPERIMENTALS

3.1 INTRODUCCIÓ

L'objectiu d'aquest capítol és descriure els aparells i la metodologia de treball emprada en l'estudi del destintatge de paper revista mitjançant tensioactius catiónics.

La part experimental d'aquest treball s'ha dut a terme al Laboratori de paper del grup d'Enginyeria Paperera i Materials Polímers (LEPAMAP) del Departament d'Enginyeria Química Agrària i Tecnologia Agroalimentària de la Universitat de Girona. Aquest laboratori disposa d'una planta semi-industrial de destintatge i l'equipament necessari per a l'avaluació dels assaigs realitzats.

En tot procés de destintatge, el primer que cal considerar és el tipus de matèria primera que es vol tractar.

3.2 MATÈRIA PRIMERA

3.2.1 Paper Revista

El paper revista està fabricat amb un suport de l'empresa finlandesa Metsä-Serla Kirkniemi Mills. El suport està format per un 40% de pasta química, un 26% de pasta mecànica i un 34% de càrregues minerals. Conté una capa de paper estucat (LWC) i està embolcallat amb una capa de polietilè de baixa densitat i reciclable. En la fabricació d'aquest paper, la pasta s'ha blanquejat en absència de components clorats.

El gramatge i proporció de cendres d'aquest paper són els que segueixen:

- Gramatge 61 g/m²
- Cendres 34%. Repartides en un 17,65% de CaCO₃ en massa i un 16,35% de Caolí a la capa d'estucat.

Les diferents normatives utilitzades per calcular aquests percentatges són per una banda, la norma Tappi T 41 om-93 pel càlcul del gramatge expressat en g/m² i la norma Tappi T413 om-93 pel càlcul de la proporció de cendres.

Altres característiques tècniques del paper revista es mostren a la Taula III.1.

Taula III.1.- Característiques tècniques del paper revista.

Especificacions tècniques	
Volum	0,93 cm ³ /g
Opacitat	93%
Brillantor	61%
Blancor	72%

La impressió del suport es va dur a terme a l'empresa PRINTER Indústria Gràfica de Sant Vicenç dels Horts (Barcelona).

3.2.2 Tinta

La impressió del paper revista emprat en l'estudi s'ha dut a terme mitjançant un sistema offset. El tipus de tinta utilitzada per la impressió i el seus principals pigments es mostren en la Taula III.2.

Taula III.2.- Pigments que componen la tinta emprada en la impressió del paper revista.

	Pigment			
	Negre	Blau	Vermell	Groc
Tipus	Negre de fum Triarilmetà	Ftalocianina	Monoazo	Diarildisazo
Codi	39H417	33H407	32H0417	31H0417

Per a la realització de la desintegració i flotació d'aquest paper revista ha estat necessari la utilització de diferents productes químics.

3.3 PRODUCTES QUÍMICS

Els reactius químics emprats en el destintatge del paper revista estudiat han estat els següents.

3.3.1 Hidròxid sòdic (NaOH)

S'ha utilitzat NaOH en lleties, amb una riquesa del 97%, de qualitat PRS de la casa comercial PANREAC (Barcelona).

3.3.2 Peròxid d'hidrògen (H₂O₂)

El H₂O₂ utilitzat és de la casa comercial PANREAC (Barcelona), qualitat PRS i posseeix una riquesa del 33% (p/V) i una densitat de 1,11 gr/ml.

3.3.3 Tensioactius

Els tensioactius catiònics utilitzats, han estat productes comercials cedits per l'empresa CROMOGENIA UNITS (Barcelona) sota el nom de:

- ROQUAT 227/40 : és un clorur de trietil benzil amoni amb un 40% de matèria activa. A l'estudi és l'anomenat com a tensioactiu de cadena curta (CC). La seva estructura es mostra a la Figura 3.1.

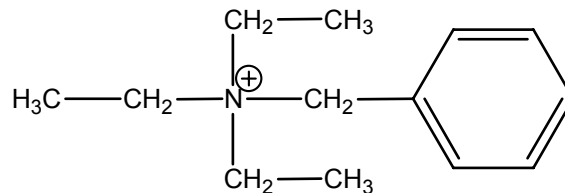


Figura 3.1.- Estructura del clorur de trietil benzil amoni (CTBA)

- ROQUAT M100 : en l'estudi és el tensioactiu de cadena llarga (CLL) i és un clorur de miristil dimetil benzil amoni, amb un 98% de matèria activa. La cadena grassa (miristil) és majoritàriament de 14 àtoms de carboni. La seva estructura es mostra a la Figura 3.2

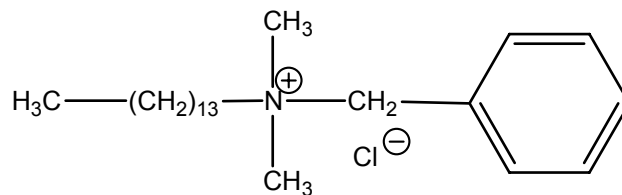


Figura 3.2.- Estructura del clorur de miristil dimetil benzil amoni (CMDBA).

L'estudi del procés de destintatge requereix la utilització d'una sèrie d'aparells per a la posada en suspensió de les fibres cel·lulòsiques i per a la eliminació de la tinta.

3.4 APARELLS UTILITZATS PER A LA REALITZACIÓ EXPERIMENTAL

3.4.1 Cel·la Pulcel

La cel·la que s'utilitza en el laboratori LEPAMAP per realitzar la desintegració és una cel·la Pulcel, adquirida a través de la casa comercial Metrotec (San Sebastián), basada en l'estructura d'una cel·la Voith i dissenyada per Varein (Tolosa). Aquesta cel·la, construïda en acer inoxidable, està pensada per a ser operativa a les dues etapes del destintatge com són la desintegració i la flotació i consta dels següents elements:

- Dipòsit amb un volum útil de 20 a 50 L, proveït de quatre deflectors laterals i de sortida de descàrrega per la part inferior.
- Turbina helicoïdal per treballar a altra consistència, equilibrada a 1500 rpm i amb rotació en sentit horari.
- Turbina clàssica de baixa consistència, equilibrada a 1500 rpm.
- Difusor d'aire.
- Col·lector d'escumes amb orifici d'evacuació.
- Sistema de comandament elèctric de 50/60 Hz, amb motor de 3,7/4,4 kW de potència a 1500/1800 rpm, corrent alterna trifàsica de 220/440 v.
- Variador de freqüència Tosvert VF-SXN trifàsic de 1,5 a 7,5 kW de potència de la casa Toshiba.
- Regulador de velocitat mitjançant un potenciòmetre exterior, que permet una variació de 0 a 1500 rpm.
- Altres accessoris com són un temporitzador, termòmetre, pHmetre, rotàmetre, amperímetre i tapa amb tancament hermètic.

A la Figura 3.3 es mostra una fotografia de la cel·la Pulcel del laboratori de paper del grup LEPAMAP.

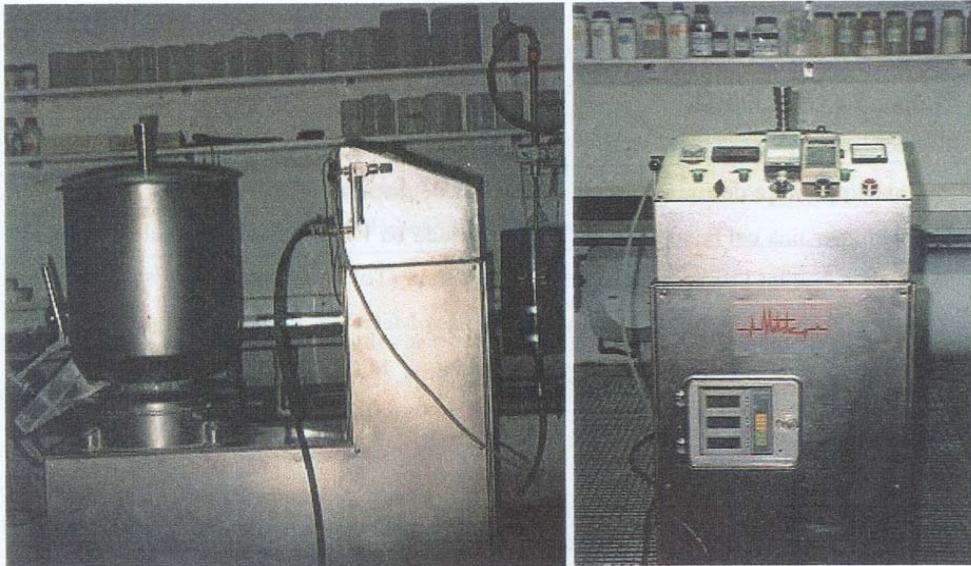


Figura 3.3.- Cel·la Pulcel.

3.4.2 Aparell Somerville

El temps de desintegració s'ha decidit fixant com a condició, l'obtenció de la total individualització de les fibres. Aquesta condició es mesura mitjançant l'índex de Somerville.

L'aparell de mesura de l'índex de Somerville, fabricat per AB Lorentzen&Wettre (Suècia) presenta com a part principal un tamís metàl·lic amb 765 ranures distribuïdes en 6 fileres (126 ranures per fila), cadascuna d'elles amb una longitud de 45 mm, una amplada de 0,15 mm i una separació entre elles de 2 mm. El gruix del tamís es de 0,16 mm. L'aparell mesura 450×525×530 mm i té una alçada de 600 mm.

Una excèntrica amb 0,25 CV de potència a 1450 rpm i connexió de 50/60 Hz de corrent alterna trifàsica dóna un moviment de vaivé (equivalent a 700 rpm) en sentit vertical de 3 mm, que orienta les fibres d'acord amb l'obertura de les seves ranures.

La Figura 3.4 mostra una fotografia de l'aparell Somerville.



Figura 3.4.- Aparell Somerville

El procediment d'assaig segueix el mètode de treball Tappi UM242.

3.4.3 Aparell de hiper-reatat

A partir del procés de hiper-reatat es pot conèixer la quantitat màxima de tinta eliminable d'una suspensió de desintegració de manera que realitzant l'etapa de hiper-reatat es pot avaluar l'eficàcia del procés de flotació.

Per tal de dur a terme el procés de hiper-reatat de manera automatitzada, el laboratori de paper del grup LEPAMAP disposa d'un sistema que manté permanentment una entrada d'aigua i una agitació sobre la mostra de fibres situades en un tamís. Així, en tot moment es produeix un moviment constant d'entrada d'aigua fresca i evacuació de l'aigua utilitzada. L'aigua que arriba de la xarxa pública, surt de l'interior del mateix eix de l'agitador, que la distribueix per la superfície del tamís mitjançant la pala perforada de l'agitador. La pressió d'entrada d'aigua es regula mitjançant un manòmetre. Una vàlvula situada a la sortida de les aigües de rebuig permet mantenir i regular el nivell d'aigua a l'interior del tamís per tal que les fibres estiguin sempre cobertes d'aigua i s'asseguri la màxima eficàcia del reatat evitant possibles obturacions de la malla. El dispositiu de hiper-reatat es presenta en la Figura 3.5

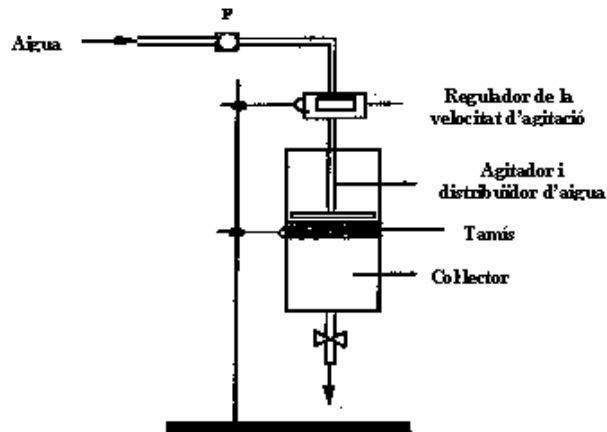


Figura 3.5.- Esquema del dispositiu de hiper-reatat.

3.5 APARELLS UTILITZATS EN L'AVALUACIÓ ANALÍTICA

La suspensió paperera obtinguda durant el procés de destintatge de paper revista s'ha de sotmetre a anàlisis concretes que requereixen la utilització d'una sèrie d'aparells que es descriuen a continuació.

3.5.1 Formador de Formetes

Primerament cal convertir la suspensió paperera en una mostra d'assaig manejable i analitzable. Aquestes mostres són els fulls de paper o formetes.

Per a la realització de les formetes es fa servir el formador de fulls. El formador que disposa el laboratori de paper del grup LEPAMAP és el model FO.02 de la casa comercial Metrotec (San Sebastián) que es mostra a la Figura 3.6.



Figura 3.6.- Formador de fulls.

Les formetes s'obtenen seguint un procediment operatori estandaritzat per a l'elaboració de les formetes (normes UNE 57-042-74 i Tappi T272-om92).

3.5.2 Espectofotòmetre

L'espectofotòmetre Technibrite™ Micro TB-1C de la casa comercial Technidyne Corporation de New Albany (Indiana, USA), permet avaluar els dos paràmetres bàsics en l'anàlisi de les formetes de desintegració, hiper-rentat i flotació realitzades, com són la blancor i la concentració efectiva de tinta residual (ERIC).

□ Mesura de la blancor

La blancor és la propietat òptica més utilitzada industrialment per valorar la qualitat de les pastes destintades. Es defineix com la reflectància de la llum difusa intrínseca mesurada a la longitud d'ona de 457 nm (llum blava) i amb una distribució espectral definida per la norma TAPPI T-452 i ISO 2469. El valor de blancor assignat a una formeta serà el promig de 6 mesures, 3 per cada cara.

Degut al procés d'elaboració de les formetes, les dues cares presenten valors de blancor diferents. En la formació del full, la cara superior de la formeta és on s'hi acumulen més contaminants (partícules de tinta). De manera que aquesta cara presentarà valors de blancor inferiors. Degut a aquesta diferència, la desviació estàndard de la blancor de les formetes de desintegració serà superior.

□ Mesura de la concentració efectiva de tinta residual (ERIC).

El sistema òptic de l'espectofotòmetre Technibrite Micro TB-1C està basat en una gran esfera integradora, de 150 mm de diàmetre, coberta per una capa de pintura de sulfat de bari d'alta reflectància. L'aparell, mesura la reflectància a través d'un filtre de banda ampla que permet l'arribada de molta llum per tal de millorar el quocient senyal/soroll. L'espectofotòmetre funciona amb una font d'il·luminació (de tungstè) que conté molt poca energia de longitud d'ona curta (ultraviolada i blava) però una gran quantitat d'energia de longitud d'ona llarga (vermell i infraroig). Per aquest motiu, per a cada feix de llum hi ha dos filtres d'absorció de calor infraroja. Amb l'opció ERIC 950, aquests dos filtres d'absorció de la llum infraroja es poden desplaçar temporalment, mesurar les reflectàncies a la regió de l'infraroig proper (NIR) i obtenir així el valor de concentració efectiva de tinta residual (ERIC).

La Figura 3.7 mostra una fotografia de l'espectrofotòmetre Technibrite™ Micro TB-1C disponible al laboratori de paper del grup LEPAMAP.



Figura 3.7.- Espectrofotòmetre Technibrite™ Micro TB-1C amb l'opció ERIC 950.

3.5.3 Analitzador d'imatges

La captació d'una imatge de tinta i el seu posterior processament per ordinador permet obtenir diferents propietats d'aquesta tinta com poden ser: el diàmetre equivalent, l'àrea, el nombre de píxels que ocupa o bé l'àrea total analitzada. Així, visualitzant i analitzant directament la tinta present a les formetes s'obté una informació molt útil, com és la mida de les partícules de tinta i la distribució de les mides trobades, de cara a complementar els conceptes de quantitat i fragmentació de tinta que deriven de les mesures de blancor i sobretot de ERIC.

L'estructura bàsica d'un analitzador d'imatges contempla:

- **El sistema d'adquisició:** amb una font d'il·luminació que atravessi la mostra, un grup òptic amb una magnificació apropiada per a la correcta amplificació i definició de l'objecte i una càmera de vídeo que reculli i enviï la imatge cap a la pantalla de treball.
- **L'analitzador d'imatges:** basat amb un ordinador amb el software pertinent per a la digitalització i binarització de la imatge.

El sistema utilitzat per a l'anàlisi d'imatges que concerneix aquest estudi conté els següents elements:

- Microscopi òptic BH2-MA-2 – OLYMPUS.
- Càmera de vídeo DCX-107P – SONY.
- PC AST 66/D.
- Software d'adquisició i tractament: SIGMASCAN Pro5 - SPSS, operatiu en un entorn Windows .
- Software estadístic: Minitab 12.1 - MINITAP INC., operatiu en un entorn Windows.

El mètode d'anàlisi d'imatge es detalla àmpliament en el capítol següent.

3.6 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

En aquest apartat es descriu la realització d'un experiment tipus de desintegració, flotació, hiper-reatat i mesura de l'índex de Somerville.

3.6.1 Desintegració

La desintegració es duu a terme en la cel·la Pulcel utilitzant el rotor hel·licoïdal. La desintegració es duu a terme amb aigua de xarxa pública amb una duresa de 19^oHF. El volum de treball és de 20L.

El procediment comença pesant el paper revista necessari per obtenir 20L de suspensió a la consistència de treball especificada. Aquests 20L de volum inclouen l'aigua i la matèria seca (se suposa una densitat d'1 kg/m³). Per tant, cal tenir en compte la humitat del paperot d'entrada. El paper es talla en porcions de 10×10 cm aproximadament.

S'introdueix a la cel·la el volum d'aigua pertinent a la consistència de treball concreta. Es pesen els reactius químics que s'han d'addicionar i s'afegeixen per aquest ordre: hidròxid de sodi, peròxid d'hidrogen i tensioactiu. S'homogeneïtza la suspensió amb una lleugera agitació i s'hi introdueix el paper. Es pren una petita mostra d'aigua i es mesura el pH inicial. Llavors, se selecciona la velocitat d'agitació i es manté durant el temps establert. Acabada la desintegració es torna a llegir el pH.

A continuació, es dilueix la suspensió al 5% per addició d'aigua freda i es procedeix a buidar la cel·la. Finalment, es prenen les mostres per a realitzar les formetes de l'etapa de desintegració. Es realitzen dues formetes per desintegració.

Les formetes han de tenir un pes aproximat de 3g. Per tant, per a una suspensió de pasta al 5% es requereix un volum de 60mL per a l'elaboració de cada formeta de desintegració.

3.6.2 Flotació

La flotació es realitza en la mateixa cel·la, prèviament condicionada per a que sigui operativa. La flotació es realitza ocupant tot el volum de la cel·la (50L) ja que l'eliminació de contaminants es duu a terme per la seva part superior a través del trencament de les escumes i la seva posterior decantació.

Primerament, es canvia el rotor hel·licoïdal pel rotor pla i s'hi acobla el difusor ajustat al recollidor d'escumes. El difusor es connecta al subministrament d'aire. S'addiciona la quantitat de pasta procedent de la desintegració necessària per a obtenir 50L d'una suspensió de pasta a l'1% (10L de pasta de desintegració al 5%) i finalment, s'afegeix aigua de la xarxa pública fins als 50L de volum total.

A continuació, es connecta l'entrada d'aire a 1 atmosfera i s'ajusta el seu cabal fins a 750 L/h amb l'ajut del rotàmetre que porta la cel·la incorporat. A partir d'aquí, s'inicia l'etapa de flotació accionant l'agitador fins a 28,5 revolucions per segon. Es manté el sistema durant 12 minuts i es van recollint les escumes a la sortida del col·lector d'escumes. Passats els 12 minuts, es para tant l'agitació com l'entrada d'aire. En aquest moment, es prenen ràpidament les mostres per a elaborar les formetes de flotació. Calen 300mL de suspensió de flotació a l'1% per a l'obtenció de cada una de les dues formetes de flotació.

3.6.3 Hiper-rentat

Com a etapa paral·lela a la flotació, l'hiper-rentat s'aplica a la pasta de la suspensió obtinguda en la desintegració després d'haver-la diluït fins el 5%.

El procés consisteix en prendre 150mL de la suspensió diluïda, equivalents a 7,5g de pasta seca i mantenir-la durant 10 minuts agitant-se en un tamís amb un pas de llum de 80 μ m (200 mesh) mentre es produeix una injecció constant d'aigua de 1 Kp/cm² sobre aquest tamís. Es regula la vàlvula de sortida per a que les fibres quedin cobertes d'aigua i l'agitació sigui eficient. Acabat el procés, els 7,5g de suspensió inicial, queden reduïts a uns 3-4g que es faran servir directament per l'elaboració de la formeta de hiper-rentat. Sempre s'obté una única formeta per hiper-rentat.

3.6.4 Índex de Somerville.

A més de dur a terme un assaig de destintatge complet, en aquest estudi també es proposa la avaluació del temps de desintegració per tal d'aconseguir la total individualització de les fibres de la pasta desintegrada. La obtenció de la mesura del grau de individualització de les fibres o índex de Somerville es realitza mitjançant l'aparell Somerville. Per tant, aquesta etapa, igual que les anteriors, deriva directament de la desintegració.

La mesura de l'índex de Somerville consisteix en prendre 1L de la suspensió de desintegració al 5% i diluir-la fins a un volum total de 10L per tal de tenir una suspensió al 0,5%. A continuació, se situa el tamís metàl·lic en l'aparell Somerville i s'omple d'aigua fins a vessar (aproximadament uns 100mm per sobre la placa tamisadora). Es dosifiquen 5L de pasta corresponents a 25g de fibra seca i amb l'agitació funcionant, s'aboquen a la caixa de l'aparell. La pressió d'entrada d'aigua s'ha de mantenir constant a 1,22 kp/cm², equivalent a una sortida d'aigua de 8,6 L/min. El tamisatge s'acaba al cap de 20 minuts. Passat aquest temps, es para l'agitació i l'entrada d'aigua. Quan s'acaba el buidat de l'aigua, es recullen els grumolls retinguts sobre el tamís i s'assequen per tal de pesar-los i poder-los referir a la quantitat de matèria seca inicial (en percentatge).

CAPÍTOL 4 ESTUDI FONAMENTAL DE LA
CONCENTRACIÓ EFECTIVA DE TINTA RESIDUAL
(ERIC)

4.1 INTRODUCCIÓ

Els dos paràmetres emprats per avaluar un procés de destintatge són la blancor i la concentració efectiva de tinta residual (ERIC).

La blancor és el paràmetre més emprat industrialment, tot i que el seu valor es veu afectat no només per la quantitat de tinta sinó també per la presència d'altres colorants, de lignina, de càrregues i de fins. D'aquí que avaluar l'eliminació de tinta només amb mesures de blancor no sigui suficient.

Tal i com s'ha comentat en el capítol de materials i mètodes (capítol 3), existeix un paràmetre que només mesura la resposta de la tinta present a les formetes de paper. Aquest paràmetre rep el nom de concentració efectiva de tinta residual (ERIC). Tot i així el ERIC es veu afectat per la quantitat i la fragmentació de la tinta, però no està clar de quina manera i en quin grau. En general, la bibliografia (Vernac, 1999) atribueix valors de ERIC elevats a una major fragmentació de tinta, si s'estudia la desintegració, o a una major quantitat de tinta, si s'estudia la flotació o l'hiper-rentat.

Per tal d'intentar aclarir aquests conceptes, en aquest capítol s'estudiaràn les variblables que afecten al paràmetre ERIC a partir de condicions que simulin diferents concentracions i graus de fragmentació de tinta o diferents variables del procés.

La blancor es defineix com la mesura de la reflectància difosa d'un full de paper a una longitud d'ona de 457nm. El coeficient d'absorció del paper reciclat es pot expressar mitjançant la regla additiva de Kubelka-Munk segons l'expressió:

$$k_{reciclat} = ak_{lignina} + bk_{colorants} + ck_{tinta} \quad (4.1)$$

A on,

$K_{reciclat}$ és el coeficient d'absorció del paper reciclat

$K_{lignina}$ és el coeficient d'absorció de la lignina present al paper

$K_{colorants}$ és el coeficient d'absorció dels colorants del paper

K_{tinta} és el coeficient d'absorció de la tinta

a, b i c són coeficients que ponderen la influència d'aquests components i que depenen de la concentració d'aquests compostos

A la longitud d'ona on es mesura la blancor, el coeficient d'absorció de la tinta és de l'ordre de 15000 m²/Kg, el del colorant Vermell congo és de 800 m²/Kg i el d'un paper de diari no imprès és de 8 m²/Kg (Jordan, 1994). Per tant a 457nm, la tinta tindrà un pes elevat en el valor final de blancor, però els colorants també. Les concentracions de colorants i lignina poden ser disminuïdes mitjançant processos de blanquejat, però no mitjançant un procés de destintatge per flotació.

Per avaluar un procés de destintatge de paper cal trobar doncs, un paràmetre que es vegi afectat només per la concentració de tinta present en el paper.

Jordan i Popson (1994) van estudiar la variació del coeficient d'absorció, en funció de la longitud d'ona, d'un paper de diari verge i d'un paper de diari reciclat. La Figura 4.1 mostra els resultats obtinguts.

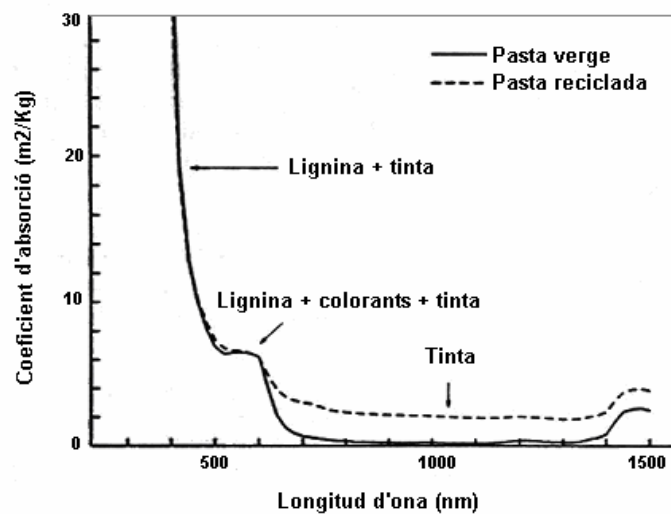


Figura 4.1.- Representació del coeficient d'absorció total per paper verge i paper reciclat i les influències que pateix per les combinacions de tinta, colorants i nivell de blanqueig. (Jordan, 1994)

A la Figura 4.1 es pot observar que a 457 nm l'absorció del paper verge i del paper reciclat és la mateixa, per tant a aquesta longitud d'ona és difícil discernir l'absorció deguda a la tinta, però a partir de 600 nm l'absorció del paper reciclat és superior a la

del paper verge, per tant a partir d'aquesta λ , l'absorció del paper reciclat és deguda majoritàriament a la tinta.

Aquests resultats permeten realitzar una simplificació de la regla additiva de Kubelka-Munk (equació 4.1), ja que a 950nm l'absorció dels colorants és pràcticament nul·la ($k_{\text{colorants}} \approx 0$), el coeficient d'absorció de la lignina es pot substituir pel coeficient d'absorció del paper ja que el contingut en lignina de la suspensió dependrà del tipus de paper, finalment els coeficients que ponderen la influència de cadascun dels components poden ser substituïts per la concentració de cadascun d'ells així l'equació resultant és:

$$k_{\text{reciclat}} = (1 - c_{\text{tinta}})k_{\text{paper}} + c_{\text{tinta}}k_{\text{tinta}} \quad (4.2)$$

En un paper reciclat la concentració de tinta és molt més petita que la concentració de fibres. Per tant el terme $(1 - c_{\text{tinta}}) \cong 1$, però l'absorció de la tinta és important degut a l'elevat valor del seu coeficient d'absorció.

A partir d'aquests resultats, manipulant les equacions de Kubelka-Munk, Jordan i Popson (1994) van arribar a una expressió basada en la reflectància del paper que varia linealment amb la concentració de tinta i que és més fàcil d'interpretar que els valors de blancor.

$$k = s \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \quad (4.3)$$

A on,

k és el coeficient d'absorció

s és el coeficient de dispersió

R_∞ és la reflectància d'una mostra de paper opac

R_∞ pot ser mesurat a qualsevol longitud d'ona, però al voltant de 950 nm, la reflectància mesurada serà deguda principalment a la tinta present a la mostra de paper. Per tant, mesurant la reflectància a 950 nm, es pot obtenir un paràmetre que

permet la quantificació de la concentració efectiva de tinta residual. Aquest paràmetre s'anomena **ERIC** (Effective Residual Ink Concentration).

S'anomena concentració efectiva perquè no és una mesura real de la quantitat o concentració de tinta present en el paper, sinó que mesura l'efecte d'enfosquiment del paper provocat per la tinta i per tant depèn del tipus de tinta, de la mida de les partícules de tinta, del grau de dispersió o aglomeració d'aquesta tinta en el full de paper i de la concentració de tinta present en el paper.

Donat que hi ha un elevat nombre de paràmetres que afecten les variacions en els valors de ERIC, es planteja un estudi de la influència que tenen sobre el nivell de concentració efectiva de tinta residual (ERIC) els factors granulometria de la tinta, massa de tinta i tipus de pasta suport. També s'estudiarà la influència de la anisotropia observada entre les dues cares d'una formeta quan aquesta s'elabora amb un formador de fulls de laboratori i el nombre de punts de cada cara més adequat per reduir les diferències observades en les mesures de ERIC.

Per tal de poder controlar la granulometria de la tinta es prepararan fraccions de tinta al laboratori que seran caracteritzades. Tot seguit es descriurà la metodologia emprada així com el tipus de tinta i de suport utilitzats per a la realització d'aquest estudi fonamental.

4.2 MATERIALS I MÈTODES ESPECÍFICS.

La tinta emprada en aquest estudi fonamental és una tinta convencional base oli, constituïda per una barreja d'olis minerals i vegetals. Aquesta tinta és comercialitzada per Tipolit, SA sota el nom de "Negro Intenso Azulado M-4404".

4.2.1 Mètode de preparació i classificació de la tinta

Per tal d'obtenir diferents fraccions de tinta de mida diferent i perfectament caracteritzada s'optimitza un mètode que simula un procés d'impressió offset, però que permet recuperar la tinta sense la presència de fibres cel·lulòsiques.

La simulació del procés d'impressió consisteix en diverses etapes successives d'assecatge i trituració. S'inicia amb l'assecat de la tinta sobre un suport metàl·lic a una temperatura de 100°C amb la finalitat d'eliminar els vehicles o barnissos orgànics que conté. Passat el temps necessari, es realitza una lleu trituració amb una trituradora convencional per portar a la superfície les zones de tinta on encara resta dissolvent. Seguidament es torna a introduir a l'estufa i es repeteix el procediment quatre vegades més fins a observar que s'han eliminat tots els dissolvents orgànics i que la tinta té unes dimensions prou reduïdes per poder ser tractada amb un micromolí planetari.

Un cop s'ha aconseguit assecar la tinta es procedirà a triturar-la per tal d'obtenir fraccions de mida diferent. Per al procés de trituració s'utilitza un micromolí planetari tipus Pulveusette model P7 de la casa Fritsh situat al Laboratori de Materials de l'Escola Politècnica Superior de Girona. La molturació de la tinta es duu a terme triturant la tinta durant 5 minuts a 500 rpm, de forma continuada sense canviar el sentit de rotació ni realitzar repeticions. Les boles escollides per fraccionar la tinta són metàl·liques i la grandària obtinguda és l'adequada per poder ser tamisada. El micromolí és un aparell molt sensible i per aquesta raó és convenient que el procés d'assecat anterior hagi estat correcte.

Una vegada triturada la tinta, es procedeix a la separació de diverses fraccions en funció de la seva granulometria. S'ha utilitzat un tamisador Microcomputer screener FT-91 de la casa comercial Filtra. Els tamisos utilitzats són els de 400, 200, 120 i 60 µm de pas de llum. El procediment seguit per tamisar la tinta prèviament triturada al triturador de boles és el que es detalla a continuació:

- Es preparen mostres de 2 grams de tinta, aproximadament.
- Es col·loquen els tamisos corresponents en la torre de tamisat.
- S'aboca la tinta sobre el tamís superior.
- S'escampa la tinta per tota la superfície amb un pinzell.
- Es realitza el primer tamisat amb les següents condicions: Temps=10 minuts. Freqüència=5 segons. Força=5 (nivell mitjà).
- Es netegen els porus dels tamisos mitjançant un pinzell, per preparar el segon tamisat de la mateixa mostra.
- Es realitza el segon tamisat amb les següents condicions: Temps=5 minuts, Freqüència=5 segons, Força=5 (nivell mitjà).

- Finalment es realitza una neteja definitiva dels tamisos i recollida de la tinta classificada.

De la classificació de la tinta s'obtenen quatre fraccions de tinta que posteriorment es caracteritzaran mitjançant l'anàlisi d'imatge. La classificació final del tipus de tinta és la següent:

- Tipus 1: Tinta que ha passat tots els tamisos (ha passat el tamís de 60 μm).
- Tipus 2: Tinta que ha passat el tamís de 120 μm , però no el de 60 μm .
- Tipus 3: Tinta que ha passat el tamís de 200 μm , però no el de 120 μm .
- Tipus 4: Tinta que ha passat el tamís de 400 μm , però no el de 200 μm .
- Rebuig: Material que no ha passat el tamís de 400 μm . Bàsicament restes de plàstic o tinta poc triturada.

Una vegada classificada la tinta es procedirà a la seva caracterització mitjançant anàlisi d'imatge.

4.2.2 Mètode de caracterització de la tinta

La metodologia que es presenta a continuació permetrà, mitjançant l'anàlisi d'imatge, caracteritzar les diferents granulometries de tinta aconseguides.

Un equipament d'anàlisi d'imatge es basa en la captació d'imatges de vídeo, la seva digitalització i el tractament adequat mitjançant el suport informàtic corresponent.

L'estructura bàsica d'un analitzador d'imatges contempla:

- **Sistema d'adquisició.** Es basa en una font d'il·luminació que travessa la mostra, un grup òptic amb una magnificació apropiada per a la correcta amplificació i definició de l'objecte tractat i una càmera de vídeo que recull i envia la imatge seleccionada cap a la unitat de tractament o analitzador.
- **Analitzador d'imatges.** Comprèn el software utilitzat per la digitalització de la imatge i el seu tractament a nivell de mostreig i adquisició de dades.
- **Software Estadístic** per a l'avaluació i interpretació de les dades obtingudes.

En la Figura 4.2 es mostra un esquema del mètode i dels components del sistema de l'anàlisi d'imatge.

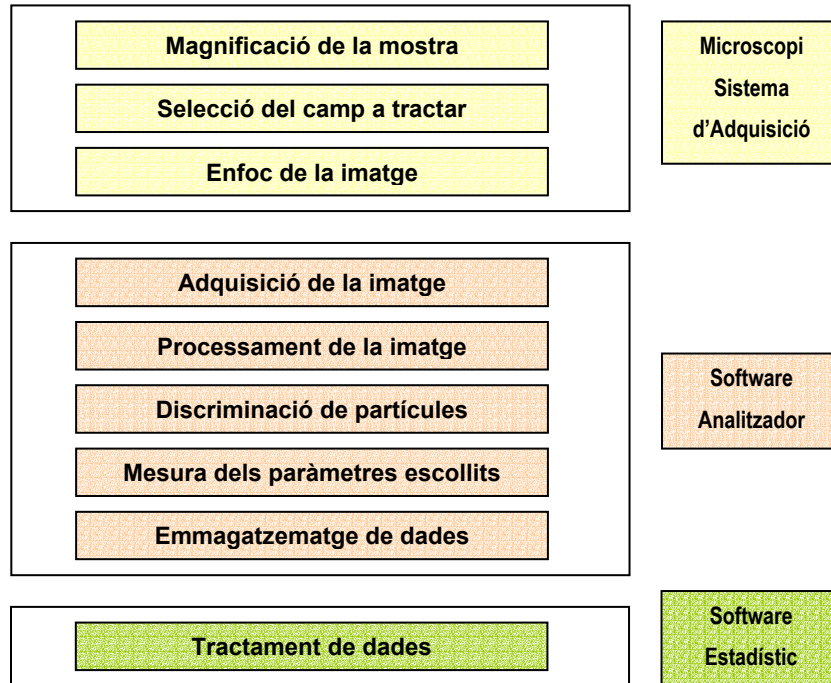


Figura 4.2.- Procediment i components de l'anàlisi d'imatge.

El sistema utilitzat per a l'anàlisi d'imatges que concerneix aquesta tesi conté els següents elements:

- ❑ Microscopi òptic BH2-MA-2 – OLYMPUS.
- ❑ Càmera de vídeo DCX-107P – SONY.
- ❑ PC AST 66/D.
- ❑ Software d'adquisició i tractament de les dades: SIGMASCAN Pro5 - SPSS, operatiu en un entorn Windows .
- ❑ Software estadístic: Minitab 12.1 - MINITAP INC., operatiu en un entorn Windows.

Per a cadascuna de les quatre fraccions de tinta aconseguides, es realitzen dos filtrats de 0,01g de tinta amb filtres Whatmann GF/C per poder-los estudiar mitjançant l'anàlisi d'imatge. Aquests filtres s'analitzaran mitjançant el microscopi òptic emprant els augments adequats per cada granulometria de tinta obtinguda. De cadascun d'aquests filtres es visualitzen i s'obtenen vint imatges, obtenint així un conjunt de partícules per cadascuna de les fraccions de tinta. El nombre de imatges analitzades en cada filtre és

el mateix, però degut a la pròpia naturalesa de les partícules de tinta, el nombre de partícules de tinta que conté cada imatge és diferent.

El funcionament de la càmera de vídeo acoblada al microscopi i connectada a l'ordinador d'adquisició de dades es basa en la transformació dels raigs de llum absorbits pel microscopi en senyals elèctriques de més o menys voltatge segons la intensitat de la llum. La digitalització assigna a aquests voltatges uns valors específics que van de 0 a 255, essent el 0 el valor més baix i més fosc i el 255 el més alt i més clar. Aquests 256 valors equivalen a un nivell de gris que s'assigna a cadascun dels píxels del monitor.

El píxel és la mínima unitat capaç de digitalitzar el nostre sistema. La càmera utilitzada en aquest cas (CCD), treballa a un format molt comú de 512 x 512 píxels.

Un cop adquirida i processada la imatge, cal dur a terme la discriminació entre les partícules de tinta i el fons. Aquesta discriminació es duu a terme mitjançant el "Threshold". Aquesta operació permet delimitar quins nivells de grisos, dels 256 possibles, formen part de partícules de tinta i quins formen part del fons. El nivell de "threshold" escollit és un paràmetre molt important en l'anàlisi d'imatge i d'ell dependran els resultats finals obtinguts. La Figura 4.3 mostra un esquema de diverses partícules d'intensitat de gris diferent i el valor que els hi correspon en l'escala de grisos.

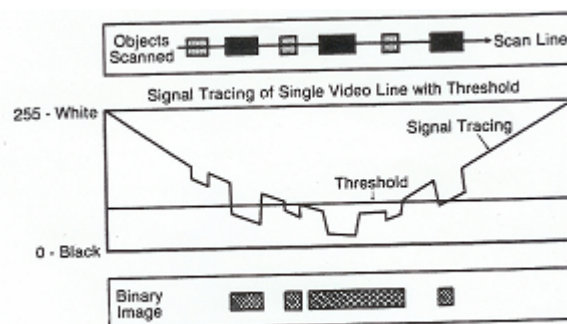


Figura 4.3.- Efecte de l'aplicació d'un nivell determinat de "Threshold" a una imatge.

Si el llindar (threshold) escollit és excessivament baix, es pot estar obviat moltes partícules que no són prou fosques perquè poden estar parcialment amagades i deixar de contar-ne moltes, però si el llindar escollit és massa alt es pot crear un soroll de

fons molt gran i exagrar la mida de les partícules i fins i tot acceptar-ne algunes que no ho són.

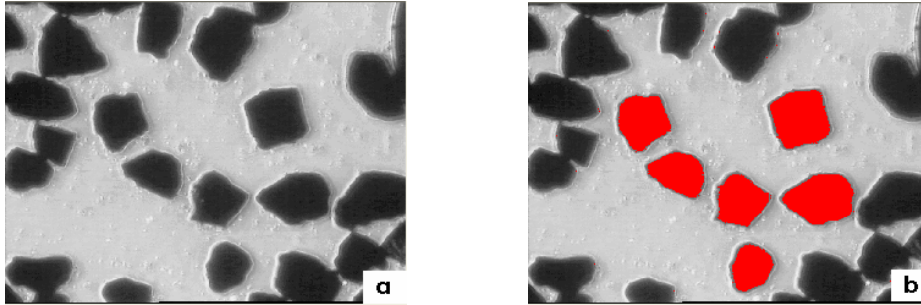


Figura 4.4.- a) Imatge obtinguda al microscopi òptic de partícules de tinta tipus 1, b) Partícules de tinta seleccionades una vegada aplicat el threshold i els filtres escollits mitjançant el programa Sigmascan Pro5.

El software Sigmascan Pro5 proporciona un sistema de tractament de imatge que permet realitzar la selecció de les partícules de tinta mitjançant el threshold i disposa de filtres que permeten eliminar les partícules que estan situades al límit de la imatge i per tant no apareixen complertes (Figura 4.4). Finalment, el programa mesura el diàmetre equivalent de les partícules escollides (ressaltades en vermell a la Figura 4.4 b).

A continuació i mitjançant el programa estadístic Minitab 12.1, es procedeix a realitzar un estudi estadístic dels valors de diàmetre equivalent de les partícules de tinta obtinguts per les diferents fraccions de tinta estudiades.

Tot seguit, es mostra un exemple de l'anàlisi estadístic realitzat corresponent a la tinta tipus 1 i per tant, la tinta que ha passat a través de tots els tamisos. Una primera anàlisi de les mostres de tinta es presenta a la Figura 4.5.

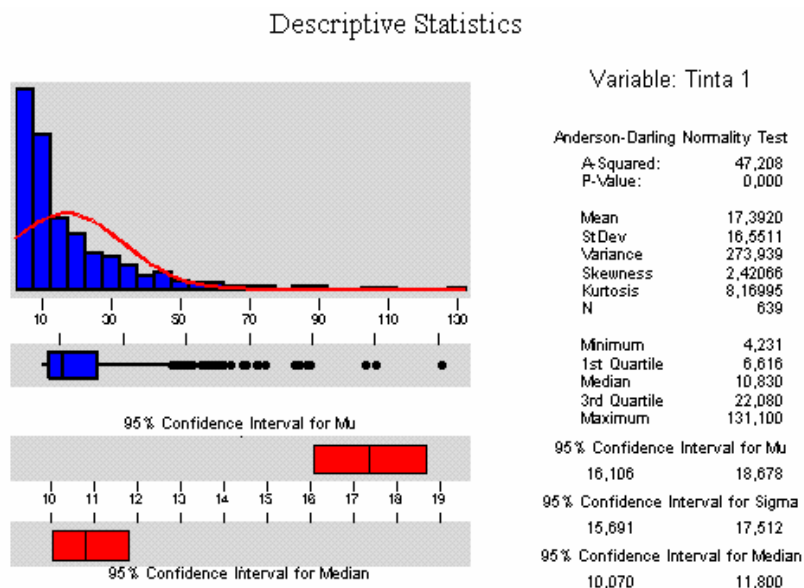


Figura 4.5.- Histograma de freqüències de partícules. Tinta tipus 1 en funció del φ equivalent

Aquesta figura mostra que els diàmetres equivalents no segueixen una distribució normal, sinó que la distribució presenta un biaix cap a la dreta.

A la Taula IV. 1, es mostren els principals valors estadístics extrets de la distribució anterior.

Taula IV. 1.- Valors estadístics obtinguts per a la distribució de diàmetres equivalents de la tinta tipus 1.

	Partícules Analitzades	Mitjana (μm)	I.C. 95% Mitjana (μm)	Desv. Estànd. Mitjana (μm)	Mediana (μm)	Dif. percentual Mitjana-Mediana
Tinta 1	639	17,3920	16,106 - 18,678	16,5511	10,830	37,73 %

El valor absolut de la diferència percentual entre la mitjana i la mediana permet avaluar si la distribució està molt o poc esbiaixada i el seu signe indica cap a quina banda es dona aquesta asimetria, essent el signe positiu indicador que el biaix es produeix cap a la dreta i al contrari pel signe negatiu. Aquest paràmetre es calcula de la següent manera:

$$\frac{\text{Mitjana} - \text{Mediana}}{\text{Mitjana}} \cdot 100 \tag{4.4}$$

La mostra estudiada presenta una desviació estàndard molt elevada, de l'ordre del valor de la mitjana obtinguda i presenta un biaix molt gran cap a la dreta.

Una forma de normalitzar les distribucions que presenten un biaix cap a la dreta consisteix en aplicar logaritmes als valors de diàmetre equivalent. La Figura 4.6 mostra la representació del logaritme del diàmetre equivalent per la tinta tipus 1.

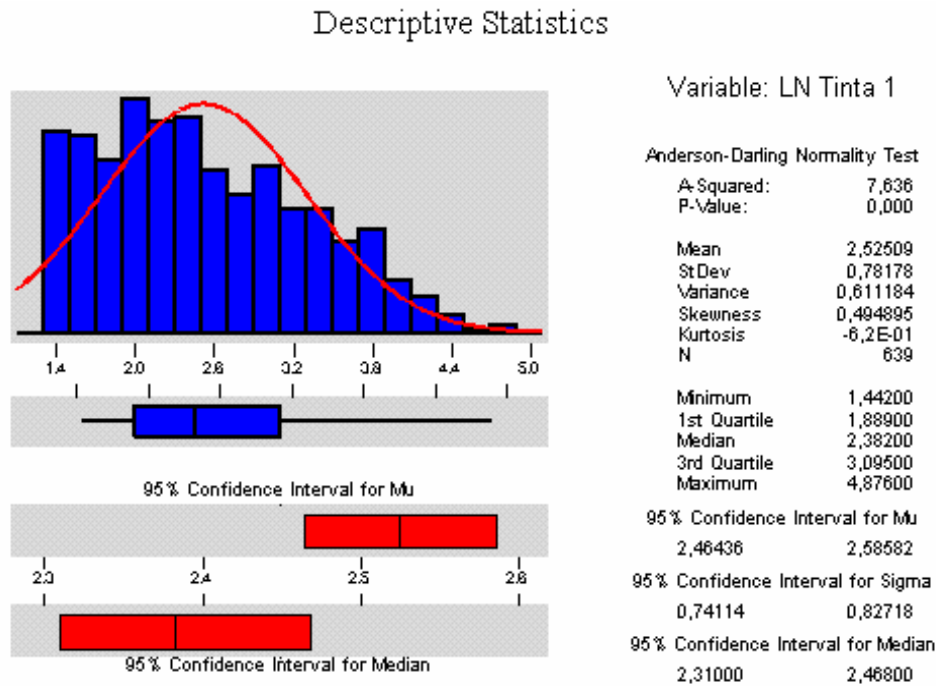


Figura 4.6.- Histograma de freqüències de partícules. Tinta 1 en funció del Log ϕ equivalent.

Els principals paràmetres estadístics que es poden extreure de la distribució anterior (un cop desfeta la transformació logarítmica) són els que es presenten a la Taula IV.2.

Taula IV.2.- Valors estadístics obtinguts en la distribució dels diàmetres equivalents de la tinta tipus 1 una vegada desfeta la transformació logarítmica

	Tinta 1
Mitj. Aritmètica (μm)	12,492
Mitj. Geomètrica (μm)	12,085
Dif. Pond. M.G. – M.A.	3,37 %
I.Conf 95 % Mitjana (μm)	11,756 - 13,274
Desv. Estàndard (μm)	2,185
Mediana (μm)	10,827
Dif. Pond. Mitj-Mediana	13,33 %
Coef. Asimetria	0,4937
Coef. Apuntament	2,3779

La diferència ponderada entre la mitjana aritmètica i la mitjana geomètrica es calcula segons l'expressió:

$$\frac{\text{Mitj. aritmètica} - \text{Mitj. geomètrica}}{\text{Mitj. geomètrica}} \cdot 100 \quad (4.5)$$

En l'avaluació d'aquest paràmetre, tan important és el seu valor absolut, el qual dóna idea de la influència de les dades anòmales en el càlcul de la mitjana aritmètica, com el seu signe, el qual dóna idea de la naturalesa d'aquestes dades anòmales. Si és de signe positiu, significa que la distribució presenta les dades anòmales en els valors majors. Si és de signe negatiu, significa que la distribució presenta les dades anòmales en els valors menors.

Pel que fa al coeficient d'asimetria de la distribució, un valor de 0 representa una distribució totalment simètrica. Si aquest estadístic és positiu, presenta biaix cap a l'esquerra, si és negatiu el biaix és cap a la dreta.

El coeficient d'apuntament quantifica la disgregació dels valors o la concentració d'aquests al voltant de la mitjana. Una distribució normal presenta un coeficient d'apuntament de 3, essent els valors més concentrats com major és aquest coeficient.

Com es pot observar a la Taula IV.2, amb la transformació logarítmica aplicada a la distribució tot que no s'aconsegueix normalitzar la distribució, si que s'aconsegueix disminuir la desviació estàndard de la mitjana i reduir el biaix de la distribució.

Els resultats obtinguts en la caracterització de les altres fraccions de tinta obtingudes es mostraran dins l'apartat de resultats i discussió.

Per a la realització de l'estudi fonamental del ERIC cal preparar formetes que continguin una determinada quantitat de la tinta caracteritzada. El procés d'obtenció d'aquestes formetes es descriu tot seguit.

4.2.3 Preparació de Formetes

Per tal de realitzar les formetes amb diferents concentracions i granulometries de tinta cal un suport físic cel·lulòsic. En els nostres experiments es treballarà amb dos tipus de pasta molt comuns: pasta mecànica i pasta química.

- **Pasta Mecànica:** Es tracta d'una pasta termomecànica de fibra llarga fabricada per l'empresa Zubialde, S.A.
- **Pasta Química:** Es tracta d'una pasta de fibra curta d'eucaliptus blanquejada fabricada pel grup Torraspapel, S.A.

Per a la realització de les formetes es fa servir el formador de fulls que disposa el laboratori LEPAMAP, model FO.02 de la casa comercial Metrotec, seguint el procediment descrit a l'apartat de materials i mètodes (Capítol 3) amb una lleugera modificació, una vegada s'ha introduït la suspensió de pasta en el formador de fulls i abans de que aquesta es dipositi sobre la malla del formador s'hi addiciona una dissolució de la tinta que es pretengui estudiar, tot seguit s'homogeneïtza la dissolució i s'elabora la formeta.

Finalment, es realitza l'anàlisi de ERIC seguint la metodologia descrita en el capítol de Materials i mètodes.

4.3 RESULTATS I DISCUSSIÓ

En aquest apartat es presentaran els resultats obtinguts. En primer lloc, es mostraran els resultats de la caracterització de les diferents fraccions de tinta obtingudes mitjançant la simulació d'un procés d'impressió. Tot seguit, es realitzarà un estudi per tal de determinar la variabilitat en el paràmetre ERIC deguda a l'anisotropia del full de paper i als duplicats realitzats. Finalment, s'estudiarà la influència del tipus de suport, la granulometria i la quantitat de tinta sobre el valor de ERIC.

4.3.1 Caracterització de la tinta.

A l'apartat 4.2.2 s'ha explicat el procediment emprat per caracteritzar les diverses fraccions de tinta obtingudes després del procés de simulació d'una impressió, trituració i classificació de tinta offset. Tot seguit es presenten els resultats obtinguts de totes les fraccions preparades. Les distribucions dels diàmetres equivalents per cadascuna de les fraccions obtingudes així com les resultants de la transformació logarítmica es mostren a l'Annex 4.1.

La Taula IV.3 mostra els valors estadístics calculats per cadascuna de les fraccions de tinta obtingudes.

Taula IV.3.- Valors estadístics dels diàmetres equivalents calculats per cadascuna de les fraccions de tinta obtingudes

	Partícules Analitzades	Mitjana (μm)	I.C. 95% (μm)	Mitjana Desv. Estànd. Mitjana (μm)	Mediana (μm)	Dif. percentual Mitjana- Mediana
Tinta 1	639	17,3920	16,106 - 18.678	16,5511	10,830	37,73 %
Tinta 2	192	37,4399	32,280 - 42.599	36,2452	21,205	43,36 %
Tinta 3	133	66,3301	55,904 - 76.756	60,7865	48,660	26,64 %
Tinta 4	111	136,843	113,059 - 160.627	126,4430	79,952	41,57 %

Es pot observar que per totes les fraccions de tinta obtingudes la desviació estàndard té un valor semblant a la mitjana fet que fa impossible caracteritzar les distribucions en termes de mitjana. A més, la diferència percentual mitjana-mediana indica un gran biaix a la dreta de totes les distribucions de diàmetres equivalents. Per superar aquest fet, tal i com s'ha indicat en l'apartat 4.2.2, s'han aplicat logaritmes als valors de diàmetre equivalent obtinguts a fi de normalitzar la distribució i s'han calculat els estadístics de les poblacions obtingudes.

La Taula IV.4 mostra els estadístics dels diàmetres equivalents obtinguts una vegada s'ha desfet la transformació logarítmica.

Taula IV.4.- Valors estadístics calculats dels diàmetres equivalents per cadascuna de les fraccions de tinta obtingudes un cop desfeta la transformació logarítmica

	Tinta 1	Tinta 2	Tinta 3	Tinta 4
Mitj. Aritmètica (μm)	12,492	23,444	39,945	70,224
Mitj. Geomètrica (μm)	12,085	23,369	41,018	72,580
Dif. Pond. M.G. – M.A.	3,37 %	0,32 %	- 2,62 %	3,25 %
I.Conf 95 % Mitjana (μm)	11,756 - 13,274	20,346 - 27,015	32,957 - 48,419	54,758 - 90,062
Desv. Estàndard (μm)	2,185	2,707	3,069	3,753
Mediana (μm)	10,827	22,000	48,667	79,918
Dif. Pond. Mitj-Mediana	13,33 %	6,16 %	- 21,84 %	-13,80 %
Coef. Assimetria	0,4937	0,1112	- 0,3928	-0,2788
Coef. Apuntament	2,3779	1,8648	2,1349	1,6130

Les distribucions dels diàmetres de les diferents fraccions de tinta obtingudes es mostren a la Figura 4.7.

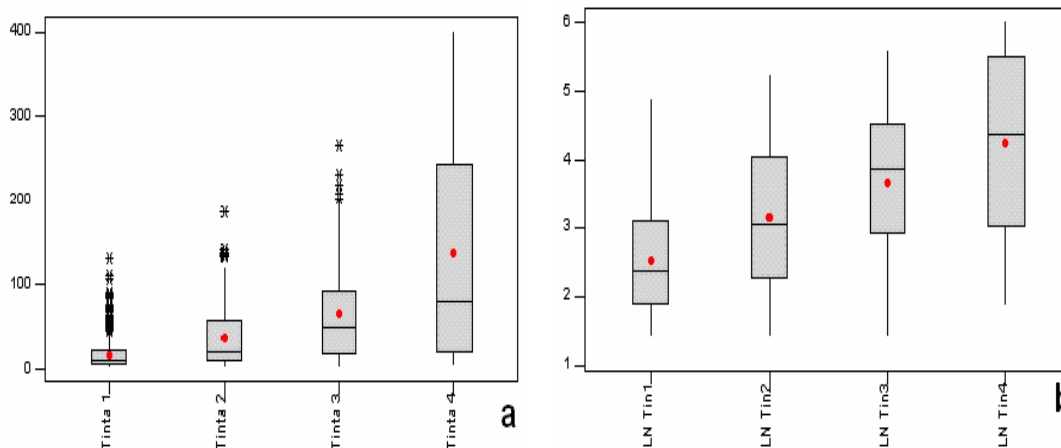


Figura 4.7.- a) Diagrames de caixa dels diàmetres equivalents (μm) dels quatre tipus de tinta estudiats, b) Diagrames de caixa dels logaritmes dels diàmetres equivalents dels quatre tipus de tinta estudiats.

La Figura 4.7 mostra com l'aplicació de logaritmes als valors de diàmetre equivalent provoca la desaparició dels punts anòmals de les distribucions i que la mitjana i la mediana siguin més semblants.

A més, amb aquesta transformació s'observa a la Taula IV.4 que el coeficient d'asimetria de les distribucions de diàmetre equivalent disminueix a mesura que augmenta el diàmetre equivalent de la tinta i fins hi tot canvia de signe indicant que per les fraccions més petites (tipus 1 i 2) el biaix és a la dreta, per tant predominen

partícules de tinta amb diàmetre inferior a la mitjana mentre que per les fraccions de tinta més grans (tipus 3 i 4) el biaix és a l'esquerra i per tant, predominen les partícules de tinta amb diàmetre superior a la mitjana. Aquest fet també es pot observar a la Figura 4.7 ja que pels tipus de tinta 1 i 2, la mediana es troba situada per sota la mitjana (punt vermell) i pels tipus de tinta 3 i 4 la mediana es troba situada per sobre la mitjana.

Tot i que els diàmetres mitjans calculats no es corresponen amb el pas de llum de les malles dels tamisos que defineixen cadascuna de les distribucions, els diàmetres equivalents mitjans mostren que s'han obtingut quatre distribucions de tinta de diferent granulometria.

Aquest fet pot ser degut a que s'està treballant amb uns diàmetres de partícula molt petits d'un material amb un pes específic molt baix. Aquestes partícules, tot i estar en el dessecador, degut a l'agitació i el contacte amb els tamisos presenten una certa càrrega electrostàtica i una certa humitat que els dificulta passar pel pas de llum del tamís. A aquest fet cal sumar-hi que molts d'aquests orificis queden obturats per la pròpia tinta, és per aquest motiu que es treballa amb dues etapes de tamisat per cada mostra i amb masses de tinta petites (2 grams).

De l'estudi presentat es pot concloure que les distribucions anteriors es poden caracteritzar pels paràmetres presentats en la Taula IV.5

Taula IV.5.- Diàmetres equivalents i desviació estàndard de les distribucions de tinta obtingudes.

	Tinta 1	Tinta 2	Tinta 3	Tinta 4
ϕ equivalent (μm)	12,085	23,369	41,018	70,224
Desviació estàndard (μm)	2,185	2,707	3,069	3,753

Per a la realització d'aquest estudi es prendran només els tipus de tinta 1, 2 i 3 ja que aquestes abasten un rang prou ampli de tipus de tinta possible. Així, la tinta tipus 1 correspon al tipus microscòpic, la tinta tipus 2 seria un diàmetre interming i la tinta tipus 3 ja pertanyeria a la fracció macroscòpica segons la classificació realitzada per Haynes (2000).

4.3.2 Estudi de la influència de l'anisotropia de les formetes de paper en les mesures de ERIC.

La concentració efectiva de tinta residual (ERIC) es veu afectada per un gran nombre de factors com són la granulometria de tinta, la quantitat de tinta i en menor mesura el tipus de suport. El fet que les formetes de paper destintat estiguin formades per fibres cel·lulòsiques i tinta fa que la seva composició no sigui homogènia i per tant, que la mesura d'ERIC en dos punts diferents de la formeta doni valors diferents. Aquest fet provocarà també, que entre dues formetes de paper d'iguals característiques els valors de ERIC siguin diferents. Aquesta heterogeneïtat de les formetes de paper fa que el nombre de punts que es mesurin determini en gran mesura la precisió dels resultats obtinguts. És per aquest motiu que abans d'iniciar l'estudi fonamental del paràmetre ERIC cal determinar quin és el nombre de punts més adequat que cal mesurar per tal que l'error comès sigui el més petit possible.

Com a valor de referència es preparen quatre formetes, dues de pasta química i dues de pasta mecànica que contenen dues quantitats de tinta tipus 3 ($\phi_{\text{equivalent}} = 41,018 \mu\text{m}$) diferent. També es preparen una formeta de pasta química i una de pasta mecànica sense tinta que s'utilitzaran com a blanc. D'aquestes formetes es mesura el ERIC en 15 punts en cada cara.

A partir d'aquestes dades s'avalua el ERIC de cada formeta escollint de forma aleatòria entre els 15 punts de cada cara mesurats les següents combinacions:

- 2 punts de cada cara.
- 3 punts de cada cara.
- 5 punts de cada cara.
- 10 punts de cada cara.

Aquest procés es realitza deu vegades per cadascuna de les combinacions anteriors. Els resultats obtinguts en aquest estudi es mostren a l'annex A4.2.

Per tal de calcular l'error comès disminuint el nombre de punts de mesura de ERIC en cada cara es calcula el ERIC promig i el seu error ponderat segons l'equació:

$$\frac{|\text{ERIC repetició} - \text{ERIC patró}|}{\text{ERIC patró}} \times 100 \quad (4.6)$$

Finalment, es calcula el promig de l'error ponderat i la seva desviació estàndard. Aquests promigs i desviacions estàndards es mostren a la Taula IV.6.

Taula IV.6.- Error ponderat promig i la seva desviació estàndard en funció del nombre de punts mesurats en cada cara de les formetes estudiades.

		Punts per cara mesurats			
		2+2	3+3	5+5	10+10
PM-B	Error ponderat promig	0,54	0,47	0,32	0,17
	Desviació estàndard	0,47	0,35	0,12	0,09
PM-T3Q1	Error ponderat promig	1,43	1,48	1,05	0,97
	Desviació estàndard	0,76	1,25	0,63	0,45
PM-T3Q2	Error ponderat promig	1,32	1,23	1,09	0,84
	Desviació estàndard	0,91	1,25	0,61	0,45
PQ-B	Error ponderat promig	0,74	0,57	0,67	0,40
	Desviació estàndard	0,40	0,56	0,30	0,19
PQ-T3Q1	Error ponderat promig	1,09	1,19	0,73	0,75
	Desviació estàndard	0,92	0,82	0,62	0,24
PQ-T3Q2	Error ponderat promig	2,17	1,60	1,35	1,18
	Desviació estàndard	1,66	1,35	1,08	0,77

La Taula IV.6 mostra que la magnitud de l'error depèn del tipus de suport emprat i per tant, cal no menysprear la influència que aquests pugui tenir en les mesures de ERIC, principalment quan es comparen valors obtinguts a partir de suports cel·lulòsics diferents. La Figura 4.8 representa el promig dels errors obtinguts.

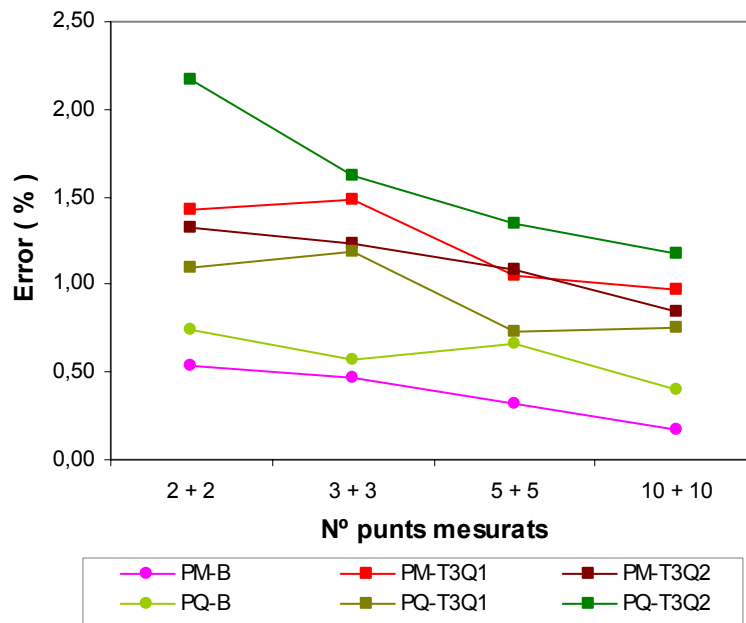


Figura 4.8.- Representació de l'error ponderat promig comès al mesurar 2, 3, 5 o 10 punts per cada cara de la formeta respecte a la mesura de 15 punts per cada cara.

L'anàlisi de les formetes sense presència de tinta, mostra uns errors significativament inferiors a quan hi ha tinta present. Aquestes formetes permeten avaluar la variabilitat en les mesures de ERIC degudes al suport.

Pel que fa a les formetes amb presència de tinta, s'observa que la variabilitat en els valors de ERIC no depèn de la quantitat de tinta present en la formeta ja que l'error mesurat en la formeta de pasta mecànica amb una quantitat de tinta Q1 és superior a quan la quantitat de tinta és de la meitat (Q2). En canvi, amb les mesures de l'error de les formetes de pasta química succeeix al contrari ja que l'error ponderat promig és menor amb una quantitat de tinta Q1 que amb una quantitat Q2.

Si s'observa el conjunt de resultats obtinguts, es pot veure que l'error ponderat promig disminueix a mesura que augmenta el nombre de punts mesurats en cada formeta.

S'escull doncs, mesurar tres punts per cara ja que la disminució de l'error entre 3 i 5 mesures no és prou important com per compensar el treball experimental necessari per mesurar el valor de ERIC en 5 punts per cara de cada formeta a estudiar.

Una vegada determinat quants punts per cada cara de la formeta cal mesurar per minimitzar l'error degut a la heterogeneïtat de la formeta, cal tenir en compte l'anisotropia de les formetes obtingudes.

La formació de formetes de paper amb un formador de laboratori, presenta l'inconvenient que les dues cares de la formeta obtinguda presenten característiques diferents. La cara inferior de la formeta que està en contacte amb la tela metàl·lica del formador serà més llisa que la cara superior degut a que durant el procés d'assecat de la formeta aquesta cara inferior està en contacte amb una superfície metàl·lica.

Per a realitzar aquest estudi s'han preparat formetes amb pasta mecànica i pasta química amb tres granulometries de tinta caracteritzades i dues concentracions de tinta en les formetes. S'han preparat dues formetes de cada tipus i el valor de ERIC s'ha obtingut promitjant tres mesures per cada cara de la formeta. Els valors obtinguts es mostren a l'Annex 4.3.

Per tal de quantificar les diferències entre els valors de ERIC de les dues cares de les formetes, es calcula la diferència de ERIC ponderada percentual que es defineix com:

$$\frac{\text{ERIC llis} - \text{ERIC rugós}}{\text{ERIC promig}} \times 100 \quad (4.7)$$

Aquest valor està estandaritzat, per la qual cosa es pot representar una distribució de freqüències en funció del rang d'aquesta diferència. Aquesta representació es mostra a la Figura 4.9.

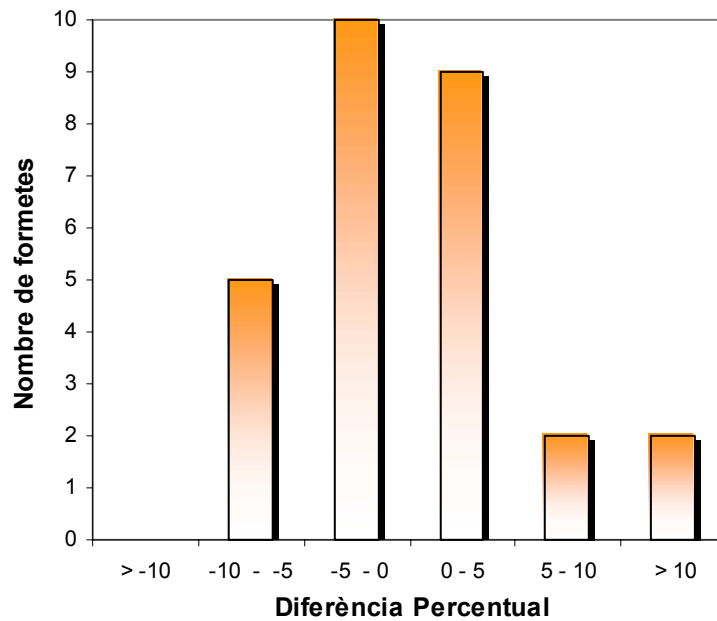


Figura 4.9.- Representació de la distribució de freqüències en funció de la diferència de ERIC ponderada percentual

Es pot observar que aquesta distribució està centrada ja que 19 de les 28 formetes estudiades presenten diferències compreses entre -5% i +5%. Per tant, es pot concloure que l'anisotropia observada entre les dues cares de les formetes és aleatòria i aquesta no provoca un error sistemàtic en les mesures de ERIC. Tot i això i per tal de minimitzar aquest error és recomanable mesurar el ERIC en les dues cares de la formeta.

Una vegada estudiat l'efecte de l'anisotropia de les formetes i el nombre de mesures necessàries per obtenir resultats de ERIC amb la mínima variabilitat, s'estudiarà la influència que tenen les variables degudes al procés de destintatge en el valor de ERIC.

4.3.3 Influència de les variables degudes al procés de destintatge en les mesures de ERIC

Com ja s'ha explicat, el paràmetre ERIC es veu afectat pel tipus de suport, per la granulometria de la tinta i per la quantitat de tinta present en la formeta de paper.

Per estudiar la influència de cadascuna d'aquestes variables s'han preparat formetes de paper amb dos suports diferents, pasta química i pasta mecànica, addicionant tinta

de granulometria diferent i addicionant dues concentracions de tinta diferents. La Figura 4.10 mostra un resum de les formetes de paper preparades.

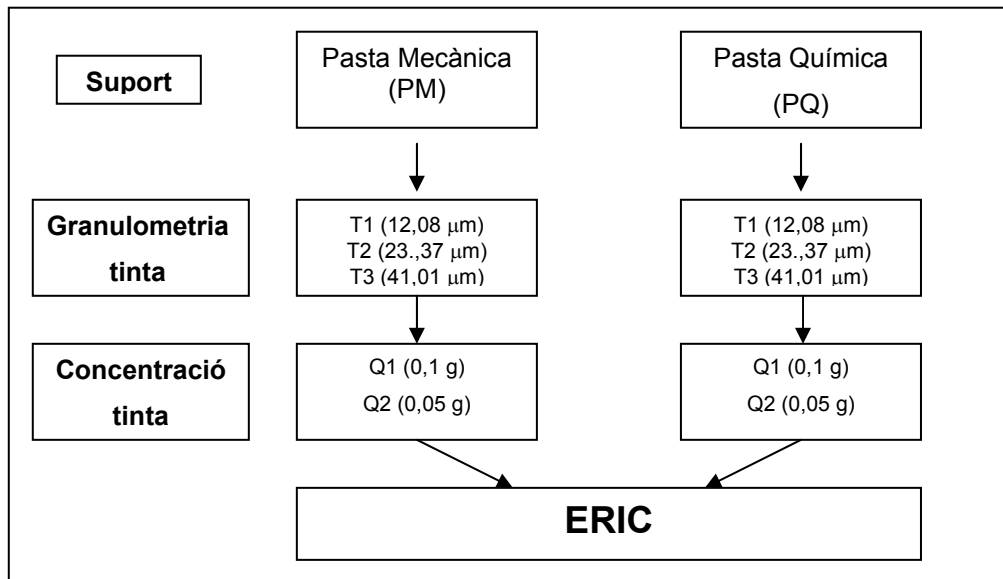


Figura 4.10.- Esquema de les formetes preparades amb cada tipus de suport. La tinta és caracteritzada mitjançant el diàmetre equivalent.

S'han preparat dues formetes per cadascun dels casos descrits i també s'han preparat dues formetes de cada suport sense tinta. Els valors de ERIC mesurats per cadascuna de les formetes preparades es mostren a l'annex 4.4.

Per tal d'estudiar la influència de cada variable, en primer lloc es realitzarà un test d'efectes de tots els valors de ERIC obtinguts considerant cadascuna de les variables estudiades. El software utilitzat és el JMP 5.0.1.2 de SAS INSTITUTE Inc.

El test d'efectes avalua, mitjançant l'aplicació del Model Lineal General (GLM), si les variacions observades en una variable dependent són degudes a l'error aleatori o són causades per alguna de les variables independents estudiades. Com a hipòtesi nul·la, adopta el fet que la variable independent provoca una variació nul·la sobre la variable dependent. El fonament d'aquest anàlisi és semblant a una prova t per avaluar si dues mitges són iguals.

En el present estudi, la variable dependent és el paràmetre ERIC i s'avaluarà si les variacions observades en aquest paràmetre són degudes a l'error aleatori o bé són causades per les variables independents estudiades (granulometria de la tinta, tipus de suport, quantitat de tinta). Com a hipòtesi nul·la és pren que la variació de ERIC és

deguda a l'error aleatori i per tant les variables independents no provoquen cap efecte sobre la variable ERIC.

Tot seguit es mostra el resultat del test d'efectes realitzat sobre totes les variables estudiades.

Taula IV.7.- Test d'efectes de la variable ERIC. Variables relacionades: Tipus de suport, quantitat de tinta, tipus de tinta i la rugositat de la formeta.

Variable independent	DF	Suma de quadrats	F Ratio	Prob > F	Significatiu
Tipus de suport	1	836,266	13,5948	0,0017	Sí
Granulometria tinta	2	14577,596	118,4910	< 0,0001	Sí
Quantitat de tinta	1	20944,451	340,4853	< 0,0001	Sí

Els paràmetres mostrats a la Taula IV.7 són, en primer lloc les variables independents estudiades, **DF** correspon als graus de llibertat d'aquestes variables, **Suma de Quadrats** és la suma de quadrats del paràmetre ERIC, **F Ratio** és l'estadístic F per contrastar la hipòtesis nul·la que la variació del paràmetre ERIC deguda a la variable independent és zero i es calcula dividint la mitja dels quadrats de l'efecte per la mitja dels quadrats de l'error. Finalment **Prob > F** és la probabilitat que la hipòtesis nul·la sigui verdadera. Per tant, **Prob > F < 0,05** indicarà que la variable independent provoca variacions en la variable dependent amb una probabilitat del 95%.

La Taula IV.7 mostra que les tres variables independents estudiades provoquen variacions en la variable ERIC, però no totes amb la mateixa mesura. La quantitat i la granulometria de la tinta provoquen unes variacions més importants en el paràmetre ERIC que el tipus de suport ja que la F ratio de les dues primeres variables és molt més gran que la F ratio del tipus de suport. Així el grau de significació serà:

$$\text{Quantitat de tinta} > \text{Mida de la partícula de tinta} > \text{Suport}$$

El test d'efectes mostra que la tinta té un efecte important en la variació del ERIC, fet lògic donat que el coeficient d'absorció de la tinta a la longitud d'ona on es mesura el ERIC és de l'ordre de 10000 m²/Kg. El resultat sorprenent és el fet que el tipus de suport sigui una variable significativa ja que a 950nm el coeficient d'absorció del paper és de l'ordre de 0,2 m²/Kg i per tant molt menor al de la tinta.

En els apartats que segueixen es discutirà més detalladament la influència real d'aquestes variables.

4.3.3.1 Efecte del tipus de suport

En l'apartat 4.3.3 es comentava que en aquest estudi s'havien utilitzat dos tipus de suport, pasta mecànica i pasta química. A continuació es detallaran les principals característiques d'aquestes dues pastes per tal de comprendre millor l'efecte del suport sobre la mesura de l'ERIC.

Smook G.A. (1990) defineix la pasta mecànica com la pasta obtinguda per mètodes mecànics de mola, on les fibres són arrencades de la fusta mitjançant una mola desfibrizadora rugosa. El mateix autor descriu la pasta química com la que s'obté per la degradació i dissolució de la lignina, deixant la major part de la cel·lulosa i hemicel·lulosa intacta en les fibres.

