

FORMULACION DE SURFACTANTES Y ESPECIES ALCALINAS EN EL DESTINTADO POR FLOTACIÓN.

¹ Antonio Vicente Aguilera Dugarte, ² Orlando Rojas, ³ Gladys Mogollón,
⁴ Ilvania Gutierrez, ⁵ Luis Gomez.

¹ Prof. Ingeniero Forestal M. Sc. Facultad de Ciencias Forestales y Ambientales. GICYP. Universidad de Los Andes. Mérida. Venezuela. Telf: 0274 – 401679. E-mail: antonioa@ula.ve.

² Prof. Ingeniero Químico Ph. D. Facultad de Ingeniería. Universidad de Los Andes. Mérida. Venezuela.

³ Prof. Ingeniero Químico M. Sc. Facultad de Ciencias Forestales y Ambientales. GICYP. Universidad de Los Andes. Mérida. Venezuela.

⁴ Ingeniero Forestal. Investigador GICYP. Facultad de Ciencias Forestales y Ambientales. ULA.

⁵ Prof. Ingeniero en Industrias Forestales. M. Sc. Universidad Experimental de Guayana. GICYP. Upata. Edo. Bolívar. Venezuela.

RESUMEN.

En el proceso de destintado, la separación y eliminación de la tinta del papel impreso es de vital importancia. Los aditivos químicos juegan un papel determinante en este proceso, debido a que mediante mecanismos físico-químicos permiten llevar a cabo la modificación o retiro de las tintas de la superficie del papel. La presente investigación, plantea la formulación de dos productos químicos (F_1 y F_2) mezclando diferentes agentes tensoactivos y/o surfactantes con el propósito de compararlos con tres productos de uso comercial (C_1 , C_2 y C_3). El destintado se llevo a cabo por el método de flotación, adicionalmente se estudió el efecto que producen en el proceso dos especies alcalinas, hidróxido de sodio y agua amoniacal. El estudio se realizó con la ayuda de técnicas que permitieron evaluar y caracterizar cada uno de los productos de acuerdo a sus propiedades tensoactivas, se determinó la concentración micelar crítica (CMC), tensión superficial, punto de turbidez, propiedades de resistencia del papel (tensión, rasgado, explosión), conteo de puntos negros, blancura (L^ , a^* , b^*) y rendimiento del proceso de destintado.*

Para el procesamiento de los datos obtenidos se utilizó un programa estadístico Minitab (análisis de varianza, prueba de Tukey y tendencia de medias). Las concentraciones micelares críticas y los valores de tensión superficial más bajos arrojados por los surfactantes F_1 y F_2 se relacionan con las mejores características detergentes y humectantes. El exceso superficial calculado para la mezcla F_2 es indicativo de la mayor distribución de las especies con actividad superficial en la interfase aire / liquido. Esta misma mezcla constituida de surfactantes y otros grupos con actividad superficial del tipo metoxil y carboxilos presentó las mejores propiedades humectantes y detergentes en el proceso de destintado del papel, así mismo presentó los mejores valores promedio de blancura, L^ , a^* , rendimiento y conteo de puntos negros.*

El uso de agua amoniacal como sustituto de sosa cáustica, no produjo efectos notables en cuanto a blancura, propiedades ópticas y físico-mecánicas del papel destintado.

Palabras claves: *Concentración micelar crítica (CMC), surfactantes, tensión superficial, destintado, flotación, puntos negros, blancura.*

Abstract.

In the process of dinking, the separation and elimination of the ink in the impress paper is extremely important. The chemical additive play a determination roll in this process, due the physical-chemical mechanism allow. The modification for the inks in the surface of the paper.

The purpose of this research is to present two chemicals products (F_1 and F_2) mixing different agents and surfactants with the purpose of comparing them with three products of commercial use (C_1 , C_2 and C_3). The dinking was done using the method of flotation, it was also studied the effect that produces two alkaline species (sodium hydroxide and ammoniacal water).

The studied was realized with the help of technical that allowed to evaluated and characterize each one of the products, for their tens active properties, the micelar concentration, cloud point, the resistance properties of the paper (tensile, tear and burst), black points account, brightness (L^ , a^* and b^*) and yield of the dinking process.*

To process all the data obtained was used a MINITAB statistical program.

The critical micelar concentration, and the lowest superficial tension values obtained of the surfactants F_1 y F_2 are related with the best detergents and moistening characteristics.

The superficial excess calculated for the mixture F_2 is indicative of the mayor distribution of the species with superficial activity in the air/liquid interface. This same mixture made out of surfactants and other groups with superficial activity of the metoxil and carboxyls type presented the best moistening and detergents properties in the process of dinking of the paper, in that same way presented the best average value of brightness, L^ , a^* , and yield.*

The use of the ammoniacal water as a substitute of sodium hydroxide does not produce notable effects in the brightness, optical and physic-mechanical properties of the dinking paper.

Keywords: *Micelar critical concentration (CMC), surfactants, superficial tension, dinking, flotation, black points, brightness.*

INTRODUCCIÓN:

Desde algunos años se está tratando de reciclar una gran variedad de productos usados, en particular papel, esto esta motivado por dos razones, una de carácter económico, ya que el material reciclado es una materia prima más barata que la original y otra de carácter ecológico, que tiene que ver con la acumulación o eliminación de “basura” (manejo de desechos sólidos). De particular importancia es el proceso de destintado del papel recuperado, el cual involucran varios fenómenos interfaciales, los cuales incluyen la “limpieza” de la fibra, es decir la remoción de la tinta adherida a la fibra, lo que tiene que ver con el fenómeno de detergencia, y en segundo termino, la dispersión de las partículas de tinta y su separación (por flotación o lavado).

Diversas industrias productoras de papel han invertido grandes esfuerzos en la búsqueda de alternativas económicamente viables para la recuperación de fibras secundarias. El objeto de esta recuperación radica en la disminución sustancial de los daños ecológicos, implicados en la manufactura del papel, y en el ahorro del capital invertido por muchas empresas para la importación y / o tratamiento de las fibras vírgenes.

El control de los desechos tóxicos involucrados en el destintado (mezcla de tintas, fibras cortas, químicos de recubrimiento y sellantes de papel), implica llevar a cabo tratamientos primarios y secundarios antes de su deposición. En razón de ello, el papel reciclado resulta costoso, aunque la materia prima pueda ser fácilmente adquirida.

Por otra parte, únicamente se logra remover entre el 70 y 80% de las partículas de tinta de las fibras. En este sentido, la selección y desarrollo de las técnicas destintado, constituyen uno de los aportes más importantes para la producción de papel.

En este trabajo de investigación, se evaluó una de las técnicas de separación más novedosa y eficaz, conocida como “FLOTACIÓN”.

Bajo estas pautas, en este trabajo se especificaron los efectos que tienen diversas variables sobre el rendimiento del proceso de flotación en la remoción de tintas de las fibras papeleras. Se evaluó el comportamiento de dos surfactantes de nueva formulación, para lo cual se compararon con tres productos de uso comercial, y se determino mediante

diferentes análisis, el efecto que produce en el proceso dos especies alcalinas, hidróxido de sodio y agua amoniacal.

VARIABLES:

VARIABLES INDEPENDIENTES:

- Formulación fibrosa (papel reciclado).
- Surfactantes
- Dosificación de los surfactantes.
- Alcalis utilizados

VARIABLES DEPENDIENTES:

- Blancura.
- Cantidad de puntos negros.
- Índices mecánicos de las hojas.

Los surfactantes a evaluar tienen la siguiente composición química:

- Producto comercial # 1: mezcla de ácidos grasos tipo oleico, surfactantes no iónicos (alcoholes etoxilados) y un solvente orgánico (C_1).
- Producto comercial # 2: mezcla de surfactantes no iónicos alcoholes etoxilados (C_2).
- Producto comercial # 3: mezcla de ácidos grasos tipo oléico y de surfactantes no iónicos (C_3).
- Nueva formulación # 1: mezcla de ácidos grasos tipo oléico, surfactantes no iónicos (alcoholes etoxilados) y dispersantes orgánicos (F_1).
- Nueva formulación # 2: ácidos grasos, surfactantes no iónicos (alcoholes etoxilados), agentes de actividad superficial con grupos metoxilos y carboxilos (F_2).

II.- OBJETIVOS.

2.1.- Generales:

- 2.1.1.-Evaluar la actividad superficial de dos nuevas formulaciones de surfactantes (F_1 , F_2) y compararlas con tres surfactantes comerciales (C_1 , C_2 y C_3).
- 2.1.2.-Determinar la dosificación, desde el punto de vista de la actividad superficial, de los surfactantes ensayados.
- 2.1.3.-Estudiar el efecto de la naturaleza del álcali empleado (sosa cáustica y agua amoniacal) en el proceso de destintado.

2.2.- Específicos:

- 2.2.1.-Evaluar la tensión superficial, eficiencia, efectividad, concentración micelar crítica (CMC) y punto de turbidez a los surfactantes en estudio.
- 2.2.2.-Determinar el rendimiento del proceso de destintado para cada uno de los surfactantes en condiciones diferentes de dureza.
- 2.2.3.-Determinar la blancura y número de puntos negros en el papel destintado para comparar y clasificar de acuerdo a su desempeño a los surfactantes en estudio.
- 2.2.4.-Evaluar las propiedades ópticas y mecánicas de papel destintado por flotación usando diferentes medios alcalinos (sosa cáustica y agua amoniacal).

III.- HIPÓTESIS.

3.1.- Las características de actividad superficial de los agentes activos usados en el destintado permiten formular nuevas mezclas con propiedades superiores a los productos empleados industrialmente.

3.2.- El agua amoniacal como sustituto de la sosa cáustica en su acción saponificante, produce pulpas destintadas con mejores propiedades ópticas y físico mecánicas.

IV. – REVISIÓN BIBLIOGRAFICA

4.1.- Tintas de impresión.

Las tintas consisten en un vehículo o una mezcla de fluidos en la cual los sólidos, pigmentos coloreados, y otros ingredientes (mayormente secantes y compuestos especiales), se mezclan íntimamente. La mezcla es un paso importante en la fabricación de las tintas, ya que los ingredientes sólidos deben mojarse completamente o dispersarse en el vehículo (“barniz”) (Aventin, 1991).

La función del vehículo es actuar como transportador para el pigmento y como adherente para fijar el pigmento a la superficie impresa. La naturaleza del vehículo determina en una gran proporción las características de adhesividad y densidad o fluidez de la tinta (Aventin, 1991).

El tipo de tinta determinar proceso más efectivo de destintado (ver figura 4.1.1)

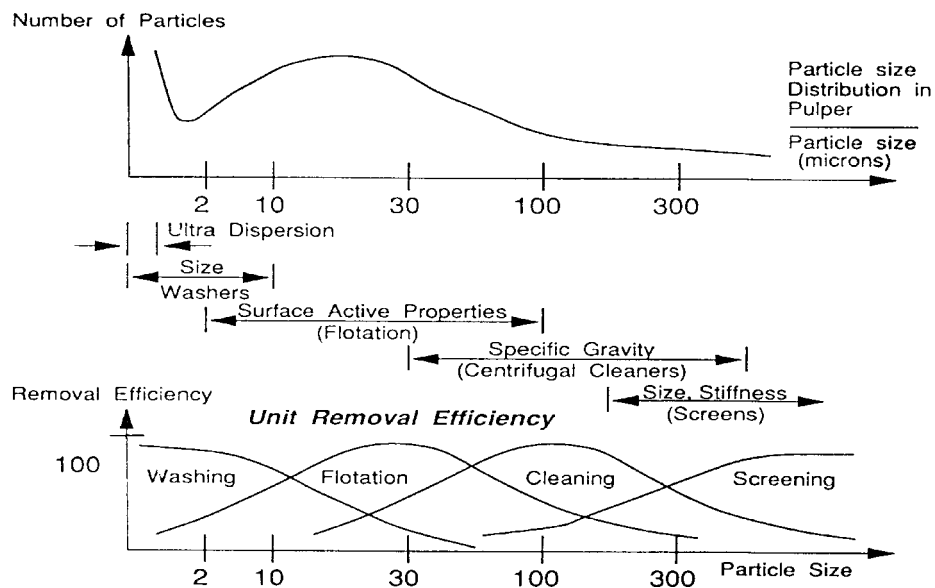


Figura 4.1.1. Tamaño de partículas y proceso a emplear para destintado (Ferguson, 1992).

