

María Muniesa Gallardo

Uso de modificantes químicos no covalentes en la fabricación de papel reciclado. Estudio de la influencia de los mismos en las uniones de fibras

Director/es

Gonzalo Callejo, Alberto Ignacio
Crespo Miñana, Ana Cristina

<http://zaguan.unizar.es/collection/Tesis>



Universidad de Zaragoza
Servicio de Publicaciones

ISSN 2254-7606

Tesis Doctoral

USO DE MODIFICANTES QUÍMICOS NO COVALENTES EN LA FABRICACIÓN DE PAPEL RECICLADO. ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DE LOS MISMOS EN LAS UNIONES DE FIBRAS

Autor

María Muniesa Gallardo

Director/es

Gonzalo Callejo, Alberto Ignacio
Crespo Miñana, Ana Cristina

UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA
Escuela de Doctorado

Programa de Doctorado en Ingeniería Química y del Medio Ambiente

2024



Tesis Doctoral

Uso de modificantes químicos no covalentes en
la fabricación de papel reciclado. Estudio de la
influencia de los mismos en las uniones de
fibras

Autor

María Muniesa Gallardo

Director/es

Alberto Gonzalo Callejo
Cristina Crespo Miñana

Programa de Doctorado en Ingeniería Química y del Medio
Ambiente. Escuela de Doctorado.
2024

D^a. Ana Cristina Crespo Miñana, Doctora en Ciencias Químicas y Coordinadora de Tecnología del Instituto Tecnológico de Aragón, y **D. Alberto Gonzalo Callejo**, Profesor Titular de Universidad, perteneciente al Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente de la Universidad de Zaragoza,

INFORMAN

Que la presente memoria titulada:

Uso de modificantes químicos no covalentes en la fabricación de papel reciclado. Estudio de la influencia de los mismos en las uniones de fibras.

(COF095008H)
21.05.2024
Dña. Ana Cristina Crespo Miñana4

ha sido realizada bajo nuestra supervisión en el Instituto Tecnológico de Aragón (ITA), por **Dña. María Muniesa Gallardo** y **AUTORIZAN** su presentación, cumpliendo con las condiciones requeridas para que su autora pueda optar al grado de Doctor en el Programa de Doctorado de Ingeniería Química y del Medio Ambiente de la Universidad de Zaragoza.

Y para que así conste, lo firmamos en Zaragoza a 21 de mayo de 2024.



D. Alberto Gonzalo Callejo

Agradecimientos

Esta tesis no hubiera sido posible sin el apoyo de varias personas e instituciones a las que quiero mostrar mi más sincero agradecimiento.

Quisiera expresar mi gratitud a mi tutora, la Dra. Cristina Crespo Miñana por su apoyo desde el primer momento, por no rendirse conmigo y esta tesis. Gracias por toda tu cercanía, por tu confianza y profesionalidad. Gracias por tu orientación incansable y por todo el interés mostrado. Gracias a ti esta tesis es hoy una realidad.

Me gustaría mostrar mi más sincero agradecimiento a mi tutor, el Dr. Alberto Gonzalo. Gracias por todas tus correcciones incansables, por tu guía y comentarios. Gracias a toda tu guía académica y experiencia puedo estar orgullosa de este trabajo. Gracias por el trato cercano que siempre has tenido conmigo y por tu confianza y continuo apoyo en este trabajo.

Este trabajo no hubiera sido posible sin las infraestructuras y apoyo del Instituto Tecnológico de Aragón. En los cuatro años en el Instituto Tecnológico de Aragón, muchas son las personas que han hecho posible que la tesis y la actividad laboral hayan salido adelante. Son muchas las personas que han formado parte de esa etapa de mi vida y que gracias a su apoyo y colaboración estoy hoy aquí. Un agradecimiento especial al equipo de compañeros de Materiales: Carlos, Gemma, Pablo y Susana. Por su ayuda, su guía, todos los momentos de trabajo, compartiendo risas, grandes momentos y entusiasmo por la investigación.

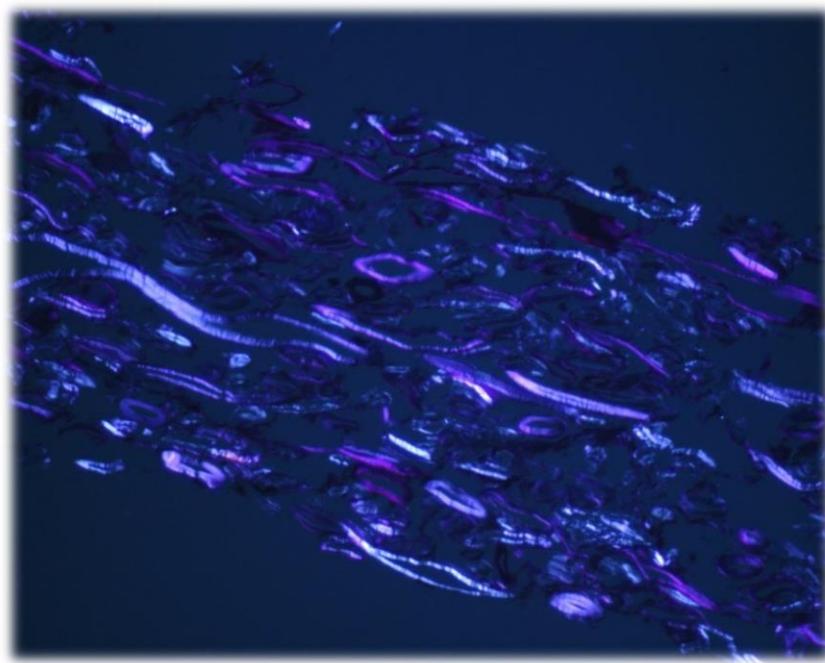
No puedo olvidarme en estos agradecimientos del laboratorio I+D de SAICA. Gracias por vuestra colaboración, experiencia laboral y conocimientos especializados, así como vuestra amabilidad, gratitud y simpatía hacen que gran parte de este trabajo sea vuestro. Hay muchos nombres que vienen a mi mente, y especialmente a todas las personas del laboratorio químico I+D: Miguel, Alberto, Susana, Nacho, Pepe, Mauricio... y, sobre todo, a Azucena por todas sus horas de trabajo conmigo, todas las ideas compartidas y todo su apoyo.

Quiero expresar mi agradecimiento a mis padres por apoyarme siempre y por enseñarme el valor del esfuerzo y el trabajo. Gracias por ser siempre una fuente de consuelo y guía y por todos los ratos de “niñeros” que han hecho posible que esta Tesis se haya terminado de escribir. Gracias a toda mi familia (hermanos y cuñados) por tener siempre una palabra de ánimo, preguntarme y darme energía.

Quiero agradecer también a todos los amigos que me han acompañado, aunque no puedo nombrar a todos porque no acabaría, si que quiero hacer especial mención a Clara y a Tania por sus palabras de ánimo constante y a Diego por todos los almuerzos juntos.

Y, por último, gracias y mil veces gracias a Guillermo, gracias por tu apoyo incondicional. Gracias por todo el tiempo que has sacrificado para que yo pudiera sacar adelante este trabajo, por todo tu amor. Gracias por animarme cuando lo veía imposible, por escucharme y comprenderme.

ÍNDICE



1. INTRODUCCIÓN, OBJETIVOS Y RESUMEN	1
1.1. Introducción	3
1.2. Objetivos	6
1.3. Resumen	8
1.4. Bibliografía	9
2. ANTECEDENTES	11
2.1. El papel reciclado	12
2.1.1. Reciclaje de papel en España	12
2.1.2. Características de papel reciclado	14
2.2. Fabricación de papel reciclado	16
2.2.1. Producción de pasta	16
2.2.2. Producción de papel	20
2.2.2.1. Parte húmeda	20
2.2.2.2. Parte seca	22
2.2.3. El agua en la fabricación del papel	24
2.2.4. Acabado del papel	24
2.3. Estructura del papel	26
2.3.1. La celulosa	26
2.3.2. Fibras de celulosa	27
2.3.3. Cargas y aditivos	29
2.4. Resistencia del papel	30
2.4.1. Características de las fibras	31
2.4.2. Fuerza del enlace entre las fibras	32
2.4.2.1. La formación de uniones fibra-fibra	32
2.4.2.2. Resistencia de las uniones entre fibras	33
2.4.2.3. Otros factores que influyen en la resistencia del enlace entre las fibras	36

ÍNDICE

2.4.3. Área de enlace entre las fibras	37
2.4.4. Formación de la hoja	38
2.4.5. Influencia de los aditivos en la resistencia del papel	39
2.5. Aditivos para la fabricación del papel	41
2.5.1. Almidón	41
2.5.2. Agentes de retención y drenaje	42
2.5.3. Cargas minerales y colorantes	44
2.5.4. Aditivos de resistencia en seco para el papel	44
2.5.4.1. Poliacrilamidas	46
2.5.4.2. Quitosano (o chitosan)	47
2.5.4.3. Aminas poliméricas	48
2.5.4.4. Carboximetilcelulosa (CMC)	50
2.6. Modos de actuación de los aditivos de resistencia del papel	51
2.7. Bibliografía	55
3. MATERIALES Y MÉTODOS	66
3.1. Materiales	67
3.1.1. Papel recuperado	67
3.1.2. Aguas frescas	67
3.1.3. Aguas de proceso	67
3.1.4. Aditivos poliméricos	68
3.1.5. Materiales auxiliares	72
3.2. Preparación de polímeros	74
3.2.1. Preparación de las disoluciones de poliacrilamida	74
3.2.2. Preparación de las disoluciones de quitosano	74
3.2.3. Preparación de las disoluciones de polivinilamina	75

3.2.4. Preparación de las disoluciones de carboximetilcelulosa	75
3.3. Procedimientos de trabajo	78
3.3.1. Repulpado del papel	78
3.3.2. Proceso de formación de papel	78
3.3.3. Densificación de hojas de ensayo	79
3.4. Incorporación de los polímeros a la pasta	81
3.4.1. Procedimiento de incorporación de poliacrilamidas	81
3.4.2. Procedimiento de incorporación del quitosano	82
3.4.3. Procedimiento de incorporación de polivinilamina y carboximetilcelulosa	82
3.5. Técnicas de caracterización de las fibras	84
3.5.1. Morfología de las fibras (análisis óptico de luz polarizada Kajaani)	84
3.5.2. Residuo de ignición (o contenido en cenizas)	84
3.5.3. Microscopía óptica	84
3.5.3.1. Procedimiento de inclusión en resina	84
3.5.3.2. Medida del espesor de pared mediante imágenes obtenidas con microscopio óptico.	85
3.5.3.3. Medida de la anchura de la fibra	86
3.5.3.4. Medida del perímetro de las fibras	87
3.6. Técnicas para la caracterización de los polímeros	88
3.6.1. Densidades	88
3.6.2. Microscopía óptica de fluorescencia	89
3.6.3. Potencial Z en disolución de la carboximetilcelulosa	90
3.6.4. Determinación de grupos carboxilo y grado de sustitución	90
3.7. Propiedades de la pasta	93
3.7.1. Consistencia de la pasta	93
3.7.2. Potencial Z	93
3.7.3. Demanda catiónica	94

ÍNDICE

3.8. Técnicas para la caracterización de los papeles	95
3.8.1. Contenido de materia seca	96
3.8.2. Componentes inorgánicos	96
3.8.3. Gramaje	96
3.8.4. Espesor del papel	96
3.8.5. Densidad del papel	97
3.8.6. Propiedades de tracción	97
3.8.7. Resistencia a la compresión	98
3.8.8. Resistencia al estallido	99
3.8.9. Permeabilidad al aire	99
3.8.10. Coeficiente de dispersión de la luz	99
3.8.11. Área relativa de enlace (RBA. “Relative bonded area”)	100
3.8.12. Microscopía óptica	101
3.8.13. Microscopía electrónica de barrido	101
3.8.14. Picaje	102
3.8.15. Repulpabilidad del papel	102
3.9. Aplicación del modelo de Page: modelo teórico para predecir la resistencia a la tracción.	103
3.10. Planificación Experimental	104
3.10.1. Selección de los aditivos	104
3.10.2. Estudio del efecto de incorporación de aditivos en el papel reciclado	106
3.10.2.1. Estudio de la incorporación de poliacrilamidas [AGF]	106
3.10.2.2. Estudio de la incorporación de quitosano [AGF]	108
3.10.2.3. Selección y estudio de la incorporación de polivinilamina y carboximetilcelulosa [AGF]	110
3.10.3. Efecto de las aguas de proceso de máquina en la incorporación de los aditivos	113
3.10.3.1. Estudio de la incorporación de poliacrilamidas [AGP]	113

3.10.3.2. Estudio de la incorporación de quitosano [AGP]	118
3.10.3.3. Estudio de la incorporación de polivinilamina y carboximetilcelulosa [AGP]	119
3.10.4. Modelo de Page	122
3.10.4.1. Aplicación del modelo de Page al papel reciclado y a las modificaciones realizadas en el papel.	122
3.10.4.2. Hipótesis sobre la interacción de los polímeros con las fibras	125
3.11. Bibliografía	126
4. ESTUDIO DEL EFECTO DE INCORPORACIÓN DE LOS ADITIVOS EN EL PAPEL RECICLADO CON AGUAS FRESCAS	134
4.1. Incorporación de poliacrilamidas (PAM) al papel reciclado	137
4.1.1. Optimización del lavado en el procedimiento de incorporación de las poliacrilamidas (PAM)	137
4.1.2. Influencia de la dosis en la incorporación de poliacrilamidas (PAM)	142
4.1.3. Influencia del número de capas en la incorporación de poliacrilamidas.	146
4.1.4. Análisis morfológico	149
4.1.5. Pruebas de repulpabilidad del material	151
4.2. Incorporación de quitosano al papel reciclado	154
4.2.1. Influencia de la dosis de incorporación del quitosano	154
4.2.2. Influencia del tiempo de preparación del quitosano	157
4.2.3. Influencia del pH de incorporación del quitosano	158
4.2.4. Análisis morfológico	160
4.2.5. Pruebas de repulpabilidad del material	161
4.3. Incorporación en capas de distintos polielectrolitos catiónicos con carboximetilcelulosa (CMC) al papel reciclado	162
4.3.1. Selección de polielectrolito catiónico	162

ÍNDICE

4.3.1.1. Incorporación polietilenimina (PEI) y carboximetilcelulosa (CMC)	162
4.3.1.2. Incorporación polivinilamina (PVA) y carboximetilcelulosa (CMC)	169
4.3.1.3. Incorporación hidrocloruro de polialilamina (PAH) y carboximetilcelulosa (CMC)	170
4.3.1.4. Comparación entre las incorporaciones: PEI-CMC, PVA-CMC y PAH-CMC	171
4.3.2. Incorporación PVA-CMC: Comparación número de capas incorporadas	173
4.3.3. Análisis morfológico	175
4.3.4. Pruebas de repulpabilidad del material	178
4.4. Comparación de las modificaciones realizadas con aguas frescas	179
4.5. Bibliografía	181
5. EFECTO DE LAS AGUAS DE PROCESO EN LA INCORPORACIÓN DE LOS ADITIVOS	186
5.1. Incorporación de poliacrilamidas (PAM) al papel reciclado	190
5.1.1. Efecto de las aguas de proceso en la incorporación de poliacrilamidas	190
5.1.2. Estudio de distintos factores de incorporación	191
5.1.3. Comparación entre la adición de diferentes poliacrilamidas catiónicas	205
5.1.4. Análisis morfológico	226
5.1.5. Análisis de la viabilidad industrial	227
5.2. Incorporación de quitosano al papel reciclado	229
5.2.1. Análisis de las propiedades mecánicas	229
5.2.2. Efecto de las aguas de proceso	231
5.2.3. Comparación con la incorporación al papel de almidón catiónico	232
5.2.4. Análisis morfológico	234
5.3. Incorporación de polivinilamina (PVA) y carboximetilcelulosa (CMC) al papel reciclado	235

5.3.1. Efecto de las aguas de proceso en la incorporación de polivinilamina y carboximetilcelulosa	235
5.3.2. Estudio de distintos factores de incorporación	237
5.3.3. Incorporación única de la carboximetilcelulosa (CMC)	243
5.3.4. Análisis morfológico	259
5.4. Comparación de las modificaciones realizadas con aguas de proceso	260
5.5. Bibliografía	263
6. APLICACIÓN DEL MODELO DE PAGE AL PAPEL RECICLADO. ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DE LOS ADITIVOS EN EL PAPEL.	267
6.1. Caracterización de las fibras	269
6.1.1. Análisis Kajaani	269
6.1.2. Densidad de la fibra	272
6.1.3. Morfología de la fibra	272
6.1.3.1. Espesor de la pared de la fibra	272
6.1.3.2. Anchura de fibra	273
6.1.3.3. Cálculo del perímetro de la fibra	274
6.2. Caracterización de las hojas de ensayo	275
6.2.1. Densidad aparente	275
6.2.2. Cenizas del papel	278
6.2.3. Coeficiente de dispersión de luz (<i>S</i>) para el cálculo de RBA	279
6.2.4. Índice de resistencia a tracción (<i>i_{Tracción}</i>)	283
6.3. Aplicación del modelo de Page al papel reciclado con el área de enlace relativa (RBA) medida a partir de la dispersión de la luz (<i>S</i>)	285
6.3.1. Medida del área de enlace relativa (RBA)	285
6.3.2. Relación entre el RBA y densidad	288
6.3.3. Relación entre el RBA y el índice de tracción	290

ÍNDICE

6.3.4. Estimación del Zero-Span	293
6.3.5. Estimación de la resistencia de enlace entre fibras (b)	295
6.4. Aplicación del modelo de Page al papel reciclado calculando el RBA a partir de las densidades	299
6.4.1. Cálculo de área de enlace relativa (RBA) a partir de las densidades	299
6.4.2. Relación RBA _{Batchelor} y el índice de tracción	305
6.4.3. Estimación del Zero-Span con RBA _{Batchelor}	308
6.4.4. Estimación de la resistencia de enlace entre fibras (b) con RBA _{Batchelor}	309
6.5. Relación entre el $i_{Tracción}$ experimental y el estimado por el modelo de Page	312
6.5.1. Resultados con RBA medido por dispersión de luz	312
6.5.2. Resultados con RBA medido por densidades	314
6.5.3. Comparación resultados con ambos métodos	315
6.6. Análisis del comportamiento de los polímeros a partir de los valores aportados con la ecuación del Page	319
6.6.1. Modificación con Poliacrilamidas [PAMs]	319
6.6.2. Modificación con Quitosano	320
6.6.3. Modificación con Polivinilamina [PVA] y carboximetilcelulosa [CMC]	322
6.7. Resumen de resultados obtenidos	324
6.7.1. Efecto de las aguas de proceso en las uniones entre las fibras	324
6.7.2. Efecto de las poliacrilamidas en las uniones entre las fibras	325
6.7.3. Efecto del quitosano en las uniones entre las fibras	325
6.7.4. Efecto de la polivinilamina y la carboximetilcelulosa en las uniones entre las fibras	325
6.7.5. Aplicación de la ecuación de Page con gramaje 130	326
6.8. Bibliografía	330

7. RESUMEN Y CONCLUSIONES	334
7.1. Resumen	335
7.2. Conclusiones	346
7.3. Aportaciones originales	349
7.4. Actividades futuras	350
ANEXOS	351
ANEXO I: Tablas de resultados del capítulo 4	352
ANEXO II: Tablas de resultados del capítulo 5	368
ANEXO III: Tablas de resultados del capítulo 6	392

Lista de abreviaturas y acrónimos

AC	Almidón catiónico
AGF	Aguas frescas
AGP	Aguas de proceso
CMC	Carboximetilcelulosa
DOE	Diseño de experimentos
FTIR	Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier
i_{Estallido}	Índice de resistencia al estallido
i_{SCT}	Índice de resistencia a la compresión en corto
i_{TEA}	Índice de energía absorbida durante la tracción
i_{Tracción}	Índice de resistencia a la tracción
PAC	Policloruro de aluminio
PAH	Hidrocloruro de polialilamina
PAM	Poliacrilamida
PAM(+)	Poliacrilamida catiónica
PAM(-)	Poliacrilamida aniónica
PEI	Polietilenimina
PVA	Polivinilamina
SEM	Microscopía electrónica de barrido
TAPPI	Asociación Técnica Americana de la Industria de la Pasta y el Papel

Glosario

Término	Definición
Aditivo	Agente que se añade en pequeña cantidad a una sustancia o durante un proceso, con objeto de introducir determinadas modificaciones sin cambiar esencialmente la sustancia o el proceso.
Aguas de proceso o aguas blancas	Aguas que en las papeleras y en las fábricas de materias fibrosas contienen en suspensión restos de fibras, materias de carga y otras sustancias sólidas empleadas en la fabricación. Son aguas blancas que escurren a través de las telas de los fieltros, de los espesadores y condensadores, así como también el agua de deshidratación desgotada a través de la tela de la mesa de fabricación y el agua residual.
Blanqueado	Es un tratamiento mecánico que se aplica al papel reciclado para eliminar las impurezas de impresión de la pasta.
Bobina	En la industria papelera, se denomina bobina a un gran rollo formado por el bobinado de la hoja continua de papel o cartón en un núcleo especial de cartón prensado, destinado a ser cortado en el formato deseado por las plantas de transformación del papel.
Ciclo de vida	Las fases sucesivas de la vida útil de un producto, desde la extracción/tratamiento de las materias primas hasta la eliminación final.
Cenizas	Las cenizas pueden constar de: a) materias minerales (carbonato de calcio, arcilla, dióxido de titanio...) y diversos residuos químicos utilizados en su fabricación b) materia metálica de la tubería y maquinaria, y c) cargas, pigmentos, recubrimientos o residuos de diversos aditivos.
Coarseness	Es un parámetro que relaciona la masa seca por unidad de longitud de una fibra. La unidad es $\mu\text{g}/\text{m}$. Afecta a la conformabilidad y grado de colapso de la fibra. Las fibras con mayor coarseness suelen tener paredes celulares más gruesas y, por tanto, son más rígidas y menos conformables.
Consistencia	Relación entre la masa, al seco absoluto, del material que pueda separarse por filtración a partir de una muestra de la pasta y la masa de la muestra sin filtrar, expresada en tanto por ciento.
Demanda catiónica	Cantidad de químicos y polielectrolitos necesarios para neutralizar la carga negativa superficial de las partículas
Desintegración	Operación que consiste en preparar una suspensión de fibras en un líquido, por disgregación de la pasta o del papel o cartón.
Espesor	Término genérico que sirve para designar el espesor de una sola hoja o el espesor medio de una muestra de papel o cartón.

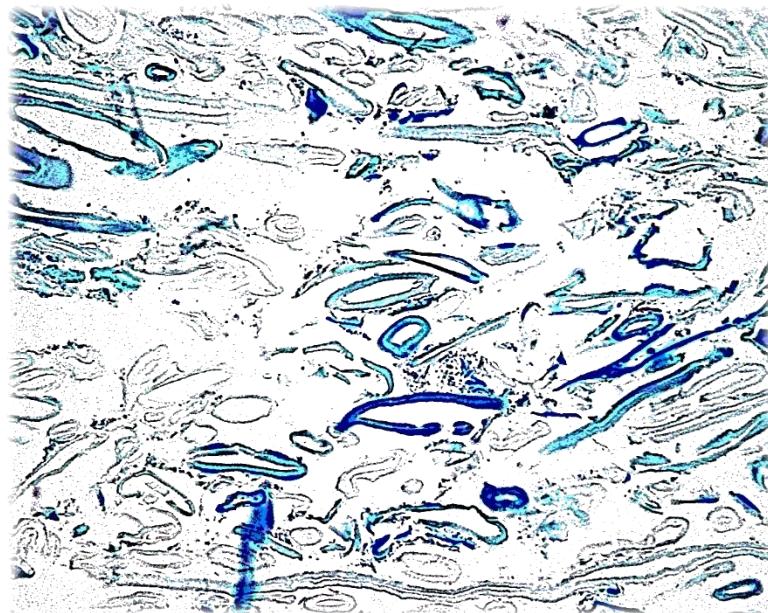
Término	Definición
Flexibilidad	La flexibilidad afecta la capacidad de las fibras para adaptarse alrededor de otras fibras y, por lo tanto, afecta el número de contactos fibra-fibra y el número de uniones y el área unida en la lámina.
Fuerza específica de enlace (b)	La fuerza específica de enlace (b) es la relación entre la fuerza de unión y el área de unión.
Gramaje	Masa de un papel o cartón, expresada en gramos por metro cuadrado, medida según condiciones normalizadas.
"Hornificación" (rigidización) de las fibras	Endurecimiento considerable de las fibras, disminución de la porosidad de las paredes de las fibras y una menor capacidad de hinchamiento. Debida, principalmente, a los procesos de deshidratación y secado previo de las fibras.
Humedad	Cantidad de agua existente en un material. Se suele expresar en porcentaje sobre la masa original de la muestra. La humedad absoluta es la concentración en peso referida al aire seco. Humedad relativa es una expresión del vapor de agua presente como porcentaje respecto al vapor de agua que el aire puede contener en el punto de saturación a la misma temperatura.
Índice de estallido	Cociente entre la resistencia al estallido y el gramaje del papel o cartón, determinados en condiciones normalizadas.
Índice de tracción	Es la resistencia a la tracción dividida por el gramaje.
Kajaani	Sistema automático de estudio biométrico y caracterización de fibras.
Máquina de papel	Sección de la fabricación del papel en donde, a partir de un flujo de pasta, se forma, prensa y seca la hoja, dando lugar a una bobina madre.
Normas EN	EUROPEAN NORM. Normas que son estándares europeos creados por el Comité Europeo de Normalización (CEN).
Normas ISO	INTERNATIONAL STANDARIZATION ORGANIZATION. Normas que son estándares internacionales.
Normas TAPPI	Normas que son estándares de la asociación estadounidense de la industria de la pasta, papel, embalaje y transformación.
Normas UNE	NORMA ESPAÑOLA. Normas AENOR
Papel	Hoja constituida esencialmente por fibras celulosicas de origen natural, afieltradas y entrelazadas.
Pasta	Suspensión acuosa de una o más pulpas y de otros productos, desde la etapa de la desintegración de la pulpa, hasta la formación de la hoja de papel o cartón.

Término	Definición
Potencial Z	Potencial eléctrico que existe en la interfase de todos los sólidos y líquidos; se usa para controlar los procesos de coagulación y floculación. También denominado potencial electrocinético.
Probeta	Porción de una hoja de muestra, cortada según se indica en el método de ensayo a realizar.
Probeta de papel	Parte alícuota específica de papel sobre la que se efectúa una determinación particular, conforme a las prescripciones de la prueba a que se destina la probeta.
Pulpa	Pasta, materia prima celulósica de estructura fibrosa y origen natural vegetal, preparada para la fabricación de papel y cartón.
Pulper	Sistema de desintegración de pasta formado por un depósito y un elemento agitador denominado rotor.
RBA	El término área de enlace relativa, RBA, es el cociente del área de superficie unida entre el área de superficie total de las fibras.
Refinado	Tratamiento mecánico de las materias fibrosas, con objeto de modificar y desarrollar algunas de sus características físicas, a fin de conferirles las cualidades necesarias para la fabricación de papel.
Refino	Aparato destinado a tratar las fibras en medio acuoso para conferirles propiedades en función del papel a fabricar.
Resistencia a la tracción	La resistencia a la tracción se define como la fuerza de rotura dividida por el ancho de la tira y se expresa en kN/m.
Rigidez	Facultad de un cuerpo de oponerse a las deformaciones, particularmente a la flexión; la medida viene dada por el módulo de elasticidad.
Rigidez de un papel o cartón	Resistencia que ofrece una probeta de papel o cartón, cuando se flexiona según un ángulo determinado.
Rugosidad del papel	Extensión a la que la superficie de un papel se desvía de una superficie plana absolutamente lisa. Se expresa como el volumen libre, por unidad de superficie, existente entre dos hojas de un papel puestas en contacto por la misma cara, medido en condiciones normalizadas.
Sólidos disueltos	Sólidos en solución que no se pueden remover por filtración determinados directamente o por diferencia entre los sólidos totales y los sólidos en suspensión.
Sólidos en suspensión	Sólidos insolubles que flotan o están en suspensión en la superficie de las aguas residuales u otros líquidos.
TEA	La absorción de energía de tracción, TEA, o energía de deformación por tracción, es la cantidad de energía por unidad de área del papel absorbida durante la deformación hasta

Término	Definición
	el inicio de la rotura en un ensayo de tracción. Puede ilustrarse como el área bajo la curva de alargamiento de carga y tiene unidades de J/m ² o N/m.
Vasos	Representan el sistema de conducción longitudinal de líquidos de una planta frondosa. Están compuestos por células muy especializadas, de forma tubular conectadas verticalmente entre sí para formar unos tubos de longitud indeterminada.

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN, OBJETIVOS Y RESUMEN



- 1.1. INTRODUCCIÓN**
- 1.2. OBJETIVOS**
- 1.3. RESUMEN**
- 1.4. BIBLIOGRAFÍA**

1.1. Introducción

Este trabajo, titulado “Uso de modificantes químicos no covalentes en la fabricación de papel reciclado. Estudio de la influencia de los mismos en las uniones de fibras”, ha sido desarrollado dentro del Grupo de Diseño y Desarrollo de Materiales del Instituto Tecnológico de Aragón, en colaboración con el departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente de la Universidad de Zaragoza.

El reciclaje de papel es el proceso de recuperación de papel que permite transformarlo en nuevos productos de papel. En concreto, permite utilizar de nuevo las fibras para la producción de papel o cartón y, asimismo, disminuye el consumo de recursos vírgenes [1]. Desde hace varios años, el reciclaje de papel ha experimentado un gran incremento, debido a la concienciación general hacia vías más sostenibles con el medio ambiente, hasta el punto de que algunas papeleras dependen completamente del papel recuperado [2]. Según los resultados presentados por la confederación europea de industrias del papel (CEPI), el uso de papel reciclado como materia prima en la producción de papel y cartón de papel supera al uso de pasta de papel de recursos vírgenes, siendo España el tercer país europeo con mayor consumo de papel reciclado por detrás de Alemania e Italia (Figura 1.1) [3].