El test d'efectes ha mostrat que el tipus de suport és una variable significativa. A la Taula IV.8 es mostren els resultats de ERIC obtinguts.

Taula IV.8.- Variació del paràmetre ERIC en funció de la granulometria de la tinta (Tinta 1< Tinta 2< Tinta 3) i del tipus de suport. El blanc correspon a una formeta sense tinta.

Granulometria	Pasta Mecànica	Pasta Química
Blanc	56,7	44,4
Tinta 1	252,75	224,24
Tinta 2	174,30	156,31
Tinta 3	172,85	164,28

Els valors de ERIC obtinguts mostren que per una mateixa granulometria de tinta, quan el suport és pasta mecànica els valors de ERIC sempre són superiors al suport pasta química. De fet, el ERIC de la pasta mecànica sense tinta ja és superior al de la pasta química.

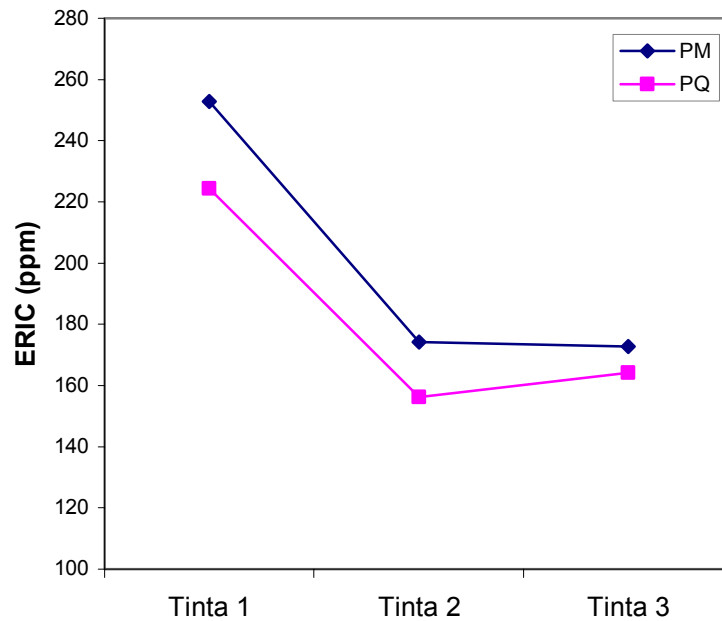


Figura 4.11.- Evolució del ERIC en funció de la granulometria de la tinta i el tipus de suport.

La Figura 4.11 mostra que el ERIC disminueix bruscament entre el tipus de tinta 1 i el tipus de tinta 2, la variació del ERIC en funció de la granulometria de la tinta es discutirà més endavant. El fet destacable d'aquesta figura és que per una mateixa quantitat i granulometria de tinta el ERIC quan el suport és pasta mecànica sempre és superior als valors de ERIC quan el suport és pasta química.

El coeficient d'absorció d'un paper de diari no imprès, format majoritàriament per pasta mecànica, és molt baix $0,2 \text{ m}^2/\text{Kg}$. Donat que durant el procés de fabricació de la pasta química s'ha eliminat o degradat tota la lignina, és possible suposar que el coeficient d'absorció de la pasta química serà inferior al de la pasta mecànica.

Com s'ha explicat al principi del capítol, l'equació de Kubelka-Munk permet expressar l'absorció del paper reciclat en funció dels diversos components amb capacitat d'absorbir radiació segons la expressió:

$$k_{reciclat} = k_{paper} + c_{tinta} k_{tinta} \quad (4.8)$$

A la longitud d'ona on es mesura el ERIC, els components amb capacitat d'absorbir radiació són la tinta i el paper. El coeficient d'absorció de la tinta és de l'ordre de

10000m²/Kg, mentre que el del paper és de l'ordre 0,2m²/Kg. Els resultats obtinguts en aquest treball, mostren que tot i el baix valor que té el coeficient d'absorció del suport cel·lulòsic, no es pot despreciar la influència que pot tenir sobre el paràmetre ERIC. Aquest fet cal tenir-lo en compte a l'hora de comparar mesures de ERIC de mostres formades per suports cel·lulòsics diferents ja que per una mateixa quantitat i granulometria de tinta, els valors de ERIC obtinguts seran diferents.

Finalment, cal tenir en compte la variabilitat pròpia dels valors de ERIC, la Figura 4.12 mostra els valors de ERIC i la variabilitat que porten associada.

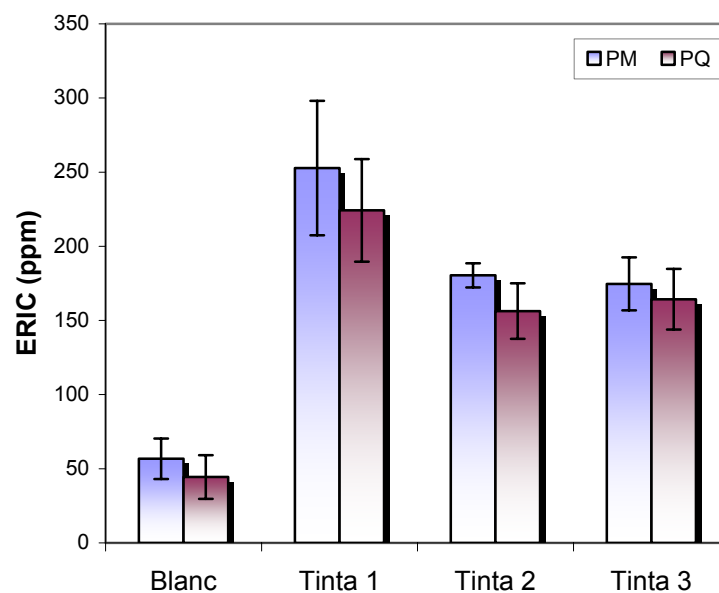


Figura 4.12.- Evolució dels valors de ERIC per les diferents granulometries de tinta estudiades, i pels dos suports estudiats. El blanc es refereix al valor de ERIC de les formetes sense tinta. També és representa la desviació estàndard de les mesures.

La Figura 4.12 mostra que si es tenen en compte les desviacions estàndard de tots els valors de ERIC, aquests es solapen entre ells si el tipus de tinta és el mateix. Per tant, tot i que el test d'efectes mostra que el tipus de suport influeix en les mesures de ERIC, aquesta influència és molt petita i només cal tenir-la en compte quan es comparen mesures de ERIC de suports diferents. Les desviacions estàndard obtingudes i sobretot, la seva amplitud, també mostren l'elevada variabilitat que presenta aquest paràmetre.

En la Figura 4.12 ja es mostra l'elevada dependència del paràmetre ERIC amb la mida de les partícules de tinta presents a les formetes. Tot seguit, s'estudiarà aquest efecte amb més detall.

4.3.3.2 Efecte de la granulometria de la tinta

El test de efectes de la Taula IV.7 mostra que la granulometria de la tinta és la variable que té més influència en les variacions del ERIC. Per estudiar aquesta influència s'ha preparat tinta mitjançant la simulació d'un procés de impressió, s'ha classificat i s'ha determinat el seu diàmetre equivalent. El procediment realitzat s'ha descrit als apartats 4.2.1 i 4.2.2.

Les tres tintes caracteritzades mitjançant anàlisi d'imatge són les que es descriuen a continuació. Com es pot observar, aquesta és una classificació que únicament es basa en la mida de la partícula de tinta:

- **Tipus 1:** Tinta que ha passat tots els tamisos (ha passat el tamís de 60 μm) i que té un diàmetre equivalent de 12,085 μm
- **Tipus 2:** Tinta que ha passat el tamís de 120 μm , però no el de 60 μm i que té un diàmetre equivalent de 23,37 μm
- **Tipus 3:** Tinta que ha passat el tamís de 200 μm , però no el de 120 μm i que té un diàmetre de 41,01 μm

S'han escollit aquests tres diàmetres de tinta perquè són representatius de les dimensions de tinta que es troben en el paper reciclat. La Figura 4.13 mostra una classificació de diferents mides de tinta.

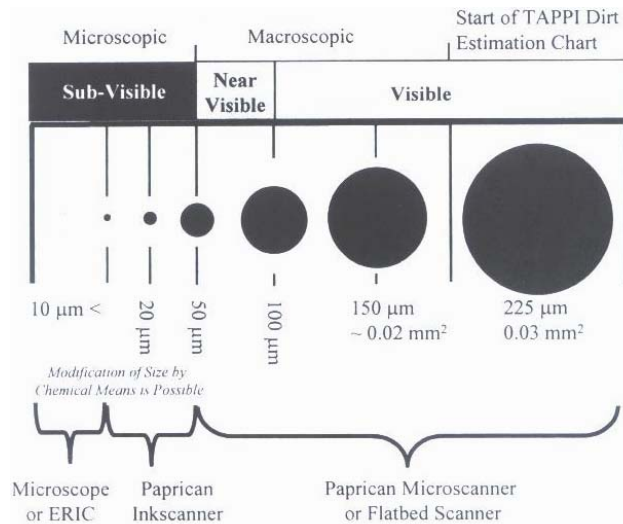


Figura 4.13.- Classificació de les partícules de tinta segons la seva mida (Haynes, 2000).

Per tant i segons la classificació de les partícules de tinta de la Figura 4.13, la tinta de tipus 1 pertany al nivell microscòpic, mentre que la de tipus 3 pertany al nivell macroscòpic. S'ha estudiat també el tipus 2 com a categoria intermitja entre aquestes dues.

Els valors de ERIC obtinguts es mostren a la Taula IV.8 i la Figura 4.14 mostra la variació del ERIC en funció de la granulometria de la tinta. També es representa el promig dels ERIC quan el suport és pasta mecànica i pasta química.

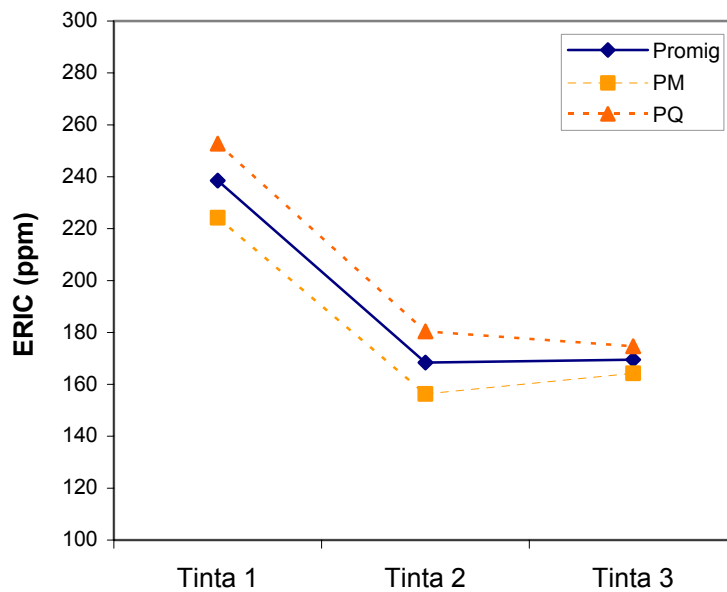


Figura 4.14.- Evolució del ERIC en funció de la granulometria de la tinta, i del tipus de suport.

La Figura 4.14 permet observar una important davallada del ERIC quan s'augmenta la mida de la tinta, és a dir, quan es passa del nivell microscòpic (tipus 1) al macroscòpic (tipus 3). S'observa que el tipus de tinta 2 es comporta exactament igual al tipus 3 i per tant, cal incloure aquest diàmetre de tinta dins el nivell macroscòpic. Aquests resultats coincideixen amb els obtinguts per Walmsley et. al. (1999) on es mostra que partícules de tinta de diàmetre superior a 10 μm presenten una influència petita sobre els valors de ERIC.

A continuació, es realitza un estudi estadístic més acurat dels valors de ERIC obtinguts en funció de la granulometria de la tinta mitjançant la prova Tukey-HSD (Tukey Honestly Significant Difference). Aquesta prova estadística, avalua les diferències en la variable dependent en funció de les diferents categories de la variable independent i agrupa les variables que tenen valors semblants. La Taula IV.9 mostra els resultats obtinguts.

Taula IV.9.- Prova de Tukey-HSD. Variable relacionada: Granulometria de la tinta.

Tipus de suport	Grup al que pertany	Least Sq Mean
Tinta tipus 1	A	233,2375
Tinta tipus 2	B	169,6525
Tinta tipus 3	B	169,4750

La prova de Tukey mostra que existeixen dos grups clarament diferenciats, d'una banda el format pels tipus de tinta de diàmetre més gran (tinta 2 i 3) i de l'altre el diàmetre de tinta més petit (tinta 1). S'observa que quan la tinta presenta granulometries de l'ordre de 10 μm , aquesta té una elevada influència sobre els valors de ERIC, mentre que per diàmetres superiors a 20 μm un augment del diàmetre de les partícules de tinta no comporta una variació de ERIC.

Jordan (1998) i Haynes (2000), van posar de manifest l'existència d'una relació entre el valor de ERIC i el diàmetre de les partícules de tinta, aquesta relació és de tipus exponencial i es mostra a la Figura 4.15.

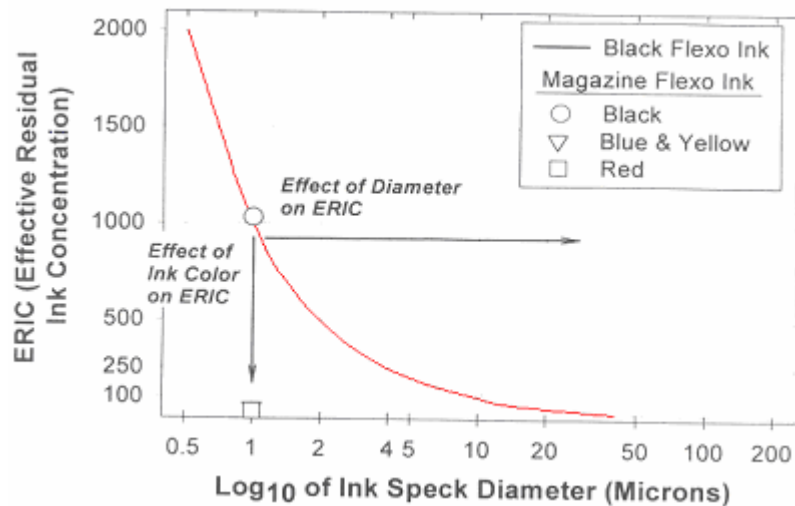


Figura 4.15.- Evolució del valor del ERIC en funció del diàmetre de la partícula de tinta. Tinta estudiada: Tinta negra flexogràfica procedent d'una revista (Jordan, 1998)

La Figura 4.15 mostra clarament com petites variacions de diàmetres de tinta per sota de 10 μm es veuen traduïdes en fortes variacions de ERIC, en canvi a mesura que augmenta el diàmetre, les variacions de ERIC són menors.

Els resultats obtinguts permeten arribar a la conclusió que el fet que la tinta estigui aglomerada o dispersa en una formeta de paper afectarà molt el valor de ERIC, per una mateixa quantitat de tinta, com més dispersa estigui aquesta més elevat serà el valor de ERIC obtingut.

4.3.3.3 Efecte de la quantitat de tinta

Finalment, cal estudiar la influència que pot tenir la concentració de tinta sobre el valor de ERIC. El test d'efectes mostrat a la Taula IV.7 indica que la quantitat de tinta present en una formeta té una forta influència sobre la variació dels valors de ERIC, la Taula IV.10 mostra els valors de ERIC obtinguts per dues concentracions de tinta diferents.

Taula IV.10.- ERIC en funció de la granulometria de la tinta i el tipus de suport per a dues concentracions de tinta diferents. Q1= 0,1 g de tinta, Q2= 0,05 g de tinta

Granulometria Tinta	Pasta Mecànica		Pasta Química	
	Q1	Q2	Q1	Q2
Blanc	56,7	56,7	44,4	44,4
Tinta 1	252,75	160,0	224,24	151,0
Tinta 2	174,30	114,0	156,31	88,6
Tinta 3	172,85	108,4	164,28	88,3

La figura següent representa l'evolució del ERIC en funció de la concentració de tinta, Q1 és de 0,1g de tinta i Q2 és de 0,05 g de tinta.

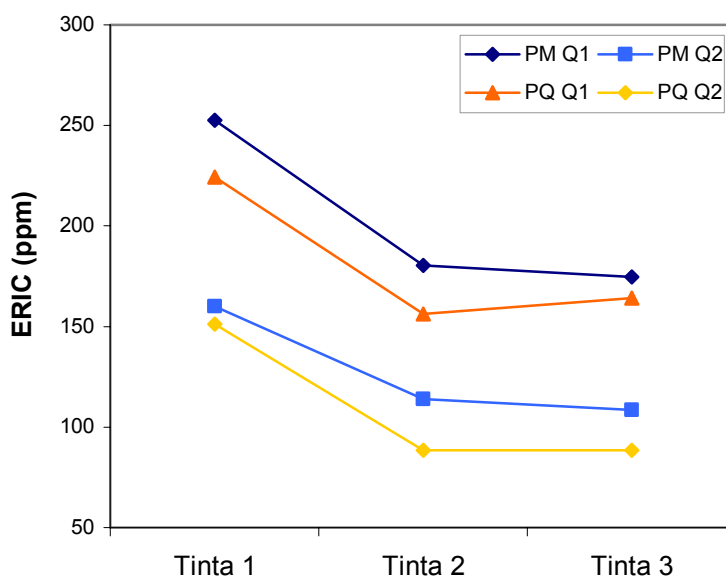


Figura 4.16.- Evolució del ERIC en funció de la granulometria de la tinta, el tipus de suport i la quantitat de tinta en la formeta. Q1= 0,1g de tinta i Q2=0,05 g de tinta

La Figura 4.16 mostra clarament, la influència de la quantitat de tinta present a la formeta sobre el ERIC. La disminució observada és independent de la granulometria de la tinta i del tipus de suport en què s'ha preparat la formeta.

Si es realitza la prova estadística de Tukey per estudiar la influència de la concentració de tinta sobre el ERIC s'obtenen els resultats mostrats a la Taula IV.11.

Taula IV.11.- Prova HSD Tukey. Variable relacionada: Quantitat de tinta, Q1 (0,1 g) i Q2 (0,05 g).

Concentració de tinta	Grup al que pertany	Least Sq Mean
Q1	A	233,23750
Q2	B	160,86250

La prova de Tukey, mostra clarament la influència de la concentració de tinta en el valor de ERIC. Així, una disminució de la concentració de tinta provoca una forta disminució del valor de ERIC

Com a conclusió del present capítol es pot dir que les variables que tenen més influència en la variació del valor de ERIC mesurat són la granulometria de la tinta i la concentració de tinta present a la formeta i en molt menor mesura el tipus de suport cel·lulòsic de la formeta.

La Figura 4.17 mostra un resum de la influència de les diferents variables estudiades sobre el paràmetre ERIC.

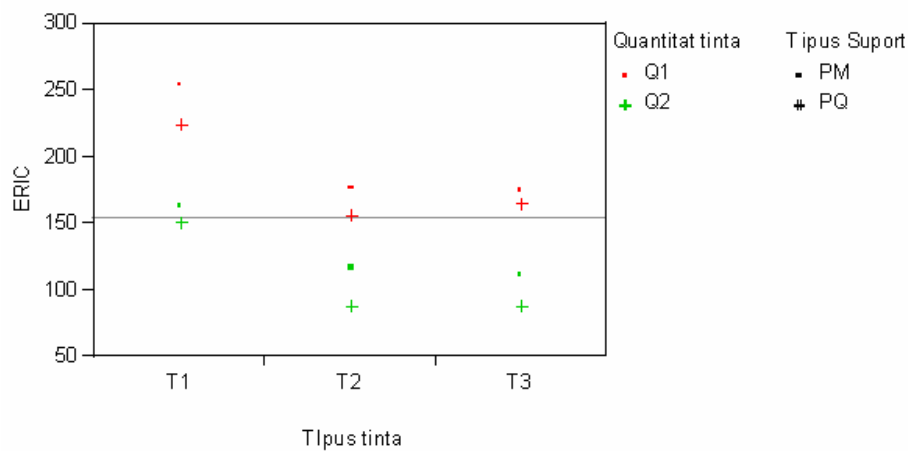


Figura 4.17.-Dependència entre el valor de l'ERIC i la granulometria de la tinta, la concentració de tinta i el tipus de suport.

A l'eix de les d'abscisses de la Figura 4.17 hi trobem les granulometries de tinta estudiades. En color vermell s'han representat les mesures de ERIC corresponents a la pasta que contenia 0,1g de tinta i en verd, les que contenen 0,05g de tinta. Per acabar, amb un punt es representa la pasta mecànica i amb una creu la pasta química.

Com es pot veure en la Figura 4.17, per a totes les tintes estudiades el valor de ERIC sempre és major quan més elevada és la quantitat de tinta present en la formeta. També es pot observar que quan la tinta presenta un diàmetre proper a $10\mu\text{m}$, el valor de ERIC que s'obté és molt superior als valors obtinguts quan el diàmetre de les partícules de tinta és superior a les $10\mu\text{m}$ abans mencionades. Finalment, els valors de ERIC obtinguts quan el suport és pasta mecànica són lleugerament superiors als obtinguts quan el suport és pasta química, tot i que aquesta és la variable menys significativa de totes les estudiades.

4.4 BIBLIOGRAFIA

Haynes, D. R. (2000), “Measuring ink content: From pulper to deinked pulp”, Tappi Recycling Symposium, Tappi Proceedings, March 5-8, Washington, 677-691

Jordan, B.D.; Popson, S.J. (1993), “Measuring the concentration of residual ink in recycled newsprint”, 2n Fórum of Research on Recycling, St. Adele, 133-136.

Jordan, B.D. (1998), “Recycling and Deinking Course”, Tech Octubre '98, Quebec, Canadà.

Smook, G.A. (1990), “Manual para técnicos de pulpa y papel”, Ed. Tappi Press, versió espanyola, Atlanta, USA.

Vernac, Y. (1999) “Test of deinkability”, The 4th Advanced training course on deinking technology, Grenoble, March.

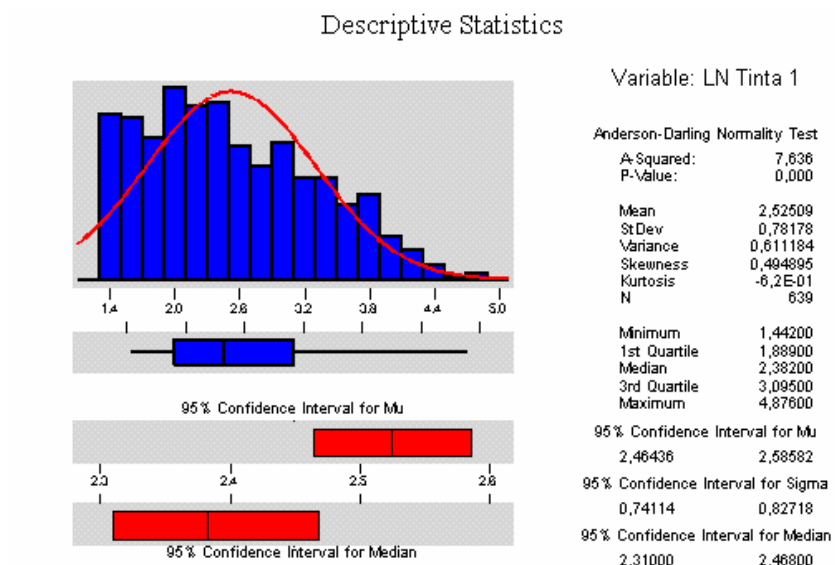
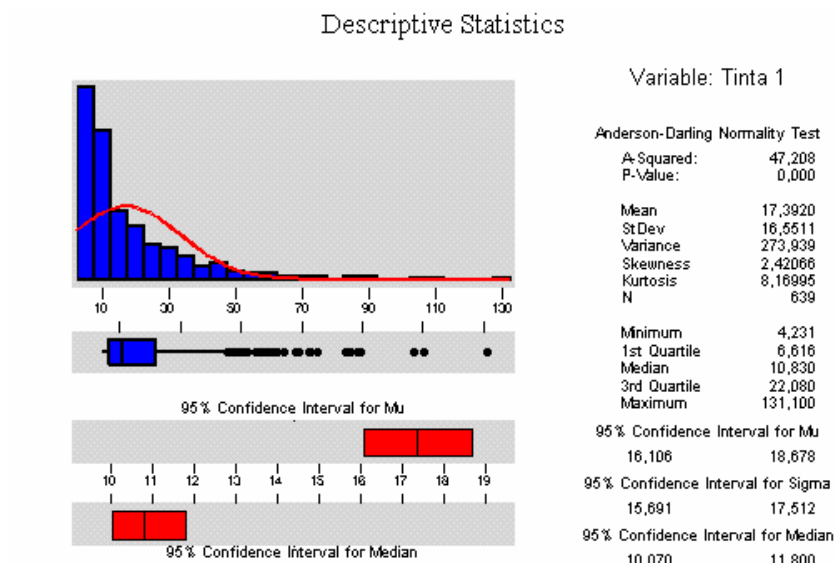
Walmsley, M.; Silveri, L. (1999) “Paper recycling challenge - Process control & Mesuration” Volume IV, (Doshi, M. R.; Trepanier, R. J.), Doshi & Associates Inc., Appleton, 45-56.

ANNEXES CAPÍTOL 4

ANNEX 4.1

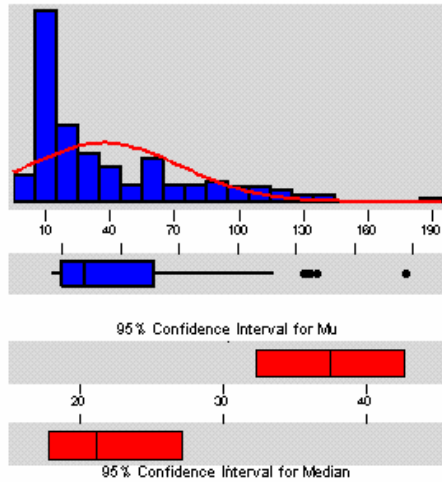
En aquest annex es mostren els histogrames obtinguts en la caracterització de les diverses fraccions de tinta obtingudes mitjançant el procés de simulació d'una impressió offset descrit a l'apartat 4.2.2

□ TINTA TIPUS 1



□ TINTA TIPUS 2

Descriptive Statistics



Variable: Tinta 2

Anderson-Darling Normality Test

A-Squared: 12,072
P-Value: 0,000

Mean 37,4399
St Dev 36,2452
Variance 1313,72
Skewness 1,37612
Kurtosis 1,36771
N 192

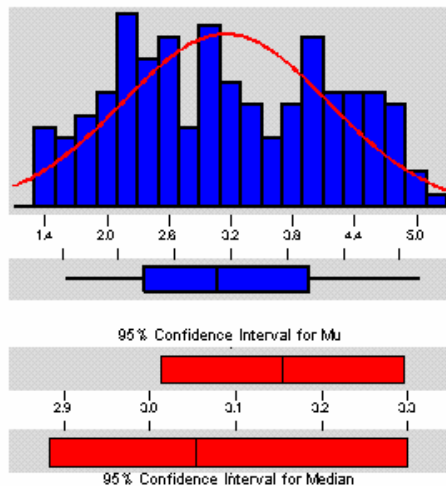
Minimum 4,231
1st Quartile 9,795
Median 21,205
3rd Quartile 57,025
Maximum 186,100

95 % Confidence Interval for Mu
32,280 42,599

95 % Confidence Interval for Sigma
32,946 40,284

95 % Confidence Interval for Median
17,884 27,129

Descriptive Statistics



Variable: LN Tinta 2

Anderson-Darling Normality Test

A-Squared: 2,151
P-Value: 0,000

Mean 3,15464
St Dev 0,99601
Variance 0,992033
Skewness 0,112108
Kurtosis -1,13346
N 192

Minimum 1,44200
1st Quartile 2,28150
Median 3,05400
3rd Quartile 4,04350
Maximum 5,22600

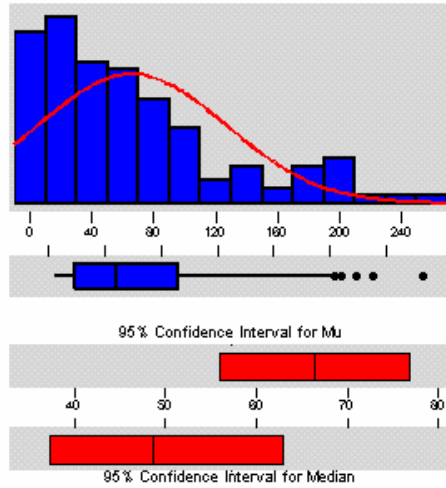
95 % Confidence Interval for Mu
3,01286 3,29642

95 % Confidence Interval for Sigma
0,90535 1,10700

95 % Confidence Interval for Median
2,88411 3,30054

□ TINTA TIPUS 3

Descriptive Statistics



Variable: Tinta 3

Anderson-Darling Normality Test

A-Squared: 5,736
P-Value: 0,000

Mean: 66,3301
St Dev: 60,7865
Variance: 3694,99
Skewness: 1,20790
Kurtosis: 0,750954
N: 133

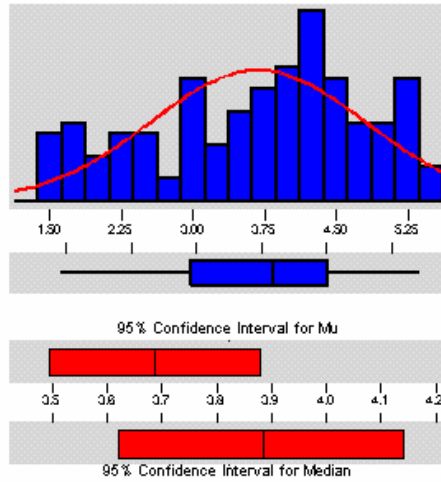
Minimum: 4,231
1st Quartile: 18,685
Median: 48,660
3rd Quartile: 92,320
Maximum: 266,700

95% Confidence Interval for Mu
55,904 76,756

95% Confidence Interval for Sigma
54,255 69,120

95% Confidence Interval for Median
37,339 62,956

Descriptive Statistics



Variable: LN Tinta 3

Anderson-Darling Normality Test

A-Squared: 1,759
P-Value: 0,000

Mean: 3,68750
St Dev: 1,12152
Variance: 1,25781
Skewness: -4,0E-01
Kurtosis: -8,5E-01
N: 133

Minimum: 1,44200
1st Quartile: 2,92800
Median: 3,88500
3rd Quartile: 4,52500
Maximum: 5,58600

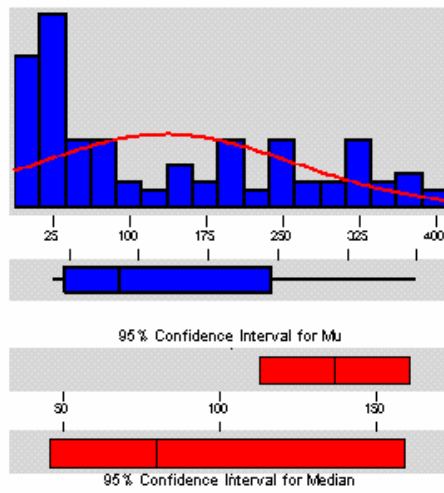
95% Confidence Interval for Mu
3,49513 3,87986

95% Confidence Interval for Sigma
1,00101 1,27528

95% Confidence Interval for Median
3,62025 4,14239

□ TINTA TIPUS 4

Descriptive Statistics



Variable: Tinta 4

Anderson-Darling Normality Test

A-Squared:	5,735
P-Value:	0,000
Mean	136,843
St Dev	126,443
Variance	15987,8
Skewness	0,589433
Kurtosis	-1,11050
N	111

Minimum	6,733
1st Quartile	20,753
Median	79,952
3rd Quartile	243,340
Maximum	399,329

95 % Confidence Interval for Mu

113,059	160,627
---------	---------

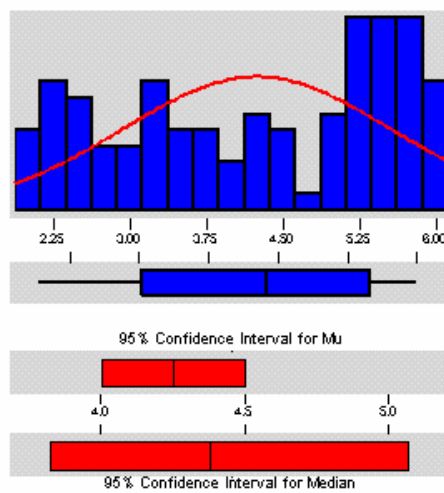
95 % Confidence Interval for Sigma

111,715	146,880
---------	---------

95 % Confidence Interval for Median

45,941	159,146
--------	---------

Descriptive Statistics



Variable: LN Tinta 4

Anderson-Darling Normality Test

A-Squared:	3,572
P-Value:	0,000
Mean	4,25171
St Dev	1,32265
Variance	1,74941
Skewness	-2,8E-01
Kurtosis	-1,39556
N	111

Minimum	1,90700
1st Quartile	3,03300
Median	4,38100
3rd Quartile	5,49400
Maximum	5,99000

95 % Confidence Interval for Mu

4,00292	4,50050
---------	---------

95 % Confidence Interval for Sigma

1,16859	1,52388
---------	---------

95 % Confidence Interval for Median

3,82715	5,07013
---------	---------

ANNEX 4.2

En aquest annex es mostren els valors de ERIC emprats en l'estudi de quin és el nombre de punts a mesurar en cada cara de la formeta.

Per identificar les formetes, s'ha utilitzat la següent nomenclatura:

- Tipus de pasta segons la seva composició:

PQ Pasta Química
PM Pasta Mecànica

- Tipus de tinta segons la seva granulometria:

T1 $12,085 \pm 2,185 \mu\text{m}$
T2 $23,369 \pm 2,707 \mu\text{m}$
T3 $41,018 \pm 3,069 \mu\text{m}$

- Quantitat de tinta

Q1 1 g tinta / 1 kg pasta
Q2 0,5 g tinta / 1 kg pasta

- Assaig en Blanc: **B1** i **B2** (2 assaigs).

Formeta	Punt nº	Cara	B inf	IR inf	IRo	Gramatge	ERIC	ERIC-Pro	Desv. Est.
PM-B1	1	llisa	62,8	87	75,4	75,9	43,41	43,41	0,60
	2	llisa	63	87,2	75,9	75,9	43,20		
	3	llisa	62,7	87,1	75,8	75,9	43,73		
	4	llisa	63	87,1	75,8	75,9	43,73		
	5	llisa	62,6	87	75,5	75,9	43,69		
	6	llisa	62,7	87,1	75,7	75,9	43,45		
	7	llisa	62,7	87	75,6	75,9	43,97		
	8	llisa	62,5	87	75,5	75,9	43,69		
	9	llisa	62,6	87	75,7	75,9	44,26		
	10	llisa	62,8	87	75,5	75,9	43,69		
	11	llisa	62,6	87	75,4	75,9	43,41		
	12	llisa	62,8	87,1	75,7	75,9	43,45		
	13	llisa	62,5	87	75,5	75,9	43,69		
	14	llisa	62,7	86,9	75,7	75,9	45,08		
	15	llisa	62,9	87,2	75,8	75,9	42,92		
	1	rugosa	63,4	87,1	75,6	75,9	43,17		
	2	rugosa	63,5	87,2	75,7	75,9	42,64		
	3	rugosa	63,4	87,2	76	75,9	43,49		
	4	rugosa	63,5	87,2	75,9	75,9	43,20		
	5	rugosa	63,4	87,1	75,5	75,9	42,89		
	6	rugosa	63,5	87,2	75,5	75,9	42,10		
	7	rugosa	63,4	87,2	75,9	75,9	43,20		
	8	rugosa	63,3	87,1	75,6	75,9	43,17		
	9	rugosa	63,4	87,3	75,9	75,9	42,40		
	10	rugosa	63,4	87,1	75,8	75,9	43,73		
	11	rugosa	63,4	87,1	75,6	75,9	43,17		
	12	rugosa	63,3	87,2	75,9	75,9	43,20		
	13	rugosa	63,3	87,1	75,7	75,9	43,45		
	14	rugosa	63,3	87	75,6	75,9	43,97		
	15	rugosa	63,5	87,2	75,7	75,9	42,64		

ESTUDI FONAMENTAL DE LA CONCENTRACIÓ EFECTIVA DE TINTA RESIDUAL (ERIC)

Formeta	Punt nº	Cara	B inf	IR inf	IRo	Gramatge	ERIC	ERIC-Pro	Desv. Est.
PM-T3Q1-2	1	llisa	61,5	75,9	70,5	77,7	165,50	174,26	6,48
	2	llisa	61,4	75,8	70,6	77,7	169,49		
	3	llisa	61,6	75,7	70,4	77,7	168,90		
	4	llisa	61,6	76,1	70,5	77,7	160,72		
	5	llisa	61,4	75,5	70,6	77,7	177,28		
	6	llisa	61,7	75,5	70,5	77,7	175,61		
	7	llisa	61,5	75,9	70,6	77,7	167,00		
	8	llisa	61,7	75,6	70,6	77,7	174,63		
	9	llisa	61,5	75,3	70,6	77,7	182,74		
	10	llisa	61,4	75,6	70,6	77,7	174,63		
	11	llisa	61,6	75,8	70,6	77,7	169,49		
	12	llisa	61,6	75,4	70,6	77,7	179,98		
	13	llisa	61,5	75,7	70,6	77,7	172,04		
	14	llisa	61,5	75,9	70,7	77,7	168,53		
	15	llisa	61,5	75,8	70,7	77,7	171,07		
	1	rugosa	61,5	75,2	70,5	77,7	183,75		
	2	rugosa	61,3	75,4	70,8	77,7	183,53		
	3	rugosa	61,1	75,4	70,3	77,7	174,94		
	4	rugosa	61,4	75,3	70,6	77,7	182,74		
	5	rugosa	61,3	75,6	70,2	77,7	168,33		
	6	rugosa	61,6	75,4	70,6	77,7	179,98		
	7	rugosa	61,2	75,4	70,3	77,7	174,94		
	8	rugosa	61,1	75,5	70,2	77,7	170,81		
	9	rugosa	61,2	75,2	70,6	77,7	185,56		
	10	rugosa	61,5	75,8	70,9	77,7	174,32		
	11	rugosa	61,1	75,1	70,6	77,7	188,44		
	12	rugosa	61,5	75,3	70,7	77,7	184,54		
	13	rugosa	61,1	75,4	70,5	77,7	178,27		
	14	rugosa	61,4	75,5	70,9	77,7	182,52		
	15	rugosa	61,4	75,4	70,9	77,7	185,37		

Formeta	Punt nº	Cara	B inf	IR inf	IRo	Gramatge	ERIC	ERIC-Pro	Desv. Est.
PM-T3Q2-1	1	llisa	62,5	80,9	73,1	78,3	97,37	101,91	6,30
	2	llisa	62,6	81,3	73,7	78,3	95,88		
	3	llisa	62,2	80,6	73	78,3	101,09		
	4	llisa	62,5	80,6	72,9	78,3	100,33		
	5	llisa	62,4	80,9	72,9	78,3	95,93		
	6	llisa	62,6	80,9	73,1	78,3	97,37		
	7	llisa	62,5	80,8	72,9	78,3	97,37		
	8	llisa	62,6	80,8	73,2	78,3	99,59		
	9	llisa	62,8	81,4	73,4	78,3	92,32		
	10	llisa	62,7	81,2	73,4	78,3	95,17		
	11	llisa	62,6	80,9	73,2	78,3	98,10		
	12	llisa	62,7	81,3	73,6	78,3	95,16		
	13	llisa	62,5	80,9	73,2	78,3	98,10		
	14	llisa	62,6	80,9	73,4	78,3	99,61		
	15	llisa	62,6	80,8	73,2	78,3	99,59		
	1	rugosa	62,4	79,9	72,8	78,3	110,53		
	2	rugosa	62,5	79,8	72,8	78,3	112,19		
	3	rugosa	62,6	80,4	73	78,3	104,17		
	4	rugosa	62,4	79,9	72,7	78,3	109,67		
	5	rugosa	62,4	80,1	72,9	78,3	108,12		
	6	rugosa	62,4	79,7	72,3	78,3	109,52		
	7	rugosa	62,6	80,4	72,8	78,3	102,59		
	8	rugosa	62,3	79,6	72,9	78,3	116,54		
	9	rugosa	62,5	80,2	72,9	78,3	106,51		
	10	rugosa	62,5	80,3	72,9	78,3	104,93		
	11	rugosa	62,5	80,4	73,3	78,3	106,63		
	12	rugosa	62,4	80,1	72,5	78,3	104,84		
	13	rugosa	62,4	79,8	72,6	78,3	110,45		
	14	rugosa	62,5	80	72,5	78,3	106,40		
	15	rugosa	62,4	79,9	72,7	78,3	109,67		

Formeta	Punt nº	Cara	B inf	IR inf	IRo	Gramatge	ERIC	ERIC-Pro	Desv. Est.
PQ-B2	1	llisa	83,3	87	73,1	93,8	30,52	31,10	0,62
	2	llisa	83,5	87,2	73,4	93,8	29,95		
	3	llisa	83,3	87,1	73,4	93,8	30,50		
	4	llisa	83,3	87	73,3	93,8	30,88		
	5	llisa	83,5	87,2	73,4	93,8	29,95		
	6	llisa	83,3	87	73,4	93,8	31,06		
	7	llisa	83,3	86,9	73,1	93,8	31,07		
	8	llisa	83,3	87	73,4	93,8	31,06		
	9	llisa	83,4	87,1	73,6	93,8	30,86		
	10	llisa	83,3	87,1	73,4	93,8	30,50		
	11	llisa	83,3	87	73,3	93,8	30,88		
	12	llisa	83,4	87	73,1	93,8	30,52		
	13	llisa	83,4	87	73,2	93,8	30,70		
	14	llisa	83,2	87	73,7	93,8	31,62		
	15	llisa	83,3	87	73,2	93,8	30,70		
	1	rugosa	83,4	86,8	72,9	93,8	31,26		
	2	rugosa	83,3	86,8	73,3	93,8	32,00		
	3	rugosa	83,5	86,9	73,4	93,8	31,62		
	4	rugosa	83,2	86,7	73,1	93,8	32,20		
	5	rugosa	83,4	86,9	73,4	93,8	31,62		
	6	rugosa	83,5	87	73,4	93,8	31,06		
	7	rugosa	83,3	86,8	73,3	93,8	32,00		
	8	rugosa	83,5	86,9	73,2	93,8	31,25		
	9	rugosa	83,4	86,9	73,4	93,8	31,62		
	10	rugosa	83,3	86,8	73,3	93,8	32,00		
	11	rugosa	83,3	86,8	73,3	93,8	32,00		
	12	rugosa	83,4	86,9	73,1	93,8	31,07		
	13	rugosa	83,2	86,8	73,4	93,8	32,19		
	14	rugosa	83,3	86,9	73,4	93,8	31,62		
	15	rugosa	83,2	86,7	73,5	93,8	32,97		

Formeta	Punt nº	Cara	B inf	IR inf	IRo	Gramatge	ERIC	ERIC-Pro	Desv. Est.
PQ-T3Q1-2	1	llisa	72,9	72,6	65,7	86,6	156,30	158,45	5,33
	2	llisa	72,6	72,2	63,7	86,6	141,99		
	3	llisa	72,7	72,2	65,2	86,6	158,20		
	4	llisa	72,5	72,1	65,3	86,6	161,43		
	5	llisa	72,7	72,4	66	86,6	164,17		
	6	llisa	72,6	72,1	65,5	86,6	163,97		
	7	llisa	72,8	72,3	66	86,6	166,31		
	8	llisa	72,7	72,2	65,3	86,6	159,41		
	9	llisa	72,7	72,2	65,4	86,6	160,65		
	10	llisa	72,8	72,4	65,6	86,6	159,08		
	11	llisa	72,7	72,2	65,8	86,6	165,79		
	12	llisa	72,7	72,3	65,1	86,6	155,07		
	13	llisa	72,8	72,4	65,8	86,6	161,58		
	14	llisa	72,6	72,2	65,3	86,6	159,41		
	15	llisa	72,6	72,2	65,3	86,6	159,41		
	1	rugosa	73,4	73,1	66,7	86,6	158,54		
	2	rugosa	73,8	73,4	66,8	86,6	153,66		
	3	rugosa	73,6	73,3	67,1	86,6	159,50		
	4	rugosa	73,2	72,9	66,6	86,6	161,44		
	5	rugosa	73,6	73,2	67,1	86,6	161,64		
	6	rugosa	73,5	73,2	66,6	86,6	155,24		
	7	rugosa	73,3	73	66,7	86,6	160,63		
	8	rugosa	73,7	73,3	66,7	86,6	154,45		
	9	rugosa	73,2	72,9	66,1	86,6	155,17		
	10	rugosa	73,8	73,5	66,5	86,6	148,19		
	11	rugosa	73,3	73	66,1	86,6	153,20		
	12	rugosa	73,6	73,2	66,1	86,6	149,35		
	13	rugosa	73,8	73,4	66,4	86,6	148,96		
	14	rugosa	73,2	72,9	66,2	86,6	156,38		
	15	rugosa	73,9	73,6	66,9	86,6	150,89		

Formeta	Punt nº	Cara	B inf	IR inf	IRo	Gramatge	ERIC	ERIC-Pro	Desv. Est.
PQ-T3Q2-2	1	llisa	78,5	79,1	68,5	85,2	84,19	82,89	6,69
	2	llisa	78,6	79,8	69	85,2	79,12		
	3	llisa	78,2	78,9	68,6	85,2	86,99		
	4	llisa	78,6	79,9	68,1	85,2	73,91		
	5	llisa	78,9	80,3	68,6	85,2	72,19		
	6	llisa	78,3	79,4	68	85,2	78,47		
	7	llisa	78,6	79,7	68,7	85,2	78,71		
	8	llisa	78,1	79,2	68,8	85,2	84,67		
	9	llisa	78,3	79,5	68,3	85,2	78,87		
	10	llisa	78,7	80	68,4	85,2	74,25		
	11	llisa	78,4	79,7	68,3	85,2	76,81		
	12	llisa	78,1	79,3	68,6	85,2	82,50		
	13	llisa	78,1	79,4	68,7	85,2	81,93		
	14	llisa	78,6	79,9	68,8	85,2	77,11		
	15	llisa	78,2	79,4	68,5	85,2	80,91		
	1	rugosa	78	78,9	68,3	85,2	85,36		
	2	rugosa	77,7	78,5	68,5	85,2	91,11		
	3	rugosa	78,7	79,6	68,5	85,2	78,79		
	4	rugosa	77,1	79,6	68,3	85,2	77,84		
	5	rugosa	78	78,8	68,6	85,2	88,14		
	6	rugosa	77,9	78,4	68,4	85,2	91,72		
	7	rugosa	77,9	78,6	68,2	85,2	88,22		
	8	rugosa	78,1	78,1	68,3	85,2	94,77		
	9	rugosa	77,8	78,2	69	85,2	97,96		
	10	rugosa	78	78,6	68,1	85,2	87,67		
	11	rugosa	77,9	78,3	68,5	85,2	93,53		
	12	rugosa	78,3	79,2	68,4	85,2	82,57		
	13	rugosa	78,2	79,1	68,2	85,2	82,63		
	14	rugosa	78,1	78,7	68,3	85,2	87,62		
	15	rugosa	77,8	79	68	85,2	82,69		

ANNEX 4.3

En aquest annex es mostren els valors de ERIC emprats en la comparació de les dues cares d'una formeta de paper en termes de ERIC.

Formetes	ERIC	ERIC	ERIC	Desv.Est.	Desv.Est.	Desv.Est.	Desv.Est.	Desv.Est.
	llis	rugós	llis-rugós	llis	rugós	llis-rugós	Pond.llis	Pond.rugós
PM-Blanc-1	43,92	43,57	0,34	0,49	1,12	-0,62	1,12	2,56
PM-Blanc-2	71,01	62,73	8,28	2,39	0,06	2,33	3,36	0,09
PQ-Blanc-1	30,79	30,10	0,68	0,39	0,22	0,17	1,26	0,72
PQ-Blanc-2	59,21	57,66	1,55	2,58	3,27	-0,69	4,35	5,67
PM-T1Q1-1	216,39	209,77	6,63	8,97	7,75	1,23	4,15	3,69
PM-T1Q1-2	284,80	300,03	-15,23	22,35	31,77	-9,42	7,85	10,59
PM-T1Q2-1	165,27	162,29	2,99	3,41	4,09	-0,69	2,06	2,52
PM-T1Q2-2	156,89	155,45	1,44	7,28	10,06	-2,79	4,64	6,47
PM-T2Q1-1	164,26	172,12	-7,86	0,81	7,12	-6,31	0,49	4,14
PM-T2Q1-2	177,19	183,64	-6,45	11,71	3,96	7,75	6,61	2,16
PM-T2Q2-1	107,83	108,05	-0,22	5,83	6,44	-0,62	5,40	5,96
PM-T2Q2-2	119,74	120,35	-0,62	4,31	9,14	-4,83	3,60	7,59
PM-T3Q1-1	162,83	160,81	2,02	5,72	8,66	-2,95	3,51	5,39
PM-T3Q1-2	183,46	184,30	-0,84	4,97	34,62	-29,65	2,71	18,78
PM-T3Q2-1	98,11	101,07	-2,96	2,68	1,50	1,19	2,73	1,48
PM-T3Q2-2	112,41	121,93	-9,52	19,22	16,84	2,38	17,10	13,81
PQ-T1Q1-1	200,42	189,19	11,24	7,76	6,21	1,55	3,87	3,28
PQ-T1Q1-2	270,90	236,43	34,46	15,82	6,47	9,35	5,84	2,74
PQ-T1Q2-1	152,65	154,72	-2,07	5,26	1,25	4,00	3,44	0,81
PQ-T1Q2-2	150,00	147,54	2,47	25,76	19,48	6,28	17,17	13,20
PQ-T2Q1-1	152,61	165,37	-12,76	35,13	6,50	28,63	23,02	3,93
PQ-T2Q1-2	149,70	157,56	-7,86	20,00	6,48	13,53	13,36	4,11
PQ-T2Q2-1	84,04	85,07	-1,03	5,27	1,77	3,51	6,28	2,08
PQ-T2Q2-2	96,49	88,62	7,88	19,10	11,13	7,97	19,79	12,56
PQ-T3Q1-1	161,60	157,09	4,51	1,22	3,78	-2,56	0,76	2,41
PQ-T3Q1-2	163,94	174,50	-10,56	26,60	36,48	-9,87	16,23	20,90
PQ-T3Q2-1	89,89	94,48	-4,58	4,58	5,06	-0,47	5,10	5,35
PQ-T3Q2-2	83,43	85,58	-2,14	3,99	5,42	-1,44	4,78	6,34

ANNEX 4.4

En aquest annex es mostren els valors de ERIC emprats en la discussió de la influència del tipus de suport, de la granulometria i concentració de tinta.

Formeta	Cara	B inf	IR inf	IRo	Gramatge	ERIC	ERIC-Pro
PQ-B1	llisa	83,1	86,9	73,7	97,1	31,1	30,4
	llisa	83,1	86,9	73,6	97,1	30,9	
	llisa	83,3	87,1	73,9	97,1	30,4	
	rugosa	83,5	87,2	74,0	97,1	30,0	
	rugosa	83,6	87,1	73,9	97,1	30,4	
	rugosa	83,4	87,3	74,3	97,1	30,0	
PQ-B2	llisa	81,3	83,1	73,0	93,8	57,8	58,4
	llisa	81,3	83,2	73,2	93,8	57,7	
	llisa	81,0	82,8	73,4	93,8	62,2	
	rugosa	81,6	83,2	73,2	93,8	57,7	
	rugosa	81,9	83,7	73,5	93,8	54,4	
	rugosa	81,1	82,8	73,1	93,8	60,9	
PQ-T1Q1-1	llisa	70,5	70,1	65,3	91,9	197,9	194,8
	llisa	70,3	70,1	65,1	91,9	194,2	
	llisa	69,8	69,5	65,0	91,9	209,1	
	rugosa	71,1	70,9	66,1	91,9	190,9	
	rugosa	70,8	70,5	65,7	91,9	194,4	
	rugosa	71,2	70,9	65,6	91,9	182,3	
PQ-T1Q1-2	llisa	67,7	66,5	63,4	91,5	276,9	253,7
	llisa	67,8	66,6	63,7	91,5	282,9	
	llisa	68,3	67,3	63,7	91,5	253,0	
	rugosa	69,8	69,0	65,4	91,5	235,9	
	rugosa	70,1	69,3	65,6	91,5	230,3	
	rugosa	70,0	69,1	65,8	91,5	243,2	
PQ-T1Q2-1	llisa	72,6	72,1	65,3	88,1	158,7	153,7
	llisa	72,8	72,6	65,4	88,1	150,2	
	llisa	72,8	72,3	64,8	88,1	149,1	
	rugosa	72,9	72,7	65,9	88,1	154,1	
	rugosa	73,7	73,5	67,2	88,1	153,9	
	rugosa	73,2	72,9	66,4	88,1	156,2	
PQ-T1Q2-2	llisa	74,0	73,6	65,6	85,3	139,0	148,8
	llisa	71,4	71,9	66,1	85,3	179,4	
	llisa	75,0	74,9	67,1	85,3	131,5	
	rugosa	72,8	73,0	67,2	85,3	170,0	
	rugosa	74,7	74,4	66,6	85,3	135,2	
	rugosa	74,8	74,5	67,0	85,3	137,4	

Formeta	Cara	B inf	IR inf	IRo	Gramatge	ERIC	ERIC-Pro
PQ-T2Q1-1	llisa	72,6	72,3	66,3	89,4	165,1	159,0
	llisa	71,5	71,6	66,2	89,4	179,8	
	llisa	72,4	72,0	60,2	89,4	112,9	
	rugosa	71,7	71,4	65,3	89,4	171,0	
	rugosa	72,8	72,5	66,1	89,4	158,2	
	rugosa	73,0	72,6	66,9	89,4	166,9	
PQ-T2Q1-2	llisa	73,1	72,7	66,5	88,8	160,3	153,6
	llisa	71,0	71,0	63,9	88,8	162,1	
	llisa	74,2	74,6	66,6	88,8	126,6	
	rugosa	73,3	72,9	66,0	88,8	150,2	
	rugosa	73,0	72,7	66,5	88,8	160,3	
	rugosa	72,9	72,3	66,0	88,8	162,2	
PQ-T2Q2-1	llisa	78,5	79,2	70,2	95,6	82,7	84,6
	llisa	78,1	78,9	69,0	95,6	79,5	
	llisa	77,9	78,6	70,2	95,6	89,8	
	rugosa	78,2	79,0	70,5	95,6	86,8	
	rugosa	78,4	79,2	70,6	95,6	85,1	
	rugosa	78,5	79,3	70,5	95,6	83,3	
PQ-T2Q2-2	llisa	78,4	79,1	68,7	87,5	83,0	92,6
	llisa	75,2	76,8	69,4	87,5	118,3	
	llisa	78,0	78,6	68,6	87,5	88,1	
	rugosa	77,8	78,5	67,9	87,5	85,4	
	rugosa	76,7	77,2	67,9	87,5	101,0	
	rugosa	79,0	79,9	69,7	87,5	79,5	
PQ-T3Q1-1	llisa	72,9	72,4	65,7	86,2	161,1	159,3
	llisa	73,0	72,6	66,0	86,2	160,7	
	llisa	73,2	72,8	66,5	86,2	163,0	
	rugosa	72,7	72,4	65,7	86,2	161,1	
	rugosa	73,0	72,8	66,0	86,2	156,7	
	rugosa	73,4	73,2	66,4	86,2	153,5	
PQ-T3Q1-2	llisa	72,9	72,6	65,7	86,6	156,3	169,2
	llisa	70,3	70,7	65,3	86,6	193,5	
	llisa	72,6	72,2	63,7	86,6	142,0	
	rugosa	73,7	73,4	66,7	86,6	152,5	
	rugosa	70,3	70,5	66,2	86,6	216,6	
	rugosa	73,4	73,3	66,7	86,6	154,4	

ESTUDI FONAMENTAL DE LA CONCENTRACIÓ EFECTIVA DE TINTA RESIDUAL (ERIC)

Formeta	Cara	B inf	IR inf	IRo	Gramatge	ERIC	ERIC-Pro
PQ-T3Q2-1	llisa	77,5	78,3	68,5	86,7	91,9	92,2
	llisa	77,1	78,4	68,9	86,7	93,1	
	llisa	77,5	78,4	67,4	86,7	84,6	
	rugosa	77,6	78,5	68,4	86,7	89,0	
	rugosa	77,1	77,9	68,3	86,7	95,6	
	rugosa	77,5	78,1	69,2	86,7	98,9	
PQ-T3Q2-2	llisa	78,5	79,1	68,5	85,2	84,2	84,5
	llisa	78,6	79,8	69,0	85,2	79,1	
	llisa	78,2	78,9	68,6	85,2	87,0	
	rugosa	78,0	78,9	68,3	85,2	85,4	
	rugosa	77,7	78,5	68,5	85,2	91,1	
	rugosa	78,7	79,6	68,8	85,2	80,3	
PM-B1	llisa	62,6	87,0	75,5	76,5	43,3	43,7
	llisa	62,7	87,0	75,8	76,5	44,2	
	llisa	62,6	87,0	75,8	76,5	44,2	
	rugosa	63,0	87,0	75,5	76,5	43,3	
	rugosa	63,4	87,2	75,8	76,5	42,6	
	rugosa	63,2	87,0	76,0	76,5	44,8	
PM-B2	llisa	62,9	84,3	76,3	82,4	68,5	69,7
	llisa	62,7	84,0	76,5	82,4	73,2	
	llisa	62,6	84,1	76,4	82,4	71,4	
	rugosa	62,7	84,5	76,7	82,4	68,2	
	rugosa	62,8	84,4	76,8	82,4	70,0	
	rugosa	62,7	84,6	76,7	82,4	67,0	
PM-T1Q1-1	llisa	59,6	73,0	68,9	81,0	210,1	213,1
	llisa	59,6	72,8	69,3	81,0	226,7	
	llisa	59,7	73,2	69,3	81,0	212,5	
	rugosa	60,0	73,8	69,7	81,0	201,7	
	rugosa	59,6	73,2	69,5	81,0	217,2	
	rugosa	59,7	73,4	69,5	81,0	210,3	
PM-T1Q1-2	llisa	58,8	69,9	67,4	85,2	280,1	292,4
	llisa	58,7	70,2	67,4	85,2	265,2	
	llisa	58,6	69,4	67,4	85,2	309,1	
	rugosa	58,4	69,6	67,2	85,2	287,9	
	rugosa	58,3	69,9	67,3	85,2	276,1	
	rugosa	58,6	69,6	68,1	85,2	336,1	

Formeta	Cara	B inf	IR inf	IRo	Gramatge	ERIC	ERIC-Pro
PM-T1Q2-1	llisa	61,6	75,9	70,5	79,7	161,3	163,8
	llisa	61,7	76,1	71,2	79,7	167,1	
	llisa	61,6	75,9	70,9	79,7	167,4	
	rugosa	62,1	76,6	71,4	79,7	157,8	
	rugosa	62,0	76,5	71,6	79,7	163,3	
	rugosa	61,8	76,4	71,6	79,7	165,8	
PM-T1Q2-2	llisa	60,1	76,5	71,0	78,5	156,8	156,2
	llisa	60,0	76,7	70,8	78,5	149,7	
	llisa	59,6	75,7	70,2	78,5	164,2	
	rugosa	60,1	77,1	71,3	78,5	147,4	
	rugosa	60,4	76,4	71,5	78,5	166,7	
	rugosa	60,3	76,7	71,0	78,5	152,3	
PM-T2Q1-2	llisa	61,1	76,0	70,5	75,0	169,0	180,4
	llisa	61,1	76,0	70,7	75,0	172,0	
	llisa	61,1	75,0	70,2	75,0	190,6	
	rugosa	61,2	75,9	71,0	75,0	179,6	
	rugosa	60,8	75,3	70,5	75,0	187,5	
	rugosa	61,3	76,0	71,4	75,0	183,9	
PM-T2Q1-2	llisa	61,1	76,0	70,5	75,0	169,0	180,4
	llisa	61,1	76,0	70,7	75,0	172,0	
	llisa	61,1	75,0	70,2	75,0	190,6	
	rugosa	61,2	75,9	71,0	75,0	179,6	
	rugosa	60,8	75,3	70,5	75,0	187,5	
	rugosa	61,3	76,0	71,4	75,0	183,9	
PM-T2Q2-1	llisa	62,0	80,0	72,8	83,1	102,6	107,9
	llisa	61,9	80,0	73,3	83,1	106,8	
	llisa	62,0	79,4	73,0	83,1	114,1	
	rugosa	61,7	79,7	72,2	83,1	102,4	
	rugosa	61,8	79,4	73,1	83,1	115,1	
	rugosa	62,0	79,9	73,1	83,1	106,7	
PM-T2Q2-2	llisa	61,5	79,0	72,5	80,7	119,7	120,0
	llisa	61,5	79,3	72,6	80,7	115,4	
	llisa	61,6	79,1	73,1	80,7	124,0	
	rugosa	61,6	79,1	73,1	80,7	124,0	
	rugosa	61,5	79,0	73,2	80,7	127,1	
	rugosa	61,7	80,0	73,3	80,7	109,9	

ESTUDI FONAMENTAL DE LA CONCENTRACIÓ EFECTIVA DE TINTA RESIDUAL (ERIC)

Formeta	Cara	B inf	IR inf	IRo	Gramatge	ERIC	ERIC-Pro
PM-T3Q1-1	llisa	61,4	76,2	71,3	78,4	168,9	161,8
	llisa	61,6	76,9	72,0	78,4	162,1	
	llisa	61,3	76,6	71,2	78,4	157,5	
	rugosa	61,2	76,4	71,3	78,4	163,8	
	rugosa	61,6	76,5	71,7	78,4	167,6	
	rugosa	61,7	77,6	72,4	78,4	151,0	
PM-T3Q1-2	llisa	61,3	75,2	70,5	78,6	181,6	187,5
	llisa	61,5	75,2	70,9	78,6	189,1	
	llisa	61,2	75,4	70,7	78,6	179,7	
	rugosa	60,5	74,4	68,5	78,6	170,1	
	rugosa	61,1	75,2	70,8	78,6	187,1	
	rugosa	60,7	74,0	70,4	78,6	217,4	
PM-T3Q2-1	llisa	62,5	80,9	73,1	78,3	97,4	99,6
	llisa	62,6	81,3	73,7	78,3	95,9	
	llisa	62,2	80,6	73,0	78,3	101,1	
	rugosa	62,3	80,5	72,6	78,3	99,6	
	rugosa	62,3	80,3	72,6	78,3	102,6	
	rugosa	62,5	80,6	73,0	78,3	101,1	
PM-T3Q2-2	llisa	62,0	79,7	71,4	78,9	101,7	117,2
	llisa	62,1	79,9	71,7	78,9	101,0	
	llisa	61,9	77,8	71,5	78,9	134,6	
	rugosa	61,8	78,1	71,1	78,9	124,8	
	rugosa	61,8	79,4	71,1	78,9	103,8	
	rugosa	61,8	77,5	71,2	78,9	137,1	

CAPÍTOL 5 ASPECTES FÍSICS I QUÍMICS DE LA
DESINTEGRACIÓ DE PAPER REVISTA

5.1 INTRODUCCIÓ

El procés de destintatge de paper recuperat s'inicia amb un procés de desintegració, semblant al procés de desintegració que es duu a terme a les fàbriques de paper no integrades.

En aquesta etapa, es configura el tipus de pasta en quan a la qualitat de les fibres utilitzades i al grau de despreniment dels contaminants que acompanyen al paper recuperat com poden ser la tinta però també grapes, productes termofusibles, agents de resistència en humit, recobriments plàstics. Les condicions òptimes d'un bon procés de desintegració resultaran del compromís entre la qualitat de la pasta i les millors condicions per obtenir el màxim despreniment i la mínima fragmentació dels contaminants possible.

En aquest capítol s'analitza si el fet de realitzar l'etapa de desintegració en medi neutre provoca variacions en el despreniment i fragmentació de la tinta respecte a un destintatge alcalí convencional. S'estudiarà la influència dels factors tant físics com químics involucrats en l'etapa de desintegració. Per analitzar aquesta influència es parteix de mesures de concentració efectiva de tinta residual (ERIC), de blancor i del factor de destintabilitat Ink_D (Ink Detachment).

El temps de desintegració s'ha fixat en funció de la consistència i la velocitat del rotor, amb la condició imposada d'obtenir un grau de desfibratge equivalent a un índex de Somerville inferior al $0,01\%I_{SV}$.

Per a la realització d'aquest estudi s'han escollit les següents variables :

- **Consistència de desintegració:** s'ha escollit un rang de consistències de desintegració de 6%, 8%, 10%, 12% i 14%.
- **Velocitat del rotor:** s'ha escollit dues velocitats del rotor del púlper completament diferenciades com són 19 rev/s i 26 rev/s.

- **Tipus de tensioactiu:** s'han escollit dos tensioactius catiónics amb diferent tipus de cadena, un de cadena curta (clorur de trietil benzil amoni CC) i un de cadena llarga (clorur de miristil dimetil benzil amoni CLL).

L'estudi s'ha plantejat a partir de tres situacions físico-químiques ben diferenciades que permetran estudiar la influència del pH del medi i del punt d'addició dels reactius químics. Les tres fases estudiades són:

- **FASE A:** La desintegració es realitza en medi neutre, sense reactius químics. No hi ha addició de tensioactiu a durant la desintegració.
- **FASE B:** A la desintegració s'hi addiciona NaOH i H₂O₂, per tant es realitza una desintegració en medi bàsic. No hi ha addició de tensioactiu durant la desintegració.
- **FASE C:** Es realitza una desintegració típica, és a dir una desintegració alcalina amb presència del tensioactiu.

De cadascuna de les desintegracions realitzades es prepararan formetes de les quals es mesurarà la concentració efectiva de tinta residual (ERIC) i es determinarà la distribució de diàmetres equivalents mitjançant anàlisi d'imatge. Aquestes mesures permetran determinar si alguna de les condicions de desintegració estudiades provoca un augment significatiu de la fragmentació de la tinta.

Per altra banda, per quantificar el grau de despreniment de la tinta, s'ha realitzat un hiper-reatat després de cada desintegració. Com s'ha explicat al capítol 3 de materials i mètodes, aquesta operació permet eliminar totes les partícules de tinta que s'hagin després de les fibres durant la desintegració. L'anàlisi del ERIC de les formetes d'hiper-reatat donarà informació de la quantitat de tinta despresa durant la desintegració.

La Figura 5.1 mostra de manera esquemàtica els processos i anàlisis duts a terme. Com es pot veure s'han seguit tres camins paral·lels a on les etapes o tractaments han estat els mateixos però no els agents químics afegits a cada etapa.

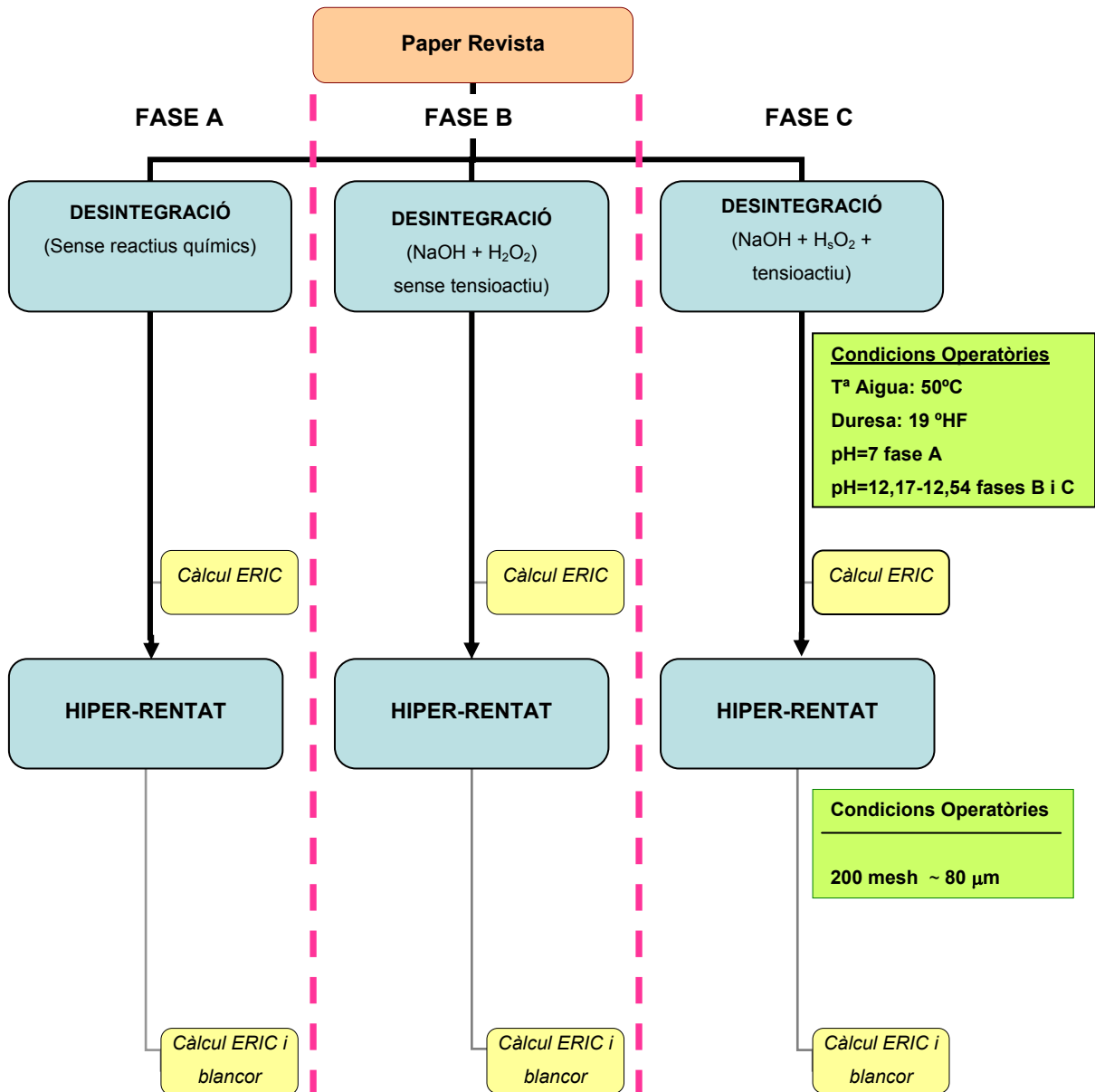


Figura 5.1.- Esquema de treball del present capítol.

Tot seguit es presentaran i discutiran els resultats obtinguts.

5.2 RESULTATS I DISCUSSIÓ

Com s'ha posat de manifest en el capítol 2 durant l'etapa de desintegració es configuren les característiques de la suspensió que serà sotmesa al procés de destintatge. En aquesta etapa es produeix el despreniment de la tinta de les fibres

cel·lulòsiques, però cal evitar un temps de pulpejat massa llarg ja que es podria produir una excessiva fragmentació de la tinta, fet que podria provocar fenòmens de redeposició de la tinta despreses sobre les fibres.

La fragmentació de la tinta pot ser mesurada mitjançant el ERIC de les formetes de desintegració. En primer lloc, es realitzarà un test d'efectes al conjunt dels valors de ERIC obtinguts en les formetes de desintegració per tal d'avaluar la significació de cadascuna de les variables estudiades.

Taula V.1.- Test d'efectes dels valors de ERIC de desintegració. Variables relacionades: Fase: A, B, C. Consistència: 6%, 8%, 10%, 12% i 14%. Velocitat del rotor: 19 rev/s i 26 rev/s.

Camp	Graus de llibertat	Suma de quadrats	F Ratio	Prob > F
%C	4	1293,5833	1,4445	0,2634
ω_{ROTOR}	1	54,000	0,1206	0,7326
Fase	3	1888,500	1,4059	0,2754

El test d'efectes mostra que cap de les variables estudiades provoca variacions significatives en els valors de ERIC de les formetes de desintegració, ja que la Prob>F per totes elles és superior a 0,05. Per tant, l'anàlisi estadístic posa de manifest que les diferents condicions físico-químiques i mecàniques estudiades no provocarien un augment o una disminució pronunciada del paràmetre ERIC i per tant, l'anàlisi estadístic semblaria indicar que no es produeixen variacions importants pel que fa a la fragmentació de la tinta.

Per avaluar el despreniment, cal estudiar la variació dels valors de ERIC de les formetes de hiper-rentat, en primer lloc es realitzarà un test d'efectes per estudiar la significació de les variables estudiades.

Taula V.2.- Test d'efectes dels valors de ERIC de hiper-rentat. Variables relacionades: Fase: A, B, C. Consistència: 6%, 8%, 10%, 12% i 14%. Velocitat del rotor: 19 rev/s i 26 rev/s.

Camp	Graus de llibertat	Suma de quadrats	F Ratio	Prob > F
%C	4	2672,60	39,9011	< 0,0001
ω_{ROTOR}	1	52,9000	3,1591	0,0853
Fase	3	4481,000	89,1999	<0,0001

Pel que fa al despreniment de la tinta assolit en les diferents condicions mecàniques i físico-químiques estudiades, el test d'efectes mostra que la consistència de desintegració i les condicions físico-químiques (representades per la fase) provoquen diferències estadísticament significatives en els valors de ERIC de les formetes de hiper-rentat. En canvi la velocitat del rotor sembla que no afecta al despreniment de la tinta.

Tot seguit es presentaran els resultats obtinguts.

5.2.1 Estudi de la fase A

La fase A consisteix en una desintegració en medi neutre, sense addició de reactius químics, per tant en aquesta fase el que es podrà discutir serà la influència de les variables físiques (consistència, velocitat del rotor i temps de desintegració de la suspensió) sobre el grau de fragmentació (desintegració) i despreniment de la tinta (hiper-rentat).

Les desintegracions s'han realitzat a pH neutre (pH=7) i amb aigua de la xarxa (duresa=19 °HF).

En la Taula V.3 que segueix, es mostren els resultats de ERIC de desintegració d'aquesta fase, obtinguts en efectuar la desintegració fixant com a paràmetre un índex de Somerville (%I_{SV}) inferior a 0,01% i per tant, la total individualització de les fibres. Això fa que hi hagi una gran variabilitat en els temps de desintegració entre les diferents condicions estudiades.

Taula V.3.- Valors de ERIC obtinguts després de l'etapa de desintegració a la Fase A.

C %	$\omega_{\text{ROTOR}} 19 \text{ rev/s}$		$\omega_{\text{ROTOR}} 26 \text{ rev/s}$	
	ERIC (ppm)	t _D (min)	ERIC (ppm)	t _D (min)
6%	208	50	214	22
8%	222	28	207	15
10%	238	14	200	9
12%	245	13	202	8
14%	253	12	205	7

Com es pot veure en aquesta taula, aparentment un augment de la consistència de desintegració, provoca un augment en els valors de ERIC quan la velocitat del rotor és més petita. Mentre que a 26 rev/s les valors de ERIC es mantenen pràcticament constants.