4.2.- Fenómenos interfaciales.

Por definición un fenómeno interfacial es aquel que se produce en una interfase y cuya existencia está ligada a la presencia de una superficie. Una interfase es la frontera o límite entre dos fases inmiscibles. La propiedad más relevante de la interfase es su área, la cual es en general grande en la mayoría de las aplicaciones de interés (Salager (1), 1987).

En la mayoría de las aplicaciones de interés se encuentra en la interfase un tercer tipo de sustancia llamada surfactante, del inglés “*surfactant*” (=surface active agent). Estas sustancias permiten controlar las propiedades del sistema y según el caso y el uso, se clasifican como jabón, detergente, tensoactivo, emulsionante, dispersante, espumante, humectante, hidrofobante, inhibidor de corrosión, etc (Salager (2), 1987).

4.3.- Surfactantes.

Los surfactantes son sustancias cuyas moléculas poseen a la vez un grupo polar y un grupo apolar. El grupo polar es en general un grupo funcional que contiene heteroátomos como O, S, N o P. Si en el surfactante el grupo polar es el surfactante iónico con carga negativa (anión) y un catión metálico, se llaman surfactantes aniónicos. A esta categoría pertenecen los jabones o carboxilatos, los alquil-bencenos sulfanatos (detergentes en polvo), el dodecil (éster) y sulfato (agentes colectores de flotación de minerales). Los surfactantes aniónicos son los surfactantes más importantes desde el punto de vista de la producción ya que representan más del 50% del consumo total (Salager (3), 1987).

4.3.1. - PROPIEDADES DE LAS SOLUCIONES SURFACTANTES.

- **Carácter anfífilo:** los surfactantes son sustancias que poseen a la vez un grupo polar y un grupo apolar. Es por lo tanto una sustancia química cuya molécula posee una afinidad por las sustancias polares y por las sustancias apolares. Se habla también de una afinidad hidrofílica y lipofílica (o hidrófoba) (Salager (4), 1987).

La gran mayoría de los anfífilos son surfactantes porque se ubican preferiblemente en una superficie o interfase. La figura 4.3.1.1 muestra que la ubicación a la superficie o a la

interfase es la única forma que tiene un surfactante para satisfacer su doble afinidad, grupo hidrofílico-agua y grupo apolar-aceite. Nótese que las interacciones entre el grupo polar ionizado o el agua son típicamente diez veces más intensas que las interacciones apolares (London) entre grupos metilenos. En consecuencia, un balance de interacciones polar-apolar implica que un surfactante posee un grupo apolar netamente más grande que su grupo polar ionizado (carboxilato, sulfonato, sulfato, etc) por eso un surfactante se esquematiza a menudo con una pequeña “cabeza” polar y una larga “cola” apolar (Rojas, 1995).

- Adsorción: cuando una molécula de surfactante se ubica en forma orientada en una interfase se dice que se adsorbe. La adsorción es un fenómeno espontáneo impulsado por la disminución de energía libre del surfactante al ubicarse en la interfase y satisfacer su doble afinidad (Salager, (4), 1987).

- Asociación (CMC): una propiedad fundamental de los surfactantes en solución acuosa es su capacidad de auto-asociación. La formación de una monocapa más o menos densa de surfactante en una interfase es la primera manifestación de la tendencia a asociarse. Cuando la concentración de surfactante aumenta en la fase acuosa, se produce rápidamente la saturación del área interfacial, y como consecuencia el número de moléculas disueltas tiende a aumentar. A partir de cierta concentración, llamada concentración micelar crítica (CMC), el surfactante produce estructuras poliméricas de asociación llamadas micelas. Las micelas a menudo son esféricas y contienen varias decenas de moléculas orientadas de tal forma que la parte apolar se sustrae del ambiente acuoso (ver figura 4.3.1.2) (Rosen, 1978).

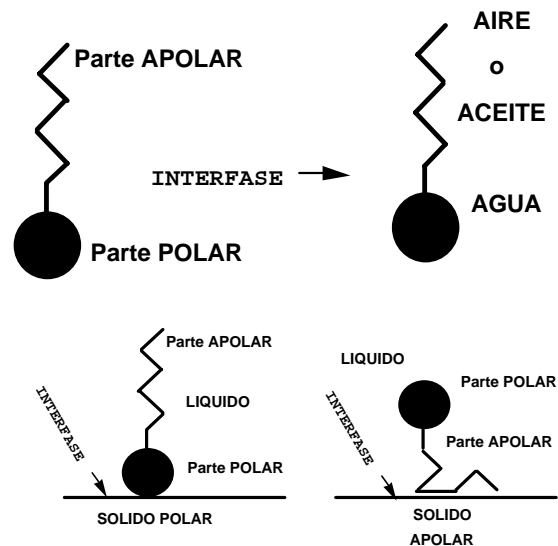


Figura 4.3.1.1. Ubicación de la molécula de surfactante en la interfase (Rojas, 1995).

La concentración micelar crítica o CMC es la concentración a partir de la cual las fuerzas que favorecen la formación de micelas (efecto hidrófobo), dominan a las fuerzas que se oponen a esta (repulsión entre partes polares) (Salager (4), 1987).

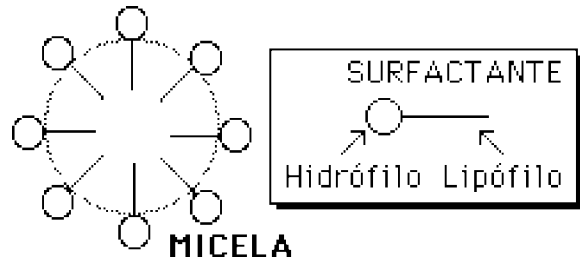


Figura 4.3.1.2. Formas de asociación de un surfactante (Rojas, 1995)

Las soluciones micelares poseen una propiedad muy importante, llamada capacidad de solubilización. Pueden solubilizar sustancias apolares (aceites) o anfífilas en cantidades considerables dentro o en la superficie de las micelas. En casos extremos se pueden producir soluciones micelares que contienen más aceite que agua. Tales sistemas de alta solubilización se llaman microemulsiones o cristales líquidos según el estado de fluidez (Salager, (3), 1987).

El aspecto más importante involucrado en el proceso de destintado, en cuanto a la determinación de la concentración micelar crítica de un surfactante, radica en el hecho de que por encima de está, toda molécula adicional de surfactante se incorpora dentro de las micelas, lo cual implica que la concentración del mismo, en estado molecular o no asociado permanece prácticamente constante, al igual que los efectos que le confieren a las soluciones acuosas. Por tal razón las nuevas formulaciones de surfactantes, dirigidas hacia la separación de tinta del papel, sugieren una CMC lo más baja posible, garantizando así que a bajas concentraciones éstos son capaces de generar los efectos deseados en el proceso de destintado, con lo cual se busca que los costos de inversión de estos productos (indispensables en el proceso de destintado) no se tornen excesivamente elevados respecto a las ganancias involucradas en el reciclado de la pulpa secundaria para la obtención de papeles de buena calidad (Rojas, 1995).

4.3.2. - PUNTO DE TURBIDEZ.

En los surfactantes noiónicos existe una característica muy especial que es el punto de turbidez. Esta es la temperatura en la cual el surfactante toma un color azulado o se torna turbio a causa de la pérdida de hidrofiliidad de las moléculas de los mismos (por desolvatación de los grupos óxido de etileno). A partir del punto de turbidez, el surfactante

se hace cada vez menos soluble en agua. Un surfactante noiónico posee buenas propiedades detergentes y espumantes unos 10 °C por debajo de su punto de turbidez (Rojas, 1995).

4.3.3. - DETERGENCIA.

Se conoce bajo el nombre de detergencia, el conjunto de fenómenos involucrados en la remoción de un “sucio” de un sustrato sólido. Se define como “sucio” una partícula sólida o una gota líquida de la sustancia indeseable. En el caso que nos interesa el sucio será una partícula o una gota de tinta (sucio apolar), y el sustrato una fibra celulósica cuya polaridad depende del material adsorbido en su superficie (Salager (5), 1987).

Existen varios fenómenos capaces de promover la remoción de un sucio, particularmente el cambio de mojabilidad y la desestabilización de la floculación. La mojabilidad es una propiedad que define la afinidad entre un líquido y un sólido, y el ángulo de contacto es la traducción cuantitativa de este concepto (Salager (6), 1987).

La presencia de un agente surfactante en una interfase produce en general un cambio de tensión, como consecuencia la igualdad vectorial que define el ángulo de contacto, varía con la presencia de un surfactante (Antón, 1989).

La figura 4.3.3.1 ilustra este cambio. A la izquierda, una gota de sucio apolar está mojando la fibra. Si se añade surfactante en la fase acuosa la tensión agua-sucio disminuye, el sólido se torna más polar, y como resultado el agua moja al sólido (derecha). Es ahora que se torna

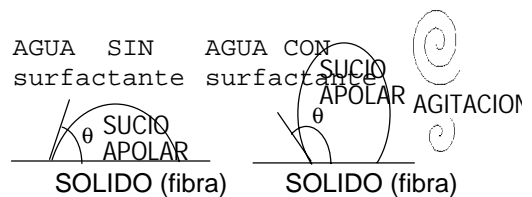


Figura 4.3.3.1. Cambio de mojabilidad y “rolling” (Rojas, 1995).

fundamental la agitación mecánica asociada con cualquier proceso de detergencia. Los remolinos son capaces ahora de “arrollar” el sucio y eventualmente despegarlo del sólido (Salager (6), 1987).

La segunda forma de remover un sucio de un sustrato es desestabilizando las fuerzas de adhesión sucio-sustrato (floculación). La figura 4.3.3.2 ilustra la desestabilización para el caso de un sucio y de un sustrato, ambos apolares, lo que se aplica a una partícula de tinta y una fibra hidrofobada, o a dos partículas de tinta. Primero el surfactante penetra por difusión en el intersticio entre el sucio y el sustrato. El intersticio corresponde al mínimo

potencial (punto a). Al inmiscuirse el surfactante y adsorberse sobre ambas caras, y eventualmente repelerse (si es un surfactante iónico), la distancia entre las dos caras llega a la situación b, en la cual el potencial atractivo V_e es muchísimo menor que V_a . Esto significa que en la posición b, se requiere muy poca energía (V_e) para llegar a la zona de fuerza repulsiva. En consecuencia basta un poco de agitación mecánica para vencer el potencial V_e y despegar la partícula de sucio (Rojas, 1995).

Una vez despegada la partícula, es importante que no vaya a depositarse en otro sitio, y que no vaya a coagularse con otras partículas. Es por ello que una de las características fundamentales de la detergencia es la acción dispersante llamada antiredeposición. La figura 4.3.3.2 permite interpretar esta acción: una vez que se ha despegado el sucio, se debe vencer la barrera E para llegar a la adhesión. Si la barrera E es suficientemente grande (mayor de 30 kT) no se van a depositar las partículas ni van a coagularse entre sí (Salager(5),1987).