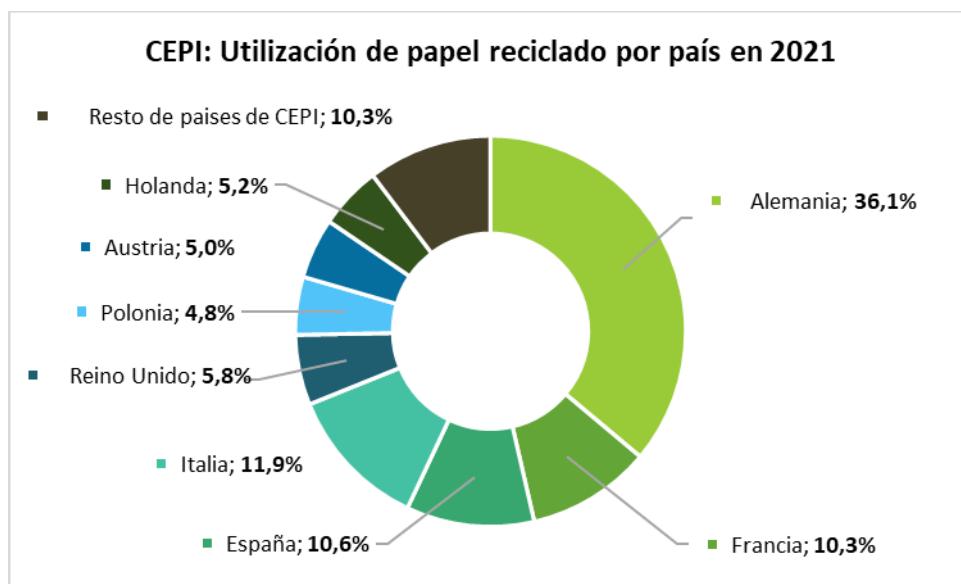


Figura 1.1. Datos de CEPI de utilización del papel recuperado como materia prima en los países europeos en 2021 [3].

Los procesos de reciclado conllevan, generalmente, una pérdida de propiedades mecánicas de las fibras de celulosa utilizadas [4]. El reciclado de las mismas hace que disminuya su capacidad de retención de agua, provocando un incremento en la rigidez, lo que disminuye su

conformabilidad tras el secado, durante el proceso de producción del papel. Asimismo, los enlaces entre las fibras se producen en menor número o son más débiles, afectando a las características del papel final [5–10]. De hecho, las propiedades mecánicas obtenidas a partir de papel reciclado suelen ser siempre inferiores a las del papel original.

Por otro lado, una de las estrategias de futuro dentro del sector papelero, y barajadas por la CEPI en su documento “The forest fiber industry: 2050 Roadmap to a low-carbon bio-economy” [11], es la producción de papeles de menor gramaje [12]. El reto está en cómo cumplir con los requisitos de calidad con una menor cantidad de fibras. Para ello, es necesario dotar a los papeles de una mayor resistencia mediante la mejora de la capacidad de enlace de las fibras. Una de las estrategias de mejora de la capacidad de enlace es el uso de agentes químicos o agentes de resistencia en seco.

La adición de agentes de resistencia en seco es una práctica convencionalmente utilizada por la industria papelera para incrementar las propiedades mecánicas del papel. En concreto, el más utilizado es el almidón nativo aplicado en superficie mediante prensas encoladoras tipo Size-Press.

También se conoce el uso de otros productos sintéticos como las poliacrilamidas, que se utilizan comúnmente como ayuda a la retención (retentivos) en los circuitos de preparación de pastas. Su uso está destinado a mejorar la fijación de diferentes aditivos, finos (fibra de pequeña longitud) y cargas, evitando su perdida con las aguas de proceso, lo que ocasionaría pérdida económica y problemas en los circuitos [13].

Más recientemente, han aparecido nuevos agentes de resistencia en seco sintéticos, capaces de formar puentes de hidrógeno con las fibras, como son las polialilaminas y polivinilaminas [14].

Debido a los grupos hidroxilo que posee en su estructura, la celulosa presenta carga aniónica, lo que permite su interacción con sustratos con carga opuesta (Figura 1.2). Por ello, es común el uso de polímeros cargados o polielectrólitos, aplicados en capas (layer by layer) [15,16], que interaccionan electrostáticamente para reforzar y mejorar las propiedades mecánicas del papel.

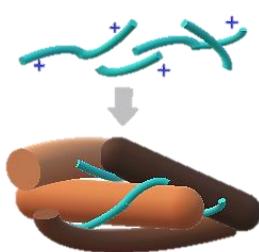


Figura 1.2. Esquema de modificaciones no covalentes de polielectrólitos con las fibras de celulosa.

Introducción, objetivos y resumen

La adsorción de polielectrolitos en la superficie de las fibras, mejora la adhesión molecular entre los sustratos, a la vez que se incrementa el área de contacto entre las fibras [17]. Cada etapa de adsorción sigue las leyes fundamentales de la adsorción de polielectrolitos, pero el mecanismo no está totalmente claro, tal y como expone Lingström [17], que propone algunos mecanismos termodinámicamente favorables, en los que la estructura en capas se forma para conseguir una reducción en la energía libre del sistema.

Aunque las aplicaciones de polímeros como refuerzo en papel son habituales, el principal inconveniente que presentan estos materiales es la falta de reciclabilidad del producto final obtenido. Este inconveniente podría ser subsanado con el uso de aditivos con estructuras similares a la celulosa y características biodegradables, como son el quitosano y la carboximetilcelulosa.

La mayoría de los estudios sobre el efecto de aditivos poliméricos en las propiedades mecánicas del papel, se han realizado sobre papeles fabricados a partir de fibra virgen y con aguas limpias, en muchos casos incluso agua destilada. El aspecto novedoso de esta tesis radica en el estudio de aditivos poliméricos de distinta composición química (poliacrilamidas, polivinilamina, quitosano y carboximetilcelulosa) sobre fibras recicladas, utilizando aguas del proceso industrial, y el análisis sus efectos sobre las propiedades mecánicas de los papeles producidos.

Las aguas de proceso poseen alta conductividad, lo que afecta a la movilidad de los polímeros electrolíticamente cargados en las mismas, y la presencia de cargas y cenizas afectan a la adsorción de los polímeros en las fibras. Estas cargas en las aguas son de naturaleza aniónica y pueden actuar como competencia en la fijación de los polímeros a las fibras influyendo en las propiedades mecánicas finales.

Otro aspecto novedoso planteado, es el estudio de la forma de actuación de los polímeros seleccionados en las fibras recicladas mediante la aplicación de modelos teóricos que explican el comportamiento mecánico del papel a tracción. Lo que se pretende es establecer relaciones entre las propiedades originales de las fibras y sus enlaces, con las propiedades mecánicas finales del papel.

1.2. Objetivos

El objetivo principal de esta tesis doctoral es el estudio de los efectos de la modificación con aditivos poliméricos, de las propiedades mecánicas de las fibras de celulosa recicladas, y el análisis de las posibles interacciones y efectos producidos por las aguas de proceso. Se propone, concretamente, modificar las características y propiedades de las fibras recuperadas mediante el uso de aditivos poliméricos, de tal manera que sea posible aumentar el número de enlaces e interacciones entre las mismas y mejorar las propiedades mecánicas de los papeles producidos a partir de ellas. Para ello, en el desarrollo de esta tesis, se estudian diversas opciones de modificación superficial no covalente. Como requisito imprescindible, se propone que las fibras obtenidas tras la incorporación de los aditivos tengan un alto grado de reciclabilidad.

Por otro lado, el hecho de poder predecir y controlar con antelación las propiedades de los nuevos papeles aumentaría la eficacia en el uso de la materia prima y la optimización de los recursos de partida. Es por ello, por lo que se ha incluido como objetivo de esta tesis el estudio teórico/práctico de las interacciones entre las fibras y del efecto de las modificaciones sobre el comportamiento final del papel.

Para la consecución de este objetivo global se han planteado los siguientes objetivos específicos, y sus tareas asociadas:

1. Estudio del efecto en las propiedades mecánicas del papel al modificar las superficies de las fibras recicladas, mediante métodos no covalentes. La modificación se ha llevado a cabo con distintos aditivos poliméricos y utilizando agua limpia (no perteneciente al proceso industrial).
 - a. Se han estudiado los efectos de la incorporación a las fibras recicladas de: capas de poliacrilamidas catiónicas y aniónicas, capas de polivinilamina y carboximetilcelulosa y la incorporación única de quitosano o quitosano. Tras las incorporaciones se ha analizado estructuralmente el papel obtenido: las propiedades de resistencia, la permeabilidad al aire y las propiedades relacionadas con la producción de papel.
 - b. Se ha estudiado el efecto de algunos de los principales factores que es preciso tener en cuenta en la incorporación de los aditivos (tiempo, pH, lavado, número de capas), con el fin de optimizar las condiciones.

- c. Además de las propiedades mecánicas, se ha examinado la morfología y la reciclabilidad del papel modificado con los aditivos.
2. Estudio del efecto de las aguas del proceso industrial sobre la absorción de los polímeros en las fibras de celulosa reciclada.
- a. Se ha realizado un estudio de la modificación con los distintos aditivos poliméricos de las fibras recicladas utilizando aguas de proceso. Se ha analizado estructuralmente el papel obtenido, las propiedades de resistencia, la permeabilidad al aire y las propiedades relacionadas con la producción de papel.
 - b. Para optimizar la incorporación, se ha analizado el cambio en la carga superficial de la pasta de papel y en la demanda catiónica del agua al incorporar los polímeros.
 - c. Se han optimizado los factores de incorporación con aguas de proceso (tiempos de incorporación, número de capas, agitación).
 - d. En el caso de la poliacrilamida catiónica (cPAM) y la polivinilamina (PVAm) se han estudiado distintos polímeros comerciales, con distinto peso molecular y cationicidad.
3. Conocer el mecanismo de actuación de los polímeros en su incorporación al papel. Para ello se ha seguido el modelo de Page [18], que relaciona las propiedades intrínsecas de las fibras y del enlace entre las fibras, con las propiedades finales del papel, en concreto con el índice de tracción.
- a. Se ha medido la densidad aparente, el coeficiente de dispersión de luz y el índice de resistencia a la tracción de las muestras de papel de laboratorio a partir de las fibras (formetas) y se han caracterizado los productos de partida: fibras y polímeros.
 - b. Se ha calculado el área de enlace relativa (RBA) de las formetas y examinado su relación con la densidad aparente y el índice de tracción.
 - c. Se ha aplicado la teoría de Page para estimar la resistencia de enlace entre las fibras, analizado la posibilidad de predecir las características de tracción del papel mediante las propiedades de las fibras y de los polímeros.

1.3. Resumen

En base a los objetivos planteados se estructura la memoria en 8 capítulos y los anexos.

Tras el primer capítulo “Introducción, objetivos y resumen”, se presenta un segundo capítulo “Antecedentes” en el que se presenta el estado del arte actual en el contexto del trabajo realizado. En primer lugar, se muestra una visión global del papel y su estructura. Posteriormente, se recoge una descripción más completa del proceso de reciclaje de papel, las características principales y el uso de aditivos del papel. Por último, se incluye una explicación del modelo de Page, un modelo teórico que explica el comportamiento del papel a la tracción.

En el capítulo 3, “Materiales y métodos”, se describen los equipos, materias primas empleadas y procedimientos utilizados para llevar a cabo la parte experimental de este trabajo.

En el capítulo 4 se presentan los resultados de la incorporación de los aditivos poliméricos a las fibras recicladas con aguas frescas (agua del grifo, no perteneciente al proceso industrial). A lo largo del capítulo, se describe el estudio llevado a cabo para la optimización, a escala de laboratorio, de los procedimientos de incorporación de los aditivos, analizando los cambios en las propiedades mecánicas y estructurales en el papel.

En el capítulo 5 se presenta el efecto de las aguas de proceso en la incorporación de los aditivos, incluyendo un estudio de la demanda catiónica en las aguas y la carga superficial de las fibras (potencial Z) al incorporar los aditivos. Debido a la variabilidad de las aguas en función del día, se ha incluido un estudio de la variación propia de las propiedades mecánicas del material (sin incluir los aditivos).

En el capítulo 6, se incluye la aplicación del modelo de Page [18] a las fibras recicladas modificadas con distintos polímeros, con objeto de obtener información sobre la interacción entre sus fibras. Además del efecto de los polímeros se estudian los cambios en el modelo producidos por la sustitución de las aguas frescas por aguas de proceso.

Por último, en el Capítulo 7 se resume brevemente el trabajo experimental realizado y se exponen las principales conclusiones obtenidas y las aportaciones originales logradas en la tesis a lo largo de su desarrollo.

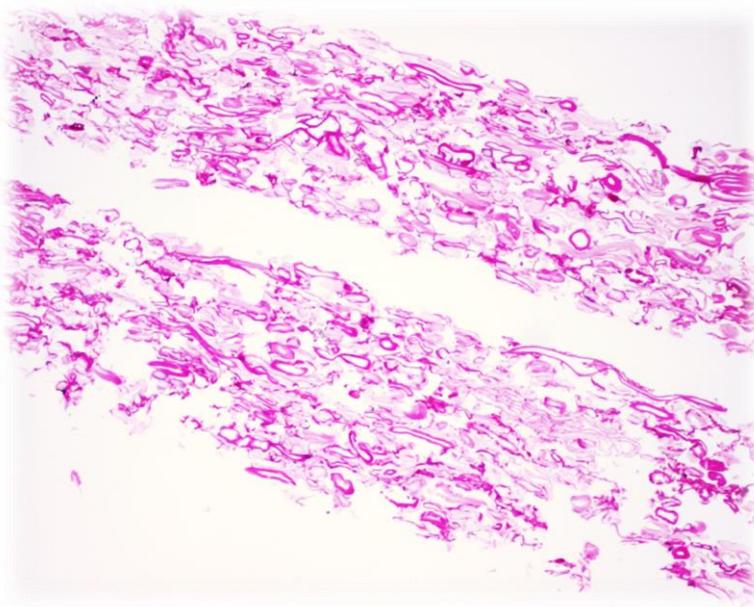
1.4. Bibliografía

1. Cabalova, I., Kacik, F., Geffert, A. & Kacikova, D. The Effects of Paper Recycling and its Environmental Impact. Open acces peer-reviewed chapter. IntechOpen (2011) doi:10.5772/23110.
2. Teschke, K.; Deners, P. Industria del Papel y de la Pasta de Papel. *Encycl. Salud Segur. En El Trab. 2001, Volumen III. Parte X. Capítulo 72.*
3. Key Statistics 2021. European pulp & paper industry 2022.
4. Fernandes Diniz, J.M.B.; Gil, H.; Castro, J.A.A.M. Hornification—Its Origin and Interpretation in Wood Pulps. *Wood Sci. Technol.* 2004, *37*, 489–494, doi:10.1007/s00226-003-0216-2.
5. Hubbe, M.A.; Venditti, R.A.; Rojas, O.J. What Happens to Cellulosic Fibers during Papermaking and Recycling? A Review. *Bioresources* 2007, *2*, 739–788.
6. Brancato, A. A. Effect of progressive recycling on cellulose fiber surface properties. Thesis. School of Chemical and Biomolecular Engineering. Georgia Institute of Technology (2008).
7. Howard, R.C.; Bichard, W. The Basic Effects of Recycling on Pulp Properties. *J Pulp Pap. Sci* 1992, *18*, J151–J159.
8. Sahin, H. A Study on Paper Recycling Effects on Cellulose Properties. *Turk. J. For.* 2013, *14*, 74–80, doi:10.18182/tjf.01580.
9. Nazhad, M. M. Fundamentals of Strength Loss in Recycled Paper. Thesis. Faculty of Forestry. University of British Columbia (1994).
10. De Ruvo, A., Htun, M., Ehrnroot, E., Lundberg, R. & Kolman, M. “Fundamental and practical aspects of paper-making with recycled fibers” in The Role of Fundamental Research in Paper Making, J. Brander (ed), Mechanical Engineering Pub., Ltd., London, Vol 1, 195-225 (1980).
11. *The Forest Fiber Industry: 2050 Roadmap to low-carbon bio-economy.* CEPI - Confederation of European Paper Industries. Brussels, Belgium (2011).
12. Hubbe, M.A. Prospects for Maintaining Strength of Paper and Paperboard Products While Using Less Forest Resources: A Review. *BioResources* 2013, *9*, 1634–1763, doi:10.15376/biores.9.1.1634-1763.
13. Formación: Fabricación de Papel. TORRASPAPEL, S.A. Grupo Lecta. Barcelona (2008).

14. Marais, A.; Wågberg, L. The Use of Polymeric Amines to Enhance the Mechanical Properties of Lignocellulosic Fibrous Networks. *Cellulose* 2012, **19**, 1437–1447, doi:10.1007/s10570-012-9712-6.
15. Lingström, R.; Notley, S.M.; Wågberg, L. Wettability Changes in the Formation of Polymeric Multilayers on Cellulose Fibres and Their Influence on Wet Adhesion. *J. Colloid Interface Sci.* 2007, **314**, 1–9, doi:10.1016/j.jcis.2007.04.046.
16. Lingström, R.; Wågberg, L.; Larsson, P.T. Formation of Polyelectrolyte Multilayers on Fibres: Influence on Wettability and Fibre/Fibre Interaction. *J. Colloid Interface Sci.* 2006, **296**, 396–408, doi:10.1016/j.jcis.2005.09.017.
17. Lingström, R. On the Adhesion Between Substrates Covered with Polyelectrolyte Multilayers. Doctoral thesis. KTH, School of Chemical Science and Engineering (CHE), Fibre and Polymer Technology. Stockholm (2008)
18. Page, D.H. A Theory for the Tensile Strength of Paper. *Tappi* 1969, **52**, 674–681.

CAPÍTULO 2

ANTECEDENTES



- 2.1. EL PAPEL RECICLADO**
- 2.2. FABRICACIÓN DEL PAPEL RECICLADO**
- 2.3. ESTRUCTURA DEL PAPEL**
- 2.4. LA RESISTENCIA DEL PAPEL**
- 2.5. ADITIVOS PARA LA FABRICACIÓN DEL PAPEL**
- 2.6. MODOS DE ACTUACIÓN DE LOS ADITIVOS DE RESISTENCIA DEL PAPEL.**
- 2.7. BIBLIOGRAFÍA**

En este capítulo se pretende mostrar una visión general sobre el papel, sobre su estructura química y proceso de fabricación, especialmente referido al papel reciclado. Posteriormente, se analizarán los distintos aditivos del papel que existen y, más específicamente, los aditivos poliméricos utilizados en el desarrollo de la presente tesis. Finalmente, se describirá el modelo propuesto por Page para relacionar la resistencia a la tracción del papel con la resistencia a la tracción de las fibras individuales y la resistencia de los enlaces que mantienen unidas las fibras.

2.1. El papel reciclado

Según la Real Academia Española (RAE) el papel es una hoja delgada que se hace con pasta de fibras vegetales [1]. Estas fibras pueden proceder de la madera, la paja u otras fuentes. En concreto, el papel reciclado se produce tras un proceso de recuperación de papel que ha sido utilizado previamente.

El papel consiste en una lámina muy fina, la cual está elaborada a partir de pasta de celulosa, que no es más que un conjunto de fibras de origen vegetal. Estas, para ser transformadas en papel, deben someterse a una serie de procesos que incluyen la separación y limpieza de las fibras, la obtención de una suspensión de dichas fibras en agua, la formación de la lámina y el secado. Además, se le agregar ciertos químicos para darle algunas características especiales.

Si las fibras que forman el papel son recicladas, al papel formado a partir de ellas se le denomina papel reciclado. Entre las aplicaciones principales del papel reciclado se encuentra la de soporte y superficie de escritura e impresión, o la utilización de este papel como envase y embalaje de una gran variedad de producto [2].

Por su parte, la serie de normas UNE-ISO 4046 definen el papel como una hoja constituida esencialmente por fibras celulósicas de origen natural, afieltradas y entrelazadas.

2.1.1. Reciclaje de papel en España

El papel y el cartón recuperados son aquellos usados, recogidos separadamente y procesados por un gestor de residuos para ser reciclados posteriormente en las fábricas de papel y cartón. La reutilización de papel usado como materia prima para la preparación de pasta ha aumentado en el transcurso de las últimas décadas, hasta el punto de que algunas papeleras dependen completamente de este tipo de materia prima. Según los datos de ASPAPEL, la tasa de reciclaje (papel que se recicla como materia prima en las fábricas papeleras sobre el consumo total de papel y cartón) en nuestro país se sitúa en el 78,3% [3,4].

Antecedentes

El papel y cartón recogido va a las plantas de tratamiento de las empresas del sector de la recuperación, donde se limpia, se clasifica (conforme a la norma UNE-EN 643 [5]), se acondiciona y se enfarda. Finalmente, las fábricas papeleras compran ese papel y ese cartón y lo reciclan, utilizándolo como materia prima para fabricar papel y cartón reciclado, que vuelve al consumidor en forma de diversos productos papeleros.

Todo producto o embalaje fabricado con papel o cartón se convierte, antes o después, en un residuo. Los residuos de papel y cartón proceden mayoritariamente de 3 fuentes:

- Sector industrial: principalmente industrias de fabricación y transformación, como las imprentas o cartoneras (por ejemplo, recortes).
- Sector comercial y oficinas: principalmente supermercados, almacenes, plantas industriales (fundamentalmente embalajes de cartón) y pequeñas oficinas (fundamentalmente papel impreso).
- Sector doméstico (embalajes mixtos, revistas y periódicos)

En España [6] el 80% de los residuos de papel y cartón provienen de la industria y el sector comercial, y el 20 % restantes de la recogida selectiva, los domicilios, las oficinas y los pequeños comercios.

Tanto el papel recuperado de la industria y el sector comercial, como el recuperado en oficinas suelen tener una calidad homogénea que permite clasificarlo de manera sencilla en calidades muy específicas, aunque es posible que el recuperado en oficinas esté mezclado con otras impurezas, como tinas, papel carbón, grapas, clips, etc. Sin embargo, el papel recuperado en los domicilios es una mezcla de distintas calidades que hay que separar posteriormente en las plantas de recuperación de los gestores. Además, igual que en el caso del papel de oficina, es posible que este papel se encuentre mezclado con otras impurezas como envases de vidrios, arenas, cables, textiles, grapas y clips, tintas, papeles resistentes a la humedad, encerados, etc.

Las principales operaciones del proceso de reciclaje de papel (Figura 2.1) son las siguientes:

- Disgregación del papel mediante su mezcla con agua, para formar una suspensión (pulpa de papel).
- En fases sucesivas de depuración se van separando las fibras de celulosa de las grapas, plásticos... Si se trata de papel impreso, se retiran también las tintas por un proceso de flotación.

- La pasta formada ya solo por fibras limpias pasa entonces a la máquina papelera.
- En la máquina se forma una banda húmeda de papel de la que se va eliminando el agua por gravedad, vacío, presión y finalmente con un secado térmico.

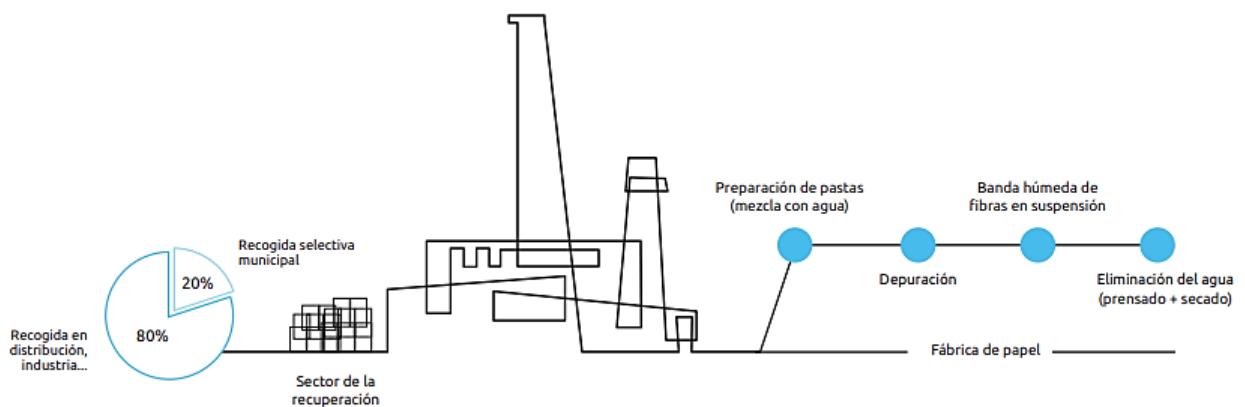


Figura 2.1. Esquema principales operaciones del proceso de reciclaje de papel [7].

Un signo distintivo del sector papelero español es el uso de materias primas locales. El 71% del papel usado que reciclan las fábricas papeleras ubicadas en España se recoge en nuestro país y el resto procede de Francia y Portugal fundamentalmente [7]. Ese alto nivel de reciclaje local es posible porque en Europa solo Alemania supera la capacidad recicladora de la industria papelera española, que garantiza el reciclaje en nuestro país de todo el papel y cartón recogido selectivamente, que cumpla con los estándares europeos de calidad.

Dichos estándares se establecen en la norma europea EN 643 [5], la Lista Europea de calidades estándar de papel y cartón para reciclar que define los distintos tipos de papel y cartón para reciclar usados como materia prima para el reciclaje en la industria papelera, y que, adicionalmente, especifica las tolerancias para los materiales no deseados o impropios.

2.1.2. Características del papel reciclado

A diferencia de lo que sucede con otros materiales, uno de los grandes inconvenientes del papel reciclado es la pérdida de propiedades del mismo. Al aumentar el número de ciclos en el reciclaje de fibras, la resistencia de los papeles producidos a partir de esta materia prima se reduce gradualmente, lo que se debe principalmente a la disminución de la resistencia de unión de las fibras. Esta pérdida de propiedades en el papel reciclado se atribuye principalmente al fenómeno de "hornificación" (rigidización) de las fibras y a la inactivación de su superficie externa como consecuencia del secado [8–11]. En otras palabras, la eliminación de agua de las

Antecedentes

fibras de celulosa utilizando técnicas que van desde la deshidratación en un formador de papel hasta el secado térmico puede dar como resultado un endurecimiento considerable de las fibras, una menor porosidad de las paredes de las fibras y una menor capacidad de hinchamiento, lo que comúnmente se conoce como hornificación [10].

Los tratamientos oxidativos usuales empleados en los procesos de blanqueo son otra de las causas del empeoramiento de las propiedades con los sucesivos reciclados ya que, además de la delignificación, estos tratamientos producen un incremento del contenido de grupos carboxilos en la pared fibrosa y/o en su superficie [8].

El papel recuperado no sólo contiene fibras con celulosa, hemicelulosa y lignina, sino también finos y materia disuelta y coloidal no fibrosa, resinas, almidones, aditivos del proceso de fabricación de pasta de papel, etc. En particular, la definición de finos es un punto de controversia entre los diferentes autores. La norma Tappi 261 [12] los define como la fracción de la pasta que pasa a través de una malla de 76 micras de luz. Están formados por materia fibrosa semicristalina de tamaño inferior a 0,5 micras de diámetro y varios micrómetros de longitud, además de materia coloidal no fibrosa. La concentración de finos en la pasta de papel también tiene influencia en las propiedades mecánicas del papel [13]. El efecto de los tratamientos mecánicos de la pasta incrementa el número de finos, perjudicando las propiedades mecánicas.

En definitiva, las fibras recicladas tienen una menor capacidad de unión y menor flexibilidad [9,14], junto con un mayor porcentaje de fibras de menor longitud y de finos.

Por otro lado, el uso de aditivos en el papel reciclado es habitual con el fin de mejorar las propiedades mecánicas del mismo, que se van perdiendo con los ciclos de reciclado. Sin embargo, en el uso de los aditivos de resistencia, como los polímeros catiónicos, aún existe un gran desconocimiento sobre su influencia en la unión de las fibras, aunque hay numerosos artículos al respecto de su uso [15–18]. En este punto cabe destacar la importancia que juega el almidón como aditivo para incrementar la resistencia del papel [19,20].

2.2. Fabricación del papel reciclado

La producción de papel se divide en dos etapas: producción de pasta papelera y producción de papel. La segunda etapa es común para los dos tipos de fibras (de madera o de papel reciclado), pero la producción de pasta papelera es diferente en función de cuál sea su origen.

2.2.1. Producción de pasta

Los problemas a los que se enfrenta la producción de papel reciclado son:

- La suciedad e impurezas presentes, arenas, grapas, elementos metálicos o cerámicos.
- Los denominados “stickies”, una mezcla de compuestos orgánicos, de naturaleza adhesiva cuya eliminación es necesaria en la mayor proporción posible para evitar problemas en el procesado del papel y en la propia calidad del papel final obtenido, así como otros compuestos como hidrocarburos líquidos, parafínicos, nafténicos, colas de pegado o plásticos que se encuentran presentes en la pasta durante el proceso de obtención del papel.
- Las variaciones de grado de refino, desgote, blancura y color de la materia prima.
- La reducción de las propiedades físicas, como la rigidez, la tensión máxima de rotura, el estallido.
- La contaminación microbiológica.

Por tanto, es necesario realizar un tratamiento previo al papel recuperado para conseguir los requisitos mínimos de calidad de la pasta. Las principales operaciones en el proceso de producción de las pastas a partir de papel reciclado son:

- **Desintegración:** El papel se introduce en un desintegrador (pulper) junto con grandes cantidades de agua.

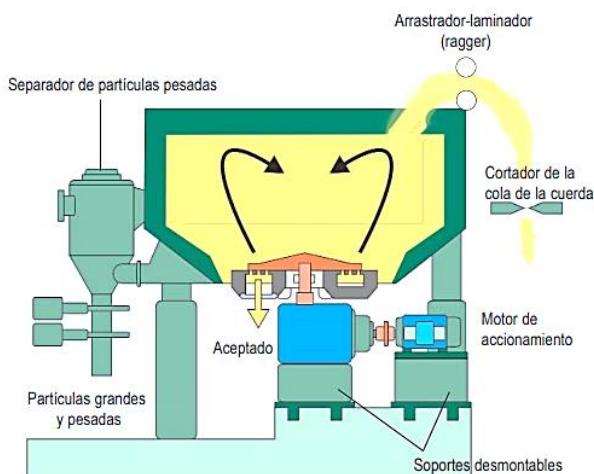


Figura 2.2. Esquema del pulper [21].

El pulper o desintegrador de pasta tiene por finalidad el deshacer los fardos de papel o de recorte recuperado para obtener una suspensión de fibras en agua que permita continuar el proceso. Esta suspensión contendrá la mayor parte de los contaminantes de menores dimensiones.

Los tipos de pulper normalmente utilizados son los de baja consistencia (<5% de sólidos en la suspensión), alta consistencia (> 5% de sólidos en la suspensión) y el pulper de tambor, teniendo todos ellos sus aplicaciones específicas.

Aunque el pulper es el recipiente en el que se produce la desintegración, se entiende por tal en ocasiones, el sistema de desintegración completo formado por el desintegrador propiamente dicho, el sistema de extracción de contaminantes ligeros o cuerda, el separador de elementos pesados (ver Figura 2.2), y otros que son complementarios y completan en algunas instalaciones la función de desintegración, como son el clasificador-despastillador o el tambor de separación y lavado final de los rechazos [21].