En el capítol precedent, s'ha exposat que la mida de la partícula de tinta és significativa respecte al valor de ERIC mesurat, obtenint-se així valors de ERIC més elevats quan es treballava amb partícules de tinta més petites. Per tant, el fet d'aconseguir valors de ERIC més elevats a 19 rev/s, podria ser degut a un major fraccionament de la tinta quan es treballa a aquesta velocitat del rotor.

La Figura 5.2 mostra l'evolució dels valors de ERIC en funció de la consistència de la suspensió i de la velocitat del rotor.

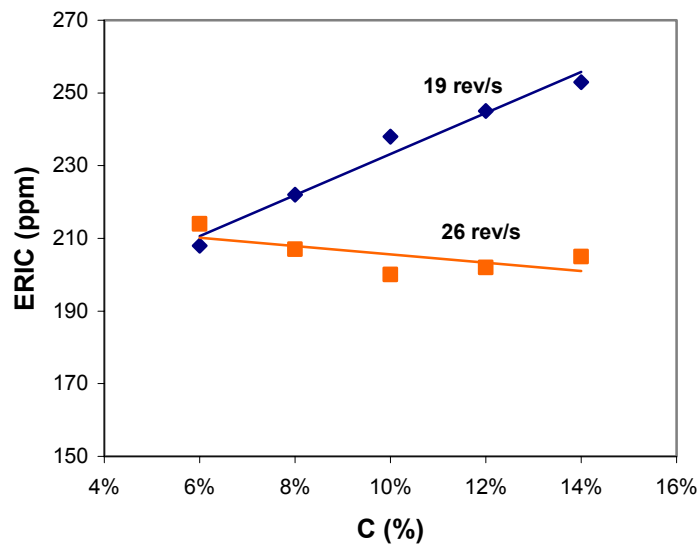


Figura 5.2.- Evolució del valor del ERIC de desintegració amb la consistència i la velocitat del rotor en l'etapa de desintegració de la fase A.

Com es pot veure, el valor de ERIC augmenta amb la consistència de la pasta quan es treballa a 19 rev/s. En canvi, quan es treballa a 26 rev/s els valors de ERIC es mantenen pràcticament constant .

La freqüència d'impacte entre les fibres i les parts mecàniques del púlpers seria lògic pensar que fos major a 26 rev/s que a 19 rev/s. Per tant, caldria esperar que en cas

d'observar diferències en la fragmentació de la tinta, a 26rev/s aquesta fos més elevada (Paraskevas, 1983). Experimentalment s'observa el comportament contrari, les desintegracions a 19rev/s condueixen a valors de ERIC superiors als obtinguts quan la desintegració s'ha dut a terme a 26 rev/s.

Cal tenir en compte però, que per assolir un desfibratge total ($%I_{SV} < 0,01$), el temps de desintegració necessari depèn de les condicions mecàniques a la que es duu a terme la desintegració. Així per una mateixa consistència el temps de desintegració a 19 rev/s és gairebé el doble que a 26 rev/s. Això fa que la freqüència de fregament de les fibres, es vegi compensada, en certa manera, pel major temps de desintegració, fet que pot provocar que els resultats obtinguts en aquest treball siguin uns valors de ERIC a 19 rev/s lleugerament superiors als valors de ERIC a 26 rev/s i que el test d'efectes no consideri significatives aquestes variacions.

Per obtenir informació sobre si l'augment dels valors de ERIC observat pot ser degut a una fragmentació més elevada es determina la distribució de diàmetres equivalents de les partícules de tinta mitjançant anàlisi d'imatge de les formetes de desintegració obtingudes. El resultat de l'anàlisi d'imatges és mostra a la Taula V.4. Els diàmetres equivalents promig i les superfícies d'àrea impresa mesurats es troben a l'annex 5.1.

Taula V.4.- Diàmetre equivalent (ϕ_{eq}) i percentatge de superfície impresa per diferents consistències de la suspensió paperera i velocitats del rotor.

ω_{ROTOR}	C%	ϕ_{eq} (μm)	% superfície impresa
19 rev/s	6%	8,9	5,3
	10%	11,4	4,0
	14%	9,4	3,4
26 rev/s	6%	11,9	5,7
	10%	11,7	4,4
	14%	9,9	4,7

Com es pot observar a la Taula V.4 el percentatge de superfície impresa, que representa la quantitat de tinta present en les formetes analitzades, presenta valors aproximadament constants ja que les diferències no són superiors al 2,3%. Pel que fa al diàmetre equivalent de les partícules de tinta, es pot veure que tampoc es

produeixen diferències entre els diferents diàmetres equivalents de la tinta ni en funció de la consistència ni de la velocitat del rotor.

Al capítol anterior, s'ha posat de manifest que les variacions en el paràmetre ERIC depenen de la granulometria de la tinta. Així petites variacions en la granulometria o en la quantitat de partícules de tinta de diàmetre inferior a 20 μm provocaran variacions importants en els valors de ERIC, mentre que les mateixes variacions en partícules de diàmetre equivalent superior a 20 μm provocaran variacions en el ERIC menors.

Així, és important estudiar els histogrames de les distribucions de diàmetre equivalent de la tinta. La Figura 5.3 compara els histogrames de les distribucions de diàmetre equivalent de les formetes estudiades. Les distribucions de diàmetres equivalents de les condicions estudiades es troben a l'annex 5.2.

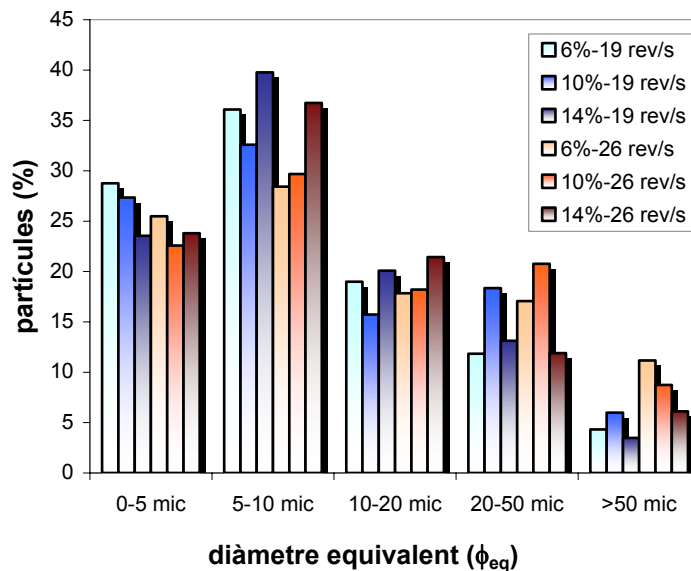


Figura 5.3.- Histograma de la distribució dels diàmetres equivalents de les partícules de tinta en les diferents operacions de desintegració estudiades: C%=6%~14% i velocitat del rotor de 19 rev/s i 26 rev/s.

Els histogrames mostren que les distribucions de partícules són força semblants per les diferents condicions estudiades. Si es para atenció en la fracció de partícules inferiors a 20 μm , que tal i com s'ha discutit en el capítol 4 són les que provoquen més variacions en els valors de ERIC, les diferències són encara menys significatives excepte en la franja que comprèn les partícules de 5 a 10 μm on el percentatge de partícules més alt correspon a una consistència del 14% i una velocitat del rotor de 19

rev/s. És en aquestes condicions que també s'obtenen els valors de ERIC més elevats.

Per tant, es podria concloure que el fet de fixar una qualitat determinada de la suspensió desintegrada, fet que obliga a variar el temps de desintegració en funció de la consistència i velocitat del rotor, fa que el grau de fragmentació de la tinta sigui del mateix ordre en totes les condicions estudiades.

Una vegada constatat el fet que no es produeixen diferències significatives pel que fa a la fragmentació de la tinta per les diferents condicions físico-químiques i mecàniques estudiades, cal veure si aquestes variacions provoquen diferències significatives en el despreniment de la tinta, avaluat mitjançant un procés de hiper-reatat.

Donat que durant la operació de hiper-reatat s'elimina tota la tinta després durant la desintegració, els valors de ERIC que s'obtenen són sensiblement inferiors als obtinguts en la desintegració. Una disminució dels valors de ERIC indicarà una millora en el despreniment de la tinta. La blancor, com ja s'ha comentat, es comporta de manera oposada al ERIC. Així, un augment de la blancor indicarà una millora en les propietats de la formeta i per tant, en aquest cas indicarà un millor despreniment de la tinta.

En la Taula V.5 es mostren els valors de ERIC i blancor obtinguts després de realitzar l'hiper-reatat a la suspensió desintegrada sota les condicions de consistència, velocitat del rotor i temps de desintegració indicats.

Taula V.5.- Valors de ERIC i blancor obtinguts després de l'etapa d'hiper-reatat de la Fase A.

ω_{ROTOR} (rev/s)	C %	ERIC (ppm)	Blancor (%)	t_D (min)
19 rev/s	6%	103	61,33	50
	8%	94	62,18	28
	10%	88	62,95	14
	12%	80	64,07	13
	14%	73	65,52	12
26 rev/s	6%	110	60,46	22
	8%	104	60,79	15
	10%	97	62,01	9
	12%	90	63,27	8
	14%	83	64,33	7

Els valors de ERIC de la Taula V.5 mostren que a mesura que augmenta la consistència de la suspensió, els valors de ERIC obtinguts després de l'operació de l'hiper-rentat disminueixen per qualsevol velocitat del rotor. Aquest resultat denota la importància del fregament de les fibres cel·lulòsiques sobre la quantitat de tinta despresada ja que el fregament entre fibres augmenta a mesura que augmenta la consistència de la suspensió.

En l'etapa de desintegració hi ha principalment dos factors que afecten al fregament:

- **La consistència en la que es duu a terme la desintegració.** Com més elevada sigui la consistència, més elevat serà el fregament entre les fibres. Per tant, la força de fregament entre les fibres serà més intensa.
- **La velocitat a la que es duu a terme la desintegració.** Com més elevada sigui la velocitat, més vegades es produirà el fregament entre les fibres.

La Figura 5.4 mostra l'evolució del valor de ERIC i blancor amb la consistència de la suspensió durant l'operació d'hiper-rentat per les dues velocitats del rotor, 19 rev/s i 26 rev/s.

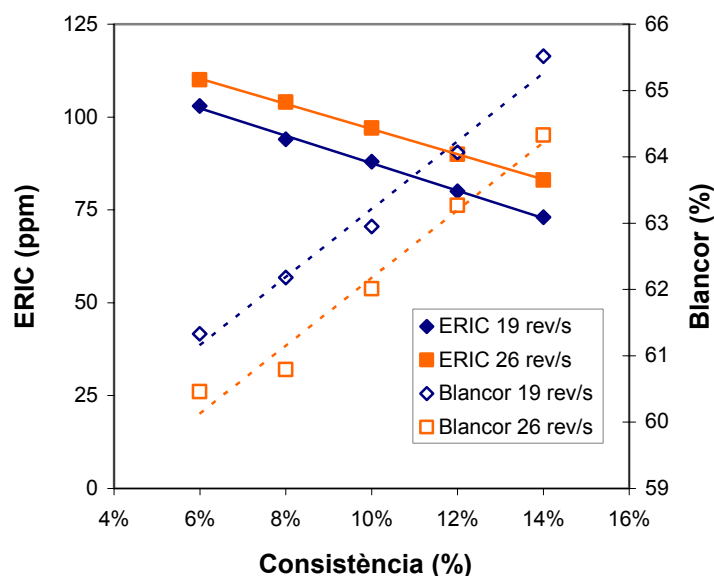


Figura 5.4.- Evolució dels valors de ERIC i blancor d'hiper-rentat amb la consistència i la velocitat del rotor després de l'etapa d'hiper-rentat de la fase A.

Com es pot observar, a mesura que augmenta la consistència i per tant, el fregament entre fibres, es produeix una disminució dels valors de ERIC, indicant així una millora en el despreniment de la tinta.

Pel que fa a la velocitat del rotor, tot i que caldria esperar un millor despreniment com més gran sigui la velocitat del rotor, s'observa que els valors de ERIC a 26 rev/s són sempre superiors als valors a 19 rev/s indicant que les formetes obtingudes en l'hiper-reatat a 19 rev/s contenen menys tinta que a 26 rev/s. Les mesures de blancor corroboren aquest fet, tot i que les diferències entre les dues velocitats del rotor són petites. Aquestes diferències observades en el despreniment de la tinta, podrien ser atribuïdes a les diferències en el temps de desintegració. En aquests assaigs, el temps de desintegració varia des de 7 fins a 50 minuts. La Taula V.5, mostra que els temps de desintegració a 19 rev/s són molt més elevats que a 26 rev/s. Per tant, podria ser possible que el major temps d'acció de les forces de fricció quan la desintegració es realitza a 19 rev/s tingués un pes més important que la major freqüència de fregament entre fibres, quan la desintegració es realitza a 26 rev/s.

Referent als valors de blancor, en la Figura 5.4 s'observa que una disminució dels valors de ERIC de l'hiper-reatat correspon a un augment del percentatge de blancor, ja que tots dos paràmetres avaluen la millora de les propietats òptiques de la formeta de paper. Una disminució del valor de ERIC indica una menor presència de tinta en la formeta i el mateix indica un augment del percentatge de blancor. Per tant, cal esperar una bona correlació en les mesures experimentals de les dues variables. A la Figura 5.5 es pot observar la correlació que existeix entre aquests dos paràmetres en aquesta fase A.

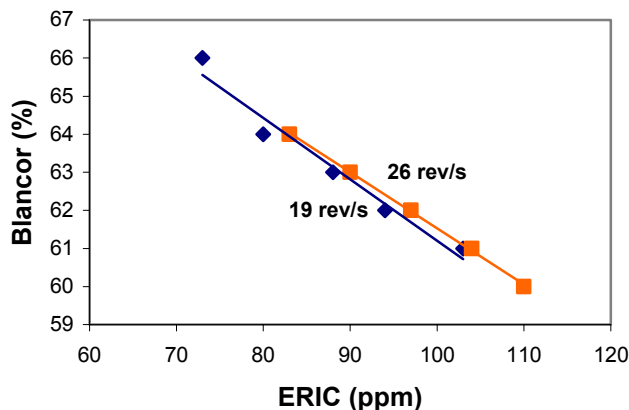


Figura 5.5.- Correlació entre la blancor (%) i el valor del ERIC (ppm).

Com es pot veure en la Figura 5.5, per les dues velocitats del rotor existeix una bona correlació entre els valors de ERIC i de blancor.

Una altra manera d'avaluar el despreniment és mitjançant el càlcul del factor de destintabilitat Ink_D (Ink Detachment) proposat per Hannecker, E. et *al.* (2003) i que es defineix a partir de l'equació que segueix:

$$Ink_D = \frac{ERIC_D - ERIC_{HR}}{ERIC_D} \times 100 \quad (5.1)$$

A on,

ERIC_D és el valor de ERIC de les formetes després de la desintegració.

ERIC_{HR} és el valor de ERIC de les formetes després de l'hiper-rentat.

El valor de Ink_D s'utilitzarà doncs, com a indicador de l'eficàcia de despreniment de tinta. Valors de Ink_D elevats, indicaran una bona eliminació de tinta durant l'etapa de desintegració. La utilització d'aquest índex permet avaluar el despreniment de la tinta en sentit global relativitzant els valors concrets de ERIC d'hiper-rentat obtinguts i referenciant-los als valors de la desintegració de partida. D'aquesta manera, és possible discriminar les condicions experimentals que en comparativa són més eficients.

S'ha de tenir present, que aquest índex és fruit d'un càlcul que analitza la disminució que experimenten els valors de ERIC de desintegració a l'etapa d'hiper-rentat i que aquesta disminució, més o menys pronunciada, dóna idea de la quantitat de tinta-lliure que hi havia en la suspensió de desintegració.

No obstant, no s'ha d'abandonar l'anàlisi individual dels valors absoluts de ERIC obtinguts a l'hiper-rentat ja que en aquesta etapa, els valors superiors de ERIC indiquen major quantitat de tinta present a la formeta i valors de ERIC inferiors equivalen a menor quantitat de tinta residual.

La Taula V.6 mostra els valors de Ink_D (%) per totes les consistències i velocitats del rotor estudiades.

Taula V.6.- Valors de Ink_D (%) obtinguts en la Fase A.

C %	ω_{ROTOR} 19 rev/s	ω_{ROTOR} 26 rev/s
6	50,48	48,60
8	57,66	49,76
10	63,03	51,50
12	67,35	55,45
14	71,15	59,51

La representació gràfica d'aquests valors es mostra a la Figura 5.6.

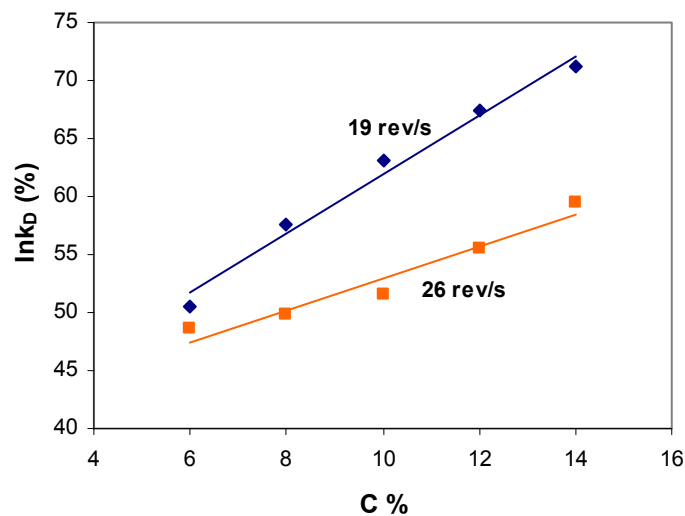


Figura 5.6.- Evolució de Ink_D (%) amb la consistència de la suspensió (C%) per les dues velocitats del rotor estudiades.

La Figura 5.6 mostra que a mesura que augmenta la consistència de la suspensió (C%), el percentatge de tinta despresada és major, independentment de la velocitat aplicada. Per tant, l'eliminació de tinta augmenta a mesura que augmenta la consistència a la que es treballa.

També es pot observar que els nivells de despreniment són més alts a 19 rev/s que a 26 rev/s i que la diferència entre aquests valors de despreniment de la tinta s'incrementa a mesura que augmenta la consistència de la suspensió. Per tant, aquest factor de destintabilitat Ink_D , corrobora els resultats obtinguts mitjançant l'anàlisi dels valors de ERIC i blancor de hiper-rentat.

Tot seguit s'estudiarà la influència del medi bàsic en el despreniment i la fragmentació de la tinta.

5.2.2 Estudi de la fase B

En aquesta fase, paral·lela a l'anterior, s'ha introduït una càrrega alcalina de hidròxid sòdic i peròxid d'hidrogen com a agent oxidant, per així estudiar la influència conjunta de les variables mecàniques i químiques.

Les desintegracions es realitzen a pH alcalí (pH≈11) degut a l'addició d'un 1% d'hidròxid sòdic, s'addiciona també un 1% de peròxid d'hidrogen i s'utilitza aigua de l'aixeta (duresa=19 °HF).

La presència d'hidròxid sòdic (medi alcalí) durant la desintegració accelera el procés de despreniment de la tinta. Les principals accions de l'hidròxid sòdic són les que segueixen:

- ✓ Afavorir l'inflament de les fibres, accelerant així el despreniment de la tinta.
- ✓ Induir la ionització dels grups carboxílics de la cel·lulosa augmentant-ne la repulsió i millorant la dispersió de la suspensió fibrosa.
- ✓ Saponificar les resines presents en la tinta, induint una càrrega negativa sobre la superfície de la tinta i per tant, augmentant la repulsió entre la tinta i les fibres de cel·lulosa
- ✗ Provoca l'engroguiment de les fibres procedents de pasta mecànica degut a la seva reacció amb la lignina residual present en aquestes fibres. Per contrarestar aquest engroguiment, s'addiciona el peròxid d'hidrogen.

El principal efecte de l'hidròxid sòdic s'observarà en les formetes d'hiper-rentat, ja que és en aquesta etapa on s'estudia el grau de despreniment de la tinta. Tot i això, en primer lloc s'estudiarà si l'hidròxid sòdic té alguna influència en la fragmentació de la tinta.

De la mateixa manera que s'ha procedit en la fase A, el temps final de desintegració s'ha fixat en funció de que el desfibratge de la suspensió sigui total mitjançant ($%I_{SV} < 0,01$)

La taula Taula V.7 mostra els diferents valors de ERIC i els temps de desintegració obtinguts en aquesta fase.

Taula V.7.- Valors de ERIC obtinguts després de l'etapa de desintegració a la Fase B.

C %	$\omega_{\text{ROTOR}}= 19 \text{ rev/s}$		$\omega_{\text{ROTOR}}= 26 \text{ rev/s}$	
	ERIC (ppm)	t_D (min)	ERIC (ppm)	t_D (min)
6%	222	50	218	22
8%	225	28	221	15
10%	226	14	218	9
12%	229	13	210	8
14%	231	12	191	7

Es pot observar que els valors de ERIC es mantenen pràcticament constants tant si es treballa a 19 rev/s com a 26 rev/s. Tampoc s'observen diferències importants en els valors d'ERIC a l'augmentar la consistència de desintegració.

Aquest comportament, es pot explicar a partir de l'acció conjunta de les diferents variables mecàniques i químiques involucrades en el procés. En aquest cas, serà interessant comparar els valors de ERIC obtinguts en ambdues fases A i B per així conèixer i aïllar l'efecte de l'addició de l'hidròxid sodic .

Aquest estudi ens permetrà estudiar si el medi bàsic provoca variacions en la fragmentació de la tinta durant la desintegració tal i com indica la bibliografia abans mencionada. La comparativa es mostra en la Figura 5.7.

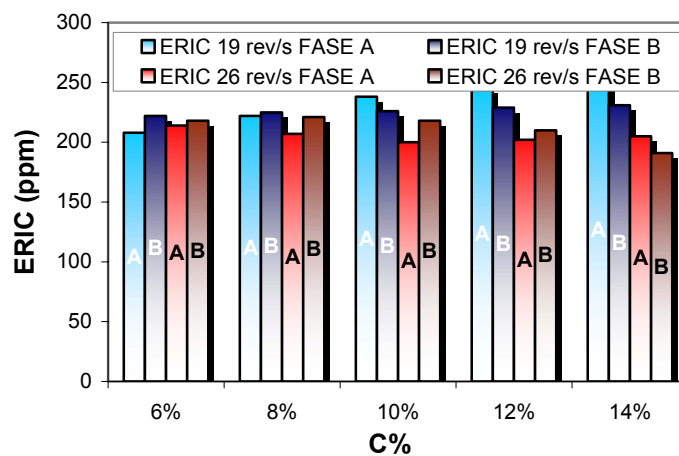


Figura 5.7.- Comparativa del valor de ERIC de desintegració en les etapes A i B per les diferents consistències i velocitats del rotor estudiades.

La Figura 5.7, mostra que a consistències baixes (6% i 8%), pràcticament no s'observen diferències entre els valors de ERIC de la fase A i de la fase B. En canvi, a consistències mitjanes-altes (10%, 12% i 14%), els valors de ERIC de la fase B són lleugerament inferiors als de la fase A. De tota manera les diferències observades són petites i poc significatives. Tot i això, aquestes diferències poden ser atribuïdes a l'acció lubricant de l'hidròxid sòdic posada de manifest per diversos autors (Azevedo, et al. 1999; Røring, et al.1998)

Per tal de contrastar si la lleugera disminució en el ERIC observada pot ser atribuïda a una disminució en la fragmentació cal estudiar les distribucions de diàmetre equivalent de la tinta obtingudes mitjançant anàlisi d'imatge.

La Taula V.8 mostra els diàmetres equivalents i el percentatge de superfície impresa obtinguts per les diferents condicions estudiades a la fase B.

Taula V.8.- Diàmetre equivalent (ϕ_{eq}) i percentatge de superfície impresa per diferents consistències de la suspensió paperera i velocitats del rotor estudiades a la Fase B

ω_{ROTOR}	C%	ϕ_{eq} (μm)	% superfície impresa
19 rev/s	6%	11,6	6,4
	10%	11,1	6,0
	14%	10,9	6,9
26 rev/s	6%	12,0	8,4
	10%	11,3	7,5
	14%	11,7	8,3

Els diàmetres equivalents mostrats a la taula posen de manifest que no hi ha pràcticament variacions en la mida de les partícules de tinta per les diferents condicions mecàniques estudiades en aquesta fase.

Si es comparen els percentatges de partícules de tinta amb diàmetre equivalent inferior a 20 μm , que són les que tenen una major influència en els valors de ERIC, obtinguts a la fase A i B es podrà determinar si la presència d'hidròxid sòdic en el procés de desintegració actua sobre la fragmentació de les partícules de tinta.

La Figura 5.8 mostra el percentatge de partícules de tinta a amb diàmetres inferiors a $20 \mu\text{m}$ en funció de la consistència de desintegració per les fases A i B. S'han representat els valors referits a desintegracions realitzades a 26 rev/s. Les desintegracions realitzades a 19 rev/s presenten valors semblants.

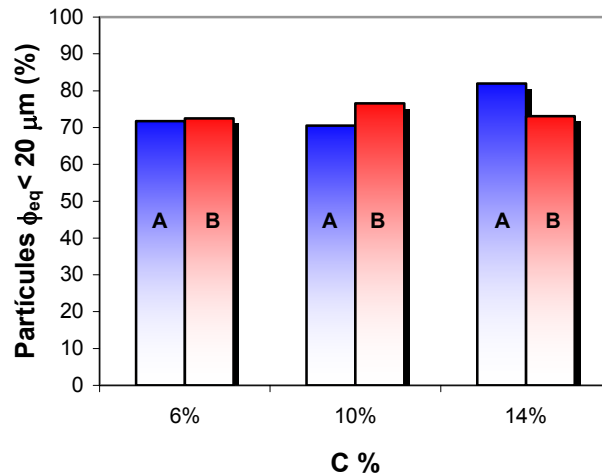


Figura 5.8.- Percentatge de partícules de tinta de $\phi_{eq} < 20 \mu\text{m}$ de les formetes de desintegració de la fase A i B per les diferents consistències estudiades a 26 rev/s.

La Figura 5.8 mostra que el percentatge de partícules inferiors a $20 \mu\text{m}$ és pràcticament el mateix en les dues fases estudiades i per qualsevol condició de desintegració. Per tant, l'anàlisi d'imatge també reflexa que la presència d'hidròxid sòdic en la desintegració estudiada no causa una disminució en la fragmentació de les partícules de tinta.

Com ja s'ha exposat en la introducció de la discussió d'aquesta fase B, la presència d'hidròxid sòdic afecta principalment al despreniment de la tinta. És per aquest motiu que l'estudi del ERIC de les formetes de hiper-reatat i la comparació la fase A permetrà posar de manifest aquesta influència.

La Taula V.9 mostra els valors de ERIC i blancor obtinguts en l'hiper-reatat del paper revista a les fases A i B.

Taula V.9.- Valors de ERIC i blancor obtinguts després de l'etapa d'hiper-reatat de les fases A i B.

ω_{ROTOR} (rev/s)	C %	A		B	
		ERIC (ppm)	Blancor (%)	ERIC (ppm)	Blancor (%)
19 rev/s	6%	103	61,33	77	66,08
	8%	94	62,18	75	66,53
	10%	88	62,95	68	67,40
	12%	80	64,07	66	67,74
	14%	73	65,52	62	68,38
26 rev/s	6%	110	60,46	75	66,41
	8%	104	60,79	71	66,80
	10%	97	62,01	63	67,22
	12%	90	63,27	57	68,18
	14%	83	64,33	55	68,91

S'observa que els valors de ERIC de la fase B disminueixen a mesura que augmenta la consistència de desintegració, mostrant així que l'acció conjunta de l'hidròxid sòdic i la consistència de desintegració afavoreixen el despreniment de la tinta.

La representació gràfica dels valors de ERIC d'hiper-reatat de les fases A i B es mostren en la Figura 5.9 que segueix.

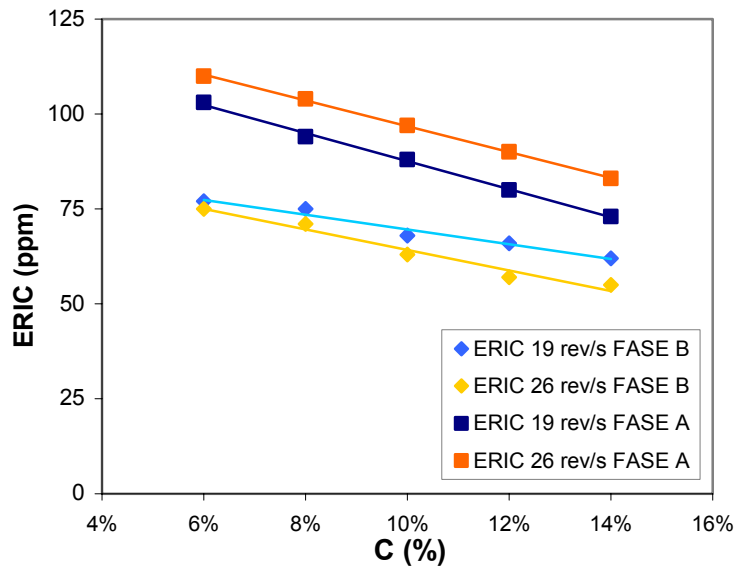


Figura 5.9.- Evolució dels valors de ERIC i blancor d'hiper-reatat amb la consistència i la velocitat del rotor de les etapes A i B.

La Figura 5.9 mostra que els valors de ERIC de la fase B són sempre inferiors als de la fase A posant de manifest que el medi bàsic millora el despreniment de la tinta. Pel que fa a la influència que exerceix la velocitat del rotor en el grau de despreniment de la tinta, en aquesta fase B s'observa que no existeixen pràcticament diferències entre els valors de ERIC obtinguts.

Així doncs, semblaria que l'hidròxid sòdic provocaria un efecte més mecànic que químic sobre les fibres de cel·lulosa. La principal acció d'aquest agent químic consistiria doncs, en afavorir l'inflament de les fibres, lleugerament més elàstiques que la tinta, provocant la fragmentació de la tinta i afavorint el despreniment de les partícules de tinta de la superfície de les fibres.

A més, es creu que el medi alcalí creat per l'hidròxid sòdic, provoca una lleugera ionització dels grups carboxílics de la cel·lulosa induint una càrrega superficial negativa sobre la seva superfície, fent augmentar la repulsió entre les fibres. Aquesta repulsió, milloraria la dispersió de la suspensió i per tant, afavoriria el despreniment de la tinta (Beneventi et al., 2003). A més, Larsson et al. (1984) creu que l'addició d'hidròxid sòdic, pot saponificar les resines presents en la tinta induint una càrrega negativa sobre la superfície de la tinta i per tant, augmentant la repulsió entre la tinta i les fibres de cel·lulosa facilitant-ne el despreniment.

L'avaluació de l'índex de destintabilitat permetrà comparar el despreniment de tinta obtingut en medi neutre i en medi alcalí.

A la Taula V.10 mostra els resultats de l'índex Ink_D en medi neutre i medi alcalí.

Taula V.10.- Valors de Ink_D (%) obtinguts després de l'etapa d'hiper-reatat a les fases A i B.

C %	$\omega_{\text{ROTOR}} = 19 \text{ rev/s}$		$\omega_{\text{ROTOR}} = 26 \text{ rev/s}$	
	Ink_D Fase A (%)	Ink_D Fase B (%)	Ink_D Fase A (%)	Ink_D Fase B (%)
6	50,48	65,32	48,60	65,60
8	57,66	66,67	49,76	67,87
10	63,03	69,91	51,50	71,10
12	67,35	71,18	55,45	72,86
14	71,15	73,16	59,51	71,20

Es pot observar que els valors de Ink_D obtinguts a la fase B són molt més elevats que els de la fase A, sobretot quan es treballa a una velocitat del rotor de 26 rev/s. També s'observa que el medi alcalí provoca que els valors de Ink_D per les dues velocitats del rotor s'igualin.

Si es representen aquests valors de Ink_D de les dues fases, en funció de la consistència de desintegració s'obté la Figura 5.10.

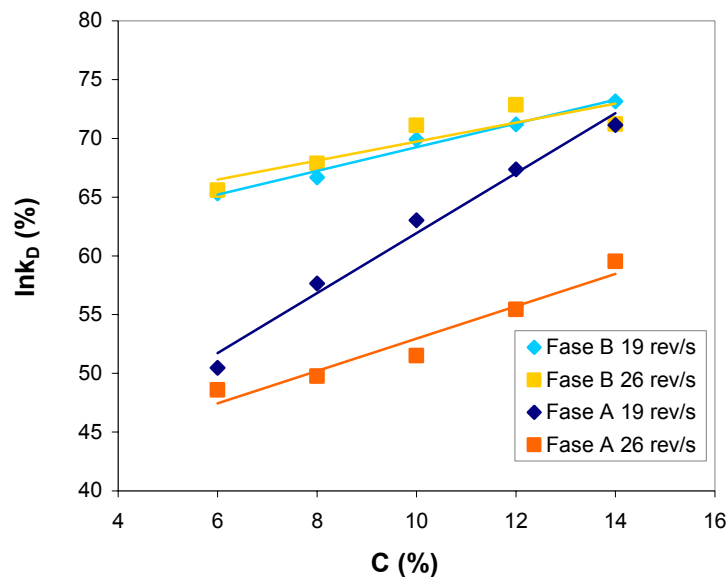


Figura 5.10.- Evolució del Ink_D (%) de les fases A i B amb la consistència de la suspensió (C%) per les dues velocitats del rotor.

S'observa que tant a la fase A com a la fase B, a mesura que s'incrementa la consistència de treball, els valors de Ink_D augmenten. Aquest augment, tot i ser significatiu, no és tant acusat en la fase B com en la fase A i pot ser degut a que l'addició d'hidròxid sòdic, al provocar l'inflament de les fibres, fa disminuir la quantitat d'aigua lliure present en la suspensió i per tant, la viscositat i la força de fregament entre les fibres serà molt més important que si hi ha hidròxid sòdic en el medi. Així, a la fase B la intensitat de fregament entre les fibres ja no estarà governada només per la consistència sinó que l'hidròxid sòdic també hi influirà.

L'efecte del medi bàsic serà més evident a baixes consistències, ja que el fregament de les fibres sense l'addició de productes químics és menor que a consistències altes. Per tant, cal pensar que l'acció realment responsable de l'alliberament de tinta és el fregament degut per una banda, a la quantitat de fibres presents, per mitges i altes

consistències i per altra banda, a baixes consistències, degut a l'increment de volum de les fibres provocat per l'inflament que ocasiona l'addició de l'hidròxid de sodi.

El test d'efectes dels valors de ERIC de les formetes de hiper-rentat de les fases A i B, permetrà constatar estadísticament la influència de l'hidròxid sòdic en el despreniment de la tinta.

Els resultats obtinguts són els mostrats a la Taula V.11.

Taula V.11.- Test d'efectes. Variables relacionades: Fase: A i B, consistència de la pasta: 6% ~ 14% i velocitat del rotor: 19 rev/s i 26 rev/s.

Camp	Graus de llibertat	Suma de quadrats	F Ratio	Prob > F
Fase	1	3200,4500	118,2824	<.0001
C %	4	1384,7000	12,7940	0,0002
ω_{ROTOR}	1	18,0500	0,6671	0,4288

Com es pot veure, la fase i per tant el pH del medi és la variable que més influeix en les variacions de ERIC de hiper-rentat i per tant en el despreniment. L'altre variable amb significació és la consistència de desintegració. L'anàlisi estadístic confirma les conclusions extretes de la discussió de resultats.

Una vegada constatat que el medi bàsic millora el despreniment de la tinta, cal estudiar l'efecte que pot tenir sobre el despreniment i la fragmentació de la tinta l'addició de tensioactiu en l'etapa de desintegració

5.2.3 Estudi de la fase C

En aquesta tercera fase, les desintegracions s'han realitzat amb les mateixes condicions que a la fase B (1% de hidròxid sòdic, 1% de peròxid d'hidrogen duresa=19 °HF) per tant en medi bàsic. La diferència amb la fase anterior és que s'ha addicionat el tensioactiu al púlper.

Durant la desintegració, els tensioactius s'adsorbeixen a la interfase sòlid-líquid contribuint al despreniment de la tinta i estabilitzant la tinta en el si de la suspensió un cop despresa (Beneventi, et al. 2003).

L'objectiu d'aquesta fase és estudiar la influència en la fragmentació i despreniment de la tinta offset a l'addicionar un tensioactiu catiònic en l'etapa de desintegració del paperot. S'han escollit dos tensioactius catiònics amb diferent longitud de cadena per tal d'estudiar la influència que aquesta pot tenir en el despreniment i la fragmentació de la tinta. Els tensioactius emprats són:

- Clorur de miristil dimetil benzil amoni. Per facilitar la discussió de resultats s'anomenarà tensioactiu de cadena llarga (CLL)
- Clorur de trietil benzil amoni. Per facilitar la discussió de resultats s'anomenarà tensioactiu de cadena curta (CC).

S'iniciarà la discussió estudiant la variació dels valors de ERIC de les formetes de desintegració, en primer lloc per estudiar la influència dels dos tensioactius en la fragmentació de la tinta. Tot seguit es compararan els resultats de la fase C amb els obtinguts a la fase B per tal d'estudiar la influència de l'addició de tensioactiu.

Els valors de ERIC de desintegració de la fase C es mostren a la Taula V.12. A l'igual que en les fases anteriors, s'ha fixat com a temps de desintegració el temps necessari per aconseguir la individualització total de les fibres, fixant-se com indicador un índex de Somerville inferior a 0,01%.

Taula V.12.- Valors de ERIC obtinguts després de l'etapa de desintegració a la Fase C.

C %	tensioactiu	$\omega_{\text{ROTOR}}=19 \text{ rev/s}$		$\omega_{\text{ROTOR}}=26 \text{ rev/s}$	
		ERIC (ppm)	t_D (min)	ERIC (ppm)	t_D (min)
6%	CC	209	50	249	22
	CLL	205		242	
8%	CC	227	28	256	15
	CLL	218		251	
10%	CC	258	14	268	9
	CLL	223		267	
12%	CC	225	13	235	8
	CLL	225		241	
14%	CC	249	12	205	7
	CLL	219		228	

Els valors de ERIC de la taula mostren que quan la velocitat del rotor és de 26 rev/s no existeixen diferències entre els dos tipus tensioactius estudiats, en canvi quan la velocitat del rotor és de 19 rev/s els valors de ERIC del tensioactiu de cadena llarga són inferiors als valors de ERIC del tensioactiu de cadena curta. Per tant semblaria

que un augment en la longitud de cadena del tensioactiu contribueix a disminuir la fragmentació. L'efecte de la longitud de la cadena sobre el despreniment de la tinta és confús, Vilaseca (1999) mostra que pels tensioactius carboxilats un augment en la longitud de la cadena condueix a una disminució de la fragmentació de la tinta mentre que pels tensioactius de tipus sulfat no s'observa aquesta influència.

La Figura 5.11 mostra l'evolució del paràmetre ERIC en funció de la consistència de desintegració i del tipus de tensioactiu.

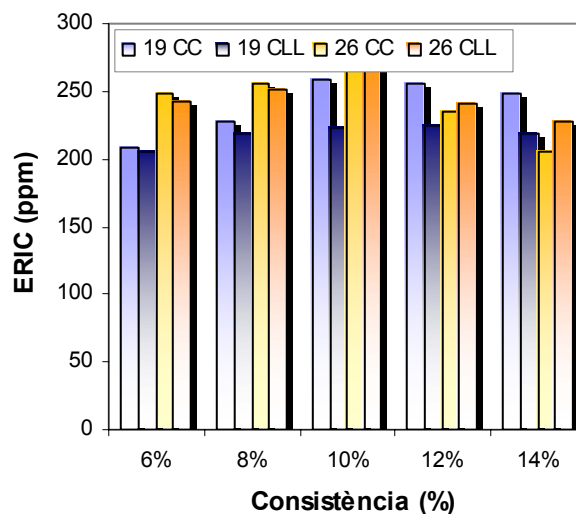


Figura 5.11.- Evolució del ERIC de les formetes de la fase C en funció de la consistència de desintegració. Pels dos tipus de tensioactius estudiats i les dues velocitats del rotor.

La Figura 5.11 mostra que per les dues velocitats del rotor l'evolució dels valors de ERIC amb la consistència és la mateixa. Els valors de ERIC augmenten amb la consistència quan es treballa a consistències mitges-baixes (6-10%) indicant un possible augment de la fragmentació de la tinta. Per sobre del 10% de consistència, els valors de ERIC disminueixen a mesura que la consistència augmenta. Aquest fet podria ser degut al canvi en la naturalesa de les forces responsables del desfibratge. Paraskevas (1983), posa de manifest que a baixes consistències el desfibratge és degut majoritàriament a l'impacte de la suspensió amb les parts mecàniques del rotor, mentre que a altes consistències el desfibratge és degut a les forces viscoses de la suspensió. Per tant i segons els resultats obtinguts, les forces mecàniques induirien un major fraccionament de la tinta. Aquest fet també explicaria que a baixes consistències els valors de ERIC més elevats s'obtinguin a velocitats del rotor més elevades, ja que per una mateixa consistència de desintegració, com més elevada sigui la velocitat del rotor més elevat serà l'impacte de la suspensió amb les parts mecàniques del púlder.

Per tal de constatar si les variacions de ERIC observades són degudes a una fragmentació de la tinta, cal observar els diàmetres equivalents de les formetes obtingudes (Taula V.13)

Taula V.13.- Diàmetres equivalents i superfície impresa per les consistències de desintegració 6%, 10% i 14%, els dos tipus de tensioactiu i les dues velocitats del rotor estudiades.

C %	tensioactiu	$\omega_{\text{ROTOR}} = 19 \text{ rev/s}$		$\omega_{\text{ROTOR}} = 26 \text{ rev/s}$	
		$\phi_{\text{eq}} (\mu\text{m})$	superfície impresa (%)	$\phi_{\text{eq}} (\mu\text{m})$	superfície impresa (%)
6%	CC	10,5	3,8	10,2	5,0
	CLL	10,3	3,2	11,0	6,5
10%	CC	11,4	5,2	11,0	5,5
	CLL	11,3	4,1	11,8	6,3
14%	CC	11,03	5,1	11,2	4,3
	CLL	11,1	4,8	11,4	4,9

Els valors de diàmetre equivalent són iguals per totes les condicions estudiades i per tant posen de manifest que no es produeixen diferències en la granulometria de la tinta al variar les condicions mecàniques ni fisico-químiques d'aquesta fase. Així doncs i pel que fa a la fragmentació les diferències observades en el ERIC no poden ser atribuïdes a la fragmentació de la tinta.

Per tal d'estudiar si l'addició de tensioactiu en l'etapa de desintegració provoca diferències en la fragmentació cal comparar els resultats obtinguts a la fase B i a la fase C. La Figura 5.12 il·lustra aquesta comparació.

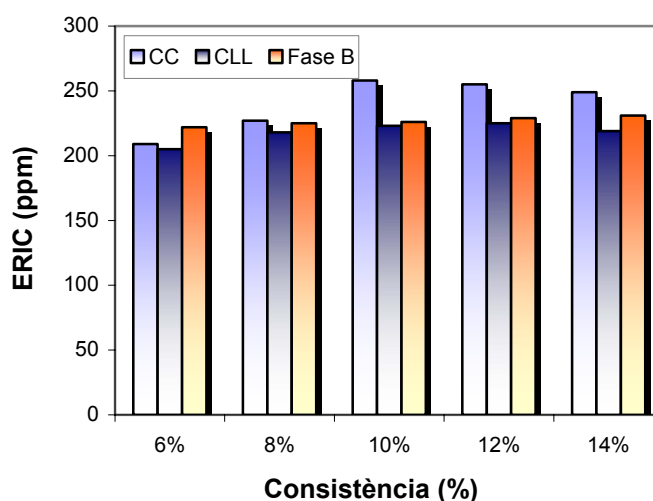


Figura 5.12.- Comparació dels valors de ERIC de desintegració de la fase C i de la Fase B quan la desintegració s'ha dut a terme a 19 rev/s.

La Figura 5.12 mostra que no existeixen diferències significatives entre els valors de ERIC de la fase B i de la fase C quan s'utilitza tensioactiu de cadena llarga. Pel que fa al tensioactiu de cadena curta, els valors de ERIC de la fase C quan aquest tensioactiu hi és present són lleugerament superiors als de la fase B a partir de la consistència del 10%. Aquest fet semblaria suggerir que aquest tensioactiu fa que la fragmentació de la tinta augmenti, però les distribucions de diàmetre equivalent mesurades descarten aquest fet.

Els resultats d'aquest treball difereixen dels obtinguts per Santos et al (1996). Aquest autor suggeria que la presència de tensioactius catiónics a l'etapa de desintegració provocava un augment de la fragmentació de la tinta, posats de manifest per un augment considerable dels valors de ERIC de desintegració. No obstant, les condicions de treball emprades per aquest autor ($T_D=20$ minuts; $C_D=12\%$), són molt més elevades que les utilitzades en aquest treball i per tant, la fragmentació observada per Santos et al. podria ser atribuïda a l'efecte sinèrgic d'aquestes condicions de treball.

Una vegada posat de manifest que els tensioactius catiónics no provoquen un augment de la fragmentació, cal veure si la presència d'aquests tensioactius a l'etapa de desintegració té alguna influència en el despreniment de la tinta. La Taula V.14 mostra els valors de ERIC i blancor obtinguts en les formetes de hiper-rentat de la fase C.

Taula V.14.- Valors de ERIC i blancor obtinguts després de l'etapa d'hiper-rentat a la Fase C.

ω_{ROTOR} (rev/s)	C %	Tipus de tensioactiu	ERIC (ppm)	Blancor (%)	t_D (min)
19 rev/s	6%	Cadena curta	73	66,03	50
		Cadena llarga	88	64,59	
	8%	Cadena curta	70	66,95	28
		Cadena llarga	74	66,11	
	10%	Cadena curta	66	67,38	14
		Cadena llarga	66	67,27	
	12%	Cadena curta	61	67,74	13
		Cadena llarga	59	68,02	
	14%	Cadena curta	55	68,29	12
		Cadena llarga	53	68,41	
26 rev/s	6%	Cadena curta	77	65,06	22
		Cadena llarga	85	64,48	
	8%	Cadena curta	73	65,49	15
		Cadena llarga	77	64,46	
	10%	Cadena curta	70	66,47	9
		Cadena llarga	72	65,39	
	12%	Cadena curta	66	67,33	8
		Cadena llarga	65	66,44	
	14%	Cadena curta	62	67,37	7
		Cadena llarga	61	66,38	

La Figura 5.13 mostra l'evolució dels valors de ERIC de hiper-reatat en la fase C.

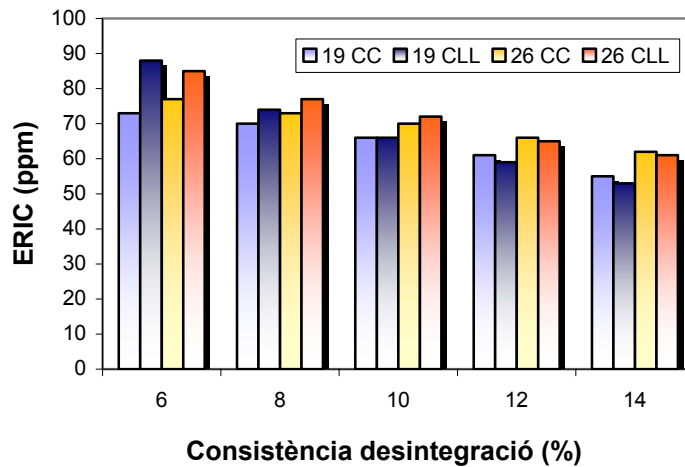


Figura 5.13.- Evolució del ERIC de hiper-reatat per les diverses condicions de la fase C estudiades.

Així, es pot observar que per totes les condicions estudiades a la fase C, un augment de la consistència de desintegració condueix a valors de ERIC inferiors i per tant, indica que es produeix un augment del despreniment de tinta. Pel que fa a la velocitat del rotor i el tipus de tensioactiu, les diferències observades són mínimes.

Finalment i per estudiar la influència que té l'addició de tensioactiu a l'etapa de desintegració és necessari comparar les fases B i C. La Figura 5.14 mostra la comparació entre els valors de ERIC de les formetes de hiper-reatat entre les fases B i C quan la desintegració s'ha dut a terme a una velocitat del rotor de 19 rev/s.

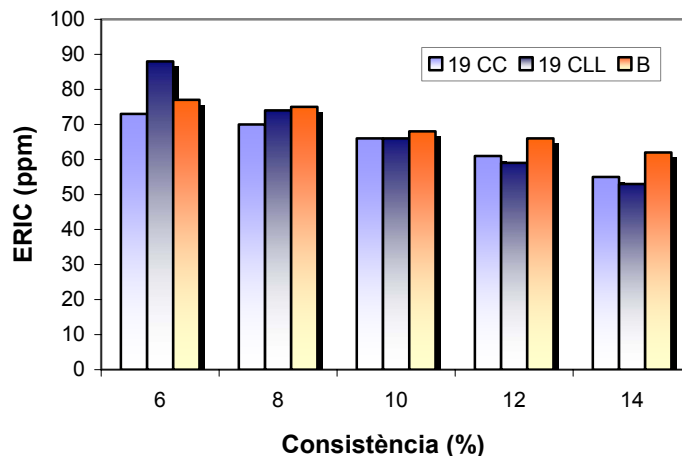


Figura 5.14.-Comparació dels valors de ERIC de hiper-reatat de les fases B i C quan la desintegració s'ha dut a terme a 19rev/s

La Figura 5.14 permet comprovar que, en general, els valors de ERIC de hiper-reatat de la fase C són lleugerament inferiors als valors de ERIC de hiper-reatat de la fase B.

Semblaria doncs, que la presència de tensioactiu a l'etapa de desintegració contribueix al despreniment de la tinta i a la seva posterior estabilització en la suspensió.

Finalment, la comparació dels factors de destintabilitat de les fases B i C ens permetran constatar les conclusions obtingudes fins ara.

Taula V.15.- Valors de Ink D obtinguts per les fases B i C

C %	Tipus de tensioactiu	$\omega_{\text{ROTOR}} = 19 \text{ rev/s}$		$\omega_{\text{ROTOR}} = 26 \text{ rev/s}$	
		Fase C Ink _D %	Fase B Ink _D %	Fase C Ink _D %	Fase B Ink _D %
6%	Cadena curta	65,07	65,32	64,66	65,60
	Cadena llarga	62,44		64,88	
8%	Cadena curta	69,16	66,67	71,09	67,87
	Cadena llarga	66,51		69,32	
10%	Cadena curta	74,42	69,91	75,37	71,10
	Cadena llarga	68,61		73,03	
12%	Cadena curta	76,08	71,18	74,89	72,86
	Cadena llarga	70,67		73,03	
14%	Cadena curta	77,91	73,16	74,15	71,20
	Cadena llarga	71,69		73,25	

La Taula V.15 mostra que els valors del factor de destintabilitat són del mateix ordre per la fase B i per la fase C.

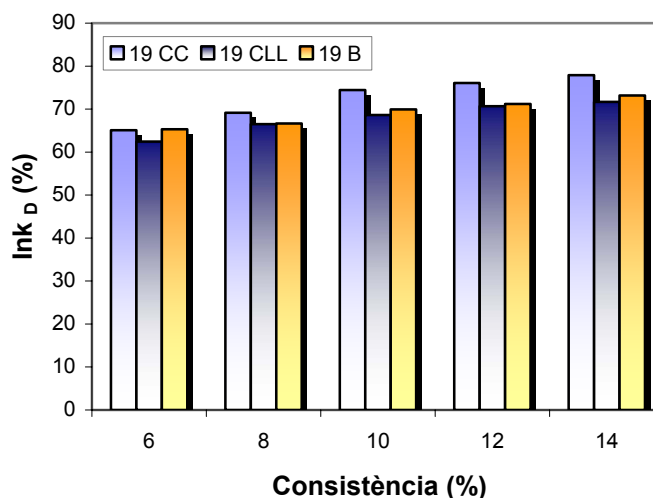


Figura 5.15.- Comparació entre els factors de despreniment de les fases C i B quan la desintegració s'ha dut a terme a 19 rev/s.

La Figura 5.15 mostra que l'evolució dels factors de destintabilitat amb la consistència de desintegració és semblant en la fase B i la fase C. Els valors del factor de destintabilitat en presència de tensioactiu de cadena curta són lleugerament superiors a la resta de valors, però aquestes diferències són petites.

Així doncs, es pot concloure que el fet de fixar com a condició la completa absència de paquets fibrosos en la suspensió ($I_{SV} < 0,01\%$) en l'etapa de desintegració, fa que el grau de fragmentació de la tinta sigui el mateix en totes les condicions de desintegració estudiades tot i les diferències en les condicions mecàniques (temps de desintegració, consistència de flotació i velocitat del rotor) i físico-químiques (medi neutre, medi alcalí, presència i/o absència de tensioactiu a l'etapa de desintegració) existents entre les diferents condicions estudiades. La determinació de les distribucions de diàmetres equivalents corrobora l'absència de diferències en el grau de fragmentació.

Pel que fa al despreniment, un augment de la consistència de desintegració millora el despreniment de la tinta en totes les condicions físico-químiques estudiades. El medi bàsic també proporciona millores importants en el despreniment de la tinta a diferència de la velocitat del rotor que és la variable que menys influeix.

La presència de tensioactius catiónics durant la desintegració del paperot, no provoca un augment significatiu de la fragmentació de la tinta a diferència del que prediu la bibliografia (Santos et al., 1996).

5.3 BIBLIOGRAFIA

Azevedo, M.A.D; Drelich, J.; Miller, J.D. (1999), “The effect of pH on pulping and flotation of mixed office wastepaper” *Journal of pulp and paper science*, 25, 9, 317-320.

Beneventi, D.; Carré, B. (2003), “Physico-Chemical aspects of deinking”, The 6th advanced training course on deinking Technology. Centre Technique du Papier (CTP), Grenoble, 18-20 March.

Fabry, B.; Roux, J.C.; Carré B. (2001), “Characterization of friction during pulping: An interesting tool to achieve good deinking”, *Journal of pulp and paper science*, 27, 8.

Hannecker, E.; Carré, B. (2003), “Test of deinkability”, The 6th Advanced training course on deinking technology, Grenoble, 18-20 March.

Larsson, A.; Stenius, P.; Ödberg, L. (1984), “Surface chemistry in flotation deinking. Part I: The floatability of model ink particles”, *Svensk Papperstidning*, 18, 158-164.

Paraskevas, S (1983) “High Consistency repulping: benefits & drawbacks”, TAPPI Pulping Conference, Houston, 24-26 October, 129-132.

Puig, J. (2004), “Avaluació del procés de desintegració de papers recuperats”, Tesi Doctoral, Universitat de Girona.

Røring, A.; Santos, A. (1998), “Pulper is a key to succesful deinking” Proceedings of the TAPPI Recycling symposium. New Orleans, 8-12 March.

Santos, A.; Carré, B.; Røring, A. (1996). “Contribution to a better understanding of the basic mechanisms involvet in the pulping and flotation of offset ink particles”, Proceedings of the TAPPI Recycling Symposium, New Orleans, 5-7 March.

ANNEXES CAPÍTOL 5

ANNEX 5.1

Diàmetres equivalents i percentatges d'àrea impresa mesurats en les formetes de desintegració.

Fase	Consistència (%)	ω ROTOR (rev/s)	Àrea	D equivalent
			impresa (%)	(μm)
A	6	19	5,3	8,9
		26	5,7	11,9
	10	19	4,0	11,4
		26	4,4	11,7
	14	19	3,4	9,4
		26	4,7	9,9
B	6	19	6,4	11,6
		26	6,4	12,0
	10	19	8,4	11,1
		26	6,0	11,2
	14	19	7,4	10,9
		26	6,8	11,7
C	CC	19	3,8	10,5
	CLL		6	3,2
	CC	26	5,0	10,2
	CLL		6,5	11,0
	CC	19	5,2	11,3
	CLL		10	4,1
	CC	26	5,5	11,0
	CLL		6,2	11,7
CC	14	19	5,0	11,0
CC		26	4,3	11,2

ANNEX 5.2

Distribucions, en percentatge, de les partícules de tinta en funció del seu diàmetre equivalent.

Fase	Consistència (%)	ω ROTOR (rev/s)	0-5	5-10	10-20	20-50	>50 μm	
			μm	μm	μm	μm		
A	6	19	28,75	36,09	18,98	11,84	4,32	
		26	25,49	28,43	17,84	17,05	11,17	
	10	19	27,34	32,58	15,73	18,35	5,99	
		26	22,58	29,69	18,21	20,76	8,74	
	14	19	23,55	39,76	20,07	13,12	3,47	
		26	23,81	36,73	21,42	11,90	6,12	
B	6	19	23,37	29,50	22,79	14,55	9,77	
		26	21,98	31,20	19,32	17,02	12,58	
	10	19	21,25	34,38	19,96	17,37	7,02	
		26	20,43	33,55	22,59	14,95	8,47	
	14	19	20,64	33,14	22,72	18,18	5,30	
		26	21,55	30,47	21,07	18,63	8,26	
C	6	19	CC	28,22	29,70	17,15	18,08	6,82
			CLL	25,73	32,48	20,07	14,59	7,11
	10	26	CC	27,32	32,34	18,21	15,61	6,50
			CLL	26,91	30,66	17,11	16,04	9,26
	14	19	CC	18,91	31,53	25,04	19,09	5,40
			CLL	20,41	31,83	22,31	19,55	5,88
	14	26	CC	27,28	27,46	20,59	16,54	8,09
			CLL	21,36	31,23	19,56	18,67	9,15
	14	19	CC	22,15	31,43	21,78	19,69	4,92
			CC	19,71	32,92	22,00	20,24	5,10

CAPÍTOL 6 ASPECTES CINÈTICS DE LA DESINTEGRACIÓ

6.1 INTRODUCCIÓ

La cinètica de desintegració permet estudiar l'evolució del desfibrat del paperot durant l'operació de posada en suspensió. Aquesta és una operació inevitable no solament en el cas de la fabricació de paper amb paperot recuperat sinó també, en la fabricació de paper prenent com a matèria primera fibra verge, en fàbriques no integrades.

L'estudi de la cinètica de desintegració realitzat en aquest capítol, permetrà conèixer en funció del temps, quin és el grau d'individualització de les fibres i càrregues que componen el paper recuperat i d'aquesta manera poder fixar el grau de desfibratge requerit pels posteriors tractaments i finalment, per la fabricació del paper a partir de fibres secundàries o reciclades.

Com és lògic, el desfibratge progressa amb el temps de durada de la desintegració i la quantitat d'energia consumida augmenta linealment amb el temps de funcionament del púlper o desintegrador per unes condicions donades d'operació del rotor. (Vilaseca, 1999).

Per tant, l'estudi de la cinètica de desintegració, a més de poder fixar el nivell d'individualització, permet també optimitzar el consum energètic o arribar a un equilibri acceptable entre grau d'individualització i consum energètic.

En general, es pot dir que la desintegració és una etapa "oblidada" en els processos industrials de posada en suspensió. És habitual veure a les fàbriques papereres, suspensions pulpejades en excés que romanen voltant a l'interior del púlper. Aquest fet, a més de consumir energia, pot tenir conseqüències nefastes en el cas de la desintegració de paperot, donat que a més dels sòlids (fibres i càrregues minerals) hi ha la tinta que contenia el paper imprès.

Aquesta tinta en suspensió, ja despresa de les fibres i càrregues, és susceptible d'anar-se engrunant, arribant a mides de partícula que en l'etapa d'eliminació, generalment en la flotació, són difícils de flotar. Pitjor pot ésser que, com a producte de l'engrunament la tinta es redipositi en el lumen de les fibres, essent en aquest cas impossible d'eliminar (Fabry, 1999). Tanmateix, si a la indústria és una operació descuidada, també ho és a la literatura científica i tecnològica (Amaral et al., 2000).

Pocs autors han fet estudis cinètics de suspensions fibroses de pastes verges i de paperot. La major part d'ells únicament mostren els resultats obtinguts (Merret, 1987; Savolainen et al., 1991; Fabry, 1999), si s'exceptua Bennington et al. (1998a) i Amaral et al. (2000) que aprofunditzen més sobre els aspectes cinètics de la desintegració.

Però abans de començar a aprofundir en l'estudi de la cinètica de desintegració del paper revista estudiat en aquesta tesi, cal tenir en compte que a l'inici del procés de desintegració, el púlper conté una suspensió bifàsica formada per fibres i aigua. Durant el procés de pulpejat, aquesta suspensió s'homogeneïtza fins aconseguir que tingui un comportament fluid. Per tant, l'inici d'aquest procés és turbulent i les característiques de la suspensió canvien ràpidament fins aconseguir debilitar la xarxa fibrosa i que la suspensió sigui més homogènia.

A la Figura 6.1 es pot observar el comportament del consum de potència instantània, d'una manera qualitativa, quan el sistema de captació de dades dona lectures del consum cada segon durant el primer minut de posada en marxa del púlper, o sigui quan la suspensió no està fluiditzada.

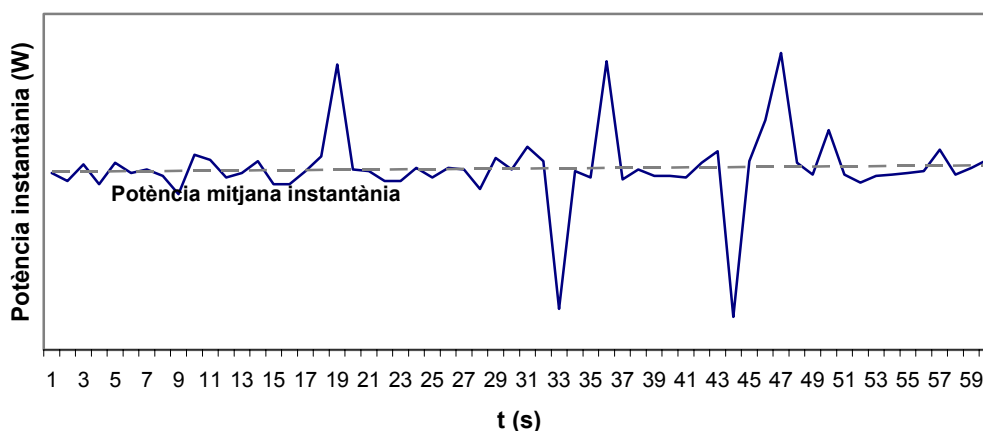


Figura 6.1.- Evolució de la potència instantània (W) durant el primer minut de l'operació de desintegració. Suspensió no fluiditzada.

S'observen els pics de potència instantània que es produeix cada cert temps com a conseqüència de la desintegració inicial de la suspensió paperera i del seu comportament no fluiditzat. Per tant, la Figura 6.1 és un reflex a gran escala de la situació real que es produeix en l'interior del púlper a l'inici del procés de desintegració. És per aquest motiu que la presa de mostres representatives en aquest període és realment difícil i si es prenen, cal avaluar els resultats amb precaució.

Abans doncs, d'estudiar el comportament de les diferents suspensions papereres durant l'etapa de desintegració, s'ha determinat aquest temps que transcorre entre la posada en marxa de l'equip de pulpejat i la fluidització de la suspensió paperera per tal de sistematitzar la presa de mostres. Aquest temps es defineix com el temps de turbulència.

6.2 DETERMINACIÓ DELS TEMPS DE TURBULÈNCIA

Tal com s'ha indicat anteriorment, el temps de turbulència es pot definir com el temps que necessita la suspensió per assolir un règim hidrodinàmic estable on el fluid es mogui de manera homogènia i contínua.

Les velocitats del rotor del púlper seleccionades en aquest estudi, 19rev/s i 26 rev/s responen a aquestes necessitats de fluidització de la suspensió de paperot.

Per tant, quan s'introdueix la suspensió, passa un cert temps abans no la tenim fluiditzada. La Taula VI.1 recull els diferents temps de turbulència (t_T) obtinguts per la fluidització de les suspensions papereres estudiades.

Taula VI.1.- Temps de turbulència en funció de la consistència per les dues velocitats del rotor seleccionades .

Temps de turbulència (s)		
C%	19 rev/s	26 rev/s
6%	30	30
8%	40	40
10%	70	60
12%	85	75
14%	100	90

Com es pot observar, el temps de turbulència augmenta a mesura que ho fa la consistència de la pasta i disminueix quan la velocitat del rotor augmenta.

A la Figura 6.2 es representa l'evolució d'aquest temps de turbulència amb la consistència de la suspensió paperera.

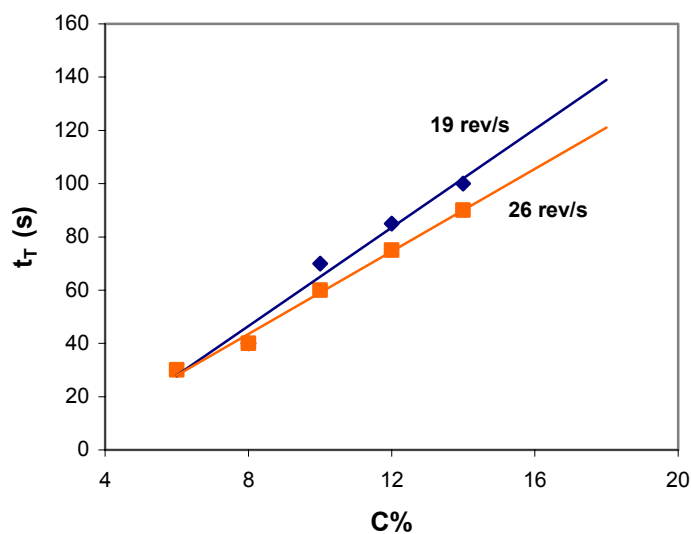


Figura 6.2.- Evolució del temps de turbulència (s) amb la concentració de la suspensió paperera a 19 rev/s i 26 rev/s.

S'observa que el temps de turbulència progressa de manera lineal amb la consistència de la pasta i que s'assoleixen uns temps de turbulència menors quan es treballa amb una velocitat d'agitació major. A més, es veu que aquests temps de turbulència divergeixen a mesura que augmenta la consistència de la suspensió.

Tot i que en aquest treball experimental, s'ha determinat el temps de turbulència de manera visual, un indicador de la consecució d'aquest estat hidrodinàmic podria ser la potència neta requerida pel púlper o potència de fluidització (Puig, 2004).

A la Figura 6.3 es representa l'evolució de la potència consumida pel púlper, treballant amb una suspensió al 14% de paper revista i 19 rev/s.

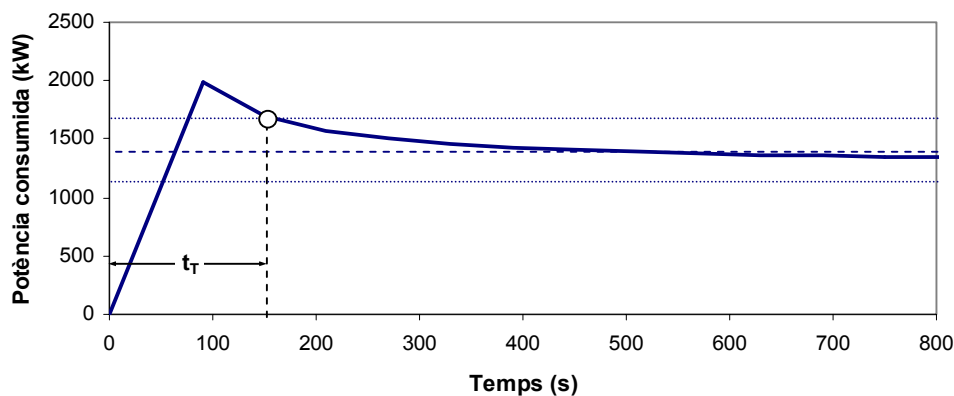


Figura 6.3.- Determinació del temps de turbulència segons la potència consumida pel púlper. C = 14% i 19 rev/s (Puig, 2004).

Com es pot veure en la Figura 6.3, la potència consumida pel púlper durant els primers instants de temps és molt superior a la que es consumeix una vegada assolit l'equilibri. Així, el temps que transcorre fins assolir aquest equilibri i per tant assolir la fluidització, indica el temps de turbulència.

A la vista del comportament de la potència consumida amb el temps de la Figura 6.3, s'observa que la potència comença a estabilitzar-se als 150s de la posada en funcionament del púlper i per tant, el temps de turbulència mitjançant aquest indicador serà de 150s. Visualment, s'ha determinat que el temps de fluidització per les mateixes condicions és de 100s (Taula VI.1). Aquestes diferències posen de manifest les dificultats que existeixen per caracteritzar la suspensió paperera a l'inici de la desintegració. Així, les diferències observades entre les dues mesures del temps de turbulència seran més o menys importants depenent del temps total de desintegració.

Un cop determinat el temps de turbulència per cada consistència de la suspensió a estudiar, es pot iniciar l'estudi de la cinètica de desintegració del paper revista amb una major sistematització.

6.3 CINÈTIQUES DE DESINTEGRACIÓ EXPERIMENTALS

Els estudis cinètics relatius al desfibratge per diferents tipus de matèria primera, velocitat de rotació, consistència i forma del rotor han permès demostrar que el desfibratge segueix una cinètica de primer ordre que depèn de les condicions operatòries concretes (Bennington, 1998 i Bennington et al., 1998b). La taxa de desfibratge ha estat establerta de la següent manera:

$$\frac{dF}{dt} = -K_D \cdot F \quad (4.1)$$

A on,

F és la taxa de pastilles de fibres expressada en percentatge.

t és el temps de desintegració en segons.

K_D és la constant de desintegració que depèn de les condicions operatòries del procés.

Mitjançant aquesta cinètica de primer ordre, es realitza l'estudi de la obtenció de la constant de desintegració (K_D) de diverses maneres.

6.3.1 Càlcul de la constant de desintegració a partir de l'índex de Somerville

En aquesta discussió, s'utilitza l'índex de Somerville ($\%I_{SV}$) com a mesura de la taxa de pastilles no desintegrades. Aquest índex expressa la quantitat de paper no desfibrat sobre el total de paper analitzat. Per tant, l'expressió (4.1) queda modificada de la següent manera:

$$\frac{dI_{SV}}{dt} = -K_D \cdot I_{SV} \quad (4.2)$$

Modificant l'expressió (4.2) i realitzant un canvi de variables, s'obté l'expressió (4.3) que serveix com a punt de partida per modelar la cinètica de desintegració de les diferents suspensions estudiades.

$$I_{SV} = I_{SV0} \cdot e^{-K_D \cdot t} \quad (4.3)$$

A on,

I_{SV} és l'índex de Somerville aconseguït per l'operació de pulpejat en el temps t .
 K_D és la constant de desintegració característica del tipus de paper i condicions operatòries del pulpejat.

La suspensió estudiada prové d'un paper revista. Aquesta es desintegra a diferents consistències i velocitats del rotor, obtenint-se els valors de desintegració ($\%I_{SV}$) en funció del temps de desintegració.

Primerament s'estudia la cinètica de desintegració a 19 rev/s, per a tot seguit realitzar el mateix estudi a 26 rev/s. Referent a la primera velocitat estudiada, 19 rev/s, els valors de l'índex de Somerville ($\%I_{SV}$) es mostren a la Taula VI.2.

Taula VI.2.- Evolució de l'índex de Somerville ($%I_{SV}$) en el temps (s) i la consistència de la suspensió paperera (C%) a 19 rev/s.

		C%									
		6%		8%		10%		12%		14%	
t (s)	$%I_{SV}$	t (s)	$%I_{SV}$	t (s)	$%I_{SV}$	t (s)	$%I_{SV}$	t (s)	$%I_{SV}$	t (s)	$%I_{SV}$
30	96,00	60	75,19	60	53,54	90	34,47	90	32,80		
60	78,50	90	59,73	90	39,17	120	24,05	120	22,62		
420	13,76	120	45,60	120	28,66	180	12,93	180	10,76		
600	10,47	360	12,81	240	8,40	240	3,9	240	3,44		
900	5,56	600	3,45	480	1,40	360	1,95	300	2,53		
1200	2,93	960	0,58	600	0,19	480	0,59	420	1,15		
1800	0,37	1320	0,06	720	0,06	600	0,06	540	0,12		
3000	0,01	1680	0,01	840	0,01	780	0,01	720	0,01		

A la Taula VI.2 s'observa que a mesura que augmenta la consistència és necessari un menor temps per assolir el mateix grau de desintegració. La disminució del temps de desintegració és molt significativa al passar d'una consistència del 6% al 14%, així el temps de desintegració decreix d'un valor de 3000s un valor de 720s. Aquest aspecte ha estat estudiat per Puig (2004) en papers estucats de qualitat, revista i fotocòpia però sense tenir en compte l'aspecte cinètic de la desintegració.

Si es representa gràficament l'evolució de l'índex de Somerville ($%I_{SV}$) al llarg del temps s'obté la Figura 6.4.

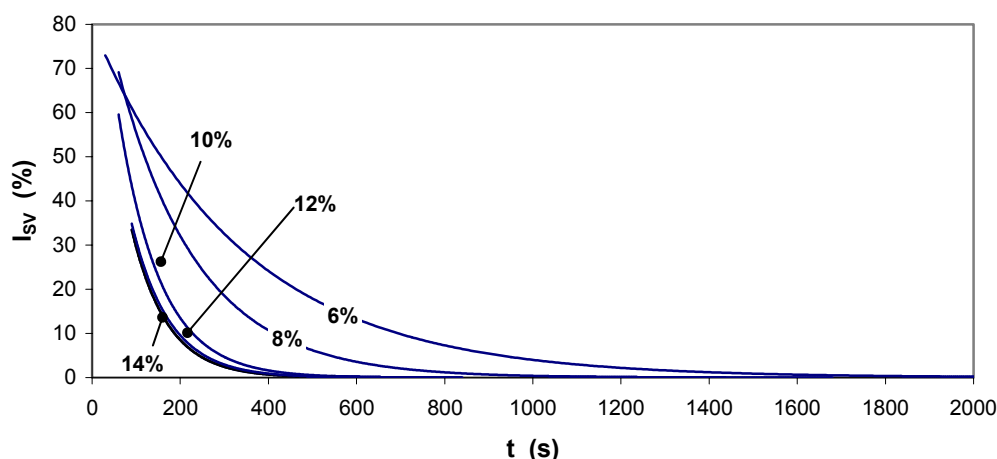


Figura 6.4.- Evolució de l'índex de Somerville ($%I_{SV}$) en el temps (s) a 19 rev/s.

La Figura 6.4, mostra clarament el fet que al augmentar la consistència del paperot, s'assoleixen nivells majors de desintegració (menor %I_{SV}) en un menor període de temps. També es constata, observant la figura, que les corbes s'ajusten a equacions exponencials tal com caldria esperar a la vista de l'expressió (4.3). Les corbes d'ajust utilitzades són les que s'indiquen a la Taula VI.3.

Taula VI.3.- Equacions d'ajust: %I_{SV} - t (s). 19 rev/s.