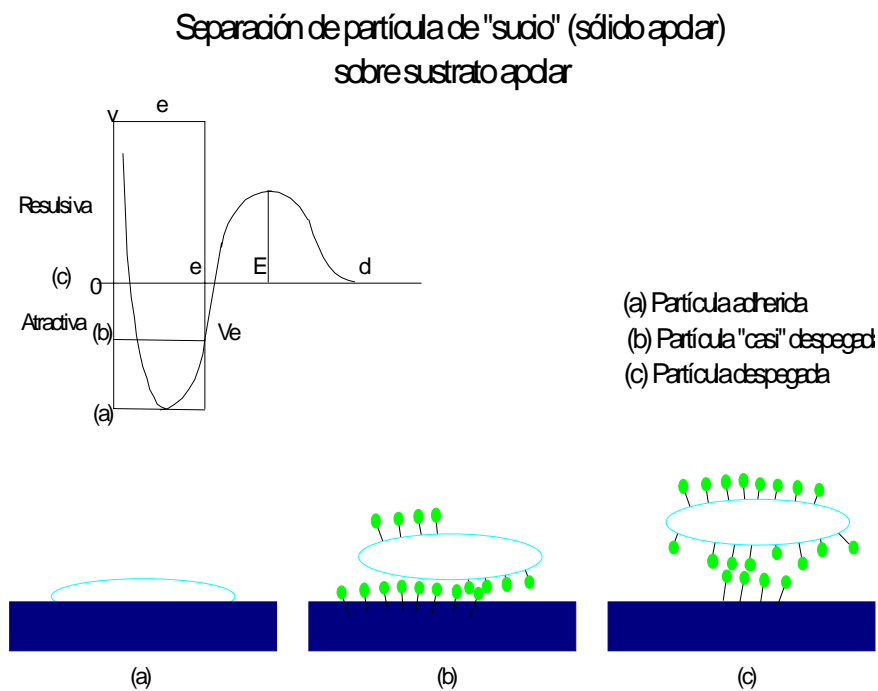


Figura 4.3.3.2. Desestabilización de la adhesión (Rojas, 1995).

4.3.4. - FLOTACIÓN.

La flotación es un proceso de separación ampliamente utilizado en el enriquecimiento de minerales, y desde hace algunos años en el tratamiento de aguas residuales (Yarar, 1985).

La flotación es una técnica que involucra fenómenos variados entre los cuales se destaca el control de la hidrofobación / hidrofilización de una superficie de partículas dispersas en fase acuosa mediante la adsorción de un surfactante (Salager y Forgiarini, 1993).

4.3.5. - PRINCIPIO DE LA FLOTACIÓN.

La clave del proceso es la obtención de una mojabilidad diferente para las partículas de tinta y para las fibras. En el caso del destintado es un proceso sencillo por la naturaleza diferente de la tinta (una sustancia apolar) y de la fibra celulósica (un polímero con muchos sitios polares) (Salager (7), 1991).

A fin de obtener una mojabilidad diferente para las partículas de tinta y para las fibras en la flotación, se realizan ajustes del tipo físico-químico-mecánico, esto consiste básicamente en la adición de varios aditivos con funciones específicas, entre los cuales se destacan los surfactantes como los más importantes. Luego, conformada una dispersión de fibras y tinta en una fase acuosa, se hace pasar por esta un flujo de gas (generalmente aire), de modo tal que las partículas de tinta (hidrofobadas) se adhieran a las burbujas de aire, las cuales las arrastran en su movimiento ascendente, mientras que las fibras (hidrofilizadas) permanecen en la dispersión (ver figura 4.3.5.1). Las burbujas cargadas de partículas de tinta terminan por formar una espuma que se colecta por un vertedero. Finalmente, una vez colapsada la espuma y recuperadas las fibras, se comprueba el rendimiento del proceso. Este rendimiento se expresa como la relación del peso de la fibra destintada respecto a la fibra impresa al sistema, lo cual representa una de las variables más importantes del proceso (Rojas, 1995).

4.3.6. - DIAGNOSTICO “INTERFACIAL” DEL PROCESO DE DESTINTADO:

El destintado de papel de desperdicio es un proceso complejo que involucra varios fenómenos interfaciales (Turrado, 1987). La figura 4.3.5.1 indica en forma esquematizada las diferentes operaciones llevadas a cabo en un destintado seguido de flotación de la tinta (Rojas, 1995).

La primera operación referida como desintegración consiste en una agitación mecánica del papel reciclado suspendido en una solución de soda cáustica y detergente. La combinación de acción detergente y de agitación es clásica de la detergencia doméstica e industrial. En el

presente caso se pueden discriminar los fenómenos siguientes en lo que se refiere a detergencia:

-Dispersión mecánica de conglomerados de fibras y partículas de tinta (macro dispersión).

-Hinchamiento de las fibras de celulosa bajo la acción alcalina.

-Humectación de la interfase fibra-tinta por penetración del surfactante.

- Emulsión de las resinas y aceites saponificables que puedan contener las partículas de tinta y como resultado su desintegración en partículas finas. Esto facilita la desintegración de los conglomerados de la macro dispersión.

-Finalmente se produce el despegue del contacto fibra-tinta por combinación del efecto del surfactante que debilita la adhesión y de la energía mecánica que provee el arrastre (Salager (7), 1991).

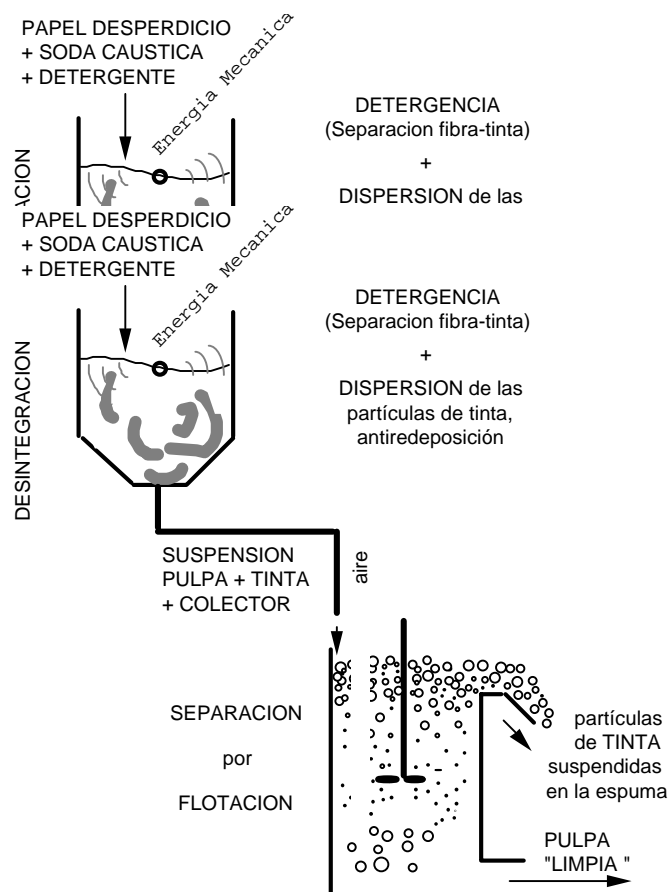


Figura 4.3. 5.1. Mecanismos involucrados en el Destintado (Rojas, 1995)

Además de estos fenómenos atribuibles a la acción del detergente, se deben considerar los relacionados con la acción dispersante:

- Las moléculas de surfactante y de otros agentes protectores recubren las partículas de tinta para evitar su predeposición en otra fibra y para impedir su aglomeración.

- Las micelas de la solución acuosa solubilizan materiales líquidos o sólidos en forma finamente dividida.

La acción dispersante es fundamental porque por un lado impide que se revierta la separación fibra-tinta y por otro evita la reagregación de la tinta despegada por la detergencia (Salager (7), 1991).

En la segunda parte de la figura 4.3.5.1 se esquematizó el proceso de separación de las partículas por flotación. La flotación consiste en inyectar burbujas de aire y dejar que estas recolecten partículas de tinta, pero no las fibras. Eso implica cuatro fenómenos recurrentes:

- Hidrofobación de las partículas de tinta, y como consecuencia reducción de su recubrimiento hidrofílicante y dispersante.
- Hidrofilización de las fibras de celulosa que deben quedar completamente mojadas por el agua.
- Generación de espuma fina con los medios apropiados y un agente espumante adecuado.
- Estabilización (relativa) de la espuma para que se produzca un drenaje notable del líquido sin que se rompa la espuma. El propósito es llegar a una espuma rígida (en inglés “*froth*”) (Rojas, 1995).
- Dispersión mecánica de conglomerados de fibras y partículas de tinta (macro dispersión).
- Hinchamiento de las fibras de celulosa bajo la acción alcalina.
- Humectación de la interfase fibra-tinta por penetración del surfactante.
- Emulsión de las resinas y aceites saponificables que puedan contener las partículas de tinta y como resultado su desintegración en partículas finas. Esto facilita la desintegración de los conglomerados de la macro dispersión.
- Finalmente se produce el despegue del contacto fibra-tinta por combinación del efecto del surfactante que debilita la adhesión y de la energía mecánica que provee el arrastre (Salager (7), 1991).

Además de estos fenómenos atribuibles a la acción del detergente, se deben considerar los relacionados con la acción dispersante:

- Las moléculas de surfactante y de otros agentes protectores recubren las partículas de tinta para evitar su predeposición en otra fibra y para impedir su aglomeración.
- Las micelas de la solución acuosa solubilizan materiales líquidos o sólidos en forma finamente dividida.

La acción dispersante es fundamental porque por un lado impide que se revierta la separación fibra-tinta y por otro evita la reagregación de la tinta despegada por la detergencia (Salager (7), 1991).

4.3.8. - CELDA DE FLOTACIÓN:

Una celda de flotación es un recipiente de tipo tanque agitado, en el cual se introduce una suspensión acuosa de las dos sustancias a separar, en general dos sólidos, en el caso de interés: las fibras de celulosa y las partículas de tinta despegadas de la fibra (Salager (7), 1991).

La figura 4.3.8.1 indica la introducción de burbujas de aire en la parte inferior de la celda, en general debajo del sistema de agitación cuyo propósito es no solo de agitar la suspensión, sino también dividir las burbuja de aire hasta dimensiones mínimas (Salager (7), 1991).

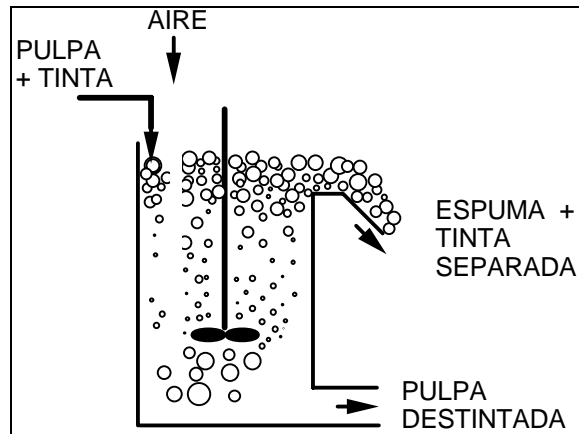


Figura 4.3.8.1. Principio de una celda de Flotación (Salager(7), 1991)

El ajuste físico-químico-mecánico es tal, que las burbujas de aire se adhieren a las partículas de tinta y no a las fibras. Como consecuencia las partículas de tinta son arrastradas hacia arriba con las burbujas de aire. El sistema contiene un agente espumante que estabiliza la espuma formada y permite formar una espuma rígida casi seca. Esta espuma se descarga por un vertedero o mediante cualquier sistema de arrastre que pueda implementarse. Mientras tanto se recoge por la parte inferior, la suspensión de fibras en el agua, que producirá la pulpa destintada (Salager (7), 1991).

4.3.9.- APLICACIÓN DE FORMULACIONES DE DESTINTADO

En la etapa de desfibrado se adicionan por separado los dispersantes de tintas y los colectores, los dispersantes comúnmente trabajan solubilizando los vehículos de las tintas cuando son de tipo solvente, o actúan dispersando las tintas por repulsión de carga (tipo poliacrilatos o polifosfatos), actúan por separado y no tienen acción detergente. Los colectores son generalmente ácidos grasos, surfactantes no iónicos o mezclas de ellos. El

sistema de destintado involucra mezcla de diferentes surfactantes considerando los valores de CMC, Punto de Turbidez y balance HLB de manera de garantizar una excelente remoción de tinta en ambas etapas. En la fase de dispersión combina los efectos de humectación, solubilización, repulsión de carga y detergencia en un mismo producto. El fin de mezclar dos o más surfactantes se fundamenta en la obtención de dos o más propiedades a la vez, por ejemplo, detergentes espumantes, detergentes-dispersantes o combinaciones de éstas. Se podría entonces asegurar que se tienen mezclas buenas cuando se logran sistemas que se comportan como soluciones ideales, en las cuales los componentes son totalmente independientes y los efectos que generan se tornan aditivos, que es el caso de mezclas de surfactantes de moléculas semejantes (Woodward, 1993) .