- Depuración:

Una vez desintegrado el papel para reciclar, la suspensión de pasta se somete a sucesivas etapas de depuración, que es el proceso mediante el cual se eliminan los rechazos de la pasta, entendiendo por rechazos todos aquellos materiales distintos al material fibroso. La separación de los distintos rechazos se hace atendiendo a criterios de forma, tamaño, densidad, deformidad y propiedades superficiales de las partículas a eliminar [22] (Figura 2.8).

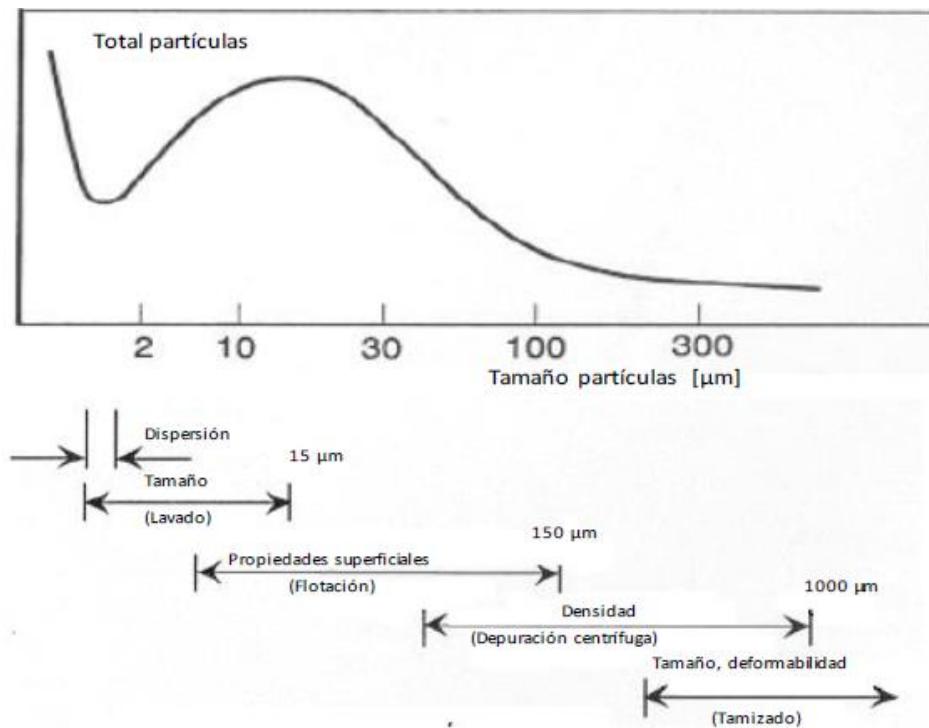


Figura 2.3. Esquema de los distintos métodos de eliminación de los rechazos [22].

- Destintado:

Una vez eliminados los rechazos por tamaño y densidad, la pasta se somete a un proceso de destintado. Éste es el procedimiento por el cual se desprenden y eliminan las partículas de tinta de las fibras, mejorando las características ópticas de la pasta y del papel fabricados a partir del papel para reciclar. Esta etapa de destintado es opcional, y no habitual. La mayor parte del papel recuperado se utiliza para la producción de cartones marrones y para estos productos, la pasta no se suele destintar.

- Dispersión

La dispersión es el proceso en el cual, los rechazos que no han podido ser eliminados (contaminantes adhesivos o *stickies* [23], tintas, etc.) son troceados a un tamaño inferior al nivel de visibilidad del ojo humano. Es un proceso opcional, cuya finalidad es evitar los efectos visuales negativos y evitar problemas en la máquina de papel.

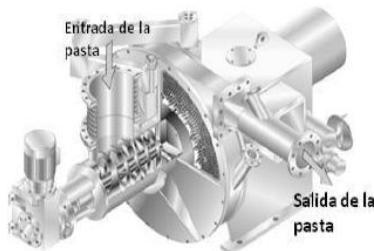


Figura 2.4. Dispersor de disco [22].

- Espesado

El espesado es un proceso de filtración cuyo objetivo es eliminar parte del agua de la suspensión de pasta, incrementando su consistencia (% de contenido de sólidos).

La máquina utilizada más frecuentemente para espesar la pasta es un espesador de tambor. Consta de una cuba de grandes dimensiones y de un rodillo cilíndrico perforado en su interior que gira. En contacto con su parte superior hay otro cilindro de menor tamaño que prensa la pasta y la conduce hacia la salida.

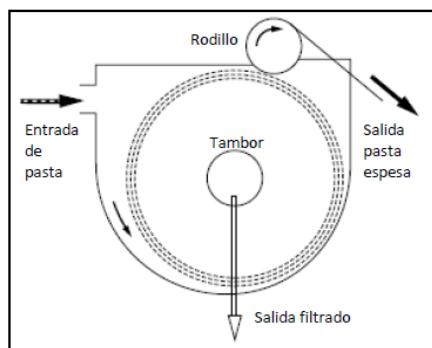


Figura 2.5. Espesador de tambor [22].

- Refinado:

Suele aplicarse en la parte final de preparación de la pasta y se emplea para que las fibras recicladas desarrollem sus propiedades. La aplicación de fuerzas de cizalla a la pasta, consigue la fibrilación de la capa externa de la fibra. Según la norma UNE 57003-3:2008, la fibrilación es la “liberación de fibrillas mediante la rotura parcial de las fibras al someterlas a un tratamiento adecuado, por ejemplo, a un refinado en pila o en un refino cónico o de discos”. Estas fibrillas superficiales aumentan los puntos de contacto entre fibras, proporcionando una mayor resistencia mecánica a la hoja de papel.

En el proceso de refinado, la suspensión de fibras se conduce a través de la apertura existente entre una pieza estacionaria (estator) y otra móvil (rotor), cuyas superficies presentan cuchillas y ranuras, contra la que las fibras son sometidas a esfuerzos de cizalla, sufriendo acciones de corte y de fibrilado (Figura 2.6). Este tratamiento mecánico conlleva cambios irreversibles en las fibras, incrementando su potencial de enlaces por la modificación producida en su morfología y tamaño [24,25]. Los tres cambios básicos que se producen en las fibras son:

- Corte: ruptura de la fibra en el plano perpendicular a su eje axial.
- Rasgado: ruptura en el plano paralelo al eje axial.
- Fibrilación: aparición de fibrillas superficiales.

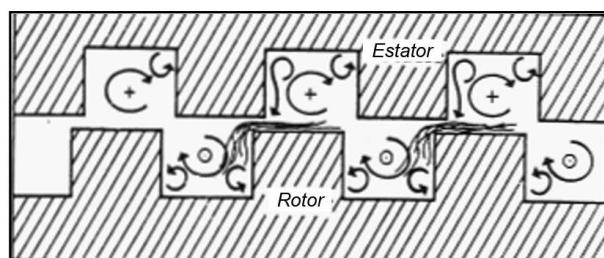


Figura 2.6. Funcionamiento del equipo de refino. Flujo entre las guarniciones del equipo y posicionamiento de las fibras sobre el rotor [26].

2.2.2. Producción de papel

La producción de papel está dividida en dos partes: Parte húmeda y parte seca.

2.2.2.1. Parte húmeda

La parte húmeda de la máquina de papel se entiende desde los circuitos de cabeza de máquina hasta la sección de prensas y constituye el corazón de la fabricación de papel. En esta parte del proceso a la suspensión de fibras previamente refinada, se le confieren las condiciones técnicas y funcionales requeridas para obtener el papel con las propiedades requeridas. Para conseguir estos objetivos se requiere la aplicación previa de diferentes tipos de aditivos que convierten la suspensión papelera en un sistema complejo desde el punto de vista fisicoquímico. La caja de entrada y el sistema formador son los responsables de que la suspensión dé lugar a una hoja con la composición y estructura deseada, todo ello compatible con una buena retención de los componentes de la suspensión [27]. En esta zona (Figura 2.7), la hoja se forma a partir del chorro de pasta saliente de la caja de entrada a baja concentración, aumentando ésta como

consecuencia del desgote que se produce a través de la tela (o las telas) hasta una concentración del orden del 18% que es a la que se transfiere la hoja a la sección de prensas [21].

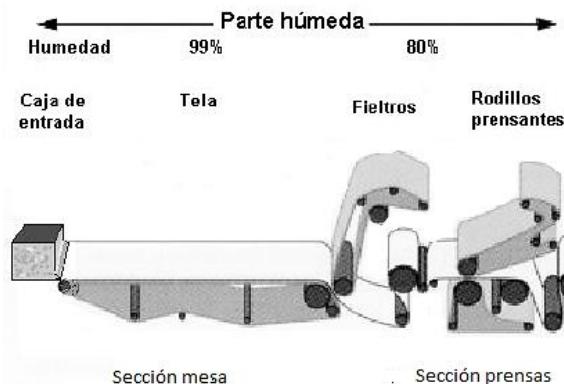


Figura 2.7. Esquema parte húmeda máquina de papel [22].

- **Caja de pastas o entrada:**

La caja de pastas se alimenta con una suspensión de fibras, con un porcentaje de fibras entre el 0,5 y el 1% en peso, y el resto agua. La función de este equipo es suministrar la suspensión de pasta a la máquina de papel de una manera perfectamente homogénea, con un flujo rectangular de la misma anchura que la máquina y a una velocidad homogénea y similar a la de la máquina de papel. Con ello se consigue que la distribución de las fibras sea uniforme y que el papel final sea lo más homogéneo posible [28].

- **Formador o mesa de fabricación:**

La función principal del formador es eliminar la mayor cantidad de agua de una manera progresiva y homogénea. La suspensión que viene de la caja de pastas se deposita sobre una o dos telas plásticas sin fin, que giran a la velocidad de la máquina, y que sirven de soporte a las fibras y permiten que el agua pase a través. Para aumentar la velocidad de drenaje, se utilizan equipos que proporcionan gradientes hidráulicos o vacío. Al final del formador el contenido en fibras habrá aumentado desde valores inferiores al 1% hasta el 18-20%.

- **Sección de prensas:**

La sección de prensas de la máquina de papel tiene por finalidad el disminuir la humedad de la hoja lo máximo posible, por medios mecánicos, antes de introducirla en la batería de secadores, donde el costo del secado es mayor.

La presión sobre la hoja se ejerce entre dos prensas o rodillos, en la línea de contacto o nip, situándose esta hoja entre uno o dos fieltros (superior e inferior) a los que se transfiere una

parte del agua eliminada de la hoja de papel o cartón que posteriormente se elimina de estos mediante tubos o ranuras aspirantes a vacío.

La hoja soportada en los fieltros va pasando por varios efectos, cada vez con mayor presión lineal, hasta obtener un papel con una humedad de aproximadamente el 50%.

2.2.2.2. Parte seca

En la Figura 2.8 se incluye un esquema de la parte seca de la máquina de papel, cuyos componentes se explican a continuación.

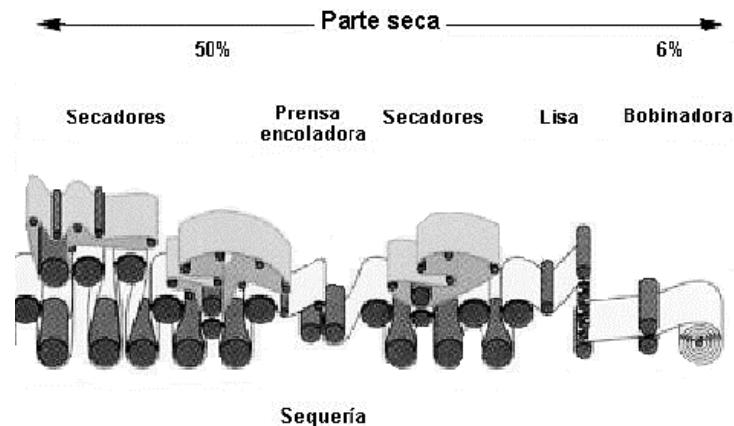


Figura 2.8. Esquema parte seca de la máquina de papel [22].

- Batería de secadores (pre y post sequería)

La batería de secadores tiene por finalidad el aumentar la sequedad de la hoja de papel desde los valores obtenidos a la salida de la sección de prensas (50%) hasta la sequedad final de la hoja (91-95%) [21].

En algunos casos (papeles bañados en *size-press* o similar) la batería se divide en dos partes llamadas pre-sequería y post-sequería. En la pre-sequería, la hoja se seca hasta la sequedad adecuada para la toma del baño (95-97%) siendo en la post-sequería donde se seca hasta la sequedad final de la hoja.

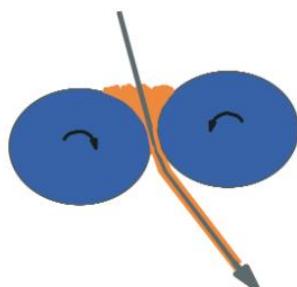
En estas baterías, la hoja se hace pasar por una serie de cilindros rotatorios calentados con vapor. El papel mantiene un íntimo contacto con la superficie de los secadores mediante un textil sintético y permeable al vapor, que se denomina tela de sequería. Esta tela también sirve para soportar y guiar la hoja a través de la sección de secado.

- Prensa encoladora

La prensa encoladora tiene por finalidad adicionar al papel (superficialmente o en todo su espesor en función del tipo de papel) diferentes productos en forma de suspensión o disolución. Estos productos pueden ser: almidón o compuesto de almidón, algún otro ligante, cargas minerales, etc..., todo ello en función del uso final del papel a tratar.

Los tipos más frecuentes son la *size-press* y *film-press* que se diferencian fundamentalmente en que, en la *size-press*, el bañado se produce por penetración del papel en una balsa formada inmediatamente antes de la línea de contacto de las dos prensas y en la *film-press* se aplica una capa de baño a cada una de las prensas y son éstas las que lo transfieren a una o ambas caras del papel.

a)



b)



Figura 2.9. Esquema funcionamiento a) *Size-Press* y b) *Film-press* [21].

- Enrolladora o pope

En la enrolladora, la hoja o banda de papel terminado se enrolla sobre un mandril metálico para obtener el “rollo de máquina”. El enrollado ha de hacerse con la evolución de la tensión a lo largo del diámetro del rollo de papel adecuada para la operación posterior de bobinado.

- Bobinadora

En la bobinadora, se corta longitudinalmente el rollo de papel que sale de la enrolladora y simultáneamente, se bobinan las bandas de papel resultantes sobre mandril de cartón, para producir bobinas de ancho y diámetro previamente definidos por el cliente.

Se controla, además, la tensión de bobinado a lo largo de la bobina para mejorar el comportamiento del papel en su utilización final.

2.2.3. El agua en la fabricación del papel

En el proceso industrial papelero, el agua se utiliza en la preparación de pasta y fundamentalmente como medio de transporte de la fibra de celulosa con la que se fabrica el papel, y del resto de productos adicionados durante la fabricación. Es decir, el agua se puede considerar como una materia prima dentro del proceso de fabricación del papel. Aunque su consumo ha disminuido considerablemente con el cierre de circuitos y con el cumplimiento de los reglamentos medioambientales, el agua sigue circulando masivamente por los circuitos del proceso como vehículo de transporte y, en sí misma, es otro producto químico que debe interrelacionarse con los demás [29]. La técnica de fabricación se basa precisamente en la propiedad natural que tienen las fibras de celulosa de unirse en presencia de agua, sin necesidad de adhesivos [7,30].

Independientemente de su color, se denominan aguas blancas, o aguas de proceso, a la suspensión obtenida a partir del drenaje de la pasta en la parte húmeda de la máquina que forma el papel [2,31,32]. Todas las tuberías y equipos que contienen aguas blancas forman parte del sistema de aguas blancas o de proceso.

Las aguas de proceso o aguas blancas, contienen tanto materia orgánica como inorgánica. Entre la materia orgánica, se encuentran los finos, pequeñas partes de fibra procedentes del refino de la pasta, además de restos de almidón, resinas, ceras, ácidos grasos y otros polisacáridos. Las cargas minerales componen de manera mayoritaria la materia inorgánica. Carbonato de calcio, talco, arcillas, son algunos de los pigmentos y cargas más empleados en la industria papelera. Además, algunos cationes metálicos y aniones pueden formar parte de su composición.

El contenido de materia seca de las aguas de proceso de máquinas de papel reciclado suele encontrarse entre el 0.3% y el 1%. El contenido de materia inorgánica es variable, reportándose contenidos de cargas minerales medidos con el ensayo de residuo de ignición de hasta el 57% (TAPPI 211 om-93). Así pues, se puede estimar que aproximadamente la mitad del contenido de materia seca de las aguas de proceso son cargas minerales y pigmentos, y la otra mitad corresponden a finos, restos de almidón y otras sustancias orgánicas [2].

2.2.4. Acabado del papel

Existen tratamientos adicionales que se realizan sobre el papel, previamente al bobinado, para mejorar las propiedades visuales:

- **Calandrado**

La lisa o máquina de calandra tiene por finalidad el lograr que el papel que se está produciendo en la máquina de papel, alcance la “lisura” requerida para el uso al que se destina, mediante uno o varios pasos entre rodillos. Es decir, se produce el prensado en seco del papel a través de los rodillos.

El material de construcción de los rodillos, la lisura de su superficie, la presión y temperatura aplicadas en el contacto, así como la composición y estructura del papel, determinan la lisura final del papel producido.

El prensado se puede producir utilizando dos rodillos duros, habitualmente de acero (lisa o calandra dura) o utilizando un rodillo duro y el otro blando (lisa o calandra blanda).

- **Estucado**

El estucado del papel es un proceso opcional en el que se recubre la superficie del papel con una capa de minerales. Junto al mineral se añaden ligantes y otros productos de proceso. Se aplica un estucado cuando se tienen requerimientos más exigentes sobre la superficie del papel. Una capa de estuco mejora las propiedades ópticas (blancura, brillo y opacidad) y superficiales del papel, obteniendo una superficie más adecuada para la impresión de alta calidad [22].

Aunque se ha descrito una configuración bastante general para la fabricación de papel reciclado, existen otras, en general con muchos elementos en común pero que pueden tener diferencias sustanciales. Estas diferencias en los procesos de producción de pasta y la configuración de la máquina de papel dependen de la materia prima de partida (madera, papel reciclado) y del producto final que se deseé obtener (papeles industriales, de escritura o tisúes).

2.3. Estructura del papel

La mayoría de los papeles que encontramos a diario, como el papel de la impresora, las cajas de cartón marrón, las toallas de papel, o los pañuelos faciales, son conjuntos de fibras que son casi enteramente compuestos de azúcares referidos como holocelulosa. La holocelulosa incluye la celulosa de polímero de cadena larga, y una variedad de hemicelulosas que son más cortas y pueden estar ramificadas. Es la celulosa en particular la responsable de las propiedades del papel que valoramos.

Las fibras de celulosa tienen una resistencia individual, flexibilidad y la capacidad de unirse unas a otras. Muchas propiedades del papel dependen en gran medida de esta resistencia individual de las fibras que lo forman y de la fuerza de las interacciones entre las mismas [33,34].

2.3.1. La celulosa

La celulosa es un polímero lineal natural formado por la unión de entre 400 y 15000 monómeros de glucosa mediante enlaces beta (1-4), en cuya estructura hay grupos ácido carboxílicos [35]. La presencia de estos grupos y de grupos alcohol hace posible la agrupación de cadenas de celulosa mediante puentes de hidrógeno [36] (Figura 2.10) dando lugar a microfibrillas y fibrillas que, dispuestas en distintas orientaciones, forman las paredes de las fibras papeleras [19].

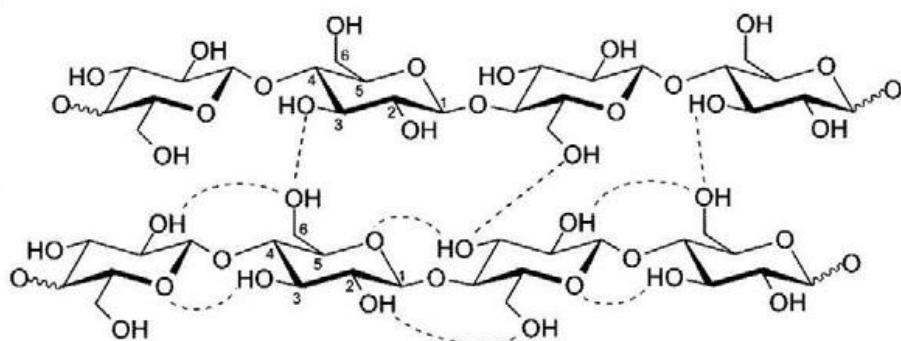


Figura 2.10. Cadenas de celulosa unidas mediante enlaces por puente de hidrógeno inter e intramoleculares [37]

Los grupos superficiales de las fibras celulósicas les confieren a las fibras una carga superficial negativa, permitiendo así su interacción con distintos aditivos. También son los responsables de la formación de puentes de hidrógeno fibra-fibra ya comentados y fibras-moléculas de agua (Figura 2.11), pudiendo, estas últimas, adsorberse químicamente por interacción directa con los grupos hidrófilos de las fibras, lo que produce su hinchamiento. Otra propiedad interesante de las fibras es la capacidad de intercambio iónico, debida a la presencia de los grupos ácido carboxílico, por lo que la presencia de determinados cationes en el medio puede afectar a su comportamiento.

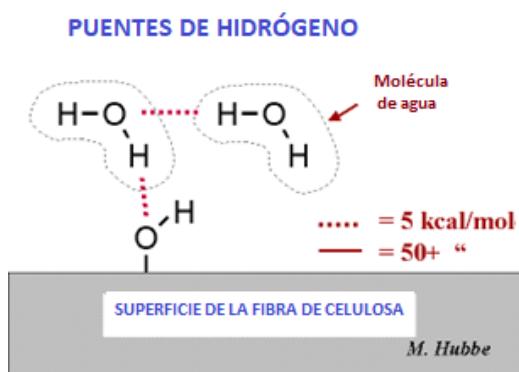


Figura 2.11. Uniones de puente de hidrógeno en la superficie de la fibra de celulosa [38].

2.3.2. Fibras de celulosa

Para entender las interacciones entre las fibras de celulosa que forman el papel, hay que empezar hablando de su estructura y especialmente de aquellas características de las fibras más implicadas en la capacidad de unión entre ellas. En especial, la longitud de la fibra, su flexibilidad y el ángulo de las fibrillas [39].

Las fibras de madera se clasifican, generalmente, según sus longitudes en dos grupos. Las fibras más largas, pertenecientes a maderas blandas (que provienen de árboles de hoja perenne) son de 3 a 5 milímetros (mm) de largo y se utilizan para reforzar el papel. Por otro lado, las fibras pertenecientes a madera dura (que provienen de árboles de hoja caduca) por lo general son mucho más cortas, aproximadamente 1.2 mm de longitud media, y se utilizan para llenar en los huecos y hacer el papel más suave. Ambas, las fibras de madera dura y las de madera blanda usualmente tienen un diámetro de, aproximadamente, 50 micrómetros [40]. Generalmente, la relación entre las características de la fibra y las propiedades de la pasta no son tan importantes en las pastas de madera dura como en las de madera blanda. Esto posiblemente puede atribuirse a la mayor heterogeneidad de las maderas duras, es decir, especialmente al mayor contenido de finos de las pastas de madera dura [39].

Además de la longitud de las fibras que forman el papel, es importante la química y la microestructura de las mismas, dado que estas van a aportar la resistencia y flexibilidad del papel. En primer lugar, las cadenas poliméricas largas de celulosa, que tienen alrededor de 10.000 unidades de glucosa ($C_6H_{12}O_6$), se asocian entre sí mediante enlaces de hidrógeno y fuerzas de Van der Waals para formar estructuras denominadas microfibrillas de celulosa, de unos 4 a 10 nm de diámetro y formadas por unas 50 moléculas de celulosa orientadas con la misma polaridad. Las microfibrillas se asocian entre sí mediante enlaces formados entre ellas y

por otros glúcidos, principalmente la hemicelulosa y las pectinas, que resultan en las fibrillas y fibras de celulosa, visibles al microscopio óptico. Dentro de los árboles y otras plantas, se encuentran las microfibrillas en las paredes celulares de las plantas. Las paredes celulares están compuestas de muchas capas de estas microfibrillas que están envueltas alrededor de un centro abierto llamado lumen (Figura 2.12).

Las fibras de celulosa pueden medir unas $0,5 \mu\text{m}$ de diámetro y de 4 a $7 \mu\text{m}$ de longitud. Las uniones entre las moléculas de celulosa mediante puentes de hidrógeno hacen que las microfibrillas de celulosa tengan unas propiedades cristalinas en algunas regiones, mientras que el resto adquiere propiedades paracristalinas.

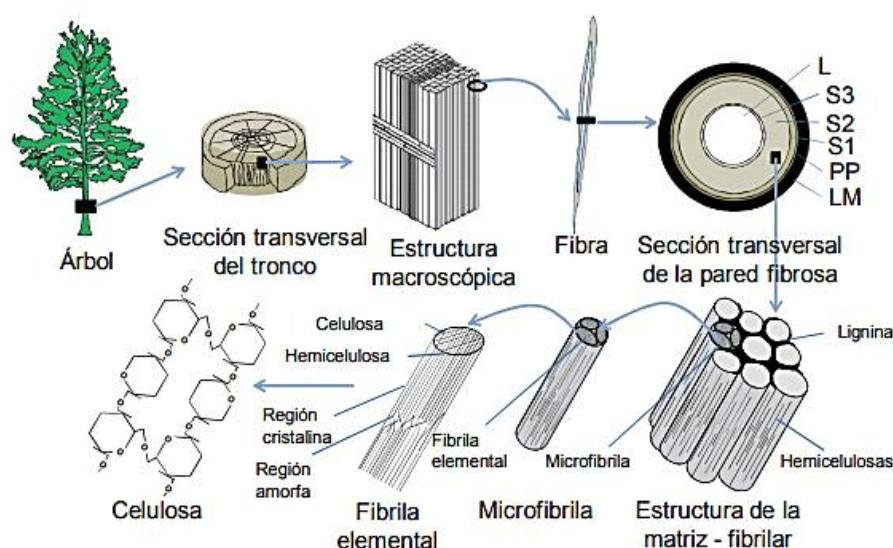


Figura 2.12. Diagrama de la estructura física de los materiales lignocelulósicos. En la imagen: LM- lámina media, PP- pared primaria, S1- pared secundaria S1, S2- pared secundaria S2, S3- pared secundaria S3, L- Lumen [41].

Debido a sus muchos grupos hidroxilo polares ($-OH$), la celulosa es hidrofílica. El agua se puede agregar y absorber entre las microfibrillas, haciendo la pared de fibra más suave e incluso más flexible. En la fabricación de papel, esta flexibilidad les permite a las fibras ser “aplanadas” en estructuras en forma de cinta cuando se presiona el papel. También puede fácilmente ajustarse a otras fibras, entrecruzándose entre sí y aumentando aún más el área de contacto entre las fibras. Esto permite que los enlaces de hidrógeno se formen entre las cadenas de celulosa cuando se seca el papel [40].

En el papel seco, los enlaces de hidrógeno son la fuerza adhesiva dominante, actuando, únicamente a distancias muy cortas. Como la celulosa es hidrofílica, cuando el agua penetra en la matriz del papel seco origina un debilitamiento acelerado del enlace fibra-fibra y por tanto, da lugar a una pérdida de la resistencia del papel [42–44]. En muchos productos, este

debilitamiento de los enlaces debido a la humedad puede ser un problema (como en sobres de correo, cajas de envío, y documentos de oficina que necesitan aguantar la lluvia y las salpicaduras ocasionales del agua derramada), sin embargo, al mismo tiempo, aumenta la reciclabilidad de estos materiales. Para añadir algo de resistencia a los efectos del agua sobre los enlaces de hidrógeno entre las cadenas de celulosa en el papel, los enlaces necesitan protección. Es aquí donde entran pequeñas cantidades de sustancias/ aditivos como son los agentes de encolado [40].

2.3.3. Cargas y aditivos

A la pasta, con la que posteriormente se fabrica papel, se incorporan productos químicos no fibrosos denominados cargas y aditivos con el objetivo de reforzar determinadas propiedades según el uso que se le quiera dar en el futuro.

Entre las cargas destacan el caolín, el talco, el carbonato de calcio y el dióxido de titanio. Son partículas minerales blancas y finas que tienen como objetivo mejorar las propiedades físicas, ópticas y de impresión del papel, proporcionando unas hojas más densas, blancas, lisas y opacas. Los papeles que incorporan estas cargas contienen aproximadamente un 15 % de su peso en cargas, aunque puede llegar a ser el 30 %. En todo caso, las cargas no son habituales en papeles fabricados con papel recuperado, que suelen ser papeles industriales (cartón, cartoncillo...), son más para los papeles de escritura.

Por lo que se refiere a los aditivos, se incorporan al papel un importante número de ellos con diferentes funciones. Entre otros, podemos mencionar los agentes de encolado, que permiten aumentar la resistencia del papel a la penetración de fluidos; los adhesivos de resistencia en seco (almidones, gomas), que ayudan a incrementar las propiedades mecánicas del papel; las resinas de resistencia en húmedo (melamina-formaldehído y poliamidas), que aumentan la resistencia del papel cuando se humedece, materiales colorantes (pigmentos), blanqueadores ópticos, microbicidas, etc... Estas cargas y aditivos, que cumplen funciones específicas en el papel, son un tipo de producto no deseado en el proceso de recuperación, ya que lo que se quiere obtener son las fibras de celulosa. Para determinar el contenido en cargas de un papel se incinera y, seguidamente, se calcula el porcentaje de cenizas: cuantas más cargas contenga, mayor será el peso de las cenizas [6].

2.4. La resistencia del papel

El uso final del papel va a condicionar la resistencia requerida. En el caso del papel reciclado, su uso mayoritario es como papel de embalaje, siendo las siguientes las propiedades más importantes que se exigen para este tipo de papeles:

- Rigidez.
- Resistencia de las uniones de las capas de papel en la dirección del espesor.
- Alargamiento del papel frente a cargas de tracción.
- Estallido. Indicativo de la dureza y resistencia del papel.
- Lisura, apariencia e imprimabilidad.
- Porosidad o permeabilidad al paso del aire. Debe ser adecuada y homogénea.
- Estabilidad dimensional en los procesos de absorción y desorción de agua.
- Resistencia en húmedo y a la humedad.

Estas propiedades dependen, entre otras cosas, del número de enlaces existentes entre las fibras. La manera en que se puede modificar el número de enlaces en el papel es a través de la elección del material de fibra (distinto material de partida, distinta capacidad de enlace) y mediante un repulpado correcto y refino de la pulpa [45].