C%	Equació	R ²
6%	$I_{SV} = 79,853 e^{-0,0030 \cdot t}$	0,9922
8%	$I_{SV} = 96,061 e^{-0,0055 \cdot t}$	0,9992
10%	$I_{SV} = 112,59 e^{-0,0106 \cdot t}$	0,9904
12%	$I_{SV} = 100,32 e^{-0,0118 \cdot t}$	0,9888
14%	$I_{SV} = 102,66 e^{-0,0124 \cdot t}$	0,9852

A la vista de les equacions d'ajust anteriors, s'observa que per temps igual a zero, no es té un valor de l'índex de Somerville de 100, que correspon al valor teòric de %I_{SV} del paper moll sense desintegrar. Aquest fet, pot ser conseqüència de la dificultat de la presa de mostres i dels canvis que pateixen els papers en els primers minuts de la desintegració com a conseqüència de la manca de fluidització de la suspensió. Aquest aspecte pot produir variacions de la constant de desintegració (K_D), malgrat la bona correlació trobada (Taula VI.3).

Semblaria de sentit comú doncs, atribuir el valor teòric de 100 per l'índex de Somerville corresponent al temps inicial (t=0). Les noves corbes d'ajust canviaran, variant-se així lleugerament el valor de la constant de desintegració (K_D) experimental calculada anteriorment. La Figura 6.5 recull aquesta nova situació.

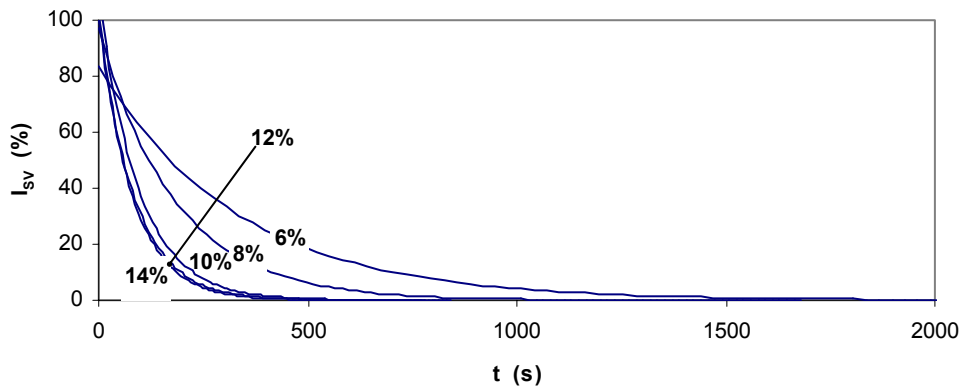


Figura 6.5.- Evolució de l'índex de Somerville (%I_{SV}) en el temps (s) a 19 rev/s. S'inclou el punt (t =0 , %I_{SV}=100).

Els valors de les noves corbes de regressió són els que es mostren a la Taula VI.4 que segueix.

Taula VI.4.- Equacions d'ajust: I_{SV} %-t (s). S'inclou el punt (t=0, % I_{SV} =100%). 19 rev/s.

C%	Equació	r^2
6%	$I_{SV} = 83,742 e^{-0,0030 \cdot t}$	0,9927
8%	$I_{SV} = 96,920 e^{-0,0055 \cdot t}$	0,9993
10%	$I_{SV} = 109,110 e^{-0,0106 \cdot t}$	0,9919
12%	$I_{SV} = 100,220 e^{-0,0118 \cdot t}$	0,9911
14%	$I_{SV} = 101,840 e^{-0,0124 \cdot t}$	0,9883

Com es pot observar, els valors modificats de la constant de desintegració divergeixen relativament poc dels valors de les corbes de la cinètica de desintegració obtinguts experimentalment. Però, tampoc reflecteixen el fet que per un temps de desintegració nul s'obtingui un índex de Somerville igual a 100.

L'evolució possiblement més real, seria que les corbes de desintegració sortissin del punt (t=0, % I_{SV} =100), obligant d'aquesta manera que el valor de la desintegració just abans de l'operació de desintegració sigui zero (% I_{SV} = 100). La Figura 6.6 recull aquesta nova situació:

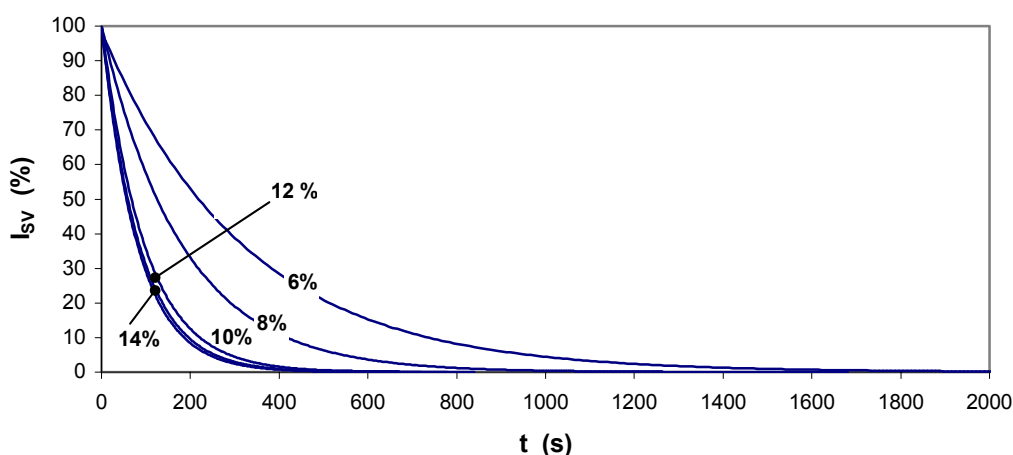


Figura 6.6.- Evolució de l'índex de Somerville (% I_{SV}) en el temps (s) a 19 rev/s. S'imposa que les corbes surtin del punt (t=0, % I_{SV} =100).

Les equacions d'ajust de la Figura 6.6 són les que apareixen a la Taula VI.5.

Taula VI.5.- Equacions d'ajust: %I_{SV}-t (s). S'imposa que les corbes surtin del punt (t=0, %I_{SV}=100). 19 rev/s.

C%	Equació	r ²
6%	$I_{SV} = 100 e^{-0,0031 \cdot t}$	0,9950
8%	$I_{SV} = 100 e^{-0,0055 \cdot t}$	0,9993
10%	$I_{SV} = 100 e^{-0,0104 \cdot t}$	0,9960
12%	$I_{SV} = 100 e^{-0,0117 \cdot t}$	0,9963
14%	$I_{SV} = 100 e^{-0,0124 \cdot t}$	0,9952

Tal i com es pot observar a la Taula VI.5, aquestes equacions garanteixen que la corba surt del punt (t=0, %I_{SV}=100), ja que el terme que multiplica a l'exponent és 100.

Per comprovar la bondat d'aquestes aproximacions, a la Taula VI.6 es mostren els valors de l'índex de Somerville experimentals en comparació amb els modelitzats mitjançant les equacions d'ajust mostrades a la Taula VI.5, de tres de les consistències estudiades.

Taula VI.6.- Comparativa entre els valors experimentals i modelitzats de %I_{SV} suposant que les corbes %I_{SV}-t surten del punt (t=0, %I_{SV}=100). 19 rev/s.

C%								
6%			10%			14%		
t	%I _{SV}	%I _{SV}	t	%I _{SV}	%I _{SV}	t	%I _{SV}	%I _{SV}
(s)	experimental	modelitzat	(s)	experimental	modelitzat	(s)	Experimental	modelitzat
30	96,00	91,12	60	53,54	53,58	90	32,80	32,76
60	78,50	81,72	90	39,17	39,47	120	22,62	22,58
420	13,76	26,77	120	28,66	28,89	180	10,76	10,73
600	10,47	15,32	240	8,40	8,29	240	3,44	5,10
900	5,56	6,05	480	1,40	0,68	300	2,53	2,42
1200	2,93	2,39	600	0,19	0,20	420	1,15	0,55
1800	0,37	0,37	720	0,06	0,06	540	0,12	0,12
3000	0,01	0,01	840	0,01	0,02	720	0,01	0,01

Com es pot observar, que excepte a consistència del 6% i sobretot a l'inici de la desintegració, les diferències entre els valors obtinguts mitjançant les dues metodologies són pràcticament insignificants al llarg de tot el procés de desintegració.

Si es comparen els diferents valors de les constants de desintegració obtinguts pels tres mètodes acabats de presentar, s'obtenen les K_D que es mostren a la Taula VI.7.

Taula VI.7.- Comparativa entre els valors de la constant de desintegració (K_D) obtinguda experimentalment, quan s'imposa que contingui el punt (0,100) i quan surt del punt (0,100). 19 rev/s.

C%	K_D (sense modificar)	K_D (modificada)	K_D (modificada)
	experimental	Inclou el punt ($t=0$, $\%I_{SV}=100$)	surt del punt ($t = 0$, $\%I_{SV} = 100$)
6%	0,0030	0,0030	0,0031
8%	0,0055	0,0055	0,0055
10%	0,0106	0,0106	0,0104
12%	0,0118	0,0118	0,0117
14%	0,0124	0,0124	0,0124

Com es pot veure, les diferències són molt poc significatives. Tot i això es tractarà de dilucidar quina és la solució que més s'aproxima a l'evolució real.

Si es realitza ara, el mateix estudi però amb una velocitat del rotor de 26 rev/s, s'obtenen les taules i figures que segueixen. La Taula VI.8 mostra els valors obtinguts experimentalment.

Taula VI.8.-Evolució de l'índex de Somerville ($\%I_{SV}$) en funció del temps (s) i la consistència de la suspensió paperera (C%) a 26 rev/s.

C%									
6%		8%		10%		12%		14%	
t (s)	$\%I_{SV}$	t (s)	$\%I_{SV}$	t (s)	$\%I_{SV}$	t (s)	$\%I_{SV}$	t (s)	$\%I_{SV}$
30	83,00	30	69,41	60	29,35	90	15,80	90	9,40
60	41,64	60	35,87	90	20,50	120	11,47	120	5,50
180	21,51	120	22,87	120	15,12	180	3,56	150	3,00
420	6,08	300	6,30	180	4,20	240	1,13	180	2,84
660	1,88	480	0,84	240	1,76	300	0,25	240	0,54
900	0,22	600	0,18	360	0,80	360	0,08	300	0,12
1200	0,05	720	0,06	480	0,02	420	0,04	360	0,02
1320	0,01	900	0,01	540	0,01	480	0,01	420	0,01

Comparant aquests valors amb els mostrats a la Taula VI.2., a on es representaven els valors obtinguts amb una velocitat del rotor de 19 rev/s, es pot constatar que els temps de desintegració es redueixen amb l'augment de la velocitat del rotor. També, es pot observar que la disminució del temps de desintegració continua essent molt significativa quan es passa de la major a la menor consistència estudiada. Així, el

temps de desintegració per assolir un $\%I_{SV}=0,01$ a una consistència del 6% és de 1320s, mentre que a una consistència del 14%, el temps requerit per assolir el mateix grau de desintegració és de 420s.

De la mateixa manera com s'ha realitzat amb la velocitat del rotor de 19 rev/s, les figures que segueixen representen gràficament l'evolució d'aquestes cinètiques de desintegració sense imposar que la corba surti del punt ($t=0, \%I_{SV}=100$) (Figura 6.7), incloent l'esmentat punt (Figura 6.8) i obligant a que les corbes surtin d'aquest punt (Figura 6.9).

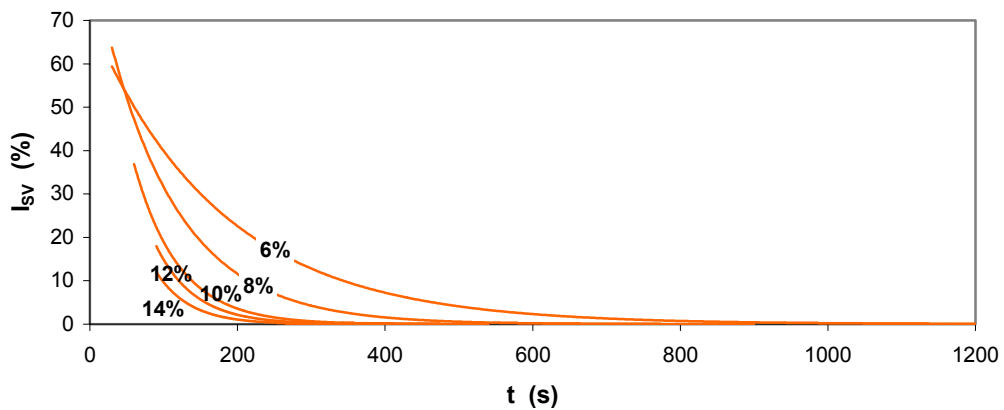


Figura 6.7.- Evolució de l'índex de Somerville ($\%I_{SV}$) en el temps (s) a 26 rev/s.

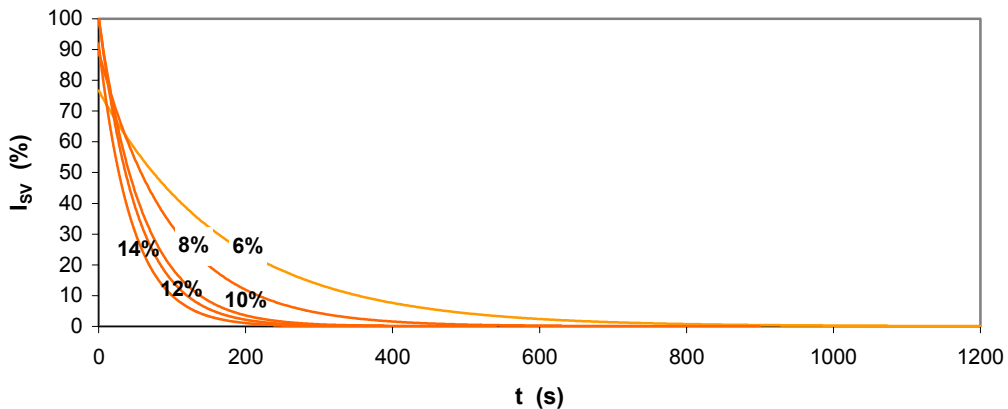


Figura 6.8.- Evolució de l'índex de Somerville ($\%I_{SV}$) en el temps (s) a 26 rev/s. S'inclou el punt ($t=0, \%I_{SV}=100$).

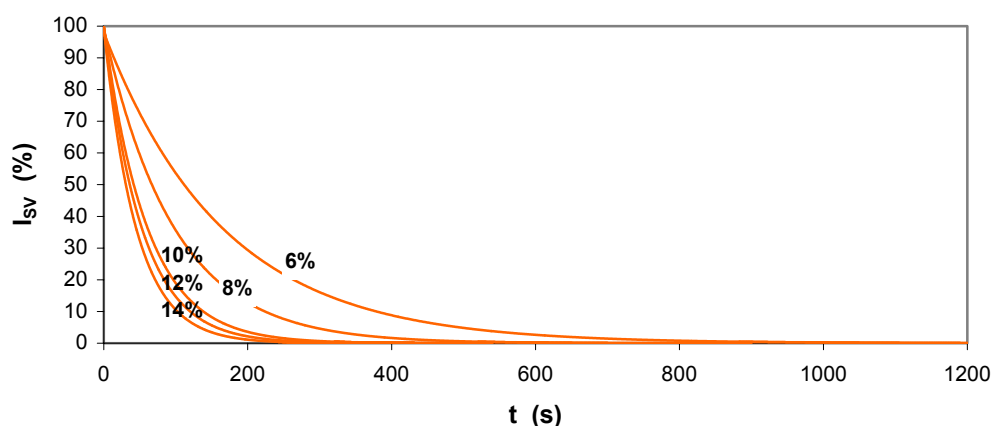


Figura 6.9.- Evolució de l'índex de Somerville (%I_{sv}) en el temps (s) a 26 rev/s. S'imposa que les corbes surtin del punt (t=0, %I_{sv}=100).

El comportament de la desintegració és qualitativament semblant a l'observat a 19 rev/s. Quan no es modifiquen les corbes d'ajust, el valor de l'índex de Somerville en el primer instant de temps estan compresos dins un rang proper a 100%I_{sv}, estrenyent-se aquest quan s'inclou el punt (t=0, %I_{sv}=100). Les equacions de regressió de les corbes anteriorment mostrades són les que s'indiquen a la Taula VI.9

Taula VI.9.- Equacions d'ajust: %I_{sv}-t (s). 26 rev/s.

K _D	C%	Equació	r ²
Sense modificar	6%	$I_{sv} = 70,428 \cdot e^{-0,0057 \cdot t}$	0,9016
	8%	$I_{sv} = 86,075 \cdot e^{-0,0100 \cdot t}$	0,9958
	10%	$I_{sv} = 100,100 \cdot e^{-0,0167 \cdot t}$	0,9730
	12%	$I_{sv} = 101,580 \cdot e^{-0,0192 \cdot t}$	0,9957
	14%	$I_{sv} = 86,967 \cdot e^{-0,022 \cdot t}$	0,9866
Inclou el punt (t=0, %I _{sv} =100)	6%	$I_{sv} = 76,719 \cdot e^{-0,0058 \cdot t}$	0,9163
	8%	$I_{sv} = 89,433 \cdot e^{-0,0101 \cdot t}$	0,9963
	10%	$I_{sv} = 100,070 \cdot e^{-0,0167 \cdot t}$	0,9784
	12%	$I_{sv} = 100,940 \cdot e^{-0,0192 \cdot t}$	0,9971
	14%	$I_{sv} = 91,995 \cdot e^{-0,0222 \cdot t}$	0,9910
Passa pel punt (t=0, %I _{sv} =100)	6%	$I_{sv} = 100 \cdot e^{-0,0061 \cdot t}$	0,9583
	8%	$I_{sv} = 100 \cdot e^{-0,0102 \cdot t}$	0,9981
	10%	$I_{sv} = 100 \cdot e^{-0,0167 \cdot t}$	0,9908
	12%	$I_{sv} = 100 \cdot e^{-0,0192 \cdot t}$	0,9991
	14%	$I_{sv} = 100 \cdot e^{-0,0225 \cdot t}$	0,9972

A la Taula VI.10 es mostra la comparació dels diferents valors obtinguts de les constants de desintegració (K_D).

Taula VI.10.- Comparativa entre els valors de la constant de desintegració (K_D) obtinguts experimentalment, quan s'imposa que contingui el punt (0,100) i quan se surt del punt (0,100). 26 rev/s.

C%	K_D (sense modificar)	K_D (modificada)	K_D (modificada)
	experimental	Inclou el punt (t=0, %I _{SV} =100)	surt del punt (t = 0, % I _{SV} = 100)
6%	0,0057	0,0058	0,0061
8%	0,0100	0,0101	0,0102
10%	0,0167	0,0167	0,0167
12%	0,0192	0,0192	0,0192
14%	0,0220	0,0222	0,0225

Com es pot veure, la diferència entre la inclusió o no de suposicions teòriques continua essent poc significativa, de l'ordre de les mil·lèsimes.

Novament, si es realitza una comparativa entre els valors trobats experimentalment i els modelitzats, a partir de les equacions d'ajust mostrades a la Taula VI.9 per les corbes que surten del punt t=0, %I_{SV}=100 (Taula VI.11).

Taula VI.11.- Comparativa entre els valors reals i modelitzats suposant que les corbes %I_{SV}-t surten del punt (t=0, %I_{SV}=100). 26 rev/s.

C%								
6%			10%			14%		
t	%I _{SV}	%I _{SV}	t	%I _{SV}	%I _{SV}	t	%I _{SV}	%I _{SV}
(s)	experimental	modelitzat	(s)	experimental	modelitzat	(s)	experimental	modelitzat
30	83,00	83,53	60	29,35	36,71	90	9,40	13,20
60	41,64	69,77	90	20,50	22,25	120	5,50	6,72
180	21,51	33,96	120	15,12	13,48	150	3,00	3,42
420	6,08	8,05	180	4,20	4,95	180	2,84	1,74
660	1,88	1,91	240	1,76	1,82	240	0,54	0,45
900	0,22	0,45	360	0,80	0,24	300	0,12	0,12
1200	0,05	0,07	480	0,02	0,03	360	0,02	0,03
1320	0,01	0,04	540	0,01	0,01	420	0,01	0,01

S'observa que, tal i com succeïa amb una velocitat del rotor de 19 rev/s, a l'inici de la desintegració les diferències entre els valors de índex de Somerville experimentals i

modelitzats són més acusades i que a mesura que avança la desintegració aquestes diferències es van reduint significativament.

Gràficament, es pot representar l'evolució de la diferència entre el valor de l'índex de Somerville experimental i estimat. La Figura 6.10 mostra els valors de %_{ISV} obtingut per aquestes dues metodologies, per a tres de les consistències estudiades i per un temps de 180s, a on la suspensió ja ha fluiditzat.

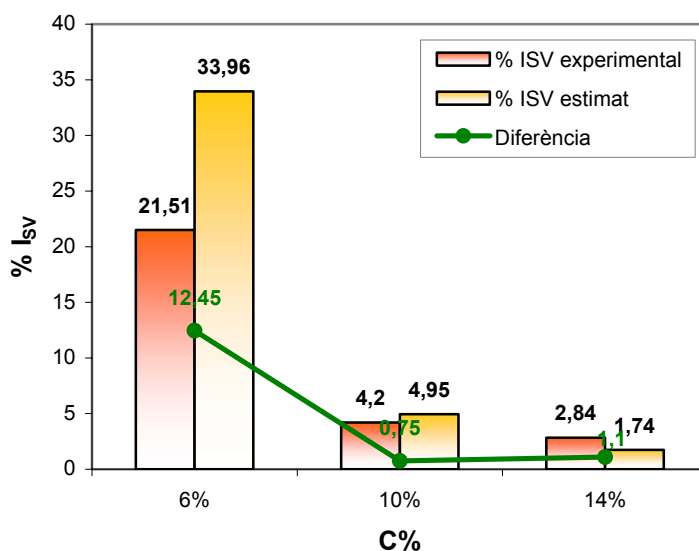


Figura 6.10.- Evolució de la diferència entre el valor de l'índex de Somerville experimental i estimat. t=180s. 26 rev/s.

Com es pot observar a la Figura 6.10, les diferències disminueixen al augmentar la consistència de la suspensió. Aquest fet pot indicar que per les consistències més elevades, tot hi haver-hi una presència de fibres major que a consistències baixes, l'error que es produeix quan es fa la suposició de l'índex de Somerville del 100% quan el temps és zero, és molt menys important.

A títol de resum, es mostra l'evolució del índex de Somerville en el temps per les dues velocitats del rotor. La Figura 6.11 mostra l'evolució pel rang de consistències baixes i la Figura 6.12 pel rang de mitges consistències .

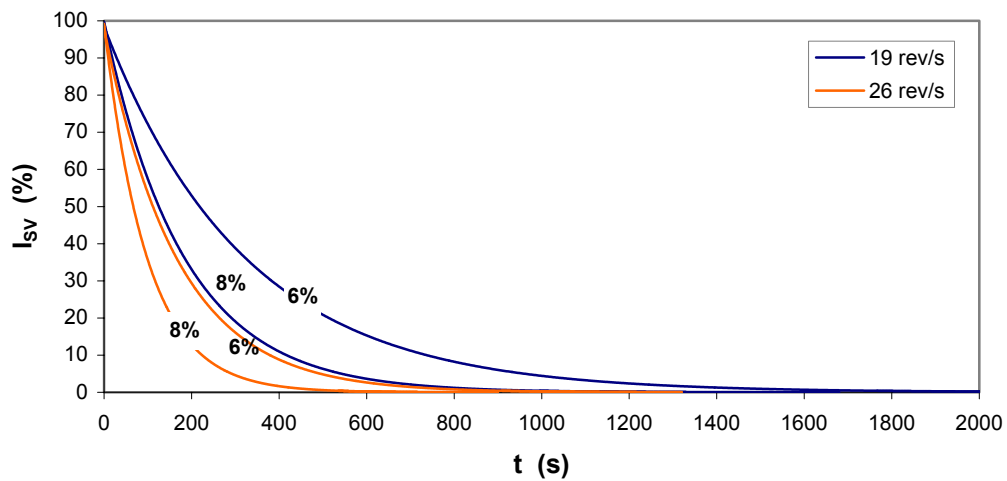


Figura 6.11.- Evolució de l'índex de Somerville (%I_{sv}) en el temps (s) a 19 rev/s i 26 rev/s i a baixes consistències (6% i 8%).

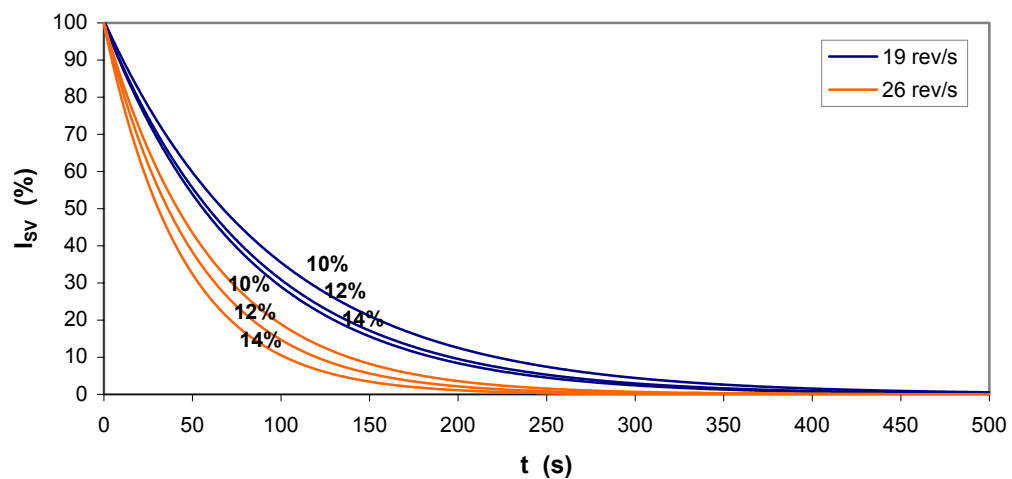


Figura 6.12.- Evolució de l'índex de Somerville (%I_{sv}) en el temps (s) a 19 rev/s i 26 rev/s i a mitges consistències (10%, 12% i 14%).

S'observa que per totes les consistències estudiades, l'evolució de l'índex de Somerville és més ràpid com més gran és la velocitat del rotor.

Si es comparen les constants de desintegració (K_D) a les velocitats de 19 rev/s i 26 rev/s (Taula VI.12).

Taula VI.12.- Comparativa dels valors de la constant de desintegració (K_D) a 19 rev/s i 26 rev/s. Constants de desintegració obtingudes al imposar que les corbes passin pel punt ($t=0$, $\%l_{sv}=100$).

C%	K_D	
	19 rev/s	26 rev/s
6%	0,0031	0,0060
8%	0,0055	0,0102
10%	0,0104	0,0167
12%	0,0117	0,0192
14%	0,0124	0,0225

També es pot constatar que el valor de la constant de desintegració (K_D) és més gran a mesura que augmenta la velocitat del rotor i per tant posseeix una cinètica de desintegració més veloç. En el cas que ens ocupa, treballant a 26 rev/s s'obtenen unes constants de desintegració pràcticament el doble de les que s'obtenien treballant a 19 rev/s.

Aquesta resposta està estretament relacionada amb la consistència de treball. La representació de les constants de desintegració amb la consistència de la suspensió és la mostrada a la Figura 6.13.

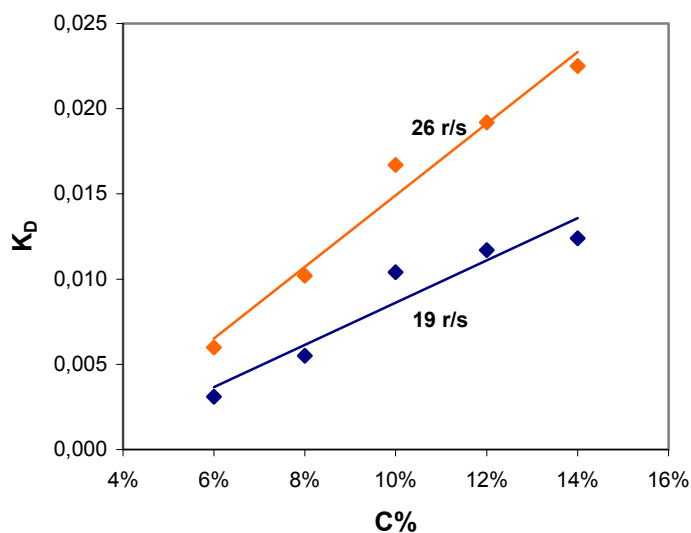


Figura 6.13.- Evolució de la constant de desintegració en funció de la consistència de la suspensió i la velocitat del rotor del púlper.

Com es pot observar, la velocitat del rotor, incideix altament en el valor de la constant de desintegració (K_D), obtenint-se un valor de K_D major quan es treballa a una velocitat del rotor més elevada per a una mateixa quantitat de paperot a la suspensió.

Un cop estudiades les cinètiques de desintegració en funció de l'evolució de l'índex de Somerville en el temps, en l'apartat següent es determinarà el valor de la constant de desintegració (K_D) a partir de variables energètiques.

6.3.2 Càlcul de la constant de desintegració a partir de l'energia dissipada per unitat de volum

En general per una suspensió paperera, la taxa de pastilles no desintegrades o en particular, l'índex de Somerville ($\%I_{SV}$) en un instant donat serà menor quan més energia per unitat de volum s'hagi dissipat a la suspensió en curs durant la desintegració, independentment de la consistència de treball.

Es parteix doncs, de la hipòtesi que el nombre de pastilles desintegrades per unitat de temps és proporcional a la potència instantània dissipada per unitat de volum (P_S) i al nombre de pastilles presents per unitat de pes (N) (Amaral et al., 2000).

L'expressió (6.4) reflexa la disminució del nombre de pastilles en funció del seu contingut (N) i de la potència instantània dissipada per unitat de volum (P_S).

$$dN = -k \cdot N \cdot P_S \cdot dt \quad (6.4)$$

Integrant l'expressió anterior, s'obté l'expressió (6.5) que segueix.

$$N(t) = N_0 \cdot e^{-k \cdot \int_0^t P_S \cdot dt} \quad (6.5)$$

A on,

N_0 és el nombre de pastilles inicial.

Ara bé, si s'integra la potència instantània dissipada per unitat de volum (P_S) en el temps, s'observa que aquesta equival al valor de la energia dissipada per unitat de volum (S_S).

$$\int_0^t P_S \cdot dt = \sum_{j=1}^i P_{S_j} \cdot \Delta t_j = S_S \quad (6.6)$$

I per tant, l'expressió (6.6) queda modificada de la següent manera:

$$N(t) = N_0 \cdot e^{-k \cdot S_S} \quad (6.7)$$

Si el nombre de pastilles es determina mitjançant l'índex de Somerville, l'expressió (6.7) s'expressa com segueix:

$$\%I_{SV} = \%I_{SV0} \cdot e^{-k \cdot S_S} \quad (6.8)$$

Amaral et al. (2000) mostra doncs, que l'evolució del nombre de pastilles no desintegrades per unitat de pes (N) en funció de l'energia dissipada per unitat de volum (S_S) és exponencial. Per tant, substituint el nombre de pastilles per l'índex de Somerville ($\%I_{SV}$), es pot establir una relació lineal entre $\ln \%I_{SV}$ i S_S .

Les Figura 6.14 i Figura 6.15 mostren aquesta relació per les dues velocitats del rotor estudiades. L'annex 6.1 recull els valors de $\%I_{SV}$ i de S_S per cada consistència estudiada tant a 19 rev/s com a 26 rev/s.

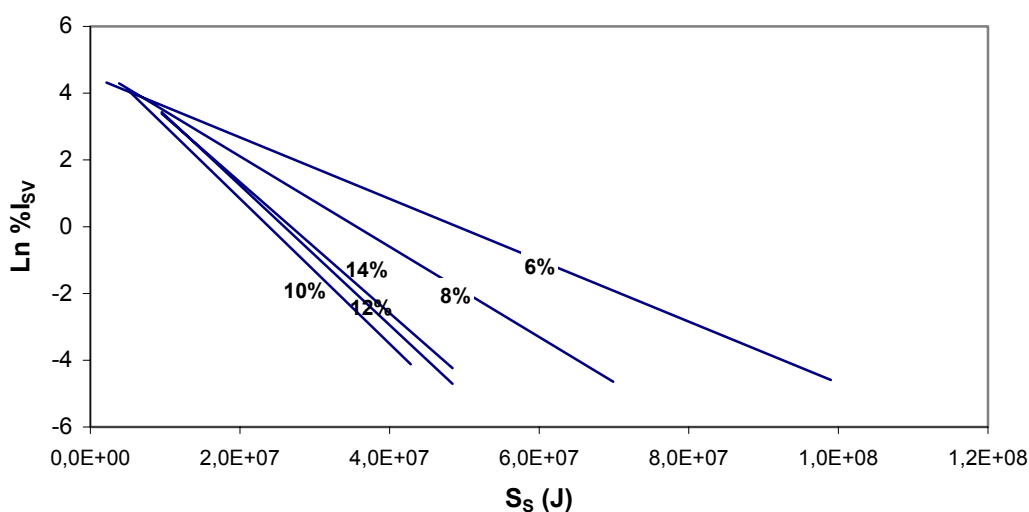


Figura 6.14.- Evolució de l'índex de Somerville ($\%I_{SV}$) amb l'energia dissipada per unitat de volum (S_S). 19 rev/s.

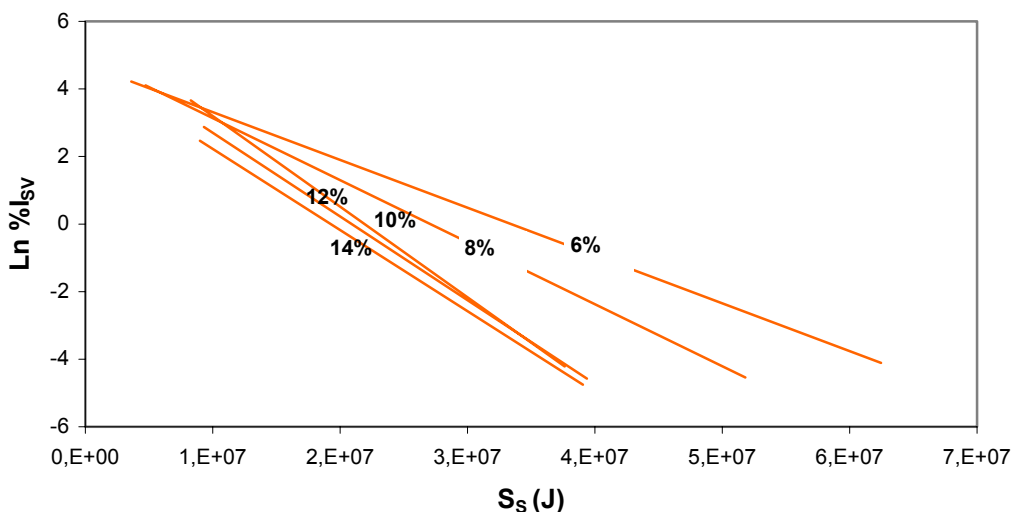


Figura 6.15.- Evolució de l'índex de Somerville (%Isv) amb l'energia dissipada per unitat de volum (S_s). 26 rev/s.

Les equacions d'ajust de les figures anteriors es recullen a la Taula VI.13 i responen a l'expressió següent:

$$\text{Ln } \%I_{sv} = -k \cdot S_s + \text{Ln } \%I_{sv0} \quad (6.9)$$

Taula VI.13.- Equacions d'ajust: %Isv – S_s . Valors experimentals.

ω_{ROTOR}	C%	Equació	r ²
19 rev/s	6%	$\text{Ln } \%I_{sv} = -9,20 \cdot 10^{-8} \cdot S_s + 4,5180$	0,9944
	8%	$\text{Ln } \%I_{sv} = -1,35 \cdot 10^{-7} \cdot S_s + 4,8140$	0,9993
	10%	$\text{Ln } \%I_{sv} = -2,17 \cdot 10^{-7} \cdot S_s + 5,1892$	0,9861
	12%	$\text{Ln } \%I_{sv} = -2,09 \cdot 10^{-7} \cdot S_s + 5,4237$	0,9886
	14%	$\text{Ln } \%I_{sv} = -1,96 \cdot 10^{-7} \cdot S_s + 5,2596$	0,9733
26 rev/s	6%	$\text{Ln } \%I_{sv} = -1,42 \cdot 10^{-7} \cdot S_s + 4,7292$	0,9872
	8%	$\text{Ln } \%I_{sv} = -1,84 \cdot 10^{-7} \cdot S_s + 4,9723$	0,9942
	10%	$\text{Ln } \%I_{sv} = -2,68 \cdot 10^{-7} \cdot S_s + 5,8817$	0,9536
	12%	$\text{Ln } \%I_{sv} = -2,48 \cdot 10^{-7} \cdot S_s + 5,1834$	0,9970
	14%	$\text{Ln } \%I_{sv} = -2,40 \cdot 10^{-7} \cdot S_s + 4,6293$	0,9821

A partir de les expressions (6.3) i (6.8), es dedueix que el valor de la constant de desintegració es pot calcular com:

$$K_D \cdot t_i = k \cdot S_S \quad (6.10)$$

com s'ha observat en l'expressió anterior (6.6), l'energia dissipada per unitat de volum (S_S) també es pot expressar en termes de potència (P_S), d'aquesta manera l'expressió (6.10) queda modificada de la següent manera:

$$\begin{aligned} S_S &= P_S \cdot t_i \\ K_D \cdot t_i &= k \cdot P_S \cdot t_i \\ K_D &= k \cdot P_S \end{aligned} \quad (6.11)$$

Per tant i segons l'expressió (6.11), per al càlcul de la K_D per cada consistència estudiada quan la velocitat del rotor és de 19 rev/s i 26 rev/s, es prenen els valors de la constant k que apareixen en les equacions d'ajust de la Taula VI.13 i els valors mitjans de potència instantània dissipada per unitat de volum (\bar{P}_S) mostrats a la Taula IV.14 . L'annex 6.1 recull els valors de potència instantània dissipada per unitat de volum (P_S) calculats per Puig (2004).

Taula IV.14.- P_S mitjana a 19 rev/s i 26 rev/s

C%	\bar{P}_S (W)	
	19 rev/s	26 rev/s
6%	38050	50400
8%	42900	59750
10%	55250	75350
12%	61550	81300
14%	73500	93650

La constant de desintegració (K_D) calculada a partir de l'expressió (6.11) pren els valors que s'indiquen a la Taula VI.15.

Taula VI.15.- Valors de la constant de desintegració (K_D) a 19 rev/s i 26 rev/s. Dades experimentals.

C%	K_D	
	19 rev/s	26 rev/s
6%	0,0035	0,0072
8%	0,0058	0,0110
10%	0,0120	0,0202
12%	0,0129	0,0202

14% 0,0144 0,0225

De la mateixa manera que s'ha fet durant la discussió del valor de la constant de desintegració a partir de l'índex de Somerville i el temps de desintegració, s'han realitzat les dues suposicions que segueixen: incloent el punt ($S_S=0$, $\%I_{SV}=100$) i imposant que surti del punt ($S_S=0$, $\%I_{SV}= 100$).

Per començar, si s'inclou el punt ($S_S=0$, $\%I_{SV}=100$) s'obtenen les figures que segueixen per les dues velocitats del rotor estudiades:

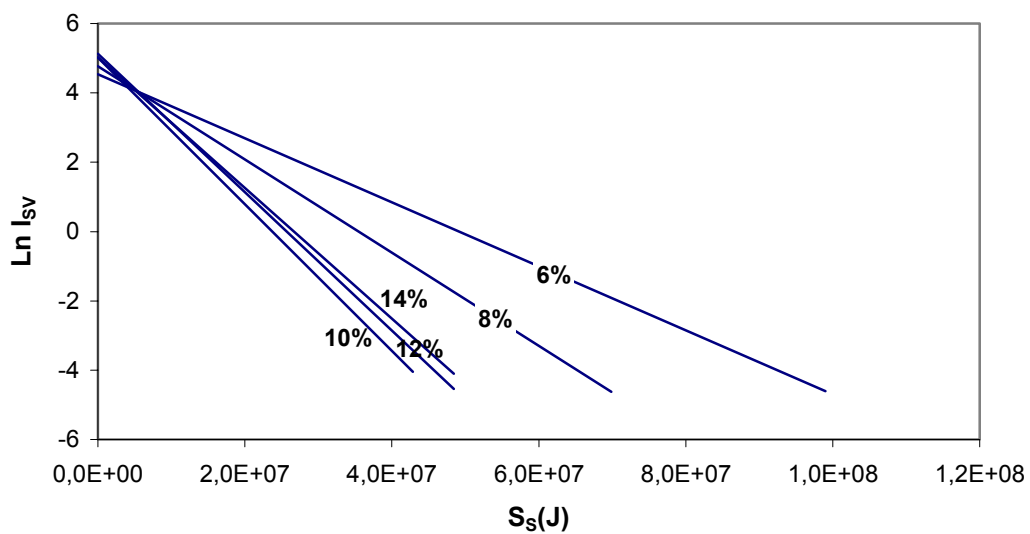


Figura 6.16.- Evolució de l'índex de Somerville ($\%I_{SV}$) amb l'energia dissipada per unitat de volum a 19 rev/s. Inclou el punt ($S_S=0$, $\%I_{SV}=100$).

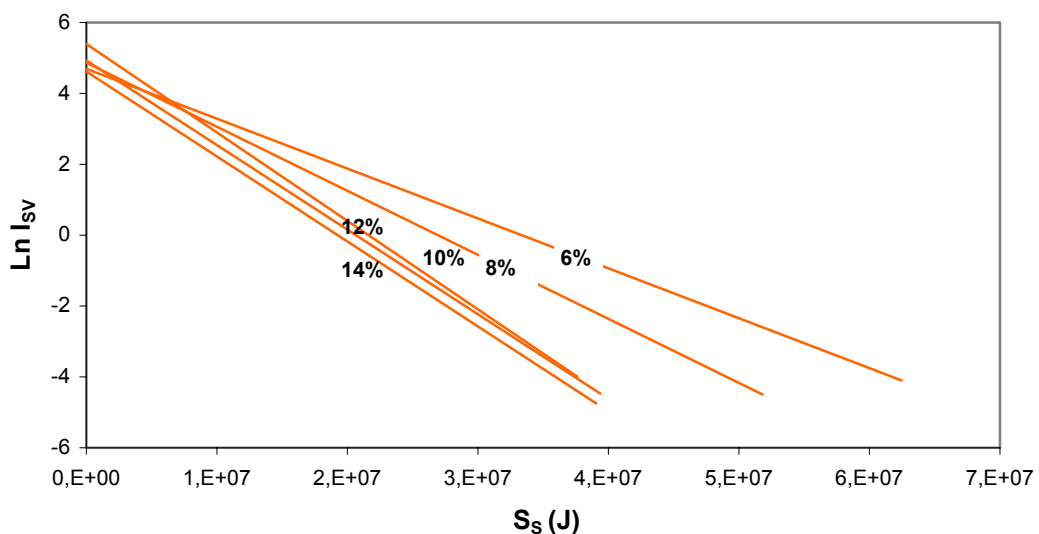


Figura 6.17.- Evolució de l'índex de Somerville (%I_{SV}) amb l'energia dissipada per unitat de volum a 26 rev/s. S'inclou el punt (S_S=0, %I_{SV}=100).

Les equacions d'ajust emprades són les que s'indiquen a la Taula VI.16 que es mostra a continuació:

Taula VI.16.- Equacions d'ajust: %I_{SV} – S_S . Incloent el punt (S_S=0, %I_{SV}=100).

Ω _{ROTOR}	C%	Equació	r ²
19 rev/s	6%	$\text{Ln } \%I_{SV} = -9,23 \cdot 10^{-8} \cdot S_S + 4,5372$	0,9950
	8%	$\text{Ln } \%I_{SV} = -1,34 \cdot 10^{-7} \cdot S_S + 4,7648$	0,9991
	10%	$\text{Ln } \%I_{SV} = -2,12 \cdot 10^{-7} \cdot S_S + 5,0172$	0,9857
	12%	$\text{Ln } \%I_{SV} = -2,00 \cdot 10^{-7} \cdot S_S + 5,1330$	0,9852
	14%	$\text{Ln } \%I_{SV} = -1,89 \cdot 10^{-7} \cdot S_S + 5,0272$	0,9750
26 rev/s	6%	$\text{Ln } \%I_{SV} = -1,41 \cdot 10^{-7} \cdot S_S + 4,6967$	0,9892
	8%	$\text{Ln } \%I_{SV} = -1,81 \cdot 10^{-7} \cdot S_S + 4,8669$	0,9941
	10%	$\text{Ln } \%I_{SV} = -2,50 \cdot 10^{-7} \cdot S_S + 5,3934$	0,9507
	12%	$\text{Ln } \%I_{SV} = -2,39 \cdot 10^{-7} \cdot S_S + 4,9265$	0,9955
	14%	$\text{Ln } \%I_{SV} = -2,40 \cdot 10^{-7} \cdot S_S + 4,6193$	0,9881

El valor de les constants de desintegració (K_D) es mostren a la Taula VI.17 per a les dues velocitats del rotor estudiades.

Taula VI.17.- Valor de les K_D de la desintegració a 19 rev/s i 26 rev/s. S'inclou el punt (S_S=0, %I_{SV}=100).

	19 rev/s	26 rev/s
C%	K _D	K _D
6%	0,0035	0,0071
8%	0,0057	0,0108
10%	0,0117	0,0188
12%	0,0123	0,0194
14%	0,0139	0,0225

Continuant amb la mateixa metodologia, es mostren ara els resultats obtinguts quan s'imposa que les rectes que descriuen l'evolució del Ln %I_{SV} amb l'energia dissipada per unitat de volum (S_S) surtin del punt (S_S=0, %I_{SV}=100). Les Figura 6.18 i Figura 6.19 mostren aquestes noves corbes.

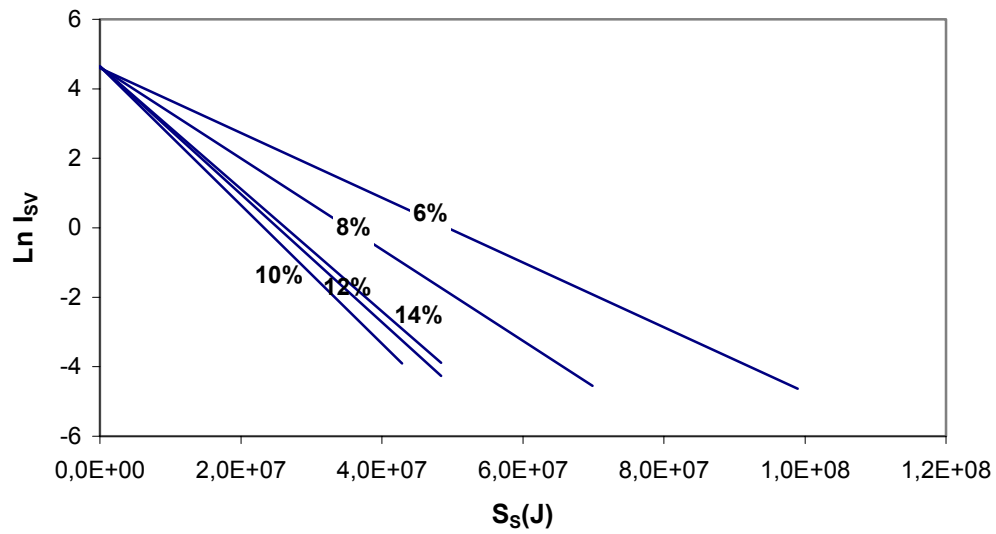


Figura 6.18.- Evolució de l'índex de Somerville (%Isv) amb l'energia dissipada per unitat de volum a 19 rev/s. S'imposa que surti del punt ($S_s=0$, %Isv=100).

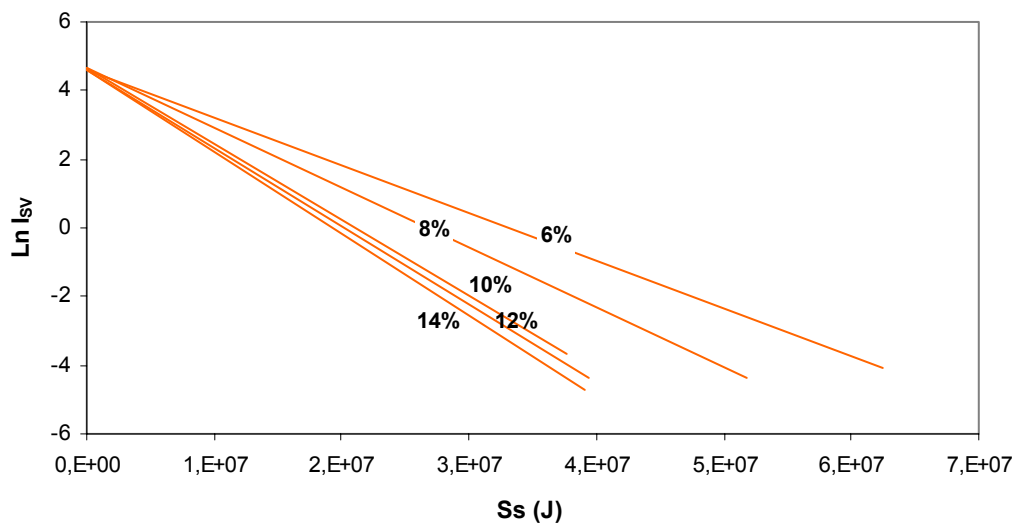


Figura 6.19.- Evolució de l'índex de Somerville (%Isv) amb l'energia dissipada per unitat de volum a 26 rev/s. S'imposa que surti del punt ($S_s=0$, %Isv=100).

En aquest cas, les equacions d'ajust emprades són les que s'indiquen a la Taula VI.18 que es mostren tot seguit.

Taula VI.18.- Equacions d'ajust: %I_{SV} – S_S. S'imposa que se surti del punt (S_S=0, %I_{SV}=100).

ω_{ROTOR}	C%	Equació	r ²
19 rev/s	6%	$\text{Ln } \%I_{\text{SV}} = -9,33 \cdot 10^{-8} \cdot S_S + 4,5965$	0,9971
	8%	$\text{Ln } \%I_{\text{SV}} = -1,31 \cdot 10^{-7} \cdot S_S + 4,6244$	0,9989
	10%	$\text{Ln } \%I_{\text{SV}} = -2,00 \cdot 10^{-7} \cdot S_S + 4,6458$	0,9900
	12%	$\text{Ln } \%I_{\text{SV}} = -1,84 \cdot 10^{-7} \cdot S_S + 4,6491$	0,9893
	14%	$\text{Ln } \%I_{\text{SV}} = -1,76 \cdot 10^{-7} \cdot S_S + 4,6403$	0,9863
26 rev/s	6%	$\text{Ln } \%I_{\text{SV}} = -1,39 \cdot 10^{-7} \cdot S_S + 4,6152$	0,9944
	8%	$\text{Ln } \%I_{\text{SV}} = -1,74 \cdot 10^{-7} \cdot S_S + 4,6316$	0,9960
	10%	$\text{Ln } \%I_{\text{SV}} = -2,22 \cdot 10^{-7} \cdot S_S + 4,6665$	0,9699
	12%	$\text{Ln } \%I_{\text{SV}} = -2,28 \cdot 10^{-7} \cdot S_S + 4,6274$	0,9975
	14%	$\text{Ln } \%I_{\text{SV}} = -2,39 \cdot 10^{-7} \cdot S_S + 4,6062$	0,9962

Els valors de la constant K_D es mostren a la Taula VI.19 per a les dues velocitats del rotor estudiades.

Taula VI.19.- Valor de les constants K_D de la desintegració a 19 rev/s i 26 rev/s. S'imposa que passi pel punt (S_S=0, %I_{SV}=100).

	19 rev/s	26 rev/s
C%	K _D	K _D
6%	0,0036	0,0070
8%	0,0056	0,0104
10%	0,0111	0,0167
12%	0,0113	0,0185
14%	0,0129	0,0224

Una vegada exposats els resultats obtinguts experimentalment i utilitzant les dues suposicions, a la Taula VI.20 es mostra, una comparativa entre els valors de les constants de desintegració obtingudes a partir de la relació %I_{SV}-t i els obtinguts a partir de %I_{SV}-S_S.

Taula VI.20.- Comparativa dels valors de la constant de desintegració (K_D) calculats a partir de $\%I_{SV} = \%I_{SV0} \cdot e^{-K_D t}$ i $K_D = k \cdot P_S$. A 19 rev/s i a 26 rev/s.

K_D						
19 rev/s						
	Experimental		Inclou el punt (0,100)		Surt del punt (0,100)	
	$\%I_{SV-t}$	$\%I_{SV-S_S}$	$\%I_{SV-t}$	$\%I_{SV-S_S}$	$\%I_{SV-t}$	$\%I_{SV-S_S}$
6%	0,0030	0,0035	0,0030	0,0035	0,0031	0,0036
8%	0,0055	0,0058	0,0055	0,0057	0,0055	0,0056
10%	0,0106	0,0120	0,0106	0,0117	0,0104	0,0111
12%	0,0118	0,0129	0,0118	0,0123	0,0117	0,0113
14%	0,0124	0,0144	0,0124	0,0139	0,0124	0,0129

26 rev/s						
	Experimental		Inclou el punt (0,100)		Surt del punt (0,100)	
	$\%I_{SV-t}$	$\%I_{SV-S_S}$	$\%I_{SV-t}$	$\%I_{SV-S_S}$	$\%I_{SV-t}$	$\%I_{SV-S_S}$
6%	0,0057	0,0072	0,0058	0,0071	0,0060	0,0070
8%	0,0100	0,0110	0,0101	0,0108	0,0102	0,0104
10%	0,0167	0,0202	0,0167	0,0188	0,0167	0,0167
12%	0,0192	0,0202	0,0192	0,0194	0,0192	0,0185
14%	0,0220	0,0225	0,0220	0,0225	0,0225	0,0224

Si es representa en una mateixa figura els valors de K_D calculats mitjançant les dues metodologies (Figura 6.20 i Figura 6.21).

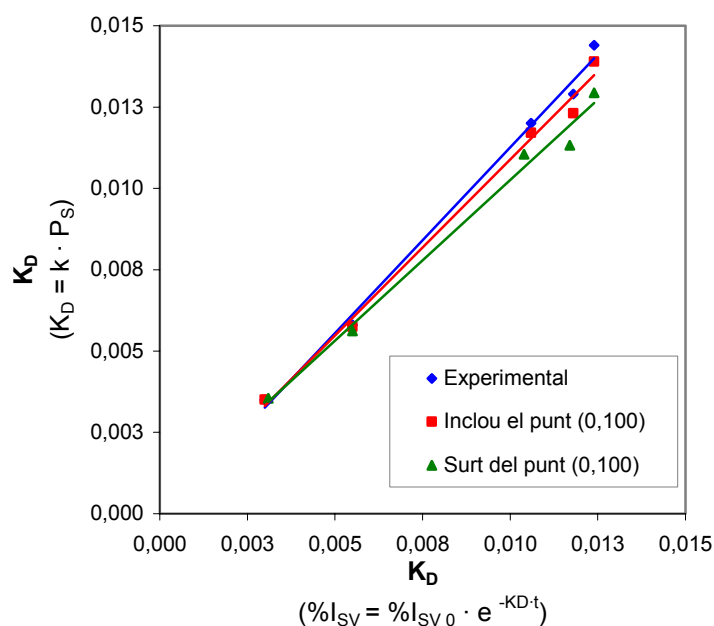


Figura 6.20.- Correlació entre el valors de K_D calculats per les dues metodologies descrites a 19 rev/s.

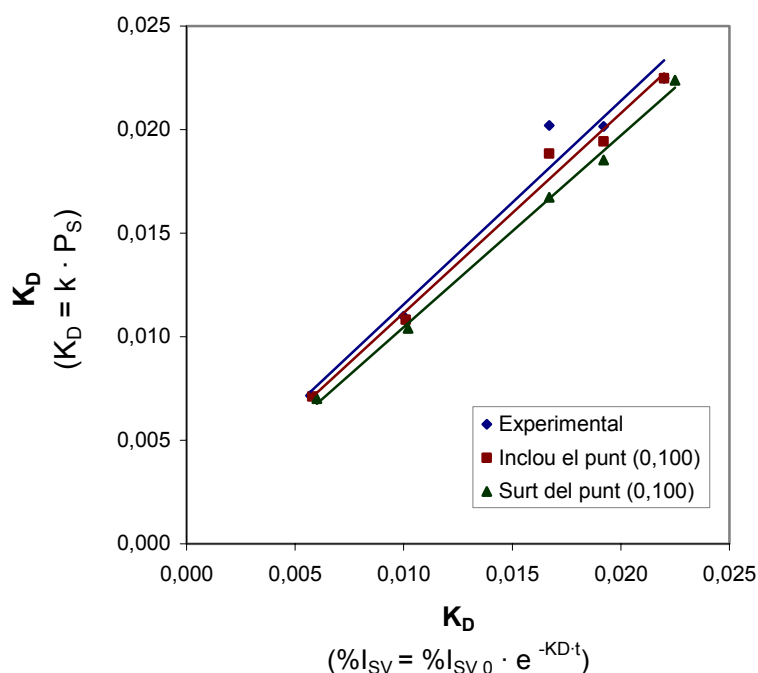


Figura 6.21.- Correlació entre el valors de K_D calculades per les dues metodologies descrites a 26 rev/s.

Es pot observar que les correlacions per a tots els casos estudiats són bones. A més, també es pot veure que la inclusió de supòsits teòrics ($t=0$, $\%I_{SV}=100$) responen en bona mesura amb les dades experimentals obtingudes.

A la Taula VI.21, es poden veure els valors de les rectes de regressió emprades, així com el valor de les pendents.

Taula VI.21.- Equacions d'ajust: K_D ($K_D=k \cdot P_s$)– K_D ($\%I_{SV}=\%I_{SV0} \cdot e^{-K_D \cdot t}$).

ω_{ROTOR}	Mètode	Equació	r^2
19 rev/s	Experimental	$K_D = 1,1418 \cdot K_D - 1,68 \cdot 10^{-4}$	0,9946
	Inclou el punt (0,100)	$K_D = 1,0812 \cdot K_D + 7,17 \cdot 10^{-5}$	0,9929
	Passa pel punt (0,100)	$K_D = 0,9876 \cdot K_D + 3,83 \cdot 10^{-4}$	0,9898
26 rev/s	Experimental	$K_D = 0,9826 \cdot K_D + 1,73 \cdot 10^{-3}$	0,9694
	Inclou el punt (0,100)	$K_D = 0,9639 \cdot K_D + 1,51 \cdot 10^{-3}$	0,9875
	Passa pel punt (0,100)	$K_D = 0,9249 \cdot K_D + 1,21 \cdot 10^{-3}$	0,9971

Com es pot veure, la pendent de totes les equacions trobades és pràcticament la unitat.

En definitiva doncs, es pot observar que la obtenció de la constant de desintegració (K_D) analitzant l'índex de Somerville en funció del temps o analitzant-lo en funció de l'energia dissipada per unitat de volum presenta una bona correlació. També s'observa que per qualsevol de les dues metodologies emprades, la constant de desintegració (K_D) sempre augmenta a mida que s'incrementa la consistència a la que es realitza la desintegració. Per tant, al augmentar la consistència el que es produeix és una reducció dràstica del temps de desintegració.

Un cop constatat que les dues metodologies emprades per al càlcul de la constant de desintegració (K_D) dóna resultats pràcticament iguals, en el següent apartat es vol estudiar la utilització de la K_D com a coeficient de l'energia transferida cap a la suspensió paperera.

6.3.3 Constant de desintegració i transferència d'energia a la suspensió

A mesura que augmenta la consistència de desintegració, s'ha constatat un augment de la constant cinètica de desintegració (K_D) i en conseqüència de la velocitat de desintegració del paperot. Aquest fet, fa pensar que hi ha d'haver una relació estreta entre l'energia transferida a la suspensió i l'augment de la constant cinètica de desintegració (K_D).

6.3.3.1 Constant de desintegració en funció de la fracció d'energia total transferida a la suspensió

Segons Amaral et al. (2000), l'energia transferida o dissipada a la suspensió per unitat de volum (S_s) es pot definir com el quocient entre l'energia total consumida (E_T) mesurada en kJ i el volum de la suspensió (V).

$$S_s = \frac{E_{Ti}}{V} \quad (6.12)$$

El subíndex i , fa referència a l'instant de temps en el que es fa la mesura.

De la mateixa manera, es pot definir l'energia dissipada per unitat de volum quan es treballa en absència de fibres o sòlids (A_i) com s'indica a continuació:

$$A_i = \frac{E_{H_2O i}}{V} \quad (6.13)$$

A on,

E_{H_2O} és l'energia de funcionament del púlper contenint el mateix volum d'aigua que s'utilitzat per realitzar la desintegració, mesurada en kJ. Aquesta energia inclou l'energia dissipada al buit.

V és el volum de treball.

Ambdós paràmetres, S_S i A_i també es poden definir en termes de potència segons les expressions que segueixen:

$$S_S = \sum_{j=1}^i P_{s_j} \cdot \Delta t_j \quad (6.14)$$

$$A_i = \sum_{j=1}^i P_{A_j} \cdot \Delta t_j \quad (6.15)$$

A on,

P_{s_j} és la potència dissipada a la suspensió en cada període de temps j .

P_{A_j} és la potència dissipada a l'aigua en cada període de temps j .

Δt_j és l'increment de temps entre els períodes en els quals es fa la mesura.

Si es realitza el quocient entre A_i i S_S s'obté la fracció d'energia transferida a la suspensió.

$$\frac{A_i}{S_S} = \frac{P_A}{P_S} \quad (6.16)$$

En aquest cas, P_A i P_S es comporten com a constants en funció del temps (Puig, 2004). Per tant, tenint en compte que es treballa a volum constant, es pot escriure l'expressió anterior de la següent manera:

$$\frac{A_i}{S_S} = \frac{E_{H_2O i}}{E_{T i}} \quad (6.17)$$

La Taula VI.22 reflexa els valors d'aquest quocient en funció de la consistència de treball i la velocitat del rotor. Es pot calcular el valor d'aquest quocient a partir dels valors de E_{H_2O} i E_T mostrats a les taules de l'annex 6.2.

Taula VI.22.- Valor del quocient A_i/S_s en funció de C% a 19 rev/s i 26 rev/s, pels diferents temps de desintegració.

C%	A_i/S_i	
	19 rev/s	26 rev/s
6%	0,8561	0,5963
8%	0,6786	0,4896
10%	0,5526	0,4037
12%	0,4749	0,3427
14%	0,4188	0,3020

Com es pot observar, pels diferents temps de desintegració, a mesura que augmenta la consistència de la suspensió, el quocient A_i/S_s disminueix. La qual cosa indica, que essent A_i constant per cada temps de desintegració, si la fracció es fa més petita voldrà dir que l'energia transferida a la suspensió (S_s) augmenta. Teòricament doncs, per una %C=0, l'extrapolació de les fraccions en funció de la consistència hauria de conduir a la unitat.

Per tant, a partir de les dades de la Taula VI.22 es pot:

- Representar els valors de A_i/S_s en funció de la consistència, sense imposar que per una consistència igual a zero, el quocient prengui el valor de la unitat.
- Representar els valors de A_i/S_s en funció de la consistència, imposant que per una consistència igual a zero, el quocient prengui el valor de la unitat.

Que el quocient A_i/S_s sigui la unitat quan la C%=0, és una senyal evident que les mesures d'energia s'han fet correctament, donat que quan no hi ha paperot (C%=0), l'energia hipotètica S_s serà A_i .

Si es representen els valors del quocient A_i/S_s sense imposar que surtin del punt (0,1) s'obté la Figura 6.22.

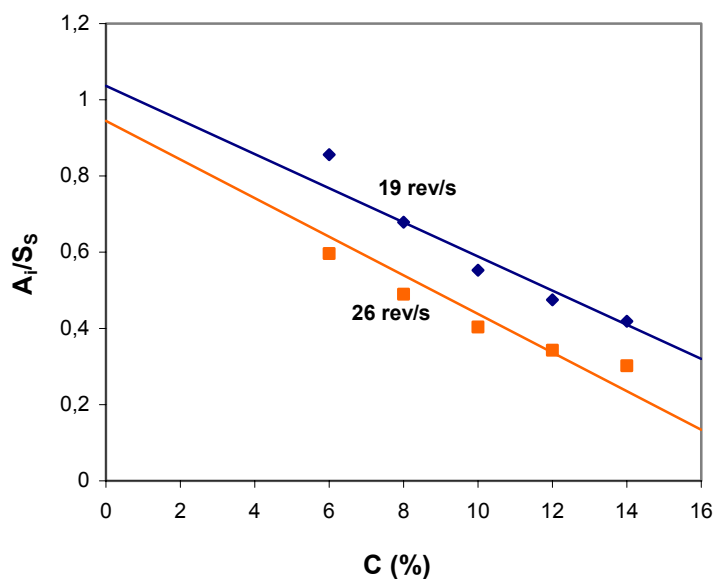


Figura 6.22.- Correlació entre el rati de la fracció de l'energia dissipada a la suspensió enfront la consistència de la suspensió a 19 rev/s i 26 rev/s.

S'observa que les rectes a una consistència igual a zero, tant a una velocitat del rotor a 19 rev/s com a 26 rev/s, tendeixen a valors pròxims a la unitat, cosa que posa de manifest un lleuger error experimental a l'hora de prendre les mesures de l'energia consumida.

Si s'imposa que les rectes anteriors surtin del punt (0,1) s'obté la Figura 6.23.

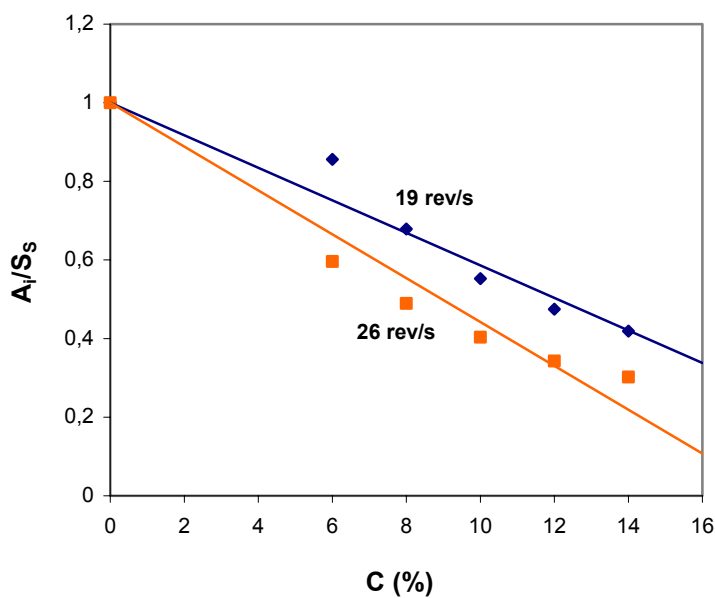


Figura 6.23.- Correlació entre el rati de la fracció de l'energia dissipada a la suspensió enfront la consistència de la suspensió a 19 rev/s i 26 rev/s.

I si es realitza la comparació dels valors de les rectes d'ajust que es mostren a la Taula VI.23

Taula VI.23.- Equacions d'ajust: $A_i/S_s-C\%$.

Mètode	ω_{ROTOR}	Equació	r^2
No surt de (0,1)	19 rev/s	$A_i/S_s = -0,0448 \cdot C + 1,0366$	0,9498
	26 rev/s	$A_i/S_s = -0,0507 \cdot C + 0,9601$	0,9685
Surt de (0,1)	19 rev/s	$A_i/S_s = -0,0414 \cdot C + 1,0000$	0,9499
	26 rev/s	$A_i/S_s = -0,0558 \cdot C + 1,0000$	0,9473

Es pot observar que les rectes d'ajust dels dos casos són gairebé iguals ja que quan les rectes no surten del punt (0,1) el valor que pren el quocient A_i/S_s quan $C\%=0$, és molt proper a la unitat. Per tant, s'escull utilitzar els valors de les rectes de regressió obtingudes al imposar que la recta surti del punt (0,1) degut al poc error que es comet. La pendent de les rectes equival a la constant α que és funció del tipus de material a desintegrar i de les condicions geomètriques i operatòries del púlper. Per tant, l'expressió (6.16), també es pot escriure com:

$$\frac{A_i}{S_s} = \frac{P_A}{P_S} = 1 - \alpha \cdot C \quad (6.17)$$

Utilitzant doncs, els valors de les segones equacions d'ajust, s'obtenen les següents expressions de la fracció d'energia total transferida a la suspensió per les dues velocitats del rotor a partir de l'expressió (6.17)

$$\omega_{\text{ROTOR}} = 19 \text{ rev/s} \rightarrow \frac{A_i}{S_s} = \frac{P_A}{P_S} = 1 - 0,0414 \cdot C$$

$$\omega_{\text{ROTOR}} = 26 \text{ rev/s} \rightarrow \frac{A_i}{S_s} = \frac{P_A}{P_S} = 1 - 0,0558 \cdot C$$

Reordenant l'expressió (6.17), s'obté la següent expressió per la potència dissipada a la suspensió (P_s):

$$P_s = \frac{P_A}{1 - \alpha \cdot C} \quad (6.18)$$

Si de la expressió (6.8), on s'observa que la constant de desintegració (K_D) es pot interpretar com un coeficient de transferència d'energia a la suspensió, es substitueix l'energia dissipada per unitat de volum (S_s) per la potència transferida a la suspensió (P_s) mostrada en expressió (6.18) en funció del temps, s'obté l'expressió (6.19):

$$\%I_{SV} = \%I_{SV0} \cdot e^{(-k \cdot \frac{P_A}{1-\alpha \cdot C} \cdot t)} \quad (6.19)$$

La qual també es pot expressar com:

$$\%I_{SV} = \%I_{SV0} \cdot e^{(-k \cdot P_s \cdot t)} \quad (6.20)$$

Per tant, s'observa que si es substitueix $k \cdot P_s$ per la constant cinètica de desintegració (K_D) s'obté l'expressió de sortida que descriu la cinètica de desintegració en funció del temps de pulpejat (6.3):

$$\%I_{SV} = \%I_{SV0} \cdot e^{(-K_D \cdot t)}$$

És per aquest motiu que la constant cinètica de desintegració (K_D) obtinguda experimentalment es pot expressar en funció de la fracció d'energia total transferida a les fibres (A_i/S_s), per les dues velocitats del rotor estudiades. Aquesta relació es mostra a la figura Figura 6.24.

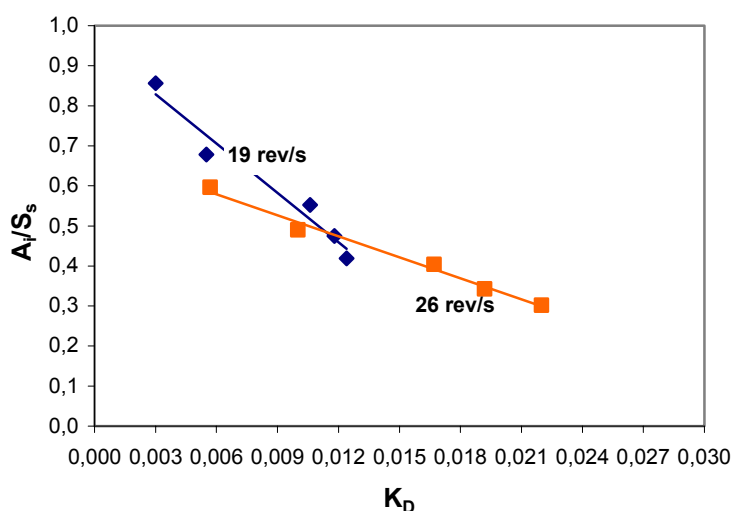


Figura 6.24.- Correlació entre el rati de l'energia transferida a la suspensió i la constant cinètica de desintegració a 19 rev/s i 26 rev/s.

Com es pot observar, existeix una dependència lineal entre les dues variables en la que a mesura que augmenta la constant cinètica de desintegració i per tant, a mesura que augmenta la consistència de la suspensió, la fracció d'energia transferida a aquesta suspensió disminueix per les dues velocitats del rotor, tot i que a una velocitat de 19 rev/s aquesta disminució és més elevada que a 26 rev/s.

Les equacions de les rectes d'ajust es mostren a la Taula VI.24.

Taula VI.24.- Equacions d'ajust: A_i/S_s - K_D .

ω_{ROTOR}	Equació	r^2
19 rev/s	$A_i/S_s = -41,078 \cdot K_D + 0,9519$	0,9598
26 rev/s	$A_i/S_s = -17,477 \cdot K_D + 0,6841$	0,9875

S'observa la bona correlació lineal entre les dues variables A_i/S_s i K_D . Així, a mesura que augmenta la constant cinètica de desintegració (K_D), el quocient A_i/S_s disminueix, la qual cosa indica que K_D es pot interpretar com un coeficient de transferència d'energia a la suspensió.

A continuació, s'estudia la relació entre la constant cinètica de desintegració (K_D) i l'energia total transferida o dissipada a la suspensió (E_{TS}) i l'energia transferida a les fibres (E_{TF}) com a paràmetres que permeten valorar l'aprofitament o transferència d'energia.

6.3.3.2 Constant cinètica de desintegració en funció de l'energia total transferida a la suspensió i a les fibres

Com s'ha exposat anteriorment, en aquest apartat s'estudia la constant cinètica de desintegració (K_D) com a indicador de la quantitat d'energia transferida del púlp cap a la suspensió paperera i cap a les fibres mitjançant els paràmetres energètics E_{TF} i E_{TS} . Aquests dos paràmetres energètics es calculen de la següent manera:

$$E_{TS} = E_T - E_{\phi} \quad (6.21)$$

$$E_{TF} = E_T - E_{H_2O} \quad (6.22)$$

A on,

E_T és l'energia total consumida per la suspensió mesurada en kJ .

E_ϕ és l'energia de funcionament del púlper en el buit mesurada en kJ .

E_{H_2O} és l'energia de funcionament del púlper contenint el mateix volum d'aigua que s'utilitzat per realitzar la desintegració, mesurada en kJ. Inclou l'energia dissipada al buit.

Cal aclarir que E_{TF} no és exactament l'energia transferida per separar les fibres en l'operació de desintegració, ja que és impossible separar l'acció de desfibratge de la d'agitació degut a que són dos processos que tenen lloc de manera conjunta. Per tant, E_{TF} és l'energia que cal aportar a la suspensió a causa de la presència de fibres en l'aigua que les conté.

Per a donar una idea més acurada de la quantitat d'energia que s'ha transferit sobre la quantitat total d'energia consumida, a la Taula VI. 25 es mostra els valors de E_{TS} i E_{TF} dividits per la quantitat d'energia total consumida pel púlper (E_T).

S'ha calculat els valors de E_{TS}^* i E_{TF}^* en tant per un (t^1), per assolir uns nivells de desfibratge concrets, en aquest cas $\%I_{SV}=0,01, 5$ i 10 , utilitzant les dues velocitats del rotor de 19 rev/s i 26 rev/s. L'annex 6.2 recull el valor de totes les variables energètiques necessàries per calcular E_{TS}^* i E_{TF}^* .