4.4. - HIDROXIDO DE SODIO.

El hidróxido de sodio (sosa cáustica), es usado en el proceso de destintado para ajustar el pH a la región alcalina y saponificar o hidrolizar las resinas de las tintas. En medio alcalino se produce el hinchamiento de la fibra. El pH usado en el pulpeo es de 9.5 – 11.0, las fibras adquieren mayor flexibilidad. La adición de sosa cáustica causa un amarillamiento (en pulpas para papel que se derivan de madera), el cual es más pronunciado en el caso de papeles con alto contenido de fibra mecánica (Ferguson, 1992).

4.5. - AGUA AMONICAL.

El agua amoniacal (NH_3), es una especie alcalina que puede sustituir a la sosa cáustica con la probabilidad de reducir el amarillamiento provocado por el álcali sin afectar las propiedades ópticas y físico – mecánicas del papel. El amoniaco es un gas incoloro, de olor penetrante y muy soluble en agua, está compuesto por nitrógeno e hidrógeno y su fórmula química es NH_3 . Se utiliza en la manufactura de una serie de compuestos de enorme utilidad como los fertilizantes, los plásticos, los tintes, como materia prima para la preparación de abonos sintéticos, en la industria como refrigerante. Uno de los compuestos más importantes de los que puede producirse partiendo del NH_3 es el ácido nítrico (Sosa, 1990).

V.- METODOLOGÍA:

5.1.- Materiales:

Equipo de vidrio: tubos de ensayo, matraces aforados, agitadores, cilindros graduados, jeringas graduadas y vasos de precipitado.

5.2.- Equipos:

- Celda de flotación.
- Desintegrador tmi (testing machine).
- Balanza analítica Metler P1210.
- Estufa Thelco.
- Aparato Tensil (tmi).
- Aparato Mullen (tmi).
- Aparato Elmendorf (tmi).
- Balanza de Wilhelmy / Anillo Dunoy.
- Analizador de imágenes para puntos negros.
- Technidyne, tonalidad (L, a*, b) y blancura.

5.3.- Materia prima:

Se seleccionó como materia prima dos tipos de papeles residuales, el White Ledger y el Color Ledger. Estas muestras se obtuvieron de la empresa MANPA (Manufactura de Papeles) la cual los utiliza.

- White Ledger: mezcla de papeles reciclados impresos de color blanco.
- Color Ledger: mezcla de papeles reciclados impresos de varios colores.
- Mezcla: 50% Color Ledger + 50% White Ledger.

5.4.- Caracterización de los surfactantes.

Se estudiaron cinco surfactantes, tres de uso comercial (C_1 , C_2 y C_3) y dos surfactantes de nueva formulación (F_1 y F_2)

5.4.1.- Se determinó la concentración micelar crítica (CMC) de cada surfactante mediante la medición de la tensión superficial de los mismos;

En primer lugar se prepararon ocho diluciones a partir de una solución madre del producto a evaluar, al 5% de concentración con pH entre 6 y 8, en matraces aforados de 100 ml de capacidad.

Posteriormente se trasladaron las distintas soluciones a vasos de 50 ml de capacidad, los mismos fueron debidamente rotulados, tapados y dejados en reposo (equilibración), por más de 24 horas (tiempo necesario para garantizar la total adsorción de las moléculas de surfactante a la superficie).

Se midió la tensión superficial de cada una de las soluciones, empleando el método del anillo, el cual consiste en suspender horizontalmente, en forma paralela con la superficie de la solución, y a una profundidad de 2 mm de la misma, un anillo de platino – iridio, mediante el brazo de la balanza del tensiómetro. El ascenso del brazo, y por ende del anillo, implica una fuerza para romper la película homogénea del surfactante, dispuesta en la superficie de la solución y para separar el anillo de la misma. Conociendo dicha fuerza normalizada por unidad de perímetro, se calcula la tensión superficial.

5.4.2.- Se determinó el punto de turbidez ó “cloud point” a cada surfactante a pH 7.

Se prepararon soluciones al 1% de concentración de cada surfactante en matraces aforados de 100 ml y pH entre 6 y 8. Luego se transfirieron a tubos de ensayo y se colocaron en un baño termostático, el cual estaba programado para aumentar el calentamiento a una velocidad específica desde 22° C hasta observar que la solución de surfactante tomara un color azulado o apareciera un enturbamiento, lo que indica que el surfactante no iónico perdió hidrofiliidad (por desolvatación de los grupos oxido de etileno) a tal punto que no es soluble en agua. Un surfactante no iónico posee buenas propiedades detergentes y espumantes unos 10 °C por debajo de su punto de turbidez. Este punto se puede determinar con una precisión de +/- 1 °C.

5.4.3.- Se definieron las condiciones óptimas de destintado referente a la dosificación del surfactante.

Se adicionó como dosis, dos veces la concentración micelar crítica obtenida para cada surfactante midiéndole la tensión superficial a los mismos.

5.4.4.- Se estudió el efecto de la dureza del agua (0, 100 y 200 ppm de cloruro de calcio), sobre la efectividad del proceso de destintado.

5.5.- Destintado de fibras secundarias mediante la técnica de flotación.

Son muchas las variables que intervienen en el proceso de destintado, sin embargo para evaluar los efectos de las variables independientes se fijaron la siguientes variables.

5.5.1.- Velocidad de rotación del impeler de la celda de flotación (se fijó mediante un potenciómetro).

5.5.2.- Flujo y tamaño de las burbujas de aire introducidas (se fijó mediante una válvula de admisión al sistema de flotación).

5.5.3.- Ubicación del rotor (en todas las pruebas se empleo la misma altura, medida desde el fondo del recipiente).

5.5.4.- Tipo de papel y edad de la muestra: se empleó papel de desperdicio proveniente de la empresa MANPA (Manufactura de Papel) “color ledger” y “white ledger”, solos o mezclados. En todos los casos el tiempo de almacenamiento fue el mismo.

5.5.5.- Concentración del hidróxido de sodio: se empleó para saponificar los ácidos grasos e hinchar las fibras celulósicas y así favorecer la separación de la tinta, la concentración de hidróxido de sodio usada en todas las pruebas, por la adición de solución de NaOH al 50% hasta pH 10. De igual manera se procedió con el agua amoniacal.

5.5.6.- Tiempo de desintegración: se fijó en 10 minutos y se utilizó un desintegrador TMI.

5.5.7.- Tiempo de flotación: se fijó en 10 minutos.

5.6.- Preparación acuosa con fibras secundarias para el destintado.

Las pruebas de destintado se realizaron con 25 g secos de papel por cada operación. Para este fin los papeles se desagregaron manualmente en trozos pequeños y se homogenizaron para evitar errores de muestreo. Se dejaron hasta equilibración de humedad y se almacenaron en envoltorios herméticos.

Se añadieron los 25 g secos de papel en un envase con 1000 ml de agua destilada, se añadió la sosa (o en su defecto el agua amoniacal) hasta alcanzar un pH de 10. Se llevó al disgregador y se adicionó la mitad de la dosis del surfactante especificada (dos veces la CMC) y se desagregó por 10 minutos.

Luego se añadieron 1500 ml de agua destilada para llevar la consistencia a 1% (consistencia utilizada en el destintado por flotación en la industria papelera). La muestra se llevó a la celda de flotación de 1600 ml de capacidad. Se agregó la dosis restante del surfactante y la muestra se sometió a flotación por 10 minutos.

Se recolectó la espuma resultante por rebose en la zona inclinada del recipiente de la celda, se envasó y posteriormente se filtró para determinar el rendimiento del proceso.

Con las fibras destintadas que quedan en la celda se hicieron hojas de mano en una formaleta (hojas de 60 g/m² de peso base) se prensaron y secaron al ambiente para su posterior ensayo óptico y físico – mecánico.

5.7- Matriz de pruebas.

Se utilizó la misma matriz para 0, 100 y 200 ppm de cloruro de calcio.

Cuadro 5.7.1. Matriz de prueba

Tratamiento	Surfactante	WL soda	WL A. amon.	CL soda	CL A. amon.	Mezcla soda	Mezcla A. amon.
1	Blanco	x	x	x	x	x	x
2	<i>C₁</i>	x	x	x	x	x	x
3	<i>C₂</i>	x	x	x	x	x	x
4	<i>C₃</i>	x	x	x	x	x	x
5	<i>F₁</i>	x	x	x	x	x	x
6	<i>F₂</i>	x	x	x	x	x	x

WL = White Ledger; CL = Color Ledger; A. amon. = Agua amoniacal.

Son 36 flotaciones por matriz lo que da un total de 108 flotaciones.

La mezcla consiste de 50% de White Ledger y 50% de Color Ledger.

5.8.- Medición de blancura y puntos negros.

Las hojas formadas se sometieron a pruebas de blancura (Tecnydine micro S-5) y presencia de puntos negros en un equipo analizador de imágenes PAPRIKA Micro Scanner versión 8.43. Las mediciones se hicieron por triplicado en cada una de las muestras obtenidas.

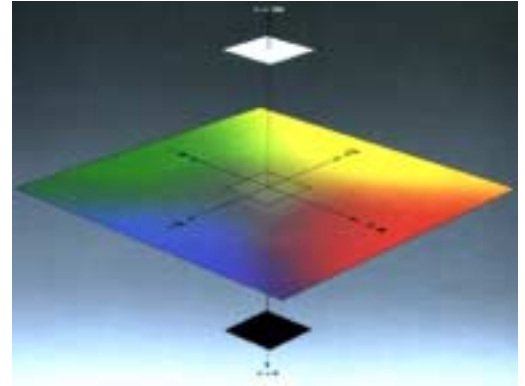
La prueba de blancura con el analizador de imágenes reporta las coordenadas CIELAB (escala de colores L^* , a^* , b^*) medidos a 457 nm.

En este sistema los ejes de coordenadas indican las transformaciones de color:

- Eje a^* mide los cambios de (-)verde a (+)rojo
- Eje b^* mide los cambios de (-)azul a (+)amarillo
- Eje L^* mide la luminosidad, tendencia de (-)gris a (+)blanco.

5.9.- Rendimiento.

Para calcular el rendimiento en el proceso (rendimiento del papel destintado) se formaron hojas por filtración al vacío sobre papel filtro con la espuma recolectada. El rendimiento se expresa como la relación porcentual de peso de la fibra destintada respecto a la fibra impresa alimentada a el sistema.

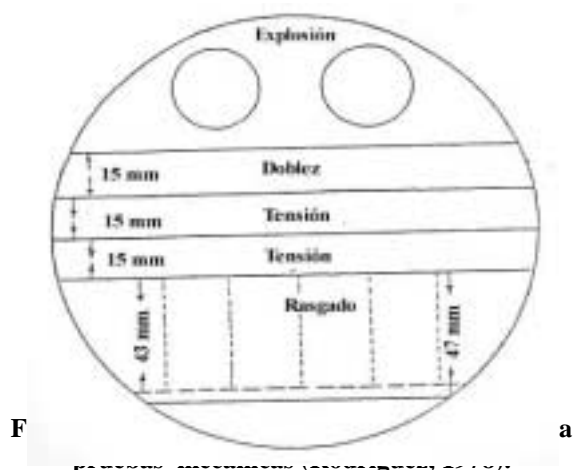


5.10.- Evaluación de las propiedades mecánicas o de resistencia del papel.

5.10.1.- Resistencia al rasgado (mN), determina la fuerza promedio en gramos, requerida para rasgar una hoja, luego que el rasgado ha sido iniciado (norma Tappi T – 414).