A pesar de los esfuerzos realizados a lo largo de los años, la comprensión del mecanismo del enlace, a nivel molecular, es muy limitada. En varias situaciones, todavía existen dudas fundamentales sobre la contribución relativa de las distintas posibilidades de enlace: puentes de hidrógeno, enlaces iónicos, interacciones dipolares, interacciones polares inducidas, fuerzas de van de Waals y fuerzas covalentes (para las resinas de resistencia en húmedo) [46].

Por lo que se refiere a la resistencia de la hoja de papel, depende de los siguientes factores [45,47]:

- Características de las fibras: resistencia individual, longitud de las fibras, forma, cargas superficiales...
- Fuerza de enlace entre las fibras
- El número de enlaces por unidad de volumen y el área de enlace relativa (RBA).
- Formación de la hoja (es una medida de cómo se distribuyen las fibras en la hoja).

2.4.1. Características de las fibras

Como se ha comentado en el apartado 2.3.2, las características de las fibras son fundamentales para la resistencia posterior del papel. Para determinar las dimensiones de las fibras, la técnica estándar utilizada es la del análisis óptico. Existen equipos comerciales de luz polarizada que permiten caracterizar estas propiedades de las fibras, así como normas para su análisis [48,49].

Los parámetros y medidas proporcionados por este tipo de analizadores son:

- La longitud de fibras a lo largo de la línea central de la misma y longitud proyectada.
- Las distribuciones de longitud y fracciones.
- Grosor de la fibra.
- La forma de la fibra, como el parámetro de rizado (*Curl* y *Kink*¹).
- Vasos.
- Masa lineal (*coarseness*).
- Contenido en finos.

Por otro lado, los métodos como la microscopía óptica y electrónica de barrido (SEM) han sido ampliamente utilizados para la caracterización morfológica de las fibras. Un método de caracterización cada vez más empleado es la microscopía de fuerza atómica (Atomic Force Microscopy, AFM) con imágenes de alta resolución en 2D. Por su parte, cuando se pretende dar el salto a la determinación estructural en 3 dimensiones de una muestra física, una técnica que va cobrando cada vez más fuerza, a pesar de su dificultad por la compilación de los datos es la microtomografía computerizada de Rayos X [50]. A continuación, se presenta una imagen en 3D como muestra de la aplicación de esta técnica.



Figura 2.13. Representación de las fibras en un volumen digital de papel obtenido por microtomografía de Rayos X de alta resolución en modo absorción [50].

¹ *Curl* hace referencia a la desviación de la línea recta (curvatura) y *Kink* es una medida de los ángulos agudos que se forman en las fibras al doblarse (sobre todo en aquellas con tratamientos químicos y mecánicos).

Otro aspecto importante de las fibras es su carga superficial. La resistencia de las uniones (apartado 2.4.2.2) y las propiedades de tracción del papel son los parámetros más afectados por las cargas superficiales debido, principalmente, a un incremento en el área de contacto molecular cuando aumenta la carga [51]. La determinación de la carga total de las fibras se analiza por valoración conductimétrica según el método de Katz [52]. Por otro lado, Horwath junto con otros autores desarrollaron un método para determinar la densidad de la carga superficial [53].

2.4.2. Fuerza del enlace entre las fibras

2.4.2.1. La formación de uniones fibra-fibra

En una hoja de papel, las fibras individuales se mantienen unidas mediante dos tipos de fuerzas: las fuerzas de acoplamiento de Van der Waals y los enlaces de hidrógeno, que proporcionan al papel la resistencia mecánica y estructural esencial. Normalmente, la resistencia de la red de fibras que forma el papel depende de la unión entre las fibras: de la fuerza de los enlaces individuales y de todos los enlaces dentro de la red. Las propiedades mecánicas del papel están influenciadas por el área de unión y la fuerza de las uniones [34,45,54,55].

Un enlace entre fibras se puede dar en la zona donde dos fibras están tan cerca una de la otra, pudiendo ocurrir un entrelazamiento molecular o un enlace químico. Los enlaces mantienen unidas las fibras y, por tanto, contribuyen a la cohesión interna del papel. La unión entre fibras es esencial para la resistencia de la lámina [56].

El tipo de interacciones químicas que se dan en las uniones fibra-fibra, y la influencia de dichas interacciones en la resistencia de la unión y del papel, ha sido, durante mucho tiempo, un área de controversia y de debate. Todavía no hay un ranking claro sobre la importancia relativa de los diferentes tipos de interacciones. Una cosa clara, sin embargo, es que para que se den esas interacciones químicas existen otros factores importantes. Uno de ellos es, que las fibras han de ponerse en contacto. Si no hay contacto, no hay enlace [19].

Este contacto entre fibras colindantes se produce en la sección de formación de la máquina de papel [45].

La frecuencia de las colisiones entre las fibras depende de:

- La concentración de las fibras.
- La ratio longitud-diámetro de las fibras
- Las condiciones de agitación de la dispersión de fibras.

Antecedentes

La adhesión entre fibras es principalmente debida a los enlaces de hidrógeno [57], como ya se ha ido comentando en apartados anteriores. Para que se den estos puentes de hidrógeno, es necesario que las caras superficiales de las fibras se aproximen a distancias menores a 0,27nm [58]. Además de estos puentes de hidrógeno, la otra fuerza de unión principal entre las fibras son las fuerzas de Van der Waals. Estas fuerzas son más débiles que las de hidrógeno pero son más numerosas [19,34].

La superficie de las fibras de celulosas es rugosa (en una escala de 0.01-10 μm) y suele presentar fibrillas o microfibrillas que se extienden hacia el exterior. Mientras que la rugosidad reduce el contacto entre superficies adyacentes [59], la presencia de las fibrillas o microfibrillas aumentan las interacciones entre las fibras, como puede apreciarse en la Figura 2.14 [19].

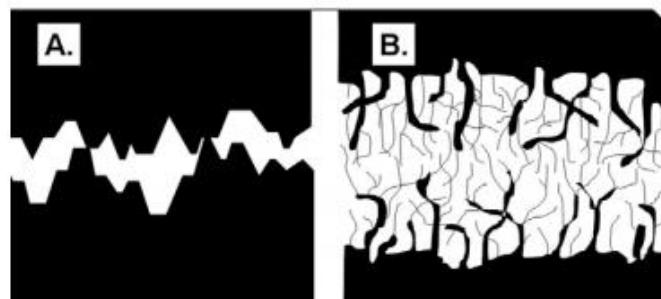


Figura 2.14. Esquema del contacto entre dos superficies de las fibras. A: considerando únicamente la rugosidad (vista convencional). B: Superficie fibrilada en condiciones de humedad [19].

2.4.2.2. Resistencia de las uniones entre fibras

En la resistencia del papel, influyen tanto la resistencia a la ruptura de las fibras individuales, como la resistencia de los enlaces que se forman entre las fibras [54]. En muchos casos de interés práctico se ha mostrado que la fuerza del enlace tiende a ser el punto más débil del papel, actuando como un factor limitante de la resistencia del mismo [54,60]. Esto llevó a muchos estudios de mejora de la fuerza del enlace a través de diversos métodos, entre ellos la adición de agentes químicos.

Tanto las fibras como su capacidad para formar uniones entre ellas están afectadas por su origen y sus tratamientos previos, como la especie de madera de la que proviene el papel (coníferas o frondosas), condiciones de cocción y blanqueamiento, y tratamientos mecánicos. Durante la fabricación del papel, el material fibroso se somete a numerosas etapas del proceso que afecta a la tendencia de las fibras a formar uniones [61,62].

La resistencia de enlace es la fuerza que ha de ser aplicada por unidad de superficie para romper los enlaces entre fibras. Si la fuerza actúa a lo largo del eje de la fibra, la resistencia se llama resistencia específica de enlace a cortadura. Como en el caso de la resistencia de la fibra, en la resistencia de enlace no hay disponible ningún método directo rutinario de medida. Un método ampliamente aceptado para caracterizar la resistencia de las fibras es el test de tracción con mordazas a distancia cero, Zero-Span [63]. Con este valor del Zero-Span, utilizando la ecuación de Page [54] se pueden hacer estimaciones de la resistencia del enlace entre las fibras por unidad de área.

Por otro lado, se ha establecido que la resistencia del papel formado se incrementa con la densidad de la hoja, principalmente a través de un incremento en el área de enlace relativa (*Relative Bonded Area o RBA*, apartado 2.4.3) que puede ser determinada directamente.

Recientemente se están llevando a cabo estudios en los que se utiliza la microscopía de fuerza atómica (*Atomic Force Microscopy, AFM*) para efectuar estudios de resistencia del enlace fibra-fibra [64]. Sin embargo, este tipo de análisis requiere de mucho tiempo y son necesarias gran cantidad de medidas para poder obtener un valor característico.

Existen modelos teóricos para predecir la resistencia a la tracción del papel en el plano, basados en las propiedades que caracterizan las fibras que lo constituyen y sus interacciones [54,65,66]. La capacidad de enlace de las fibras se analiza en la actualidad siguiendo uno de estos modelos, en concreto el modelo de Page de resistencia a la tracción [54] cuya ecuación es:

$$\frac{1}{T} = \frac{9}{8Z} + \frac{12 \cdot c}{b \cdot P \cdot L \cdot RBA} \quad \text{Ecuación 2.1}$$

Donde:

- T : Índice de tracción de la hoja de papel (N·m/g).
- Z : Índice de tracción a Zero-span (N·m/g)
- c : Coarseness (masa por unidad de longitud, g/m).
- b : Resistencia específica a cortadura del enlace por unidad de área unida (Pa)
- L : Longitud media de las fibras (m)
- P : Perímetro de la sección transversal de la fibra (m)
- RBA : Área de enlace relativa

Si aceptamos que para un mismo tipo de fibras los valores de c , P y L pueden considerarse constantes, entonces la ecuación anterior puede simplificarse de la siguiente manera:

$$\frac{1}{T} = \frac{9}{8Z} + \frac{1}{(b/k)(RBA)} \quad \text{Ecuación 2.2}$$

Donde:

- $k = \frac{12 \cdot c}{P \cdot L}$
- b/k es proporcional a la resistencia específica de enlace,

En la bibliografía existen valores establecidos para las fibras vírgenes [67], pero apenas existen datos sobre fibras recuperadas. Por lo tanto, una de las primeras dificultades será obtener valores constantes de c , P y L para las fibras de papel recuperado, cuya estructura es muy heterogénea.

La ecuación 2.2 se puede representar también de la siguiente manera:

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{F} + \frac{1}{B} \quad \text{Ecuación 2.3}$$

Donde:

- F : parámetro relacionado con la resistencia de las fibras a la rotura.
- B : índice de resistencia del enlace de Page ($N \text{ m/g}$). Relacionado con la resistencia del enlace a la rotura, en el cual interviene tanto el RBA como la resistencia específica a cortadura de enlace por unidad de área.

Ambos términos se corresponden de la ecuación 2.3. se corresponden con los términos de la derecha de la Ecuación 2.2. El primer término del lado derecho de la ecuación ($1/F$) representa la contribución de la resistencia de la fibra a la resistencia a tracción de una hoja de papel. La resistencia de una fibra individual está influenciada por un gran número de factores incluyendo la eliminación de hemicelulosas, entre otros.

El segundo término en la parte derecha de la ecuación ($1/B$), da información acerca de la contribución de la resistencia del enlace entre fibras a la resistencia a tracción. Este término incluye dos variables; en primer lugar, b o la resistencia de enlace a cortadura por unidad de área, (dependiente de la composición química de las fibras), y en segundo lugar el área de unión

relativa (RBA). Propiedades morfológicas de las fibras como el grado de fibrilación también influyen sobre la resistencia de enlace a cortadura por unidad de área.

La segunda variable, el *RBA*, depende del área superficial de las fibras, que a su vez se ve afectada por la rugosidad superficial de las fibras. Una superficie suave (poco rugosa) incrementa el *RBA*.

Asimismo, la adición de agentes químicos (como el almidón y otros aditivos), que incrementan la resistencia, también contribuye a la formación de enlaces más fuertes. Estos pueden afectar tanto a la resistencia de enlace a cortadura (*b*) como al *RBA*. Un punto importante que se pretende investigar dentro de este trabajo mediante la utilización del modelo de Page es, además de la resistencia de las fibras de papel recuperado, la interacción entre los aditivos y dichas fibras, y su contribución a la resistencia.

Sin embargo, la ecuación de Page no tiene en cuenta los efectos del índice de curvado de la fibra y la formación del papel. Hoy en día se conoce que estos parámetros poseen un impacto significativo en la resistencia a tracción y están comenzando a ser considerados [67].

Gurnagul y colaboradores [68] destacaron que el modelo sólo puede ser aplicado sobre la fracción fibrosa de la pasta y cuando el índice de curvado es constante. Destacaron, además, que si la resistencia a la tracción zero-span es constante, los cambios en la resistencia a la tracción son atribuibles exclusivamente a cambios en resistencia de enlace.

2.4.2.3. Otros factores que influyen en la resistencia del enlace entre las fibras.

Influencia del contenido de hemicelulosa y lignina.

Es conocido que la presencia de lignina en la superficie de las fibras reduce la resistencia de enlace a cortadura por unidad de área (*b* en la ecuación de Page), probablemente porque la lignina interfiere con la formación de puentes de hidrógeno [69].

Por otro lado, un incremento en las cantidades de hemicelulosa contribuye a incrementar la resistencia de enlace a cortadura. La determinación de ambos componentes se lleva a cabo en la actualidad mediante la aplicación de normas estándar [70,71].

La influencia del refinado.

El refinado influye en las estructuras de las fibras de muchas maneras diferentes. Los efectos del refinado sobre las fibras son los siguientes:

- Eliminación de la pared de fibra primaria.
- Fibrilación externa.

- Fibrilación interna.
- Corte de fibra.
- Creación de nuevos finos y superficie de fibra.
- Disolución parcial de la pared de la fibra y aumento de la conformabilidad de la fibra.

Explicando brevemente estos efectos y su relación con las uniones entre las fibras, para facilitar la formación de contacto con otras fibras, es importante obtener fibras más flexibles y que se hinchen a partir de la fibrilación interna. Y por otra parte, para la formación de fuertes enlaces en los puntos de contacto de las fibras, se necesita fibrilación externa y disolución de las sustancias que componen las fibras [34,72].

En el proceso de refinado, el área de unión de las fibras aumentará debido a la fibrilación de la superficie de la fibra y al aumento de la flexibilidad de las fibras. Debido a una mejor capacidad de unión, la resistencia a la tracción y la resistencia al estallido del papel mejorarán, junto con la compresión del papel.

2.4.3. Área de enlace entre las fibras

El área relativa de enlace (RBA) es un parámetro que da idea de la capacidad de enlace entre fibras. Es el cociente entre el área de superficie unida y el área de superficie total de las fibras [73] puede ser estimada a partir del coeficiente de luz dispersada (S) de la hoja [45,74]. En este análisis se asume que la luz dispersada, como pasa a través del papel, es directamente proporcional al área superficial de la fibra en contacto con el aire. Por lo tanto las áreas enlazadas de las fibras no contribuirían a la dispersión de la luz [19].

Otro método utilizado para la medida del RBA es la técnica de absorción de nitrógeno (análisis BET) establecida por Brunauer, Emmett y Teller y posteriormente adaptada para materiales de papel por Haselton [75]. Este método presenta limitaciones dado que mide no sólo el área disponible para la unión, sino también la superficie total de la fibra accesible al gas, como el área del lumen interno y los poros en la pared celular [13,76].

Igual que el análisis BET, el método de dispersión de luz también tiene sus limitaciones. El uso de mayor refinamiento o mayor presión para variar la resistencia a la tracción puede introducir diferencias adicionales, como fibrilación y colapso del lumen, que afectan la dispersión de la luz. Además, otra objeción al método es que dos superficies de fibras cercanas a la mitad de la longitud de onda de la luz, que no dispersan la luz, no necesariamente tienen que estar unidas

entre sí, ya que la distancia de unión puede ser más corta [77]. Aun así, el método de dispersión de luz es el más ampliamente utilizado.

2.4.4. Formación de la hoja

La “formación de papel” es un término se refiere a como está constituida la estructura interna del papel, concretamente a la uniformidad con que están distribuidas las fibras en una hoja de papel. Es importante porque afecta tanto a la apariencia como el rendimiento de los productos de papel y cartón. Para una buena formación, es necesario evitar una floculación excesiva de la pasta durante la misma.

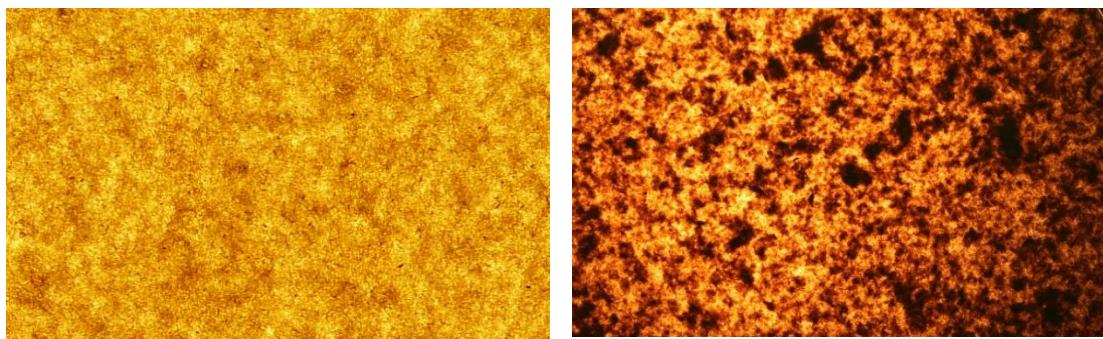
Para una correcta formación del papel las fibras tienen que estar distribuidas uniformemente. Para ello, es importante controlar distintos parámetros durante la fabricación del mismo, como son la agitación de la pasta, consistencia de la pasta en la fabricación y formación de flóculos [78–80].

- Agitar adecuadamente la pasta es fundamental para fabricar un buen papel. Si la pasta no se agita lo suficiente, la superficie del papel será rugosa y porosa con una formación no uniforme. Si se agita demasiado la pasta, se reducirá la proporción de fibrillas largas y se producirán demasiadas fibras “finas” o cortas y rotas., lo que daría como resultado un papel débil y quebradizo.
- Consistencia de la pasta: El papel se fabrica a partir de una suspensión o lechada acuosa de fibras que normalmente varían en concentración o consistencia entre 0,5 y 1,0% de sólidos. Cuanto más espesa sea la suspensión, más pesado será el gramaje de la hoja de papel.
- Flóculos: Además, cuanto más espesa es la suspensión y más larga es la longitud de las fibras, más fuerte es la tendencia de las fibras a “flocularse” o formar grumos. Si estos flóculos no se dispersan antes de que se forme la hoja, darán como resultado un papel con una formación “flóxica” o grumosa. Este efecto se puede ver mirando a través de una hoja de papel con una luz intensa brillando detrás, es decir, con luz transmitida.

Por lo tanto, la formación de papel floculado es causada por una distribución no uniforme de fibras en el papel y, en casos extremos, esto puede dar como resultado una impresión y una reproducción caligráfica deficientes y desiguales.

La formación del papel se identifica con la uniformidad con la que la luz se transmite o pasa a su través. Para saber si un papel tiene buena formación podemos mirar una hoja de papel a

contraluz; un papel con una buena formación se presenta con una apariencia uniforme; mientras que, en los papeles con mala formación, la apariencia no es uniforme y se pueden apreciar agregados de fibras con zonas más densas, con mayor o menor acumulación en ciertas zonas.



(a) Buena formación

(b) Mala formación

Figura 2.15. Ejemplos de formación de una hoja de papel de ensayo: (a) Hoja con una buena formación; (b) Hoja con mala formación.

Hay técnicas con las que los fabricantes de papel pueden evaluar la formación del papel, se hace una revisión visual en la que se compara el aspecto del papel a analizar contra muestras que tienen un estándar de formación, como esta evaluación puede ser subjetiva, existen otras pruebas con instrumentos más precisos para analizar esta propiedad. Muchos de estos instrumentos analizan la varianza en imágenes tomadas con luz difusa transmitida, dando un índice general y analizando a la vez tamaño de flóculo [81].

La formación de la hoja afecta a otras propiedades como la tersura o lisura del papel, la acumulación de las fibras en ciertos lugares y una distribución dispar, da lugar a crestas y valles, es decir una superficie con espesor poco uniforme. Paralelamente, puede afectar a la resistencia de la hoja, especialmente a la resistencia a la tracción y al desgarro.

2.4.5. Influencia de los aditivos en la resistencia del papel

El efecto sobre la resistencia en seco del papel de los aditivos comerciales es, generalmente, inferior al efecto que produce el refinado de la pasta. Además, cuando se evalúan los aditivos de resistencia en seco, es preciso tener en cuenta que el efecto de los mismos en otras variables tales como la formación de la hoja, la retención de finos [82] y el prensado en húmedo [83,84].

Como se ha comentado en el apartado anterior, la formación de la hoja tiene un efecto fuerte, y muy conocido, en la resistencia del papel [82,85–87]. Muchos aditivos de resistencia en seco son catiónicos y se asocian tanto con un aumento de la retención de finos como con el deterioro de la formación del papel. Además, es muy difícil comparar los efectos de los distintos aditivos

en base a experimentos realizados en distintos laboratorios bajo diferentes condiciones de formación de la hoja.

El aspecto más interesante cuando hablamos de aditivos de resistencia en seco es su actuación sobre la fuerza de enlace entre las fibras y el incremento en el número de enlaces. Generalmente, la resistencia de la hoja es significativamente inferior a la resistencia de una fibra [47], es decir, el enlace fibra-fibra es el punto débil cuando hablamos de la resistencia del papel en seco [47,54,88]. Esto provoca que, en muchos casos, el efecto de los aditivos sea mayor en hojas de papel más débiles debido a que estos aditivos pueden actuar tanto mejorando la unión entre las fibras, como aumentando el número de enlaces entre las mismas.

Algunos aditivos de resistencia en seco, como los almidones, mejoran tanto la resistencia específica del enlace como el área enlazada, mientras que las poliacrilamidas (PAM) y la carboximetilcelulosa (CMC) tienden a mejorar, en primer lugar, la resistencia específica del enlace. Estos y otros aditivos se describen más ampliamente en el apartado 2.5.

2.5. Aditivos para la fabricación del papel

Como se ha comentado, en la fabricación de papel ha ido cobrando protagonismo, a lo largo de los años, el uso de distintos aditivos químicos que complementan las propiedades aportadas por la celulosa y que confieren al papel, en determinados casos, propiedades que no sería posible alcanzar sin la ayuda de estos productos.

Por otra parte, la utilización de papel recuperado y el cierre de los circuitos han incrementado la necesidad de desarrollar nuevos productos que aporten soluciones tecnológicas a los problemas crecientes que se presentan en la parte húmeda de la máquina de papel.

Los aditivos del papel se pueden clasificar como aditivos de procesos o aditivos funcionales.

- Los aditivos de proceso son materiales que mejoran el funcionamiento de la máquina de papel, tales como aditivos de retención y drenaje, biocidas, dispersantes y antiespumantes. Se agregan principalmente a la parte húmeda de la máquina de papel.
- Los aditivos funcionales son materiales que mejoran o alteran las propiedades específicas del producto de papel tales como rellenos, agentes de encolado, tintes, abrillantadores ópticos, aditivos de resistencia en húmedo y en seco. Se pueden agregar a la pasta previo a la formación de la hoja, o superficialmente tras la formación de la misma [15].

Los aditivos más comúnmente utilizados son el almidón, las cargas minerales y colorantes, además de los agentes de retención y drenaje.

2.5.1. Almidón

El almidón es un producto químico, soluble en agua, y compuesto de amilopectina (que tiene una estructura molecular ramificada) y amilosa (que tiene una estructura molecular lineal). Es un aditivo ampliamente utilizado en la fabricación de papel [2,89], especialmente en el papel reciclado para embalajes, ya que es capaz de suplir la resistencia mecánica deficitaria producida por el uso de fibras recicladas. Su objetivo principal es mejorar las propiedades de resistencia del papel seco.

Normalmente se incorpora al papel de dos maneras diferentes: o bien en forma de almidón modificado que se adiciona en masa sobre la pasta, o en forma de almidón nativo aplicado superficialmente al papel formado y seco, mediante una prensa encoladora [90] (apartado 2.2.2.2).

El almidón es originariamente aniónico por lo que su retención en masa por las fibras de celulosa resulta pobre. Por tanto, para su aplicación en masa es necesario mejorar su retención, mediante la cationización de los almidones, que permite facilitar su afinidad por las fibras de celulosa. Esta adsorción es irreversible, y supone además un incremento en la retención de finos y cargas, contribuyendo a un mejor desgote y retención en la mesa de fabricación. Las funciones principales del almidón catiónico son la floculación de fibras y finos, la retención de pigmentos y finos, y el desarrollo de un mayor número de enlaces entre las fibras, dotando a la hoja de mejores características mecánicas [16,91–93].

Por otro lado, para su aplicación en superficie es preciso someterlo previamente a un proceso de cocción. Esta cocción tiene como objetivo la solubilización del mismo ya que el almidón es soluble solamente en agua caliente. Esto se debe a que al calentar, los granos de almidón se abren y se desarrollan las cadenas de amilasa y amilopectina de su interior, formando una dispersión coloidal donde pueden funcionar como formadores de enlaces [2]. A nivel industrial, la dispersión coloidal se prepara mediante el uso de cocedores en continuo, aunque la cocción en discontinuo sigue todavía en uso.

Cuando el almidón nativo es aplicado en la prensa encoladora proporciona resistencia mecánica, rigidez, disminuyendo la porosidad de la hoja y mejorado la imprimabilidad de los papeles destinados a impresión y escritura. Por la capacidad de aumentar los enlaces que posee el almidón [89], se emplea también como agente ligante de papeles bicapa, en los que normalmente se aplica en forma de spray o cortina en el momento de la unión de ambas capas.

Uno de los problemas del almidón es que el almidón utilizado es almidón alimentario, con lo que su uso para la producción de papel entra en competencia con el uso alimentario.

2.5.2. Agentes de retención y drenaje

Las cargas minerales empleadas en la producción de papel, no presentan afinidad por las fibras, por lo que su retención es muy baja. Los agentes de retención poliméricos incrementan la retención de cargas y finos en la hoja y formación, evitando que se pierdan al eliminar el agua, además de retener agentes encolantes, colorantes y otros componentes de las aguas blancas o de proceso. La retención es el tanto por ciento de las fibras o cargas minerales que permanecen en el papel acabado, respecto a las que se introducen con la pasta en la mesa de fabricación [94].

Los dos mecanismos básicos de retención son los siguientes:

- Por filtración o retención mecánica de las partículas de mayor tamaño, que los alvéolos de la tela de formación, o los huecos dejados por la primera capa de fibras depositada sobre la tela.
- Por agregación coloidal, es decir, por el proceso fisicoquímico de interacción entre las superficies de las partículas y las fibras inducidas por fenómenos de floculación y coagulación.

La mejora de la retención en las máquinas se realiza actualmente a través del control de los aspectos coloidales mediante el uso de agentes químicos de retención y drenaje. Los polímeros o polielectrolitos utilizados para mejorar la floculación en la fabricación de papel se denominan habitualmente ayudas de retención o retentivos [29].

Por otro lado, una vez que se sobrepasa la dosis necesaria de estos productos para retener la máxima cantidad posible de finos y cargas, este tipo de aditivos incrementan el drenaje de agua en la mesa de fabricación, lo que permite incrementar la velocidad de producción, o disminuir el consumo de vapor en la sequería. Esto se debe a que consiguen romper la estabilidad coloidal de la suspensión.

También se usan como neutralizadores de impurezas aniónicas presentes en las suspensiones de fibra, debido al empleo de aguas blancas para la dilución. Son capaces de coagular los compuestos presentes sobre la superficie de las fibras.

Los agentes de retención y drenaje son ampliamente utilizados como aditivos en la producción de papel. En general, están constituidos por polímeros sintéticos o naturales modificados. Su efecto en la parte húmeda de la máquina de papel lo realizan actuando como agentes floculantes de la suspensión papelera. El drenaje y la retención están íntimamente ligados entre sí.

Normalmente, los productos empleados son polielectrolitos catiónicos. Los polímeros de bajo peso molecular y elevada carga superficial, como el policloruro de aluminio (PAC) o el cloruro de polidialidimetilamonio (PDADMAC), se emplean como agentes de coagulación o fijadores, mientras que los polímeros de alto peso molecular y baja carga superficial, como las poliacrilamidas (PAM), polivinilaminas (PVA) o el polióxido de etileno (PEO), se emplean como agentes de retención. Su utilización se lleva a cabo diluyendo el producto en agua, normalmente en relaciones 1:100, para facilitar la distribución en la pasta [2].

2.5.3. Cargas minerales y colorantes

Las cargas minerales o “material de relleno” que se incorporan a la pasta de papel tienen por objeto llenar los orificios entre las fibras de celulosa para mejorar la densidad y formación del papel, además con su uso el papel pierde transparencia, adquiere brillo, blancura y mejora la impresión. Al ser aditivos con un coste bajo, normalmente más baratos que las fibras y de mayor densidad, se utilizan también para disminuir los costes de producción [94]. Sin embargo, presentan algunos inconvenientes, como la perdida de uniones entre las fibras lo que afecta negativamente a sus propiedades mecánicas del papel [95]. Al depositarse entre las fibras interfieren en los enlaces entre ellas, lo que se traduce en una pérdida de la resistencia a la tracción, el estallido y el rasgado del papel.

Aunque disminuyen la resistencia del papel, la mayor parte de los papeles incorporan distintas cantidades de carga.

Las principales cargas minerales empleadas son el caolín, el carbonato de calcio natural, el carbonato de calcio precipitado, el talco, el sulfato de calcio, el dióxido de titanio y la sílice precipitada, entre otros [2,96,97]. Su adición al papel suele darse en porcentajes de entre el 20 y 35%.

2.5.4. Aditivos de resistencia en seco para el papel

La forma tradicional de aumentar la resistencia de una hoja es mediante el tratamiento mecánico de las fibras para hacerlas más flexibles o aumentar su fibrilación, lo que dará como resultado un área de contacto más grande entre las fibras cuando se forme la hoja (apartado 0). Sin embargo, este aumento en la fibrilación, que produce un aumento en el número de finos, puede suponer un aumento en el tiempo de deshidratación de la suspensión de fibras (desgote) durante la formación de la hoja, lo que supondría una disminución en la producción. Además, este incremento en el refinado de las fibras, también supone un incremento en la densidad de la hoja que se forma. Todo esto ha llevado a la necesidad de encontrar nuevas formas de mejora de la resistencia del papel [33].