Taula VI. 25.- Valor de E_{TS}^* i E_{TF}^* per assolir un $\%I_{SV}$ determinat a una velocitat del rotor de 19 rev/s i 26 rev/s .

		$\%I_{SV} 0,01$			$\%I_{SV} 5$			$\%I_{SV} 10$		
		t (min)	E_{TS}^* (t^1)	E_{TF}^* (t^1)	t (min)	E_{TS}^* (t^1)	E_{TF}^* (t^1)	t (min)	E_{TS}^* (t^1)	E_{TF}^* (t^1)
19 rev/s	6%	50	0,42	0,14	41	0,43	0,17	37	0,44	0,18
	8%	28	0,54	0,32	23	0,56	0,36	21	0,56	0,38
	10%	14	0,62	0,45	12	0,65	0,50	11	0,66	0,53
	12%	13	0,67	0,53	11	0,70	0,58	10	0,71	0,60
	14%	12	0,71	0,58	10	0,74	0,64	9	0,75	0,66
26 rev/s	6%	22	0,51	0,14	21	0,51	0,15	19	0,51	0,15
	8%	15	0,59	0,30	12	0,60	0,32	11	0,61	0,33
	10%	9	0,68	0,46	8	0,68	0,47	7	0,69	0,48
	12%	8	0,71	0,51	7	0,71	0,51	6	0,71	0,52
	14%	7	0,73	0,75	6	0,73	0,75	5	0,73	0,75

A les figures següents, es representa la correlació que existeix entre aquestes variables energètiques i la constant cinètica de desintegració (K_D), per així constatar la relació existent entre K_D i la transferència d'energia.

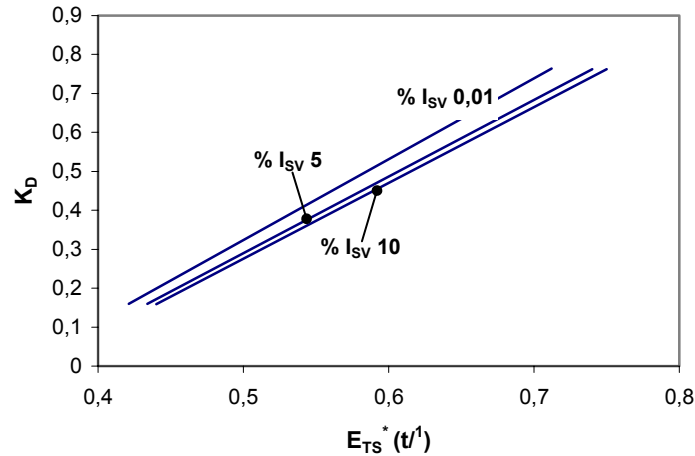


Figura 6.25.- Evolució E_{TS}^* en funció de la constant cinètica de desintegració (K_D) a 19 rev/s.

Com es pot veure en la Figura 6.25, la relació entre K_D i E_{TS}^* és de tipus lineal i per tant, existeix una relació de proporcionalitat entre aquestes dues variables. Així, el valor de la constant cinètica de desintegració augmenta a mesura que ho fa l'energia dissipada a la suspensió fet que indica que per valors elevats de la constant cinètica de desintegració (K_D) s'aconsegueix una major transferència d'energia.

La Figura 6.26 representa la mateixa correlació però a la segona velocitat del rotor estudiada, 26 rev/s.

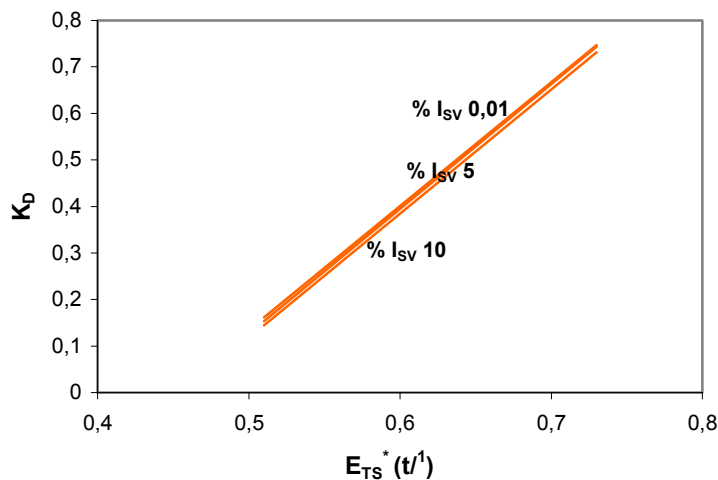


Figura 6.26.- Evolució E_{TS}^* en funció de la constant cinètica de desintegració (K_D) a 26 rev/s.

Com es pot veure, les tendències són similars però amb la diferència de que treballant a una major velocitat, per a un mateix valor de la constant cinètica de desintegració (K_D) s'obté una major transferència d'energia cap a la suspensió.

Respecte a l'energia transferida a les fibres, E_{TF}^* , les Figura 6.27 i Figura 6.28, mostren l'evolució d'aquest en funció de la constant cinètica de desintegració (K_D) per les dues velocitats del rotor.

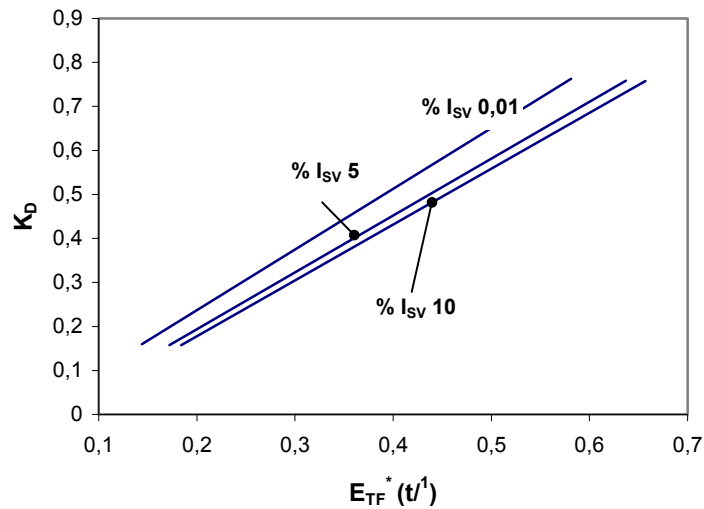


Figura 6.27.- Evolució de E_{TF}^* en funció de la constant cinètica de desintegració (K_D) a 19 rev/s.

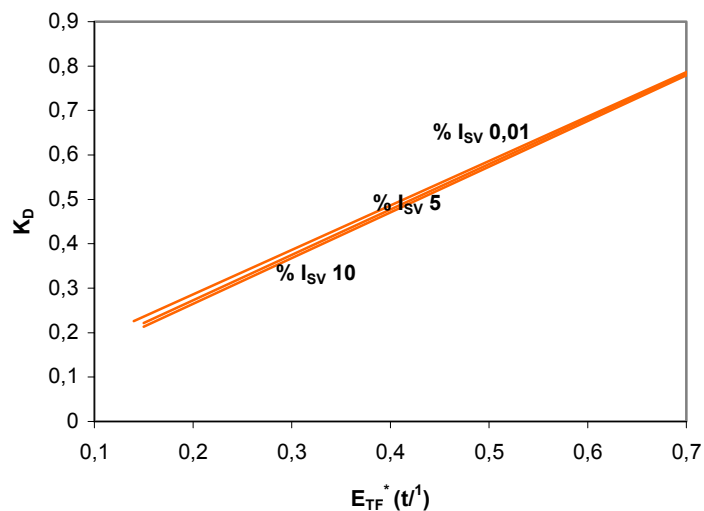


Figura 6.28.- Evolució de E_{TF}^* en funció de la constant cinètica de desintegració (K_D) a 26 rev/s.

Com es pot veure, tal com passava amb l'energia transferida a la suspensió E_{TS}^* , existeix la mateixa relació de linealitat entre la variable energètica i la constant cinètica de desintegració.

La Taula VI.26, recull el valor de totes les rectes de regressió obtingudes en l'ajust de les gràfiques anteriors.

Taula VI.26.- Equacions d'ajust: $K_D - E_{TS}^*$ i $K_D - E_{TF}^*$.

ω_{ROTOR}	Energia	% I_{SV}	Equació	r^2
19 rev/s	E_{TS}^*	0,01%	$K_D = 2,0764 \cdot E_{TS} - 0,7145$	0,9610
		5%	$K_D = 1,9713 \cdot E_{TS} - 0,6962$	0,9654
		10%	$K_D = 1,9462 \cdot E_{TS} - 0,6970$	0,9668
	E_{TF}^*	0,01%	$K_D = 1,3803 \cdot E_{TF} - 0,0394$	0,9627
		5%	$K_D = 1,2929 \cdot E_{TF} - 0,0647$	0,9682
		10%	$K_D = 1,2702 \cdot E_{TF} - 0,0766$	0,9697
26 rev/s	E_{TS}^*	0,01%	$K_D = 2,6583 \cdot E_{TS} - 1,1938$	0,9887
		5%	$K_D = 2,6822 \cdot E_{TS} - 1,2145$	0,9768
		10%	$K_D = 2,6675 \cdot E_{TS} - 1,2157$	0,9627
	E_{TF}^*	0,01%	$K_D = 1,0011 \cdot E_{TF} + 0,0856$	0,8710
		5%	$K_D = 1,0226 \cdot E_{TF} + 0,0682$	0,8644
		10%	$K_D = 1,0293 \cdot E_{TF} + 0,0591$	0,8746

Com es pot veure, es tracta de rectes amb un bon coeficient de correlació pel que s'aconsegueix obtenir una relació entre la constant cinètica de desintegració (K_D) i l'eficiència energètica del púlper, en forma d'energia transferida a la suspensió i a les fibres.

Per tant, és un fet que a mesura que augmenta la consistència de la suspensió, també augmenta la transferència d'energia i l'eficiència energètica de la desintegració, la qual es manifesta amb un augment de la constant cinètica de desintegració (K_D)

Recentment, s'ha pogut quantificar aquest efecte de l'augment de la consistència de desintegració en l'augment de les forces implicades en el procés de desintegració mitjançant l'avaluació del factor de cisallament (Puig, 2004).

6.3.4 Influència del factor de cisallament sobre la constant cinètica de desintegració

En aquest apartat doncs, s'intentarà correlacionar el comportament de la suspensió en quan a la constant cinètica de desintegració (K_D) amb els factors de cisallament (λ) de les suspensions obtinguts experimentalment.

El factor de cisallament és un indicador de les friccions que hi intervenen en el sí del púlper (Fabry, 1999). D'aquesta manera, sempre que es treballi dins un règim regular, a mesura que augmenti la concentració de paperot majors seran les forces de fricció i el factor de cisallament (λ). Per tant, el factor de cisallament és una magnitud representativa del que està passant dins del púlper.

Les suspensions papereres són heterogènies i compressibles i per tant, es poden deformar per cisallament. Aquest comportament dificulta la seva caracterització en termes de viscositat o de viscositat aparent. És per aquest motiu que Puig (2004) utilitza en el seu estudi, el factor de cisallament (λ) per modelitzar la reologia del púlper.

El concepte de viscositat aparent definit per Metzner et al. (1957), es basa en la utilització d'un sistema d'agitació com un reòmetre de procés. La viscositat aparent mitjana o efectiva, es defineix com la viscositat d'un fluid newtonià que, en unes mateixes condicions geomètriques i operatòries (com el diàmetre i velocitat d'agitació) requereix de la mateixa potència neta d'agitació.

El fluid newtonià utilitzat per caracteritzar el púlper en l'estudi de Puig (2004), va ser la glicerina de la que se'n va determinar la viscositat, el pes específic i la potència d'agitació.

D'acord amb Roustan (1980), la potència necessària per mobilitzar un agitador en el sí d'un fluid newtonià pot expressar-se en funció de les propietats del fluid i dels factors geomètrics de l'agitador o desintegrador, segons l'expressió general:

$$N_p = k_1 \cdot Re^X \cdot Fr^Y \quad (6.23)$$

A on,

N_p és el nombre de potència o de Newton.

Re és el nombre de Reynolds.

Fr és el nombre de Froude.

k_1 , X i Y són unes constants que depenen de factors geomètrics del sistema, del fluid i de l'interval de velocitats del rotor.

Per obtenir el nombre de potència, de Reynolds i de Froude es van preparar dissolucions aigua-glicerina al 100, 95, 90, 85, 80, 60, 40, 20 i 0% en percentatge en pes (Mutjé et al., 2001).

A partir dels diferents anàlisis efectuats per Puig (2004), la modelització multilinear obtinguda, presenta el següent model per un interval de velocitats del rotor comprès entre 18,33 rev/s i 33,33 rev/s. L'equació corresponent resultant és:

$$N_p = 7,76 \cdot Re^{-0,232} \cdot Fr^{-0,597} \quad (6.24)$$

Aquest model, és aplicable per un interval de consum de potències netes (P_n) comprès entre 431 i 1566 W i treballant a les diferents fraccions màssiques amb un volum total de 20L .

Els nombres de potència, Reynolds y Froude es defineixen de la següent manera:

$$N_p = \frac{P_n}{\rho \cdot n^3 \cdot d^5} \quad Re = \frac{\rho \cdot n \cdot d^2}{\mu} \quad Fr = \frac{d \cdot n^2}{g} \quad (6.25)$$

A on,

P_n és la potència neta obtinguda per diferència entre la potència bruta mesurada i la potència quan el púlper és buit en W.

ρ és el pes específic del fluid en kg/m³.

n és la velocitat de l'agitador en rev/s.

d és el diàmetre equivalent del rotor en m.

μ és la viscositat dinàmica del fluid en Pa·s.

g l'acceleració de la gravetat en m·s⁻².

La substitució de N_p , Re i Fr en l'equació (6.24) permet expressar la viscositat en funció de la potència neta consumida per la suspensió (P_n), del pes específic de la suspensió (ρ) i de la velocitat del rotor (n). L'equació resultant és:

$$\mu = 6,08 \cdot 10^6 \cdot P_n^{4,31} \cdot \rho^{-3,31} \cdot n^{-6,78} \quad (6.26)$$

D'acord amb Metzner et al. (1957), en fluids no newtonians, com és el cas de les suspensions papereres, la viscositat (μ) es pot substituir per la viscositat aparent (μ_a).

Fabry (1999), opta per englobar i generalitzar el concepte de viscositat aparent mitjançant el factor de cisallament (λ).

$$\lambda = 6,08 \cdot 10^6 \cdot P_n^{4,31} \cdot \rho^{-3,31} \cdot n^{-6,78} \quad (6.27)$$

A on,

P_n és la potència neta en W.

ρ és el pes específic en kg/m^3 .

n és la velocitat d'agitació del púlper en rev/s.

La Taula VI.27 recull el valor de la potència bruta (P_b) calculada per Puig (2004).

Taula VI.27.- Potències brutes (W) emprades en l'operació de desintegració a 19 rev/s i 26 rev/s.

C%	$P_b(\text{W})$				
	6%	8%	10%	12%	14%
19 rev/s	761,5	858,9	1105,4	1231,1	1470,6
26 rev/s	1008,9	1195,3	1507,9	1626,4	1873,0

Tenint en compte que la potència al buit a 19 rev/s val 395 W i a 26 rev/s val 508 W, el valor de les potències netes (P_n) són les mostrades a la Taula VI.28

Taula VI.28.- Potències netes (W) emprades en l'operació de desintegració a 19 rev/s i 26 rev/s.

C%	$P_n(\text{W})$				
	6%	8%	10%	12%	14%
19 rev/s	366,5	463,9	710,4	836,1	1075,6
26 rev/s	500,9	687,3	999,9	1118,4	1365,0

Les taules anteriors mostren que les potències consumides, tant la bruta (P_b) com la neta (P_n), tenen una evolució pràcticament lineal amb la consistència.

Així mateix el pes específic de la suspensió varia en funció de la consistència i el contingut de càrregues. En aquest cas, el paper revista té una proporció de cendres del 34,6% sobre el pes sec de paperot a la suspensió. L'evolució del pes específic amb les respectives consistències calculat per Puig (2004) es mostra a la Taula VI.29 .

Taula VI.29.- Pes específic (kg/m³) de les diferents suspensions estudiades.

C%	6%	8%	10%	12%	14%
ρ (Kg/m ³)	1026,5	1035,7	1045,5	1054,5	1064,2

S'observa que la relació entre el pes específic i la consistència de la suspensió continua essent lineal.

Per tant, d'acord amb l'expressió (6.27), el factor de cisallament (λ) per la suspensió de paper revista és el que es mostra a la Taula VI.30.

Taula VI.30.- Evolució del factor de cisallament (λ) amb la consistència (%C).

C%	λ (Pa·s)				
	6%	8%	10%	12%	14%
19 rev/s	0,117	0,402	2,445	4,795	13,789
26 rev/s	0,068	0,260	1,268	1,998	4,580

Com es pot observar, el factor de cisallament (λ) augmenta amb la consistència de la suspensió (C%). Respecte a la influència de la velocitat d'agitació sobre el factor de cisallament, s'observa que al treballar més lentament (19 rev/s) s'obtenen uns factors de cisallament majors.

Si es representa gràficament l'evolució del factor de cisallament (λ) amb la consistència (C%) s'obté la Figura 6.29.

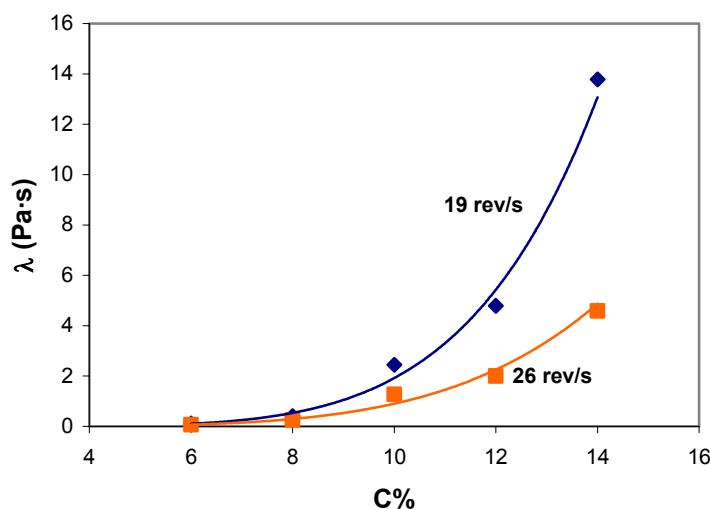


Figura 6.29.- Evolució del factor de cisallament (λ) amb la consistència (C%) a 19 rev/s i 26 rev/s

La representació gràfica mostra que aquest paràmetre segueix una tendència potencial creixent. Es pot observar al comparar l'evolució del factor de cisallament (λ) a 19 i 26 rev/s, que els valors absoluts d'aquest, estan fortament influenciats per la velocitat del rotor, essent més baixos quan les velocitats d'agitació són més elevades. En termes reològics es diria que la velocitat del reòmetre, que en aquest cas és el púlpers, influeix sobre la magnitud del factor de cisallament (λ). Aquest comportament va ser justificat per Blanco et al. (1993), qui afirmava que la suspensió fibrosa té un caràcter reofluidificant.

Un altre aspecte interessant a comentar, és el fet que d'una manera general, es pot afirmar que el temps de desintegració disminueix al augmentar la velocitat del rotor i també el factor de cisallament (λ). Per tant, factors de cisallament i temps de desintegració no estarien en concordància al comparar dues velocitats d'agitació, en canvi, sí en la seva evolució amb la consistència (C%) per una mateixa velocitat del rotor.

La Taula VI.31 recull les equacions de regressió utilitzades per ajustar les diferents corbes que representen el factor de cisallament durant el desfibratge del paper revista estudiat.

Taula VI.31.- Equacions d'ajust: λ – C%.

ω_{ROTOR}	Equació	r^2
19 rev/s	$\lambda = 3,79 \cdot 10^{-6} \cdot C^{5,7048}$	0,9882
26 rev/s	$\lambda = 8,84 \cdot 10^{-6} \cdot C^{5,0094}$	0,9868

S'observa que les equacions obtingudes són properes a la proposada per Bennington et al. (1996) per expressar la viscositat aparent (μ_a) en funció de la consistència (C%).

$$\mu_a = 1,5 \cdot 10^{-3} \cdot C^{3,1} \quad (6.28)$$

A on,

μ_a és la viscositat aparent (Pa·s).

C és la consistència en % dins el rang 1-12,3%.

Una vegada quantificat el factor de cisallament (λ), s'estudia quina relació té amb la constant cinètica de desintegració (K_D) obtinguda en els apartats que precedeixen.

La Figura 6.30 representa l'evolució de la constant cinètica de desintegració (K_D) amb el factor de cisallament (λ).

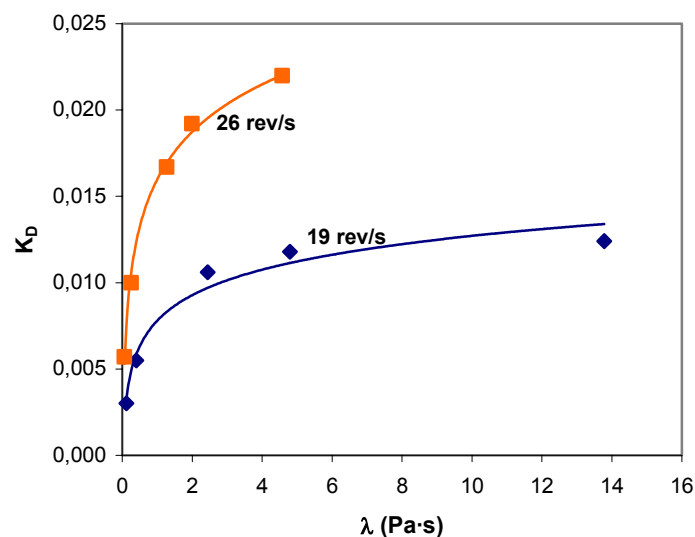


Figura 6.30.- Correlació entre la constant cinètica de desintegració (K_D) i el factor de cisallament (λ) a 19 rev/s i 26 rev/s.

S'observa que l'evolució de la constant cinètica de desintegració (K_D) en funció del factor de cisallament (λ) per les dues velocitats del rotor és de tipus logarítmica. Les equacions que regeixen aquesta relació es mostren a la Taula VI.32.

Taula VI.32.- Equacions d'ajust: $K_D - \lambda$.

ω_{ROTOR}	Equació	r^2
19 rev/s	$K_D = 0,0021 \cdot \ln(\lambda) + 0,0078$	0,9656
26 rev/s	$K_D = 0,0040 \cdot \ln(\lambda) + 0,0016$	0,9954

Com es pot veure, es tracta d'un ajust logarítmic amb una bona correlació. Aquesta correlació existent entre la constant cinètica de desintegració (K_D) i el factor de cisallament (λ), explicaria la reducció dràstica del temps de desintegració al augmentar la consistència.

6.4 MODELITZACIÓ DE LA CINÈTICA DE DESINTEGRACIÓ

La cinètica de desintegració que s'ha estudiat en els apartats anteriors, és semblant a l'observada per altres autors que han estudiat el desfibratge d'altres suspensions cel·lulòsiques d'origens divers: Merrett (1987), Savolainen et al., (1991) i Amaral et al., (2000). En concret, Merrett, introdueix una petita modificació, l'índex de Somerville a temps infinit ($\%I_{SV\infty}$). L'expressió proposada per Merrett és la que s'indica a continuació:

$$\%I_{SV} = \%I_{SV\infty} + \%I_{SV0} \cdot e^{(-K_D \cdot t)} \quad (6.29)$$

El valor de $\%I_{SV\infty}$ representa el valor límit de l'índex de Somerville quan la suspensió conté agregats difícilment destructibles, com és el cas de les suspensions de paper vell amb resines per donar resistència en humit.

En un primer anàlisi de la modelització de la constant cinètica de desintegració (K_D) s'observa que aquesta no depèn del temps, però sí de la tensió de cisallament mitjana ($\tilde{\tau}$) (Amaral et al., 2000), tal com es mostra a l'expressió (6.30).

$$K_D = \beta \cdot \tilde{\tau} \quad (6.30)$$

A on,

β és una constant de proporcionalitat.

$\tilde{\tau}$ és la tensió de cisallament mitjana expressat en Pa.

Sabent que dins d'un fluid, la potència dissipada per unitat de volum (P_s) és proporcional a la tensió de cisallament mitjana ($\tilde{\tau}$) i a la viscositat (μ), segons la definició de la funció de dissipació de Rayleigh:

$$P_s = \frac{\tilde{\tau}^2}{\mu} \quad (6.31)$$

A on,

μ és la viscositat de la suspensió fibrosa en (Pa·s).

Llavors, és possible reemplaçar $\tilde{\tau}$ de l'expressió (6.30), quedant una expressió que defineix la constant cinètica de desintegració (K_D) de la següent manera:

$$K_D = \beta \cdot \sqrt{\mu \cdot P_s} \quad (4.32)$$

Molts pocs autors s'han interessat en la mesura de la viscositat (μ) de les suspensions papereres degut a que no es disposen d'aparells específics o per la dificultat que comporta la seva determinació.

Quan es parla de viscositat de suspensions papereres el més propi és parlar de viscositat aparent (μ_a) donat que una suspensió paperera és un fluid no newtonià. La suspensió al no ser un fluid homogeni, no permet mesurar la seva viscositat com passa amb els fluids newtonians.

Amaral et al. (2000), va estimar que per un determinat tipus de pasta Kraft blanquejada però no refinada, la correlació que defineix la viscositat aparent (μ_a) és la que segueix:

$$\mu_a = \mu_{H_2O} \cdot e^{(\gamma \cdot C)} \quad (6.33)$$

A on,

μ_{H_2O} és la viscositat de l'aigua a la temperatura de desintegració.

γ és una constant que depèn del tipus de matèria primera i de les condicions de desintegració.

Si s'introdueix aquesta correlació a l'expressió (6.32), s'obté la següent definició de la constant cinètica de desintegració (K_D):

$$K_D = \beta \cdot \sqrt{\mu_{H_2O} \cdot e^{(\gamma \cdot C)} \cdot P_S} \quad (6.34)$$

Reordenant l'expressió (6.34) de manera que es tingui en un costat de la igualtat totes les variables de valors coneguts i a l'altre les variables de valors a determinar, queda una expressió com la que segueix:

$$\text{Ln}[K_D \cdot (\mu_{H_2O} \cdot P_S)^{-0,5}] = \text{Ln} \beta + \frac{\gamma}{2} \cdot C \quad (6.35)$$

Per tant, si es representa el quocient ($\text{Ln}[K_D \cdot (\mu_{H_2O} \cdot P_S)^{-0,5}]$) en funció de la consistència de la suspensió (%C), es podran estimar els valors de les constants β i γ .

La Taula VI.33 recull aquests valors.

Taula VI.33.- Valors del quocient ($\text{Ln}[K_D \cdot (\mu_{H_2O} \cdot P_S)^{-0,5}]$). La viscositat de l'aigua a 50°C és de $0,547 \cdot 10^{-3}$ N·s/m². Velocitat del rotor de 19 rev/s.

C%	K_D (s ⁻¹)	$P_S \cdot 10^3$ (W)	$\text{Ln}[K_D \cdot (\mu_{H_2O} \cdot P_S)^{-0,5}]$
6	0,0031	38,05	-7,29
8	0,0055	42,90	-6,78
10	0,0104	55,25	-6,27
12	0,0117	61,55	-6,21
14	0,0124	73,50	-6,24

Si es representen els valors obtinguts del quocient ($\text{Ln}[K_D \cdot (\mu_{H_2O} \cdot P_S)^{-0,5}]$) en funció de la consistència de desintegració (%C), s'obté la Figura 6.31.

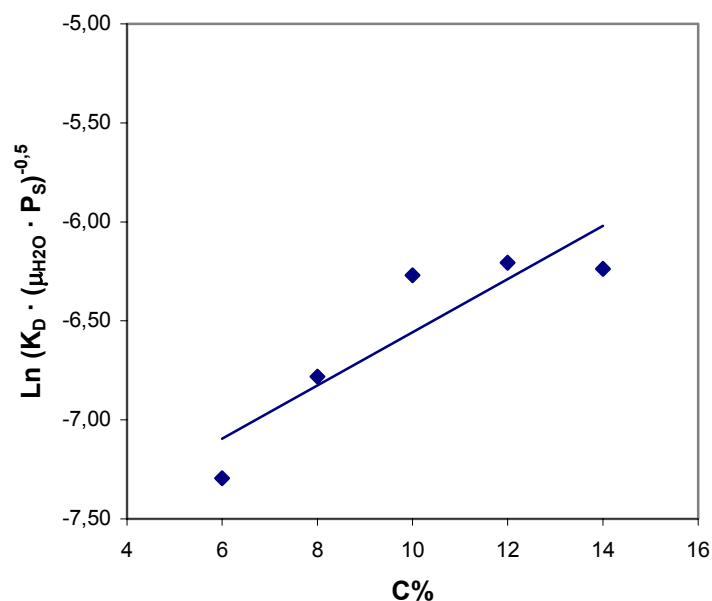


Figura 6.31.- Variacions del quocient ($\text{Ln}[K_D \cdot (\mu_{H_2O} \cdot P_S)^{-0,5}]$) amb la consistència de la suspensió paperera (%C). Velocitat del rotor de 19 rev/s.

S'observa que el quocient $\text{Ln}[K_D \cdot (\mu_{H_2O} \cdot P_S)^{-0,5}]$ varia linealment amb la consistència (%C), si s'exceptua el valor corresponent a una consistència del 14%. La Taula VI.34 mostra la recta d'ajust d'aquesta representació gràfica.

Taula VI.34.- Equació d'ajust: $\text{Ln}[K_D \cdot (\mu_{H_2O} \cdot P_S)^{-0,5}]$ -%C. Velocitat del rotor de 19 rev/s.

ω_{ROTOR}	Equació	r^2
19 rev/s	$\text{Ln}[K_D \cdot (\mu_{H_2O} \cdot P_S)^{-0,5}] = 13,44 \cdot C - 7,902$	0,8023

Mitjançant l'equació d'ajust de la Taula VI.34 es pot quantificar el valor de les constants β i γ descrites a l'expressió (6.35). El valor que prenen aquestes variables és el que segueix:

$$\ln \beta = -7,902 \rightarrow \beta = 0,37 \cdot 10^{-3}$$

$$\frac{\gamma}{2} = 13,44 \rightarrow \gamma = 26,88$$

La correlació de la corba d'ajust representada és de 0,8023. Per tant, es pot dir que la correlació és bastant bona tenint en compte la desviació que provoca el valor obtingut al 14% de consistència. A títol de comparació, comentar que aquests valors són semblants als que va obtenir Merrett (1987), realitzant un estudi similar sobre una barreja de papers reciclats. Els valors que aquest investigador va obtenir llavors són: $\ln \beta = -7,76$ i $\gamma/2 = 5,76$.

Per tant, l'expressió definitiva que defineix la constant cinètica de desintegració (K_D) d'aquest paper és la que es mostra a continuació:

$$K_D = 0,37 \cdot 10^{-3} \cdot \sqrt{\mu_{H_2O} \cdot P_S \cdot e^{26,88 \cdot C}} \quad (6.36)$$

Representant conjuntament el valor de les constants de desintegració (K_D) obtingudes experimentalment (Taula VI.7) amb les que s'obtenen a partir de l'equació de l'expressió (6.36) s'obté la Taula VI.35.

Taula VI.35.- Comparativa dels valors de la constant cinètica de desintegració (K_D) calculada experimentalment i a partir de l'expressió (6.36). velocitat del rotor de 19 rev/s.

C%	K_D	K_D
	$I_{SV} = I_{SV0} \cdot e^{-K_D \cdot t}$	$K_D = 0,37 \cdot 10^{-3} \cdot (\mu_{H_2O} \cdot P_S \cdot e^{26,88 \cdot C})^{0,5}$
6%	0,0031	0,0038
8%	0,0055	0,0053
10%	0,0104	0,0078
12%	0,0117	0,0108
14%	0,0124	0,0154

Si es representa gràficament, els valors de les K_D obtinguts per les diferents metodologies descrites s'obté la Figura 6.32.

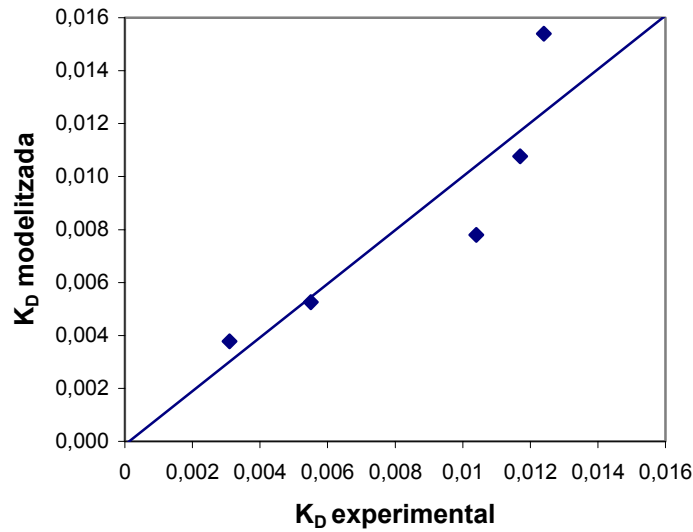


Figura 6.32.- Correlació entre els valors de K_D modelitzada i la K_D experimental a 19 rev/s.

Es pot observar que la correlació entre les dues constants cinètiques de desintegració és bona per valors de K_D experimentals baixos i per tant, a consistències de desintegració baixes (6% i 8%). No obstant, aquesta correlació desapareix a mesura que els valors de K_D augmenten.

Mitjançant l'equació d'ajust mostrada a la Taula VI.36.

Taula VI.36.- Equació d'ajust: K_D modelada- K_D experimental. Velocitat del rotor de 19 rev/s.

ω_{ROTOR}	Equació d'ajust	r^2
19 rev/s	$K_D \text{ modelitzada} = 1,0128 \cdot K_D \text{ experimental} - 0,0001$	0,8008

Es pot constatar que tot i la pèrdua de correlació a mesura que augmenta la consistència de la suspensió, s'obté una r^2 relativament bona i per tant, es pot validar com a certa l'expressió (6.36) deduïda matemàticament.

Paral·lelament, s'ha realitzat la mateixa modelització treballant a una velocitat d'agitació del púlper de 26 rev/s. Els resultats obtinguts són els mostrats a la Taula VI.37.

Taula VI.37.-Valors del quocient $(\ln[K_D \cdot (\mu_{H_2O} \cdot P_S)^{-0,5}])$. La viscositat de l'aigua a 50°C és de $0,547 \cdot 10^{-3}$ N·s/m². Velocitat del rotor de 26 rev/s.

C%	K_D (s ⁻¹)	$P_S \cdot 10^3$ (W)	$\ln[K_D \cdot (\mu_{H_2O} \cdot P_S)^{-0,5}]$
6,00%	0,0061	50,40	-6,76
8,00%	0,0102	59,75	-6,33
10,00%	0,0167	75,35	-5,95
12,00%	0,0192	81,30	-5,85
14,00%	0,0225	93,65	-5,76

Gràficament, la representa l'evolució del quocient $\ln[K_D \cdot (\mu_{H_2O} \cdot P_S)^{-0,5}]$ en funció de la consistència de la suspensió paperera (C%) és la que es mostra a la Figura 6.33.

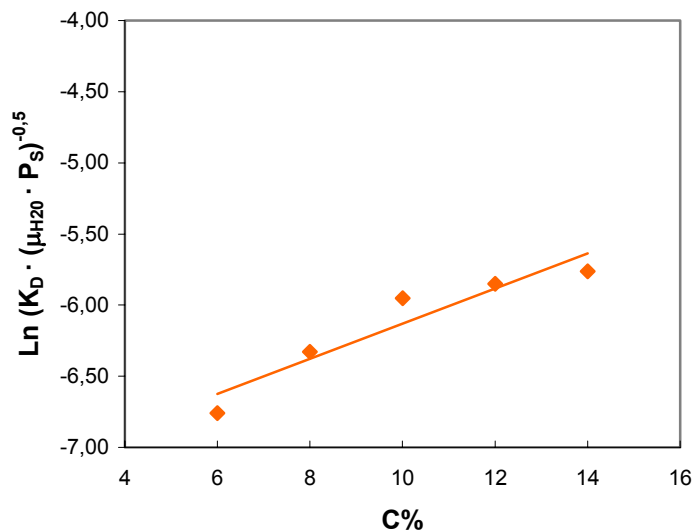


Figura 6.33.- Variacions del quocient $(\ln[K_D \cdot (\mu_{H_2O} \cdot P_S)^{-0,5}])$ amb la consistència de la suspensió paperera (C%) a una velocitat del rotor de 26 rev/s.

Com es pot veure, la tendència observada continua essent lineal i creixent amb la consistència (C%). Per tant, l'expressió que defineix en aquest cas la constant cinètica de desintegració (K_D) d'aquest paper és la que es mostra a continuació:

$$K_D = 0,63 \cdot 10^{-3} \cdot \sqrt{\mu_{H_2O} \cdot P_S} \cdot e^{24,7 \cdot C} \quad (6.37)$$

De la mateixa manera, si es representen els valors de les constants de desintegració obtingudes experimentalment (Taula VI.10) amb les que s'obtenen a partir de l'equació de l'expressió (6.37) s'obté la Taula VI.38.

Taula VI.38.- Comparativa dels valors de la constant cinètica de desintegració (K_D) calculada experimentalment i a partir de l'expressió (6.37). Velocitat del rotor de 26 rev/s.

C%	K_D	K_D
	$I_{SV} = I_{SV0} \cdot e^{-K_D \cdot t}$	$K_D = 1,246 \cdot 10^{-3} \cdot (\mu_{H_2O} \cdot P_S \cdot e^{26,38 \cdot C})^{0,5}$
6%	0,0061	0,0070
8%	0,0102	0,0097
10%	0,0167	0,0140
12%	0,0192	0,0186
14%	0,0225	0,0255

La Figura 6.34 representa la correlació entre els valors de les K_D obtinguts per les diferents metodologies descrites.

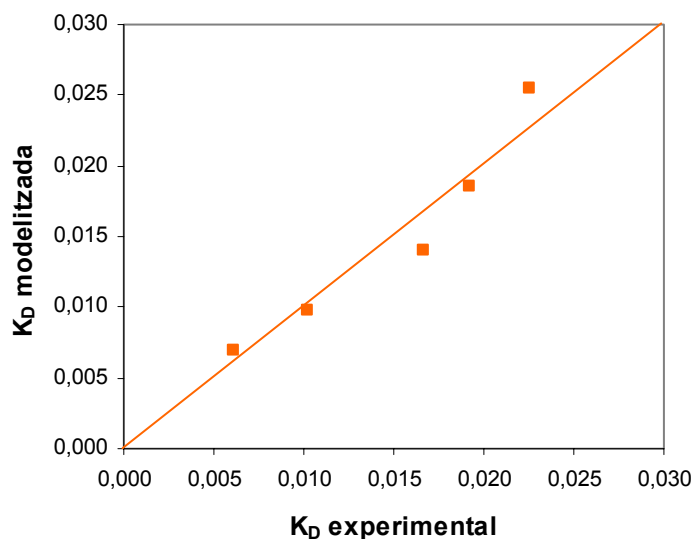


Figura 6.34.- Correlació entre el valors de K_D modelitzada i la K_D experimental a 26 rev/s.

Es pot constatar que com succeïa amb una velocitat del rotor de 19 rev/s, a baixes consistències existeix una bona linealitat entre les constants cinètiques i en aquest cas, la correlació entre les dues constants cinètiques per les consistències més altes és major que a 19 rev/s.

L'equació d'ajust corresponent a aquesta figura es mostra a la següent taula (Taula VI.39).

Taula VI.39.- Equació d'ajust: K_D modelitzada - K_D experimental. Velocitat del rotor de 26 rev/s.

ω_{ROTOR}	Equació d'ajust	r^2
26 rev/s	$K_D \text{ modelitzada} = 1,0562 \cdot K_D \text{ experimental} - 0,0008$	0,9197

S'observa que la correlació és molt millor que l'obtinguda a una velocitat del rotor de 19 rev/s.

Per tant, com a conclusió s'observa que el càlcul de la constant cinètica de desintegració (K_D) modelitzada a partir de l'equació de Rayleigh, presenta una bona correlació amb els valors obtinguts experimentalment utilitzant l'evolució de l'índex de Somerville ($\%I_{SV}$) en funció del temps o en funció de l'energia dissipada.

6.5 BIBLIOGRAFIA

Amaral, M.E.; Renaud, M.; Roux, J.C. (2000) “Cinétique de désintégration des pâtes à papier: Modelisation du phénomène”, *Revue ATIP*, 54, 3-4, 76-84.

Bennington, C.P.J. (1998) “Understand defibering and ink detachment during repulping”, *Paper Recycling Challenge*, 3, *Process Technology*, Doshi M.R. & Dyer J.M. Editors, Appleton, 268-282.

Bennington, C.P.J.; Kerekes, R.J. (1996) “Power requirements for pulp suspensions fluidization”, *Tappi Journal*, 79, 2, 253-258.

Bennington, C.P.J.; Smith, J.D.; Sui, O.S. (1998a) “Characterization of repulper operation for newsprint deinking”, *Tappi Journal Conference*, 3, Montreal, 25-29 octubre, 1083-1095.

Bennington, C.P.J.; Smith, J.D.; Sui, O.S. (1998b) “The effect of mechanical action on waste paper defibering and ink removal in repulping operations”, *Journal of Pulp and Paper Science*, 24, 11, 341-348.

Blanco, M.A.; Barbadillo, P.; Tijero, J.; Pérez M.J.; Rodríguez F. (1993), *Cellulosa y Papel (Chile)*, 9, 3, 30-34.

Fabry, B. (1999) “Étude de la rheologie des suspensions fibreuses concentrees dans le but d’ameliorer le recyclage des papiers”, *Tesis Doctoral*, Institut National Polytechnique de Grenoble.

Merrett, K.J. (1987) “Repulping at high consisitencies”, *Appita*, 40, 3, 185-188.

Metzner, A.B.; Otto, R.E. (1957) “Agitation of Non-Newtonian Fluids”, *Journal of American Industrial and Engineering Chemistry*, 43, 3, 3 -10.

Mutjé, P.; López, A.; Puig, J.; Vilaseca, F.; Pèlach, M.A. (2001) “Desintegración del papelote. Determinación del factor de cizallamiento”, *Ingeniería Química*, 4, 115-119.

Puig, J. (2004) “Avaluació del procés de desintegració de papers recuperats”, Tesis Doctoral, Universitat de Girona.

Roustan, M. (1985) “Agitation, Mélange. Concepts théoriques de base”, BHRA 5th European Conference on Mixing, Würzburg, 10-12 Juny, 127-141.

Savolainen, A.; Jussita, T.; Nikula, S. (1991) “Defibering and specific energy consumption in bale pulpers”, Tappi Journal, 44, 11, 147-153.

Vilaseca, F. (1999) “Tensioactius aniònics aplicats al destintatge per flotació de barreges de paper premsa i revista”, Tesi Doctoral, Universitat de Girona.

ANNEXES CAPÍTOL 6

ANNEX 6.1: ENERGIES I POTÈNCIES TRANSFERIDES A LA SUSPENSÍO PER UNITAT DE VOLUM

En el present annex es presentarà el valor que prenen les diferents variables energètiques estudiades:

- S_s Energia dissipada a la suspensió per unitat de volum
 P_s Potència dissipada a la suspensió per unitat de volum

Les dades mostrades van ser calculades experimentalment a partir d'un analitzador de xarxa CIRCUITOR CVMK-4C, el volum del tanc és de 20L.

6.1.1 Energies i potències transferides a la suspensió per unitat de volum a 19 rev/s

Taula 6.1.1 Valors de les variables de transferència d'energia a la suspensió per unitat de volum per una concentració del 6% a 19 rev/s

% C	t (min)	%l _{sv}	S_s (J/m ³)*10 ⁴	P_s (W/m ³)*10 ⁴
6%	0,5	96,00	216	7,20
	1	78,50	270	4,50
	7	13,76	1638	3,90
	10	10,47	2106	3,51
	15	5,56	3060	3,40
	20	2,93	4050	3,38
	30	0,37	5994	3,33
	50	0,01	9900	3,30

Taula 6.1.2.- Valors de les variables de transferència d'energia a la suspensió per unitat de volum per una concentració del 8% a 19 rev/s

% C	t (min)	%l _{sv}	S _s (J/m ³)*10 ⁴	P _s (W/m ³)*10 ⁴
8%	1	75,19	385,5	6,43
	1,5	59,73	558	6,20
	2	45,6	690	5,75
	6	12,81	1659	4,61
	10	3,45	2616	4,36
	16	0,58	4075,5	4,25
	22	0,06	5535	4,19
	28	0,01	6988,5	4,16

Taula 6.1.3.- Valors de les variables de transferència d'energia a la suspensió per unitat de volum per una concentració del 10% a 19 rev/s

% C	t (min)	%l _{sv}	S _s (J/m ³)*10 ⁴	P _s (W/m ³)*10 ⁴
10%	1	53,54	540	9,00
	1,5	39,17	648	7,20
	2	28,66	792	6,60
	4	8,4	1332	5,55
	8	1,4	2628	5,48
	10	0,19	3132	5,22
	12	0,06	3726	5,18
	14	0,01	4284	5,10

Taula 6.1.4.- Valors de les variables de transferència d'energia a la suspensió per unitat de volum per una concentració del 12% a 19 rev/s

% C	t (min)	%l _{sv}	S _s (J/m ³)*10 ⁴	P _s (W/m ³)*10 ⁴
12%	1,5	34,47	810	9,00
	2	24,05	942	7,85
	3	12,93	1275	7,08
	4	3,9	1542	6,43
	6	1,95	2289	6,36
	8	0,59	3004,5	6,26
	10	0,06	3624	6,04
	13	0,01	4627,5	5,93

Taula 6.1.5.- Valors de les variables de transferència d'energia a la suspensió per unitat de volum per una concentració del 14% a 19 rev/s

% C	t (min)	%lsv	S _s (J/m ³)*10 ⁴	P _s (W/m ³)*10 ⁴
14%	1,5	32,8	954	10,60
	2	22,62	1080	9,00
	3	10,76	1458	8,10
	4	3,44	1746	7,28
	5	2,53	2214	7,38
	7	1,15	3096	7,37
	9	0,12	3744	6,93
	12	0,01	4842	6,73

6.1.2 Energies i potències de transferència a la suspensió a 26 rev/s

Taula 6.1.6.- Valors de les variables de transferència d'energia a la suspensió per unitat de volum per una concentració del 6% a 26 rev/s

% C	t (min)	%lsv	S _s (J/m ³)*10 ⁴	P _s (W/m ³)*10 ⁴
6%	0,5	83	360	12,00
	1	41,64	378	6,30
	3	21,51	1044	5,80
	7	6,08	2286	5,44
	11	1,88	3222	4,88
	15	0,22	4302	4,78
	20	0,05	5688	4,74
	22	0,01	6246	4,73

Taula 6.1.7.- Valors de les variables volúmiques per una concentració del 8% a 26 rev/s

% C	t (min)	%lsv	S _s (J/m ³)*10 ⁴	P _s (W/m ³)*10 ⁴
8%	0,5	69,41	472,5	15,75
	1	35,87	549	9,15
	2	22,87	957	7,98
	5	6,3	1942,5	6,48
	8	0,84	2902,5	6,05
	10	0,18	3547,5	5,91
	12	0,06	4210,5	5,85
	15	0,01	5181	5,76

Taula 6.1.8 Valors de les variables volúmiques per una concentració del 10% a 26 rev/s

% C	t (min)	%lsv	S _s (J/m ³)*10 ⁴	P _s (W/m ³)*10 ⁴
10%	1	29,35	828	13,80
	1,5	20,5	1062	11,80
	2	15,12	1224	10,20
	3	4,2	1584	8,80
	4	1,76	1944	8,10
	6	0,8	2844	7,90
	8	0,02	3402	7,09
	9	0,01	3762	6,97

Taula 6.1.9.- Valors de les variables de transferència d'energia a la suspensió per unitat de volum per una concentració del 12% a 26 rev/s

% C	t (min)	%lsv	S _s (J/m ³)*10 ⁴	P _s (W/m ³)*10 ⁴
12%	1,5	15,8	931,5	10,35
	2	11,47	1155	9,63
	3	3,56	1591,5	8,84
	4	1,13	2080,5	8,67
	5	0,25	2617,5	8,73
	6	0,08	3013,5	8,37
	7	0,04	3483	8,29
	8	0,01	3937,5	8,20

Taula 6.1.10.- Valors de les variables de transferència d'energia a la suspensió per unitat de volum per una concentració del 14% a 26 rev/s

% C	t (min)	%lsv	S _s (J/m ³)*10 ⁴	P _s (W/m ³)*10 ⁴
14%	1,5	9,4	900	10,00
	2	5,5	1170	9,75
	2,5	3	1440	9,60
	3	2,84	1674	9,30
	4	0,54	2268	9,45
	5	0,12	2934	9,78
	6	0,02	3276	9,10
	7	0,01	3906	9,30

ANNEX 6.2: VARIABLES ENERGÈTIQUES

En el present annex es presentarà el valor que prenen les diferents variables energètiques estudiades. Els paràmetres calculats que permeten valorar d'una manera més acurada l'aprofitament d'aquesta energia pel desfibrat són els que segueixen:

E_{\emptyset}	Energia de funcionament del púlper en el buit (kJ)
E_{H_2O}	Energia de funcionament del púlper contenint únicament aigua (kJ)
E_T	Energia total consumida per la suspensió (kJ)
E_{TF}	Energia total transferida o dissipada a les fibres (kJ)
E_{TS}	Energia total transferida o dissipada a la suspensió (kJ)

La relació que existeix entre ells és la que es mostra a continuació:

$$E_{TS} = E_T - E_{\emptyset}$$

$$E_{TF} = E_T - E_{H_2O}$$

Si s'estudien les expressions anteriors de manera percentual, s'obtenen les expressions que següents:

$$\% E_{TS} = (E_{TS} / E_T) \cdot 100$$

$$\% E_{TF} = (E_{TF} / E_T) \cdot 100$$

En les taules que segueixen es mostra el valor numèric obtingut experimentalment a partir de les lectures de l'analitzador energètic situat a la part de control del púlper. Els valors de l'energia total transferida al púlper (E_T), l'energia de funcionament del púlper en el buit (E_{\emptyset}) i l'energia transferida o dissipada a l'aigua (E_{H_2O}), s'obtenen directament a partir de lectures a l'analitzador. El valor de les altres variables energètiques es dedueix a partir d'aquestes primeres i de les equacions descrites anteriorment.

6.2.1 Variables energètiques a 19 rev/s

Taula 6.2.1.- Energia total consumida pel púlpers. 19 rev/s.

6%		8%		10%		12%		14%	
t (min)	E _T (kJ)	t (min)	E _T (kJ)	t (min)	E _T (kJ)	t (min)	E _T (kJ)	t (min)	E _T (kJ)
0,5	43,2	1	77,0	1	108,0	1,5	162,0	1,5	190,8
1	54,0	1,5	112,0	1,5	129,6	2	188,4	2	216,0
7	327,6	2	138,0	2	158,4	3	255,0	3	291,6
10	421,2	6	332,0	4	266,4	4	308,4	4	349,2
15	612,0	10	523,0	8	525,6	6	457,8	5	442,8
20	810,0	16	815,0	10	626,4	8	600,9	7	619,2
30	1198,8	22	1107,0	12	745,2	10	724,8	9	748,8
50	1980,0	28	1398,0	14	856,8	13	925,5	12	968,4

Taula 6.2.2.- Energia de funcionament del púlpers en el buit. 19 rev/s.

6%		8%		10%		12%		14%	
t (min)	E _φ (kJ)	t (min)	E _φ (kJ)	t (min)	E _φ (kJ)	t (min)	E _φ (kJ)	t (min)	E _φ (kJ)
0,5	16,16	1	27,58	1	27,58	1,5	38,99	1,5	38,99
1	27,58	1,5	38,99	1,5	38,99	2	50,41	2	50,41
7	164,55	2	50,41	2	50,41	3	73,24	3	73,24
10	233,04	6	141,72	4	96,07	4	96,07	4	96,07
15	347,18	10	233,04	8	187,38	6	141,72	5	118,89
20	461,33	16	370,01	10	233,04	8	187,38	7	164,55
30	689,62	22	506,99	12	278,70	10	233,04	9	210,21
50	1146,20	28	643,96	14	324,36	13	301,53	12	278,70

Taula 6.2.3.- Energia de funcionament contenint únicament aigua (kJ). 19 rev/s.

6%		8%		10%		12%		14%	
t (min)	E _{H2O} (kJ)	t (min)	E _{H2O} (kJ)	t (min)	E _{H2O} (kJ)	t (min)	E _{H2O} (kJ)	t (min)	E _{H2O} (kJ)
0,5	15,34	1	32,31	1	32,31	1,5	49,28	1,5	49,28
1	32,31	1,5	49,28	1,5	49,28	2	66,24	2	66,24
7	235,91	2	66,24	2	66,24	3	100,18	3	100,18
10	337,71	6	201,97	4	134,11	4	134,11	4	134,11
15	507,37	10	337,71	8	269,84	6	201,97	5	168,04
20	677,04	16	541,30	10	337,71	8	269,84	7	235,91
30	1016,37	22	744,90	12	405,57	10	337,71	9	303,77
50	1695,03	28	948,50	14	473,44	13	439,51	12	405,57

Taula 6.2.4.- Energia total transferida o dissipada a la suspensió. 19 rev/s.

6%		8%		10%		12%		14%	
t (min)	E _{TS} (kJ)	t (min)	E _{TS} (kJ)	t (min)	E _{TS} (kJ)	t (min)	E _{TS} (kJ)	t (min)	E _{TS} (kJ)
0,5	27,04	1	49,52	1	80,42	1,5	123,01	1,5	151,81
1	26,42	1,5	72,61	1,5	90,61	2	137,99	2	165,59
7	163,05	2	87,59	2	107,99	3	181,76	3	218,36
10	188,16	6	190,08	4	170,34	4	212,34	4	253,14
15	264,82	10	290,16	8	338,22	6	316,08	5	323,91
20	348,67	16	445,09	10	393,36	8	413,52	7	454,65
30	509,18	22	600,01	12	466,50	10	491,76	9	538,59
50	833,80	28	753,74	14	532,45	13	623,97	12	689,70

Taula 6.2.5.- Energia total transferida o dissipada a les fibres. 19 rev/s.

6%		8%		10%		12%		14%	
t (min)	E _{TF} (kJ)	t (min)	E _{TF} (kJ)	t (min)	E _{TF} (kJ)	t (min)	E _{TF} (kJ)	t (min)	E _{TF} (kJ)
0,5	27,86	1	44,79	1	75,69	1,5	112,72	1,5	141,52
1	21,69	1,5	62,32	1,5	80,32	2	122,16	2	149,76
7	91,69	2	71,76	2	92,16	3	154,82	3	191,42
10	83,49	6	129,83	4	132,29	4	174,29	4	215,09
15	104,63	10	185,49	8	255,76	6	255,83	5	274,76
20	132,96	16	273,80	10	288,69	8	331,06	7	383,29
30	182,43	22	362,10	12	339,63	10	387,09	9	445,03
50	284,97	28	449,20	14	383,36	13	485,99	12	562,83

Taula 6.2.6.- Percentatge d'energia total transferida o dissipada a la suspensió [%]. 19 rev/s.

6%		8%		10%		12%		14%	
t (min)	E _{TS} (%)	t (min)	E _{TS} (%)	t (min)	E _{TS} (%)	t (min)	E _{TS} (%)	t (min)	E _{TS} (%)
0,5	62,58%	1	64,23%	1	74,46%	1,5	75,93%	1,5	79,56%
1	48,93%	1,5	65,06%	1,5	69,91%	2	73,24%	2	76,66%
7	49,77%	2	63,47%	2	68,18%	3	71,28%	3	74,88%
10	44,67%	6	57,29%	4	63,94%	4	68,85%	4	72,49%
15	43,27%	10	55,46%	8	64,35%	6	69,04%	5	73,15%
20	43,05%	16	54,61%	10	62,80%	8	68,82%	7	73,43%
30	42,47%	22	54,20%	12	62,60%	10	67,85%	9	71,93%
50	42,11%	28	53,93%	14	62,14%	13	67,42%	12	71,22%

Taula 6.2.7.- Percentatge d'energia total transferida o dissipada a les fibres [%]. 19 rev/s.

6%		8%		10%		12%		14%	
t (min)	E _{TF} (%)	t (min)	E _{TF} (%)	t (min)	E _{TF} (%)	t (min)	E _{TF} (%)	t (min)	E _{TF} (%)
0,5	64,48%	1	58,09%	1	70,08%	1,5	69,58%	1,5	74,17%
1	40,17%	1,5	55,85%	1,5	61,98%	2	64,84%	2	69,33%
7	27,99%	2	52,00%	2	58,18%	3	60,72%	3	65,65%
10	19,82%	6	39,13%	4	49,66%	4	56,51%	4	61,60%
15	17,10%	10	35,45%	8	48,66%	6	55,88%	5	62,05%
20	16,42%	16	33,59%	10	46,09%	8	55,09%	7	61,90%
30	15,22%	22	32,71%	12	45,58%	10	53,41%	9	59,43%
50	14,39%	28	32,14%	14	44,74%	13	52,51%	12	58,12%

6.2.1 Variables energètiques a 26 rev/s

Taula 6.2.8.- Energia total consumida pel púlper. 26 rev/s.

6%		8%		10%		12%		14%	
t (min)	E _T (kJ)	t (min)	E _T (kJ)	t (min)	E _T (kJ)	t (min)	E _T (kJ)	t (min)	E _T (kJ)
0,5	72	0,5	95	1	165,6	1,5	186,3	1,5	180
1	75,6	1	110	1,5	212,4	2	231	2	234
3	208,8	2	191	2	244,8	3	318,3	2,5	288
7	457,2	5	389	3	316,8	4	416,1	3	334,8
11	644,4	8	581	4	388,8	5	523,5	4	453,6
15	860,4	10	710	6	568,8	6	602,7	5	586,8
20	1137,6	12	842	8	680,4	7	696,6	6	655,2
22	1249,2	15	1036	9	752,4	8	787,5	7	781,2

Taula 6.2.9.- Energia de funcionament del púlper en el buit. 26 rev/s.

6%		8%		10%		12%		14%	
t (min)	E_{ϕ} (kJ)	t (min)	E_{ϕ} (kJ)	t (min)	E_{ϕ} (kJ)	t (min)	E_{ϕ} (kJ)	t (min)	E_{ϕ} (kJ)
0,5	22,99	0,5	22,99	1	37,04	1,5	51,10	1,5	51,10
1	37,04	1	37,04	1,5	51,10	2	65,15	2	65,15
3	93,25	2	65,15	2	65,15	3	93,25	2,5	79,20
7	205,66	5	149,45	3	93,25	4	121,35	3	93,25
11	318,06	8	233,76	4	121,35	5	149,45	4	121,35
15	430,47	10	289,96	6	177,55	6	177,55	5	149,45
20	570,98	12	346,17	8	233,76	7	205,66	6	177,55
22	627,19	15	430,47	9	261,86	8	233,76	7	205,66

Taula 6.2.10.- Energia de funcionament contenint únicament aigua. 26 rev/s.

6%		8%		10%		12%		14%	
t (min)	E_{H_2O} (kJ)	t (min)	E_{H_2O} (kJ)	t (min)	E_{H_2O} (kJ)	T (min)	E_{H_2O} (kJ)	t (min)	E_{H_2O} (kJ)
0,5	22,05	0,5	22,05	1	47,24	1,5	72,44	1,5	72,44
1	47,24	1	47,24	1,5	72,44	2	97,64	2	97,64
3	148,03	2	97,64	2	97,64	3	148,03	2,5	122,83
7	349,60	5	248,81	3	148,03	4	198,42	3	148,03
11	551,16	8	399,99	4	198,42	5	248,81	4	198,42
15	752,73	10	500,77	6	299,20	6	299,20	5	248,81
20	1004,69	12	601,56	8	399,99	7	349,60	6	299,20
22	1105,48	15	752,73	9	450,38	8	399,99	7	349,60

Taula 6.2.11.- Energia total transferida o dissipada a la suspensió. 26 rev/s.

6%		8%		10%		12%		14%	
t (min)	E_{TS} (kJ)	t (min)	E_{TS} (kJ)	t (min)	E_{TS} (kJ)	t (min)	E_{TS} (kJ)	t (min)	E_{TS} (kJ)
0,5	49,01	0,5	71,51	1	128,56	1,5	135,21	1,5	128,91
1	38,56	1	72,76	1,5	161,31	2	165,85	2	168,85
3	115,55	2	126,25	2	179,65	3	225,05	2,5	208,80
7	251,54	5	239,05	3	223,55	4	294,75	3	241,55
11	326,34	8	346,74	4	267,45	5	374,05	4	332,25
15	429,93	10	419,54	6	391,25	6	425,15	5	437,35
20	566,62	12	495,93	8	446,64	7	490,94	6	477,65
22	622,01	15	605,73	9	490,54	8	553,74	7	575,54

Taula 6.2.12.- Energia total transferida o dissipada a les fibres. 26 rev/s.

6%		8%		10%		12%		14%	
t (min)	E _{TF} (kJ)	t (min)	E _{TF} (kJ)	t (min)	E _{TF} (kJ)	t (min)	E _{TF} (kJ)	t (min)	E _{TF} (kJ)
0,5	49,95	0,5	72,45	1	118,36	1,5	113,86	1,5	107,56
1	28,36	1	62,56	1,5	139,96	2	133,36	2	136,36
3	60,77	2	93,76	2	147,16	3	170,27	2,5	165,17
7	107,60	5	139,69	3	168,77	4	217,68	3	186,77
11	93,24	8	180,51	4	190,38	5	274,69	4	255,18
15	107,67	10	208,73	6	269,60	6	303,50	5	337,99
20	132,91	12	240,54	8	280,41	7	347,00	6	356,00
22	143,72	15	283,47	9	302,02	8	387,51	7	431,60

Taula 6.2.13.- Percentatge d'energia total transferida o dissipada a la suspensió [%]. 26 rev/s.

6%		8%		10%		12%		14%	
t (min)	E _{TS} (%)	t (min)	E _{TS} (%)	t (min)	E _{TS} (%)	t (min)	E _{TS} (%)	t (min)	E _{TS} (%)
0,5	68,07%	0,5	75,67%	1	77,63%	1,5	72,57%	1,5	71,61%
1	51,00%	1	66,26%	1,5	75,94%	2	71,80%	2	72,16%
3	55,34%	2	65,96%	2	73,39%	3	70,70%	2,5	72,50%
7	55,02%	5	61,53%	3	70,57%	4	70,84%	3	72,15%
11	50,64%	8	59,73%	4	68,79%	5	71,45%	4	73,25%
15	49,97%	10	59,13%	6	68,78%	6	70,54%	5	74,53%
20	49,81%	12	58,89%	8	65,64%	7	70,48%	6	72,90%
22	49,79%	15	58,46%	9	65,20%	8	70,32%	7	73,67%

Taula 6.2.14.- Percentatge d'energia total transferida o dissipada a les fibres [%]. 26 rev/s.

6%		8%		10%		12%		14%	
t (min)	E _{TF} (%)	t (min)	E _{TF} (%)	t (min)	E _{TF} (%)	t (min)	E _{TF} (%)	t (min)	E _{TF} (%)
0,5	69,38%	0,5	76,67%	1	71,47%	1,5	61,12%	1,5	59,76%
1	37,51%	1	56,97%	1,5	65,89%	2	57,73%	2	58,28%
3	29,11%	2	48,99%	2	60,12%	3	53,49%	2,5	57,35%
7	23,54%	5	35,96%	3	53,27%	4	52,31%	3	55,79%
11	14,47%	8	31,10%	4	48,97%	5	52,47%	4	56,26%
15	12,51%	10	29,42%	6	47,40%	6	50,36%	5	57,60%
20	11,68%	12	28,56%	8	41,21%	7	49,81%	6	54,33%
22	11,51%	15	27,36%	9	40,14%	8	49,21%	7	55,25%

CAPÍTOL 7 ASPECTES FÍSICS I QUÍMICS DE LA
FLOTACIÓ DE PAPER REVISTA

7.1 INTRODUCCIÓ

Un cop finalitzada l'etapa de desintegració, la suspensió paperera es sotmet al procés de flotació que té per objectiu l'eliminació de la tinta. La flotació és un procés de separació físico-químic que es duu a terme gràcies a les diferents propietats superficials de les fraccions a separar. En el destintatge per flotació s'aprofita el caràcter hidrofòbic de les partícules de tinta com a factor que afavoreix la separació dels dos sòlids (fibres i tinta) de la suspensió aquosa. Normalment cal incorporar additius químics que accentuïn la hidrofobicitat de la tinta per facilitar-ne la separació. A més, quan els sòlids a separar són més densos que l'aigua, convé injectar aire per la part inferior de la cel·la de flotació per promoure la flotabilitat de les partícules de tinta. Així, les fibres absorbiran fàcilment la fase aquosa, que les mulla perfectament i s'enfonsen en el líquid, mentre que les partícules de tinta (més hidrofòbiques) quedaran adherides preferentment a la fase gasosa i pujaran cap a la superfície en forma d'escuma per a ser separades de la suspensió.

En un procés de separació com el de la flotació, condicionat tant per factors físico-químics com pels aspectes hidrodinàmics, s'entén que els fenòmens ja siguin físics com químics que tenen lloc a l'etapa de desintegració condicionen en gran mesura l'eficàcia de la flotació. Així, els mecanismes basats en interaccions físico-químiques seran els encarregats d'aconseguir l'adhesió entre les bombolles d'aire i les partícules de tinta i les interaccions hidrodinàmiques seran les que promouran la col·lisió entre les partícules sòlides i les bombolles d'aire amb la seva corresponent adhesió, ascensió i eliminació per la part superior de la cel·la de flotació.

Una bona eliminació de partícules de tinta mitjançant un procés de flotació exigeix:

- Un bon despreniment tinta-fibra durant la desintegració, ja que només així serà possible el procés físic de separació tinta-fibra.

- Una fragmentació de les partícules tinta adequada, per tal d'obtenir una distribució de diàmetres de partícula òptims perquè les col·lisions que es produeixen entre les bombolles d'aire i les partícules de tinta portin a la unió d'aquests components i que

els agregats formats siguin prou estables com per ascendir a través de la suspensió i puguin ésser eliminats amb les escumes formades.

□ Finalment cal evitar una fragmentació excessiva de la tinta ja que aquesta provocaria una redeposició de partícules de tinta tant al lumen de les fibres (irreversible) com a les seves concavitats (reversible) i seria impossible eliminar aquesta tinta mitjançant un procés de flotació.

En el capítol 5, s'ha observat que el despreniment de tinta es veia influït per la consistència a la que es duu a terme la desintegració i la química present al púlper. El rendiment de l'etapa de flotació depèn de diversos paràmetres com el despreniment de tinta aconseguit durant l'etapa de desintegració, el pH del medi, la quantitat d'aire introduït a la cel·la de flotació, l'estructura química i la concentració del tensioactiu i el temps de contacte entre el tensioactiu i la suspensió paperera. S'estudiarà doncs, quina influència poden tenir aquests factors, juntament amb les condicions de desintegració, en l'eficàcia de l'eliminació de tinta per flotació emprant tensioactius catiónics com a col·lectors.

Així, s'han escollit dues consistències de desintegració el 6%, que representa baixes consistències i 14%, que representa una consistència mitja-alta. La velocitat del rotor escollida ha estat de 26 rev/s, donat que les condicions energètiques, estudiades al capítol 6, són més favorables (Pèlach, 2003; Puig, 2004). Com ja s'ha vist a la desintegració, s'han utilitzat dos tensioactius catiónics per evitar que l'efectivitat d'aquest es vegi influenciada pel pH del medi com succeeix amb els tensioactius aniónics. S'han escollit dos tensioactius amb el mateix grup iònic (amoni quaternari) però amb diferent longitud de cadena, per tal d'estudiar si la cadena influeix en el rendiment de la etapa de flotació.

Pel que fa al suport paperer, s'ha utilitzat el mateix paper revista que al capítol 5. Durant l'etapa de flotació, la composició de la suspensió paperera és un factor important per a l'eficàcia final del procés. La Taula VII.1 mostra la composició de la suspensió paperera en funció de la consistència a la que es treballa.

Taula VII.1.- Composició de la suspensió paperera en funció de la consistència de flotació de la suspensió. (P.M: Pasta Mecànica; P.Q: Pasta Química).

$C_{\text{Flotació}} (\%)$	Residu Aniònic (g/L)	Càrregues (g/L)	Cel·lulosa (g/L)	Tinta (g/L)
0,6	0,79	1,25	P. M.	1,56
			P. Q.	2,4
0,9	1,18	1,88	P. M.	2,34
			P. Q.	3,6
1,2	1,57	2,50	P. M.	3,12
			P. Q.	4,8

Com es pot observar a la Taula VII.1, la tinta és un component minoritari de la suspensió paperera i cal tenir present que les càrregues, les fibres cel·lulòsiques i el residu aniònic presentaran una càrrega superficial negativa que dependrà del pH del medi. Per tant, aquests components també tenen possibilitats de ser eliminats juntament amb la tinta durant el procés de flotació.

L'eliminació de tinta per flotació segueix una cinètica de primer ordre, descrita per Larsson (1984) segons l'equació:

$$\ln N = -k_F t + \ln N_0 \quad (7.1)$$

A on,

N és la concentració de tinta present a la cel·la després d'un temps **t** de flotació.

N₀ és la concentració de tinta present a la cel·la quan **t=0**.

t és el temps de flotació.

k_F és la constant cinètica.

Segons aquesta equació, quan el temps de flotació augmenta la concentració de tinta present a la cel·la disminueix. Per aquest motiu, el pendent de la recta obtingut és negatiu.

Si la concentració de tinta dins la cel·la de flotació es mesura mitjançant el paràmetre blancor, l'equació que representa la cinètica de flotació serà:

$$\ln B_F = k_F t + \ln B_0 \quad (7.2)$$

A on,

B_F és la blancor en cada temps de flotació.

B_0 és la blancor de la suspensió quan $t=0$.

t és el temps de flotació.

k_F és la constant cinètica.

En aquest cas el pendent de la recta serà positiu ja que la blancor és inversament proporcional a la concentració de tinta en la cel·la de flotació.

L'avaluació de la flotació es farà a partir dels resultats de blancor donat que aquest és el paràmetre que s'utilitza industrialment per avaluar la qualitat del producte final.

La Taula VII.2 resumeix el conjunt dels paràmetres constants i variables utilitzats en el present estudi en l'etapa de flotació.

Taula VII.2.- Resum de les condicions estudiades.

VARIABLES	PARÀMETRES	CONSTANTS
	Volum (L)	50
	Cabal d'aire (L/h)	750
0,6; 0,9 i 1,2	Consistència de flotació (%)	
Cadena curta (CC) Cadena llarga (CLL)	Tipus de tensioactiu	
	Quantitat de tensioactiu (sobre pes sec, el percentatge es refereix a materia activa de tensioactiu)	Fase A i B : 0,4% (addicionat just abans de la flotació) Fase C : 0,4% (addicionat a la desintegració)
	NaOH (%)	Fase A : no hi ha addició en cap moment Fase B i C : 1% (addicionat a la desintegració)
	H ₂ O ₂ (%)	Fase A : no hi ha addició en cap moment Fase B i C : 1% (addicionat a la desintegració)
	Velocitat del rotor (rev/s) (Durant la homogeneïtzació del tensioactiu)	Fase A i B : 26 Fase C : no cal homogeneïtzació
	Temps d'homogeneïtzació del tensioactiu (min)	Fase A i B : 5 Fase C : no cal homogeneïtzació
	Velocitat del rotor durant la flotació (rev/s)	28,5
0, 4, 8 i 12	Temps de flotació (min)	

Tal i com s'ha realitzat al capítol 5, referent a la desintegració del paper revista, s'ha dividit el treball experimental en tres fases. La fase A correspon a condicions de desintegració i flotació neutres, és a dir no s'ha addicionat hidròxid sòdic en cap etapa del procés. Les fases B i C corresponen a destintatges alcalins. En la fase B durant la desintegració s'ha addicionat hidròxid sòdic i just abans de realitzar la flotació s'ha addicionat el tensioactiu, mentre que a la fase C l'hidròxid sòdic i els tensioactius s'han addicionat dins el púlper abans de començar la desintegració.

Finalment, s'han estudiat tres consistències de flotació com són 0,6%; 0,9% i 1,2% i s'ha realitzat un estudi de la cinètica de la flotació de cada fase. Tot seguit es presentaran i discutiran els resultats obtinguts.

7.2 RESULTATS I DISCUSSIÓ

Com ja s'ha exposat en el capítol 5, durant l'etapa de desintegració es produeix el despreniment de la tinta de les fibres. Aquesta tinta despresa serà eliminada durant l'etapa de flotació.

Abans de començar la discussió i per tal d'avaluar quines poden ser les variables més significatives, es realitza un test d'efectes al conjunt de valors de blancor obtinguts.

Taula VII.3- Test d'efectes per avaluar la blancor. Variables relacionades:, Fase: A, B i C, tensioactiu: CC, CLL, consistència de desintegració: 6%-14% i consistència de flotació: 0,6%, 0,9% i 1,2%.

Camp	Graus de llibertat	Suma de quadrats	F Ratio	Prob > F
$C_{\text{Desintegració}}$	1	3,19645	2,3936	0,1250
Fase	2	47,47312	17,7750	<0,0001
Tensioactiu	1	2,02267	1,5147	0,2213
$C_{\text{Flotació}}$	2	100,37691	37,5833	<0,0001
Temps	2	183,02522	68,5286	<0,0001

El test d'efectes mostra que el temps de flotació és la variable que té una major significació, fet que no és sorprenent ja que com més temps estigui la suspensió de paperot en contacte amb les bombolles d'aire, major serà l'eliminació de tinta. La

següent variable significativa és la consistència de flotació, seguida de la fase i per tant, de les condicions físico-químiques en que s'ha dut a terme el procés de destintatge. En canvi, la consistència de desintegració i la longitud de la cadena del tensioactiu, mostrat en el test d'efectes pel camp Tensioactiu, no són variables significatives.

La discussió s'abordarà doncs, estudiant cadascuna de les fases per separat i al final del capítol es compararan les tres fases.

7.2.1 Estudi de la fase A

En aquesta fase, s'ha realitzat la desintegració en medi neutre, sense addicionar cap tipus de reactiu químic. Aquest fet, ha condicionat el despreniment de la tinta, com s'ha discutit àmpliament en el capítol 5 i per tant, és d'esperar que també condicioni l'etapa de flotació.

El fet que en aquesta fase, es realitzi tot l'estudi en medi neutre provocarà que les condicions físico-químiques de la cel·la de flotació siguin diferents a les condicions físico-químiques de les suspensions en medi alcalí, que són les condicions habituals de treball.