5.10.2.- Resistencia a la tensión (KN/m), se realizara según norma Tappi T – 424.

5.10.3.- Resistencia al estallido (KPa), se realizara según norma Tappi T – 403.



5.11. – Procesamiento de los datos obtenidos.

Los datos obtenidos de las diferentes pruebas realizadas en el trabajo, se sometieron a un análisis estadístico con un programa procesador llamado Minitab. Este procesador provee de un análisis de varianza (ANOVA), prueba de Tukey y tendencia de medias para un nivel de significancia de 5%. La prueba de Tukey es un método de comparación múltiple de análisis de varianza que ordena los datos de acuerdo a las diferencias encontradas entre las medias.

VI. - RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

6.1. - Concentración Micelar Crítica.

A continuación se tabulan todos los valores correspondientes a las concentraciones y tensiones superficiales, y se reportan las gráficas características (tensión superficial vs. concentración del surfactante). Finalmente, los análisis de estas gráficas permiten obtener los valores de las concentraciones micelares críticas de los surfactantes.

Datos Experimentales:

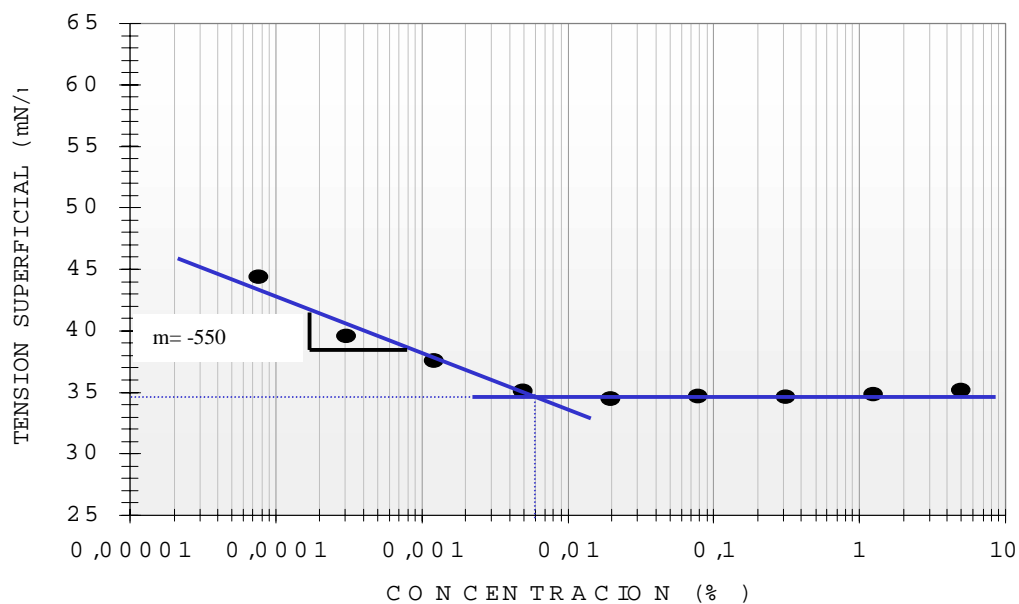
Nº de prueba: 1

Surfactante: C_I

Temperatura: 27 °C

Cuadro 6.1.1. Efecto de la concentración del surfactante C_I sobre la tensión superficial.

CONCENTRACION (%)	TENSION (mN/m)
0,0001	44,4
0,0003	39,6
0,0012	37,6
0,0049	35,1
0,0195	34,5
0,0780	34,7
0,3125	34,6
1,2500	34,8
5,0000	35,2



N° de prueba: 2

Surfactante: C_2

Temperatura: 27 °C.

Cuadro 6.1.2. Efecto de la concentración del surfactante C_2
sobre la tensión superficial.

CONCENTRACION (%)	TENSION (mN/m)
0,0001	54,3
0,0003	43,4
0,0012	39,7
0,0049	36,6
0,0195	34,2
0,0780	34,0
0,3125	33,7
1,2500	33,5
5,0000	33,5

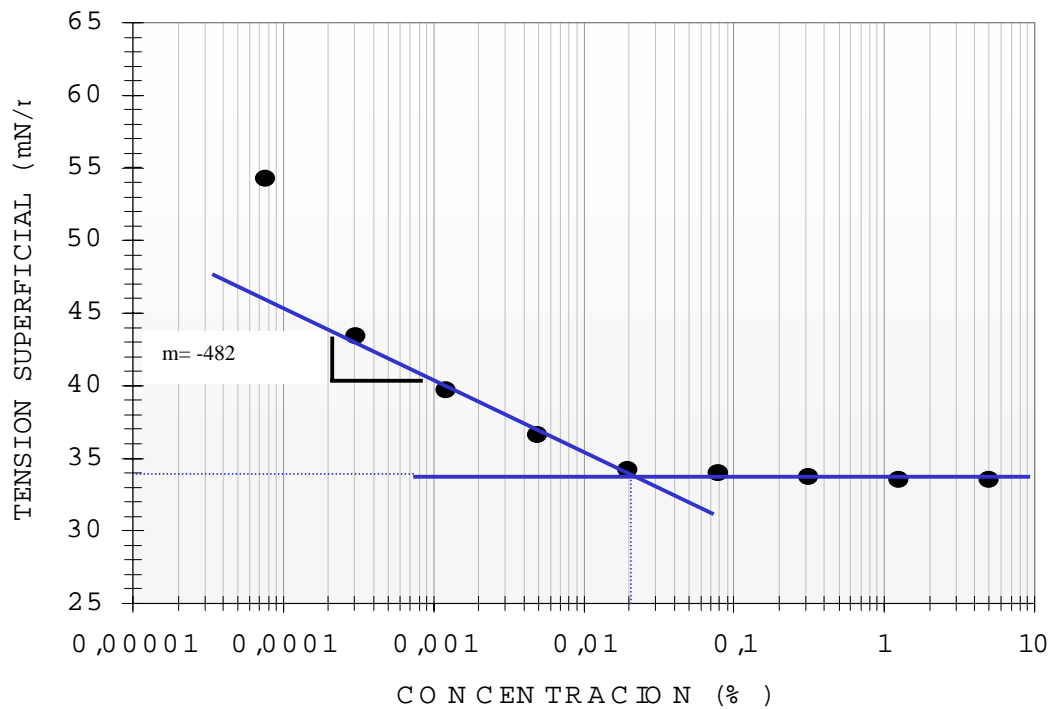


Gráfico 6.1.2. Curva de solubilidad del surfactante C_2

Nº de prueba: 3

Surfactante: C_3

Temperatura: 23 °C.

Cuadro 6.1.3. Efecto de la concentración del surfactante C_3 sobre la tensión superficial.

CONCENTRACION (%)	TENSION (mN/m)
0,0001	55,4
0,0003	49,3

0,0012	45,2
0,0049	42,9
0,0195	40,9
0,0780	41,1
0,3125	40,1
1,2500	39,0
5,0000	39,7

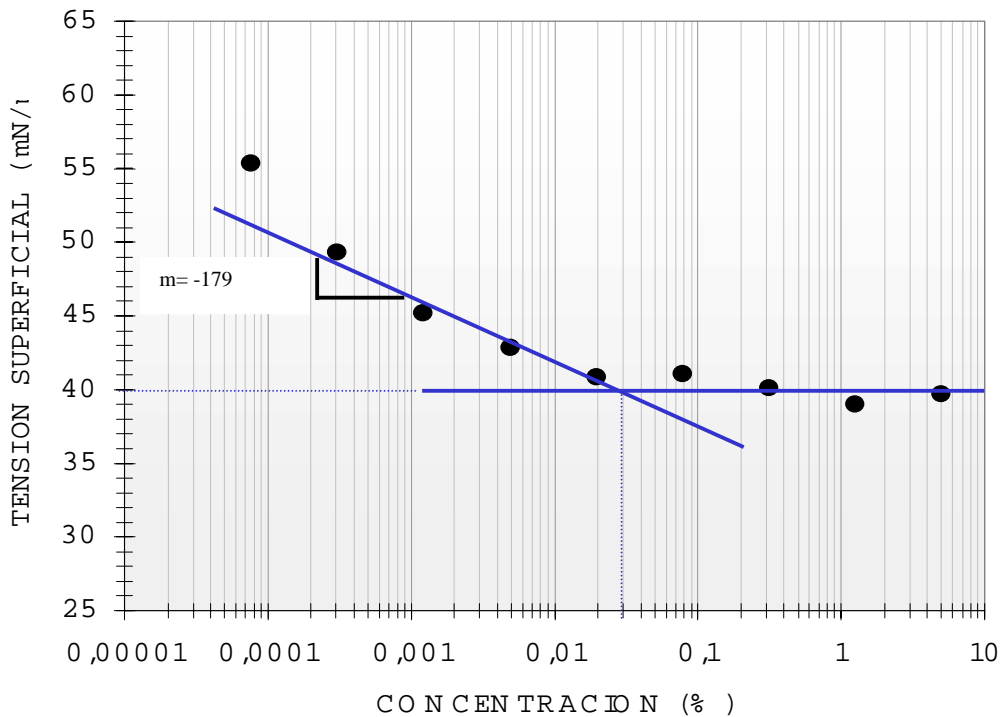


Gráfico 6.1.3. Curva de solubilidad del surfactante C_3

Nº de prueba: 4

Surfactante: F_1

Temperatura: 27 °C

Cuadro 6.1.4. Efecto de la concentración del surfactante F_1

sobre la tensión superficial.

CONCENTRACION (%)	TENSION (mN/m)
0,00001	60,8
0,00005	57,9
0,00018	54,5
0,00073	45,9
0,00293	36,6
0,01172	33,5
0,04688	32,8
0,18750	32,5
0,75000	32,7
3,00000	32,9