Una opción para la mejora de esta resistencia de las fibras recicladas es utilizar aditivos de resistencia en seco. Suelen ser polímeros solubles en agua, hidrófilos, naturales o sintéticos [15]. La resistencia en seco del papel mide la capacidad del papel fabricado para resistir a una serie de ensayos mecánicos, entre los que se encuentra la resistencia a la tracción, al estallido, al aplastamiento, interna interfibras, a la rigidez del papel, etc [98].

A lo largo de este trabajo, se han considerado diferentes aditivos químicos que pueden utilizarse para la mejora de las propiedades mecánicas del papel, reforzando el enlace entre las fibras. A pesar de la información disponible sobre el uso de aditivos de resistencia [15,18,20,91,99,100], en muchos casos aún se debate entre si el polímero actúa internamente en la pared celular reforzando la fibra, o si, por otra parte, ayudan a mejorar las uniones entre las fibras actuando superficialmente [45,98]. Debido a la relación observada, entre el peso molecular y las mejoras en las propiedades mecánicas del papel se cree que, en la mayoría de los casos, el polímero actúa mediante un mecanismo de adhesión superficial.

Además del peso molecular, otra propiedad importante a considerar es la densidad de carga de un polímero. La densidad de carga de un polímero puede ser más importante que su peso molecular cuando hablamos de mejorar tanto la retención como las propiedades mecánicas del papel [101]. Aunque no hay muchos estudios al respecto, cuando se trabaja con aguas blancas o de proceso, la densidad de carga debe ser lo suficientemente alta para permitir que el polímero retenga los finos aniónicos.

Los mecanismos más reconocidos de actuación de los agentes de resistencia en seco para mejorar las propiedades del papel son [102]:

- Aumento de las fuerzas de capilaridad en la consolidación de la hoja.
La formación de la hoja tiene un fuerte efecto en la resistencia, y muchas resinas de resistencia en seco son catiónicas que afectan a la retención, pero también están asociadas con un deterioro de la formación (apartado 2.4.4).
- Aumento de la fuerza específica del enlace (apartado 2.4.2).
- Disminuye la concentración de tensiones locales en la hoja. Estas tensiones pueden deberse a repulsiones electrostáticas o a la propia manera de colocarse las fibras.

Normalmente, un aditivo no funciona de una única manera, sino que actúa combinando varios de estos mecanismos. El mecanismo de acción de los agentes de resistencia depende principalmente del agente utilizado. Las publicaciones más recientes al respecto, como la de Francolini et al. [98] establece formas de actuación para los distintos agentes de resistencia. Por ejemplo, en el caso de las poliacrilamidas, Francolini et al. [98] establecen que actúa adsorbiéndose en fibras de celulosa y formando enlaces de hidrógeno, mientras que la polietilenimina actuaría formando enlaces iónicos con las fibras de celulosa. Estos autores [98] también establecen que agentes naturales de resistencia a la humedad, como el almidón y el

quitosano, actúan formando enlaces de hidrógeno con las fibras de celulosa, mejorando la resistencia a la humedad del papel.

Entre los productos más utilizados para aumentar la resistencia del papel está el almidón (explicado en el apartado 2.5.1). Otros productos que puede aportar incrementos en la resistencia en seco del papel es la carboximetilcelulosa (CMC), aunque puede usarse sola, se utiliza también acompañada de un componente catiónico para facilitar su adsorción sobre las fibras aniónicas.

Existen también aditivos sintéticos como las resinas de poliacrilamidas (PAM) cationizadas de diferentes pesos moleculares, así como alcoholes polivinílicos y látex, cuya utilización va destinada más a conseguir otro tipo de propiedades que específicamente el incremento de la resistencia en seco.

2.5.4.1. Poliacrilamidas

En la década de 1950 se desarrolló una nueva familia de aditivos para la fabricación de papel: las poliacrilamidas. Las poliacrilamidas se fabrican polimerizando una solución de acrilamida utilizando catalizadores con radicales libres, para formar un polímero lineal no iónico [103].

Uno de los usos de los productos de acrilamida es como auxiliares de retención (apartado 2.5.2). En este caso, las poliacrilamidas utilizadas como “retentivos” suelen tener masas moleculares en el rango de 5 a 20 millones de gramos por mol, mientras que los productos de acrilamida utilizados como agentes de resistencia en seco suelen tener masas moleculares en cientos de miles.

En su papel de retentivos, los copolímeros de acrilamida se agregan muy tarde al proceso, aumentando la retención de partículas finas durante la formación del papel. Mientras que, como agentes de resistencia en seco, el aspecto más crítico del uso del copolímero de acrilamida es equilibrar la carga coloidal [104]. Los agentes de resistencia en seco a menudo se suministran como soluciones acuosas que pueden diluirse con equipos no especializados.

Por otro lado, una opción alternativa en la aplicación de estos materiales de refuerzo es el uso conjunto de polielectrolitos catiónicos y aniónicos para la formación de multicapas (*LbL, layer by layer*) [33,105–108]. El hecho de que las poliacrilamidas puedan ser catiónicas y aniónicas, permite este tipo de aplicaciones que se describen más ampliamente en el apartado 2.6).

2.5.4.2. Quitosano (o chitosan)

El quitosano, Figura 2.16, es un polisacárido natural, biodegradable y biocompatible obtenido de la desacetilación de la quitina (Figura 2.17), sustancia muy abundante en la naturaleza, la cual se encuentra en las paredes celulares de los hongos, el exoesqueleto de los artrópodos (caparazones de ciertos crustáceos, tales como gamba, cangrejo y camarón) y algunos otros animales [109,110].

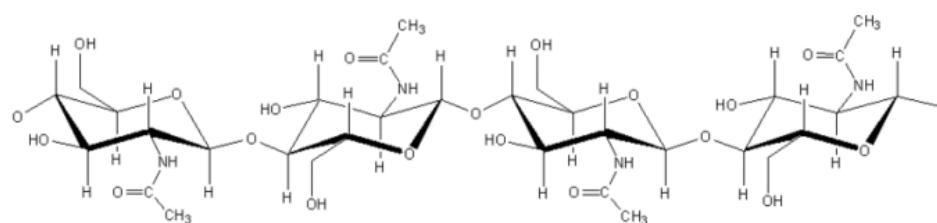


Figura 2.16. Estructura química de la quinina [109].

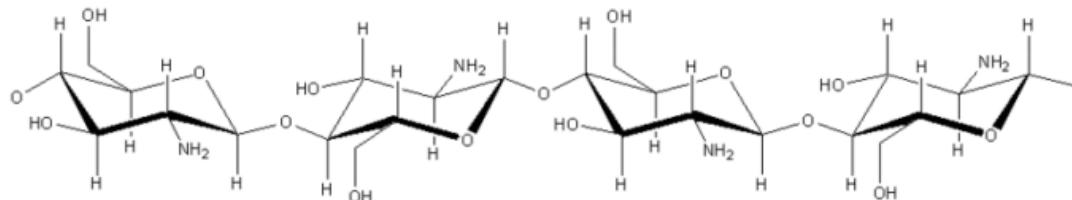


Figura 2.17. Estructura química del quitosano [109].

La quitina y el quitosano pertenecen a una familia muy interesante de polisacáridos con enlaces β -(1-4) [91]. Este tipo de enlace glicosídico conduce a estructuras relativamente extendidas y rígidas en estado sólido [111]. La estructura primaria del quitosano es similar a la de la celulosa, excepto que el grupo C-2-hidroxilo de la celulosa se reemplaza por un grupo amino [112].

El quitosano es un producto no tóxico, inodoro y con grandes opciones de aplicación industrial [113]. En la fabricación de papel, se ha descubierto que el quitosano es eficaz como agente de resistencia en seco y en húmedo, así como en recubrimiento, encolado y retención [91,114–117].

Presenta buenas propiedades barrera y propiedades bactericidas, por lo que ha sido aplicado en papel como recubrimiento [118] y para la mejora de las propiedades mecánicas [119], principalmente sobre celulosa virgen [120]. En este trabajo, se quiere determinar la influencia de la incorporación de quitosano sobre las propiedades mecánicas de la celulosa reciclada, para lo que será necesario estudiar algunas de las condiciones de incorporación como puede ser el pH.

El quitosano tiene numerosos grupos funcionales tales como hidroxilos y aminas (Figura 2.17) lo que le hace poseer unas altas opciones de interacción y verse afectado por las modificaciones de

pH. A pH bajo el quitosano es catiónico, lo que permitiría su interacción electrostática con las fibras de celulosa de naturaleza aniónica [121]. Además, el quitosano es insoluble en agua en condiciones alcalinas, pero, debido a sus grupos amino primarios, es soluble en agua acidificada.

El uso de polisacáridos de base biológica, como el quitosano, para la modificación de la superficie de la celulosa tiene como ventaja la posibilidad de adsorción irreversible a las superficies celulósicas debido a las similitudes estructurales [122].

2.5.4.3. Aminas poliméricas

Los polímeros que contienen grupos amino son muy adecuados para su uso en la fabricación de papel, ya que poseen una carga catiónica y, excluyendo las aminas terciarias, pueden formar enlaces de hidrógeno [123]. En la industria del papel es habitual el uso de polielectrolitos y en particular polielectrolitos catiónicos que interactúan con los grupos carboxílicos de las fibras de celulosa [45].

- **Polietilenimina (PEI)**

La polietilenimina es un polímero catiónico sintético que se ha utilizado como agente de resistencia en húmedo para productos de papel desde la década de 1930. PEI es un polímero soluble en agua con un alto peso molecular y una alta densidad de carga, lo que lo hace fuertemente adhesivo a las fibras de celulosa cargadas negativamente.

PEI es un polímero catiónico lineal o ramificado producido por la polimerización con apertura de anillo de etilenimina (Figura 2.18). La PEI ramificada contiene aminas primarias, secundarias y terciarias en la estructura del polímero.

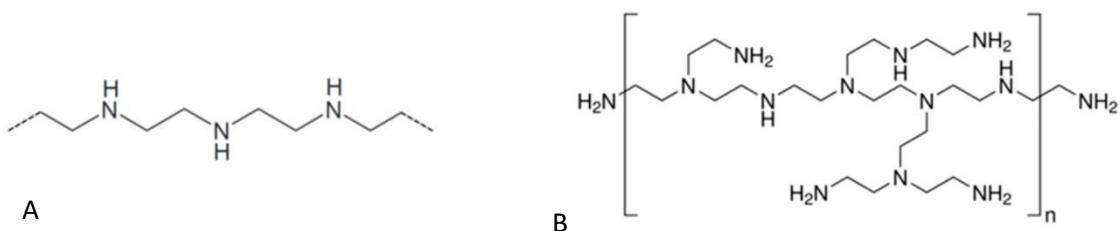


Figura 2.18. Estructura química de la polietilenimina lineal (A) y ramificada (B) [98].

Una de las ventajas de la PEI como agente de resistencia es su capacidad para mejorar la resistencia en húmedo de los productos de papel tanto en condiciones ácidas como alcalinas. Además, la PEI tiene baja toxicidad, es biodegradable y puede mejorar la capacidad de los productos de papel para adsorber tintes. Esto se debe a que los grupos amino de la PEI pueden reaccionar con los tintes, dando como resultado un color más uniforme y vivo. Sin embargo,

también existen algunos inconvenientes asociados con el uso de PEI. Uno es el costo, ya que es más caro que otros agentes resistentes a la humedad. Además, la alta carga catiónica de la PEI puede interferir con el proceso de fabricación del papel, y la PEI también tiene el potencial de hacer que el producto de papel se vuelva amarillento con el tiempo, ya que es sensible a la luz y al calor, lo que provoca la decoloración del papel [98].

- Polivinilamina (PVA)

La polivinilamina se diferencia de la PEI en que es una cadena principal de hidrocarburo lineal que contiene solo aminas primarias. Es altamente catiónica debido a su alta densidad de aminas primarias funcionalizadas [124], poseyendo una alta capacidad para producir puentes de hidrógeno.

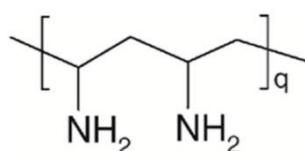


Figura 2.19. Estructura química de la Polivinilamina (PVA) [98].

La polivinilamina puede utilizarse como aditivo de resistencia en seco, aditivo de resistencia en húmedo, ayuda a la retención, y al drenaje en la fabricación de papel [123–130]. La PVA mejora la resistencia en húmedo del papel al adsorberse en las fibras y crear una red fuerte que puede resistir los efectos del agua [98].

Wang y Tanaka [131] informaron sobre la aplicación de PVA para mejorar la resistencia en húmedo y mostraron que el aumento en la resistencia a la tracción del papel, tanto en seco como en húmedo, era proporcional a la adición de copolímero formado por PVA y polivinilformamida (PNVF). Pelton y Hong investigaron las propiedades del papel de periódico impregnado con PVA/PNVF y descubrieron que igualmente un incremento de las propiedades tanto en seco como en húmedo, de forma que la resistencia en húmedo alcanzaba casi el 30% de la resistencia en seco [132]. Algunos resultados clave de este trabajo fueron que la resistencia en húmedo era reversible, el grado de hidrólisis (reportado como % de grupos amina) entre 56% y 100% no influyó mucho en la resistencia en húmedo, y que a valores de pH más altos la resistencia en húmedo aumentaba.

El mecanismo por el cual la PVA aumenta la resistencia en húmedo no es obvio. DiFlavio et al. [127] informaron que el incremento de la resistencia en húmedo producido por la PVA fue aproximadamente constante en un el rango de pH entre 3 y 9, mientras que disminuyó a pH 3,

donde casi todos los grupos amina de la PVA están cargados (protonados), y a pH 9, donde la PVA no está cargado. Eso significa que la adhesión húmeda fue independiente del grado de protonación de PVA (es decir, el contenido de carga) en un amplio rango. Por el contrario, se encontró que la adhesión en húmedo estaba relacionada con la concentración de grupos amino en la cadena principal del polímero, así como con el grado de oxidación de la celulosa. Esto apoya la hipótesis de que, además de la interacción electrostática entre PVA y fibras de celulosa, es posible que se produzca la formación de enlaces covalentes entre grupos de celulosa (acetal/semitiacetales/aldehídos) y la amina de PVA [98].

2.5.4.4. Carboximetilcelulosa (CMC)

La carboximetilcelulosa es un compuesto orgánico, derivado de la celulosa, compuesto por grupos carboximetil. Es similar a la celulosa, pero a diferencia de ella, es soluble en agua debido a los grupos carboxilo presentes en su cadena [133].

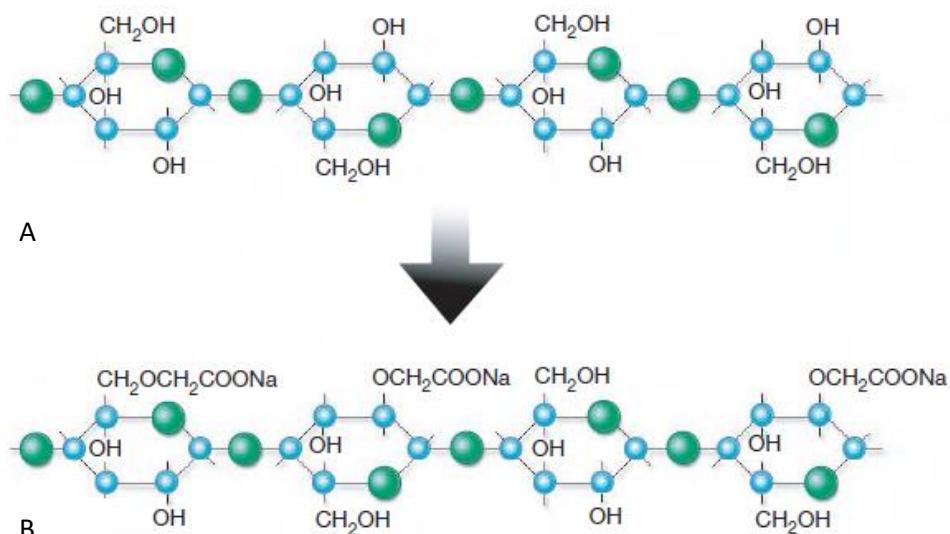


Figura 2.20. Esquema de: A. una cadena de celulosa y B. carboximetilcelulosa (derivado de la celulosa) [133].

La carboximetilcelulosa es un polímero aniónico que, en la fabricación de papel, suele utilizarse en combinación con un componente catiónico. Esto es debido a la naturaleza aniónica tanto de las fibras como de la CMC, por lo que su uso en combinación con polímeros aniónicos facilitan su unión con las fibras [91,134–136]. Sin embargo, también hay estudios en los que este material se aplica sobre la pasta sin combinarlo con un polímero catiónico dado que en su estructura química hay grupos ácidos presentes que permitirían la interacción con las fibras a través de la formación de puentes de hidrógeno [137–140].

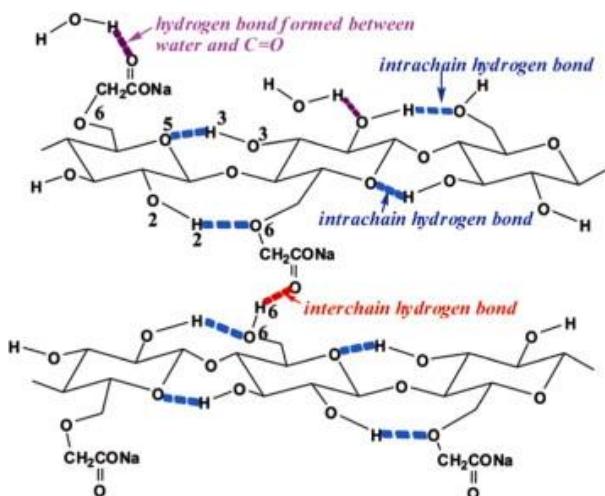


Figura 2.21. Esquema posible interacción por puente de H [137].

A pesar de que tanto las fibras como la CMC tendrían cierta carga aniónica, la similitud en la estructura de ambos polímeros, podría favorecer la formación de puentes de hidrógeno entre ambas. Dado que se trata de un polímero aniónico, sería de esperar, que no se fijara a la basura aniónica y se adsorbiera, preferentemente, a las fibras a través de interacciones no electrostáticas.

En la industria del papel, la CMC se utiliza como aditivo para mejorar la uniformidad y las propiedades en seco, debido a su capacidad de dispersar las fibras y reducir su floculación. Una desventaja del uso de las CMC podría ser una mayor dificultad para el desgote y secado de la pasta, debido al aumento de interacciones entre el agua y las fibras [141].

2.6. Modos de actuación de los aditivos de resistencia del papel.

Aunque Francolini et al. [98] establecen forma de actuación para algunos aditivos de resistencia en seco, aún hay muchas dudas al respecto y, especialmente, en su uso en la fabricación reciclado. Según el polímero utilizado (tal y como se veía en el apartado 2.5.4) la actuación afecta a diferentes parámetros de la unión, ya se mejorando la resistencia del enlace, reforzando las fibras o aumentando las uniones entre ellas. Estas formas de actuación de los polímeros también se ven afectadas por las limitaciones del papel reciclado para formar enlaces y al uso de aguas de proceso, con alto contenido en cenizas, dificulta aún más la comprensión del comportamiento de algunos de los aditivos. Todos los polímeros anteriormente mencionados (apartado 2.5.4), provocan una modificación no covalente de las fibras de celulosa. Este tipo de

modificaciones no covalentes se pueden realizar mediante diversas vías como: interacciones electrostáticas, afinidad hidrofílica, enlaces iónicos, enlaces por puente de hidrógeno o a fuerzas de Van der Waals [100,142].

En este trabajo se han seleccionado dos vías de modificación no covalente de la celulosa: modificación mediante polielectrolitos incorporados en capas y modificación por adsorción de un aditivo polimérico.

- Incorporación de los aditivos en capas

El uso conjunto de polielectrolitos catiónicos y aniónicos para la formación de mult capas (LbL, layer by layer) pretende aportar los beneficios de la utilización de ambos tipos de compuestos a la par que la metodología de formación de estas mult capas resulta relativamente accesible a la industria. La adsorción de polielectrolitos en la superficie de las fibras, mejora de la adhesión molecular entre los sustratos, a la vez que se incrementa el área de contacto entre las fibras [33]. Cada etapa de adsorción sigue las leyes fundamentales de la adsorción de polielectrolitos, pero el mecanismo no está totalmente claro, tal y como expone Lingström [33] que presenta distintas propuestas termodinámicamente favorables, algunas en las que la estructura de capas se forma para conseguir una reducción en la energía libre del sistema y otras en las que el mecanismo de la creación de capas se debe al bloqueos de sistemas cinéticos.

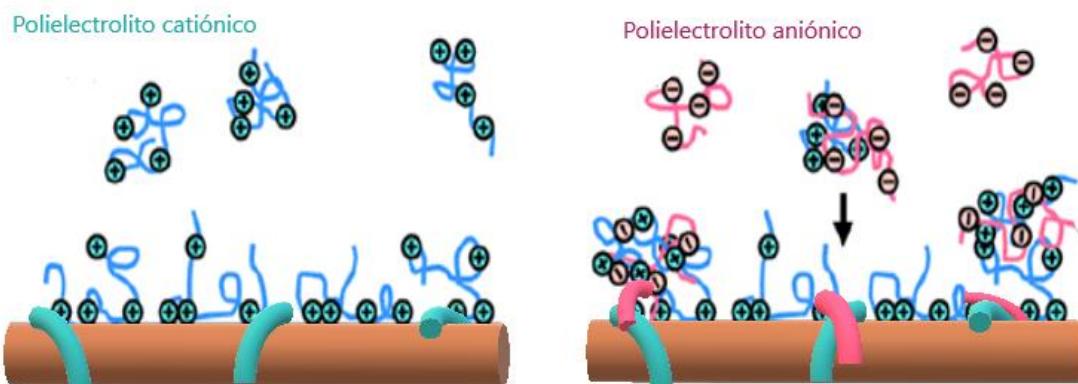


Figura 2.22. Esquema de tratamiento en dos etapas de polielectrolito catiónico y aniónico [19].

Las propiedades finales del producto obtenido van a depender no solo de los polielectrolitos utilizados sino de las condiciones de preparación de dichas mult capas, y de las propiedades intrínsecas de las capas creadas. Es de prever que las condiciones de creación de las mult capas difieran en función del sustrato utilizado, y más si tenemos en cuenta que el sustrato a utilizar en este trabajo es celulosa procedente de papel recuperado.

Aunque son muchos los polielectrolitos presentes en bibliografía, en esta tesis se ha estudiado la utilización de esta técnica de modificación proponiendo como posibles combinaciones a estudiar: capas de poliacrilamida catiónica y aniónica [143], y distintos polielectrolitos catiónicos (polivinilamina, poletilenimina y polialilamina) con carboximetilcelulosa (polielectrolito aniónico).

En el caso de las poliacrilamidas, la poliacrilamida aniónica (APAM) se usa comúnmente para diferentes aplicaciones debido a su estructura molecular y solubilidad en sistemas acuosos. Es un excelente aditivo de resistencia en seco, por lo que se utiliza ampliamente en la industria papelera, particularmente en sistemas de pulpa reciclada [144]. Si embargo, dada la naturaleza aniónica de las fibras de celulosa (apartado 2.3.1), en estas aplicaciones, el APAM debe combinarse con polielectrolitos catiónicos para adsorberse en las superficies de celulosa [145].

El uso de las PAMs, especialmente aplicadas en capas, produciría un aumento en el número de uniones entre fibras en el sistema. Las cadenas de PAM largas y flexibles unen las fibras sin sacrificar las propiedades ópticas, la densidad y la porosidad del papel [87,146].

Aunque muchos aspectos de los PAMs se han estudiado ampliamente, hay poca información sobre su uso combinado formando capas en la aplicación al papel reciclado y, no se ha podido encontrar información sobre la influencia de las aguas de proceso en la adición de las mismas.

Por otro lado, el uso de polietilenimina (PEI) y de la polivinilamina (PVA), está limitado muchas veces debido a la alta cationidad de los productos, que puede producir problemas de desgote (drenaje), de formación en el papel e incluso en la máquina de fabricación. Para paliar estos inconvenientes, se ha planteado su uso con carboximetilcelulosa (CMC). La naturaleza aniónica de la CMC, evitaría cationizar la pasta, a la vez que la PEI y la PVA ayudarían a la adsorción de la CMC.

- Adsorción de polímeros tipo polisacáridos.

Las aplicaciones de polímeros como refuerzo en papel son habituales sobre todo como aplicación en capas para la mejora de la hidrofobicidad, aunque presentan como inconveniente la falta de reciclabilidad del producto final obtenido. Por ese motivo, en este trabajo se va a estudiar el beneficio que puede aportar al papel el uso de polímeros con estructura similar a la celulosa, como es el quitosano, de tal forma que su incorporación a la pasta de papel recuperado permita aumentar las interacciones entre las fibras y por lo tanto las propiedades del papel.

El quitosano, como se ha comentado en el apartado 2.5.4.2 tiene numerosos grupos funcionales tales como hidroxilos, aminas y amidas lo que le hace poseer unas altas opciones de interacción con compuestos complementarios.

El quitosano mejora las propiedades mecánicas del papel [117], aunque su aplicación se ha restringido prácticamente a la celulosa virgen [120]. En este trabajo se va a estudiar la influencia que tiene sobre las propiedades mecánicas de la celulosa reciclada la incorporación de quitosano para lo que será necesario estudiar las condiciones de incorporación.

Existen otro tipo de polisacáridos, accesibles de forma industrial que están despertando gran interés en los últimos años debido a su posibilidad de interaccionar con la celulosa, entre ellos se encuentra el xyloglucano [131,132], sin embargo su alto coste hace que no sean opciones actualmente viables, a nivel industrial.

En la bibliografía previa a este trabajo se ha estudiado la adsorción o la resistencia del papel en condiciones ideales o casi ideales, sin utilizar las aguas de proceso. Igualmente, hay pocos estudios, en los que se vincule el efecto de los distintos polímeros en las uniones del papel y las propiedades finales del papel.

En este trabajo, se han ensayado distintos aditivos de resistencia con el objetivo de mejorar las propiedades mecánicas del papel reciclado, optimizando las condiciones de incorporación tanto con aguas frescas como con aguas de proceso, para posteriormente vincular el efecto en las propiedades mecánicas con las variaciones en el área de enlace (RBA) y en la fuerza específica de los enlaces (b), a través de la ecuación de Page.

2.7. Bibliografía

1. La Real Academia Española (RAE) Available online: <https://www.rae.es/inicio> (accessed on 5 December 2023).
2. González Miguel, P. Materiales Celulósicos Nanoestructurados Obtenidos a Partir de Papel Recuperado. Caracterización e Incorporación a Papel Reciclado Como Agentes de Refuerzo., Universidad de Zaragoza: Zaragoza, 2013.
3. Aspapel Available online: <http://www.aspapel.es/> (accessed on 4 December 2023).
4. Area, M.; Mastrantonio, G.; Velez, H. Gestión Ambiental En La Fabricación de Papel Reciclado. In *Reciclado celulósico*; Zanuttini, M., Ed.; CYTED, 2012; pp. 263–303 ISBN 978-987-33-3070-4.
5. UNE-EN 643:2014. *Papel y Cartón. Lista Europea de Calidades Estándar de Papel y Cartón Para Reciclar.*; 2014;
6. *Guía de Buenas Prácticas Para El Reciclaje y La Recuperación de Papel y Cartón En Cataluña*; Agencia de Residuos de Cataluña (ARC), 2012;
7. ASPAPEL. Memoria de Sostenibilidad 2021. La Bicircularidad Descarbonizada de La Industria Del Papel 2021.
8. Nahzaed, M.; et al. Fundamentals of Strength Loss in Recycled Paper. *Tappi J.* 1994, 9, 171–179.
9. Minor, J.; Atalla, R. Strength Loss in Recycled Fibers and Methods of Restoration. *MRS Proc.* 1992, 266, doi:10.1557/PROC-266-215.
10. Hashemzehi, M.; Sjöstrand, B.; Håkansson, H.; Henriksson, G. Degrees of Hornification in Softwood and Hardwood Kraft Pulp during Drying from Different Solvents. *Cellulose* 2024, doi:10.1007/s10570-023-05657-z.
11. Spence, et al. The Effect of Chemical Composition on Microfibrillar Cellulose Films from Wood Pulps: Water Interactions and Physical Properties for Packaging Applications. *Cellulose* 2010, 17, 835.
12. *T 261 Cm-94. Fines Fraction of Paper Stock by Wet Screening*; 1994;
13. Karlsson, H. Some Aspects on Strength Properties in Paper Composed of Different Pulps, Fakulteten för teknik-och naturvetenskap, 2007.
14. Yang, X.; Berglund, L.A. Recycling without Fiber Degradation—Strong Paper Structures for 3D Forming Based on Nanostructurally Tailored Wood Holocellulose Fibers. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2020, 8, 1146–1154, doi:10.1021/acssuschemeng.9b06176.

15. Dulany, M.A.; Batten, G.L.; Peck, M.C.; Farley, C.E. Papermaking Additives. In *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*; American Cancer Society, 2011; pp. 1–28 ISBN 978-0-471-23896-6.
16. R.C. Howard; C.J. Jowsey Effect of Cationic Starch on the Tensile Strength of Paper. *J. Pulp Pap. Sci.* 1989, 15, J225–J229.
17. Hollertz, R.; Durán, V.L.; Larsson, P.A.; Wågberg, L. Chemically Modified Cellulose Micro- and Nanofibrils as Paper-Strength Additives. *Cellulose* 2017, 24, 3883–3899, doi:10.1007/s10570-017-1387-6.
18. Strand, A.; Khakalo, A.; Kouko, J.; Oksanen, A.; Ketola, A.; Salminen, K.; Rojas, O.; Retulainen, E.; Sundberg, A. The Effect of Chemical Additives on the Strength, Stiffness and Elongation Potential of Paper - OPEN ACCESS. *Nord. Pulp Pap. Res. J.* 2017, 32, 324–335, doi:10.3183/NPPRJ-2017-32-03-p324-335.
19. Hubbe, M.A. Bonding Between Cellulosic Fibers in the Absence and Presence of Dry-Strength Agents- A Review. *BioResources* 2007, 1, 281–318, doi:10.15376/biores.1.2.281-318.
20. Nemati, M.; Seyyedmohammadi, N.; Samariha, A.; Shakouri, M.J. Studying the Effect of Chemical Additives on Strength Properties of Recycled Paper. *J Basic Appl Sci Res* 2011, 1, 2314–2318.
21. *Manual Para La Mejora de La Seguridad de La Maquina Papelera (Proyecto MAQPAPEL)*; IPE- Instituto Papelero Español: Madrid, 2006;
22. Cruces Cerro, J. Influencia Del Contenido de Estuco En La Reciclabilidad de Los Papeles de Impresión, Madrid, 2013.
23. Klungness, J.H.; Doshi, M.R. Adhesive Contaminants (Stickies) and Methods for Removal. *MRS Online Proc. Libr.* 1992, 266, 257–267, doi:10.1557/PROC-266-257.
24. Nakagaito, A.N.; Yano, H. The Effect of Morphological Changes from Pulp Fiber towards Nano-Scale Fibrillated Cellulose on the Mechanical Properties of High-Strength Plant Fiber Based Composites. *Appl. Phys. A* 2004, 78, 547–552, doi:10.1007/s00339-003-2453-5.
25. Roux, J.C.; Mayade, T.L. Modeling of the Particle Breakage Kinetics in the Wet Mills for the Paper Industry. *Powder Technol.* 1999, 105, 237–242, doi:10.1016/S0032-5910(99)00143-6.
26. Cadena Chamorro, E.M. Estudio del refinado de pastas de papel utilizando métodos biotecnológicos (enzimas). Doctoral thesis, Universitat Politècnica de Catalunya, 2009.