La bibliografia detalla àmpliament les característiques físico-químiques de les suspensions papereres sotmeses a un procés de destintatge per flotació. Així, els grups carboxil superficials de les fibres cel·lulòsiques estaran menys ionitzats en medi neutre que en medi bàsic. A més, a pH neutre, el potencial Z de les fibres cel·lulòsiques és de -7 mV aproximadament (Mutjé, 1989).

Pel que fa a la tinta, a un pH de 9, aquesta posseeix un potencial Z d'aproximadament -80mV (Johansson, 1996) i per tant, és d'esperar que a pH neutre aquest potencial continuï essent negatiu però amb un valor absolut inferior.

El punt isoelèctric de càrregues com el carbonat càlcic, es troba al voltant de 8. Cal pensar doncs, que en medi neutre aquestes càrregues no tindran càrrega negativa superficial.

Finalment, les matèries dissoltes i col·loïdals (DCM) com el caolí, procedents de la capa d'estucat del paper, en medi neutre poden presentar càrrega superficial lleugerament negativa.

Tots aquests fets, juntament amb les condicions de desintegració cal tenir-les en compte a l'hora de discutir els resultats obtinguts.

En primer lloc, es realitza un test d'efectes dels resultats obtinguts en aquesta fase per tal de discriminar quines de les variables estudiades: consistència de desintegració, consistència de flotació i tipus de tensioactius, provoquen variacions significatives en els valors de blancor quan es realitza la flotació en medi neutre. Els resultats obtinguts referits a la fase A es troben a l'Annex 7.1.

La Taula VII.4 mostra el resultat del test d'efectes.

Taula VII.4.- Test d'efectes per avaluar la blancor. Variables relacionades: consistència de la suspensió: 6%-14%, consistència de la flotació: 0,6%-0,9%-1,2%; tipus de tensioactiu: CC-CLL i temps de flotació: 4min-8min-12 min.

Camp	Graus de llibertat	Suma de quadrats	F Ratio	Prob > F
C _{Desintegració}	1	1,621378	3,0209	0,0928
C _{Flotació}	2	33,662106	31,3592	<0,0001
Tensioactiu	1	3,121111	5,8152	0,0224
Temps	2	48,592839	45,2685	<0,0001

El test d'efectes mostra que el temps i la consistència de flotació són les variables més significatives així com el tipus de tensioactiu utilitzat, però amb menor importància. En canvi, la consistència de desintegració no seria significativa. Per tant, en la discussió dels resultats obtinguts s'obviarà l'efecte de la consistència de desintegració. L'anàlisi dels resultats es realitza al 14% de consistència de desintegració ja que el temps de desintegració és més petit i per un mateix temps de desintegració s'obté una major quantitat de pasta de paper desintegrada.

La Taula VII.5 mostra l'evolució dels valors de blancor als 4, 8 i 12 minuts de flotació pels dos tipus de tensioactius estudiats i les tres consistències de flotació avaluades.

Taula VII.5.- Valors de la blancor de flotació a la fase A en funció del temps de flotació, el tipus de tensioactiu i la consistència de flotació.

C _{Flotació} (%)	Tensioactiu	Blancor (% ISO)			
		0	4	8	12
0,6	CC	53,90	54,74	56,10	57,63
	CLL	53,90	56,82	57,66	59,96
0,9	CC	53,90	56,43	57,59	59,28
	CLL	53,90	56,88	58,90	60,05
1,2	CC	53,90	58,55	60,37	62,62
	CLL	53,90	58,00	60,38	62,43

La Taula VII.5 mostra que els valors de blancor s'incrementen a mesura que augmenta el temps de flotació per totes les condicions estudiades.

La representació gràfica dels valors de blancor obtinguts en la flotació de la fase A en funció del temps de flotació per les diferents consistències de flotació i utilitzant els dos tipus de tensioactiu, es mostra en la Figura 7.1. Es representen les línies d'unió entre els punts tant sols per facilitar-ne la seva visualització.

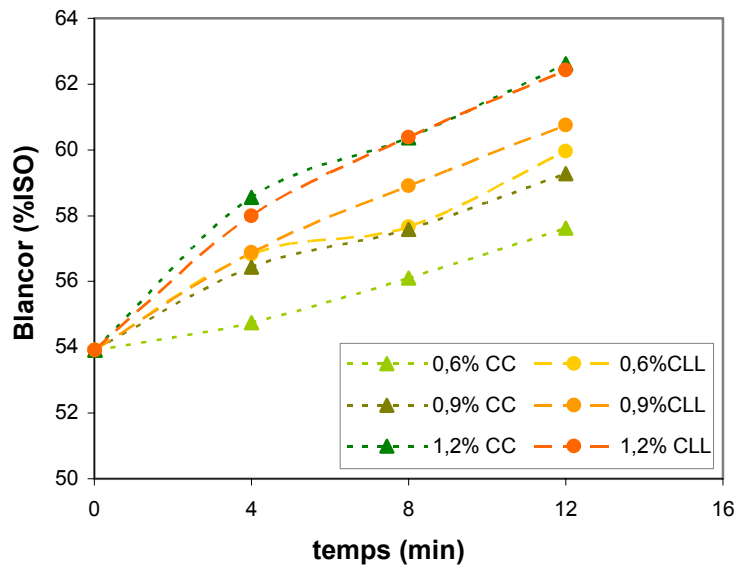


Figura 7.1.- Evolució de les blancors en funció del temps en les diverses consistències de flotació els dos tipus de tensioactius estudiats. C_{Desintegració}=14%

Es pot observar que, per totes les condicions estudiades, a mesura que augmenta el temps de flotació augmenten els valors de blancor. Així, s'observa que entre 0 i 4

minuts de flotació es produeix un increment de blancor de tres punts aproximadament mentre que entre 4 i 8 minuts l'increment de blancor és d'aproximadament dos punts de blancor. Aquest fet pot ser explicat mitjançant el model probabilístic de Heindel (1999).

Heindel va descriure el procés de destintatge per flotació com la combinació de la probabilitat de col·lisió entre les bombolles d'aire i les partícules de tinta (P_c), la probabilitat que es produeixi la unió entre elles (P_a) i finalment, la probabilitat de que l'agregat format s'estabilitzi i arribi a la superfície on serà eliminat en forma d'escumes (P_s). L'equació (7.3) descriu aquest model.

$$P_F = P_c \cdot P_a \cdot P_s \quad (7.3)$$

Per tant, la probabilitat de que es produeixi la flotació dependrà del nombre de partícules de tinta i de bombolles d'aire presents en la cel·la de flotació.

A l'inici de la flotació, la concentració de tinta present en la cel·la de flotació és relativament alta i per tant, la probabilitat de col·lisió entre una partícula de tinta i una bombolla d'aire també ho serà ja que per un cabal d'aire i una velocitat d'agitació determinats, el nombre de bombolles dins la cel·la de flotació sempre es manté constant. Aquest fet s'observa clarament, amb l'elevat increment dels valors de blancor durant els quatre primers minuts de flotació. En canvi, entre 4 i 8 minuts, tot hi que es continua introduint un cabal constant d'aire, la quantitat de tinta ha disminuït, pel que la probabilitat de col·lisió serà menor. És per aquest motiu que els increments dels valors de blancor són menors en aquest interval de temps. Finalment, entre 8 i 12 minuts de flotació s'observa un increment de blancor menor ja que a la cel·la de flotació queda menys tinta en el medi i per tant, la probabilitat de col·lisió entre la tinta i les bombolles d'aire serà més petita.

Pel que fa a la consistència de flotació, pels dos tipus de tensioactius estudiats, s'observa el mateix comportament. Els valors de blancor augmenten a mesura que augmenta la consistència de flotació. Aquest fet pot ser degut a que a mesura que augmenta la consistència de flotació, augmenta la concentració de tinta despresada en la cel·la de flotació. Per tant, la probabilitat de col·lisió entre una bombolla i una partícula de tinta per un mateix temps de flotació és més gran com més elevada sigui la

consistència de flotació. En els assaigs realitzats, no s'observa que un augment de la consistència de flotació comporti una disminució de l'eficàcia del procés de flotació com indiquen diversos autors (Yu, 1994; Grossman, 1997), però també cal destacar el fet que tots aquests autors coincideixen en posar de manifest que la disminució en l'eficàcia del procés de flotació s'observa a partir del 1,3% de consistència.

Pel que fa la tipus de tensioactiu, el test d'efectes (Taula VII.4) mostra que és una variable significativa, però el seu grau de significació és menor al de la resta de variables. La Figura 7.1 mostra que per totes les consistències de flotació, els valors de blancor quan s'empra el tensioactiu de cadena curta són inferiors als valors de blancor quan s'utilitza el tensioactiu de cadena llarga, a excepció de la consistència de flotació del 1,2% on els valors de blancor obtinguts són pràcticament iguals. L'explicació a aquest fet cal buscar-la en la diferent capacitat detergent dels dos tensioactius emprats i en les diferències en els mecanismes d'actuació d'aquests dos tensioactius.

Durant el procés de flotació, la principal acció del tensioactiu consisteix en hidrofobitzar les partícules de tinta, normalment adsorbint-se a la seva superfície, per d'aquesta manera incrementar la probabilitat d'unió entre les partícules de tinta i les bombolles d'aire i a la vegada, contribuir a l'estabilització dels agregats formats. Tal i com s'ha mostrat al capítol 3, els dos tensioactius emprats presenten el mateix grup iònic però la seva estructura és completament diferent. La Figura 7.2 mostra les estructures del tensioactius emprats.

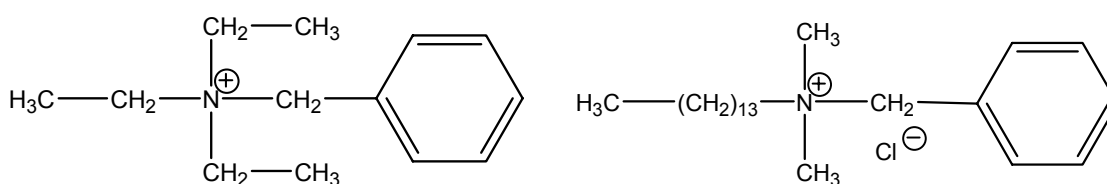


Figura 7.2.- Estructures dels tensioactius emprats. L'estructura de l'esquerra correspon al tensioactiu de cadena llarga. L'estructura de la dreta correspon al tensioactiu de cadena curta.

El diferent comportament d'aquests tensioactius es pot expressar mitjançant el balanç hidròfil-lipòfil (HLB).

El balanç hidròfil-lipòfil (HLB) d'un tensioactiu (Griffin, 1949) es pot calcular a partir de la seva estructura d'acord amb la contribució de la part hidròfila i de la part hidròfoba del tensioactiu. L'escala d'aquest nombre empíric es troba entre 0 i 40, on valors més

elevats indica una molècula més polar. Aquesta escala classifica els tensioactius com a agents emulsionants, detergents, mullants o solubilitzants, de manera que les substàncies amb valors HLB més elevats són els emulsionants d'oli en aigua i les que presenten valors HLB més baixos són els emulsionants d'aigua en oli.

Les contribucions dels diferents grups hidròfils i lipòfils sobre el valor HLB es troben descrits a la literatura (Davies, 1963; Lin, 1972). Pels tensioactius estudiats en aquest treball, no ha estat possible trobar la contribució del grup fenil, per tant no es pot parlar de valors HLB en termes absoluts però sí que es pot calcular la diferència relativa entre els valors HLB dels dos tensioactius. D'acord amb els valors mostrats en el capítol 2, la diferència relativa entre els valors HLB d'aquests tensioactius és $\Delta(HLB_{CC} - HLB_{CLL}) = 4,75$. Així, el valor HLB del tensioactiu de cadena llarga és 4,75 punts inferior al valor HLB del tensioactiu de cadena curta, posant de manifest el major caràcter apolar del tensioactiu de cadena llarga. El fet que el tensioactiu de cadena llarga tingui un major caràcter apolar que el tensioactiu de cadena curta, afavoreix l'eliminació de tinta per flotació.

Donat el caràcter catiònic dels tensioactius i la càrrega superficial negativa de la tinta, seria possible que l'adsorció de tensioactiu sobre la tinta es dugués a terme per interacció entre la càrrega superficial negativa de la tinta i la càrrega positiva del tensioactiu. Una vegada la tinta s'ha hidrofobitzat, cal que la cua hidròfoba del tensioactiu interaccioni amb les bombolles d'aire. El fet que el tensioactiu de cadena llarga tingui un caràcter més apolar que el de cadena curta afavoreix la interacció entre les partícules de tinta hidròfobes i les bombolles també hidròfobes i a la vegada presenta major capacitat per estabilitzar els agregats formats millorant la capacitat de flotació. El possible mecanisme que governa la flotació en aquestes condicions es proposarà més endavant.

Una altra forma d'avaluar el procés de flotació és mitjançant l'estudi de la cinètica de procés. Per tal de calcular les constants cinètiques de flotació (K_f), es representa el logaritme neperià dels valors de blancor de la Taula VII.5 en funció del temps de flotació, tal com mostra la Figura 7.3.

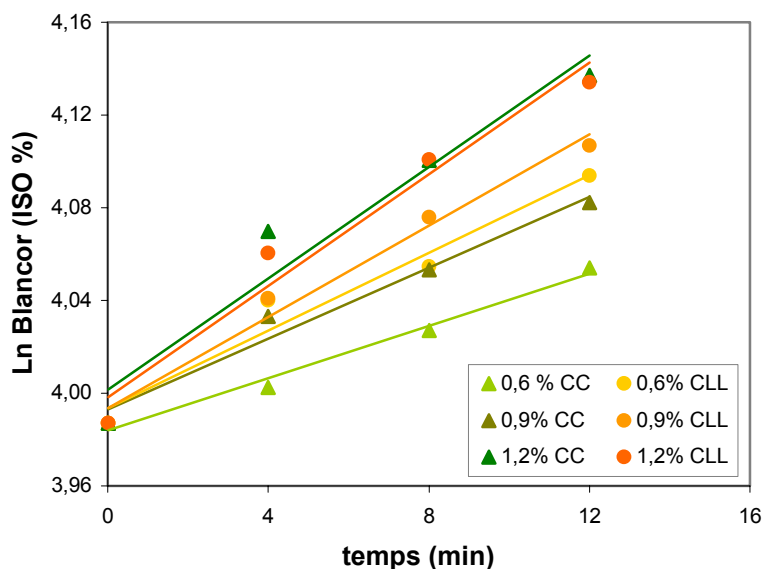


Figura 7.3.- Cinètiques de flotació. Ln de la blancor vs temps de flotació expressat en minuts per les consistències de flotació i tipus de tensioactius estudiats.

La Taula VII.6 mostra les equacions de les cinètiques de flotació per aquest cas.

Taula VII.6.- Equacions d'ajust: Ln Blancor-Temps de flotació. Equacions de regressió de les rectes d'ajust de la figura 7.4

C _{Flotació} (%)	Tensioactiu	Equació	R ²
0,6	CC	Ln B = 3,98 + 0,00564 t	0,9864
	CLL	Ln B = 3,99 + 0,00836 t	0,9583
0,9	CC	Ln B = 3,99 + 0,00765 t	0,9727
	CLL	Ln B = 3,99 + 0,00985 t	0,9818
1,2	CC	Ln B = 4,00 + 0,01202 t	0,9424
	CLL	Ln B = 4,00 + 0,01202 t	0,9636

Les equacions procedents dels resultats obtinguts després de realitzar la flotació en medi neutre confirmen que l'eliminació de tinta per flotació segueix una cinètica de primer ordre com l'equació (7.1) exposada per Larsson (1984). En aquestes equacions de regressió, el valor de l'ordenada a l'origen representa el Ln de la blancor abans d'iniciar la flotació i el valor del pendent (la constant cinètica de flotació K_F) indica la rapidesa en que es produeix l'eliminació de tinta de la suspensió aquosa. La representació gràfica de les constants cinètiques de flotació en funció de la consistència de flotació es mostra a la Figura 7.4.

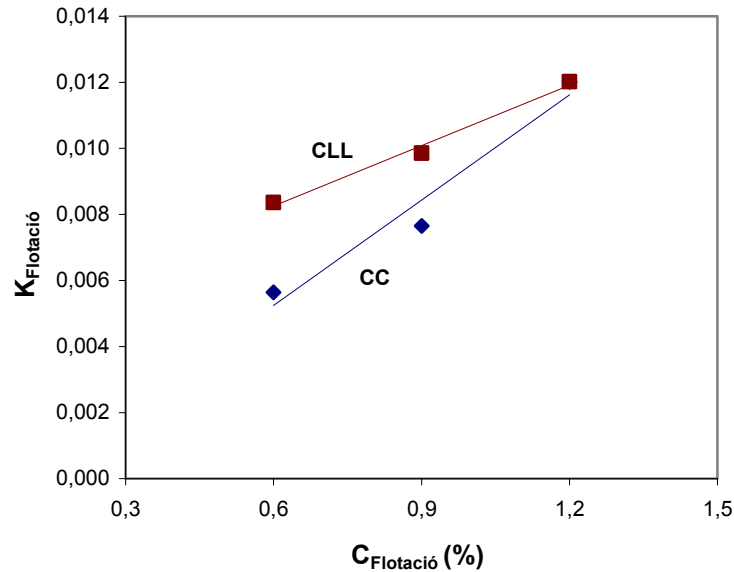


Figura 7.4.- Evolució de les constants cinètiques en funció de la consistència de flotació i el tipus de tensioactiu.

Per a un mateix tipus de tensioactiu, les constants cinètiques de flotació (K_F) augmenten amb la consistència de flotació. Un augment de consistència implica un increment de la concentració de tinta a eliminar però també, un augment de la concentració de tensioactiu en la cel·la de flotació, ja que aquesta és proporcional a la quantitat de matèria seca tractada. Tot i així, donat que les condicions hidrodinàmiques (cabal d'aire i agitació) són constants, la quantitat de bombolles presents a la cel·la de flotació serà la mateixa independentment de la consistència de flotació. Per tant, per a una mateixa quantitat de bombolles d'aire, com més elevada sigui la consistència major serà la quantitat de tensioactiu present en el medi, més elevada serà la probabilitat de col·lisió i més eficient podrà ser la separació de la tinta.

A l'igual que succeïa en les mesures de blancor, a excepció de la consistència del 1,2%, les constants cinètiques de flotació (K_F) corresponents als assaigs amb tensioactiu de cadena llarga són superiors a les constants cinètiques corresponents als assaigs amb tensioactiu de cadena curta, fet que ja ha estat explicat anteriorment.

Amb les cinètiques de flotació, s'ha avaluat el procés de flotació però cal tenir en compte que el procés d'eliminació de tinta depèn en gran mesura del despreniment de la tinta produït en l'etapa de desintegració. Per tant, convé estudiar si un major despreniment de tinta es veu reflectit amb una major eliminació de tinta en l'etapa de flotació.

Per això, es defineix l'eficàcia de la flotació (EF_B) basada en mesures de blancor, que relaciona la tinta eliminada (blancor de flotació) respecte a la tinta despresa i per tant, susceptible de ser eliminada (blancor de hiper-rentat) tenint en compte la quantitat de tinta present en el púlper (blancor de desintegració) segons:

$$EF_{\text{Blancor}} = \frac{B_F - B_D}{B_{HR} - B_D} \times 100 \quad (7.4)$$

A on,

B_F és el valor de blancor de la formeta després del procés de flotació.

B_D és el valor de blancor de la formeta després del procés de desintegració.

B_{HR} és el valor de blancor de la formeta després del procés de hiper-rentat.

Aquest índex serà molt útil per comparar l'efectivitat de l'etapa per flotació per ella mateixa. És a dir, donades unes condicions de desintegració i per tant un despreniment de tinta determinat, aquest índex permetrà avaluar quina consistència de flotació, per exemple, és més eficaç. Valors de EF_B elevats voldran dir que s'ha eliminat bona part de la tinta despresa i per tant, indicaran una bona eficiència del procés de flotació.

La Taula VII.7 mostra els valors de les eficàcies de flotació obtinguts.

Taula VII.7.- Evolució de les eficàcies de flotació per les diverses consistències de flotació i tipus de tensioactius estudiats.

$C_{\text{Flotació}} (\%)$	Tensioactiu	EF (%)			
		0	4	8	12
0,6	CC	0,00	8,29	21,78	36,93
	CLL	0,00	28,91	37,23	60,00
0,9	CC	0,00	25,05	35,51	53,27
	CLL	0,00	29,50	49,50	67,82
1,2	CC	0,00	46,04	64,06	86,34
	CLL	0,00	40,59	64,11	84,41

La Figura 7.5 mostra la variació de l'eficàcia del procés de flotació (EF_B) en funció del temps de flotació. Les línies d'unió hi són presents per facilitar la visualització dels punts.

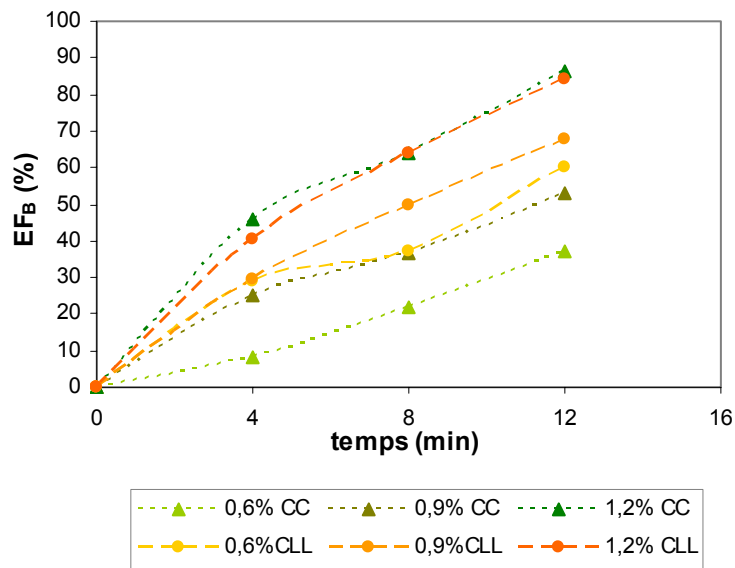


Figura 7.5.- Eficàcies de flotació (EF_B), obtingudes en les diferents consistències de flotació i tipus de tensioactius estudiats.

En primer lloc, cal destacar el fet que les eficàcies del procés de flotació obtingudes en medi neutre són molt elevades. Així, quan la consistència de flotació és del 1,2% els valors de EF_B són de l'ordre del 80%.

També es pot observar que l'eficàcia de flotació augmenta en funció del temps de flotació. Aquests resultats coincideixen amb els observats per Julien Saint Amand (1999).

Aquest autor, utilitza enlloc del temps de flotació, la relació volum d'aire/volum de suspensió per descriure teòricament l'etapa de flotació. Aquesta relació depèn del cabal d'aire i del temps en què la suspensió paperera està en contacte amb l'aire. Així, la relació volum d'aire/volum de suspensió augmentarà amb el temps de flotació si el cabal d'aire es manté constant, com és el cas dels experiments realitzats. Per tant, un augment de la relació volum d'aire/volum de la suspensió implica un major temps de contacte de la suspensió amb les bombolles, fent que s'incrementi la probabilitat de col·lisió entre les partícules de tinta i les bombolles d'aire. Però passat un cert temps de flotació, la concentració de tinta dins la cel·la disminuirà, per tant tot i que el volum d'aire introduït a la cel·la haurà estat més elevat, a l'haver-hi menys partícules de tinta, la probabilitat de col·lisió tornarà a disminuir.

Finalment, es torna a observar que el tensioactiu de cadena llarga presenta millors eficàcies que el tensioactiu de cadena curta.

Tot i que el test d'efectes mostrava que la consistència de desintegració no és una variable significativa pel que fa a les variacions de la blancor en la fase A, és interessant comparar les eficàcies de flotació al 6% i al 14% de consistència ja que aquest paràmetre relaciona el despreniment de tinta aconseguit en l'etapa de desintegració (blancor de hiper-rentat) amb l'eliminació de tinta aconseguida durant l'etapa de flotació. En la fase A, no s'ha utilitzat cap tipus de tensioactiu en l'etapa de desintegració i per tant, el despreniment pot estar condicionat per la consistència de desintegració. La comparació es durà a terme només amb el tensioactiu de cadena llarga i a un temps de 12 minuts de flotació ja que són les condicions que proporcionen millors eficàcies quan la consistència de desintegració és del 14%. Els valors de EF_B quan la consistència de desintegració és del 6% es troben a l'Annex 7.1.

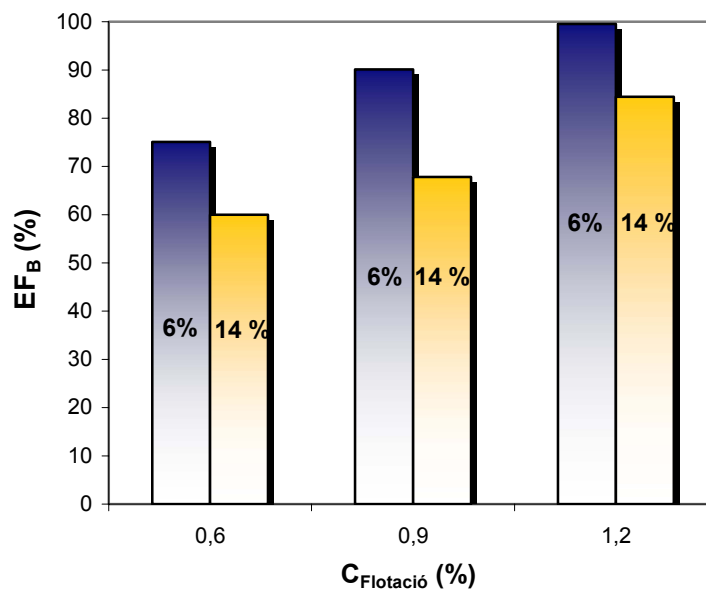


Figura 7.6.- Comparació de les eficàcies en funció de les consistències de flotació. Es manté constant el temps de flotació a 12 minuts i el tipus de tensioactiu, utilitzant-se el de cadena llarga.

La Figura 7.6 mostra que l'eficàcia del procés de flotació (EF_B) és més elevada quan la consistència de desintegració és del 6% que quan la consistència és del 14%. Cal dir que tot i que les eficàcies de flotació quan es varia la consistència de desintegració són diferents, la blancor i les cinètiques es comporten de la mateixa manera i es veuen afectades de la mateixa manera per la consistència de flotació i el tipus de tensioactiu.

La diferència observada entre les eficàcies al variar la consistència de desintegració pot ser explicada pel diferent despreniment de la tinta que s'obté quan la desintegració es realitza a diferents consistències. Al 14% de consistència, el despreniment de la tinta és més elevat que al 6% ja que la blancor de l'hiper-rentat és de 64% ISO mentre que, quan la desintegració es realitza al 6% la blancor d'hiper-rentat és de 60% ISO. Per tant, la quantitat de tinta despresa i susceptible de ser eliminada és major quan la consistència de desintegració és del 14% que del 6%. Pel que fa als valors de blancor finals, és a dir als 12 minuts de flotació (Taula VII.5), s'observa que per les dues consistències de desintegració estudiades s'obtenen uns valors semblants, al voltant del 59% ISO. Per tant, mitjançant la flotació al 6% de consistència de desintegració s'ha eliminat gairebé tota la tinta possible reflectint-se en els valors de EF_B elevats, mentre que quan la desintegració es realitza al 14%, encara resta molta tinta despresa per eliminar i per tant, les eficàcies de flotació són més baixes.

Per tal de comprendre millor les diferències observades entre els índexs calculats i els valors de blancor, a la Taula VII.8 es mostren els valors de blancor obtinguts al 0,9% de consistència de flotació i a un temps de 12 minuts de flotació.

Taula VII.8.- Valors de blancor inicial, blancor d'hiper-rentat i blancor als 12 minuts de flotació per una $C_{Flotació}=0.9\%$ i índexs EF_B i DEM per les diverses condicions de desintegració estudiades.

	$C_{Desintegració}$ (%) i tipus de tensioactiu			
	6% CC	6% CLL	14% CC	14% CLL
Blancor inicial (% ISO)	53,83	53,83	53,90	53,90
Blancor Hiper-rentat (% ISO)	60	60	64	64
Blancor als 12 minuts (% ISO)	59,49	59,39	59,28	60,75
EF_B (%)	91,71	90,13	53,27	67,82

La Figura 7.7 representa els valors mostrats a la Taula VII.8.

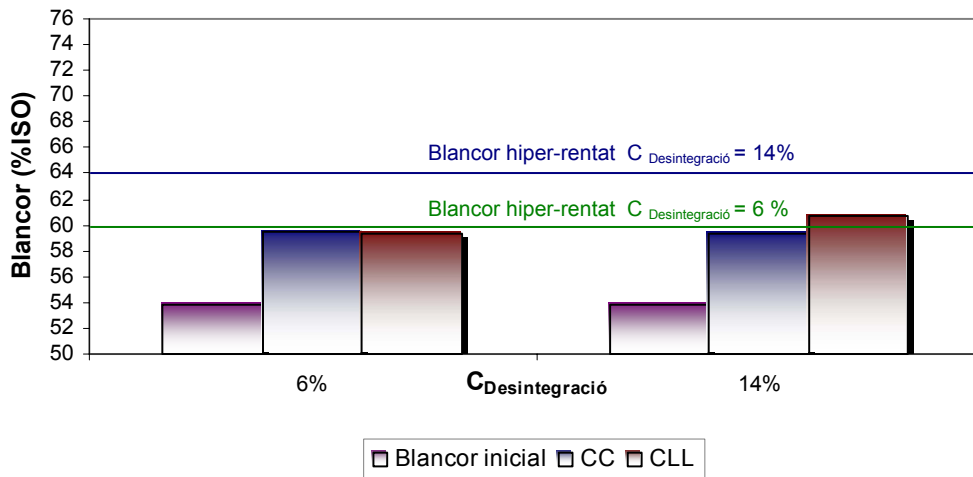


Figura 7.7.- Valors de blancor en funció de la consistència de desintegració i tipus de tensioactiu obtinguts quan la $C_{\text{Flotació}} = 0.9\%$, el temps de flotació és de 12 minuts. Blancor inicial correspon a la blancor abans d'iniciar la flotació, les línies del gràfic representen les blancors de les formetes de hiper-reat quan la consistència de desintegració és de 6 i 14% respectivament.

Les línies que es mostren en la Figura 7.7, representen els valors de blancor de les formetes d'hiper-reat quan la desintegració s'ha realitzat al 6% i al 14%. Aquests valors són utilitzats per calcular l'índex EF_B .

Els valors de blancor de l'hiper-reat varien segons quina sigui la consistència a la que s'ha dut a terme la flotació. Això fa que valors semblants de blancor a l'etapa de flotació condueixin a eficàcies de flotació molt diferents. En el cas concret de la fase A, durant la flotació s'assoleixen valors de blancor propers al 60% ISO en les dues consistències de desintegració estudiades. Donat que la blancor de l'hiper-reat quan la desintegració s'ha realitzat al 6% és de 60% ISO, en aquestes condicions s'obtenen eficàcies molt properes al 100%, mentre que quan la desintegració s'ha realitzat al 14%, al ser la blancor de hiper-reat de 64% ISO, l'eficàcia de flotació disminueix considerablement.

Per tant, aquest índex és vàlid per avaluar el procés de flotació, sempre i quan es tingui en compte els valors de blancor que porten associats, ja que aquest és el paràmetre que determina la qualitat de la suspensió paperera destintada.

La discussió dels resultats obtinguts doncs, ha permès constatar la influència de la consistència de flotació i l'estructura del tensioactiu sobre l'eficàcia del procés de

flotació però per trobar una explicació a aquest fet, cal discutir quin mecanisme governa l'etapa de flotació.

El model probabilístic de Heindel (1999), mencionat anteriorment, descriu la flotació com a la combinació de les probabilitats de col·lisió i d'unió entre les bombolles d'aire i les partícules de tinta i estabilització dels agregats formats. Aquest model però, no té en compte el paper dels tensioactius en aquest procés. Putz (1993) proposa un mecanisme de flotació mitjançant tensioactius catiónics. Aquest mecanisme ha estat descrit a l'apartat 2.3.2 del capítol 2. En aquest mecanisme, es considera poc important la càrrega superficial negativa que poden tenir les partícules de tinta i les fibres de cel·lulosa i per tant, l'adsorció del tensioactiu es produiria mitjançant la cua hidròfoba del tensioactiu. La unió entre les partícules de tinta i les bombolles d'aire es realitzaria gràcies a l'acció de pont duta a terme pels anions divalents (SO_4^{2-}) presents en el medi. Per tant, aquests anions realitzarien un paper semblant al que exerceixen els cations calci quan la flotació es realitza mitjançant tensioactius aniònics. Ara bé, en els assaigs realitzats, la concentració d'anions divalents en el medi és molt baixa o gairebé inexistent donat que el contra-íon dels tensioactius catiónics utilitzats és un anió clorur i per tant, monovalent. Per tant és difícil pensar que la flotació es pugui dur a terme únicament mitjançant el mecanisme proposat per Putz.

Suzawa (1966), va mostrar que els tensioactius catiónics provocaven variacions en el potencial zeta de les partícules carregades en el si d'una suspensió. Per tant, un mecanisme més versemblant de flotació, podria ser que l'adsorció de tensioactiu sobre la tinta es produís mitjançant una interacció entre la càrrega superficial negativa de les partícules de tinta i la càrrega positiva del cap polar del tensioactiu. Aquest fet, provocaria la hidrofobització de les partícules de tinta permetent la seva col·lisió amb les bombolles d'aire, també hidròfobes i per tant, la seva posterior eliminació per flotació. Ara bé, en aquesta fase, la desintegració i la flotació s'ha realitzat en medi neutre i per tant, la càrrega superficial de la tinta és més petita que quan la desintegració es duu a terme a pH alcalí però, tot i així, les eficàcies de flotació obtingudes són elevades. Per tant, cal suposar una certa adsorció de tensioactiu sobre la tinta a pH neutre. Aquest fet s'estudiarà més detalladament en el següent capítol.

D'altre banda, el fet de realitzar el procés de destintatge en medi neutre, redueix la càrrega negativa que poden tenir altres components de la suspensió com poden ser les càrregues (principalment CaCO_3) i els components procedents de la capa

d'estucat, majoritàriament caolí, anomenats de manera general, residus aniònics. A la Taula VII.1 s'ha observat que la concentració d'aquests compostos és molt més elevada que la concentració de tinta present a la suspensió paperera. Així, el CaCO_3 al tenir un punt isoelèctric de 8 (Beneventi, 2003), a pH neutre no presentarà càrrega superficial i per tant, cal suposar que no adsorbirà tensioactiu. En canvi, el residu aniònic és lògic pensar que el seu punt isoelèctric sigui molt més baix i per tant, que en medi neutre presenti càrrega superficial negativa poguent adsorbir tensioactiu a l'igual que la tinta pel mecanisme proposat. Però, tot i que aquesta adsorció es produeixi, els resultats d'eficàcia de flotació segueixen essent molt elevats

Pel que fa als dos tensioactius emprats, no es pot assegurar que els dos tensioactius puguin adsorbir-se a la superfície de la tinta mitjançant el mateix mecanisme, ni que tinguin la mateixa velocitat de difusió en el medi. Les diferències en la velocitat de difusió es poden veure compensades per la elevada velocitat d'agitació a la que es duu a terme la flotació. Tots aquests fets s'intentaran explicar en els següents apartats d'aquest capítol i en el capítol següent.

Com a conclusió es pot dir que, un augment de la consistència de flotació millora l'eficàcia i els valors de blancor absoluta obtinguts. Cal destacar sobretot, les elevades eficàcies de flotació obtingudes al realitzar la flotació en medi neutre, fet que mostra la bona efectivitat dels tensioactius catiónics en aquestes condicions.

L'elevada eficàcia de la flotació doncs, deixa marge per poder realitzar el procés de destintatge del paper revista en medi neutre si es millora el despreniment de la tinta ja sigui, augmentant la consistència de desintegració o bé, realitzant la desintegració en condicions de semi-neutralitat, o sigui a un pH de 6,5-8,5.

A continuació, s'estudiarà la influència del medi bàsic sobre l'eliminació de tinta i sobre l'eficàcia del tensioactiu catiónic, mitjançant la fase B.

7.2.2 Estudi de la Fase B

A la fase anterior, s'ha comprovat l'eficàcia dels tensioactius catiónics en un procés de flotació realitzat en medi neutre. Ara bé, les blancors que s'obtenien eren baixes degut, probablement, a un mal despreniment de la tinta en l'etapa de desintegració. Per tal de millorar el despreniment de la tinta, s'ha realitzat una desintegració en medi bàsic

seguit d'una flotació també alcalina. En aquesta etapa doncs, s'avaluarà el comportament dels tensioactius catiónics en medi alcalí. Igual que en la fase A, el tensioactiu s'addiciona just abans de la flotació.

El pH alcalí modificarà les condicions físico-químiques de la suspensió. En primer lloc, augmentarà la ionització dels grups carboxils de la superfície de les fibres i per tant, la seva càrrega superficial negativa augmentarà. Aquest fet es veurà reflectit en un augment del potencial Z.

El potencial Z de la tinta també augmentarà a causa del medi alcalí. Johansson (1996), va mesurar el potencial Z de tinta offset en medi alcalí i el resultat va ser de -80 mV.

A més, les càrregues presents en la suspensió de paperot, com el CaCO_3 i el caolí, en medi bàsic presentaran càrrega superficial negativa ja que el pH alcalí està per sobre el seu punt isoelèctric.

Tal i com s'ha realitzat a la fase A, en primer lloc es realitza un test d'efectes amb els valors de blancor obtinguts en aquesta fase per determinar quina de les variables estudiades és més significativa. Els resultats de flotació obtinguts, referits a la fase B es troben a l'annex 7.2. La Taula VII.9 mostra els resultats del test d'efectes.

Taula VII.9.- Test d'efectes per avaluar la blancor. Variables relacionades: consistència de la suspensió: 6%-14%, consistència de la flotació: 0,6%-0,9%-1,2%; tipus de tensioactiu: CC-CLL i temps de flotació: 4min-8min-12 min.

Camp	Graus de llibertat	Suma de quadrats	F Ratio	Prob > F
$C_{\text{Desintegració}}$	1	24,436544	29,9975	< 0,0001
$C_{\text{Flotació}}$	2	28,217872	17,3197	< 0,0001
Tensioactiu	1	26,044011	31,9708	< 0,0001
Temps	2	62,408422	38,3053	< 0,0001

L'anàlisi del test d'efectes mostra que en aquesta fase B, totes les variables són significatives i la seva significació és elevada. El valor de F Ratio ens permet discernir l'ordre de significació. Com calia esperar i a l'igual que a la fase A, el temps de flotació és la variable més significativa seguit del tipus de tensioactiu, de la consistència de desintegració i de la consistència de flotació.

No és sorprenent que en aquesta fase la consistència de desintegració sigui una variable significativa, ja que el medi bàsic canvia dràsticament les condicions químiques de la suspensió. La presència de sosa, com s'ha estudiat en el capítol 5, provoca l'inflament de les fibres i per tant, el despreniment de la tinta a les dues consistències de desintegració estudiades serà més importants que a la fase A. El test d'efectes sembla indicar doncs, que en aquesta fase el despreniment de la tinta afecta l'eficàcia del procés de flotació.

Finalment, cal destacar el fet que, segons el test d'efectes, la longitud de la cadena del tensioactiu provoqui variacions més significatives en la blancor de flotació que la consistència de desintegració i la de flotació.

En aquesta fase, l'anàlisi estadístic no permet discriminar cap variable de la discussió, pel que aquesta s'iniciarà estudiant la influència de la longitud de la cadena del tensioactiu i de la consistència de desintegració en cadascuna de les consistències de flotació estudiades i tot seguit, es compararan les diferents consistències de flotació.

La Taula VII.10 mostra els valors de blancor obtinguts en la fase B.

Taula VII.10.- Valors de blancor, en funció del temps de flotació, obtinguts al realitzar la desintegració al 6% i 14% de consistència i la flotació a una consistència de 0,6%, 0,9% i 1,2% amb els dos tipus de tensioactius utilitzats en la Fase B.

		$C_F = 0,6\%$				$C_F = 0,9\%$				$C_F = 1,2\%$			
		0	4	8	12	0	4	8	12	0	4	8	12
CC	$C_D = 6\%$	53,46	56,68	58,03	58,86	53,46	57,18	59,19	60,48	53,46	57,74	60,12	61,30
	$C_D = 14\%$	54,18	57,03	58,25	58,94	54,18	57,47	58,39	59,67	54,18	57,88	58,54	60,28
CLL	$C_D = 6\%$	53,46	58,73	60,80	62,18	53,46	59,35	62,34	63,69	53,46	60,30	63,88	65,32
	$C_D = 14\%$	54,18	56,52	58,37	59,41	54,18	56,40	60,78	62,10	54,18	59,20	61,53	62,96

Els valors mostrats a la Taula VII.10 permeten intuir una certa diferència entre les dues consistències de desintegració estudiades assolint valors de blancor més elevats quan la consistència de desintegració és del 6% en la majoria dels casos.

A continuació, es mostra la representació gràfica dels valors de blancor obtinguts en la flotació de la fase B en funció del temps de flotació, per les diferents consistències de desintegració i utilitzant els dos tipus de tensioactiu quan la consistència de flotació és

de 0,6%. Les línies d'unió dels punts de la Figura 7.8 només hi són per facilitar la visualització.

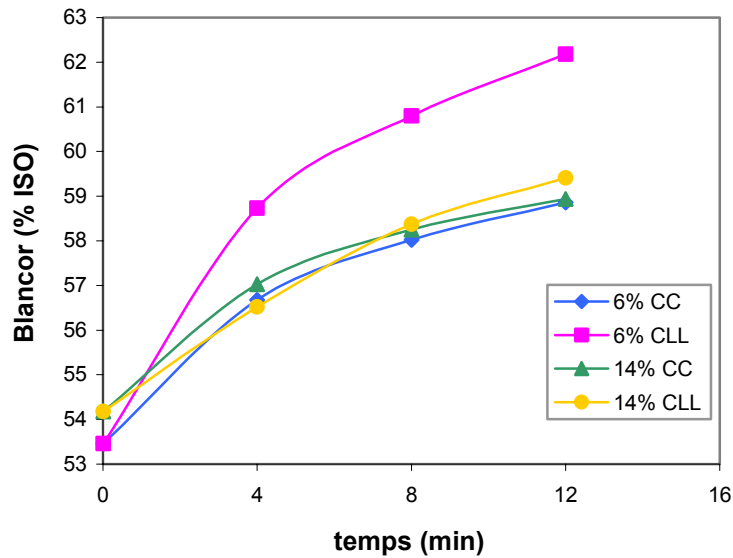


Figura 7.8.- Evolució de la blancor en funció del temps de flotació per cadascuna de les consistències de desintegració estudiades i els dos tipus de tensioactiu emprats. $C_{\text{Flotació}} = 0,6\%$.

A la Figura 7.8 es pot observar un comportament semblant a l'observat a la fase A, és a dir, a mesura que augmenta el temps de flotació augmenta els valors de blancor seguint el mateix gradient observat a la fase A. En aquesta figura no s'observen diferències entre les dues consistències de desintegració estudiades a excepció de la desintegració realitzada al 6% de consistència emprant tensioactiu de cadena llarga on els valors de blancor són més elevats que en la resta de condicions. Abans de poder extreure cap conclusió d'aquest fet cal veure si aquest fenomen també s'observa amb les altres consistències de flotació estudiades.

La Figura 7.9 mostra l'evolució de la blancor amb el temps de flotació en funció de la consistència de desintegració i el tipus de tensioactiu quan la consistència de flotació és del 0,9%. També, en aquest gràfic les línies d'unió entre els punts només hi són per facilitar la visualització.

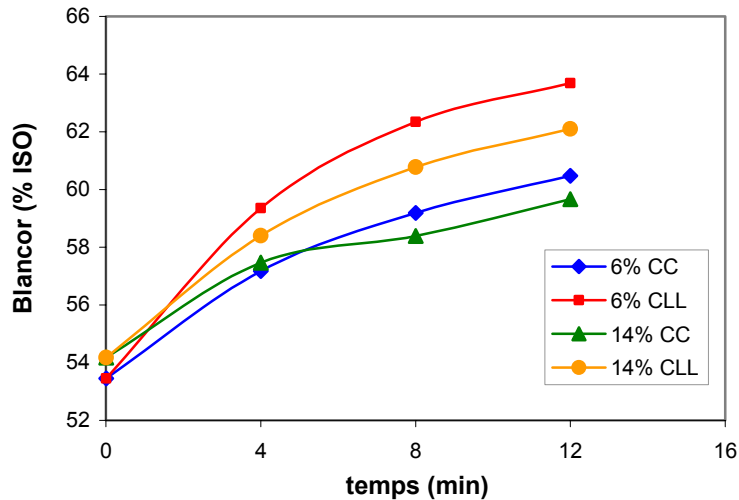


Figura 7.9.- Evolució de la blancor en funció del temps, per les consistències de desintegració i el tipus de tensioactiu estudiats. C= 0,9%

Es pot observar un comportament semblant al que s'obtenia quan la consistència de flotació era del 0,6% (Figura 7.8). Quan la consistència de flotació és del 0,9% també s'observa que els valors de blancor més elevats s'obtenen quan la consistència de desintegració és del 6% i s'utilitza tensioactiu de cadena llarga, seguit de la consistència de desintegració del 14% i tensioactiu de cadena llarga. No s'observen diferències entre les dues consistències de desintegració estudiades quan s'utilitza tensioactiu de cadena curta. Finalment cal comprovar quin és el comportament quan la consistència de flotació és del 1,2%.

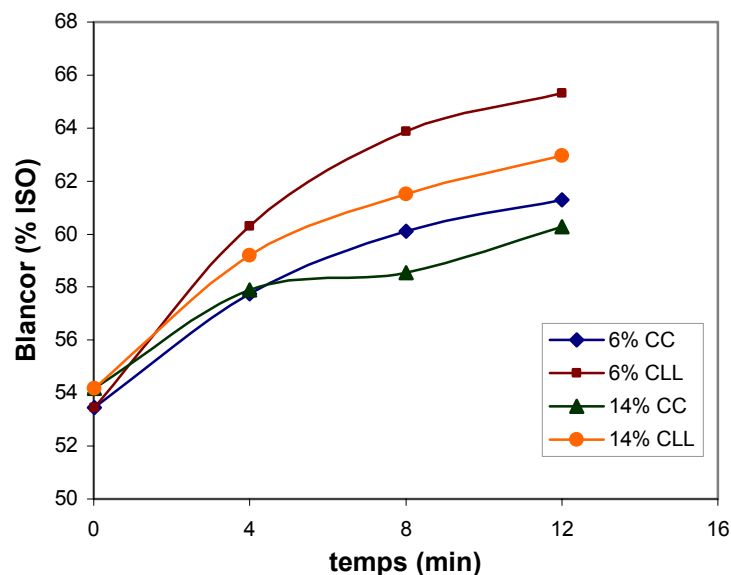


Figura 7.10.- Evolució de la blancor en funció del temps, per les consistències de desintegració i el tipus de tensioactiu estudiats. C= 1,2%

La Figura 7.10 mostra una evolució dels valors de blancor en funció del temps semblant a la observada a les altres consistències de flotació observades. A una consistència de flotació del 1,2%, també es pot veure que la utilització de tensioactiu de cadena llarga i una consistència de desintegració del 6% condueix als valors de blancor més elevats, però en aquests cas les diferències amb les altres condicions no són tant elevades.

Pel que fa al comportament dels dos tensioactius, a la fase B s'observa un comportament diferent, davant la flotació, dels dos tensioactius estudiats. Així, l'eficàcia o rendiment del tensioactiu de cadena llarga és superior al de cadena curta ja que per totes les consistències de flotació estudiades el tensioactiu de cadena llarga permet obtenir valors de blancor superiors. Així doncs, tal com indica la bibliografia (Cross, 1994), el medi bàsic no altera el caràcter apolar relatiu entre el tensioactiu de cadena llarga i el de cadena curta. El medi bàsic no modifica l'activitat tensioactiva dels tensioactius cationics.

A la fase A s'ha pogut observar que les constants cinètiques de flotació tenien una bona correlació amb els valors de blancor, si es representa el logaritme neperià de la blancor obtinguda en aquesta fase B en funció del temps de flotació es podrà discutir el procés de flotació en medi bàsic a partir de les constants cinètiques de flotació (K_F).

La Figura 7.11 mostra la representació del logaritme neperià en funció del temps de flotació quan la consistència de flotació és del 0,9%, la resta de consistències de flotació estudiades presenten tendències semblants.

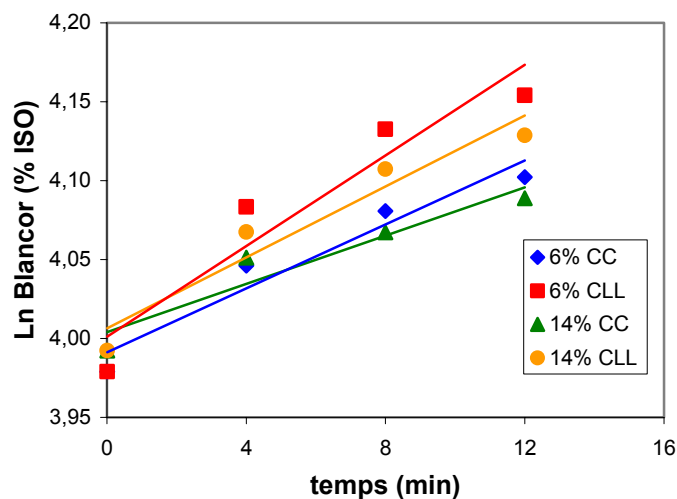


Figura 7.11.- Ln de la Blancor vs. Temps de flotació quan la consistència de flotació és del 0,9%.

La Taula VII.11 mostra les equacions cinètiques de totes les condicions estudiades a la fase B.

Taula VII.11.- Equacions d'ajust a l'aplicar logaritme neperià als valors de Blancor de la Taula VII.10 i representar-los en funció del temps de flotació

C_F (%)	C_D (%)	Condicions	Equació	r^2
0,6%	6%	CC	$\text{Ln } B_f = 3,99 + 0,00781 t$	0,9029
		CLL	$\text{Ln } B_f = 4,00 + 0,01221 t$	0,8949
	14%	CC	$\text{Ln } B_f = 4,00 + 0,00685 t$	0,9008
		CLL	$\text{Ln } B_f = 4,00 + 0,00772 t$	0,9688
0,9%	6%	CC	$\text{Ln } B_f = 3,99 + 0,01012 t$	0,9378
		CLL	$\text{Ln } B_f = 4,00 + 0,01437 t$	0,9029
	14%	CC	$\text{Ln } B_f = 4,00 + 0,00764 t$	0,9087
		CLL	$\text{Ln } B_f = 4,01 + 0,01124 t$	0,9323
1,2%	6%	CC	$\text{Ln } B_f = 3,99 + 0,01128 t$	0,9234
		CLL	$\text{Ln } B_f = 4,00 + 0,01648 t$	0,8984
	14%	CC	$\text{Ln } B_f = 4,01 + 0,00829 t$	0,9008
		CLL	$\text{Ln } B_f = 4,01 + 0,01222 t$	0,9135

La representació gràfica de les constants cinètiques de flotació (K_F) en funció de la consistència de flotació (C_F %) es mostra a la Figura 7.12.

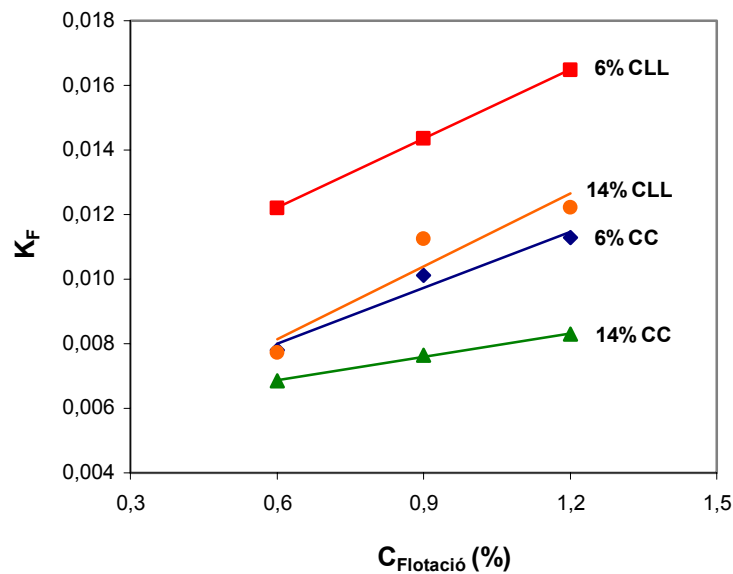


Figura 7.12.- Evolució de les constants cinètiques de flotació en funció de la consistència de flotació per les diferents consistències de desintegració i tipus de tensioactius estudiats.

A la Figura 7.12, s'observa la millora que experimenta el procés de flotació a mesura que augmenta la consistència de flotació (C_F %) reflectit en l'augment de la constant cinètica de flotació (K_F). Aquest augment de les constants cinètiques de flotació a mesura que s'incrementa la consistència de flotació, pot ser explicat per l'augment de la concentració de tinta en suspensió que es produeix al incrementar-se la consistència de flotació i per tant, l'augment de la probabilitat de col·lisió entre les partícules de tinta i les bombolles d'aire. Aquests resultats estan d'acord amb els obtinguts per Pèlach (1997) en què un lleuger augment de la consistència de flotació per sobre del 0,9% provocava millores en els valors de blancor de flotació d'un paper estucat de qualitat.

També s'observa que quan s'utilitza tensioactiu de cadena llarga les constants cinètiques de flotació (K_F) són sempre superiors a quan s'utilitza tensioactiu de cadena curta, confirmant la millor afinitat i poder detergent del tensioactiu de cadena llarga sobre la tinta.

Finalment, cal posar de manifest que les constants cinètiques de flotació (K_F) quan la desintegració es realitza al 6% són superiors a les K_F quan la desintegració es realitza al 14%. Una possible explicació a aquest fet podria ser que al 6% de consistència, el despreniment de tinta és inferior que al 14% de consistència, tal com mostren les blancors de les formetes de hiper-rentat ($B_{HR\ 6\%} = 66$, $B_{HR\ 14\%} = 69$). En canvi, la concentració de tensioactiu és manté constant a cada consistència de flotació ja que aquesta és proporcional a les fibres presents en la suspensió. Per tant, quan es treballa al 6% de consistència, per una mateixa quantitat de tensioactiu hi ha menys tinta en suspensió en la cel·la de flotació que quan es treballa al 14%. De manera que, per a unes mateixes condicions experimentals, al 6% de consistència de desintegració el procés de flotació condueix a una pasta destintada amb valors de blancor superiors que quan la desintegració es realitza al 14%.

El mecanisme de flotació plantejat a la fase A, es basa en la hidrofobització de les partícules de tinta gràcies a l'acció del tensioactiu. Podria ser possible que si la quantitat de tinta despresa en el medi és elevada, el tensioactiu no fos capaç d'hidrofobitzar tota la tinta despresa i que aquest fet es veiés traduït en una disminució de l'eficàcia del procés de flotació ja sigui, obtenint valors absoluts de blancor inferiors o bé, constants cinètiques de flotació (K_F) més petites.

Un cop avaluada la cinètica de flotació, s'avaluarà l'eficàcia d'eliminació de tinta (EF_B) d'aquesta etapa. La Taula VII.12 mostra els valors de les eficàcies de flotació obtinguts.

Taula VII.12.- Valors de EF_B , en funció del temps de flotació, obtinguts al realitzar la desintegració al 6% i 14% de consistència i la flotació a una consistència de 0,6%, 0,9% i 1,2% i amb els dos tipus de tensioactiu obtinguts en la Fase B.

		$C_F = 0,6\%$				$C_F = 0,9\%$				$C_F = 1,2\%$				
		temps (min)	0	4	8	12	0	4	8	12	0	4	8	12
CC	$C_D = 6\%$		0	25,68	36,40	43,06	0	29,63	45,67	55,94	0	34,11	53,11	62,52
	$C_D = 14\%$		0	19,23	27,46	32,12	0	22,20	28,41	37,04	0	28,48	44,53	53,44
CLL	$C_D = 6\%$		0	42,03	58,53	69,54	0	46,97	70,81	81,56	0	54,55	83,09	94,58
	$C_D = 14\%$		0	15,79	28,27	35,29	0	28,48	44,53	53,44	0	33,87	49,39	59,24

Es pot observar que les eficàcies de flotació (EF_B) i per tant, el percentatge de tinta eliminat a l'etapa de flotació respecte a la quantitat de tinta eliminable, augmenten a mesura que s'incrementa la consistència de flotació (C_F %), seguint les tendències observades en els valors de blancor i les constants cinètiques de flotació.

La Figura 7.13 mostra l'evolució de les eficàcies de flotació (EF_B) en funció del temps quan la consistència de flotació és del 1,2%, la resta de consistències de flotació evolucionen de manera semblant. Les línies d'unió entre els punts només hi són per facilitar la visualització.

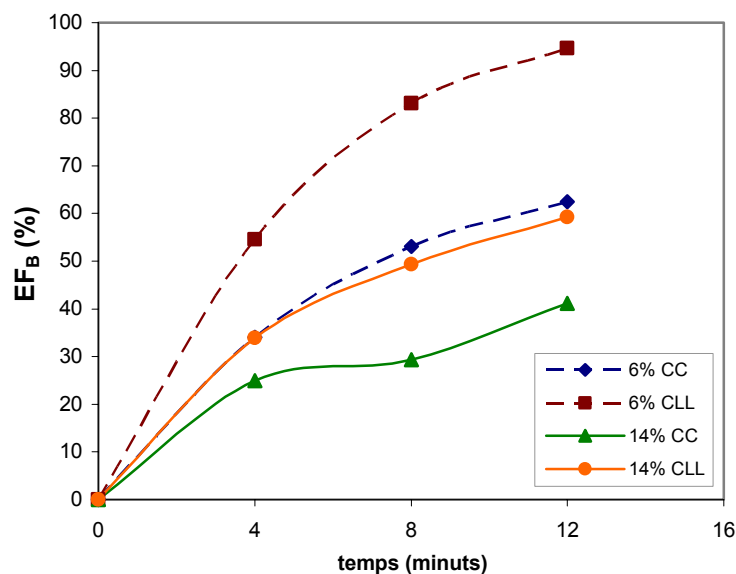


Figura 7.13.- Evolució de les eficàcies de flotació en funció del temps per les consistències de desintegració i els tipus de tensioactiu estudiats. $C_{Flotació} = 1,2\%$

A l'igual que s'havia observat a la fase A, un augment del temps de flotació comporta una millor eficàcia de flotació (EF_B) degut, probablement, a un augment del temps de contacte entre la tinta despresada i les bombolles d'aire.

La Figura 7.13 també mostra que les eficàcies, quan la consistència de desintegració és del 6%, són més elevades que quan la consistència de desintegració és del 14%. En aquesta fase, a l'haver realitzat la desintegració en medi alcalí, s'ha produït un despreniment de tinta més elevat que en la fase A. Aquest fet es veu reflectit en els valors de blancor de hiper-rentat que són de 66 i 69% ISO quan la consistència de desintegració és del 6% i 14%, respectivament. Per tant, els valors d'eficàcia més elevats obtinguts al realitzar la desintegració al 6% són deguts d'una banda, a que el valor de blancor de hiper-rentat és inferior al valor de hiper-rentat obtingut al realitzar la desintegració al 14% i de l'altre, al fet que quan la desintegració es realitza al 6% s'assoleixen valors de blancor de flotació superiors, en la majoria dels casos, a quan la desintegració es realitza al 14%, com es pot comprovar observant els valors de blancor obtinguts en aquesta fase i mostrats a la Taula VII.10.

Tot seguit, per estudiar amb més detall la influència de l'addició de sosa, es compararan els resultats obtinguts a la fase B (medi alcalí), amb els resultats obtinguts a la fase A (medi neutre). La Taula VII.13 mostra els valors de blancor i les eficàcies de flotació de les fases A i B quan la consistència de flotació és de 1,2% i la consistència de desintegració és del 6% i el 14% amb els dos tensioactius emprats.

Taula VII.13.- Valors de blancor i eficàcies de flotació de les fases A i B. Consistència de desintegració: 6% i 14% i tensioactiu de cadena llarga i cadena curta.

		Fase A		Fase B	
		Blancor	EF_B (%)	Blancor	EF_B (%)
CC	$C_D = 6\%$	59,95	99,19	61,31	62,52
	$C_D = 14\%$	62,62	86,34	60,28	41,16
CLL	$C_D = 6\%$	59,97	99,51	65,32	94,58
	$C_D = 14\%$	62,43	84,41	62,96	59,24

La Taula VII.13 mostra que els valors de blancor obtinguts a la fase B són superiors als de la fase A quan la consistència de desintegració és del 6%, posant de manifest que un major despreniment a l'etapa de desintegració es veu reflectit en una major eliminació de tinta a l'etapa de flotació. Ara bé, aquest fet no s'observa a l'augmentar

la consistència de desintegració al 14%. En aquest cas, es produeix un lleuger empitjorament de la eliminació de tinta a l'augmentar el despreniment (fase B) si es fa servir el tensioactiu de cadena curta, o bé no s'observa cap millora si es fa servir el tensioactiu de cadena llarga.

La Figura 7.14 compara les eficàcies (EF_B) obtingudes en les fases A i B i les referència als valors de blancor de hiper-reatat assolits en cada fase i consistència de desintegració.

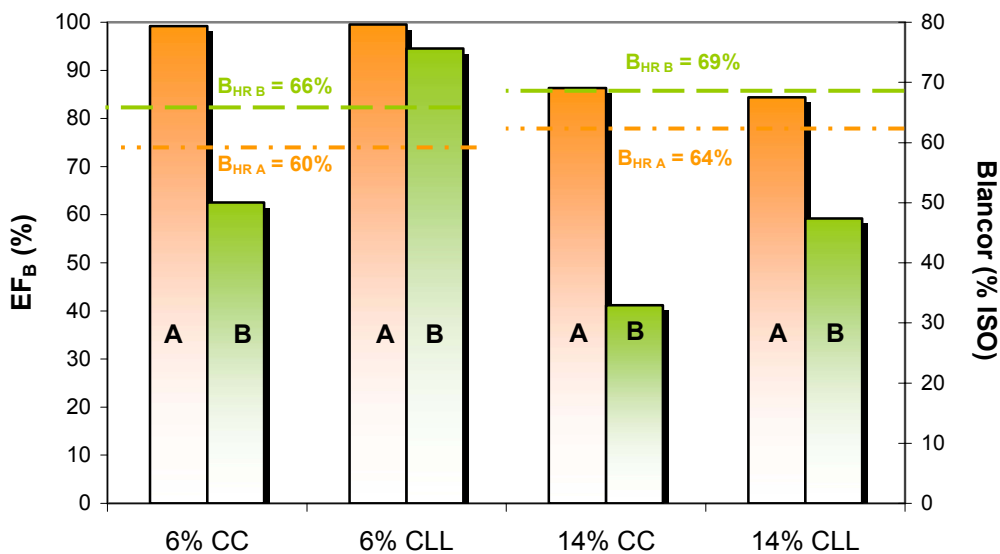


Figura 7.14.- Les barres comparen els valors d'eficàcia de les fases A i B. $C_{Flotació} = 1,2\%$, temps = 12 minuts. Les línies discontinues representen els valors de hiper-reatat obtinguts en cada fase i consistència de desintegració.

La Figura 7.14 mostra que les eficàcies (EF_B) de la fase A són superiors en tots els casos a les eficàcies de la fase B. També mostra que les blancors de hiper-reatat de la fase B són superiors a les de la fase A. Per tant, tot i que en l'etapa de desintegració, a la fase B s'aconsegueix un major despreniment de tinta que a la fase A, a l'etapa de flotació no s'aconsegueix eliminar tota aquesta tinta despresa.

Per trobar una explicació a aquest fet cal tenir present les variacions en les característiques físiques i químiques de la suspensió paperera provocades pel medi alcalí. El medi bàsic provoca un augment de la càrrega negativa superficial de les fibres i la tinta. Per tant, tenint en compte el mecanisme de flotació proposat a l'apartat anterior, a la fase B es produirà una major adsorció de tensioactiu, tant sobre la tinta com sobre les fibres, mitjançant una interacció entre la càrrega superficial negativa de

la tinta i la càrrega positiva del tensioactiu superior que en la fase A, on la càrrega superficial de la tinta era inferior.

Si es reprèn la Taula VII.1, es pot veure que a més de fibres i tinta, la suspensió paperera conté residus aniònics i carbonat càlcic. En medi alcalí, el pH de la suspensió és aproximadament 11 i per tant, més alt que el punt isoelèctric del carbonat càlcic. Cal tenir en compte doncs, que els altres components de la suspensió paperera (càrregues, fins i residu aniònic) també hauran augmentat el seu potencial Z a causa del medi bàsic i per tant, poden entrar en competència amb les partícules de tinta pel que fa a l'adsorció de tensioactiu. Així doncs, a la fase B la càrrega superficial negativa de la suspensió és més elevada que a la fase A i per tant, la capacitat per d'adsorbir tensioactiu a través d'interaccions entre la càrrega superficial dels diferents compostos de la suspensió serà més elevada, pel que seria possible que s'establís un mecanisme competitiu entre la tinta i la resta de compostos amb càrrega superficial negativa per a l'adsorció de tensioactiu. Santos et. al (1996), mostra l'augment de pèrdues de fibres durant el procés de flotació d'una barreja de ONP (60%) i OMG (40%) quan s'utilitzen tensioactius cationics. Aquesta observació estaria d'acord amb el fenomen d'adsorció de tensioactiu per part de les fibres.

Al 6% de consistència, on la quantitat de tinta en el medi és inferior, aquest mecanisme competitiu no afectaria a l'eficàcia del procés de flotació. En canvi, al 14% de consistència de desintegració, el despreniment de tinta és més elevat i per tant, per a una concentració de tensioactiu constant, la competència entre la tinta i la resta de compostos amb capacitat d'adsorció de tensioactiu afectaria negativament el procés d'eliminació de tinta per flotació impeding la hidrofobització de tota la tinta despresada i per tant, essent impossible la seva eliminació.

També cal tenir en compte que es realitza la flotació amb aigua dura (19° HF). Per tant, la concentració d'ions calci en el medi és elevada i podria establir-se un altre mecanisme competitiu entre l'adsorció de tensioactiu i l'adsorció d'ions calci sobre les partícules de tinta, disminuint l'eficàcia de l'etapa de flotació observada a la fase B.

Tot seguit s'estudiarà la fase C en la que s'ha realitzat la desintegració en medi alcalí, però el tensioactiu s'ha addicionat en el púlper, pel que el temps de contacte entre el tensioactiu i la suspensió fibrosa és més elevat que a la fase B.

7.2.3 Estudi de la Fase C

En la fase C, la desintegració s'ha dut a terme en medi alcalí i per tant, les característiques físico-químiques de la suspensió seran semblants a les de la fase B. És a dir, les fibres i la tinta presentaran una càrrega superficial negativa elevada així com també les càrregues i el residu aniònic. En canvi, en aquesta fase el tensioactiu s'ha introduït a l'etapa de desintegració que, tal com s'ha exposat en el capítol 5, millora el despreniment de la tinta sense afectar el seu grau de fragmentació.

De la mateixa manera que s'ha fet a les fase A i B, en primer lloc es realitzarà un test d'efectes dels valors de blancor obtinguts en aquesta fase per tal de veure quines variables provoquen diferències significatives en les variacions de blancor.

Taula VII.14.- Test d'efectes per avaluar la blancor. Variables relacionades: C_D: 6%-14%, C_F: 0,6%- 0,9%-1,2%; Tensioactiu: CC-CLL i T_F: 4min-8min-12 min.

Camp	Graus de llibertat	Suma de quadrats	F Ratio	Prob > F
C _{Desintegració}	1	0,3268	0,6503	0,4266
C _{Flotació}	2	44,6098	44,3872	< 0,0001
Tensioactiu	1	19,4040	38,6144	< 0,0001
Temps	2	74,6500	74,2775	< 0,0001

Tal i com s'havia observat a les fases A i B, el temps de flotació és la variable més significativa, en aquest cas seguida de la consistència de flotació i del tipus de tensioactiu. En aquesta fase, a diferència de l'observat a la fase B, la consistència de desintegració no és una variable significativa.

Per tant, en la discussió de resultats s'obviarà l'efecte de la consistència de desintegració. L'anàlisi dels resultats es realitza al 14% de consistència de desintegració ja que el temps de desintegració és més petit i per un mateix temps de desintegració s'obté una major quantitat de pasta de paper desintegrada. Tots els resultats referents a la fase C es troben a l'annex 7.3. La Taula VII.15 mostra els valors de blancor de flotació obtinguts en aquesta fase C.

Taula VII.15.- Valors de la blancor de flotació a la fase C en funció del temps de flotació, el tipus de tensioactiu i la consistència de flotació quan la consistència de desintegració és del 14%.

$C_{\text{Flotació}} (\%)$	Tensioactiu	Blancor (% ISO)			
		0	4	8	12
0,6	CC	53,86	58,35	60,11	61,48
	CLL	53,20	55,72	57,86	58,77
0,9	CC	53,86	58,51	61,34	62,39
	CLL	53,20	57,90	59,85	61,94
1,2	CC	53,86	59,68	61,84	63,54
	CLL	53,20	57,96	60,49	63,06

La Taula VII.15 mostra que els valors de blancor s'incrementen a mesura que augmenta el temps de flotació per totes les condicions estudiades.

La representació gràfica dels valors de blancor obtinguts en la flotació de la fase C en funció del temps de flotació, per les diferents consistències de flotació i els dos tipus de tensioactiu estudiats es mostra a la Figura 7.15 on les línies d'unió entre els punts només hi són per facilitar la visualització.

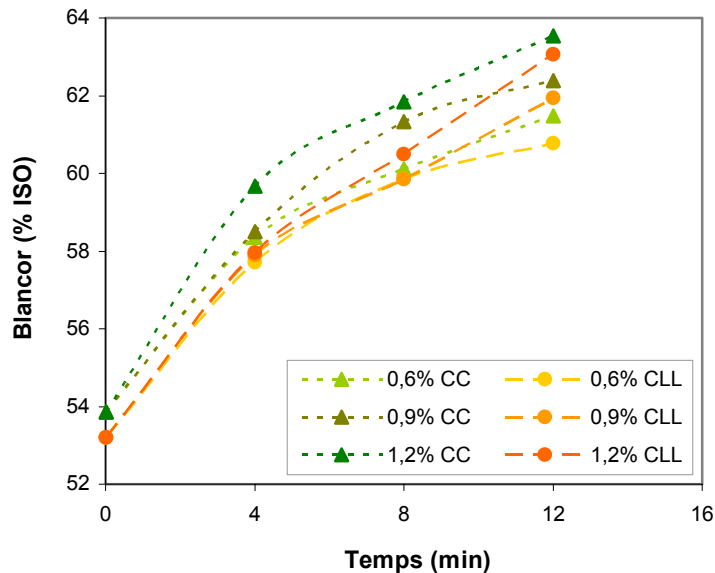


Figura 7.15.- Evolució de les blancors en funció del temps en les diverses consistències de flotació els dos tipus de tensioactius estudiats. $C_{\text{Desintegració}}=14\%$

A la Figura 7.15 es pot observar que per totes les condicions estudiades, a mesura que augmenta el temps de flotació augmenten els valors de blancor i que un augment

de la consistència de flotació comporta l'obtenció de valors de blancor superiors, de la mateixa manera que s'observava en les fases A i B.

El més destacable però de la Figura 7.15 és que, per totes les consistències de flotació estudiades, els valors de blancor obtinguts quan s'utilitza tensioactiu de cadena llarga són semblants als obtinguts quan s'utilitza tensioactiu de cadena curta. Per tant, els resultats obtinguts semblen indicar que, per aquest tipus de tensioactiu, el fet d'introduir el tensioactiu a l'etapa de desintegració iguala l'activitat tensioactiva o l'eficàcia dels dos tensioactius a l'etapa de flotació. Aquest fet podria ser degut a que el temps de contacte entre el tensioactiu i la tinta és molt més elevat a la fase C que a la resta de fases. Així, si les cinètiques d'adsorció dels tensioactius sobre la tinta fossin diferents, el temps de contacte en la fase C potser seria prou llarg com perquè l'adsorció dels dos tensioactius, induís el mateix grau d'hidrofobització sobre la tinta i per tant, que a l'etapa de flotació els dos tensioactius presentessin comportaments semblants.

Pel que fa als resultats obtinguts quan la consistència de desintegració és del 6%, s'ha observat que segueixen la mateixa tendència, tal i com preveia el test d'efectes.

Tot seguit, es calcularan les constants cinètiques de flotació (K_F) per tal de comprovar el fenomen observat. La Figura 7.16 representa el logaritme neperià dels valors de blancor mostrats a la Taula VII.15 en funció del temps de flotació.

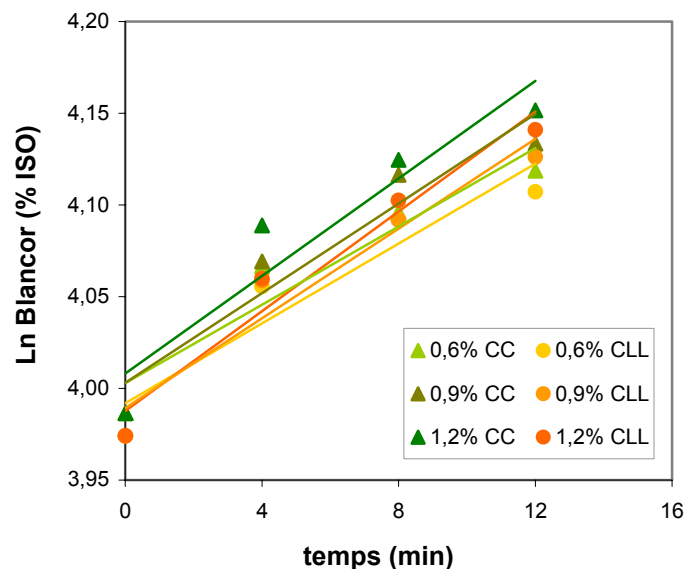


Figura 7.16.-Cinètiques de flotació. Ln de la blancor vs temps de flotació per les consistències de flotació i tipus de tensioactius estudiats. $C_{Desintegració}=14\%$

La Taula VII.16 mostra les equacions de les cinètiques de flotació obtingudes.

Taula VII.16 - Equacions d'ajust: Ln Blancor-Temps de flotació. Equacions de regressió de les rectes d'ajust de la figura 7.17

$C_{\text{Flotació}} (\%)$	Tensioactiu	Equació	R^2
0,6	CC	$\text{Ln } B = 4,00 + 0,01067 t$	0,9077
	CLL	$\text{Ln } B = 3,99 + 0,01089 t$	0,8930
0,9	CC	$\text{Ln } B = 4,00 + 0,01221 t$	0,9162
	CLL	$\text{Ln } B = 3,99 + 0,01224 t$	0,9391
1,2	CC	$\text{Ln } B = 4,01 + 0,01329 t$	0,8983
	CLL	$\text{Ln } B = 3,99 + 0,01359 t$	0,9586

La Taula VII.16 mostra que les constants cinètiques de flotació (K_F) augmenten a mesura que s'incrementa la consistència de flotació ($C_F \%$). No obstant, no s'observen diferències significatives entre les constants cinètiques de flotació dels dos tensioactius estudiats. Així, les constants cinètiques de flotació confirmen la igualtat entre els dos tensioactius observada amb els valors de blancor d'aquesta fase.