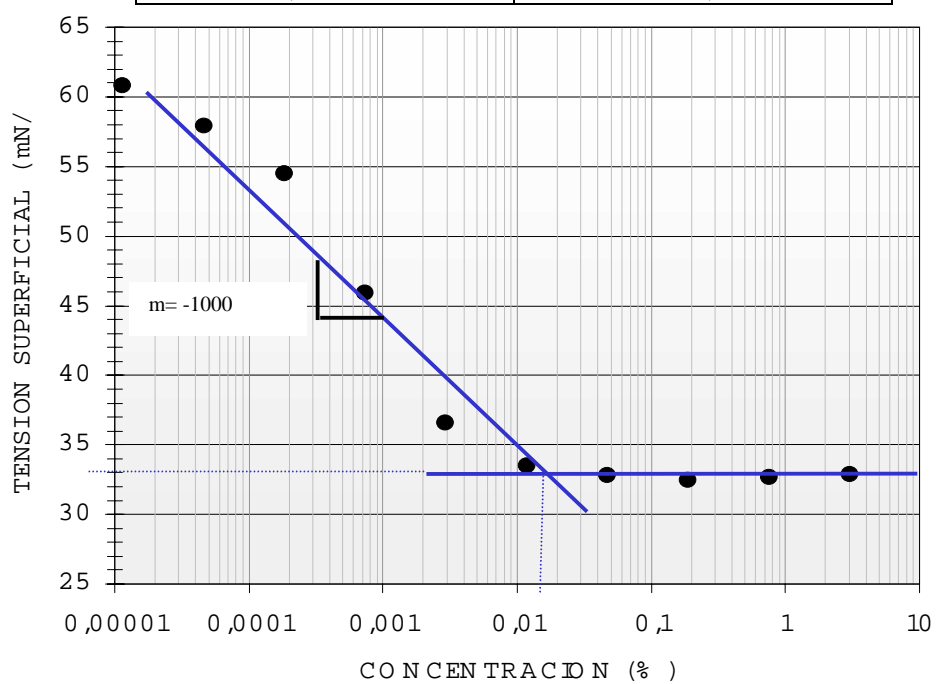


Gráfico 6.1.4. Curva de solubilidad del surfactante F_1

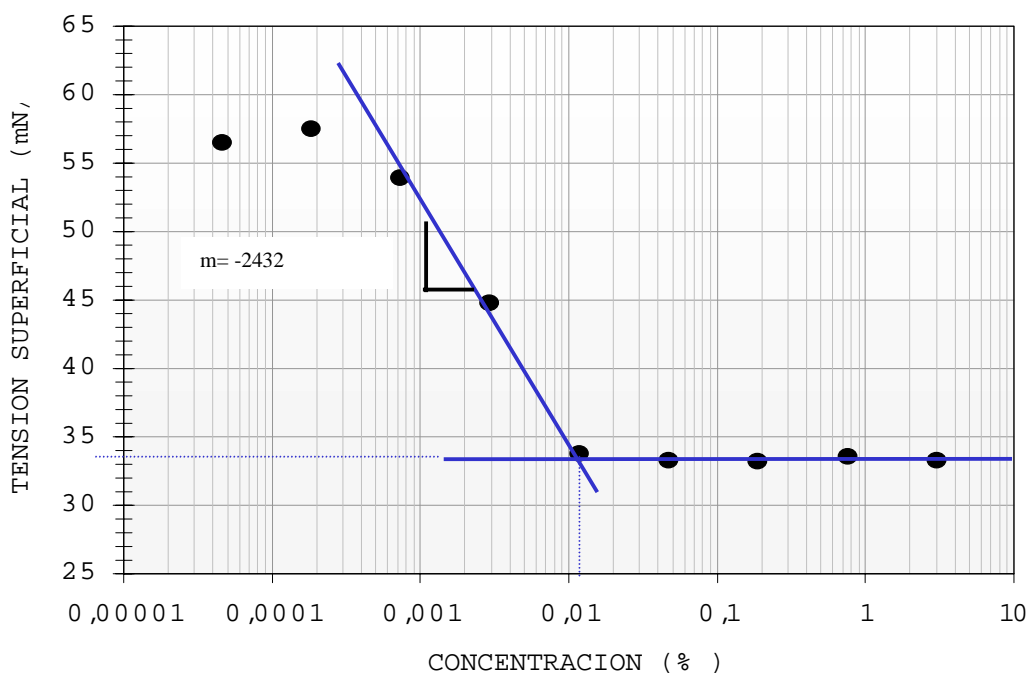
Nº de prueba: 5

Surfactante: F_2

Temperatura: 24 °C

Cuadro 6.1.5. Efecto de la concentración del surfactante F_2
sobre la tensión superficial.

CONCENTRACION (%)	TENSION (mN/m)
0,00001	65,7
0,00005	56,5
0,00018	57,5
0,00073	53,9
0,00293	44,8
0,01172	33,8
0,04688	33,3
0,18750	33,2
0,75000	33,6
3,00000	33,3



Cuadro 6.1.6. Concentraciones micelares críticas, tensiones superficiales más bajas y pendiente de cada uno de los surfactantes bajo estudio.

Surfactante	CMC. (%)	Tensión superficial mínima. (mN/m)	Pendiente ($m = \text{mN/m} / \% \text{ Conc.}$)
C_1	0,0065	34,7	-550
C_2	0,0195	34,0	-482
C_3	0,0330	40,0	-179
F_1	0,0160	33,0	-1000
F_2	0,0120	33,7	-2432

La determinación de la tensión superficial y la concentración micelar crítica constituye la base fundamental para la evaluación de los surfactantes en el proceso de destintado de fibras, puesto que estos valores reflejan aspectos de gran importancia, tales como, la capacidad de detergencia, dispersión y flotación que puedan tener los productos.

En los gráficos 6.1.1, 6.1.2, 6.1.3, 6.1.4 y 6.1.5 se muestran las curvas de tensión características (Tensión vs. Concentración) correspondientes a cada uno de los surfactantes estudiados (C_1 , C_2 , C_3 , F_1 y F_2). Todas las gráficas reflejan el comportamiento característico de la adición de un surfactante a una solución acuosa. Se puede observar que

la tensión en la superficie disminuye a medida que aumenta la concentración del surfactante, hasta estabilizarse en un determinado valor, que implica haber alcanzado la concentración micelar crítica.

En todos los casos, los puntos correspondientes a la CMC se encuentran muy bien precisados (tabla 6.1.6), estos valores dependen de los grupos hidrofílicos (tipo, tamaño, contra-ión) y lipofílicos (longitud, ramificación) de los surfactantes. Por encima de las CMC las propiedades de los surfactantes en el medio acuoso se mantienen prácticamente invariables, la determinación de este valor permite especificar la cantidad precisa de producto que se debe dosificar en el destintado. Los surfactantes cuyas concentraciones micelares críticas son más bajas resultan más ventajosos respecto a los demás, puesto que involucran menores volúmenes en el tratamiento de fibras. Las tensiones superficiales bajas favorecen la efectividad como detergente y el poder como humectante.

En la tabla y el gráfico 6.1.6 se muestran los puntos que corresponden a las concentraciones micelares críticas y los valores de tensión más bajos arrojados por cada uno de los surfactantes. Se puede observar que los surfactantes F_1 y F_2 presentan las mejores características, arrojando valores de [0,016%; 33 mN/m] y [0,012%; 33,7 mN/m], respectivamente.

El análisis de las gráficas de tensión superficial también proporciona una idea de la concentración de los surfactantes sobre la superficie, la pendiente de la curva de tensión permite dilucidar la concentración o grado de empaquetamiento de las moléculas de surfactante en la interfase aire / líquido. Mientras más pronunciada sea esta pendiente, más cerrada será la distribución del surfactante en la interfase aire / agua, lo cual se puede deber básicamente a un menor tamaño molecular y/o mejor interacción del surfactante con otros componentes en la superficie.

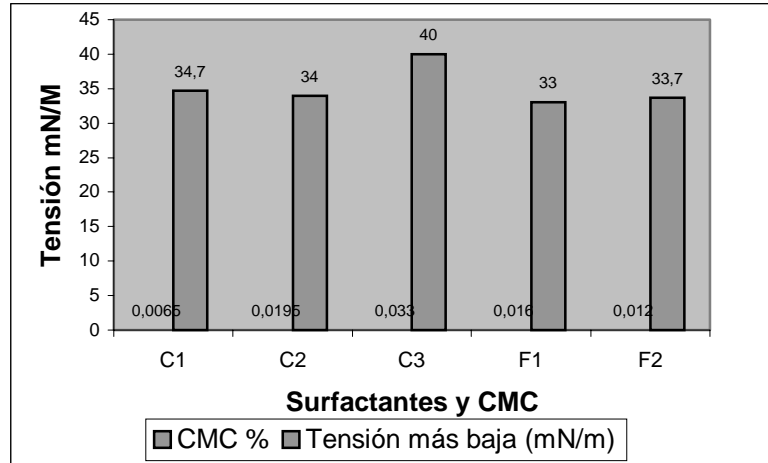


Gráfico 6.1.6. CMC % y tensiones más bajas de los surfactantes.

El surfactante que mejor se distribuye sobre la superficie es el F_2 , $m = -2432 \text{ mN/m} / \%C$.

Adicionalmente, la agudeza del quiebre de las curvas, y su horizontalidad después de la CMC es un indicativo de la pureza de los surfactantes, en cuyo caso los surfactantes C_1 , F_1 y F_2 (figuras 6.1.1, 6.1.4 y 6.1.5 respectivamente) resultan tener los mayores grados de pureza en sus estructuras ($C_1 = -550$, $F_1 = -1000$ y $F_2 = -2432$).

Finalmente, se puede notar que las composiciones y naturaleza exacta de los surfactantes evaluados es desconocida, puesto que la información respectiva no es accesible. Por tratarse de químicos de marcas comerciales y nuevas formulaciones protegidas por patentes.

Las CMC menores implican elevados número de átomos de carbono del lipófilo, conociéndose también que la CMC de los surfactantes no iónicos en general es mucho más baja que la de los surfactantes iónicos que contengan un grupo lipófilico equivalente. Los surfactantes C_1 , F_1 y F_2 pueden ser de naturaleza no iónica, por poseer las CMC más bajas (0,0065%, 0,012% y 0,016%, respectivamente).

La dosis de surfactante utilizada en el resto de las pruebas fue de dos veces la concentración micelar crítica.

6.2. - Punto de Turbidez.

El ensayo realizado para la obtención de los puntos de turbidez de los surfactantes, no se ve influenciado por la concentración de los mismos, por lo cual se descartaron las posibles interferencias debidas a este factor. Se prepararon soluciones de surfactante al 1% de concentración. Por otra parte, los valores fueron fáciles de obtener con una precisión de +/- 0.5%.

Cuadro 6.2.1. Punto de turbidez de los surfactantes a un pH aproximado de 10.

SURFACTANTE	PUNTO DE TURBIDEZ (°C)
C_1	INDETERMINADO
C_2	37
C_3	62
F_1	INDETERMINADO
F_2	INDETERMINADO

Los surfactantes del tipo no iónico, cuyos puntos de turbidez son relativamente bajos, son predominantemente de carácter lipofílico, por lo tanto resultarían desfavorables para el destintado de fibras secundarias. El surfactante C_2 presenta el comportamiento más desfavorable de todos, por presentar un punto de turbidez demasiado bajo (37 °C).

Se realizó un barrido completo de temperaturas para la determinación del punto de turbidez o el punto de Kraft de los surfactantes C_1 , F_1 y F_2 (desde 0° hasta 120 °C), sin embargo no fue posible detectarlo. El producto a concentraciones muy bajas, a las condiciones de pH preestablecidas (pH = 10), es de naturaleza turbia de color blanco.

El punto de turbidez de C_3 es intermedio ($62\text{ }^\circ\text{C}$), no obstante también se considera bajo, y por ende desfavorable para el proceso de destintado.

6.3. - Propiedades Ópticas.

El análisis de varianza para la interacción producto – blancura, indica que no hay diferencias estadísticamente significativas ($p = 0,072$) para un nivel de significancia del 5% lo que implica que todos los surfactantes evaluados afectan de igual manera la blancura del papel. Se observa en el gráfico 6.3.1 como el producto F_2 produce el mayor grado de blancura. En la industria papelera, poder lograr un aumento en el grado de blancura de 2 puntos es un logro que se considera importante. El producto F_2 , con un valor promedio de blancura de 69,257, es el más alto con respecto a los otros productos. Comparado con la muestra testigo que tiene un valor de blancura de 63,853 indica un incremento en la blancura de 5,4 puntos.

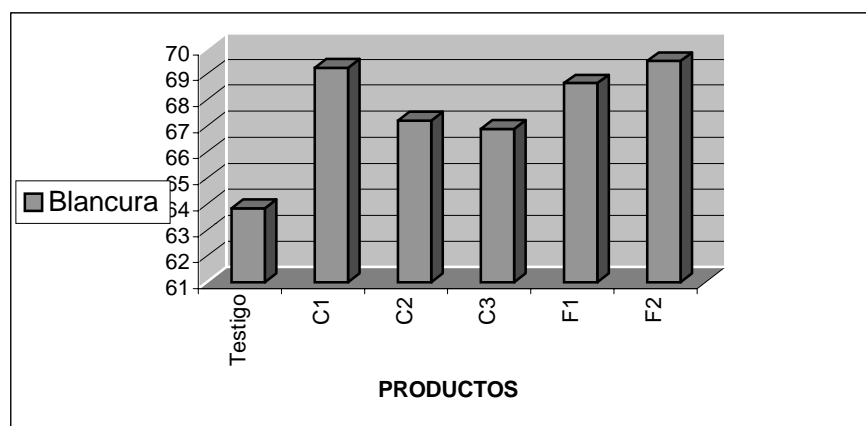


Gráfico 6.3.1. Tendencias de medias de la blancura con respecto a los productos.