27. Seminario sobre la parte húmeda de la máquina de papel Available online: <http://www.interempresas.net/Graficas/Articulos/17829-Seminario-sobre-la-parte-humeda-de-la-maquina-de-papel.html> (accessed on 14 March 2019).
28. Alberto Cabrerizo Machín Caracterización de Material Celulósico de La Empresa Saica, Máster en Química Sostenible. Universidad de Zaragoza.: Zaragoza, 2013.
29. Tema 1. Introducción a La Química Del Papel. In *Documentacion especifica ingeniero de proyectos - Química y Aditivos 1º Parte*; FNMT.
30. Memoria de Sostenibilidad de La Industria Del Papel, 2018. ASPAPEL
31. Smook, G.A. *Handbook for Pulp and Paper Technologists.*; Angus Wilde Publications Incorporated: Vancouver, 2002;
32. Diana Twede; Susan E. M. Selke; Donatien-Pascal Kamdem; David Shires *Cartons, Crates and Corrugated Board. Handbook of Paper and Wood Packaging Technology*; Second Edition.; DEStech Publications, Inc.: Lancaster, Pennsylvania, 2015;
33. Rikard Lingström On the Adhesion Between Substrates Covered with Polyelectrolyte Multilayers. *Fibre Polym. Technol.* 2008.
34. Liu, K.; Qiuyue, L. Wet Strength Paper. Bachelor's thesis, Tampere University of Applied Sciences: Ulla Häggblöm, 2014.
35. Canosa, E.F. *Bioquímica: Conceptos esenciales*; Ed. Médica Panamericana, 2014; ISBN 978-84-9835-484-3.
36. Bergenstråle-Wohlert, M.; Bensfelft, T.; Wågberg, L.; Furo, I.; Berglund, L.; Wohlert, J. Cellulose and the Role of Hydrogen Bonds: Not in Charge of Everything. *Cellulose* 2022, 29, doi:10.1007/s10570-021-04325-4.
37. Bernal Juarez, B. Tecnología Enzimática Para La Sacarificación de Biomasas Vegetales En Solventes Neotéricos. Thesis, Universidad de Murcia: Murcia, 2013.
38. Opportunities in Papermaking Wet-End Chemistry Available online: <https://hubbepaperchem.cnr.ncsu.edu/> (accessed on 24 February 2024).
39. Horn, R.A. Morphology of Pulp Fiber from Hardwoods and Influence on Paper Strength. *Res Pap FPL-312 Madison WI US Dep. Agric. For. Serv. For. Prod. Lab. 1978 8 Pages* 1978.
40. Steven Keller *ChemMatters*. ACS. May 2019.,
41. Area, M.; Vallejos, M.; Bengoechea, D.; Felissia, F.; Dagnino, E.; R.B., S. *Biorrefinería a Partir de Residuos Lignocelulósicos. Conversión de Residuos a Productos de Alto Valor*; 2012; ISBN 978-3-659-05295-8.
42. Su, et al. Paper Strength Development and Recyclability with Polyamideimine-Epychlorohydrin (PAE). *BioResources* 2012, 7, 913.

43. Gardner, et al. Adhesion and Surface Issues in Cellulose and Nanocellulose. *J. Adhes. Sci. Nanotechnol.* 2008, 22, 545.
44. Lin, B.; Auernhammer, J.; Schäfer, J.-L.; Meckel, T.; Stark, R.; Biesalski, M.; Xu, B.-X. Humidity Influence on Mechanics of Paper Materials: Joint Numerical and Experimental Study on Fiber and Fiber Network Scale. *Cellulose* 2022, 29, doi:10.1007/s10570-021-04355-y.
45. Lindström, T.; Wågberg, L.; Larsson, T. On the Nature of Joint Strength in Paper – A Review of Dry and Wet Strength Resins Used in Paper Manufacturing. *STFI-Packforsk Clust. Pap. Chem. Mech.* 2005, Report nº 32, 132.
46. Hirn, U.; Schennach, R. Comprehensive Analysis of Individual Pulp Fiber Bonds Quantifies the Mechanisms of Fiber Bonding in Paper. *Sci. Rep.* 2015, 5:10503, doi:10.1038/srep10503.
47. Müller, M. *Polyelectrolyte Complexes in the Dispersed and Solid State II: Application Aspects*; Advances in Polymer Science; 1st ed.; Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2013; Vol. 256; ISBN 978-3-642-40746-8.
48. TAPPI. T 271-0m 07. *Fiber Length of Pulp and Paper by Automated Optical Analyzer Usign Polarized Light.*;
49. TAPPI. T 234-Cm02. *Coarseness of Pulp Fibers.*;
50. Faessel, et al. 3D Modelling of Random Cellulosic Fibrous Networks Based on X-Ray Tomography and Image Analysis. *Compos. Sci. Technol.* 2005, 65, 1931.
51. Torgnysdotter, et al. Study of the Joint Strength between Regenerated Cellulose Fibres and Its Influence on the Sheet Strength. *Nord. Pulp Pap. Res. J.* 2003, 18.
52. Katz, et al. The Determination of Strong and Weak Acidic Groups in Sulfite Pulps. *Sven. Papperstidning* 1984, 87, 48.
53. Horvath, et al. On the Indirect Polyelectrolyte Titration of Cellulosic Fibres. Conditions for Charge Stoichiometry and Comparison with ESCA. *Langmuir* 2006, 22, 824.
54. Page, D.H. A Theory for the Tensile Strength of Paper. *Tappi J.* 1969, 52, 674–681.
55. Gurnagul, N.; Ju, S.; Page, D. Fibre-Fibre Bond Strength of Once-Dried Pulps. *J. Pulp Pap. Sci.* 2001, 27, 88.
56. Vainio, A.K.; Paulapuro, H. Interfiber Bonding and Fiber Segment Activation in Paper. *BioResources* 2007, 2, 442–458.
57. Przybysz, P.; Dubowik, M.; Kucner, M.A.; Przybysz, K.; Przybysz Buzała, K. Contribution of Hydrogen Bonds to Paper Strength Properties. *PLoS ONE* 2016, 11, doi:10.1371/journal.pone.0155809.

58. Linhart, F. Some Thoughts on the Mode of Action of Paper Strength Agents. *Przeglad Pap.* 2005, *61*, 449–456.
59. Thomas, T.R. *Rough Surfaces*; 2nd Ed.; Imperial College Press: London, 1999;
60. Robinson, J.V. Fiber Bonding. In *Pulp and Paper Chemistry and Chemical Technology*; J.P. Casey, ed., 1980; Vol. II, Ch. 7, pp. 915–961.
61. Niskanen, K.; Kärenlampi, P. In-Plane Tensile Properties. *Pap. Phys.* 1998, *16*, 172.
62. Mark, R.E.; Borch, J.; Habeger, C.; Lyne, M.B. *Handbook of Physical Testing of Paper*; CRC Press, 2002; ISBN 978-0-8247-0498-8.
63. TAPPI. *T 231 Cm-07. Zero Span Breaking Strength of Pulp*;
64. Paiva, A.T.; S. M. Sequeira; D. V. Evtuguin; A. L. Kholkin; I. Portugal Nanoscale Structure of Cellulosic Materials: Challenges and Opportunities for AFM. *Mod. Res. Educ. Top. Microsc.* Méndez-Vilas J Díaz Eds 2007.
65. J. Kallmes, O.; Bernier, G.; Perez, M. Mechanistic Theory of the Load-Elongation Properties of Paper. 1977, *18*, 222, 224–227.
66. Carlsson, L.A.; Lindstrom, T. A Shear-Lag Approach to the Tensile Strength of Paper. *Compos. Sci. Technol.* 2005, *65*, 183–189, doi:10.1016/j.compscitech.2004.06.012.
67. Duker, E.; Lindström, T. On the Mechanisms behind the Ability of CMC to Enhance Paper Strength. *Nord. Pulp Pap. Res. J.* 2008, *23*, 57–64, doi:10.3183/npprj-2008-23-01-p057-064.
68. Gurnagul, et al. Fibre-Fibre Bond Strength of Once-Dried Pulps. *J. Pulp Pap. Sci.* 2001, *27*, 88–91.
69. Wang, et al. The Impacts of Lignin Coverage, Relative Bonded Area ,and Fiber Properties on Sheet Strength. *BioResources* 2011, *4*.
70. TAPPI. *T222 . Acid-Insoluble Lignin In Wood And Pulp*;
71. AENOR UNE. *57-034-91. Determinación Del Número Kappa*;
72. Perng, Y.-S.; Eugene, I.; Wang, C.; Cheng, Y.-L.; Chen, Y.-C. Effects of Fiber Morphological Characteristics and Refining on Handsheet Properties. *Taiwan J For Sci* 2009, *24* (2), 127–139.
73. Batchelor, W.; He, J. A New Method for Determining the Relative Bonded Area. *Tappi J.* 2005, *4*, 23–28.
74. Ingmanson, W.L.; Thode, E.F. Factors Contributing to the Strength of a Sheet of Paper. *Tappi* 1959, *42*, 83–93.
75. Haselton, W.R. Gas Adsorption by Wood, Pulp and Paper.II. The Application of Gas Adsorption Techniques to the Study of Th Area Adn Structure of Pulps and the Unbonded and Bonded Area or Paper. *TAPPI* 1955, *38*, 716.

76. Uesaka, T.; Retulainen, E.; Paavilainen, L.; Mark, R.E.; Keller, D.S. Determination of Fiber-Fiber Bond Properties. In *Handbook of Physical Testing of Paper*; Mark, R. E. (ed.): New York, USA, 2001; pp. 873–900 ISBN 978-0-429-17847-4.
77. Davison, R.W. Theory of Dry Strength Development. In *Dry strength additives*; Tappi Press; Reynolds, W.F. (ed.): Altanta, GA, USA, 1980; p. 200.
78. Snider, T. Sheet Formation and Uniformity 2021.
79. I'Anson, S.; Sampson, W.; Sevajee, C. New Perspectives on the Influence of Formation and Grammage on Sheet Strength.; February 1 2007.
80. Winters, U.W.; Duffy, G.; Kibblewhite, R.P.; Riddell, M. Effect of Grammage and Concentration on Paper Sheet Formation of Pinus Radiata Kraft Pulps. *Appita J.* 2002, 55, 35–42.
81. Helmer, R.; Raverty, W.; Covey, G. Desktop Top Analysis of Paper Formation. *APPITA Annu. Gen. Conf.* 2002, 299–307.
82. Svedberg, A. Valuation of Retention/Formation Relationships Using a Laboratory Pilot-Paper Machine, Royal Institute of Technology: Stockholm, 2007.
83. Zhang, X. *Influence of Drying Pressure on Interfibre Bond Strength.*; 2012;
84. Vainio, A.; Paulapuro, H. The Effect of Wet Pressing and Drying on Bonding and Activation in Paper. *Nord. Pulp Pap. Res. J.* 2007, 22, 403–408.
85. Nazhad, M.; J. Harris, E.; T. J. Dodson, C.; Kerekes, R. The Influence of Formation on Tensile Strength of Paper Made from Mechanical Pulps. *TAPPI J* 2000, 83.
86. Hallgreen, H.; Lindström, T. The Influence of Stock Preparation on Paper Forming Efficiency on a Paper Machine. *Pap. Techn Ind* 1989, 20, 35–39.
87. Roberts, J.C. *Paper Chemistry*; Springer Science & Business Media, 1995; ISBN 978-0-7514-0236-0.
88. A. Stratton, R.; L. Colson, N. Fiber Wall Damage during Bond Failure. *Nord. Pulp Pap. Res. J.* 1993, 2, 245–257, doi:10.3183/NPPRJ-1993-08-02-p245-250.
89. Kristian Salminen The Effects of Some Furnish and Paper Structure Related Factors on Wet Web Tensile Nad Relaxation Characteristics. Thesis for the degree of Doctor of Science (Technology), Lappeeranta University of Technology: Lappeentanta, Finland, 2010.
90. BeMiller, J.N.; Whistler, R.L. *Starch: Chemistry and Technology*; Food Science and Technology; 3rd Edition.; Elsevier, 2009; ISBN 9780127462752.
91. Hamzeh, Y.; Sabbaghi, S.; Ashori, A.; Abdulkhani, A.; Soltani, F. Improving Wet and Dry Strength Properties of Recycled Old Corrugated Carton (OCC) Pulp Using Various Polymers. *Carbohydr. Polym.* 2013, 94, 577–583, doi:10.1016/j.carbpol.2013.01.078.

92. Lindström, T.; Kolseth, P.; Näslung, P. The Dry Strengthening Effect of Cationic Starch Wet-End Addition on Filled Papers. In Proceedings of the Papermaking Raw Materials; V. Punton, ed.: FRC, Manchester, 2018; pp. 581–611.
93. Ghasemian, A.; Ghaffari, M.; Ashori, A. Strength-Enhancing Effect of Cationic Starch on Mixed Recycled and Virgin Pulps. *Carbohydr. Polym.* 2012, 87, 1269–1274, doi:10.1016/j.carbpol.2011.09.010.
94. Victor Andrés Valerio Núñez Efecto Del Contenido Del Material No Fibroso, En Las Propiedades Físico-Mecánicas Del Papel Reciclado, Universidad Austral de Chile. Facultad de Ciencias Forestales: Valdivia, 2012.
95. Silva, R. Evaluación Técnica Del Sulfato de Calcio Como Carga Para Papeles de Impresión y Escritura. Tesis ingeniería, Universidad de Chile. Facultad de ciencias forestales: Chile, 1998.
96. Neimo, L.; Yhdistys, S. Papermaking Science and Technology: Forest Products Chemistry. *Papermak. Chem.* 1999, Book 4.
97. Gron, J.; Salminen, P.; Toivakka, M.; Paltakari, J. Pigment Coating and Surface Sizing of Paper. In; 2009; pp. 355–397 ISBN 978-952-5216-27-1.
98. Francolini, I.; Galantini, L.; Rea, F.; Di Cosimo, C.; Di Cosimo, P. Polymeric Wet-Strength Agents in the Paper Industry: An Overview of Mechanisms and Current Challenges. *Int. J. Mol. Sci.* 2023, 24, 9268, doi:10.3390/ijms24119268.
99. Mihara, I.; Sakaemura, T.; Yamauchi, T. Mechanism of Paper Strength Development by the Addition of Dry Strength Resin and Its Distribution within and around a Fiber Wall - Effect of Application Method. *Nord. Pulp Pap. Res. J.* 2008, 23, 382–388, doi:10.3183/npprj-2008-23-04-p382-388.
100. Zhao, M.; Robertsén, L.; Wågberg, L.; Pettersson, T. Adsorption of Paper Strength Additives to Hardwood Fibres with Different Surface Charges and Their Effect on Paper Strength. *Cellulose* 2022, 29, 1–16, doi:10.1007/s10570-022-04447-3.
101. Lee, J.; Kim, E.H.; Sung, Y.J. Improvement in the Retention and Strength of Paper Made from White-Grade Wastepaper. *BioResources* 2016, 11, 4718–4726.
102. Punton, V. *Papermaking Raw Materials: Their Interaction with the Production Process and Their Effect on Paper Properties*; Mechanical Engineering Publications Limited, 1985; ISBN 978-0-85298-579-3.
103. Jenkins, S.N. The Improvement of Dry Strength by Synthetic Polymers. In *Applications of Wet-End Paper Chemistry*; Springer, Dordrecht, 1995; pp. 91–101.

104. Hubbe, M. Mini-Encyclopedia of Papermaking Wet-End Chemistry Available online: <https://projects.ncsu.edu/project/hubbepaperchem/MiniEncy.htm> (accessed on 17 March 2019).
105. Wågberg, L.; Erlandsson, J. The Use of Layer-by-Layer Self-Assembly and Nanocellulose to Prepare Advanced Functional Materials. *Adv. Mater.* 2021, **33**, 2001474, doi:10.1002/adma.202001474.
106. Gaosheng, W.; Jian, L.; Fushan, C. Improving Paper Sheet Properties Based on Layer-by-Layer Deposition Technique. In Proceedings of the Research Progress in Pulping and Papermaking, 2006; Beihai, H., Shiya, F., Fangeng, C., Eds.; South China Univ Technology Press: Guangzhou, 2006; pp. 502–505.
107. Sundman, O.; Laine, J. Layer-by-Layer Adsorption of Two Cellulose-Based Polyelectrolytes on Cellulose Fibers. Dependence of pH and Ionic Strength on the Resulting Charge Density as Measured by Polyelectrolyte Titration. *BioResources* 2013, **8**, 4827–4836–4836, doi:10.15376/biores.8.4.4827–4836.
108. Johansson, E.; Blomberg, E.; Lingström, R.; Wågberg, L. Adhesive Interaction between Polyelectrolyte Multilayers of Polyallylamine Hydrochloride and Polyacrylic Acid Studied Using Atomic Force Microscopy and Surface Force Apparatus. *Langmuir ACS J Surf Colloids* 2009, **25**, 2887–2894, doi:10.1021/la803628w.
109. Garde Izquierdo, G. Efecto de la adición, tipo y concentración de nanoarcilla sobre las propiedades mecánicas y de barrera de películas biodegradables basadas en quitosano. TFM. Máster universitario en tecnología y calidad de los alimentos, Universidad Pública de Navarra: Navarra, 2014.
110. Romero-Serrano, A.; Pereira, J. Estado del arte: Quitosano, un biomaterial versátil. Estado del Arte desde su obtención a sus múltiples aplicaciones. *Rev. Ing. UC* 2020, **27**, 118–135.
111. Ravi Kumar, M.N.V. A Review of Chitin and Chitosan Applications. *React. Funct. Polym.* 2000, **46**, 1–27, doi:10.1016/S1381-5148(00)00038-9.
112. Laleg, M.; Pikulik, Z.I. Unconventional Strength Additives. *Nord. Pulp Pap. Res. J.* 1993, **8**, 41–47, doi:10.3183/npprj-1993-08-01-p041-047.
113. Hamzeh, Y.; Ashori, A.; Khorasani, Z.; Abdulkhani, A.; Abyaz, A. Pre-Extraction of Hemicelluloses from Bagasse Fibers: Effects of Dry-Strength Additives on Paper Properties. *Ind. Crops Prod.* 2013, **43**, 365–371, doi:10.1016/j.indcrop.2012.07.047.
114. Bhardwaj, S.; Bhardwaj, N.K.; Negi, Y.S. Chitosan as Wet-End Additive for Papermaking Using Mixed Hardwood Pulp. *Appita* 2017, **70**, 139–148.

115. Kozma, M.; Acharya, B.; Bissessur, R. Chitin, Chitosan, and Nanochitin: Extraction, Synthesis, and Applications. *Polymers* 2022, **14**, 3989, doi:10.3390/polym14193989.
116. Wennman, M.; Hellberg, M.; Svagan, A.J.; Hedenqvist, M.S. Plastic-Free Chitosan and Cellulose Binder Providing Dry and Wet Strength to Paper and Nonwoven. *Carbohydr. Polym. Technol. Appl.* 2022, **4**, 100240, doi:10.1016/j.carpta.2022.100240.
117. Song, Z.; Li, G.; Guan, F.; Liu, W. Application of Chitin/Chitosan and Their Derivatives in the Papermaking Industry. *Polymers* 2018, **10**, 389, doi:10.3390/polym10040389.
118. Lee, C.H.; An, D.S.; Park, H.J.; Lee, D.S. Wide-Spectrum Antimicrobial Packaging Materials Incorporating Nisin and Chitosan in the Coating. *Packag. Technol. Sci.* 2003, **16**, 99–106, doi:10.1002/pts.617.
119. Weiss, J. Chitosan – an Innovative Additive for Stock Suspensions 2006.
120. Gällstedt, M.; Hedenqvist, M.S. Packaging-Related Mechanical and Barrier Properties of Pulp–Fiber–Chitosan Sheets. *Carbohydr. Polym.* 2006, **63**, 46–53, doi:10.1016/j.carbpol.2005.07.024.
121. Holmberg, M.; Berg, J.; Stemme, S.; Ödberg, L.; Rasmusson, J.; Claesson, P. Surface Force Studies of Langmuir–Blodgett Cellulose Films. *J. Colloid Interface Sci.* 1997, **186**, 369–381, doi:10.1006/jcis.1996.4657.
122. Junka, K.; Sundman, O.; Salmi, J.; Österberg, M.; Laine, J. Multilayers of Cellulose Derivatives and Chitosan on Nanofibrillated Cellulose. *Carbohydr. Polym.* 2014, **108**, 34–40, doi:10.1016/j.carbpol.2014.02.061.
123. DiFlavio, J.-L. The Wet Adhesion of Polyvinylamine to Cellulose. Thesis. Doctor of philosophy (Chemical Engineering), McMaster University: Hamilton, Ontario, 2013.
124. Choi, J.-H.; Ryu, J.-Y.; Kim, B.-Y. Effect of Dual Polymer System Using Polyvinylamine for Paper Strength. *J. Korea Tech. Assoc. Pulp Pap. Ind.* 2015, **47**, 46–53, doi:10.7584/ktappi.2015.47.4.046.
125. Descripción y Reivindicaciones de La Patente: Polímeros Que Contienen Vinilamina Modificada Como Aditivo En La Fabricación de Papel (23 de Abril de 2012). Available online: <http://patentados.com/patente/polimeros-contienen-vinilamina-modificada-como-aditivo-fabricacion/> (accessed on 27 March 2015).
126. Choi, J.-H.; Ryu, J.-Y.; Kim, B.-Y. Effect of Dual Polymer System using Polyvinylamine for Paper Strength. *J. Korea Tech. Assoc. Pulp Pap. Ind.* 2015, **47**, 46–53, doi:10.7584/ktappi.2015.47.4.046.
127. J.-L. DiFlavio; R. Bertoia; R. Pelton; M. Leduc The Mechanism of Polyvinylamine Wet-Strengthening. In Proceedings of the Advances in Paper Science and Technology; Cambridge, UK, 2005; pp. 1293–1316.

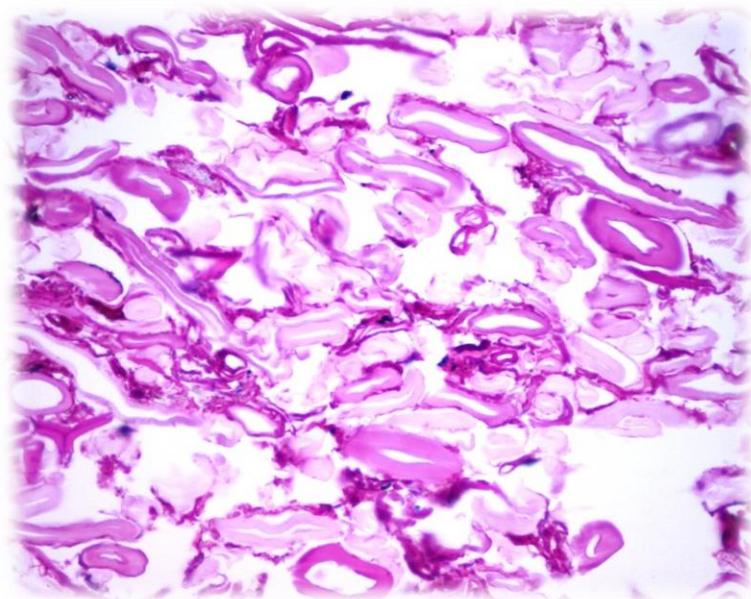
128. P. Lorenčak; M. Nießner; A. Stange; A. Esser Polyvinylamine- A New Polymer for Increasing Paper Strength. *Wochenbl. Für Pap.* 2000, **128**, 14–18.
129. Yang, D.; Stimpson, T.C.; Soucy, J.; Esser, A.; Pelton, R.H. Increasing Wet Adhesion between Cellulose Surfaces with Polyvinylamine. *Cellulose* 2019, **26**, 341–353, doi:10.1007/s10570-018-2165-9.
130. Pelton, R. Polyvinylamine: A Tool for Engineering Interfaces. *Langmuir ACS J. Surf. Colloids* 2014, **30**, doi:10.1021/la5017214.
131. Wang, F.; Tanaka, H. Aminated Poly-N-Vinylformamide as a Modern Retention Aid of Alkaline Paper Sizing with Acid Rosin Sizes. *J. Appl. Polym. Sci.* 2000, **78**, 1805–1810.
132. Pelton, R.; Hong, J. Some Properties of Newsprint Impregnated with Polyvinylamine. *Tappi J.* 2002.
133. Cellulose Gum/CMC | CP Kelco.
134. Feng, X.; Pelton, R.; Leduc, M. Mechanical Properties of Polyelectrolyte Complex Films Based on Polyvinylamine and Carboxymethyl Cellulose. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2006, **45**, 6665–6671, doi:10.1021/ie060511f.
135. Jung, M.; Kim, J.; Jung, S.; Kim, Y.; Bang, J.; Yeo, H.; Choi, I.; Kwak, H. pH-Responsive Hydrogels of Carboxymethyl Cellulose and Polyethyleneimine for Efficient Removal of Ionic Dye Molecules. *BioResources* 2022, **17**, 5785–5802.
136. Feng, X.; Pelton, R. Carboxymethyl Cellulose:Polyvinylamine Complex Hydrogel Swelling. *Macromolecules* 2007, **40**, 1624–1630, doi:10.1021/ma062608j.
137. Li, W.; Sun, B.; Wu, P. Study on Hydrogen Bonds of Carboxymethyl Cellulose Sodium Film with Two-Dimensional Correlation Infrared Spectroscopy. *Carbohydr. Polym.* 2009, **78**, 454–461, doi:10.1016/j.carbpol.2009.05.002.
138. Unlu, C.H. Carboxymethylcellulose from Recycled Newspaper in Aqueous Medium. *Carbohydr. Polym.* 2013, **97**, 159–164, doi:10.1016/j.carbpol.2013.04.039.
139. Tarrés, Q.; Oliver-Ortega, H.; Alcalà, M.; Merayo, N.; Balea, A.; Blanco, Á.; Mutjé, P.; Delgado-Aguilar, M. Combined Effect of Sodium Carboxymethyl Cellulose, Cellulose Nanofibers and Drainage Aids in Recycled Paper Production Process. *Carbohydr. Polym.* 2018, **183**, 201–206, doi:10.1016/j.carbpol.2017.12.027.
140. Laine, J.; Lindstrom, T.; Nordmark, G.G.; Risinger, G. Studies on Topochemical Modification of Cellulosic Fibres - Part 2. The Effect of Carboxymethyl Cellulose Attachment on Fibre Swelling and Paper Strength. *Nord. Pulp Pap. Res. J.* 2002, **17**, 50–56, doi:10.3183/NPPRJ-2002-17-01-p050-056.

Antecedentes

141. Gimmåker, M. Influence of Adsorbed Polyelectrolytes and Adsorption Conditions on Creep Properties of Paper Sheets Made from Unbleached Kraft Pulp. Thesis Doctoral, KTH, 2007.
142. Jarvis, M. Hydrogen Bonding and Other Non-Covalent Interactions at the Surfaces of Cellulose Microfibrils. *Cellulose* 2022, doi:10.1007/s10570-022-04954-3.
143. Iwasa, Y. Development Trend of Polyacrylamide (PAM) as Dry Strength Agents. 2004, 47, 15–18.
144. Zhao, M.; Robertsén, L.; Wågberg, L.; Pettersson, T. Adsorption of Paper Strength Additives to Hardwood Fibres with Different Surface Charges and Their Effect on Paper Strength. *Cellulose* 2022, 29, 2617–2632, doi:10.1007/s10570-022-04447-3.
145. Mihara, I.; Yamauchi, T. Dynamic Mechanical Properties of Paper Containing a Polyacrylamide Dry-Strength Resin Additive and Its Distribution within a Fiber Wall: Effect of the Application Method. *J. Appl. Polym. Sci.* 2008, 110, 3836–3842, doi:10.1002/app.28397.
146. Reynolds, J.W.F. Process of Forming Dry Strength Paper with Cationic Resin, Polyacrylamide Resin and Alum Complex and Paper Thereof 1967.
147. Maria Christiernin, G.H. The Effects of Xyloglucan on the Properties of Paper Made from Bleached Kraft Pulp. *Nord Pulp Pap Res J* 2003, 18, 182–187.
148. Antti Oksanen; Elias Retulainen FibreSurf- New Biotechnological Tools for Wood Fibre Modification and Analysis 2011.

CAPÍTULO 3

MATERIALES Y MÉTODOS



- 3.1. MATERIALES**
- 3.2. PREPARACIÓN DE LOS POLÍMEROS**
- 3.3. PROCEDIMIENTOS DE TRABAJO**
- 3.4. INCORPORACIÓN DE LOS POLÍMEROS A LA PASTA**
- 3.5. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE LAS FIBRAS**
- 3.6. TÉCNICAS PARA LA CARACTERIZACIÓN DE LOS POLÍMEROS**
- 3.7. PROPIEDADES DE LA PASTA**
- 3.8. TÉCNICAS PARA LA CARACTERIZACIÓN DE LOS PAPELES**
- 3.9. APLICACIÓN DEL MODELO DE PAGE: MODELO TEÓRICO PARA PREDECIR LA RESISTENCIA A LA TRACCIÓN.**
- 3.10. PLANIFICACIÓN EXPERIMENTAL**
- 3.11. BIBLIOGRAFÍA**

Materiales y métodos

En el presente capítulo, se van a presentar los materiales, procedimientos, equipos y técnicas analíticas empleados en el desarrollo de la tesis. Igualmente, se mostrarán los experimentos o ensayos llevados a cabo a lo largo de este trabajo.