Una vegada s'ha observat que no hi ha diferències entre els dos tensioactius estudiats, cal estudiar si es produeixen diferències entre els tensioactius pel que fa a les eficàcies de flotació (EF_B). Donat que l'eficàcia de flotació està fortament condicionada pel depreniment de tinta i que aquest, depèn de la consistència de desintegració, es compararan les eficàcies de flotació (EF_B) obtingudes per les dues consistències de desintegració estudiades. La Taula VII.17 mostra les eficàcies de flotació obtingudes.

Taula VII.17.-Evolució de les eficàcies de flotació (EF_B) per les diverses consistències de flotació i tipus de tensioactius estudiats. $C_{\text{Desintegració}} = 6\% \text{ i } 14\%$

$C_{\text{Flotació}} (\%)$	Tensioactiu	$EF_B (\%)$							
		6%				14%			
		0	4	8	12	0	4	8	12
0,6	CC	0,00	27,98	36,62	45,26	0,00	36,99	51,50	62,77
	CLL	0,00	31,84	51,41	56,46	0,00	32,75	48,26	54,86
0,9	CC	0,00	45,54	70,14	80,00	0,00	38,30	61,59	70,24
	CLL	0,00	44,42	69,22	79,16	0,00	34,06	48,19	63,33
1,2	CC	0,00	50,14	80,05	89,11	0,00	47,90	65,71	79,72
	CLL	0,00	46,79	71,86	89,34	0,00	34,49	52,83	71,47

La Taula VII.17 mostra que les eficàcies de flotació augmenten a mesura que s'incrementa el temps de flotació, fenomen que ja ha estat descrit i justificat en les fases anteriors. També s'observa que a mesura que augmenta la consistència de flotació (C_F %) augmenta l'eficàcia de flotació (EF_B).

La Figura 7.17 compara les eficàcies de flotació obtingudes per les dues consistències de desintegració estudiades i els dos tensioactius emprats. S'han representat les condicions de flotació que condueixen a eficàcies més elevades, com són una consistència de flotació del 1,2% i un temps de flotació de 12 minuts.

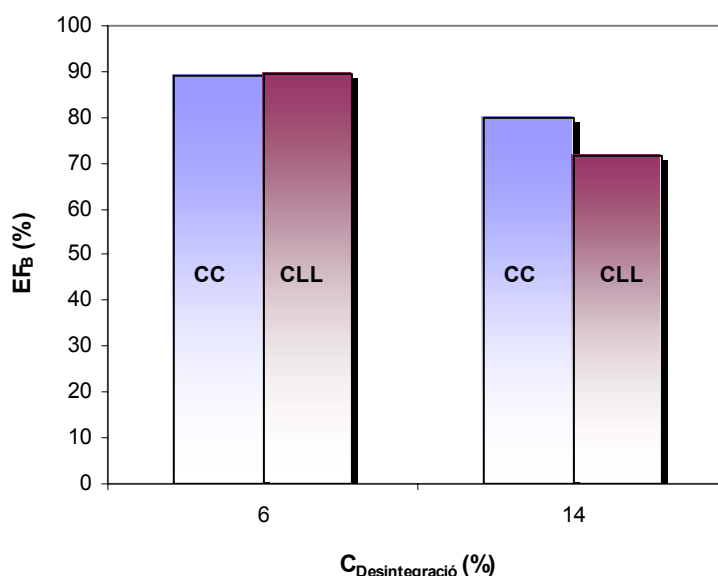


Figura 7.17.- Eficàcies de flotació pels dos tensioactius i les dues consistències de desintegració estudiades. $C_{\text{Flotació}}=1,2\%$, temps=12 minuts.

A la vista de la Figura 7.17, semblaria que el fet de pulpejar a una consistència del 6%, no provoca diferències entre els dos tipus de tensioactius estudiats i que les eficàcies de flotació (EF_B) obtingudes són millors que les aconseguides al dur a terme la desintegració al 14% de consistència. Com ja s'ha explicat, els valors de les eficàcies de flotació, estan fortament condicionats pel despreniment aconseguit durant la desintegració i és possible que petites diferències en valors finals de blancor es vegin traduïts en diferències importants en els valors de les eficàcies de flotació.

La Taula VII.18 resumeix els valors de blancor de desintegració, de hiper-rentat i de flotació així com les eficàcies de flotació representades a la Figura 7.17.

Taula VII.18.- Valors de blancor de flotació (B_F), blancor de hiper-rentat (B_{HR}), blancor de desintegració (B_D) i eficàcia de flotació (EF_B) per les dues consistències de flotació i tipus de tensioactiu estudiats quan $C_{Flotació}=1,2\%$ i temps de flotació=12 min

	6%		14%	
	CC	CLL	CC	CLL
EF_B (%)	89,11	89,34	79,72	71,47
B_F	63,84	62,79	63,54	63,06
B_{HR}	65,12	64,26	66,43	67,09
B_D	54,35	52,63	53,86	53,20

La Taula VII.18 mostra que els valors de blancor obtinguts en les dues consistències de flotació són molt semblants, essent les diferències inferiors a un punt de blancor, però les eficàcies obtingudes presenten diferències de l'ordre del 10% entre les dues consistències estudiades. Aquests resultats ens permeten concloure que a la fase C no s'observen diferències significatives entre totes les condicions experimentals (consistència de desintegració i tipus de tensioactiu) estudiats.

Tot seguit, cal estudiar si el punt d'addició del tensioactiu afecta al procés de flotació, aquest anàlisi es realitzarà comparant els resultats obtinguts en la fase B i C per les condicions de flotació en què les dues fases presenten els màxims valors de blancor. Aquestes condicions són consistència de flotació del 1,2% i temps de 12 minuts. La Taula VII.19 resumeix els valors de blancor i eficàcies de flotació (EF_B) obtinguts.

Taula VII.19.- Valors de blancor i eficàcies de flotació de les fases B i C. Consistència de desintegració: 6% i 14%, tensioactiu de cadena llarga i cadena curta, $C_{Flotació}=1,2\%$ i temps de flotació= 12 minuts

Tensioactiu	$C_{DESINTEGRACIÓ}$ (%)	Fase B		Fase C	
		Blancor (% ISO)	EF_B (%)	Blancor (% ISO)	EF_B (%)
CC	6	61,31	62,52	63,84	89,11
	14	60,28	41,16	63,54	89,34
CLL	6	65,32	94,58	62,79	79,72
	14	62,96	59,24	63,06	71,47

La Figura 7.18 representa gràficament els valors d'eficàcia de flotació (EF_B) mostrats a la taula anterior.

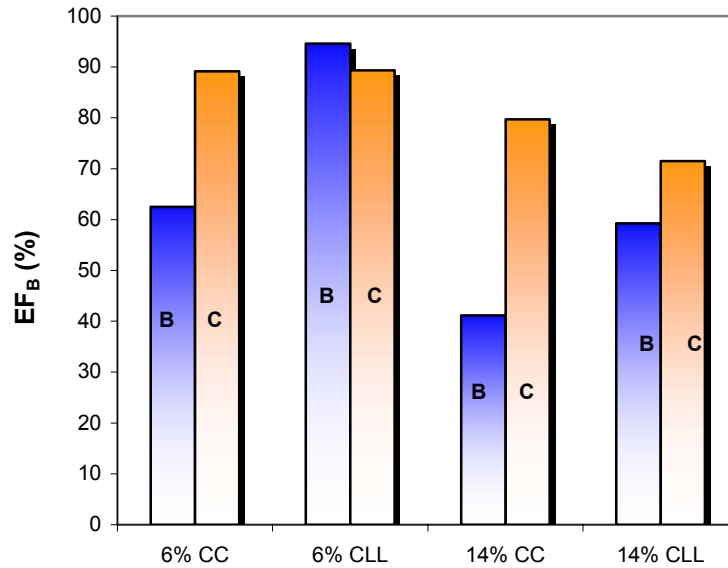


Figura 7.18.- Valors d'eficàcia de flotació (EF_B) obtinguts en les fases B i C per les consistències de desintegració i tipus de tensioactiu estudiats. $C_{Flotació} = 1,2\%$ i $temps = 12$ minuts.

La Figura 7.18, mostra que en la majoria de condicions estudiades la fase C proporciona eficàcies de flotació superiors. Els valors de blancor mostrats a la Taula VII.19 confirmen aquesta observació.

Així doncs, un major temps de contacte entre el tensioactiu i la suspensió paperera afavoreix el procés d'eliminació de tinta per flotació.

Finalment es realitza una comparació de les tres fases estudiades.

7.2.4 Comparació de les fases estudiades

Una vegada estudiats els efectes que poden tenir les variables químiques com el pH, el tipus de tensioactiu i les variables físiques i mecàniques com poden ser, les condicions de l'etapa de desintegració i l'aireació, és convenient comparar les fases entre elles per poder decidir quines condicions operatòries condueixen a millors resultats.

Per realitzar la comparació entre les fases s'utilitzaran les constants cinètiques de flotació (K_F) de totes les fases estudiades i l'índex de destintabilitat (DEM).

La constant cinètica de flotació (K_F) és un bon paràmetre per estudiar els processos de flotació ja que és indicativa del procés global i per tant depèn tant dels aspectes tant físics com químics. A més, presenta una bona correlació amb els valors de blancor obtinguts.

La Taula VII.20 mostra les constants cinètiques de flotació obtingudes per totes les condicions estudiades.

Taula VII.20.- Constants cinètiques de flotació (K_F) de les fases A, B i C

		$C_F = 0,6\%$			$C_F = 0,9\%$			$C_F = 1,2\%$		
		Fase A	Fase B	Fase C	Fase A	Fase B	Fase C	Fase A	Fase B	Fase C
CC	$C_D = 6\%$	0,0060	0,0078	0,0068	0,0080	0,0101	0,0120	0,0087	0,0113	0,0134
	$C_D = 14\%$	0,0056	0,0068	0,0107	0,0076	0,0076	0,0122	0,0120	0,0083	0,0133
CLL	$C_D = 6\%$	0,0066	0,0122	0,0096	0,0080	0,0144	0,0130	0,0087	0,0165	0,0144
	$C_D = 14\%$	0,0084	0,0077	0,0109	0,0098	0,0112	0,0122	0,0120	0,0122	0,0136

La Figura 7.19 compara les constants cinètiques de flotació (K_F) de les tres fases quan la consistència de flotació és del 1,2% (cas més favorable) i la desintegració s'ha realitzat al 6% i al 14% de consistència.

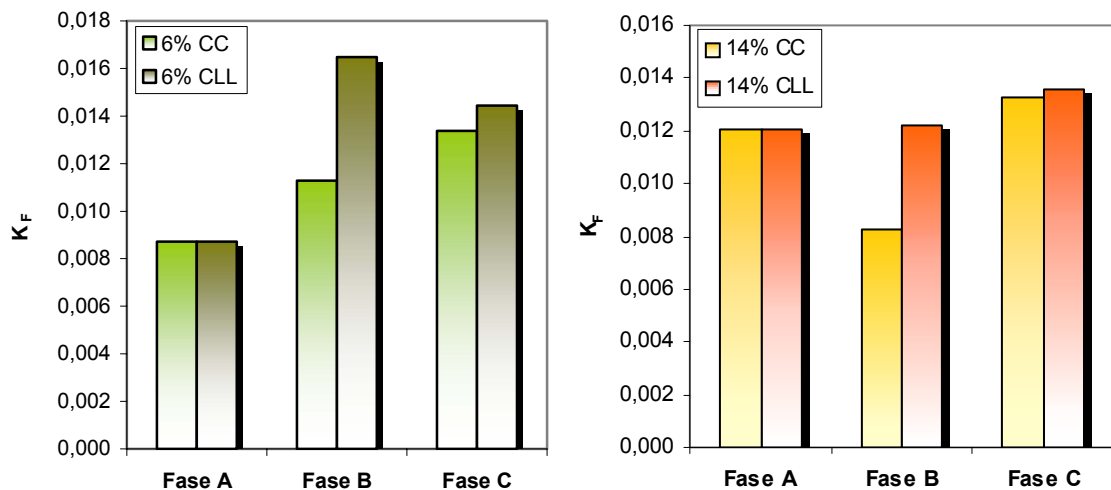


Figura 7.19.- Comparació de les constants cinètiques obtingudes quan la desintegració s'ha dut a terme al 6% i al 14% de consistència i la flotació a una consistència del 1,2%.

A partir de la Figura 7.19 es pot dir que, en la majoria dels casos, les constants cinètiques de flotació de la fase B són més elevades que les de la fase A i les de la fase C més elevades que les de la fase B. Semblaria, doncs, que les millors condicions

de destintatge són les de la fase C. Les desviacions a aquest fet, es troben quan es treballa al 6% de consistència amb el tensioactiu de cadena llarga en la fase B, on les constants superen les de la fase C. Aquest fet ha estat explicat en l'apartat corresponent, en base al menor despreniment de tinta que s'observava al 6% de consistència i al fet que el tensioactiu de cadena llarga havia estat capaç d'eliminar la tinta despresada en aquestes condicions.

Si s'analitza l'efecte del tensioactiu, observant la Figura 7.19 es desprèn que tant en la fase A com en la fase C, els dos tensioactius estudiats condueixen a valors de les constants cinètiques de flotació (K_F) pràcticament iguals, mentre que a la fase B la constant cinètica de flotació del tensioactiu de cadena llarga és superior a la del tensioactiu de cadena curta a cada consistència de desintegració. A més, també es pot observar que el destintatge alcalí (fases B i C) és millor que el destintatge en medi neutre (fase A), sobretot quan la desintegració es realitza a consistències baixes, com és el 6%. En canvi, a una consistència mitja-alta (14%), les diferències entre la fase A i les fases B i C no són tant marcades. Aquest fet es podria explicar de la següent manera: un augment en la consistència de desintegració provoca un increment de la quantitat de tinta en la suspensió. Si la concentració de tinta en el medi és més elevada, la probabilitat que es produeixi una col·lisió entre una partícula de tinta i una bombolla d'aire serà també més elevada i per tant, la probabilitat de flotació serà major.

Com s'ha comentat a l'inici d'aquest apartat, una altra opció per comparar les tres fases és mitjançant l'índex de destintabilitat DEM. La literatura proposa la utilització de l'índex de destintabilitat DEM per avaluar el procés de destintatge. Aquest índex ha estat concebut per l'institut alemany PTS (Hanecker, 2003) per caracteritzar pasta de paper destintada i es defineix com:

$$\%D.E.M = \frac{B_{\text{Flotació}} - B_{\text{Desintegració}}}{B_{\text{Paper no imprès}} - B_{\text{Desintegració}}} \times 100 \quad (7.5)$$

A on,

$B_{\text{Flotació}}$ és la blancor de les formetes després del procés de flotació.

$B_{\text{Desintegració}}$ és la blancor de la suspensió paperera just abans de començar el procés de flotació.

$B_{\text{Paper no imprès}}$ és la blancor del suport paperer abans de ser imprès i que pel paper revista d'aquest estudi pren un valor de 72% ISO.

Aquest índex té en compte l'objectiu final d'un procés de destintatge, que seria aconseguir la blancor que té el paper sense imprimir. Així, valors de DEM elevats indiquen una bona efectivitat del procés global de destintatge posant de manifest que durant l'etapa de desintegració s'ha produït un correcte despreniment de la tinta i que a l'etapa de flotació s'ha aconseguit eliminar bona part de la tinta despresa durant l'etapa de desintegració, obtenint com a resultat una blancor final de la pasta destintada molt propera a la del paper no imprès.

L'índex DEM s'ha calculat per totes les condicions estudiades a 12 minuts de flotació donat que és el cas més favorable. La Taula VII. 21 presenta els valors d'índexs DEM obtinguts.

Taula VII. 21.- Índex DEM per totes les condicions estudiades.

		$C_F = 0,6\%$			$C_F = 0,9\%$			$C_F = 1,2\%$		
		Fase A	Fase B	Fase C	Fase A	Fase B	Fase C	Fase A	Fase B	Fase C
CC	$C_D = 6\%$	22,77	29,13	27,31	31,17	37,84	48,27	33,72	42,29	53,77
	$C_D = 14\%$	20,61	26,71	42,01	29,72	30,81	47,01	48,18	34,23	53,35
CLL	$C_D = 6\%$	25,52	47,03	33,14	30,64	55,16	46,46	33,83	63,97	52,44
	$C_D = 14\%$	33,48	29,35	40,27	37,85	44,44	46,49	47,10	49,27	52,46

A la Figura 7.20 es representen els índex DEM obtinguts per les consistències de desintegració i tipus de tensioactiu estudiats, en funció de cada fase i a l'1,2% de consistència de flotació.

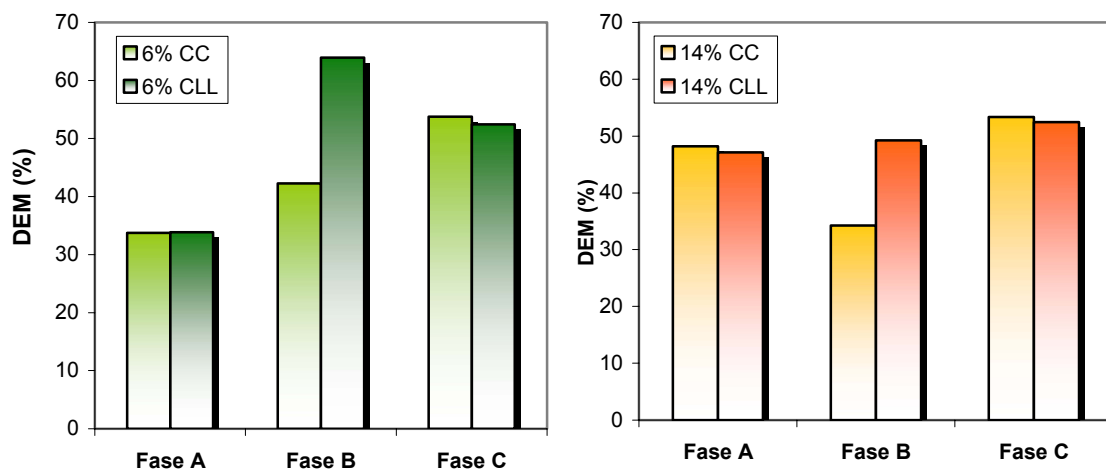


Figura 7.20.- Comparació de l'índex DEM quan la consistència de desintegració és del 6 i el 14%, pels dos tipus de tensioactius estudiats. $C_{Flotació} = 1,2\%$

L'índex de destintabilitat DEM dona una informació semblant a les que oferien les constants de flotació. Així, quan el procés de destintatge es realitza en medi neutre (fase A), un augment de la consistència de desintegració millora el procés de flotació, i s'acosta als valors obtinguts en medi alcalí. També s'observa que, en medi neutre, la longitud de la cadena del tensioactiu no afecta l'eficàcia global del procés.

Per altra part, a la Figura 7.20 es veu que a la fase C, on el tensioactiu s'addiciona a l'etapa de desintegració, la longitud de cadena del tensioactiu no afecta l'eficàcia del procés global a diferència de la fase B.

Per tal d'explicar aquest fenomen es pot pensar en la influència del temps de contacte tinta-tensioactiu en el procés global. Així, a la fase C, al adicionar el tensioactiu a la desintegració, el temps de contacte ha estat superior que en la fase B, on el tensioactiu només ha actuat durant la flotació. Per tant, donat que en la fase B el tensioactiu només és present en el procés de flotació i que els dos tensioactius han experimentat un comportament diferencial, es podria fer servir aquesta etapa per intentar explicar el mecanisme d'actuació dels dos tensioactius. La fase C s'utilitzarà per avaluar el possible efecte d'incorporar el tensioactiu a la desintegració.

Si s'accepta el fet que els tensioactius modifiquen les interaccions físico-químiques de la flotació i que un dels paràmetres que afecta els fenòmens interfacials és la tensió superficial del medi, el possible mecanisme d'actuació dels tensioactius pot estar lligat a les diferents tensions superficials que provoquen els dos tensioactius a les suspensions en la flotació.

D'acord amb l'estructura de cada tensioactiu i per les propietats descrites en el capítol 2, és possible calcular el valor de la CMC de cada tensioactiu. Aquest càlcul es realitza a partir de les constants de Kleven i del nombre d'àtoms de carboni presents a l'estructura del tensioactiu (longitud de cadena) d'acord amb l'equació:

$$\ln \text{CMC} = A - B n \quad (7.6)$$

A on, pel tensioactiu de cadena llarga, $A=1,75$ i $B=0,317$ (González-Pérez et al., 2001). Aleshores, per aquest tensioactiu (alquildimetilbenzilamoni) i essent $n=14$, el valor de la CMC és de $1,9 \cdot 10^{-3} \text{M}$.

El tensioactiu de cadena curta difereix amb el tensioactiu de cadena llarga no només en la longitud de la cadena sinó també amb els radicals dimetil del grup amoni, que pel tensioactiu de cadena curta són dietil. No s'han trobat les constants A i B d'un tensioactiu alquildietilbenzilamoni i per tant, s'han utilitzat els mateixos valors de A i B que pel tensioactiu de cadena llarga. Llavors, a l'hora d'expressar el nombre de carbonis de la cadena hidrofòbica pel tensioactiu de cadena curta, tant es podria considerar com $n=2$ (el nombre de carbonis d'un residu etil) com $n=4$ (que és la diferència en nombre de carbonis del tensioactiu de cadena curta respecte del de cadena llarga). Si es considera $n=2$, s'obté un valor de CMC de 3,05M i si es considera $n=4$ el valor de la CMC seria de 1,6 M.

Prenent aquests valors només com a referència, el que si es pot afirmar és que la CMC del tensioactiu de cadena curta serà molt més elevada que la CMC del tensioactiu de cadena llarga. Aquest fet és totalment lògic ja que el tensioactiu de cadena curta no té una cadena hidrofòbica típica d'un tensioactiu i per tant, seria necessari augmentar molt la concentració de tensioactiu per aconseguir la suposada formació de miscel·les. En canvi, el tensioactiu de cadena llarga, formarà miscel·les a molt baixes concentracions, de l'ordre de 2 mM.

A part de conèixer la CMC, és possible calcular la concentració de tensioactiu present en la suspensió. Aquest fet, donarà una idea de si la concentració de tensioactiu en el medi es troba proper o no al valor de la CMC i per tant, es podrà deduir si la tensió superficial de la suspensió (γ) és més o menys elevada per a cada tensioactiu. Prenent com a referència el valor de la CMC de cada tensioactiu, la Figura 7.21 il·lustra la variació de la tensió superficial (γ) amb la concentració de tensioactiu en cada cas.

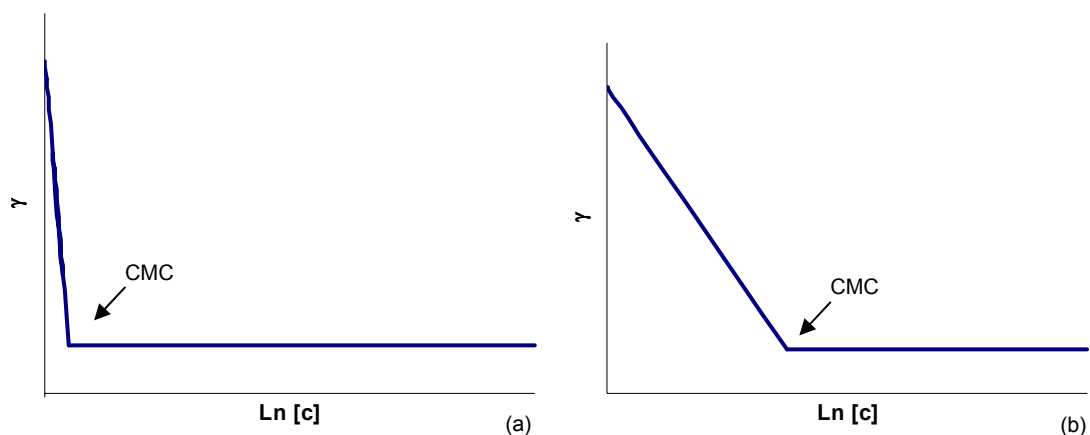


Figura 7.21.- Esquema de la variació de la tensió superficial amb el $\ln [C]$ pel tensioactiu de cadena llarga (a) i pel tensioactiu de cadena curta (b).

A la Figura 7.21 s'observa el pendent de l'evolució de la tensió superficial amb la concentració de cada tensioactiu. El pendent de la corba del tensioactiu de cadena llarga és més elevat que el pendent de la corba del tensioactiu de cadena curta, de manera que, amb el tensioactiu de cadena llarga, petites variacions en la concentració de tensioactiu impliquen una gran devallada de la tensió superficial. Mentre que amb el tensioactiu de cadena curta, convindria augmentar més la concentració de tensioactiu per aconseguir la mateixa disminució de la tensió superficial.

Així, es desprèn que a baixes concentracions de tensioactiu, com és el cas de l'etapa de flotació, la tensió superficial del tensioactiu de cadena llarga seria menor que la tensió superficial del de cadena curta ($\gamma_{CLL} < \gamma_{CC}$). Una tensió superficial menor, afavoriria el fenomen de formació de l'agregat tinta-tensioactiu-bombolla. Aquest fet, explicaria que en la fase B el tensioactiu de cadena llarga presenti un índex de destintabilitat millor que el tensioactiu de cadena curta per cada consistència de desintegració.

El fet que en la fase C no s'observi la mateixa tendència que en la fase B caldria atribuir-ho al major temps de contacte dels tensioactius amb la tinta. Ja s'ha comentat anteriorment (capítol 5) l'efecte que pot tenir el tensioactiu sobre els processos de despreniment i fragmentació de la tinta en l'etapa de desintegració (fase C). A més, cal pensar que el temps de contacte pot afectar el grau d'adsorció de cada tensioactiu sobre les partícules de tinta.

El mecanisme de flotació que s'ha anat proposant en aquest treball, pel qual el tensioactiu interaccionaria amb la tinta pel seu cap polar, difereix del proposat per Putz (1991), que ha estat l'únic autor que ha proposat un mecanisme d'actuació per tensioactius catiónics.

Aquest autor, considerava negligible o poc important la càrrega superficial negativa que poden tenir les partícules de tinta i les fibres de cel·lulosa respecte la influència que pogués tenir la interacció hidrofòbica de la cua del tensioactiu amb la superfície de les partícules de tinta. L'adsorció del tensioactiu es produiria mitjançant la cua hidròfoba del tensioactiu, de manera que el cap polar amb càrrega positiva quedaria orientat cap a la dissolució aquosa fent les partícules de tinta i les bombolles d'aire més hidròfiles. La unió entre la partícula hidròfila de tinta i la bombolla d'aire, també hidròfila, es produiria per l'acció de pont que durien a terme els anions divalents (SO_4^{2-} ,

pel cas de tensioactius catiònics) presents en el medi. Per tant, aquests anions realitzarien un paper semblant al que desenvolupen els cations calci quan la flotació es realitza mitjançant tensioactius aniònics. La Figura 7.22 mostra el mecanisme d'actuació proposat per Putz (1991).

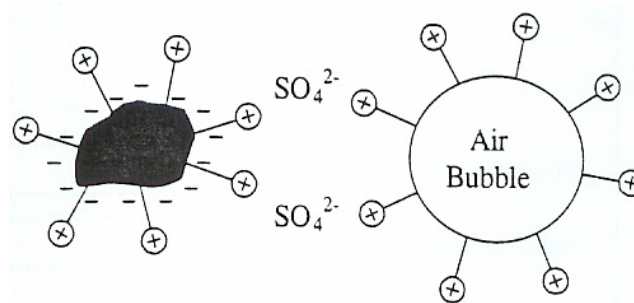


Figura 7.22.- Mecanisme de flotació amb presència de tensioactius catiònics proposat per Putz (1991).

Ara bé, en processos de destintatge alcalins (Fases B i C), donat que la càrrega superficial de les suspensions papereres es veu incrementada al augmentar el pH del medi, un altre possible mecanisme de flotació es podria basar en la interacció entre el cap polar del tensioactiu (de càrrega positiva, en aquest cas) i la càrrega negativa superficial de la tinta. Aquest fet, provocaria la hidrofobització de les partícules de tinta permetent la seva col·lisió amb les bombolles d'aire, també hidròfobes i per tant, la seva posterior eliminació per flotació. Un indicatiu que aquesta adsorció es produeix així, podria ser la variació del potencial Z que provoquen els tensioactius catiònics en una suspensió, tal com mostrava Suzawa (1966). Un esquema del mecanisme de flotació que es proposa és el de la Figura 7.23.

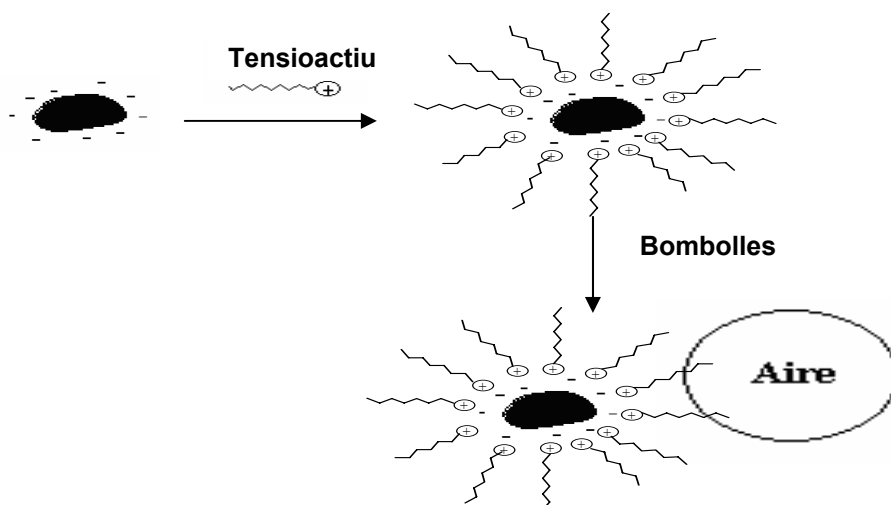


Figura 7.23.- Mecanisme de flotació proposat.

Per contra, en medi neutre (Fase A) la càrrega negativa superficial de la tinta és lògic pensar que serà inferior que en medi alcalí i per tant, aquest mecanisme de flotació proposat podria ser menys probable.

Per altra part, la diferència de volum relatiu entre els dos tensioactius podria fer que el nombre de molècules de tensioactiu adsorbit per unitat de superfície de tinta fos més gran pel tensioactiu de cadena curta que pel tensioactiu de cadena llarga. La Figura 7.24 mostra l'estructura en 3D dels dos tensioactius estudiats (no s'hi han representat els hidrògens per facilitar la visualització de l'estructura).

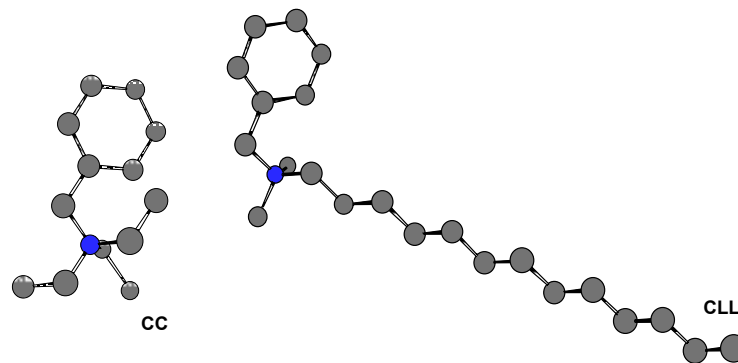


Figura 7.24.- Estructura dels dos tensioactius estudiats. Per simplificar el dibuix no s'han representat els àtoms d'hidrogen

La disminució de la tensió interfacial que provoca un tensioactiu, està directament relacionada amb l'estructura química del tensioactiu i la seva densitat d'empaquetament o sigui, al nombre de molècules adsorbides per unitat de superfície.

A més, l'adsorció d'un tensioactiu des de la fase contínua a la interfase està governada generalment, per mecanismes de difusió. Existeixen equacions (descrites en el capítol 2) que permeten saber la variació de l'adsorció amb el temps però per tal de poder realitzar aquest càlcul, seria necessari conèixer el coeficient de difusió de cada tensioactiu a la temperatura de treball.

Malgrat que no s'han pogut trobar els coeficients de difusió d'aquests tensioactius, per la seva diferent estructura seria lògic pensar que els respectius mecanismes de difusió haurien de ser diferents. Això, implicaria també una diferent davallada de la tensió interfacial induïda per cada tensioactiu, associada a un diferent canvi de densitat de càrregues elèctriques quan el tensioactiu s'adsorbeix a la interfase.

Aleshores, es podria pensar que, si el temps de contacte fos suficient, el tensioactiu de cadena curta podria assolir el mateix grau d'hidrofobització que ofereix el tensioactiu de cadena llarga amb menys temps de contacte i potser, amb menys quantitat de molècules de tensioactiu per unitat de superfície de partícula de tinta. Aquest fenomen podria justificar el fet que en la fase B el comportament dels dos tensioactius és diferent (millor el de cadena llarga) mentre que en la fase C els dos comportaments s'igualen.

A la fase A, essent el procés de destintatge en medi neutre, el potencial zeta de la suspensió és menor i per tant, els diferents nivells d'adsorció no serien tant marcats com en les fases B i C.

Com a resum del capítol es pot dir que, en general, s'obté una millor eliminació de la tinta en medi bàsic (fases B i C) que en medi neutre (fase A) malgrat que a consistències mitges-altes (14%) els valors d'eficàcia de flotació obtinguts a la fase A s'aproximen als obtinguts a les fases B i C.

També, s'ha observat que en medi neutre no s'aprecia un comportament diferent entre els dos tensioactius. En canvi, en la fase B on el tensioactiu s'addiciona (igual que a la fase A) abans de realitzar la flotació, s'observa que s'obtenen millors resultats de flotació utilitzant el tensioactiu de cadena llarga que amb el tensioactiu de cadena curta. A més, al 6% de consistència de desintegració els valors d'eficàcia de flotació són majors que al 14% de consistència. Aquest fet, no s'observa en la fase C ja que l'addició del tensioactiu a la desintegració minimitza els efectes tant de la longitud de la cadena del tensioactiu com de la consistència de desintegració a la que es treballa.

7.3 BIBLIOGRAFIA

Beneventi, D.; Carré, B.; (2003) "Physico-chemical aspects of deinking", 6th CTP/PTS Advanced training course on deinking technology, Grenoble, 18-20 March.

Cross, J.; Singer, E.J. (1994) "Cationic Surfactants: analytical and biological evaluation", Marcel Dekker Inc, New York.

González-Pérez, A.; Czapkiewicz, J.; Del Castillo, J. L.; Rodríguez, J. R.; (2001) "Micellar properties of long-chain alkyl dimethylbenzylammonium chlorides in aqueous solutions", Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering Aspects, 193, 129-137.

Grossmann, H.; Schulze, G.; Hanecker, E. (1997) "Flotation of recycled pulp in a centrifugal force field", Proceedings of Recycling Symposium, Tappi Press, Chicago, 65-72.

Heindel, T. J. (1999) "Fundamentals of flotation deinking", Tappi Journal, 82, 3, 115-124.

Johansson, B.; Wickman, M.; Ström, G. (1996) "The mechanism of offset ink particles agglomeration in a calcium-fatty acid collector system", Journal of pulp and paper science, 22, 10, 381-385.

Julien Saint Amand, F. (1999) "Hydrodynamics of deinking flotation", International Journal of Mineral Processing, 56, 277-316.

Larsson, A; Stenius, P; Ödberg, L (1994) " Surface Chemistry in flotation deinking. Part1 The floatability of model ink particles", Svensk papperstidning, 18, 158-164.

Mutjé, P. (1989) "Contribución al estudio de la retención de finos y cargas en la fabricación del papel", Tesi Doctoral, Universitat Politècnica de Catalunya.

Pèlach, M. A. (1997) “Procés de destintatge del paper per flotació. Avaluació de l'eficàcia d'eliminació de tinta”, Tesi Doctoral, Universitat de Girona.

Pèlach, M. A.; Puig, J.; Roux, J-C.; Vilaseca, F.; Mutjé, P. (2003) “The use of cationic surfactants to enhance the deinking of coated fine papers”, *Appita Journal*, 56, 5, 351-358.

Puig, J. (2004) “Avaluació del procés de desintegració de papers recuperats”, Tesi Doctoral, Universitat de Girona.

Putz, H. J.; Shaffrath, H. J.; Göttching, L. (1993) “Deinking of oil and water-borne printing inks: A new flotation de-inking model”, *Pulp & Paper Canada*, 94, 7, 193-198.

Rosen, M. J. (1989) “Surfactants and interfacial phenomena”. Second edition, Wiley Interscience publication, New York.

Røring, A.; Santos, A. (1998) “Pulper is a key to succesful deinking”, *Proceedings of the TAPPI Recycling Symposium*, New Orleans, 8-12 March.

Santos, A.; Carré, B.; Røring, A. (1996) “Contribution to a better understanding of the basic mechanisms involved in the pulping and flotation of offset ink particles”, *Proceedings of the TAPPI Recycling Symposium*, New Orleans, March 5-7

Yu, C. J. (1994) “Effect of consistency, volume and residence time on laboratory flotation performance”, *Proceedings of Recycling Symposium*, Tappi press, Atlanta, 393-397.

ANNEXES CAPÍTOL 7

ANNEX 7.1

Valors de blancor, eficàcies de flotació (EF_B) i índex de destintabilitat (DEM) de la fase A

C _D (%)	Tens.	C _F (%)	Blancor (%ISO)				EF (%)				DEM (%)
			0 (min)	4 (min)	8 (min)	12 (min)	0 (min)	4 (min)	8 (min)	12 (min)	12 (min)
6%	CC	0,6%	53,82	56,30	57,30	57,96	0	40,13	56,31	66,99	22,77
		0,9%	53,82	56,98	58,18	59,49	0	51,05	70,47	91,71	31,17
		1,2%	53,82	57,52	58,98	59,95	0	59,87	83,41	99,19	33,72
	CLL	0,6%	53,82	56,60	57,58	58,46	0	44,98	60,76	75,08	25,52
		0,9%	53,82	57,27	58,80	59,39	0	55,83	80,58	90,13	30,64
		1,2%	53,82	57,66	59,05	59,97	0	62,14	84,63	99,51	33,83
14%	CC	0,6%	53,90	54,74	56,10	57,63	0	8,29	21,78	36,93	20,61
		0,9%	53,90	56,43	57,59	59,28	0	25,05	36,51	53,27	29,72
		1,2%	53,90	58,55	60,37	62,62	0	46,04	64,06	86,34	48,18
	CLL	0,6%	53,90	56,82	57,66	59,96	0	28,91	37,23	60,00	33,48
		0,9%	53,90	56,88	58,90	60,75	0	29,50	49,50	67,82	37,85
		1,2%	53,90	58,00	60,38	62,43	0	40,59	64,11	84,41	47,10

ANNEX 7.2

Valors de blancor, eficàcies de flotació i índex de destintabilitat de la fase B

C _D (%)	Tens.	C _F (%)	Blancor (%ISO)				EF (%)				DEM (%)
			0 (min)	4 (min)	8 (min)	12 (min)	0 (min)	4 (min)	8 (min)	12 (min)	12 (min)
6%	CC	0,6%	53,46	56,68	58,03	58,86	0	25,68	36,40	43,06	29,13
		0,9%	53,46	57,18	59,19	60,48	0	29,63	45,67	55,94	37,84
		1,2%	53,46	57,74	60,12	61,30	0	34,11	53,11	62,52	42,29
	CLL	0,6%	53,46	58,73	60,80	62,18	0	42,03	58,53	69,54	47,03
		0,9%	53,46	59,35	62,34	63,69	0	46,97	70,81	81,56	55,16
		1,2%	53,46	60,30	63,88	65,32	0	54,55	83,09	94,58	63,97
14%	CC	0,6%	54,18	57,03	58,25	58,94	0	19,23	27,46	32,12	26,71
		0,9%	54,18	57,47	58,39	59,67	0	22,20	28,41	37,04	30,81
		1,2%	54,18	57,88	58,54	60,28	0	24,97	29,42	41,16	34,23
	CLL	0,6%	54,18	56,52	58,37	59,41	0	15,79	28,27	35,29	29,35
		0,9%	54,18	58,40	60,78	62,10	0	28,48	44,53	53,44	44,44
		1,2%	54,18	59,20	61,50	62,96	0	33,87	49,39	59,24	49,27

ANNEX 7.3

Valors de blancor, eficàcies de flotació i índex de destintabilitat de la fase C

C _D (%)	Tens.	C _F (%)	Blancor (%ISO)				EF (%)				DEM (%)
			0 (min)	4 (min)	8 (min)	12 (min)	0 (min)	4 (min)	8 (min)	12 (min)	12 (min)
6%	CC	0,6%	54,35	57,33	58,25	59,17	0	27,98	36,62	45,26	27,31
		0,9%	54,35	59,20	61,82	62,87	0	45,54	70,14	80,00	48,27
		1,2%	54,35	59,69	62,88	63,84	0	50,14	80,05	89,11	53,77
	CLL	0,6%	52,63	56,25	58,48	59,05	0	31,84	51,41	56,46	33,14
		0,9%	52,63	57,68	60,50	61,63	0	44,42	69,22	79,16	46,46
		1,2%	52,63	57,95	60,80	62,79	0	46,79	71,86	89,34	52,44
14%	CC	0,6%	53,86	58,35	60,11	61,48	0	36,99	51,50	62,77	42,01
		0,9%	53,86	58,51	61,34	62,39	0	38,30	61,59	70,24	47,01
		1,2%	53,86	59,68	61,84	63,54	0	47,90	65,71	79,72	53,35
	CLL	0,6%	53,20	57,72	59,86	60,77	0	32,75	48,26	54,86	40,27
		0,9%	53,20	57,90	59,85	61,94	0	34,06	48,19	63,33	46,49
		1,2%	53,20	57,96	60,49	63,06	0	34,49	52,83	71,47	52,46

CAPÍTOL 8 ESTUDI DE L'ADSORCIÓ DE TENSIOACTIUS
PER PART DE SUSPENSIONS PAPERERES

8.1 INTRODUCCIÓ

El procés de destintatge pot ser considerat com un procés de millora de les propietats òptiques de les fibres recuperades abans de tornar a ser introduïdes en el procés de fabricació del paper. Deixant de banda les etapes de descontaminació, l'eliminació de tinta s'inicia amb una etapa de desintegració en la que es produeix el despreniment de la tinta gràcies a l'acció conjunta dels impactes mecànics, les forces viscoses i d'acceleració de la suspensió (Paraskevas, 1983) i dels reactius químics. Finalment, la tinta despresa s'elimina amb una etapa de flotació gràcies a la interacció entre les partícules de tinta hidròfobes i les bombolles d'aire.

L'eficiència d'aquests dos processos depèn de les propietats superficials de les partícules de tinta. Una superfície de la tinta molt hidròfoba afavorirà l'aglomeració de la tinta i farà que les forces d'unió entre les bombolles d'aire i la tinta siguin fortes. En canvi, superfícies de la tinta hidròfiles contribuiran a evitar l'aglomeració de la tinta i la seva redeposició sobre la superfície de les fibres.

La Figura 8.1 mostra un esquema de les diverses funcions que realitza un tensioactiu en les etapes de desintegració i flotació d'un procés de destintatge.

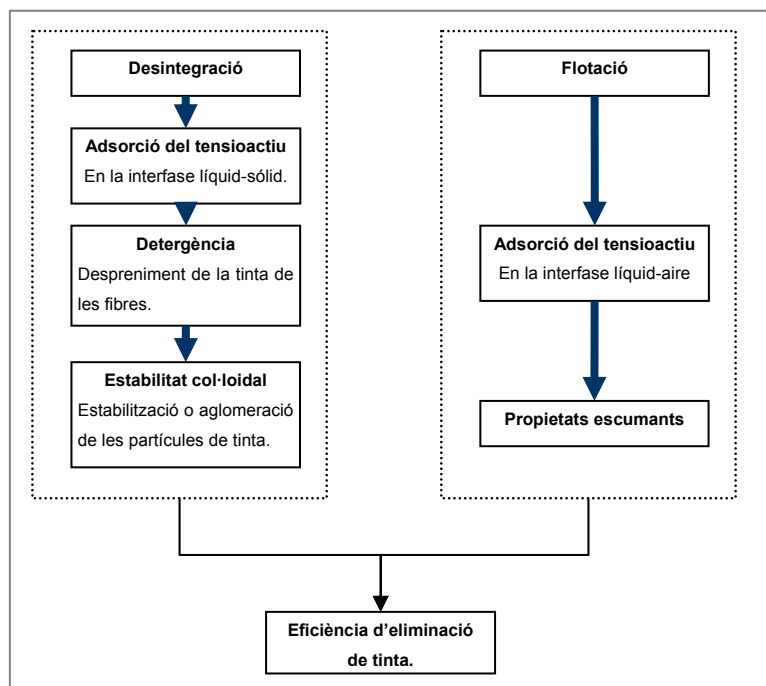


Figura 8.1.- Funcions principals dels tensioactius durant un procés de destintatge flotació.

La Figura 8.1 mostra que durant la desintegració cal que es dugui a terme l'adsorció del tensioactiu a la interfase líquid/sòlid per tal d'aconseguir un bon despreniment de la tinta. A la flotació, cal que es produeixi l'adsorció del tensioactiu a la interfase líquid-gas per tal d'afavorir l'eliminació de tinta a través de la formació d'escumes.

En el capítol anterior s'han proposat diversos mecanismes de flotació. Tots ells es fonamenten en l'adsorció del tensioactiu a la interfase líquid-sòlid i a la interfase líquid-aire. L'existència de diversos mecanismes ja posa de manifest la complexitat de l'estudi. En processos de destintatge tradicionals, en medi alcalí, la càrrega superficial de la tinta és elevada i per tant és possible que l'adsorció dels tensioactius catiónics es dugui a terme per neutralització de càrregues superficials, tal i com s'ha proposat en el capítol 7. Ara bé, en processos de destintatge en medi neutre, aquest mecanisme presenta certs dubtes ja que la càrrega superficial dels diversos components de la suspensió paperera és menor i per tant, a més de la interacció entre la càrrega superficial de la tinta i la càrrega del tensioactiu, són possibles altres mecanismes d'adsorció com per exemple a través de forces dispersives.

És per aquest motiu que en aquest capítol es duu a terme un estudi de l'adsorció del tensioactiu catiónic per part d'una suspensió de paper revista en medi neutre i es compararà amb l'adsorció d'un tensioactiu aniònic per part de la suspensió de paperot.

Tot i que el tensioactiu clorur de trietilbenzilamoni (cadena curta) utilitzat en el capítol anterior, ha mostrat uns nivells d'eficàcia comparables amb els del clorur de miristil dimetilbenzilamoni (CMDDBA, de cadena llarga), s'ha escollit utilitzar el CMDDBA ja que aquest, presenta una estructura més similar a la del tensioactiu aniònic emprat i així es minimitza possibles diferències de comportament degudes a les diferents característiques del tensioactiu.

En aquest estudi, a més d'estudiar l'adsorció de tensioactiu per part d'una suspensió de paper revista, s'intentarà discriminar la contribució dels dos components principals de la suspensió, tinta i suport cel·lulòsic, en l'adsorció. Per aquest motiu, es realitzaran estudis paral·lels de l'adsorció de tensioactiu per part d'una suspensió de paper estucat no imprès, de característiques semblants al paper revista i també s'estudiarà l'adsorció de tensioactiu per part d'una suspensió de tinta offset, sense fibres.

La quantitat de tensioactiu adsorbit es determinarà mitjançant una titulació per retrocés del tensioactiu restant en el sobrenedant de la suspensió. La tècnica escollida per determinar la concentració de tensioactiu ha estat la titulació col·loidal.

Per a la realització d'aquest estudi, s'empren uns materials i unes tècniques específiques que es descriuen a continuació.

8.2 MATERIALS I MÈTODOLGIES EXPERIMENTALS

8.2.1 Materials

Dins aquest apartat es descriuran els materials emprats com a superfícies adsorbents de tensioactiu (suports cel·lulòsics i tinta) i els tensioactius utilitzats en aquest estudi. Finalment es descriuran els reactius necessaris per a realitzar la titulació col·loidal.

8.2.1.1 Matèries primeres

S'ha estudiat l'adsorció per part d'una suspensió de paper revista. Aquest paper, com s'ha especificat en el capítol 3, té un gramatge de 61 g/m² i un contingut en càrregues minerals del 34% distribuïdes entre el caolí a la capa d'estucat i el carbonat de calci en massa.

Per l'estudi de l'adsorció de tensioactiu per part d'un suport cel·lulòsic no imprès s'ha utilitzat un paper estucat (PE), fabricat per Arjo UK Merchants. Aquest paper té un gramatge de 240 g/m² i un contingut en càrregues minerals també del 34% però amb una distribució a la inversa que en el paper revista, així la capa d'estucat està formada majoritàriament per CaCO₃ i el caolí es troba en massa.

Per a l'estudi de l'adsorció de tensioactiu per part d'una suspensió de tinta s'ha emprat tinta negra base oli M-4404 Negro intenso azulado de la casa Tipolit S.A. Aquesta tinta ha estat impresa sobre un suport no cel·lulòsic, classificada segons la seva granulometria i caracteritzada mitjançant anàlisi d'imatge seguint el procediment descrit en capítol 4. Per aquest estudi s'ha utilitzat la tinta tipus 3 amb un diàmetre equivalent promig de 41,018 µm.

Pel que fa als tensioactius estudiats, com s'ha comentat anteriorment, s'ha utilitzat el clorur de miristil dimetil benzil amoni (CMDDBA) com a tensioactiu catiònic. Aquest tensioactiu és el tensioactiu de cadena llarga utilitzat en els capítols 5 i 7, descrit al capítol 3 de materials i mètodes.

També s'ha utilitzat un tensioactiu aniònic comercial que porta per nom Sulfopon 101 constituït per una barreja de dos compostos de 12 i 14 àtoms de carboni que contenen un grup sulfat com a grup iònic. Es compon d'un 70 % de $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na}$ i un 30 % de $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{OSO}_3\text{Na}$. Aquest tensioactiu és fabricat per PULCRA.

8.2.1.2 Reactius necessaris per la titulació col·loïdal

Per a la realització de la titulació col·loïdal tant dels tensioactius catiònics com dels aniònics, s'utilitzaran els reactius químics que es detallen a continuació.

- **Polivinil sulfat potàssic (PVSK):** De fórmula molecular $(\text{C}_2\text{H}_3\text{KO}_4\text{S})_n$. És un polímer de càrrega negativa, utilitzat per valorar els tensioactius catiònics. S'utilitza un producte sòlid de gran puresa, de la casa comercial Wako.
- **Metil-glicol chitosan N/400 (MGCh):** De fórmula molecular $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_5\text{NI}$. Solució estandaritzada. És un polímer de càrrega positiva, i que s'utilitza per determinar la concentració de les solucions de PVSK utilitzades. De la casa comercial Wako.
- **Sol·lució patró de Polivinil sulfat potàssic N/400:** Amb un factor d'activitat de 0,996, de la casa Wako. S'utilitza per determinar el factor d'activitat de la sol·lució de Metil-glicol chitosan (MGCh)
- **Blau de O-Toluidine:** De fórmula $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{SCI}$. És l'indicador del mètode d'anàlisi dels tensioactius catiònics. S'utilitza un producte de la casa comercial Sigma.
- **Hyamine 1622:** Clorur de benzetoni. És un tensioactiu catiònic de la casa comercial Farmitalia Carlo Erba, utilitzat per valorar els tensioactius aniònics.

- **Cloroform (Triclorometà CHCl_3):** Component de la solució bifàsica per valorar els tensioactius aniònics. S'utilitza un producte de la casa Panreac.
- **Laurilsulfat Sòdic N/250 ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}_4\text{SNa}$):** Solució estandaritzada de la casa Sigma. Solució d'aquest polímer de càrrega negativa adequat per estandaritzar la Hyamine 1622.
- **3,8-Diamino-5-metil-6-fenil fenentridino bromur (Bromur dimidium $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{BrN}_3$):** Component de la solució d'indicadors de la casa Panreac, utilitzat per valorar els tensioactius aniònics.
- **Etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$):** de la casa Panreac. Component de la solució d'indicadors per valorar els tensioactius aniònics.
- **Blau de disulfine ($\text{C}_{27}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{O}_6\text{S}_2\text{Na}$):** De la casa Panreac. Component de la solució d'indicadors per valorar els tensioactius aniònics.
- **Àcid Sulfúric (H_2SO_4):** Del 98% de puresa, de la casa comercial Panreac. Component de la solució d'indicadors per valorar els tensioactius aniònics.

Tot seguit es descriurà la metodologia emprada en aquest estudi.

8.2.2 Preparació de les suspensions a estudiar

Per tal d'estudiar l'adsorció de tensioactiu per part d'una suspensió fibrosa durant el procés de destintatge per flotació, és necessari posar en contacte la suspensió fibrosa amb el tensioactiu un temps que sigui representatiu del procés de destintatge. El procediment seguit és el següent.

- Es realitza una desintegració de paper o la tinta en presència d'una concentració coneguda de tensioactiu durant 12 minuts.
- Es prenen 25ml de la suspensió i es centrifuguen durant 15 minuts.
- S'extreuen 10 ml del sobrenedant i es determina la concentració de tensioactiu mitjançant la tècnica de titulació col·loidal. La concentració de tensioactiu

adsorbit es determina per diferència entre la concentració de tensioactiu inicial i la concentració de tensioactiu determinat en el sobrenedant.

En les següents taules s'exposen les condicions per a cada tipus de suport estudiats.

Taula VIII.1.- Condicions dels assaigs realitzats amb paper estucat no imprès

Paràmetres	
Suport	Paper estucat (PE)
Tensioactius	Catiònic: Clorur de miristil dimetil benzil amoni (CMDDBA) Aniònic: Sulfopon 101
[Tensioactiu] (gr/l)	0,4/0,8/1,2/1,6/2/2,4
Consistència (%)	6, 10 i 14
Velocitat rotor (rev/s)	20
Temps (minuts)	12
Temperatura (°C)	50

Taula VIII.2.- Condicions dels assaigs realitzats amb tinta

Paràmetres	
Suport	Tinta offset tipus 3 ($\varnothing_{eq} = 41,018\mu\text{m}$)
Tensioactius	Catiònic: Clorur de miristil dimetil benzil amoni (CMDDBA) Aniònic: Sulfopon 101
Velocitat rotor (rev/s)	20
Temps (minuts)	12
Temperatura (°C)	50
Concentració (g/L)	[Tensioactiu] = 0,6 [tinta] = 10, 20, 30

Taula VIII.3.- Condicions dels assaigs realitzats amb paper revista

Paràmetres	
Suport	Paper revista (PR)
Tensioactius	Catiònic: Clorur de miristil dimetil benzil amoni (CMDDBA) Aniònic: Sulfopon 101
[Tensioactiu] (gr/l)	0,4/0,8/1,2/1,6/2/2,4
Consistència (%)	10
Velocitat rotor (rev/s)	20
Temps (minuts)	12
Temperatura (°C)	50

Tot seguit es presentarà la tècnica de la titulació col·loidal.

8.2.3 Titulació Col·loïdal

La titulació col·loïdal és un mètode quantitatiu que permet avaluar la càrrega superficial de les suspensions i que ha estat utilitzada per a la caracterització d'aigües residuals i dispersions col·loïdals en general. Mutjé (1989) va utilitzar aquesta tècnica per a la determinació de la càrrega superficial de suspensions papereres.

Aquesta tècnica, desenvolupada per Terayama (1951) i modificada posteriorment per Senju et al. (1953) es basa en la neutralització de la càrrega superficial d'una suspensió mitjançant polímers perfectament caracteritzats de càrrega positiva o negativa segons la càrrega superficial de la suspensió que es vulgui caracteritzar. La titulació es duu a terme de manera similar a una titulació àcid-base utilitzant un indicador per determinar el punt final.

En aquest capítol, s'avaluarà la validesa d'aquesta tècnica per determinar la concentració de clorur de miristil dimetil benzil amoni (CMDDBA) i de Sulfopon 101 en els ordres de concentració que estan presents durant la desintegració i tot seguit, s'aplicarà en la mesura de l'adsorció de tensioactius per part d'una suspensió paperera.

La tècnica de la titulació col·loïdal varia lleugerament segons si la suspensió presenta càrrega superficial positiva o negativa. Tot seguit es descriuran els dos mètodes emprats.

8.2.3.1 Determinació de la concentració de clorur de miristil dimetil benzil amoni

Per determinar la concentració de clorur de miristil dimetil benzil amoni (CMDDBA) en la suspensió s'ha escollit el polivinil sulfat potàssic (PVSK) com a polímer aniònic, ja que es tracta d'un polímer de càrrega negativa que permet una bona reproduïbilitat en els anàlisis. La reacció que té lloc es mostra a la Figura 8.2.

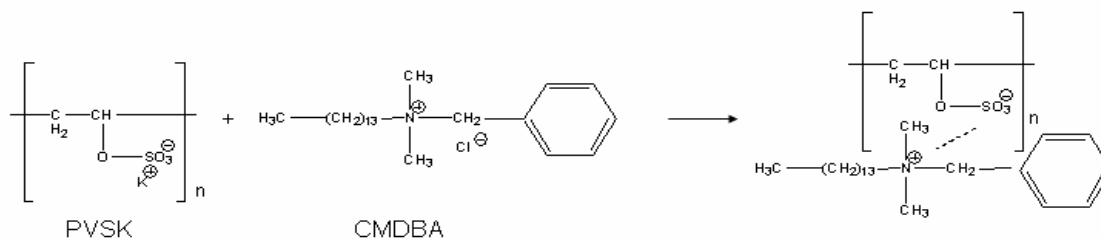


Figura 8.2.- Reacció que es produeix entre el clorur de miristil dimetil benzil amoni (CMDDBA) i el polivinil sulfat potàssic (PVSK) emprant blau de o-toluidina com a indicador.

Com a indicador s'utilitza el blau de O-Toluidina, ja que en presència de polímer aniónic el seu color vira de blau a rosa segons la reacció mostrada a la Figura 8.3.

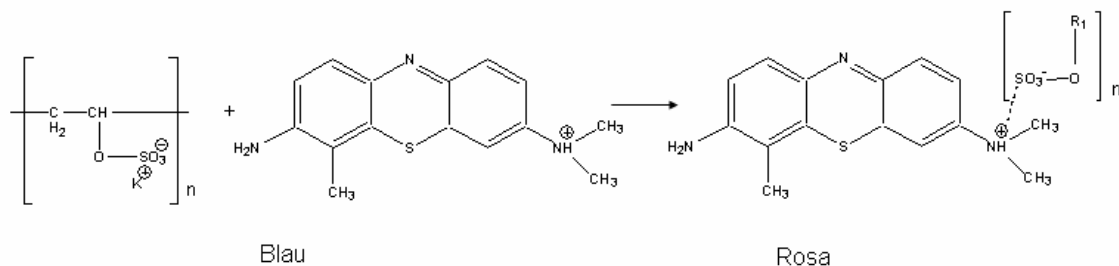


Figura 8.3.- Reacció de viratge de l'indicador blau de o-toluidina

La reacció mostrada a la Figura 8.2 és quasi estequiomètrica i el punt d'equivalència és reproducible. La Figura 8.4 mostra la valoració d'una dissolució de tensioactiu catiónic CMDBA que es vol estudiar amb una dissolució de PVSK estandarditzada.

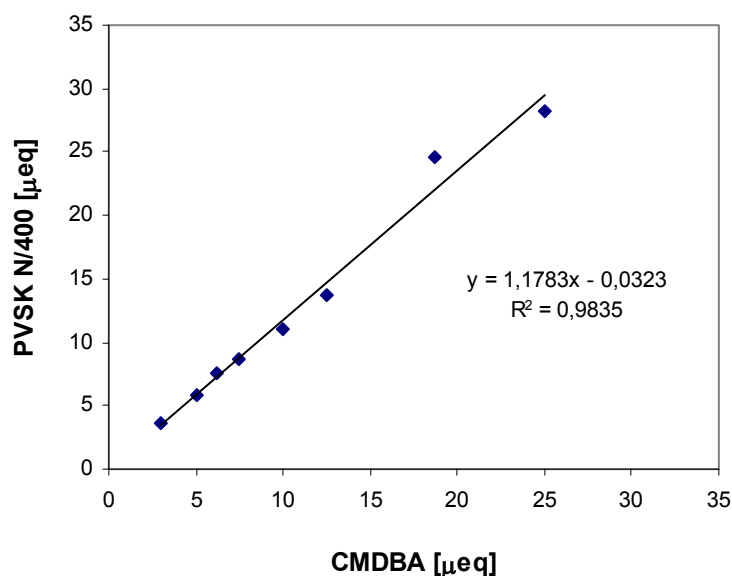


Figura 8.4.- Corba de valoració d'una dissolució de clorur de miristil dimetil benzil amoni (CMDBA) amb una dissolució de polivinil sulfat potàssic (PVSK) N/400 estandarditzada.

La Figura 8.4 mostra que quan es representen els equivalents de PVSK necessaris per valorar una dissolució de CMDBA de la mateixa concentració, el pendent de la recta és aproximadament 1, posant de manifest que la reacció entre aquests dos polímers és gairebé estequiomètrica. Per tant es demostra que el PVSK és un polímer vàlid per caracteritzar dissolucions de tensioactius de clorur de miristil dimetil benzil amoni (CMDBA).

La Figura 8.6 mostra que quan es representen els equivalents de MGCh consumits per una dissolució dels mateixos equivalents, el pendent de la recta que s'obté és gairebé 1, confirmant que la reacció és quasi estequiomètrica. Aquesta titulació permetrà estandarditzar les dissolucions de PVSK preparades.

8.2.3.2 Determinació de la concentració de Sulfofon 101

Per a la determinació de la concentració de tensioactius aniònics, la bibliografia descriu dues tècniques com les més habituals, totes dues es basen en la titulació d'una solució de tensioactiu aniònic amb una solució perfectament caracteritzada de tensioactiu catiònic.

El primer mètode descrit a la bibliografia (Reid et *al.* 1967, Reid et *al.* 1968, Schmitt 1992) es basa amb una titulació bifàsica. El tensioactiu aniònic reacciona amb el tensioactiu catiònic formant un parell iònic. Aquest parell iònic tindrà una polaritat inferior a la dels tensioactius ja que no presenta cap càrrega a la seva estructura, i podrà ser extret cap a la fase orgànica a mesura que es vagi formant. El punt final de la reacció es determinarà mitjançant un indicador. Aquesta tècnica és considerada el mètode estàndard per a determinar la concentració de tensioactius aniònics de tipus sulfat.

El segon mètode descrit a la bibliografia (Schmitt, 1992) consisteix en una titulació en medi aquós de la solució de tensioactiu aniònic amb una solució de tensioactiu catiònic perfectament caracteritzada.

En aquest capítol s'ha escollit el mètode bifàsic per a la determinació de tensioactius aniònics, per la millor claredat que ofería en la determinació del punt final de la titulació.

La tècnica es fonamenta en la valoració del tensioactiu aniònic mitjançant un tensioactiu catiònic, en aquest cas s'utilitza el tensioactiu Hyamine 1622 (clorur de benzetoni o clorur de diisobutilfenoxietoxietildimetilbenzilamoni) en presència dels dos indicadors. La reacció que té lloc es mostra a la Figura 8.7.

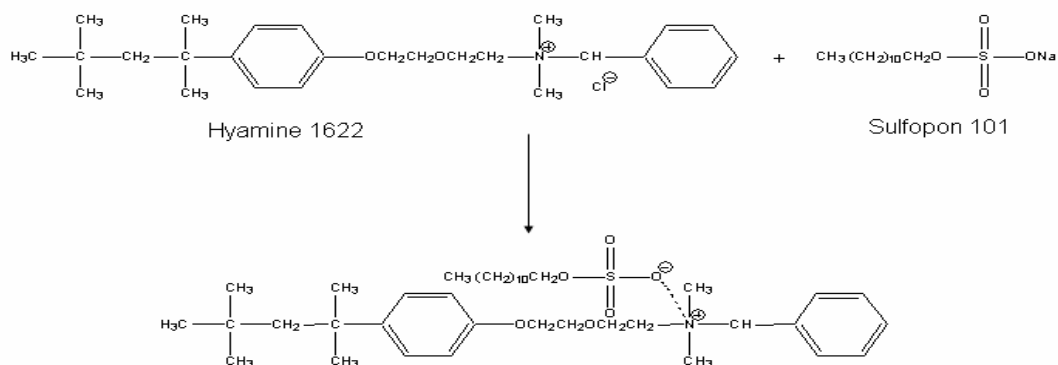


Figura 8.7.- Reacció entre la Hyamina 1622 i el sulfopon 101.

El parell iònic que es forma, al ser menys polar que els dos tensioactius es va extraient a la fase orgànica a mesura que es va formant. El punt final de la reacció és mostrat pel canvi de color de l'indicador mixta. L'indicador d'aquesta reacció està format per una barreja de bromur dimidi (3,8-Diamino-5-metil-6-fenil fenentridino bromur) que és un colorant catiònic soluble en aigua i Disulfine Blue que és un colorant aniònic soluble en aigua. L'estructura química dels dos colorants es mostra a la Figura 8.8.

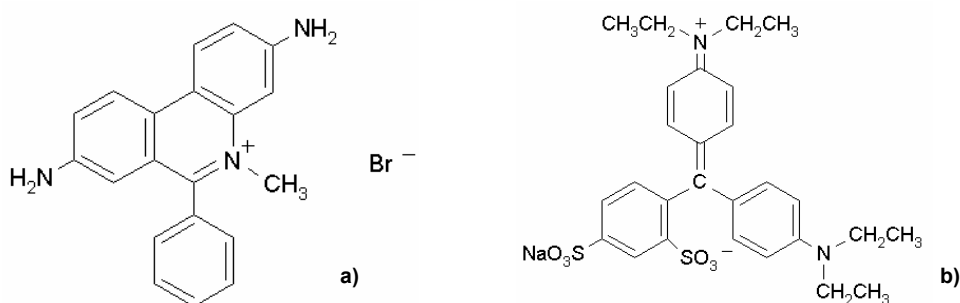


Figura 8.8.- Estructura química del colorant mixte emprat com a indicador en la titulació col·loidal de tensioactius aniònics amb Hyamina. a) Bromur dimidi, b) Blau de disulfine

El bromur dimidi forma un parell iònic amb el tensioactiu aniònic fent que la fase orgànica sigui de color rosa. Al punt final de la reacció, la Hyamina 1622 desplaça el bromur dimidi i el color rosa desapareix de la fase orgànica. Si es continua addicionant Hyamina, el blau de disulfine migra a la fase orgànica provocant que sigui de color blau. Així el punt final de la reacció és indicat pel canvi de color de vermell a blau de la fase clorofòrmica.

La reacció entre la Hyamina i el Sulfopon 101 mostrada a la Figura 8.7 és gairebé estequiomètrica com mostra la Figura 8.9.

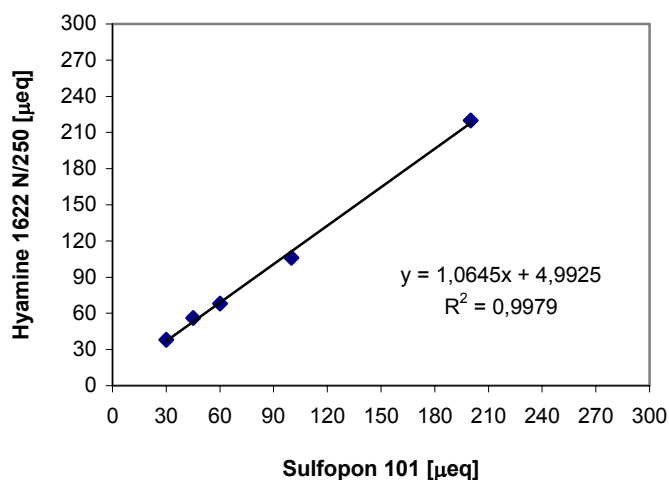


Figura 8.9.- Corba de valoració d'una dissolució de Sulfofon 101 amb una dissolució de Hyamina 1622 N/250 $f=1$.

El pendent de la recta d'ajust de la Figura 8.9 és aproximadament 1. Es demostra que la reacció entre la Hyamina 1622 i el Sulfofon 101 és gairebé estequiomètrica i per tant, es pot utilitzar per determinar la concentració d'aquest tensioactiu.

Les dissolucions de Hyamina 1622 són inestables i cal determinar el seu factor d'activitat abans d'iniciar cada assaig. El factor d'activitat de la solució de Hyamine 1622 es calcula a partir de la titulació de la dissolució de Hyamina 1622 amb una dissolució de Laurilsulfat sòdic N/250 perfectament caracteritzada. La Figura 8.10 mostra la corba de valoració.

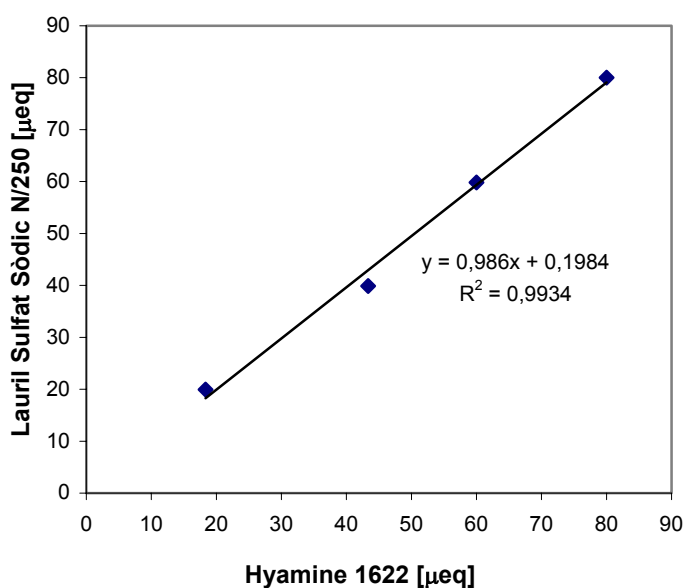


Figura 8.10.-Valoració de Hyamine 1622 amb Lauril Sulfat sòdic N/250

Una vegada caracteritzada la dissolució de Hyamine 1622 ja pot ser emprada en la determinació de tensioactius aniònics.

8.3 RESULTATS I DISCUSSIÓ

En aquest apartat es presentarà en primer lloc les corbes d'equivalència, tant del CMDBA com del Sulfopon 101, emprades per a determinar la concentració de tensioactiu en el sobrenedant de les diverses suspensions papereres estudiades i a continuació, es presentaran els resultats obtinguts en l'estudi de l'adsorció de tensioactius per part de suspensions papereres.

8.3.1 Preparació de les corbes d'equivalència per la determinació del clorur de miristil dimetil benzil amoni (CMDBA).

Per tal de poder determinar la concentració de tensioactiu adsorbit per les fibres, cal preparar una corba d'equivalència entre els mil·lilitres de polímer aniònic necessari per neutralitzar el tensioactiu catiònic a diferents concentracions.

En un procés de destintatge, la suspensió paperera està sotmesa a diverses etapes de concentració i dilució, fet que provoca variacions en la concentració del tensioactiu present a la suspensió. A més, tal com es veurà en els següents apartats, l'adsorció de tensioactiu catiònic per part de la suspensió paperera és molt elevada, deixant una concentració molt petita de tensioactiu en el medi. Tot això ha fet que sigui necessari preparar tres corbes de calibració per tal d'abastar tot l'interval de concentracions mesurat.

Per obtenir les corbes d'equivalència es preparen solucions amb diferents concentracions de clorur de miristil dimetil benzil amoni i es valoren amb dissolucions de Polivinil Sulfat Potàssic (PVSK) estandarditzades de la concentració adequada utilitzant blau de O-Toluidine com a indicador.

S'han estandarditzat tres solucions de PVSK, N/400 (0,0025 N), N/4000 (0,00025N) i N/8000 (0,000125 N). Aquestes solucions permeten determinar concentracions de clorur de miristil dimetil benzil amoni compreses en l'interval $5 \times 10^{-6} \text{N}$ - $2,5 \times 10^{-3} \text{N}$.

La Figura 8.11 mostra de manera esquemàtica els intervals de concentració de tensioactiu catiónic (CMDDBA) en què s'utilitza cadascuna de les dissolucions de PVSK.

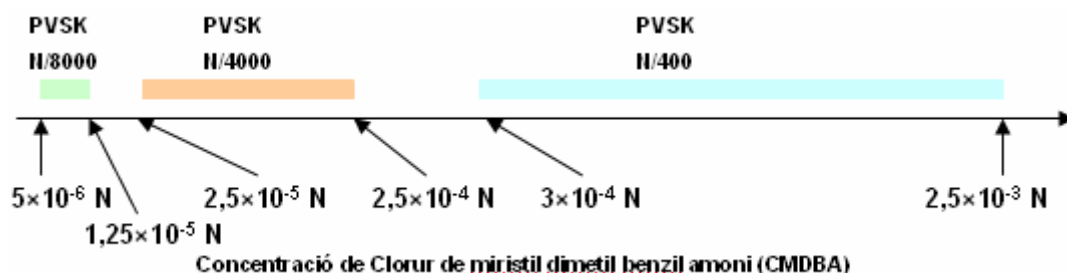


Figura 8.11.- Intervals de concentració de tensioactiu catiónic (CMDDBA) i concentracions de la dissolució estandarditzada de PVSK utilitzats per valorar cada interval.

Les Figures Figura 8.12, Figura 8.13 i Figura 8.14 mostren les corbes de calibratge obtingudes pels diversos intervals de concentració estudiats. En les dues primeres (Figura 8.12 i Figura 8.13) s'observa una bona linealitat entre els equivalents consumits de PVSK i els equivalents de CMDDBA, indicant que la relació estequiomètrica entre els dos compostos és d'aproximadament 1.