Comúnmente al evaluar el desarrollo del destintado incluimos la blancura y el conteo de puntos negros. La medición de la blancura esta influenciada por la presencia de cargas minerales, agentes de encolado y varios agentes químicos que están presentes en la fibra secundaria reciclada. En esta investigación se reporta la medición del color hecho con un aparato llamado Tecnydine con escala de colores L^* a^* b^* medidos a una longitud de onda de 457 nm. El numero L^* mide la tendencia de gris a blanco. Los valores de a^* nos indica la tendencia del papel a los colores verde – rojo de la tinta en el papel, y nos indica si hay algún cambio en el proceso de destintado. Los valores de b^* , ilustran el amarillamiento del papel.

El análisis de varianza para la interacción producto – L^* , arroja que hay diferencias altamente significativas ($p = 0,020$) para un nivel de significancia del 5%. Mediante la prueba de comparación de Tukey, se determinó que existen diferencias significativas entre la muestra testigo y la muestra tratada con el surfactante F_2 como se muestra en el gráfico 6.3.2. Este resultado corrobora el anterior, donde el producto F_2 produjo los valores más altos de blancura, en este caso presenta los valores más altos de L^* lo que indica claramente que el producto presenta las mejores propiedades surfactantes para destintar el papel utilizado en este estudio.

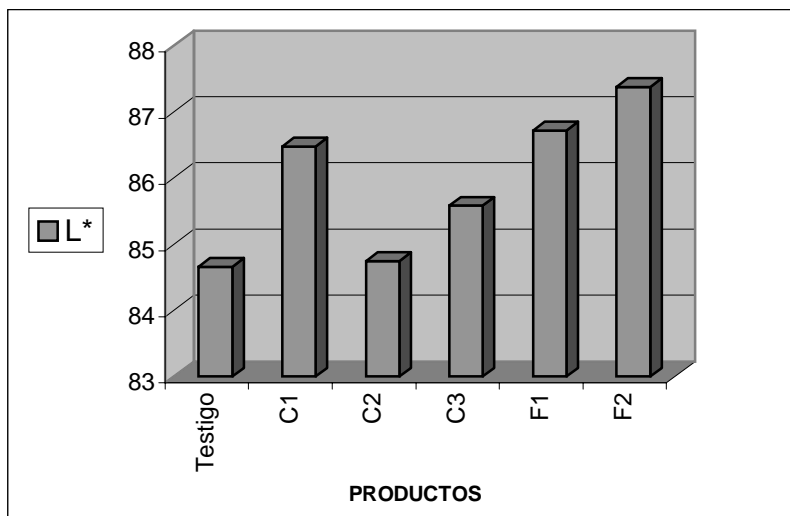


Gráfico 6.3.2. Tendencias de medias de L^* con respecto a los productos

El análisis de varianza para la interacción producto – a^* , resultado altamente significativo ($p = 0,034$) para un nivel de significancia del 5%, encontrándose diferencias entre la muestra testigo y la muestra tratada con el producto C_2 , entre la muestra testigo y el producto F_2 no hay diferencias significativa y encontramos en este producto los valores más bajos de a^* como lo podemos observar en el gráfico 6.3.3. El papel destintado con el producto F_2 tendrá menos tendencia a los colores verde – azul.

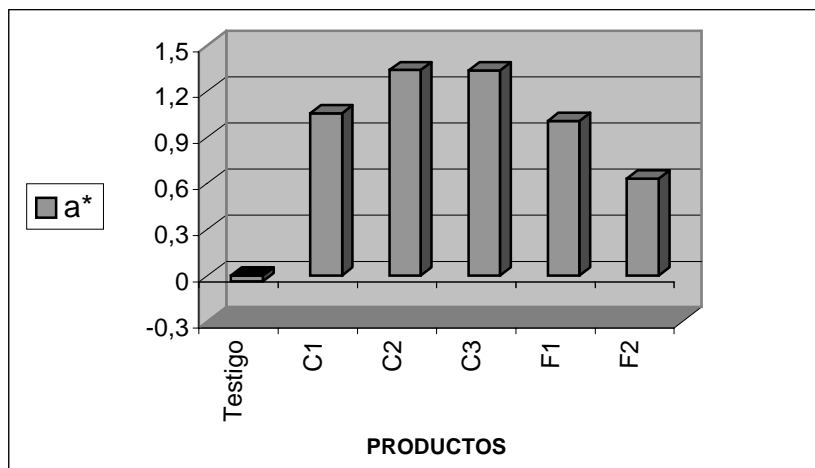


Gráfico 6.3.3. Tendencias de medias de a^* con respecto a los productos

Los resultados del análisis de varianza de b^* con respecto a los productos nos indican que no hay diferencias significativas ($p = 0,253$) a un nivel de significancia del 5%, lo que indica que ninguno de los productos afecta el amarillamiento en el momento del destintado. Los productos alcalinos utilizados en el estudio fueron la sosa cáustica y el agua amoniacal

Para la variable puntos negros (ppm) se encontró diferencias estadísticamente significativas ($p = 0,024$), a un nivel de significancia de 5%. Mediante el uso de Tukey se determinó que para los surfactantes C_1 , C_3 , F_1 y F_2 no existen diferencias significativas pero si la hay con el surfactante C_2 . En el gráfico 6.3.4 se observa como los productos C_2 , y F_2 presentan los valores más bajos de puntos negros comparados con la muestra testigo.

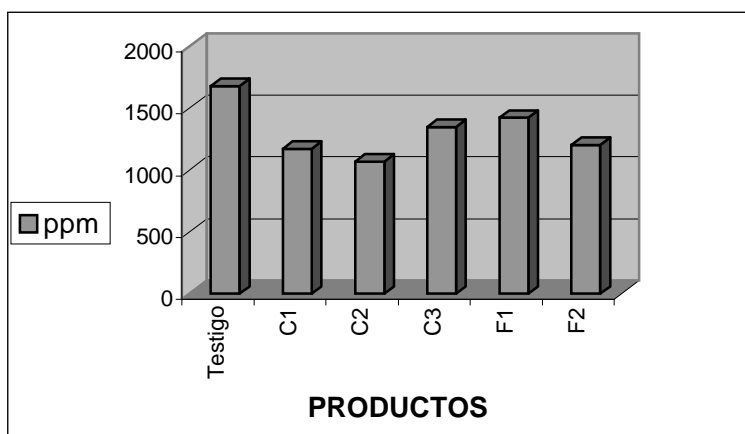
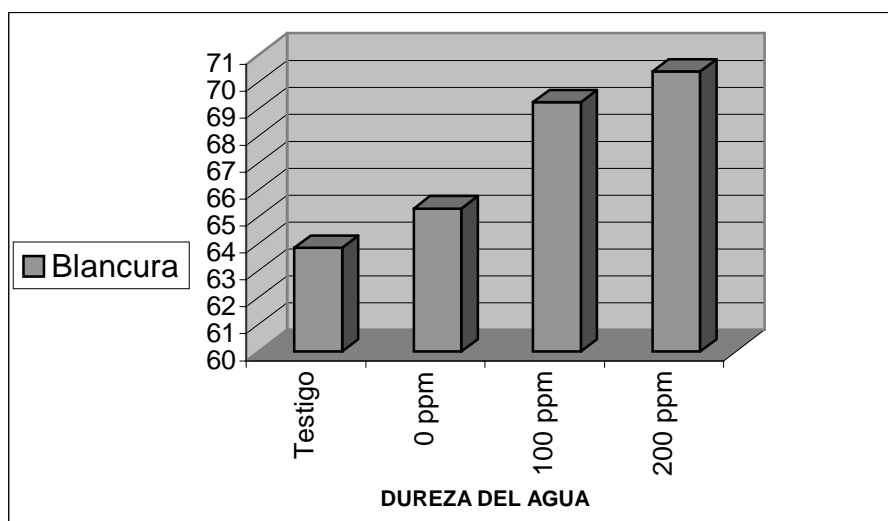


Gráfico 6.3.4. Tendencias de medias de conteo de puntos negros (ppm) con respecto a los productos.

Para la intersección entre las variables blanca y agente (soda y amoniac) el análisis estadístico de varianza indica que no hay diferencias significativas ($p = 0,074$) a un nivel de significancia del 5%. Lo que nos señala que la segunda hipótesis del estudio se rechaza (el agua amoniacal como sustituto de la soda cáustica en su acción saponificante, produce pulpas destintadas con mejores propiedades ópticas y físico mecánicas), el agua amoniacal como agente co-ayudante del desfibrado no mejora la blancura del papel más que la soda cáustica.

El análisis de varianza para las variables dureza y blancura resultó altamente significativo ($p = 0,000$) a un nivel de significancia del 5%. Mediante el uso de la prueba de Tukey se



determinó que la muestra testigo y los productos ensayados a dureza 0 ppm de cloruro de calcio no existen diferencias significativas entre ellas pero si hay diferencias significativas con los productos ensayados a dureza 100 y 200 ppm de cloruro de calcio. En el gráfico 6.3.5 se puede observar como aumenta la blancura al aumentar la dureza del agua como medio de preparación y ensayo. Este efecto es indicativo de la presencia de un componente iónico en las mezclas de surfactantes estudiados. En los anexos del trabajo se puede observar los valores de blancura, puntos negros, L^* , a^* , b^* para cada producto a diferentes ppm de cloruro de calcio.

Gráfico 6.3.5. Tendencias de medias de la blancura con respecto a la dureza del agua

6.4. -Propiedades Mecánicas.

En los análisis estadísticos para las variables agente (soda y agua amoniacal) y propiedades mecánicas (índice de tensión, índice de rasgado y índice de explosión) no se encontraron diferencias estadísticamente significativas ($p = 0,742$ índice de tensión; $p = 0,618$ índice de rasgado y $p = 0,479$ índice de explosión) a un nivel de significancia del 5%. Estos valores nos indican que el usar agua amoniacal en lugar de soda cáustica no afecta las propiedades mecánicas del papel. Dado que las propiedades ópticas tampoco son afectadas, se descarta totalmente la segunda hipótesis formulada en el trabajo.

6.5. - Rendimiento.

El rendimiento del proceso (relación porcentual del peso de la fibra destintada respecto a la fibra impresa alimentada al sistema) es una variable de suma importancia a nivel industrial, permite cuantificar las pérdidas en la operación de destintado y conducir el proceso a fines de maximizar esta variable. En nuestro caso se comprobó que por tratarse de cantidades muy pequeñas de muestra y el uso de una sola celda de flotación no es confiable su

cuantificación y posterior comparación, sin embargo en el estudio se incluyen las medidas de esta variable como elemento orientador.

Para la variable rendimiento el análisis estadístico de la varianza con respecto a los productos surfactantes utilizados resultó con diferencias altamente significativas ($p = 0,000$) a un nivel de significancia del 5 %. La prueba de Tukey muestra que el producto C_1 y F_2 muestran diferencias con los demás productos, siendo C_1 el que presenta el valor más alto de rendimiento seguido por F_2 como podemos ver en el gráfico 6.3.6.

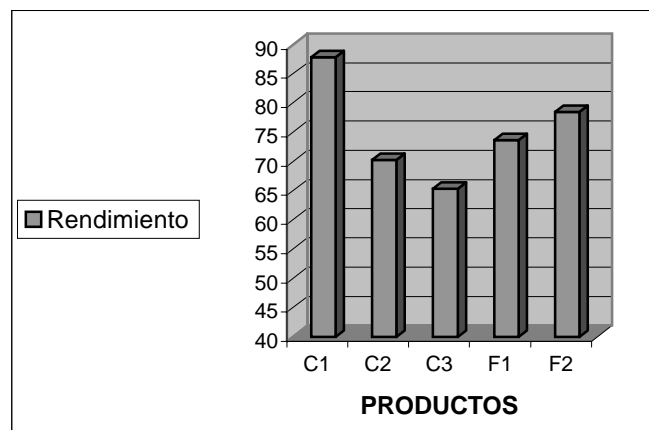


Gráfico 6.3.6. Tendencias de medias del rendimiento del proceso con respecto a los productos.