3.1. Materiales

3.1.1. Papel recuperado

La materia prima utilizada ha sido papel recuperado de calidad 1.05 según la norma UNE-EN 643:2014 sobre calidades europeas normalizadas de papel y cartón recuperado, proporcionado por la empresa SAICA. El grupo 1 corresponde con las calidades ordinarias. Dentro de este, el subgrupo 1.05 corresponde a cajas de cartón y planchas usadas de cartón ondulado de diversas clases.

En todos los casos se ha utilizado el papel recuperado de una misma bobina, de manera que se asegura que la pasta es siempre la misma y se reducen las variaciones debidas a la producción.

3.1.2. Aguas frescas

Como agua fresca se ha empleado en este trabajo agua del grifo, con una conductividad de $1,22 \pm 0,02 \text{ mS/cm}$.

3.1.3. Aguas de proceso

Las aguas de proceso empleadas para el desarrollo de los ensayos proceden de una máquina de producción de papel para embalaje y han sido proporcionadas por la compañía SAICA.

En función de la producción diaria, las propiedades de las aguas pueden variar. Se han recogido los datos de pH, conductividad y contenido en sólidos de diferentes días ensayados (Tabla 3.1). Aunque el estudio estadístico descarta la existencia de valores anómalos entre los datos recogidos, las variaciones de algunas propiedades, especialmente en la conductividad y sólidos disueltos, son elevadas. Para minimizar su efecto sobre los experimentos se realizaron hojas de ensayo de referencia para todos los estudios. Estas hojas de ensayo de referencia, o blancos, se prepararon con las aguas de proceso de cada día, con objeto de conocer las propiedades de los papeles sin aditivar y poder establecer diferencias relativas cuando se emplean aditivos.

Tabla 3.1. Características de las aguas de proceso utilizadas.

Propiedad	Promedio	Desviación estándar	Coeficiente de variación	Intervalo de confianza 95%	Mínimo	Máximo
pH	6,75	0,37	6%	0,26	6,3	7,3
Conductividad (mS/cm)	4,33	1,1	25,07%	0,64	3,0	6,0
SS (sólidos disueltos)	0,36%	0,12%	32,46%	0,07%	0,23%	0,55%
% cenizas (en SS)	53,13%	6,42%	12,09%	4,45%	40,60%	61,90%
ST (sólidos totales)	1,11%	0,20%	17,85%	0,12%	0,77%	1,42%
% cenizas (en ST)	45,15%	5,69%	12,61%	3,72%	37,30%	52,20%
Promedio de las aguas de proceso recogidas en 11 días diferentes.						

3.1.4. Aditivos poliméricos

Los aditivos de resistencia en seco ensayados a lo largo de la tesis han sido:

- **POLIACRILAMIDAS (PAM)**

Se han utilizado poliacrilamidas catiónicas y aniónicas proporcionadas por la empresa Azko Nobel, para la creación de las multicapas:

- **Poliacrilamidas catiónicas [PAM(+)]**

En las pruebas iniciales se seleccionó una poliacrilamida de peso molecular medio y alta cationicidad, cuyo nombre comercial era EKA FIX 54. De acuerdo a las especificaciones del producto, la serie EKA FIX 54 son polímeros empleados normalmente como retentivos, fijadores de la basura aniónica. Las características principales de esta poliacrilamida pueden verse en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2. Características de la poliacrilamida catiónica: EKA FIX 54

Producto comercial	Carga (%)	Peso molecular	Estado físico	Grupo funcional
Eka Fix 54	40%	2,0	Emulsión	Cloruro de N-acriloiloxietil-N,N,N-trimetilamonio

Con esta poliacrilamida EKA FIX 54 se realizaron las pruebas con aguas frescas y la optimización de las condiciones de incorporación con aguas de proceso.

Posteriormente, se amplió el estudio de las poliacrilamidas catiónicas realizándose una comparación entre distintos productos comerciales. Tras dicho estudio, a la poliacrilamida catiónica que presentaba mejores resultados se le aplicaron las condiciones optimizadas con la EKA FIX 54 con aguas de proceso.

Materiales y métodos

Los datos de los productos catiónicos comerciales empleados son los representados en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3. Características de los productos de PAM (+) comerciales

Producto comercial	Abreviatura en este trabajo	Carga (%)	Peso molecular	Estado físico	Grupo funcional
Fennopol K 4220 T	PAM(+) 1	10%	7,0	Polvo	Cloruro de N-acriloiloxietil-N,N,N-trimetilamonio
Sedifloc 1035	PAM(+) 2	15%	8,0	Emulsión	Cloruro de N-acriloiloxietil-N,N,N-trimetilamonio
Eka PL 3310	PAM(+) 3	10%	4,0	Emulsión	Cloruro de N-acriloiloxietil-N-bencil-N,N-dimetilamonio
Superfloc C-1596	PAM(+) 4	40%	2,0	Emulsión	Cloruro de N-acriloiloxietil-N,N,N-trimetilamonio
Fennopol K 6330T	PAM(+) 5	8%	10,0	Polvo	Cloruro de N-acriloiloxietil-N,N,N-trimetilamonio

Según la información aportada por la casa comercial, la poliacrilamida Superfloc C-1596 sería igual a la EKA FIX 54 (utilizada previamente).

- **Poliacrilamida aniónica [PAM(-)]**

Como poliacrilamida aniónica se utilizó en todos los casos el producto EKA PL 7430, cuyas características se incluyen en la Tabla 3.4. La serie EKA PL de poliacrilamidas aniónicas son empleados habitualmente como floculantes aniónicos [1].

Tabla 3.4. Características de la poliacrilamida aniónica: EKA PL7430

Producto comercial	Carga (%)	Peso molecular	Estado físico	Grupo funcional
EKA PL 7430	31%	7	Polvo	Cloruro de N-acriloiloxietil-N,N,N-trimetilamonio

En general, las poliacrilamidas aniónicas tienen en su estructura grupos amida y grupos carboxilo (Figura 3.1).

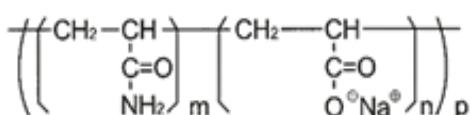


Figura 3.1. Esquema posibles estructuras poliacrilamidas aniónicas [2,3].

- **QUITOSANO**

El quitosano empleado como aditivo en la modificación de las fibras de celulosa ha sido un producto en polvo blanco de peso molecular 15.000 g/mol de Polyscience, soluble en agua a pH bajos (inferiores a 6,5) y con mínimo 85% grado de acetilación.

- **POLIVINILAMINA (PVA)**

La Tabla 3.5 muestra los productos considerados para la realización de este estudio, ambos de la casa comercial BASF.

Tabla 3.5. Información comercial de los productos de PVA.

Productos PVA	Densidad de carga (meq/g)	Masa molar (g/mol)	Sólidos (wt. %) DIN ISO 3733	Formulación
Polymin VT	3,2	$2 - 2,5 \cdot 10^6$	ca. 47	W/W-emulsión
Polymin VZ	1,4	$2 - 2,5 \cdot 10^6$	ca. 47	W/W-emulsión

Para la selección del producto a utilizar en este trabajo, se realizó un estudio previo para comparar la adsorción de cada uno de ambos polímeros sobre las fibras de celulosa. Para ello se midió el potencial Z (explicado en el apartado 3.7.2) tras la incorporación de cada uno de los productos al papel en un porcentaje del 1% en peso. Este estudio determinó que la PVA con mayor cationicidad (Polymin VT), elevaba más el potencial Z de las fibras para la misma dosis, sin llegar a potenciales positivos. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 3.2.

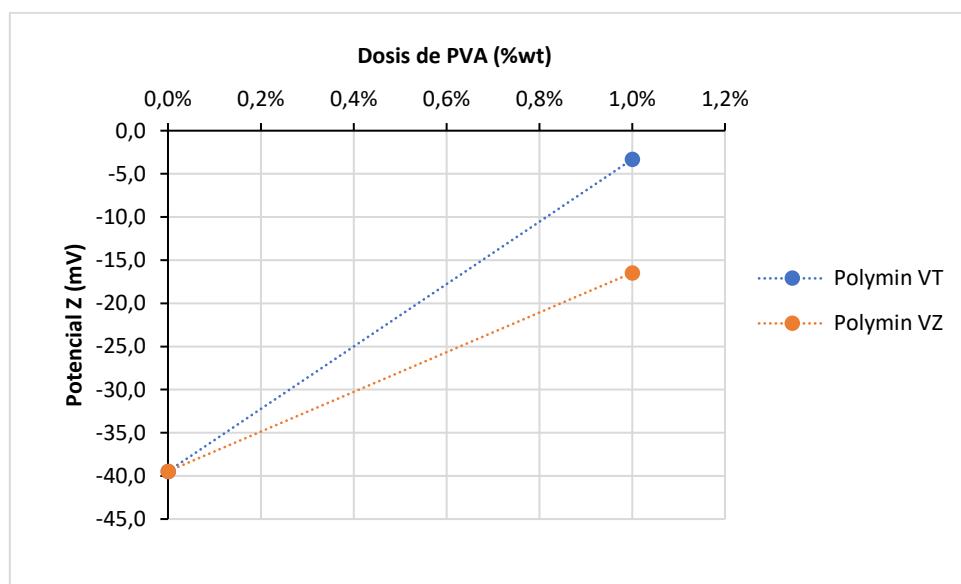


Figura 3.2. Medida del potencial Z en la incorporación de ambos tipos de PVA a la pasta.

- **CARBOXIMETILCELULOSA (CMC)**

Los productos de CMC utilizados en este trabajo se presentan en la Tabla 3.6, en la que se recogen también algunas de sus características.

Tabla 3.6. CMC comerciales utilizadas para este trabajo.

Producto	Casa Comercial	Grado de sustitución (DS) [4]	Peso molecular (KDa)	Grado de polimerización (DP) [4] [Ecuación 3.1 con DS=0,8]
FINNIFIX CMC 5	CP Kelco	0,5-1,5	45 [5]	199
CMC FINNIFIX 150		0,5-1,5	120	531
CMC FINNIFIX 300		0,5-1,5	200	885
CMC CALEXIS		0,5-1,5	270	1195
CMC CARBOCEL MM 8C	Lamberti	0,65 - 0,90	250	1106

Una de las propiedades más importantes de la CMC es el grado de sustitución, dado que, no solo influye en la solubilidad de la molécula CMC, sino que también afecta las características de la disolución. Por definición, el grado de sustitución es el número promedio de grupos carboximetilo por unidad de anhidrido de glucosa. Teóricamente, el grado de sustitución máximo es 3. El rango normal para la CMC disponible comercialmente varía entre 0,5 y 1,5. Los grados más altos de sustitución normalmente mejorarán la solubilidad de la CMC y mejorarán la estabilidad de la viscosidad en presencia de sales a pH bajo.

Tanto el peso molecular como la viscosidad de la CMC vienen determinados por la longitud de la cadena de la molécula o grado de polimerización (DP). La viscosidad aumenta rápidamente con el aumento del grado de polimerización [4]. Una mayor viscosidad puede dificultar su aplicación en máquina.

El grado de polimerización incluido en la Tabla 3.6, ha sido calculado a partir de la Ecuación 3.1.

$$DP \cdot (162 + 80 \cdot DS) = M_W \quad \text{Ecuación 3.1 [4]}$$

Donde:

- DP es el grado de polimerización.
- 162 se corresponde con el peso molecular de una unidad de celulosa, y 80 con el peso molecular del grupo carboximetilo.
- DS es el grado de sustitución.
- M_W es el peso molecular del polímero.

Las primeras pruebas de incorporación se han realizado con la CMC FINNFIX 5, debido a la disponibilidad. Sin embargo, durante el desarrollo de la tesis se compara esta CMC con otras comerciales de mayor peso molecular, recomendadas por los fabricantes para su uso como aditivos de resistencia en seco y que son las que se han descrito en la Tabla 3.6.

- **POLIETILENIMINA (PEI)**

La PEI de BASF utilizada en este estudio ha sido el Polymim SK. Esta PEI tiene una temperatura de cristalización estimada de -5°C, y se encuentra estado líquido, por lo que se puede suponer que se trata de PEI ramificado; lo que conllevaría la presencia de una gran cantidad de grupos amino que pueden ser primarios, secundarios o terciarios [6].

Aquellas PEI que poseen un alto peso molecular se suelen utilizar como aditivos de drenaje.

- **HIDROCLORURO DE POLIALILAMINA (PAH)**

Se ha utilizado el producto de Alfa Aesar “*polyallilamine hydrochloride*” (peso molecular comprendido entre 120-200kDa).

El hidrocloruro de polialilamina (PAH) es un polielectrolito catiónico débil que presenta diferentes propiedades de agregación según el pH y el tiempo de envejecimiento de la disolución. Se puede utilizar en combinación con un polielectrolito aniónico para formar capas “layer-by-layer” basadas en interacciones electrostáticas [7,8]. En la Figura 3.3 se puede ver la estructura química de este material.

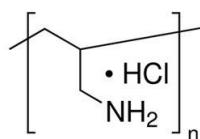


Figura 3.3. Estructura química del hidrocloruro de polialilamina.

3.1.5. Materiales auxiliares

Entre los materiales auxiliares empleados a lo largo de la tesis, se encuentran:

- Retentivo. Se ha utilizado una poliacrilamida catiónica, cuyo nombre comercial es EKA PL 1710U, suministrado por EKA Chemicals.
- Ácidos. También se han utilizado ácidos para la variación del pH de la pasta y para la preparación del quitosano. Se han utilizado ácido sulfúrico al 96%, ácido acético de

Materiales y métodos

concentración glacial y ácido clorhídrico al 37% de concentración, de calidad analítica de la marca Merck.

- Agua. Para la preparación de los polímeros, el agua empleada ha sido agua ultrapura.
- Policloruro de aluminio (PAC). En algunos casos se ha utilizado este material como fijador. Su nombre comercial es PAX-18, suministrado por Kemira.
- Almidón nativo. Utilizado para la comparación de propiedades. Este material ha sido proporcionado por Tereos Starch & Sweeteners Iberia.

3.2. Preparación de los polímeros

En este apartado se describe la forma de preparación de los diferentes aditivos poliméricos previamente a su incorporación a la pasta. La mayoría de ellos se encuentran en estado sólido o muy concentrados, por lo que es necesario realizar una disolución previa en agua ultrapura para facilitar el desarrollo de la cadena del polímero y, por lo tanto, la interacción posterior con las fibras.

3.2.1. Preparación de las disoluciones de poliacrilamida

Se ha llevado a cabo su preparación disolviendo el producto en agua ultrapura (en una relación 1:1000 en peso, respecto al polímero puro), manteniendo bajo agitación magnética entre 20-30 minutos.

Para su preparación es necesario mantener una agitación suficiente para mantener todo el líquido en movimiento evitando la aglomeración o la formación de grumos. Para evitarlo, sobre una pequeña cantidad del agua, con el agitador creando un fuerte flujo, se incorpora lentamente el polímero al vórtice formado por el agitador. Es decir, la velocidad de adición debe equilibrarse para minimizar el aumento de viscosidad y la posible formación de aglomeraciones. Una vez disuelto en esta cantidad se añade el resto del agua necesaria (Figura 3.4).

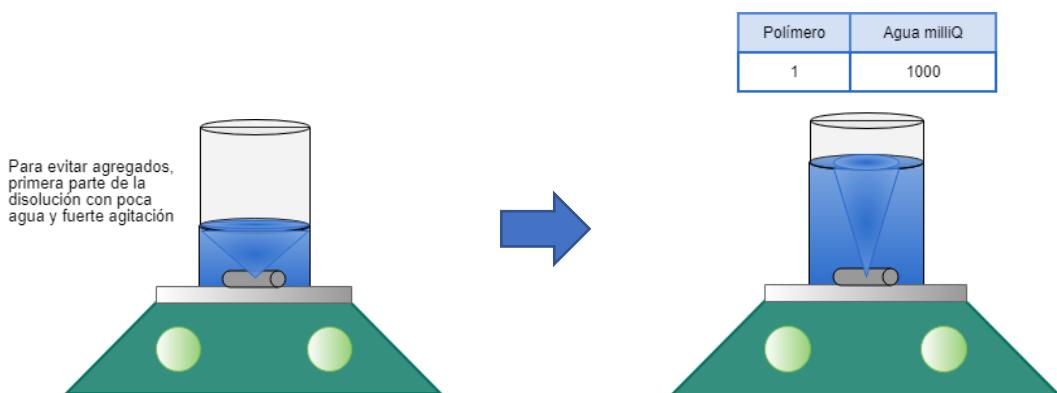


Figura 3.4. Esquematización del proceso de disolución de la poliacrilamida en agua.

Este procedimiento se ha seguido en la preparación de disoluciones de poliacrilamida catiónica y aniónica.

3.2.2. Preparación de las disoluciones de quitosano

El quitosano se ha preparado disolviéndolo a temperatura ambiente en una disolución de ácido acético al 1% en peso y manteniendo en agitación magnética durante dos horas [9–11]. En esta preparación del quitosano es importante el control del pH, que se realiza al incorporar el ácido

Materiales y métodos

acético a la preparación, debido a que este polímero sólo es soluble en agua a pH inferiores a 6.5.

Las relaciones de dilución encontradas en bibliografía para quitosano [9] mantienen una relación de dilución de 10 gramos de quitosano por litro de disolución, pero en la práctica se ha tenido que aumentar el volumen de disolución a más del doble, para disolver 0,37g de quitosano se han empleado 200mL de disolución de ácido acético al 1%. Es decir, se ha preparado el quitosano más diluido, en una relación de 2 gramos por cada litro de disolución.

3.2.3. Preparación de las disoluciones de polivinilamina

La disolución de PVA se ha preparado en una relación 1:1000 en peso (respecto al polímero puro) con agua ultrapura manteniendo en agitación durante 20-30 minutos. Igual que en el caso de las poliacrilamidas (Figura 3.4), para conseguir la disolución completa sin presencia de agregados, se añade lentamente el polímero sobre una pequeña cantidad de agua con fuerte agitación.

3.2.4. Preparación de las disoluciones de carboximetilcelulosa

La CMC FINNFIX 5 se ha preparado al 1% en agua ultrapura (dilución 1:100 en peso) a 50°C y manteniendo en agitación durante 20-30 minutos.

El principal objetivo al disolver el CMC es humedecer todas las partículas lo más rápido posible antes de que la viscosidad comience a desarrollarse. La CMC es por naturaleza hidrófila, lo que significa que las partículas de CMC comenzarán a hidratarse y disolverse instantáneamente cuando se dispersen en agua. Por lo tanto, para su preparación es necesario mantener una agitación suficiente para mantener todo el líquido en movimiento evitando la aglomeración o la formación de grumos. El agitador debe crear un fuerte flujo aguas abajo en el centro de la disolución y se debe agregar CMC al vórtice formado por el agitador (Figura 3.5). Es esencial enfatizar que la velocidad de adición de CMC debe ser lo suficientemente lenta para permitir que las partículas se humedezcan individualmente.

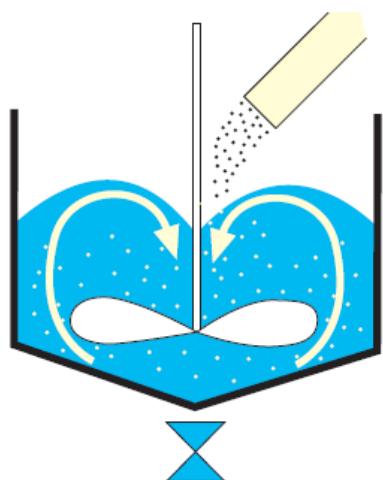


Figura 3.5. Disolución de CMC.

La CMC muestra buena solubilidad en agua fría y caliente. Sin embargo, la velocidad de disolución aumenta a temperaturas elevadas porque la viscosidad del disolvente y de la disolución de CMC en desarrollo es menor a alta temperatura. Por este motivo, la temperatura recomendada de preparación de la CMC es de aproximadamente 50-60°C [4]. Sin embargo, esto puede resultar un inconveniente en su uso industrial y ha dado lugar al desarrollo de nuevos productos, para los que no habría necesidad de calentar, sino que podrían prepararse a temperatura ambiente y dar lugar a los mismos resultados.

Para verificar la posibilidad de preparar las CMCs estudiadas a temperatura ambiente se ha realizado un análisis de las viscosidades de las disoluciones de las CMCs preparadas a temperatura ambiente y a 50°C, bajo las condiciones de concentración recomendadas indicadas en las hojas técnicas de los productos. Los resultados obtenidos (Tabla 3.7) han demostrado la posibilidad de preparar las CMCs a temperatura ambiente sin modificar las propiedades de la disolución.

Tabla 3.7. Viscosidad de los productos preparados en frio y en caliente.

Muestra	Concentración	Viscosidad, LV cP	
		Preparación a T ^a ambiente	Preparación a 50°C
Carbocel M8	2%	57,8	51,8
Finnfix 150	2%	59,5	64,9
Finnfix 300	1%	19,9	19,8
Calexis	1%	44,4	41,2

Por lo tanto, con las CMCs utilizadas para este trabajo, el método de preparación seguido ha consistido en llevar a cabo la dilución en agua milliQ, con una relación 1:100 en peso, a

Materiales y métodos

temperatura ambiente y manteniendo en agitación durante un mínimo de 20-30 minutos para permitir el correcto desarrollo del polímero.

3.3. Procedimientos de trabajo

3.3.1. Repulpado del papel

Para la obtención de la pasta a partir de papel recuperado, se ha desintegrado el papel de partida y repulpado en agua, fresca o de proceso según corresponda, siguiendo la norma UNE-EN ISO 5263:2005. En un desintegrador de laboratorio (Pulper de I.S.P. *Investigación Sistemas Papeleros S.L.*, Figura 3.6).



Figura 3.6. Desintegrador de laboratorio (pulper).

3.3.2. Proceso de formación de papel

El proceso de formación de papel se ha llevado a cabo en condiciones similares a las del proceso industrial; es por ello que se han empleado aguas de proceso o aguas blancas, provenientes de una máquina de papel, para la dilución de la pasta y el ajuste la consistencia (% de sólidos en la pasta) necesaria en el equipo de preparación de hojas de ensayo (“formetas”). El equipo de preparación de las hojas de ensayo es un formador estático *Rapid Köthen*, similar al de la Figura 3.7. El equipo cumple la norma UNE-EN ISO 5269-2:2005 de preparación de hojas de laboratorio para ensayos físicos.



Figura 3.7. Equipo de preparación de hojas de ensayo Rapid Köthen.

Es preciso comentar que, en el proceso industrial de producción de papel, tal y como se comentó en el apartado 2, se obtiene muchas veces un producto con las fibras alineadas preferentemente en una dirección. Esto hace que la dirección en la que se ensaya el papel tenga importancia en los ensayos de resistencia mecánica, como los de determinación de propiedades de tracción y los de compresión en corto [12], obteniéndose valores que pueden diferir sustancialmente. A diferencia de esto, en el caso de las hojas de ensayo obtenidas mediante el formador *Rapid-Köthen*, no existe direcciónalidad en el papel, debido a la aleatoriedad de dirección de deposición de las fibras.

3.3.3. Densificación de las hojas de ensayo

El secado de las hojas de ensayo se realizó en la unidad de secado del formador estático (*Rapid Köthen*) a 92°C y vacío, colocando las hojas tal y como se indica en la Figura 3.8. En los estudios en los que era necesario disminuir la densidad de las hojas de ensayo, estas se dejaron secar sin aplicar presión en húmedo en el propio secador del formado estático. Al no aplicar presión a la hoja de ensayo se permite que se expanda, aumentando su espesor y disminuyendo la densidad.

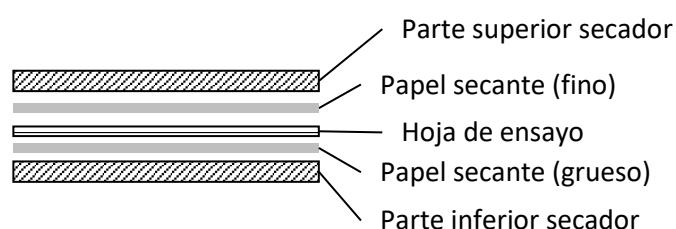


Figura 3.8. Configuración de capas en el secador.

Con el objetivo de obtener hojas de ensayo con un diferente grado de compactación para relacionar las propiedades estructurales con las propiedades mecánicas del papel mediante la aplicación del modelo de Page (apartado 3.9) se utilizaron diferentes condiciones de secado en húmedo. Cuando se tienen bajos tiempos de secado antes de aumentar la presión, aumenta el grado de compactación y, por tanto, la densidad. Todas las muestras se someten a un tiempo de secado bajo presión, a vacío, para evitar arrugas en el papel.

En la Tabla 3.8 se describen las condiciones de prensado en húmedo para cada punto de presión:

Tabla 3.8. Condiciones de secado para obtener distintas densidades

Nomenclatura empleada para el punto de presión	Tiempo de secado sin presión (min)	Tiempo de secado con presión a vacío (min)
P0	0	5
P1	15	5
P2	30	5

De esta forma, se analizaron un total de 3 niveles de presión diferentes (P0, P1 y P2), lo que suponen distintas densidades de papel.

3.4. Incorporación de los polímeros a la pasta

Como se ha comentado, el objetivo de este trabajo es el estudio del efecto que la adición de los distintos polímeros pueda tener, como modificadores de las propiedades del papel, al incorporarlos al proceso de fabricación. En este apartado se van a incluir los procedimientos generales utilizados, y en los siguientes capítulos mostrarán los cambios propuestos a estos procedimientos que permiten obtener mejoras en la modificación de propiedades.

3.4.1. Procedimiento de incorporación de poliacrilamidas (PAM) en capas

La incorporación de la poliacrilamida se ha realizado en masa, alternando las adiciones de poliacrilamida catiónica y aniónica para la realización de las capas, con idea de que los polielectrolitos se adsorban en la superficie de las fibras, mejorando de la adhesión entre las mismas e incrementando el área de contacto entre ellas [13], como se explica en el apartado 2.4. Para ello se incorpora en primer lugar la poliacrilamida catiónica (debido a la naturaleza aniónica de las fibras de celulosa) y sobre la capa catiónica se incorpora la poliacrilamida aniónica (Figura 3.9).

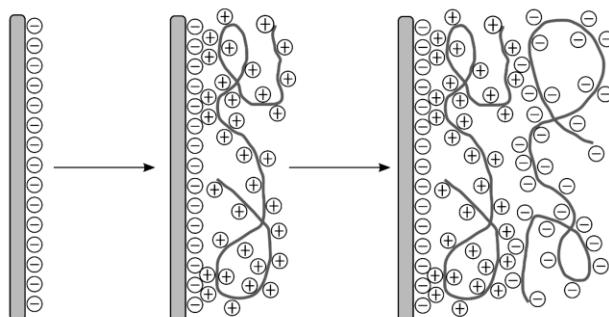


Figura 3.9. Esquema de formación de multicapas con polímeros electrolíticamente cargados [14].

La adición de la poliacrilamida catiónica se ha realizado sobre la pasta repulpada con agitación suave ($\approx 800\text{rpm}$) en equipo agitador de alta intensidad Dispermat LC55 (VMA) o con agitador de hélice. La agitación se ha mantenido suave durante 10 minutos para facilitar el contacto entre las fibras y los polímeros. Pasado este tiempo se ha sometido a la pasta a un proceso de lavado, con agua del grifo, para eliminar el posible exceso de poliacrilamida añadido. Tras el lavado se ha incorporado la poliacrilamida aniónica siguiendo un procedimiento análogo a la catiónica.

El esquema del procedimiento para la incorporación de una capa se ha incluido en la Figura 3.10.



Figura 3.10. Esquema del procedimiento de trabajo para la adición de dos capas de poliacrilamidas: PAM(+) + PAM(-).

Tanto los tiempos de interacción entre los polímeros y la pasta, como el proceso de lavado son parámetros que pueden dificultar el uso de las poliacrilamidas en el proceso industrial. En la máquina de papel sería difícil y económicamente costoso conseguir realizar un lavado entre incorporaciones de las capas, por lo que son algunos de los parámetros que se han pretendido optimizar en este trabajo. La planificación de estas optimizaciones se incluye en el apartado 3.10.

A lo largo de este trabajo se han realizado pruebas de incorporación de una capa de poliacrilamida catiónica [PAM(+)], dos capas de poliacrilamida catiónica y aniónica [PAM(+) + PAM(-)] y 4 capa de poliacrilamida catiónica y aniónica [PAM(+) + PAM(-) + PAM(+) + PAM(-)].

3.4.2. Procedimiento de incorporación del quitosano

Para la incorporación del quitosano existen en la literatura procedimientos muy variados en lo referido al control o no del pH durante la incorporación [9], por ello se ha estudiado la incorporación a la pasta ajustando el pH a dos valores diferentes: a pH 5 y a pH 6,5.

La incorporación del quitosano en masa sobre la pasta, independientemente del pH, se ha realizado en equipo agitador de alta intensidad Dispermat LC55 (VMA), manteniendo a bajas revoluciones durante 30 minutos. Para no afectar al pH previamente ajustado, para este aditivo no se ha realizado proceso de lavado tras la incorporación.

3.4.3. Procedimiento de incorporación de polivinilamina (PVA) y carboximetilcelulosa (CMC) en capas

Las incorporaciones de estos polímeros, se han realizado en masa sobre la pasta con agitación suave ($\approx 800\text{rpm}$) en equipo agitador de alta intensidad Dispermat LC55 (VMA), manteniendo en

Materiales y métodos

el caso de la PVA durante 10 minutos la agitación y en el de la CMC durante 20 minutos. Se ha llevado a cabo una etapa de lavado de la pasta con agua del grifo en tamiz tras cada incorporación.

En la Figura 3.11 se representan las condiciones ensayadas:



Figura 3.11. Esquema del procedimiento de trabajo para la incorporación en capas de polivinilamina y carboximetilcelulosa.

A lo largo de este trabajo, los datos de porcentaje de adición de un polímero se referirán a los porcentajes en peso de estos aditivos sobre el peso seco de pasta. En el caso de la polivinilamina, que se encuentra en disolución al 50%, los valores se referirán al porcentaje de peso seco del aditivo, respecto del peso seco de la pasta.

3.5. Técnicas de caracterización de las fibras

Para la caracterización de las fibras, se han utilizado diferentes técnicas analíticas a lo largo de este trabajo.

3.5.1. Morfología de las fibras (análisis óptico de luz polarizada Kajaani)

Las características morfológicas de las fibras en la pasta se determinaron mediante análisis óptico de luz polarizada en el medidor de fibras Kajaani FS300. Para este análisis se ajustó la concentración inicial de la pasta analizada hasta un valor del 0,07 g/L.

Las características determinadas han sido: *coarseness* (definido como el peso por unidad de longitud de la fibra), longitud de fibra, contenido en finos (partículas de longitud inferior a 0,2 mm), *curl* (enrollamiento de la fibra) y *kink* (pliegue de las fibras).