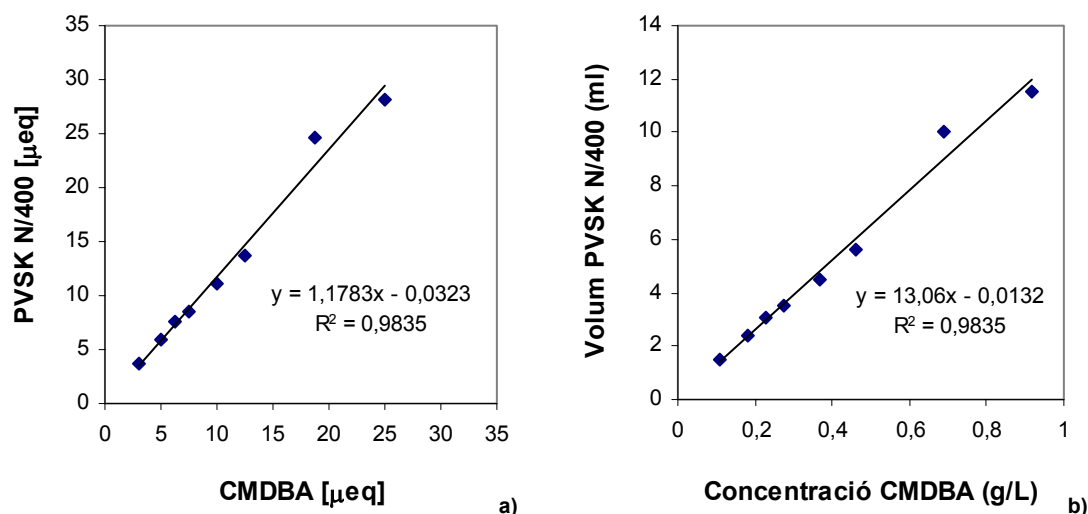


Figura 8.12.- Corbes d'equivalència per la dissolució de PVSK N/400 i que permet valorar concentracions de CMDDBA compreses entre $3 \times 10^{-4} - 2,5 \times 10^{-3} \text{ N}$ (0,1 – 0,9 g/L). a) Corba d'equivalència expressada en equivalents dels dos compostos, b) Corba que relaciona el volum consumit de PVSK N/400 amb la concentració de CMDDBA.

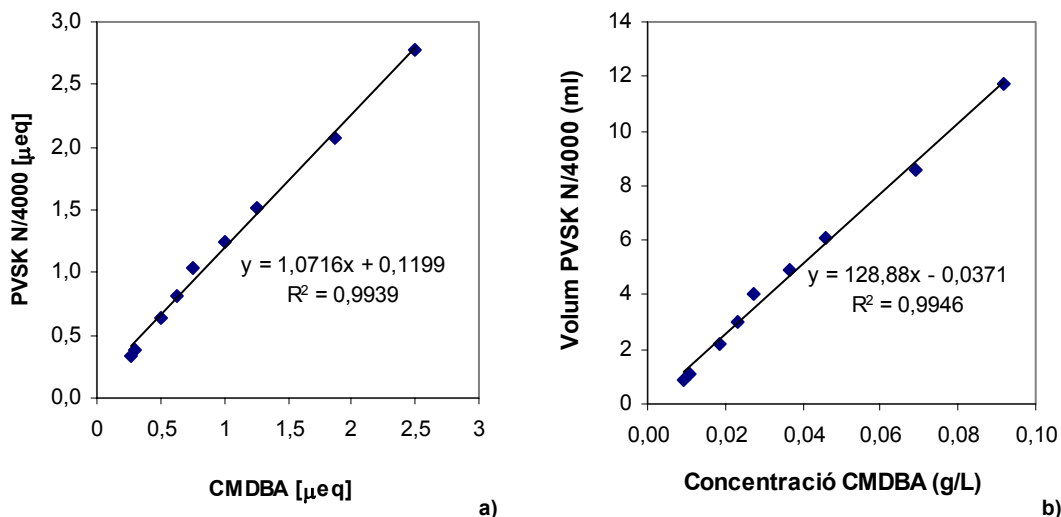


Figura 8.13.- Corbes d'equivalència per la dissolució de PVSK N/4000 i que permet valorar concentracions de CMDBA compreses entre $2,5 \times 10^{-4}$ – $2,5 \times 10^{-5}$ N (0,09 – 0,009 g/L). a) Corba d'equivalència expressada en equivalents dels dos compostos, b) Corba que relaciona el volum consumit de PVSK N/4000 amb la concentració de CMDBA.

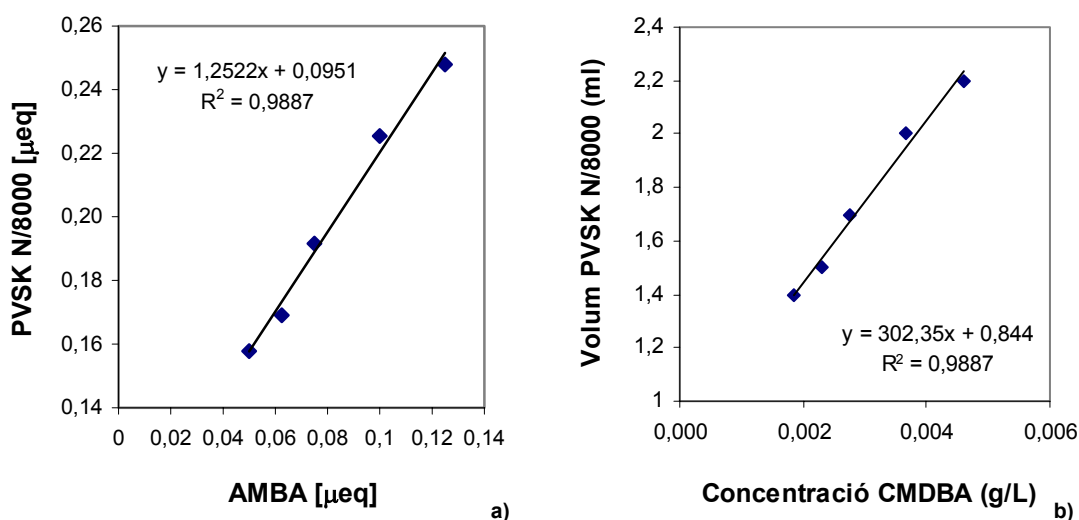


Figura 8.14.- Corbes d'equivalència per la dissolució de PVSK N/8000 i que permet valorar concentracions de AMBA compreses entre $1,25 \times 10^{-5}$ – 5×10^{-6} N (0,0045 – 0,0018 g/L). a) Corba d'equivalència expressada en μeq dels dos compostos, b) Corba que relaciona el volum consumit de PVSK N/8000 amb la concentració de CMDBA.

El pendent de la corba de la Figura 8.14 és 1,2 posant de manifest que la estequiometria de la reacció s'allunya de la unitat. Aquest fet pot ser degut a que l'interval de concentracions en que es treballa és molt petit i el mètode perd sensibilitat, tot i això el coeficient de correlació de la corba de calibratge és acceptable.

8.3.2 Preparació d'una corba d'equivalència per la determinació del Sulfopon 101

Pel que fa al tensioactiu aniònic, la seva concentració s'ha determinat mitjançant una valoració bifàsica emprant el polímer catiònic Hyamine 1622 com a agent valorant. L'adsorció de tensioactiu aniònic per part de les suspensions papereres és molt inferior a l'adsorció de tensioactius catiònics. Per tant, la concentració de tensioactiu que restarà en el sobrenedant serà superior. Una sola corba de calibratge ha estat suficient per determinar la concentració de Sulfopon 101 en tot l'interval de concentracions estudiat. La corba de calibratge preparada es mostra a la Figura 8.15.

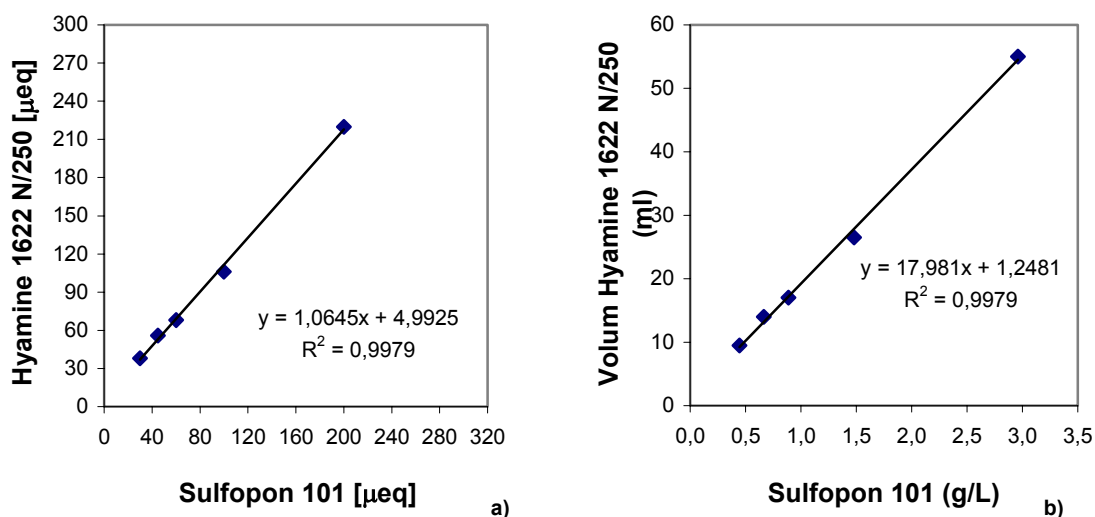


Figura 8.15.- Corbes d'equivalència per la dissolució de Hyamine 1622 N/250 i que permet valorar concentracions de Sulfopon 101 compreses entre 1×10^{-2} – $1,5 \times 10^{-3}$ N (3 – 0,44 g/L). a) Corba d'equivalència expressada en equivalents dels dos compostos, b) Corba que relaciona el volum consumit de Hyamine 1622 N/250 amb la concentració de Sulfopon 101.

La Figura 8.15a, mostra que la relació entre la Hyamine 1622 i el Sulfopon 101 és estequiomètrica amb un bon coeficient de correlació.

Les corbes d'equivalència obtingudes, s'utilitzaran per a la determinació de la concentració de tensioactiu que resta en el sobrenedant d'una suspensió paperera, fet que permetrà determinar la quantitat de tensioactiu adsorbit per la suspensió.

A continuació, es presentaran els resultats obtinguts en l'estudi de l'adsorció de tensioactius catiònics i aniònics per part d'una suspensió paperera.

8.3.3 Determinació de l'adsorció de tensioactiu per part d'una suspensió fibrosa.

En aquest apartat, es presenten els resultats obtinguts en la determinació de l'adsorció de tensioactiu, tant catiònic com aniònic, per part d'una suspensió de paper estucat no imprès (PE). La determinació de la concentració de tensioactiu adsorbit s'ha realitzat mitjançant la valoració del sobrenedant obtingut després de centrifugar la suspensió de fibres i tensioactiu.

La Taula VIII.4 mostra el volum de PVSK consumit en la valoració del sobrenedant d'una suspensió de paper estucat (C= 10%) i tensioactiu CMDBA. També es mostra la concentració de tensioactiu adsorbit per part de la suspensió.

Taula VIII.4.- Concentració inicial de tensioactiu, volum de PVSK N/4000 consumit, percentatge de tensioactiu adsorbit i quantitat de tensioactiu adsorbit expressat en µeq de tensioactiu /g fibres. Consistència de la suspensió= 10%

Conc. inicial	Vol. PVSK N/4000	Conc. CMDBA sobrenedant	Conc. CMDBA adsorbida	Adsorció	CMDBA adsorbit /g suspensió
g/L	(ml)	(g/L)	(g/L)	(%)	(µeq/g)
0,4	1,3	0,010	0,39	97,41	10,60
0,8	2	0,016	0,78	98,02	21,34
1,2	2,5	0,020	1,18	98,36	32,12
1,6	3,5	0,027	1,57	98,28	42,79
2,4	12	0,093	2,31	96,11	62,76

La concentració de tensioactiu al sobrenedant s'ha obtingut per interpolació del volum de PVSK N/4000 consumit en la valoració del sobrenedant a la corba de calibratge mostrada a la Figura 8.13b. La concentració de tensioactiu adsorbida s'ha obtingut per diferència entre la concentració de tensioactiu inicial i la concentració de tensioactiu al sobrenedant. El percentatge de tensioactiu adsorbit es calcula segons l'expressió:

$$\% \text{Adsorció} = \left(1 - \frac{\text{Conc. Tensioactiu en el sobrenedant}}{\text{Conc. Tensioactiu inicial}} \right) \quad (8.1)$$

i finalment, la relació de tensioactiu adsorbit referida a grams de suspensió es calcula segons l'expressió:

$$\frac{\mu\text{eq tensioactiu}}{\text{g de suspensió}} = \frac{\text{Conc. Tensioactiu adsorbida} \times 10^6}{\text{PM tensioactiu} \times \text{Consistència (g/L)}} \quad (8.2)$$

A l'annex 8.1 es mostren els resultats de les valoracions d'aquest apartat.

En primer lloc, s'estudiarà la influència de la concentració inicial de tensioactiu en l'adsorció de tensioactiu per part d'una suspensió fibrosa. La consistència de la suspensió s'ha mantingut constant al 10%.

La Taula VIII.5 mostra la concentració de tensioactiu adsorbida per les fibres expressada com a μeq de tensioactiu adsorbit per gram fibres cel·lulòsiques i el percentatge respecte la concentració inicial de tensioactiu que representa.

Taula VIII.5.- Percentatges d'adsorció dels tensioactius catiónics i aniònics estudiats en funció de la concentració de tensioactiu. $C_D=10\%$.

CMDDBA				Sulfopon 101			
Tens. inicial (g/L)	Tens. inicial ($\mu\text{eq/g}$)	Adsorció (%)	Tens. adsorbit ($\mu\text{eq/g}$)	Tens. inicial (g/L)	Tens. inicial ($\mu\text{eq/g}$)	Adsorció (%)	Tens. adsorbit ($\mu\text{eq/g}$)
0,4	10,8	97,41	10,60	0,4	13,5	47,84	6,46
0,8	21,8	98,02	21,34	0,8	27,0	46,11	12,46
1,2	32,6	98,36	32,12	1,2	40,5	47,85	19,40
1,6	43,5	98,28	42,79	1,6	54,0	34,18	18,48
2,4	65,3	96,11	62,76	2,4	81,08	31,06	25,18

La Taula VIII.5 mostra en primer lloc que el percentatge de tensioactiu catiónic adsorbit per una suspensió paperera és molt més elevat que el percentatge de tensioactiu aniònic. Així, la suspensió paperera és capaç d'adsorbir gairebé la totalitat del tensioactiu catiónic introduït a la suspensió paperera, mentre que pel que fa al tensioactiu aniònic només és capaç d'adsorbir prop del 50% del tensioactiu introduït. Aquest fet no és sorprenent ja que les fibres cel·lulòsiques presenten una lleugera càrrega superficial negativa a pH neutre i per tant, seran més afins a un tensioactiu que tingui càrrega positiva que a un tensioactiu de càrrega negativa.

Les fibres cel·lulòsiques poden ser considerades una superfície polar amb càrregues superficials negatives. L'adsorció de tensioactiu per part d'aquests tipus de superfícies és complexa ja que pot ser deguda a una combinació de mecanismes com poden ser l'intercanvi d'ions, l'aparellament d'ions i forces dispersives. Si a aquesta complexitat s'hi afegeix el fet que les suspensions papereres estan constituïdes per fibres cel·lulòsiques i per càrregues minerals, la interpretació de l'adsorció de tensioactius catiónics i aniònics sobre aquestes resulta complexa.

La isoterma d'adsorció d'un tensioactiu sobre una superfície de càrrega oposada té forma de S (Wakamatsu *et al.*, 1968; Dick *et al.*, 1971 i Scamehorn *et al.*, 1982) com mostra la Figura 8.16.



Figura 8.16.- Isoterma d'adsorció d'un tensioactiu iònic a la superfície d'un substrat de càrrega oposada (Somasundaran, *et al.* 1966).

La isoterma reflexa que el procés d'adsorció presenta quatre etapes. En la primera, el tensioactiu s'adsorbeix principalment per intercanvi d'ions. Durant aquesta etapa, el potencial a la capa de Stern del sòlid es manté pràcticament constant (Scamehorn *et al.*, 1982).

En la segona etapa es produeix un fort augment de l'adsorció com a resultat de les interaccions entre les cadenes hidròfobes de les molècules de tensioactiu que s'adsorbeixen a la superfície del sòlid i les cadenes hidròfobes de les molècules de tensioactiu ja adsorbides. Aquesta agregació entre les cues hidròfobes del tensioactiu pot tenir lloc a concentracions molt inferiors a la CMC del tensioactiu i ha estat anomenada hemimicel·lació per Wakamatsu *et al.* (1968) o adsorció cooperativa per Giles *et al.* (1974). La Figura 8.17 il·lustra els mecanismes d'adsorció de les etapes 1 i 2.

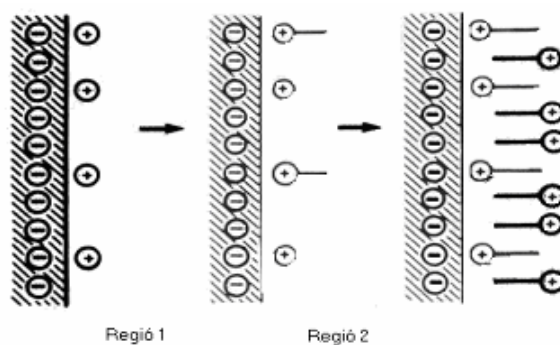


Figura 8.17.- Adsorció d'un tensioactiu iònic sobre una superfície de càrrega oposada mitjançant intercanvi iònic (regió 1) i interaccions entre les cadenes hidròfobes del tensioactiu (regió 2). (Rosen *et al.*, 1975)

Durant la segona etapa la càrrega original del substrat és neutralitzada per l'adsorció de tensioactiu i la superfície del sòlid adquireix una càrrega superficial del mateix signe que el tensioactiu.

En la tercera etapa, el pendent de la isoterma és reduït ja que l'adsorció ha de superar la repulsió electrostàtica existent entre la càrrega de les molècules de tensioactiu i la càrrega del mateix signe que presenta la superfície del sòlid. L'adsorció de tensioactiu s'acaba a la quarta etapa quan la superfície del sòlid és recoberta per una monocapa o una bicapa de tensioactiu (Robb et al., 1967; Scamehorn et al., 1982; Cases et al., 1982), en molts casos aquest fet es produeix prop de la concentració miscel·lar crítica del tensioactiu.

La Figura 8.18 mostra l'evolució de la concentració de tensioactiu adsorbit en funció de la concentració inicial de tensioactiu. Les línies d'unió entre els punts només hi són per facilitar la visualització.

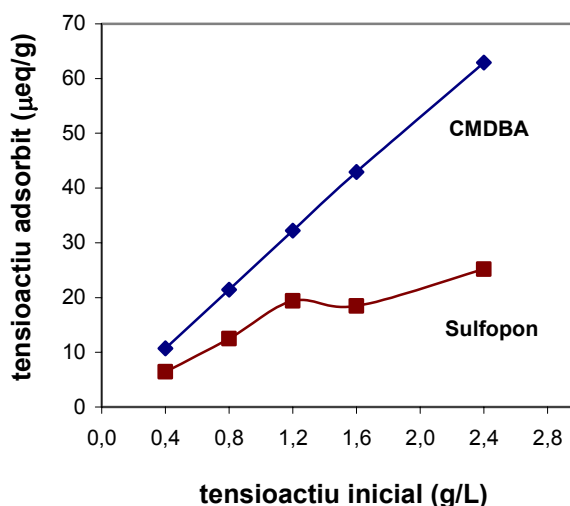


Figura 8.18.- Evolució de la concentració de tensioactiu adsorbit en funció de la concentració de tensioactiu inicial.

L'adsorció del tensioactiu catiónic (CMDBA) per part de la suspensió augmenta linealment amb la concentració inicial de tensioactiu, aquest fet semblaria indicar que s'està a la primera etapa del mecanisme representat a la Figura 8.16 i per tant, a l'interval de concentració de tensioactiu a què es treballa durant la desintegració, l'adsorció de tensioactiu catiónic es produeix per intercanvi d'ions. Rosen et al. (1977), posa de manifest que quan la força iònica de la suspensió és elevada, els pendents de les regions 1 i 3 de la Figura 8.16 són petits i la corba pot adoptar una forma pseudo-

lineal entre les regions 1 i 3. La forma de la corba posa de manifest que s'està lluny d'arribar a la saturació de la suspensió.

Pel que fa al mecanisme d'adsorció dels tensioactius aniònics, la Figura 8.18 mostra que ha d'estar governat per un mecanisme diferent al mecanisme d'adsorció de tensioactius catiònics. Fet lògic, d'altra banda, ja que la càrrega superficial de les fibres i la càrrega del grup iònic del tensioactiu és del mateix signe i per tant, és poc probable que es dugui a terme el mecanisme d'intercanvi iònic. Rosen (1989) mostra que l'adsorció d'un tensioactiu iònic sobre una superfície amb una càrrega superficial del mateix signe es pot veure afavorida per la presència d'electròlits en el medi, que disminuiran la repulsió entre la superfície de l'adsorbent i el tensioactiu. Diversos autors han mostrat que l'eficiència i l'efectivitat de l'adsorció de tensioactius iònics sobre superfícies de càrrega del mateix signe augmenta quan augmenta la força iònica del medi (Groot et al., 1968; Connor et al., 1971; Sexsmith et al., 1959). Cal tenir present que el paper emprat en aquest estudi conté un 34% de càrregues minerals que passen a formar part de la suspensió quan el paper és desintegrat. Per tant, la força iònica de la suspensió augmenta com a conseqüència de la destrucció de la capa d'estucat. Seria possible pensar doncs, que la força iònica de la suspensió contribuís a "neutralitzar" la càrrega superficial de les fibres cel·lulòsiques disminuint així la repulsió inicial entre les fibres i el tensioactiu aniònic, fet que permetria que es produís una certa adsorció del tensioactiu sobre les fibres gràcies a una interacció de tipus hidròfob.

La corba d'adsorció del tensioactiu aniònic adopta la forma d'una isoterma de Langmuir. En aquest cas l'adsorció serà deguda majoritàriament a forces dispersives, inicialment la cadena del tensioactiu s'orienta paral·lelament a la superfície del sòlid amb el grup hidrofòbic molt proper a la superfície de les fibres i el grup hidrofílic orientat cap a la solució aquosa, a mesura que l'adsorció continua, l'orientació de les molècules de tensioactiu és perpendicular a la superfície del sòlid. En alguns casos el canvi d'orientació de les cadenes de tensioactiu es reflexa en un punt d'inflexió en la isoterma d'adsorció (Corkill et al., 1967). A la Figura 8.18 es pot observar un punt d'inflexió en la isoterma d'adsorció del tensioactiu aniònic.

Tot seguit s'estudia la influència de la consistència de la suspensió en l'adsorció dels dos tensioactius. S'han estudiat les consistències del 6%, 10% i 14% com a representatives de desintegracions a baixa i a mitja-alta consistència. La Taula VIII.6 mostra la concentració de tensioactiu catiònic i aniònic adsorbit.

Taula VIII.6.- Concentració inicial de tensioactiu (M), i concentració de tensioactiu adsorbida expressada en $\mu\text{eq/g}$ i en percentatge en funció de la consistència de la suspensió

C_D (%)	CMDDBA				Sulfopon 101			
	Tens. inicial		Adsorció (%)	Tens. adsorbit ($\mu\text{eq/g}$)	Tens. inicial		Adsorció (%)	Tens. adsorbit ($\mu\text{eq/g}$)
	(g/L)	($\mu\text{eq/g}$)			(g/L)	($\mu\text{eq/g}$)		
6%	0,4	18,1	96,84	17,57	0,4	22,5	47,84	10,77
	1,2	54,4	97,13	52,86	1,2	67,6	47,85	32,33
	1,6	72,6	95,42	69,24	1,6	84,5	37,89	32,00
	2,4	108,8	91,12	99,18	2,4	135,1	35,69	48,23
10%	0,4	10,9	98,59	10,73	0,4	13,5	47,84	6,46
	1,2	32,7	98,75	32,25	1,2	40,5	47,85	19,40
	1,6	43,5	98,58	42,92	1,6	50,7	34,18	17,32
	2,4	65,3	96,30	62,89	2,4	81,1	31,06	25,18
14%	0,4	7,8	99,17	7,71	0,4	9,7	61,74	5,96
	1,2	23,3	99,21	23,14	1,2	29,0	64,07	18,55
	1,6	31,1	99,06	30,81	1,6	36,2	52,72	19,08
	2,4	46,6	98,89	46,13	2,4	57,9	40,33	23,35

La Figura 8.19 mostra l'evolució de l'adsorció dels dos tensioactius en funció de la consistència de la suspensió.

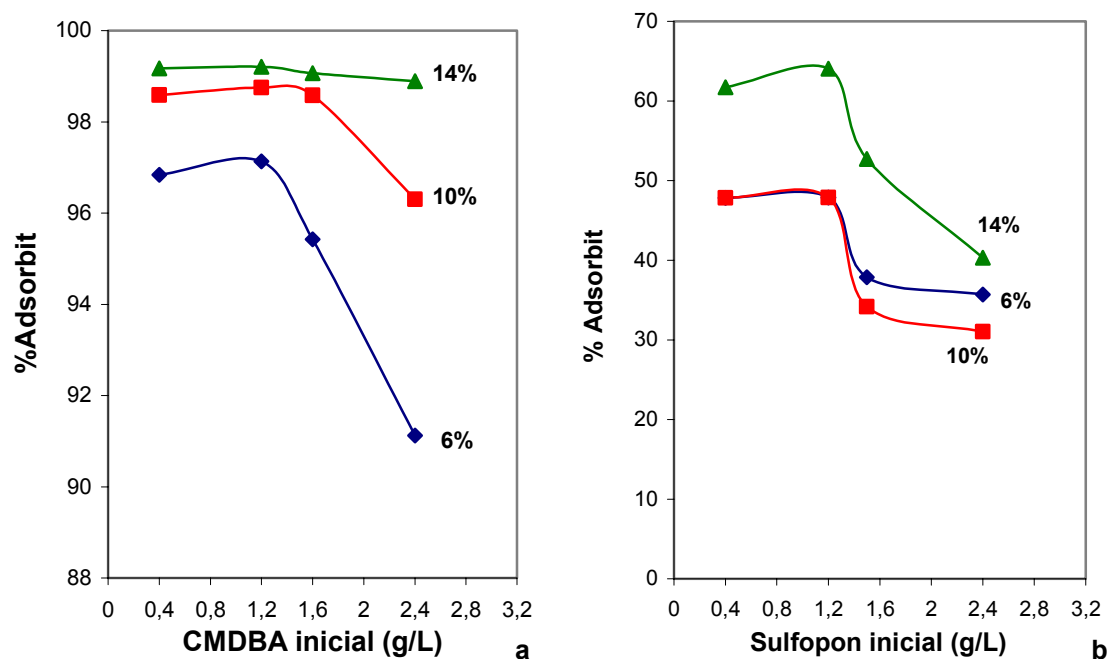


Figura 8.19.- a) Adsorció de tensioactiu catiónic (CMDDBA) en funció de la consistència de la suspensió. b) Adsorció de tensioactiu aniònic (Sulfopon 101) en funció de la consistència de la suspensió.

Es pot observar que les corbes d'adsorció presenten formes diferents i la forma varia amb la consistència. Així pels tensioactius catiónics, quan la consistència és del 6%, l'adsorció de tensioactiu comença a disminuir a partir d'una concentració de tensioactiu

inicial de 1,2 g/L aquest fet és significatiu si es compara amb la corba del 10% on la disminució de l'adsorció es produeix a partir d'una concentració inicial de 1,6 g/L i que al 14% no s'observa aquesta davallada. Per tant, semblaria que la davallada en l'adsorció observada al 6% de consistència podria ser deguda a un canvi en el mecanisme d'adsorció de tensioactiu sobre la superfície de les fibres.

Pel que fa als tensioactius aniònics, la davallada en l'adsorció de tensioactiu és produïda a una concentració de 1,2 g/L de tensioactiu, aquesta concentració és independent de la consistència de la suspensió, per tant semblaria indicar que l'adsorció passa per dues etapes i que en aquest cas hi ha prou tensioactiu en el medi com perquè la primera etapa d'adsorció pugui completar-se.

Un cop estudiat els mecanismes d'adsorció per part d'una suspensió paperera, s'estudiarà l'adsorció de tensioactiu per part d'una suspensió de tinta.

8.3.4 Determinació de l'adsorció de tensioactiu per part d'una suspensió de tinta

Per determinar l'adsorció de tensioactiu per part d'una suspensió de tinta, s'han preparat suspensions d'aigua, tinta i tensioactiu, i s'han sotmès a agitació durant 12 minuts per permetre l'adsorció del tensioactiu sobre la tinta.

L'estudi de l'adsorció de tensioactiu per part de la tinta s'ha iniciat amb concentracions de tinta molt superiors a les presents en el pulper i en la cel·la de flotació durant un procés de destintatge, per tal de posar de manifest la possible adsorció de tensioactiu per part de la tinta.

La Taula VIII.7 mostra l'adsorció del tensioactiu catiònic i el tensioactiu aniònic per part suspensions amb diferents concentracions de tinta.

Taula VIII.7.- Mostra l'evolució de l'adsorció de tensioactiu per part de diverses suspensions de tinta. La concentració inicial de tensioactiu s'ha mantingut constant a 0,6g/L

Tinta (g/L)	CMDBA			Sulfofon 101		
	Tens. inicial ($\mu\text{eq/g}$)	Adsorció (%)	Tens. adsorbit ($\mu\text{eq/g}$)	Tens. inicial ($\mu\text{eq/g}$)	Adsorció (%)	Tens. adsorbit ($\mu\text{eq/g}$)
10	163,27	22,42	36,61	202,70	16,70	33,85
20	81,63	26,50	21,63	101,35	19,48	19,74
30	54,42	28,53	15,53	67,57	20,87	14,10

La Figura 8.20 mostra l'evolució de la concentració de tensioactiu adsorbida en funció de la concentració de tinta.

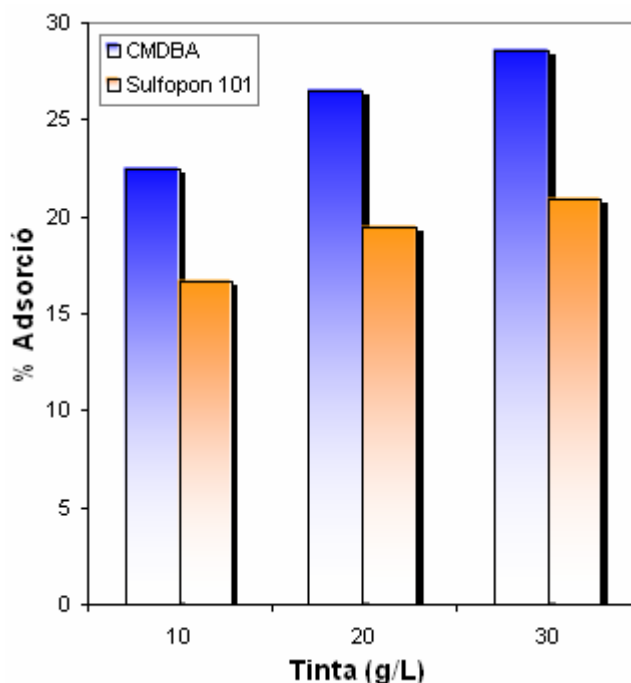


Figura 8.20.- Evolució de l'adsorció de tensioactiu en funció de la concentració de tinta. Concentració de tensioactiu: 0,6 g/L.

La Figura 8.20 mostra que el percentatge de tensioactiu catiónic adsorbit a la superfície de la tinta és lleugerament superior al percentatge de tensioactiu aniònic. Per tant, es posa de manifest que el tensioactiu catiónic presenta una millor afinitat per la tinta que el tensioactiu aniònic. Aquest fet podria ser explicat per la lleugera càrrega superficial negativa que presenten les partícules de tinta quan estan en medi aquós. Així l'adsorció de tensioactiu catiónic s'iniciaria a través de la neutralització de la càrrega superficial de la tinta per part del grup iònic del tensioactiu catiónic, mentre que la càrrega superficial negativa de les partícules de tinta dificultaria inicialment l'adsorció de tensioactiu aniònic.

És difícil determinar la concentració de tinta a la cel·la de flotació degut als diferents tipus d'impressió, però es pot assumir que la concentració de tinta en el paper oscil·la entre 0,7g/m² i 3,5 g/m² (Torres, 1999), fet que equivaldria aproximadament a una concentració de tinta de 0,12 - 0,84 g/L a la cel·la de flotació. Així s'ha dut a terme l'estudi de l'adsorció de tensioactiu catiónic per part d'una suspensió de 0,12 g/L de tinta. Els resultats obtinguts es mostren a la Taula VIII.8.

Taula VIII.8.- Evolució de l'adsorció de tensioactiu catiònic per part d'una suspensió de tinta amb una concentració de 0,12 g/ L.

Tensioactiu (g/L)	CMDBA		
	Tens. inicial ($\mu\text{eq/g}$)	Adsorció (%)	Tens. adsorbit ($\mu\text{eq/g}$)
0,2	4535,1	9,86	447,37
0,4	9070,3	18,26	1656,72
0,6	13605,4	22,42	3050,84
0,8	18140,6	25,52	4629,72

Per una concentració de tinta constant, la Taula VIII.8 mostra que el percentatge de tensioactiu adsorbit augmenta a mesura que augmenta la concentració inicial de tensioactiu. El percentatge de tensioactiu adsorbit per part de la tinta és molt inferior al percentatge de tensioactiu adsorbit per una suspensió fibrosa ja que aquest era superior al 90%. La Figura 8.21 il·lustra la variació de l'adsorció de tensioactiu en funció de la concentració d'aquest.

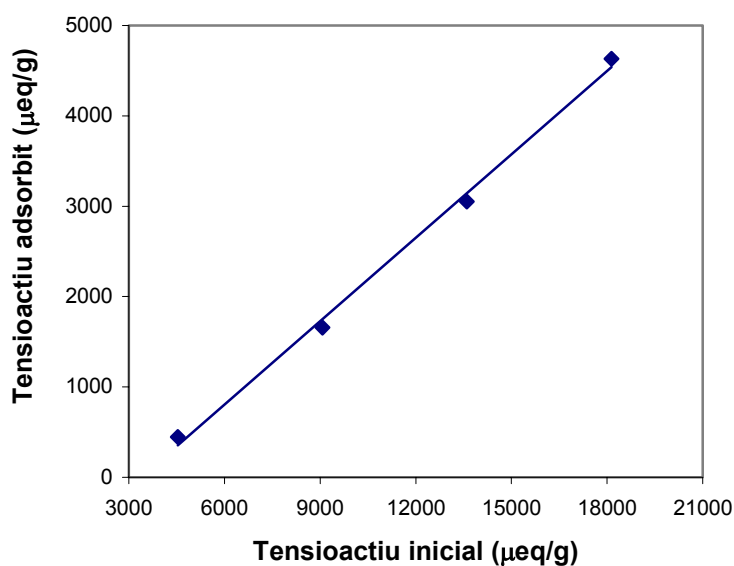


Figura 8.21.- Evolució de la concentració de tensioactiu adsorbita en funció de la concentració inicial de tensioactiu

La Figura 8.21 posa de manifest que a mesura que augmenta la concentració de tensioactiu per unitat de massa de tinta, la quantitat de tensioactiu adsorbita per la tinta també és més elevada. Aquesta relació és lineal, i per tant semblaria indicar que l'adsorció de tensioactiu per part d'una suspensió de tinta segueix una cinètica de primer ordre.

Pel que fa als tensioactius aniònics, la tinta presenta una adsorció de tensioactiu menor a la observada en els tensioactius catiònics. La tècnica de titulació col·loidal no ha permès mesurar l'adsorció de tensioactiu aniònic per part d'una suspensió de tinta amb una concentració de tinta de 0,12g/L, per aquest motiu ha estat necessari augmentar la concentració de tinta fins a 1,2 g/L. La Taula VIII.9 mostra els resultats obtinguts.

Taula VIII.9.- Evolució de l'adsorció de tensioactiu aniònic per part d'una suspensió amb una concentració de tinta de 1,2g/L.

Tensioactiu (g/L)	Sulfopon 101		
	Tens. inicial ($\mu\text{eq/g}$)	Adsorció (%)	Tens. adsorbit ($\mu\text{eq/g}$)
0,2	563,1	1,47	8,28
0,4	1126,1	2,68	30,18
0,6	1689,2	4,54	76,69
0,8	2252,3	6,01	135,36

De la mateixa manera que succeïa amb els tensioactius catiònics el percentatge de tensioactiu adsorbit augmenta a mesura que augmenta la concentració de tensioactiu en la suspensió, tot i que el percentatge de tensioactiu aniònic adsorbit és molt inferior al percentatge de tensioactiu catiònic adsorbit. La Figura 8.22 mostra l'evolució de l'adsorció de tensioactiu en funció de la concentració inicial de tensioactiu referenciat a la quantitat de tinta present en el medi.

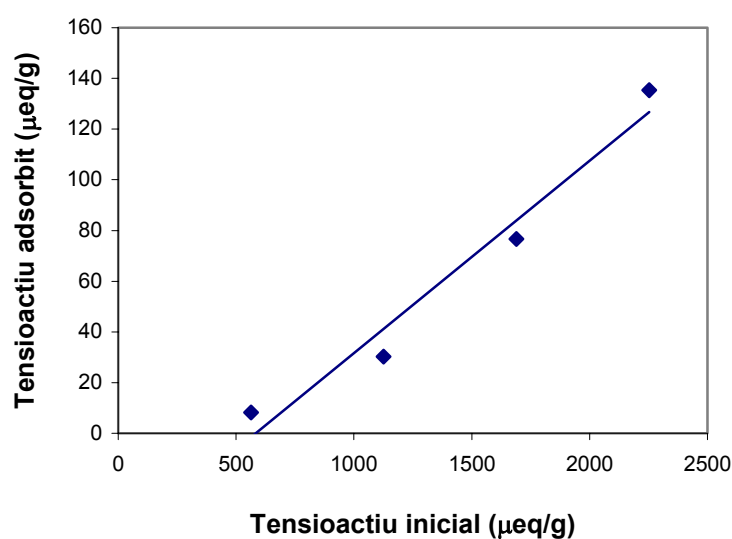


Figura 8.22.- Evolució de la concentració de tensioactiu adsorbita en funció de la concentració inicial de tensioactiu.

La Figura 8.22 mostra la relació lineal existent entre la concentració de tensioactiu adsorbida i la concentració de tensioactiu inicial. Aquesta relació és semblant a la observada pels tensioactius catiònics.

Així doncs, s'ha observat que l'adsorció de tensioactiu per part d'una suspensió de tinta és molt inferior a l'adsorció observada per una suspensió fibrosa, i que en ambdós casos el tensioactiu catiònic presenta una major adsorció que l'aniónic.

També cal tenir en compte que s'ha treballat amb concentracions de tensioactiu aproximadament 10 vegades superiors a les concentracions de tensioactiu habituals a la cel·la de flotació, per tant és probable que durant la flotació l'adsorció de tensioactiu per part de la tinta sigui menor.

Una vegada estudiada la influència de la tinta i del suport cel·lulòsic en l'adsorció de tensioactiu s'estudiarà l'adsorció de tensioactiu per part d'una suspensió paperera de paper revista.

8.3.5 Adsorció de tensioactiu per part del paper revista.

En aquest apartat s'estudiarà l'adsorció de tensioactiu per part d'una suspensió de paper revista amb una consistència del 10% i es compararà amb l'adsorció del paper estucat sense imprimir.

La Taula VIII.10 mostra la concentració adsorbida per la suspensió.

Taula VIII.10.- Concentració inicial de tensioactiu i concentració de tensioactiu adsorbida expressada en $\mu\text{eq/g}$ i en percentatge.

CMDDBA				Sulfopon 101			
Tens. inicial		Adsorció	Tens. adsorbit	Tens. inicial		Adsorció	Tens. adsorbit
(g/L)	($\mu\text{eq/g}$)	(%)	($\mu\text{eq/g}$)	(g/L)	($\mu\text{eq/g}$)	(%)	($\mu\text{eq/g}$)
0,4	10,88	98,59	10,73	0,4	13,51	64,52	7,02
0,8	21,77	98,52	21,45	0,8	27,02	64,88	14,12
1,2	32,65	98,69	32,22	1,2	40,54	66,39	21,68
1,6	43,54	98,34	42,81	1,6	54,05	63,84	27,80
2,4	65,31	96,46	63,00	2,4	81,08	57,71	37,69

La Figura 8.23 compara l'adsorció de tensioactiu per part del paper revista i per part d'una suspensió de paper no imprès. En ambdues suspensions al consistència de desintegració és del 10%.

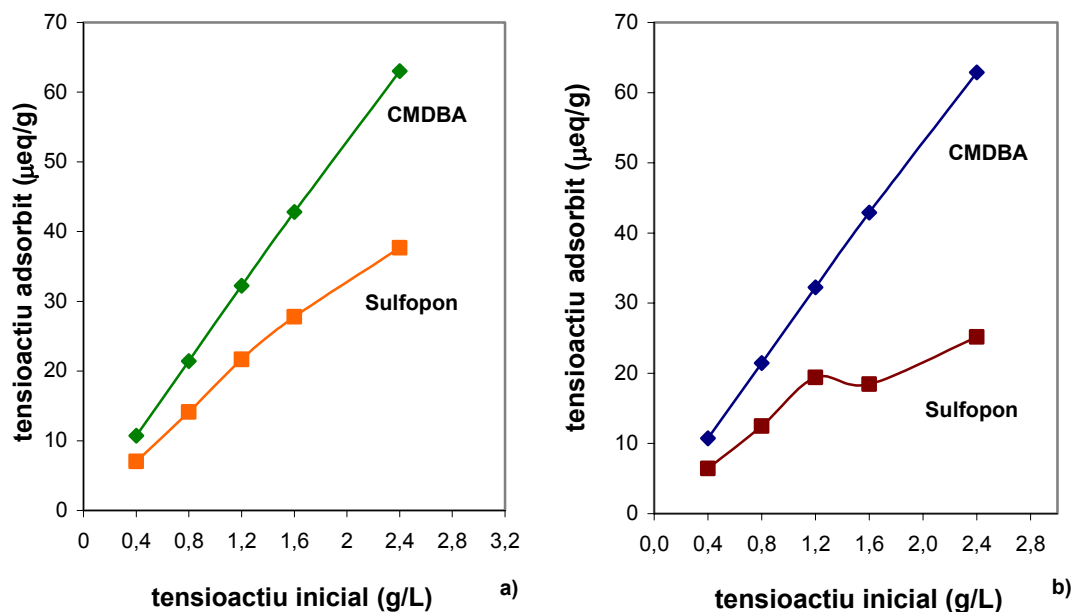


Figura 8.23.- a) Evolució de la concentració de tensioactiu adsorbit pel paper revista en funció de la concentració inicial de tensioactiu. b) Evolució de la concentració de tensioactiu adsorbit per una suspensió de paper estucat no imprès.

La Figura 8.23a, mostra que l'adsorció de tensioactiu catiónic per part del paper revista és molt superior a l'adsorció de tensioactiu aniònic, seguint una tendència semblant a l'observada en la suspensió de paper no imprès. La corba d'adsorció del tensioactiu catiónic presenta la mateixa forma en les dues suspensions estudiades, posant de manifest que s'està lluny d'arribar a la saturació de la suspensió.

Pel que fa a les corbes d'adsorció del tensioactiu aniònics, la forma de les corbes és lleugerament diferent segons si es tracta de paper recuperat i per tant amb tinta o bé si es tracta de paper no imprès. Així, les dues corbes són lineals a concentracions de tensioactiu inferiors a 1,2g/L. A concentracions superiors, la concentració de tensioactiu adsorbida augmenta linealment amb la concentració de tensioactiu en la suspensió de paper revista mentre que en la suspensió de paper estucat no imprès s'observa un punt d'inflexió. La diferència entre les dues corbes no pot ser atribuïda únicament a la contribució de la tinta en l'adsorció de tensioactiu, cal tenir en compte també la contribució que podrien tenir els diferents components provinents de la capa d'estucat. Tot i que els dos papers presenten un percentatge de càrregues semblant, la composició de les dues capes no és exactament la mateixa, per tant seria possible

que aquestes diferències en la composició també influïssin en l'adsorció del tensioactiu.

Semblaria doncs que en els processos de destintatge s'estableix un procés competitiu en l'adsorció de tensioactiu entre els diferents components de la suspensió paperera (fibres, tinta, càrregues).

L'adsorció de tensioactiu per part de les fibres provocaria problemes de floculació de les fibres durant la formació del paper i també provocaria pèrdues de fibres durant l'etapa de flotació dels processos de destintatge. Aquestes pèrdues haurien de ser més importants com més elevada fos l'adsorció de tensioactiu sobre les fibres. Santos (1996) mostra que les pèrdues de fibres durant l'etapa de flotació són més elevades quan s'utilitzen tensioactius catiónics que quan s'utilitzen tensioactius aniònics. Aquests resultats estarien en concordància amb la major adsorció de tensioactius catiónics per part de la suspensió de fibres cel·lulòsiques observada en aquest treball.

Finalment aquest estudi posa de manifest que l'adsorció de tensioactiu per part de la tinta és molt inferior a l'adsorció de tensioactiu per part de les fibres. Aquest fet podria qüestionar els mecanismes de flotació basats únicament en l'adsorció de tensioactiu per part de la tinta. Així en la flotació, l'elevat caràcter hidròfob de les partícules de tinta podria ser suficientment elevat com perquè es produís la unió tinta-bombolla i que aquesta fos prou estable per eliminar la tinta del si de la suspensió.

8.4 BIBLIOGRAFIA

Cases, J. M.; Canet, D.; Doerler, N.; Poirier, J. E. (1982) Adsorption at the cas-solid and liquid-solid interface, Elsevier, Amsterdam, en Rosen, M. J. (1989) "Surfactants and interfacial phenomena", 2nd edition, John Wiley & Sons, Inc., New York.

Connor, P.; Ottewill, R. H.; (1971) Journal of Colloid Interface Science, 37, 642, en Rosen, M. J. (1989) "Surfactants and interfacial phenomena", 2nd edition, John Wiley & Sons, Inc., New York.

Corkill, J. M.; Goodman, J. F.; Tate, J. R. (1967) Society of Chemical Industry, London, en Rosen, M. J. (1989) "Surfactants and interfacial phenomena", 2nd edition, John Wiley & Sons, Inc., New York.

Cross, J.; Singer, E. J (1994) "Cationic surfactants. Analytical and biological evaluation", Marcel Dekker Inc., New York.

Dick, S. G.; Fuerstenau, D. W.; Healy, T. W (1971) Journal of Colloid Interface Science, 37, 595, en Rosen, M. J. (1989) "Surfactants and interfacial phenomena", 2nd edition, John Wiley & Sons, Inc., New York.

Goot, R. C (1968) International Congress of Surface Active Substances, Barcelona, September, en Rosen, M. J. (1989) "Surfactants and interfacial phenomena", 2nd edition, John Wiley & Sons, Inc., New York.

Giles, C. H.; D'Silva, A. P.; Easton, I. A. (1974) Journal of colloid interface Science, 47, 766, en Rosen, M. J. (1989) "Surfactants and interfacial phenomena", 2nd edition, John Wiley & Sons, Inc., New York.

Mutjé, P. (1989) "Contribución al estudio de la retención de finos y cargas en la fabricación del papel", Tesi Doctoral, Universitat Politècnica de Catalunya.

Paraskevas, S. (1983) "High consistency repulping: benefits & drawbacks", Tappi pulping conference, Houston, 24-26 October, 129-132

Reid, V. W.; Longman, G. F.; Heinerth, E. (1967) "Determination of anionic active detergents by two-phase titration", *Tenside*, 4, 292-304.

Reid, V. W.; Longman, G. F.; Heinerth, E. (1968) "Determination of anionic active detergents by two-phase titration II", *Tenside*, 5, 90-96.

Robb, D. J. M.; Alexander, A. E. (1967) Society of Chemical Industry (London) Monograph, 25, 292, en Rosen, M. J. (1989) "Surfactants and interfacial phenomena", 2nd edition, John Wiley & Sons, Inc., New York.

Rosen, M. J. (1975) *Journal of American Oil Chemistry Society*, 52, 431, en Rosen, M. J. (1989) "Surfactants and interfacial phenomena", 2nd edition, John Wiley & Sons, Inc., New York.

Rosen, M. J.; Nakamura, Y. (1977) *Journal of Physical Chemistry*, 80, 873, en Rosen, M. J. (1989) "Surfactants and interfacial phenomena", 2nd edition, John Wiley & Sons, Inc., New York.

Rosen, M. J. (1989) "Surfactants and interfacial phenomena", 2nd Edition, John Wiley & Sons, New York.

Santos, A; Carré, B.; Røring, A. (1996) "Contribution to a better understanding of the basic mechanisms involved in the pulping and flotation of offset ink particles", *Proceedings of the TAPPI Recycling Symposium*, New Orleans, March 5-7.

Scamehorn, J. F.; Schechter, R. S; Wade, W. H. (1982) *Journal of Colloid and interface Science*, 85, 463, en Rosen, M. J. (1989) "Surfactants and interfacial phenomena", 2nd edition, John Wiley & Sons, Inc., New York.

Schmitt, T. M. (1992) "Analysis of surfactants", Marcel Dekker, Inc. New York.

Sexsmith, F. H.; White, H. J (1959) *Journal of Colloid Science*, 14, 598, en Rosen, M. J. (1989) "Surfactants and interfacial phenomena", 2nd edition, John Wiley & Sons, Inc., New York.

Senju, R.; Sakata, I. (1953) *TAPPI Journal*, Japan.

Somasundaran, P. T.; Healy, T. W.; Fuerstnau, D. W. (1966) Journal of colloid interface science 22, 599, en Rosen, M. J. (1989) "Surfactants and interfacial phenomena", 2nd edition, John Wiley & Sons, Inc., New York.

Terayama, H. (1951) "Method of colloid titration (a new titration between polymer ions)", Journal of polymer science, 8, 2, 243.

Torres, A.; García, J. A. (1999) "Aspectos físicos-químicos e hidrodinámicos de la flotación", Publicacions de la Universitat Politècnica de Catalunya, Curs Visión actual de las tecnologías relacionadas con el destintado del papel, Terrassa.

Wagberg, L.; Ödberg, L (1989) "Polymer adsorption on cellulosic fibers", Nordic Pulp and paper research journal, 2, 135-140.

Wakamatsu, T; Fuerstnau, D. W. (1968) "Adsorption from aqueous solution", W. J. Weber, Jr. & E. Matijevic , American Chemical Society, Washington DC.

ANNEXES CAPÍTOL 8

ANNEX 8.1: CORBES DE CALIBRATGE I ESTANDARITZACIÓ

8.1.1 Preparació de les corbes de calibratge per la determinació de l'adsorció del tensioactiu clorur de miristil dimetil benzil amoni.

Taula 8.1.1.- Concentració de CMBA (g/L), mL de PVSK n/400 gastats.

Concentració de CMBA (g/L)	PVSK N/400 (mL)
0,918	11,5
0,689	10
0,459	5,6
0,367	4,5
0,275	3,5
0,230	3,1
0,184	2,4
0,110	1,5

Taula 8.1.2.- Concentració de CMBA (g/L), mL de PVSK n/4000 gastats.

Concentració de CMBA (g/L)	PVSK N/4000 (mL)
0,092	12,3
0,069	9,2
0,046	6,7
0,037	5,5
0,028	4,6
0,023	3,6
0,018	2,8
0,011	1,7

Taula 8.1.3.- Concentració de CMBA (g/L), mL de PVSK n/8000 gastats.

Concentració de CMBA (g/L)	PVSK N/8000 (mL)
0,0046	2,2
0,0037	2
0,0028	1,7
0,0023	1,5
0,0018	1,4

8.1.2 Preparació de la corba de calibratge per la determinació de l'adsorció del tensioactiu Sulfopon 101.

Taula 8.1.4.- Concentració de Sulfopon 101 (g/L), mL de Hyamine 1622 N/250.

Concentració de Sulfopon 101 (g/L)	Hyamine 1622 N/250 (mL)
2,96	55
1,48	26,5
0,888	17
0,666	14
0,444	9,5

8.1.3 Estandardització del polivinil sulfat potàssic amb metil glicol chitosan N/400

Taula 8.1.5.- mL de MGCh N/400, mL de PVSCh a estandarditzar.

MGCh N/400 (mL)	PVSCh (mL)
15	13,35
10	8,25
5	4,25
1	0,85

8.1.4 Estandardització de la Hyamine 1622 amb Lauril Sulfat Sòdic N/250

Taula 8.1.6.- g/L de LSS N/250, mL de Hyamine 1622 a estandarditzar.

LSS N/250 (g/L)	Hyamine 1622 (mL)
1,15	24
0,8625	18
0,575	13
0,2875	5,5

ANNEX 8.2: VALORS D'ADSORCIÓ DE LES SUSPENSIONS AMB TENSIÓACTIUS CATIÒNICS I TENSIÓACTIUS ANIÒNICS

8.2.1 Suspensió Fibrosa

Taula 8.2.1.- Consistència Suspensió (%), Concentració CMDBA (g/L), mL de PVSK N/4000 gastats, Concentració al sobrenedant (g/L), Retenció de tensioactiu (%).

Consistència Suspensió (%)	CMDBA (g/L)	PVSK N/4000 (mL)	Concentració Sobrenedant (g/L)	Retenció (%)
6	0,2	1,5	0,0072	97,00
6	0,4	2,2	0,0126	96,84
6	1,2	5	0,0344	97,13
6	1,6	10	0,0732	95,42
6	2,4	28	0,2131	91,12
10	0,4	1,3	0,0057	98,59
10	0,8	2	0,0111	98,61
10	1,2	2,5	0,0150	98,75
10	1,6	3,5	0,0227	98,58
10	2,4	12	0,0888	96,30
14	0,4	1	0,0033	99,17
14	0,8	1,2	0,0049	99,13
14	1,2	1,8	0,0095	99,21
14	1,6	2,5	0,0150	99,06
14	2,4	4	0,0266	98,89

Taula 8.2.2.- Consistència Suspensió (%), Concentració Sulfofon 101 (g/L), mL de Hyamine N/250 gastats, Concentració al sobrenedant (g/L), Retenció de tensioactiu (%).

Consistència Suspensió (%)	Sulfofon (g/L)	Hyamine N/250 (mL)	Concentració Sobrenedant (g/L)	Retenció (%)
6	0,4	5	0,2087	47,84
6	0,8	9	0,4311	46,11
6	1,2	12,5	0,6258	47,85
6	1,6	19	0,9873	34,18
6	2,4	31	1,6546	31,06
10	0,4	5	0,2087	47,84
10	0,8	12,5	0,6258	47,85
10	1,2	18	0,9316	37,89
10	1,6	29	1,5434	35,69
10	2,4	5	0,2087	47,84
14	0,4	4	0,1530	61,74
14	0,8	9	0,4311	64,07
14	1,2	14	0,7092	52,72
14	1,6	27	1,4322	40,33
14	2,4	4	0,1530	61,74

8.2.2 Tinta

Taula 8.2.3.- Concentració de tinta (g/L), Concentració CMDBA (g/L), mL de PVSK N/400 gastats, Concentració al sobrenedant (g/L), Retenció de tensioactiu (%).

Concentració tinta (g/L)	CMDBA (gr /L)	PVSK N/400 (mL)	Concentració Sobrenedant (g/L)	Retenció (%)
10	0,6	5,7	0,4655	22,42
20	0,6	5,4	0,4410	26,50
30	0,6	5,25	0,4288	28,53

Taula 8.2.4.- Concentració de tensioactiu CMDBA (g/L), mL de PVSK N/400 gastats, Concentració al sobrenedant (g/L), Retenció de tensioactiu (%) per una suspensió de tinta de 0,12 g/L

CMDBA (gr /L)	PVSK N/400 (mL)	Concentració Sobrenedant (g/L)	Retenció (%)
0,2	2,2	0,1803	9,86
0,4	4	0,3269	18,26
0,6	5,7	0,4654	22,42
0,8	7,3	0,5958	25,52

Taula 8.2.5.- Concentració de tinta (g/L), Concentració Sulfopon 101 (g/L), mL de Hyamine N/250 gastats, Concentració al sobrenedant (g/L), Retenció de tensioactiu (%).

Concentració tinta (g/L)	Sulfopon (g/L)	Hyamine N/250 (mL)	Concentració Sobrenedant (g/L)	Retenció (%)
10	0,6	10	0,4998	16,70
20	0,6	9,7	0,4831	19,48
30	0,6	9,55	0,4748	20,87

Taula 8.2.6.- Concentració Sulfopon 101 (g/L), mL de Hyamine N/250 gastats, Concentració al sobrenedant (g/L), Retenció de tensioactiu (%) per una suspensió de tinta 1,2 g/L.

Sulfopon (g/L)	Hyamine N/250 (mL)	Concentració Sobrenedant (g/L)	Retenció (%)
0,2	4,5	0,1971	1,47
0,4	8	0,3893	2,68
0,6	11,3	0,5728	4,54
0,8	14,5	0,7519	6,01

8.2.3 Paper Revista

Taula 8.2.7.- Consistència paper revista (%), Concentració CMDBA (g/L), mL de PVSK N/4000 gastats, Concentració al sobrenedant (g/L), Retenció de tensioactiu (%).

Consistència Paper Rev. (%)	CMDBA (g/L)	PVSK N/4000 (mL)	Concentració Sobrenedant (g/L)	Retenció (%)
10	0,4	1,3	0,0057	98,59
10	0,8	2,1	0,0119	98,52
10	1,2	2,6	0,0158	98,69
10	1,6	4	0,0266	98,34
10	2,0	7,5	0,0538	97,31
10	2,4	11,5	0,0849	96,46

Taula 8.2.8.- Consistència paper revista (%), Concentració Sulfopon 101 (g/L), mL de Hyamine N/250 gastats, Concentració al sobrenedant (g/L), Retenció de tensioactiu (%).

Consistència Paper rev. (%)	Sulfopon (g/L)	Hyamine N/250 (mL)	Concentració Sobrenedant (g/L)	Retenció (%)
10	0,4	3,8	0,1419	64,52
10	0,8	6,3	0,2810	64,88
10	1,2	8,5	0,4033	66,39
10	1,6	11	0,5423	63,84
10	2,4	15	0,7648	59,44

CAPÍTOL 9 RESUM DEL TREBALL REALITZAT I
CONCLUSIONS

9.1 RESUM DEL TREBALL REALITZAT

Aquesta tesi, planteja un estudi del procés de destintatge de paper revista recuperat parant especial atenció a les variables físico-químiques i mecàniques del procés i a la seva influència en el despreniment i fragmentació de la tinta, així com en el procés d'eliminació de la tinta per flotació. S'han emprat tensioactius catiónics com agents col·lectors donat que la seva activitat no està influïda pel pH del medi i perquè, a més de les seves propietats col·lectores, són agents biocides.

Donada l'absència d'estudis sobre la influència de les variables del procés en les mesures de concentració efectiva de tinta residual (ERIC) i ja que s'ha emprat aquest paràmetre per avaluar el despreniment i fragmentació de la tinta durant l'etapa de desintegració. En primer lloc, s'ha plantejat un estudi fonamental de la influència que poden tenir les variables del procés (granulometria, concentració de tinta i tipus de suport) en aquest paràmetre. A més, donada la poca informació bibliogràfica referida als mecanismes de flotació amb tensioactius catiónics i la influència que té l'adsorció d'aquests agents per part de la suspensió paperera en l'etapa de flotació, s'ha dut a terme un estudi de l'adsorció dels tensioactius catiónics per part dels components d'una suspensió paperera.

La tesi s'inicia situant el reciclatge de paper en el context de la indústria paperera. L'estudi posa de manifest que les necessitats de matèries primeres per a la producció de productes paperers són molt superiors a la pasta paperera disponible. Aquest dèficit es cobreix, en part, amb la incorporació de càrregues en el procés de fabricació però principalment, amb la utilització de fibres procedents de paper recuperat.

El paper recuperat representa a nivell dels països membres de la CEPI un percentatge molt elevat del total de matèries primeres emprades en la producció de productes paperers. A Espanya, aquest percentatge és encara superior. Les dades posen de manifest una tendència creixent del reciclatge de paper fruit de l'interès econòmic i també de pressions de tipus legislatiu.

El capítol 1 també inclou una descripció resumida d'un procés industrial de reciclatge de paper recuperat posant de manifest la importància de les etapes de desintegració i de flotació. El capítol acaba amb la justificació i objectius de la tesi.

El segon capítol, de fonaments teòrics, aborda l'estat de l'art de la desintegració, flotació i agents col·lectors emprats en el procés de destintatge. Pel que fa a l'etapa de desintegració, s'han incorporat a la revisió bibliogràfica aspectes relacionats amb el despreniment i fragmentació de la tinta però s'han obviat els aspectes energètics de l'etapa de desintegració, donat que ja han estat objecte d'estudi en una tesi recent. Pel que fa als fonaments teòrics referits a la flotació, també es realitza una revisió bibliogràfica dels estudis més recents i es duu a terme una revisió dels mecanismes de flotació proposats a la literatura. Finalment, es realitza un estudi dels aspectes teòrics referits als tensioactius o agents col·lectors.

En el capítol 4 es realitza un estudi sistemàtic de la influència de la granulometria, de la concentració de la tinta i del tipus de suport en les mesures de la concentració efectiva de tinta residual (ERIC). S'ha desenvolupat una metodologia que simula un procés d'impressió però sense la presència de fibres cel·lulòsiques. Aquesta metodologia, consisteix en l'assecat de la tinta per tal d'evaporar els vehicles (dissolvents orgànics) que la formen, seguit d'un procés de trituració i classificació de la tinta obtinguda en funció de la seva granulometria. D'aquesta manera, ha estat possible obtenir fraccions de tinta de granulometria diferent però sense fibres, amb característiques semblants a la tinta sotmesa a un procés d'impressió convencional. L'estudi posa de manifest que la variació del ERIC és més sensible a variacions de la granulometria de la tinta quan les dimensions d'aquesta es troben dins el rang microscòpic ($\varnothing_{eq} < 20 \mu\text{m}$). També mostra que les variacions de ERIC no són proporcionals a la concentració de tinta present a la formeta de paper. Finalment, s'observa que el tipus de suport resulta ser poc significatiu en la variació de les mesures de ERIC.

En el capítol 5 es duu a terme l'estudi de la influència de les variables mecàniques (consistència de la suspensió i velocitat del rotor) i les variables físico-químiques (pH de la suspensió i presència i/o absència de tensioactiu) de l'etapa de desintegració en el despreniment i fragmentació de la tinta. L'objectiu d'aquest capítol és avaluar la viabilitat de realitzar l'etapa de desintegració en medi neutre. Aquesta avaluació es realitza comparant una desintegració en medi neutre (Fase A) amb una desintegració alcalina (Fase B) i amb una desintegració tradicional (Fase C, medi alcalí i presència de tensioactius). En aquest capítol també s'avalua la influència de la presència de tensioactius catiónics en l'etapa de desintegració, ja que aquests tipus de col·lectors potencien la fragmentació de la tinta segons la bibliografia.

Els resultats obtinguts confirmen la millora en el despreniment de la tinta provocada pel medi bàsic, posada de manifest per diversos autors. Ara bé, es mostra que un augment de la fricció en el púlp (mitjançant un augment de la consistència) condueix a millores importants en el despreniment de la tinta quan la desintegració es duu a terme en medi neutre.

Pel que fa a la introducció de tensioactius catiónics a la cel·la de desintegració, l'estudi mostra que no provoquen variacions significatives en els nivells de fragmentació de la tinta, en comparació als obtinguts en absència de tensioactiu. La velocitat del rotor té poca influència en els processos de despreniment de la tinta.

En el capítol 6 es duu a terme un estudi dels aspectes cinètics de la desintegració. Aquesta etapa, poc estudiada a la literatura, configura les característiques de la suspensió paperera. Així, l'estudi de la cinètica de desintegració realitzat en aquest capítol permetrà conèixer en funció del temps, quin és el grau d'individualització de les fibres i càrregues que componen el paper recuperat (mesurat mitjançant l'índex de Somerville) per d'aquesta manera, poder fixar el grau de desfibratge requerit pels posteriors tractaments i finalment, per a la fabricació del paper a partir de fibres reciclades.

S'ha iniciat l'estudi posant de manifest les dificultats existents per caracteritzar la suspensió durant els primers instants del procés degut a l'elevada turbulència i als canvis que pateix la suspensió. Per a l'obtenció de les constants cinètiques de desintegració, s'ha estudiat el desfibratge en funció del temps i en funció de variables energètiques. A més, s'ha mesurat la influència del factor de cisallament sobre la constant cinètica de desintegració. Finalment, s'ha realitzat una modelització de la cinètica de desintegració i s'ha comparat amb la obtinguda experimentalment.

Els resultats obtinguts, mostren que les cinètiques obtingudes mitjançant l'anàlisi del desfibratge en funció del temps o en funció de variables energètiques són de primer ordre i s'obté una bona correlació entre les constants cinètiques modelitzades i experimentals.

En el capítol 7, s'ha dut a terme un estudi de la influència de les condicions de desintegració (pH de la suspensió i presència o absència de tensioactiu) en l'eliminació de tinta per flotació. L'eficàcia d'aquesta etapa s'ha avaluat des de dos punts de vista.

En primer lloc en termes absoluts de blancor de la suspensió paperera i en segon lloc en termes d'eficàcia d'eliminació de tinta.

En termes absoluts de blancor, s'ha posat de manifest la importància d'un bon despreniment de la tinta durant l'etapa de desintegració ja que les situacions en que la desintegració s'ha dut en medi bàsic són les que condueixen a blancors més elevades.

Pel que fa a l'estudi de l'etapa de flotació en termes relatius, s'ha avaluat la capacitat del procés de flotació per eliminar la màxima quantitat possible de la tinta despresa durant la desintegració, aquest estudi ha estat possible mitjançant el càlcul de la eficàcia de flotació que relaciona les blancors de flotació i de hiper-rentat. S'ha posat de manifest que la flotació en medi neutre és el procés més eficient ja que aconsegueix eliminar més del 90% de la tinta despresa en l'etapa de desintegració. Així doncs, els resultats obtinguts mostren que la limitació del destintatge en medi neutre és el menor despreniment de tinta obtingut durant la desintegració. Aquest estudi mostra que quan a l'etapa de desintegració s'obtenen despreniments molt iguals i per tant, valors de blancor de hiper-rentat del mateix ordre, independentment del pH de la suspensió, els valors de blancor de les formetes de flotació són també semblants.

La comparació de les fases B i C, ha permès constatar que un major temps de contacte entre la suspensió paperera i els tensioactius millora l'eficàcia del procés de flotació.

Els resultats obtinguts en aquest capítol, han permès proposar un mecanisme de flotació quan s'empren tensioactius catiónics com a agents col·lectors. Aquest mecanisme proposa que l'adsorció del tensioactiu per part de la tinta es duu a terme mitjançant interaccions entre la càrrega superficial de la tinta i la càrrega del tensioactiu.

Els mecanismes de flotació, solen estar fonamentats en l'adsorció del tensioactiu per part de la tinta. És per aquest motiu que en el capítol 8, es realitza un estudi de l'adsorció del tensioactiu catiónic per part dels diferents components de la suspensió paperera (paper estucat no imprès, tinta i paper imprès) en medi neutre i es compara amb l'adsorció de tensioactius aniònics per part de la mateixa suspensió. La concentració de tensioactiu adsorbida s'ha determinat mitjançant la tècnica de titulació col·loidal. Aquest estudi, ha posat de manifest que la suspensió paperera té una

elevada capacitat per adsorbir tensioactius catiònics mentre que l'adsorció de tensioactius aniònics és molt menor. També es mostra que la capacitat d'adsorció de tensioactiu, ja sigui catiònic o aniònic, per part de la tinta és molt inferior a la capacitat d'adsorció presentada per la suspensió paperera en absència de tinta. Finalment, s'ha observat que l'adsorció de tensioactiu per part d'un paper recuperat (fibres i tinta) és del mateix ordre que l'adsorció de tensioactiu per part d'un paper no imprès, essent l'adsorció de tensioactiu catiònic molt superior a la del tensioactiu aniònic per les mateixes condicions. Així doncs, els resultats obtinguts qüestionen que la flotació pugui ser deguda únicament a l'adsorció de tensioactiu per part de la tinta i és possible que la pròpia hidrofobicitat de la tinta tingui un pes prou gran com per afavorir la formació dels agregats tinta-bombolles d'aire.

9.2 CONCLUSIONS GENERALS

- La relació ERIC vs. concentració de tinta no és proporcional. Així, el fet de disminuir a la meitat la concentració de tinta, en la majoria dels casos, no es correspon amb una disminució a la meitat dels valors de ERIC.
- Per una mateixa concentració de tinta, la variació dels valors de ERIC depèn de la granulometria de la tinta. Així, per tinta de mida macroscòpica ($\phi_{eq} > 20\mu m$) una variació de la granulometria de la tinta no provoca diferències significatives en els valors de ERIC. En canvi, per tinta de mida microscòpica ($\phi_{eq} < 20\mu m$) petites variacions en la seva mida provoquen variacions importants en els valors de ERIC.
- Per una mateixa quantitat i granulometria de tinta, les mesures de ERIC quan el suport és pasta química són sistemàticament inferiors a les mesures de ERIC quan el suport és pasta mecànica, malgrat que la diferència entre els valors de ERIC no és significativa.
- La imposició de la condició d'absència total de paquets fibrosos a la suspensió ($I_{sv} < 0,01\%$) dona com a resultat valors de ERIC sensiblement iguals malgrat les variacions de les condicions mecàniques i físico-químiques de les suspensions estudiades.

- El fet de realitzar la desintegració durant un temps elevat a baixes consistències no provoca un augment de la fragmentació de la tinta respecte a la realització de la desintegració durant temps curts a altes consistències.
- La mesura de la distribució de diàmetres equivalent i superfície impresa, mitjançant anàlisi d'imatge, de les formetes obtingudes en les diferents condicions físico-químiques de desintegració estudiades corrobora l'absència de diferents nivells de fragmentació posada de manifest a través de la interpretació de les mesures de ERIC.
- L'absència de diferències en la fragmentació de la tinta posades de manifest per la sensible igualtat en els valors de ERIC entre les diferents condicions físico-químiques estudiades, probablement és deguda a la compensació de sinèrgies per part del temps de desintegració. Ja que aquest varia sensiblement entre les diverses consistències i les velocitats del rotor estudiades.
- La fragmentació de la tinta observada en medi neutre es del mateix ordre a la fragmentació observada en medi alcalí.
- L'addició de tensioactius catiónics en l'etapa de desintegració no provoca un augment en la fragmentació de la tinta de la suspensió. Tampoc s'ha observat diferències significatives en la fragmentació de la tinta en funció de la longitud de cadena del tensioactiu.
- Un augment de la consistència de desintegració provoca un augment del despreniment de la tinta observat mitjançant la disminució dels valors de ERIC de les formetes de hiper-rentat.
- La presència de hidròxid sòdic continua jugant un paper fonamental en el despreniment de la tinta i pot ésser el factor limitant a l'hora de reconvertir el procés de destintatge de medi alcalí a medi neutre.
- No s'han observat diferències en funció de la longitud de cadena entre els dos tipus de tensioactius catiónics estudiats. Donada l'absència de fragmentació i al fet que els temps de desintegració no són massa elevats, tampoc s'observa redeposició de la tinta.

- Una desintegració en medi neutre (Fase A) a consistències mitges-altes (14%) iguala el despreniment obtingut a baixes consistències (6%) en condicions de destintatge tradicionals (Fase C).
- Tant l'evolució de l'índex de Somerville en funció del temps com l'evolució de l'índex de Somerville en funció de l'energia transferida a la suspensió per unitat de volum (S_S) responen a una cinètica experimental de primer ordre.
- En el present estudi, la introducció del supòsit teòric $I_{SV}=100\%$ per un temps de desintegració inicial ($t=0$) no modifica sensiblement els valors de les constants cinètiques de les diferents desintegracions realitzades.
- Existeix una bona correlació entre la transferència d'energia a la suspensió i les constants cinètiques de desintegració experimentals (K_D).
- L'evolució de la constant cinètica de desintegració (K_D) en funció del factor de cisallament (λ) per les dues velocitats del rotor estudiades, és de tipus logarítmica. Aquesta correlació explicaria la reducció dràstica del temps de desintegració a l'augmentar la consistència de la suspensió.
- A partir de les equacions de Rayleigh és possible modelitzar la desintegració de paperot. Així la constant cinètica de desintegració modelitzada és funció de la potència dissipada a la suspensió per unitat de volum (P_S) i de la viscositat de l'aigua a la temperatura de desintegració (μ_{H_2O}).
- Existeix una correlació relativament bona entre la constant cinètica de desintegració experimental i la constant cinètica de desintegració modelitzada.
- L'eliminació de tinta per flotació en medi bàsic condueix a valors de blancor finals més elevats que en medi neutre.
- En canvi, l'eficàcia d'eliminació de tinta per flotació en medi neutre és més elevada que en medi bàsic quan es relaciona la tinta eliminada amb la tinta despresada durant l'etapa de desintegració mitjançant l'índex EF_B .

- En la majoria de les condicions de flotació estudiades, un augment del temps de contacte del tensioactiu amb la suspensió paperera condueix a una major eficàcia del procés de flotació, tant si aquesta eficàcia és mesurada en termes de blancor com de EF_B .
- Un augment de la consistència de flotació i per tant, un augment de la concentració de tensioactiu i de tinta en el medi, millora l'eficàcia de la flotació.
- Un augment de la consistència de desintegració en medi neutre condueix a valors de blancor de flotació semblants als obtinguts al realitzar la flotació a partir de suspensions desintegrades a consistències baixes en medi alcalí.
- En medi neutre, la longitud de la cadena hidròfoba del tensioactiu no afecta a l'eficàcia global del procés. En canvi, en medi alcalí, un augment de la longitud de la cadena hidròfoba millora l'eficàcia d'eliminació de tinta quan el tensioactiu és addicionat en l'etapa de flotació.
- Per tal que el destintatge en medi neutre obtingui valors de blancor comparables als obtinguts mitjançant processos de destintatge alcalins, cal millorar el despreniment de la tinta a l'etapa de desintegració ja que pel que fa a l'etapa de flotació, les eficàcies en medi neutre són superiors a les eficàcies de flotació en medi alcalí.
- La constant cinètica de flotació (K_F) és un bon paràmetre per estudiar els processos de flotació ja que és indicativa del procés global i presenta una bona correlació amb els valors de blancor obtinguts.
- La flotació mitjançant tensioactius catiónics és possible que estigui governada per l'adsorció del tensioactiu a la superfície de les partícules de tinta deguda, principalment, a interaccions entre el cap polar del tensioactiu i la càrrega superficial negativa de la tinta.
- La titulació col·loidal és una tècnica adient per a la determinació de la concentració de tensioactiu adsorbit per una suspensió paperera en els intervals de concentració propis d'un procés de destintatge.

- La davallada de l'adsorció de tensioactiu aniònic respecte a l'adsorció de tensioactiu catiònic per part d'una suspensió paperera (fibres i càrregues) és deguda a la manca d'afinitat del tensioactiu aniònic amb els components de la suspensió.

- L'elevada adsorció de tensioactiu catiònic per part dels components de la suspensió paperera (fibres i càrregues), pot ser la responsable de les pèrdues de fibres durant la flotació, observades per diversos autors, quan s'empren aquests tipus de tensioactius.

- L'adsorció de tensioactiu, ja sigui catiònic com aniònic, per part de la tinta és molt inferior a l'adsorció presentada per les fibres. La diferència entre l'adsorció dels dos tipus de tensioactius és molt marcada en les suspensions fibroses i és menor en les suspensions que contenen únicament tinta.

- L'adsorció de tensioactiu catiònic no es veu influenciada, aparentment, per la presència de tinta, mentre que l'adsorció de tensioactiu aniònic està sotmesa als condicionants físico-químics de la suspensió paperera.