El análisis estadístico de la varianza de la variable rendimiento con respecto a materia prima no fue significativo ($p = 0.698$), al igual que para la dureza ($p = 0,732$) y para el agente saponificador ($p = 0.978$) para un nivel de significancia del 5%, lo que indica que estas variables no afectaron el rendimiento del proceso de destintado. Para la variable dureza se esperaba observar cambios significativos ya que la adición de electrolitos puede afectar la pérdida de fibra en el proceso al hidrófobar y flotar las mismas y ser arrastradas por la espuma ocasionando una disminución del rendimiento en el proceso. En el gráfico 6.3.7 observamos como al aumentar la dureza de 0 ppm de cloruro de calcio a 200 ppm se produce un incremento pequeño en el rendimiento que no resulta significativo. Es de hacer notar que con respecto a 100 ppm de dureza se señala una disminución del rendimiento (pérdida de fibra) siendo esta diferencia no significativa estadísticamente.

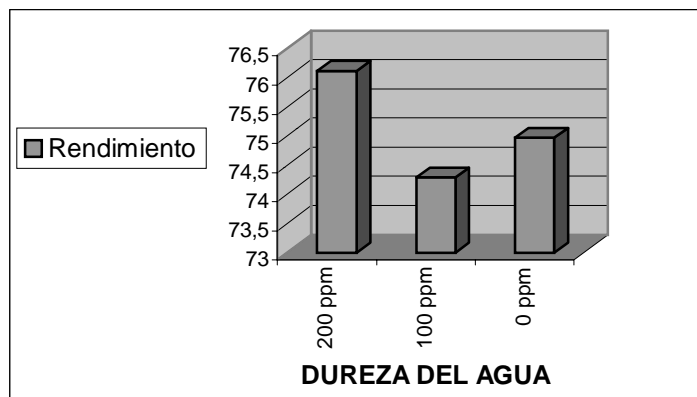


Gráfico 6.3.7. Tendencia de medias del rendimiento del proceso con respecto a la dureza.

El producto F_2 fue seleccionado como el surfactante que mejores propiedades humectantes y detergentes presentó en el proceso de destintado por tener el segundo valor más bajo de concentración micelar crítica (0,0120 %), la mejor distribución sobre la superficie, los valores promedios de blancura (69,512) y L^* (87.374), como los más altos, a^* (0,631) el más bajo, b^* como valor con diferencias no significativas, el segundo mejor rendimiento (78,48%) y un valor de ppm (1201,4) entre los más bajos en comparación con los otros productos.

Para el producto F_2 se realizó un análisis estadístico de la varianza a la intersección de las variables rendimiento – dureza, resultando una diferencia altamente significativa ($p = 0,000$) a un nivel de significancia del 5%. En la prueba de Tukey se señala que existen diferencias entre los tres niveles de dureza usados en el estudio (0, 100, 200 ppm de cloruro de calcio) mostrando el nivel 200 ppm el mas alto valor promedio de rendimiento (86,30 %), ver gráfico 6.3.8.

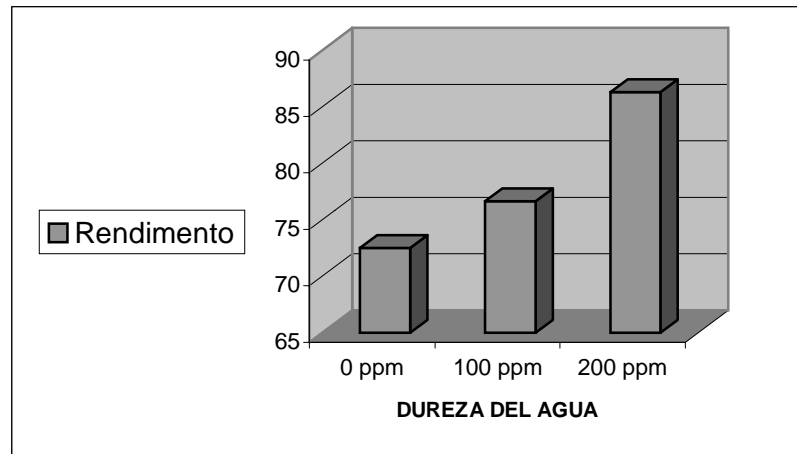


Gráfico 6.3.8. Tendencia de medias del rendimiento del proceso del producto F_2 con respecto a la dureza.

La actividad superficial juega un rol protagónico en la formulación de productos para el destintado del papel. La tensión superficial e interfacial son variables clave en la comprensión de aspectos relevantes en el destintado como la capacidad de detergencia, humectabilidad, dispersión y flotación. El fin de mezclar dos o más surfactantes se fundamenta en la obtención de dos o más propiedades a la vez, por ejemplo, detergentes espumantes, detergentes-dispersantes o combinaciones de éstas. Buscando siempre tener una tensión superficial baja sin afectar las propiedades del producto final.

VII. – CONCLUSIONES.

La determinación de la tensión superficial y la concentración micelar critica constituye la base fundamental para la evaluación de los surfactantes en el proceso de destintado de fibras, puesto que estos valores reflejan aspectos de gran importancia, tales como la capacidad de detergencia, dispersión y flotación que pueden tener los productos.

Las curvas de tensión superficial de cada uno de los surfactantes estudiados (C_1 , C_2 , C_3 , F_1 y F_2), reflejan el comportamiento característico de surfactantes en solución acuosa. Se puede observar que la tensión en la superficie disminuye a medida que aumenta la concentración del surfactante, hasta estabilizarse en un determinado valor, equivalente a la concentración micelar crítica.

Por encima de la CMC las propiedades de los surfactantes en el medio acuoso se mantienen prácticamente invariables, la determinación de este valor permite especificar la dosificación de producto en el destintado. Los surfactantes cuyas concentraciones micelares críticas son más bajas resultan más ventajosos respecto a los demás, puesto que involucran menores volúmenes en el tratamiento de fibras. Las concentraciones micelares críticas y los valores de tensión más bajos arrojados por los surfactantes F_1 y F_2 se relacionan con las mejores características detergentes y humectantes, presentando valores de [0,016%; 33 mN/m] y [0,012%; 33,7 mN/m], respectivamente.

Mediante la determinación de la pendiente de la curva anterior al punto de la CMC, encontramos que mientras más pronunciada sea esta, más densa será la distribución del surfactante en la interfase aire / agua, lo cual refleja un menor tamaño molecular y/o mejor interacción del surfactante con los otros componentes en la superficie. El surfactante que mejor se distribuye sobre la superficie es el F_2 .

Los surfactantes del tipo no iónico, cuyos puntos de turbidez son relativamente bajos, son predominantemente de carácter lipofílico, por lo tanto resultan desfavorables para el destintado de fibras secundarias. El surfactante C_2 presenta el comportamiento más desfavorable de todos, por presentar un punto de turbidez demasiado bajo (37 °C).

El producto F_2 fue seleccionado como el surfactante que mejores propiedades humectantes y detergentes presentó en el proceso de destintado por tener el segundo valor más bajo de concentración micelar crítica (0,0120 %), la mejor distribución sobre la superficie, los valores más altos de blancura (69,512) y L^* (87,374), el menor a^* (0,631), el segundo mejor rendimiento (78,48%) y un valor de ppm (1201,4) entre los más bajos en comparación con los otros productos ensayados en este estudio.

El agua amoniacal comparada con el hidróxido de sodio, no mostró diferencias marcadas en la blancura y propiedades ópticas y físicas del papel.

IX.- BIBLIOGRAFÍA:

ANTON, Raquel. “Mezcla de Surfactantes”. Módulo de enseñanza en fenómenos interfaciales. Universidad de Los Andes. Escuela de Ing. Química, Mérida. Venezuela (1991). Cuaderno FIRP 716.

AVENTIN (Asociación Venezolana de Tintas). “Manual de tintas para imprimir”. Caracas Venezuela. 1991.

FERGUSON, L. “Deinking chemistry: part 1 and 2”. Tappi # 8:75-83. Julio, # 9 : 49 – 58. Agosto. (1992).

N.A.T.O. Advanced Study Institute on the Scientific basis of flotation. “The Scientific Basis of Flotation”. The Hagne-Landcaster Marthinus-Nijhoff Pub. (1984).

PERRY, Robert H. GREEN, Don W. & MALONEY, James O. "Manual del Ingeniero Químico". MCGRAW HILL. Sexta edición. Tomo IV. (1995).

RODRIGUEZ, L. Métodos de análisis empleados en la industria papelera. Smurfit. Colombia. 156 pp. (1978).

ROJAS, Orlando y BULLON, Jhonny. “Fisicoquímica del destintado”. Módulo AVTCP. Maracay – Venezuela. (1995).

ROSEN, M. “Surfactants and interfacial phenomena”. Wiley. New York. USA. (1978).

SALAGER, Jean Louis. “Surfactantes generalidades y materia prima”. Módulo de enseñanza en fenómenos interfaciales. Universidad de Los Andes. Escuela de Ing. Química, Mérida – Venezuela. (1987). (1). Cuaderno FIRP 301.

SALAGER, Jean Louis. “Surfactantes aniónicos”. Módulo de enseñanza en fenómenos interfaciales. Universidad de Los Andes. Escuela de Ing. Química, Mérida. Venezuela. (1987). (2). Cuaderno FIRP 302.

SALAGER, Jean Louis. “Surfactantes noiónicos”. Módulo de enseñanza en fenómenos interfaciales. Universidad de Los Andes. Escuela de Ing. Química, Mérida. Venezuela. (1987). (3). Cuaderno FIRP 303.

SALAGER, Jean Louis. “Surfactantes catiónicos y otros”. Módulo de enseñanza en fenómenos interfaciales. Universidad de Los Andes. Escuela de Ing. Química, Mérida – Venezuela. (1987). (4). Cuaderno FIRP 304.

SALAGER, Jean Louis. “Adsorción y mojabilidad”. Módulo de enseñanza en fenómenos interfaciales. Universidad de Los Andes. Escuela de Ing. Química, Mérida. Venezuela. (1987). (5). Cuaderno FIRP 212.

SALAGER, Jean Louis. “Surfactantes en solución acuosa”. Módulo de enseñanza en fenómenos interfaciales. Universidad de Los Andes. Escuela de Ing. Química, Mérida. Venezuela. (1993). (6). Cuaderno FIRP 201.

SALAGER, Jean Louis. “Detergencia”. Módulo de enseñanza en fenómenos interfaciales. Universidad de Los Andes. Escuela de Ing. Química, Mérida – Venezuela. (1987). (7). Cuaderno FIRP 330.

SALAGER, Jean Louis.” Fundamentos de la Flotación”. Módulo de enseñanza en fenómenos interfaciales. Universidad de Los Andes. Escuela de Ing. Química, Mérida. Venezuela. (1991). (8). Cuaderno FIRP 335.

SALAGER, Jean Louis y ANTON, Raquel. “Métodos de medición de la tensión superficial o interfacial”. Módulo de enseñanza en fenómenos interfaciales. Universidad de Los Andes. Escuela de Ing. Química, Mérida – Venezuela (1994). Cuaderno FIRP 205.

SALAGER, Jean Louis y FORGIARINI, Ana. “FLOTACION”. Módulo de enseñanza en fenómenos interfaciales. Universidad de Los Andes. Escuela de Ing. Química, Mérida. Venezuela (1993). Cuaderno FIRP 335.

SALAGER, Jean Louis y ROJAS, Orlando. “Fenómenos interfaciales en el destintado de papel de desperdicio”. Módulo de enseñanza en fenómenos interfaciales. Universidad de Los Andes. Escuela de Ing. Química, Mérida – Venezuela (1991). Cuaderno FIRP 847.

SOSA, P. Química Básica 3. Editorial Nutesa. México, D.F. (1990).

TURRADO, S. “Tecnología y proceso de destintado de papel de desperdicio. III jornadas técnicas de celulosa y papel. Concepción . Chile. (1987).

WINSOR, P. “Solvent properties of amphiphilic compounds”. Butterworths. New York. USA. (1954).

WOODWARD, Tom. "Some Principles For Deinking". Tappi Applications in Weet end
Chemistry. Seminary. (1993)