3.5.2. Residuo de ignición (o contenido en cenizas)

Se refiere a la masa de residuos que permanece tras la incineración de una muestra de papel en un horno a la temperatura de ensayo. Fue determinado siguiendo las especificaciones de la norma UNE 57050:2003 [15]. Las condiciones de ensayo fueron: 525°C y 1 hora de duración.

3.5.3. Microscopía óptica

La microscopía óptica se ha empleado como una de las técnicas de caracterización morfológica de las fibras. Se han realizado micrografías utilizando un microscopio óptico invertido Leica DMI5000 M.

Las fibras de celulosa están constituidas por una estructura tubular hueca. La determinación del espesor de dicha estructura (del espesor de pared) es una medida en general difícil y compleja [16] debido a las pequeñas dimensiones de las fibras. Los métodos de medida directa, tal y como el aplicado en el presente estudio, se basan en técnicas de microscopía, analizando cortes transversales [17].

3.5.3.1. Procedimiento de inclusión en resina

Para el estudio mediante la microscopía óptica se ha realizado la inclusión de las muestras de papel en resina. Para ello, se empleó resina acrílica de tipo LR-White (Medium Grade Acrylic Resin, London Resin Company Ltd.). Este tipo de resina posee carácter hidrofílico y presenta por tanto una buena compatibilidad con el papel. Dado que dicha resina contenía 5 ppm de hidroquinona no requirió de la adición de iniciador para su curado.

En el caso del papel, es preciso un completo secado previo a la inclusión en la resina para evitar la formación de burbujas durante el curado de la misma.

Materiales y métodos

Tras la inclusión es necesario someter la muestra a un proceso de desbastado y pulido. Para ello se empleó el equipo de desbaste y pulido Presi mecapol P 262 (Figura 3.12). El objetivo de este procedimiento es conseguir que la superficie de observación de la muestra esté completamente plana y sin imperfecciones (Figura 3.13).



Figura 3.12. Pulidora Presi mecapol P 262.



Figura 3.13. Superficie muestra obtenida tras el proceso de desbastado y pulido.

3.5.3.2. Medida del espesor de pared mediante imágenes obtenidas con microscopio óptico.

La determinación del espesor de pared requiere de la observación de las fibras desde su sección transversal. Una vez que las muestras han sido embutidas en bloques de resina (apartado 3.5.3.1), se lleva a cabo su observación en microscopio (apartado 3.5.3). El procedimiento a continuación descrito se aplica a imágenes obtenidas mediante microscopio óptico. Se obtienen diversas imágenes de la sección transversal realizando un barrido en diferentes zonas de las muestras (Figura 3.14).

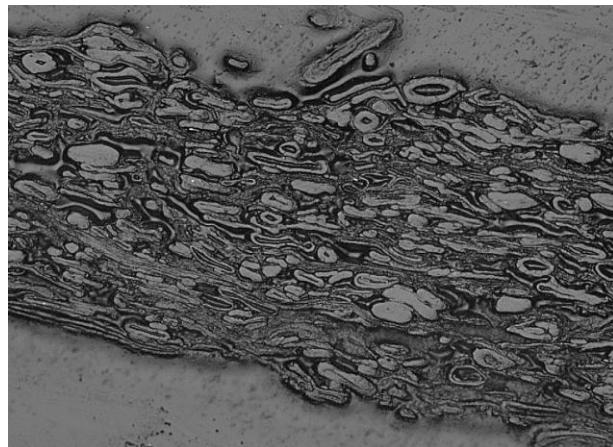


Figura 3.14. Imagen de microscopio óptico de la sección transversal de una hoja de ensayo de reciclado.

La determinación del espesor de pared se realiza empleando el software de tratamiento de imagen *Image J*.

Como se puede observar en la Figura 3.15, el protocolo para el tratamiento de las imágenes y medida del espesor de pared ha consistido en el paso a binario de las imágenes del corte y un cribado manual para seleccionar los perfiles de las fibras más claros, para su posterior tratamiento con el “*plug-in BoneJ*” (dentro del software *Image J*), que permite calcular un valor promedio junto con la desviación estándar del espesor de pared de cada una de las fibras.

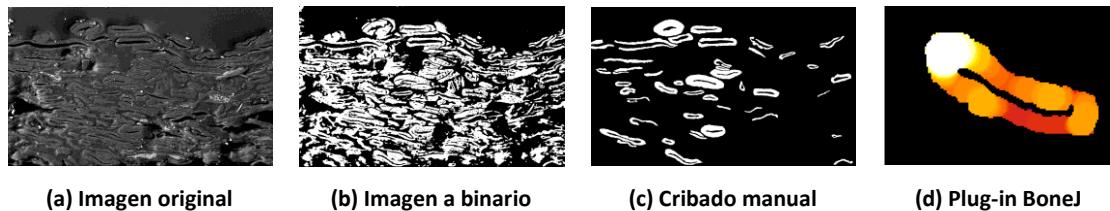


Figura 3.15. Tratamiento de la imagen para la medida del espesor de pared.

De esta manera, se obtiene un valor de espesor promedio (μ) y de desviación estándar (σ) para cada una de las fibras.

Dada la heterogeneidad de los espesores en las fibras recicladas, con los valores obtenidos en las medidas, se ha realizado una distribución estándar y se ha formulado una distribución de probabilidad para obtener el espesor de pared. La distribución del espesor de pared t para un tipo determinado de fibras se ha obtenido de la suma de las distribuciones normales de cada una de las fibras individuales que se han ido midiendo.

3.5.3.3. Medida de la anchura de fibra

Empleando el mismo tipo de imágenes (una vez procesadas) que las empleadas para calcular el espesor de pared de las fibras (apartado 3.5.3.2), es posible también realizar una estimación de

Materiales y métodos

la anchura de fibra con el mismo software *Image J*. Para determinar la anchura de la fibra, a partir de la etapa de cribado del procedimiento anterior (Figura 3.15) se dejan, únicamente, aquellas fibras que tengan el lumen completo, se rellenan y se aplica el “*plug-in Analyze particles*” (Figura 3.16).

El *plug-in* de *Analyze particles* identifica cada fibra de forma individual y mide una serie de propiedades de cada una. El valor de la anchura de fibra aparece identificado como diámetro de Feret, que es la máxima distancia encontrada en la partícula (fibra).

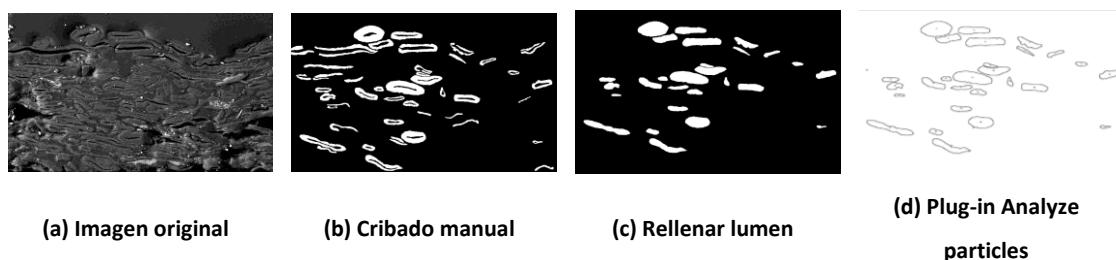


Figura 3.16. Tratamiento de la imagen para la medida del espesor de pared.

3.5.3.4. Medida del perímetro de las fibras

A partir de los valores de espesor y anchura se puede calcular el valor del perímetro P. Este valor depende de la geometría de fibra elegida (Figura 3.17), es decir, si la fibra está totalmente colapsada o sin colapsar.

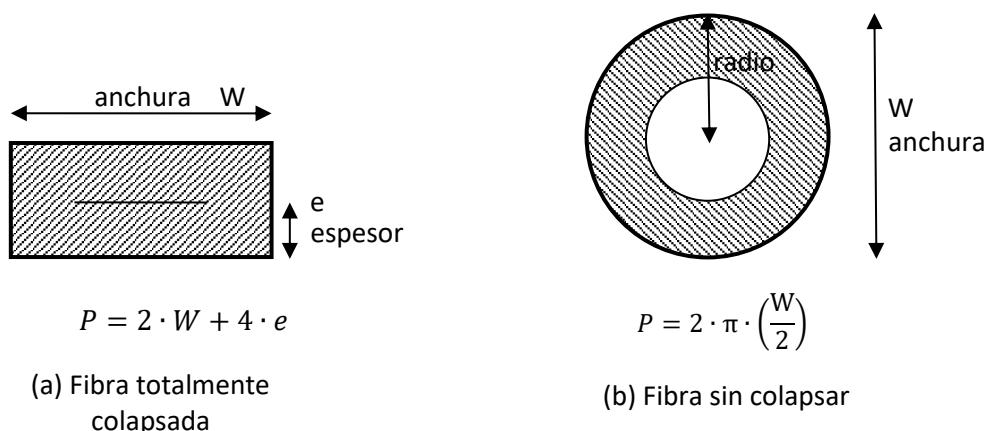


Figura 3.17. Representación gráfica de la fibra y cálculo del perímetro de la misma en función del grado de colapso: (a) Fibra totalmente colapsada, (b) Fibra sin colapsar.

3.6. Técnicas para la caracterización de los polímeros

3.6.1. Densidades

Para la determinación de la densidad de los polímeros se ha utilizado una balanza analítica con accesorio para la determinación de la densidad de Mettler Toledo (Figura 3.18).



Figura 3.18. Balanza Mettler Toledo con accesorio para la determinación de la densidad de sólidos.

Este método gravimétrico para determinación de la densidad se basa en la técnica de empuje de Arquímedes. El principio de Arquímedes afirma que un cuerpo sumergido total o parcialmente en un fluido experimenta una fuerza de empuje que actúa hacia arriba sobre él. La magnitud de esta fuerza es igual al peso del fluido que el cuerpo desplaza.

El sólido se pesa en el aire (a) y, después, otra vez en el líquido auxiliar (b) con una densidad conocida, en nuestro caso agua ultrapura.

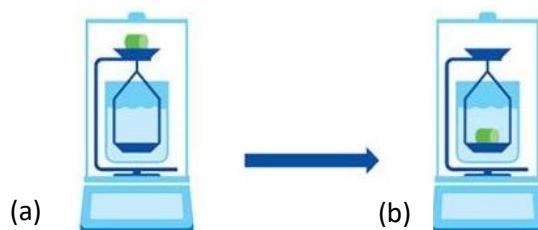


Figura 3.19. Esquema de pesada en la balanza Mettler Toledo para determinar la densidad del sólido.

Materiales y métodos

La densidad del sólido ρ puede calcularse de la siguiente manera:

$$\rho = \frac{A}{A - B} \cdot (\rho_0 - \rho_L) + \rho_L \quad \text{Ecuación 3.2}$$

Donde:

- ρ = Densidad de la muestra
- A = Peso de la muestra en el aire
- B = Peso de la muestra dentro del líquido auxiliar
- ρ_0 = Densidad del líquido auxiliar
- ρ_L = Densidad del aire

Debe tenerse en cuenta la temperatura del líquido, ya que puede ocasionar cambios de densidad en términos de magnitud de 0,001 a 0,1 por grado centígrado ($^{\circ}\text{C}$), cuyo efecto puede verse en el tercer decimal del resultado.

3.6.2. Microscopía óptica de fluorescencia

Se ha utilizado la microscopía óptica de fluorescencia para el estudio de la interacción de las poliacrilamidas con la fibra y la determinación de su posición estructural en el papel.

Para poder realizar las observaciones, se ha llevado cabo el marcado de los polímeros, para la de la poliacrilamida catiónica se ha realizado con fluoresceína 5-isotiocianato (FITC) y para la poliacrilamida aniónica con isotiocianato de rodamina B (RBITC).

Las medidas de fluorescencia se realizaron con un microscopio confocal invertido Nikon Eclipse TI. El sistema de monocromación permitía la posibilidad de aislar diversos rangos de longitudes de onda o canales. En la Tabla 3.9 se muestran los canales utilizados.

Tabla 3.9. Canales de fluorescencia y longitudes de onda que aíslan.

Observación	CANAL	Longitudes de onda (nm)	
		Excitación	Emisión
Autofluorescencia fibras	DAPI	405	461
FITC- PAM (+)	Green Narrow	473	520
RBITC- PAM (-)	TRITC	559	578

3.6.3. Potencial Z en disolución de la carboximetilcelulosa (CMC).

El potencial Z es un importante indicador de la carga superficial y su medición proporciona una información clara para el entendimiento y control de los fenómenos relacionados con dicha carga [18].

La medida del potencial Z está basada en la hipótesis de la doble capa: Las partículas coloidales existentes en el seno de una disolución están cargadas eléctricamente por disociación de grupos ionizables en su superficie y además por adsorción de pequeños iones, debiendo ser compensada esta carga con carga de signo opuesto presentes en la disolución (Figura 3.20). Se forma de este modo un doble capa eléctrica en la superficie de separación de las dos fases: coloide y agua libre [19].

Debido a que la adsorción de cualquier ion depende de su estructura química, de su concentración en disolución y de la estructura superficial del sólido, las medidas de potencial Z pueden aplicarse con el fin de calcular la densidad de carga superficial de los polímeros. En este trabajo se han realizado medidas de potencial Z en disolución para las distintas disoluciones de los reactivos de carboximetilcelulosa (CMC) comerciales (apartado 3.1.4).

El equipo utilizado para la medida del potencial Z en disolución ha sido un analizador de partículas Brookhaven Instruments Corporation, 90 PLUS, Particle Size Analyzer.

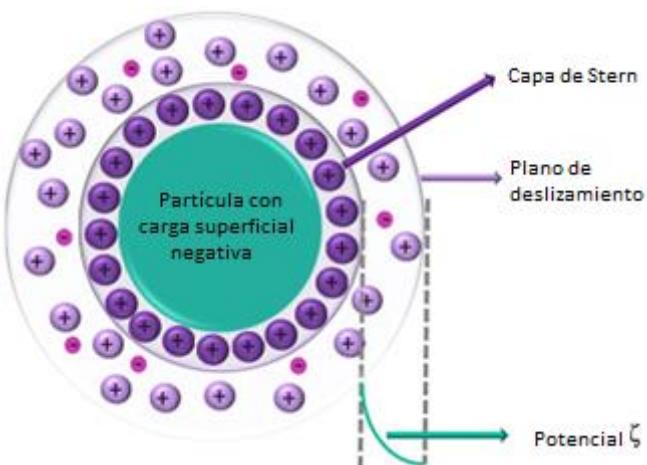


Figura 3.20. Esquema medición del potencial Z [20].

3.6.4. Determinación de grupos carboxilo y grado de sustitución de la carboximetilcelulosa (CMC).

Este método se ha utilizado únicamente en la caracterización de las disoluciones de CMCs, debido a que su grupo funcional es el grupo carboxilo. Un aumento en el grado de sustitución

Materiales y métodos

de la CMC aumentará las posibilidades de interacción con la celulosa y estabilizará el polímero en la disolución.

Uno de los métodos para determinar el grado de sustitución (DS) de la CMC consiste en la realización de una valoración por conductimetría [21]. Será necesario la transformación previa de los grupos carboxilo presentes, transformando el grupo carboxilato en un grupo ácido. Estos grupos ácidos serán los que se determinen mediante valoración conductimétrica. Esta valoración se basa en la reacción de neutralización entre un ácido y una base de Brönsted-Lowry [22].

Para la medida se ha utilizado un conductímetro CRISON GLP 32.

El método aplicado para esta determinación es una modificación del que se presenta en la norma SCAN-CM 65:02 [23] de valoración de grupos ácido en la celulosa. Las modificaciones realizadas al método de determinación son debidas a la diferente naturaleza física de la carboximetilcelulosa. Las disoluciones de CMC comerciales se preparan en disolución y son solubles en agua de modo que se ha medido en disoluciones y no en producto sólido, por lo que se ha tenido que modificar el procedimiento de determinación de los grupos ácidos. En concreto el problema radica en la imposibilidad de lavar la disolución tras la adición de un exceso de ácido para pasar todos los grupos carboxilo a su forma ácido. Para solventar este problema se ha realizado una valoración por retroceso. Al valorar por retroceso, valorando el exceso de ácido clorhídrico añadido, se puede determinar la cantidad de grupos carboxilo en forma sodio en las CMC.

Como el método utilizado está ajustado para la valoración de celulosa, al estudiar la CMC ha sido necesario aumentar las concentraciones de ácido clorhídrico e hidróxido de sodio utilizadas. La CMC posee una mayor cantidad de grupos carboxilo que la celulosa, por lo que es necesaria una mayor cantidad del ácido clorhídrico para llevar la CMC a su forma ácida y, por lo tanto, también mayor cantidad del agente valorante, hidróxido de sodio (Tabla 3.10).

En las primeras pruebas se utilizó ácido clorhídrico con una concentración de 0,45mol/l, pero posteriormente se optimizó el método empleando una concentración de 0,14mol/l que reducía la dispersión entre los resultados.

Tabla 3.10. Reactivos utilizados para la determinación de grupos ácido

Reactivos	Abreviatura	Características	Función
Hidróxido de sodio	NaOH	~0,05 mol/L	Agente valorante (patrón secundario)
Ácido clorhídrico	HCl	0,45 mol/L y 0,14 mol/L	Agente de protonización y patrón primario (para valorar NaOH)

El grado de sustitución se corresponde con el número de grupos de carboximetilo sustituidos por unidad de anhídrido de glucosa. La Ecuación 3.3 [21] describe la relación para la determinación del grado de sustitución a partir del valor obtenido en la determinación de los grupos ácido.

$$DS = \frac{A \left(\frac{\text{mmol}_{COOH}}{\text{g}} \right) \cdot PM_{\text{unidad anhídrido de glucosa}} \left(\frac{\text{g}}{\text{mmol}} \right)}{1 - A \left(\frac{\text{mmol}_{COOH}}{\text{g}} \right) \cdot PM_{\text{grupo carboximetilo}} \left(\frac{\text{g}}{\text{mmol}} \right)}$$
Ecuación 3.3

Donde:

- A es el valor de grupos carboxilo determinado expresado en $\text{mmol}_{COOH} / \text{g}$
- $PM_{\text{unidad anhídrido de glucosa}} = 0.162 \text{ g/mmol}$
- $PM_{\text{grupo carboximetilo}} = 0.058 \text{ g/mmol}$

3.7. Propiedades de la pasta

3.7.1. Consistencia de la pasta

Se ha determinado según la norma UNE-EN ISO 4119:1996. Ésta define la consistencia como la relación entre la masa seca del residuo de filtración de una muestra de pasta en suspensión y la muestra sin filtrar.

3.7.2. Potencial Z

Como se explica en el apartado 3.6.3, el potencial Z se define como el potencial eléctrico en el plano de deslizamiento hidrodinámico que se encuentra alrededor de la superficie de un material. Así, se puede considerar el potencial Z como una medida de la carga superficial de las partículas en suspensión. Cuanto mayores sean las dimensiones de la capa, mayor será la estabilidad de la suspensión y será mayor el valor del potencial Z, positivo o negativo [24]. Las pastas de papel, por lo general, tienen un potencial Z negativo si no contienen polielectrolitos catiónicos. La situación ideal para la producción de papel es aquella en la que el valor de potencial Z se acerca a cero [24], situación en la que se desestabiliza la suspensión, produciéndose los efectos que se enumeran a continuación:

- Mayor retención en la malla de fibras y finos.
- Mayor drenaje, disminuyendo el tiempo de formación de hoja; mayor velocidad de producción de papel.
- Mayor resistencia de la hoja, debido al acercamiento entre las partículas de la suspensión.
- Mayor resistencia de la hoja húmeda.
- Reducción de la cantidad de sedimentos producidos por la planta de tratamiento de residuos y disminución de la basura aniónica en las aguas de proceso reutilizadas.

Como se puede ver, la retención de fibras y finos puede ser incrementada mediante el control del potencial Z. La medición del potencial Z se utiliza para estudiar los efectos de la incorporación de aditivos a las pastas, así como para el estudio de las características de las fibras de la pasta.

El potencial Z de las pastas se ha analizado mediante el equipo *SZP 06*, de *BTG Mütek GmbH* (Figura 3.21).



Figura 3.21. Equipo para la medida de Potencial Z en la pasta de papel.

3.7.3. Demanda catiónica

Las corrientes de pasta que circulan y se recirculan, contienen sustancias disueltas y coloidales cargadas iónicamente. Suelen ser polielectrolitos, sustancias disueltas de otro tipo y partículas en suspensión de tamaño inferior a 1 μm presentes en las aguas de proceso [25]. Normalmente, la carga total es aniónica, por lo que estas sustancias se conocen también como “basura aniónica”. Su presencia suele tener efectos negativos, ya que interfieren con los polímeros catiónicos de retención, disminuyendo su eficiencia. El término demanda iónica suele definirse como la cantidad de polielectrolito estandarizado de alta carga requerido para neutralizar la carga iónica neta de las sustancias disueltas y coloidales. La demanda catiónica es la cantidad de polímero catiónico necesario para neutralizar la carga superficial de las partículas presentes en la muestra. En el proceso de fabricación de papel se busca que la demanda catiónica sea lo más constante posible a lo largo del proceso, aunque no es necesario que sea cero.

Para la determinación de la demanda catiónica de las muestras de pastas obtenidas, se ha utilizado un detector de carga *PCD-03*, de *BTG Mütek GmbH* (Figura 3.22). El polielectrolito empleado ha sido cloruro de poli-dialildimetilamonio, poli-DADMAC, a una concentración 0.001N.



Figura 3.22. Equipo para la medida de la demanda catiónica.

3.8. Técnicas para la caracterización de los papeles

El papel reciclado se utiliza en gran medida en la industria del cartonaje (que supone casi la mitad del papel producido a nivel mundial [26]), por lo tanto, aunque no es un objetivo concreto de esta tesis, gran parte de este trabajo está orientado al uso futuro del papel en la misma. Esto supone que las propiedades mecánicas tienen un papel importante para este tipo de materiales, debido a que el objetivo de estos papeles es procurar altas resistencias estructurales de los embalajes.

En este apartado, además, se van a enumerar y describir brevemente las principales propiedades que han sido medidas para los papeles producidos.

Muestreo y acondicionamiento

Para garantizar la representatividad de las muestras utilizadas para la medida de las propiedades se realizaron grupos de cinco hojas de ensayo, de gramaje similar, por cada tipo de papel producido. Para este estudio general se prepararon hojas de ensayo de un gramaje nominal de 130 g/m² con una tolerancia de ±5%.

El resultado obtenido para algunos ensayos depende fuertemente de las dimensiones de la probeta ensayada, por lo que un error sistemático en el corte de las probetas, puede introducir errores en el resultado de los ensayos cercanos al 10% [27]. Por ello se realizó el corte de las probetas con una prensa cortamuestras con una precisión de corte de ±0.1mm (Figura 3.23).



Figura 3.23. Cortamuestras de papel.

El acondicionamiento de las probetas es necesario en el caso de que la propiedad que vaya a ser caracterizada sea dependiente de la humedad. Para su acondicionamiento, las hojas de ensayo se llevaron en primer lugar a sequedad total en una estufa a 105°C durante 5 min, para evitar procesos de histéresis de humedad. Posteriormente se dejaron acondicionar en la sala de condiciones controladas a 23°C y 50% HR (humedad relativa) durante 24 horas.

Existen un gran número de métodos y normas para medir las diferentes propiedades físicas del papel, de manera que quede perfectamente caracterizado. A continuación, se van a enumerar las métodos y determinaciones llevadas a cabo en este trabajo:

3.8.1. Contenido de materia seca

La determinación del contenido de materia seca se lleva a cabo en un horno a 105°C hasta peso constante (norma UNE-EN ISO 287:2018 [28]). También es posible su cálculo mediante la utilización de una termobalanza con lámpara halógena que realiza el secado por infrarrojo, con el objetivo de acelerar el proceso [27]. En la presente tesis, ambos métodos se han empleado. La termobalanza empleada es el modelo *HG63 de Mettler Toledo*.

3.8.2. Componentes inorgánicos

Los componentes inorgánicos de la pasta o papel se han obtenido mediante la determinación del residuo de ignición a 525°C, según la norma UNE 57050:2003 [15].

A diferencia de lo que sucede con la fibra virgen, la pasta de papel recuperado empleada en esta tesis, contiene en torno a un 15% en peso de cargas minerales, medidas según el ensayo de residuo de ignición.

3.8.3. Gramaje

El gramaje es el peso por unidad de área del papel, expresado en g/m². Para su determinación, se emplea una muestra de papel de área conocida. La norma empleada es la UNE-EN ISO 536:2021 [29]. El área nominal de una hoja de ensayo obtenida en el formador estático es de 0,0314 m².

3.8.4. Espesor del papel

El espesor del papel, normalmente expresado en µm, se ha determinado mediante un analizador de perfil de papel *Tapio PMA*, de *Tapio Technologies* (Figura 3.24). Este equipo está provisto de un sensor que determina el espesor en todo el ancho del papel, pudiendo determinarse la microrrugosidad, es decir, los picos y valles que se hayan producido como defecto de fabricación, y que no son fácilmente detectados por el método normalizado de determinación de espesor en papel, UNE-EN ISO 534:2012 [30], ya que este método normalizado devuelve un valor de espesor falseado por los máximos espesores que se encuentran en la muestra de papel. De esta manera, el analizador de perfil empleado en este trabajo permite obtener un promedio del espesor del papel que es más preciso.



Figura 3.24. Equipo Tapio.

3.8.5. Densidad del papel

La densidad del papel se ha determinado a partir de los resultados de gramaje y espesor como se ve en la Ecuación 3.4, siendo expresada en kg/m³.

$$\rho = \frac{w}{e} \cdot 10^3 \quad \text{Ecuación 3.4}$$

Donde:

- ρ es la densidad en kg/m³.
- w es el gramaje expresado en kg/m².
- e el espesor en m.

3.8.6. Propiedades de tracción

Mediante el ensayo de tracción es posible conocer las propiedades mecánicas del material cuando éste es sometido a fuerzas exteriores como puede ser la aplicación de un esfuerzo axial. Entre estas propiedades, destacan la resistencia a la tracción, el alargamiento hasta la rotura, la absorción de la energía de tracción y el módulo de elasticidad. Para su determinación, se ha realizado el ensayo según la norma UNE-ISO 1924-3:2008 [31], en las que el ensayo se realiza en una máquina universal de ensayos Instron con una velocidad de alargamiento constante a 100 mm/min.

- La resistencia a la tracción o carga de rotura es la fuerza máxima por unidad de anchura que soporta una probeta de papel, de 100 mm de longitud entre mordazas y 15 mm de anchura, antes de romperse, cuando la fuerza se realiza en la dirección paralela a la longitud de la tira. Se expresa en kN/m. El índice de resistencia a la tracción se obtiene dividiendo el valor de resistencia a la tracción entre el gramaje, y se expresa en kNm/kg.

- El alargamiento hasta la rotura, o elongación, es el incremento de la longitud de la tira hasta el momento de la rotura expresado en %.
- En cada ensayo realizado, se determina el área bajo la curva fuerza-alargamiento hasta el máximo de la fuerza de tracción. Este valor es el trabajo requerido para romper la probeta y se conoce como energía absorbida durante la tracción (TEA, por sus siglas en inglés, *Tensile Energy Absorption*), y se expresa en unidades de J/m². El índice de energía absorbida durante la tracción, el iTEA, se expresa en J/kg.
- El cálculo del módulo de elasticidad o módulo de Young también utiliza la curva fuerza-alargamiento. Se calcula a partir de la pendiente máxima del tramo lineal de la curva, que se muestra en Figura 3.25. Se expresa en MPa.

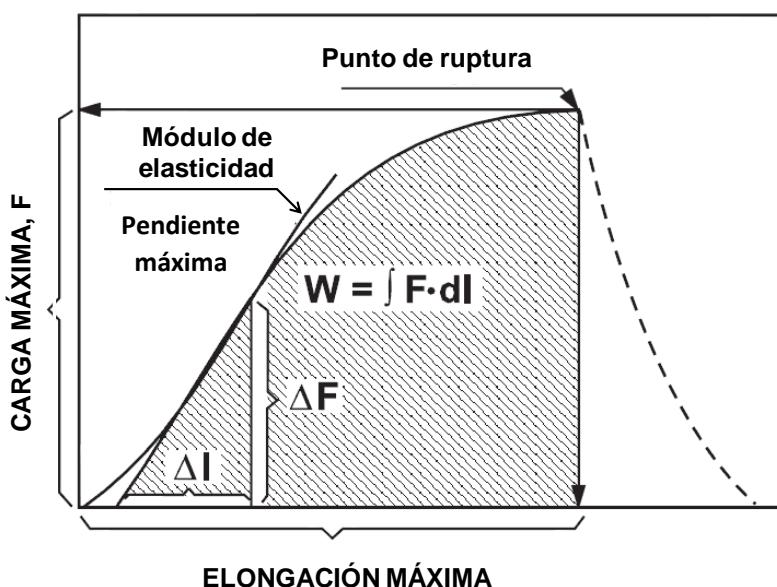


Figura 3.25. Curva fuerza-alargamiento obtenida del ensayo de resistencia a la tracción.

3.8.7. Resistencia a la compresión

Tal y como se ha comentado, la finalidad de los papeles objetivo de este trabajo es su uso en cartón y cajas. La propiedad mecánica más importante del papel para embalaje es la resistencia a la compresión. Se ha medido la resistencia a la compresión del papel mediante el ensayo de compresión en corto, o SCT por sus siglas en inglés (“*Short Span Compression Test*”), medido según la norma UNE ISO 9895:2019 [32]. El valor SCT es la fuerza de compresión máxima por unidad de anchura de la probeta, expresada en kN/m. El índice de resistencia a la compresión en corto, iSCT, es el SCT dividido por el gramaje y se expresa en kNm/kg. El índice, de manera general, se calcula dividiendo entre el gramaje.

Materiales y métodos

En este ensayo la muestra de papel se coloca entre dos mordazas con una longitud libre de sujeción de 0,7 mm. Cuando las mordazas se acercan entre sí, la longitud se reduce y las probetas se comprimen incrementándose las tensiones de la tira. La fuerza máxima obtenida constituye el resultado del ensayo.

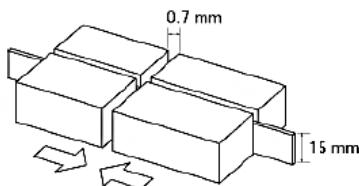


Figura 3.26. Esquema medida SCT.

El equipo utilizado para la media del SCT ha sido el *L&W Compression Strength Tester STFI*.

3.8.8. Resistencia al estallido

La resistencia al estallido es la máxima presión que el papel puede resistir sin romperse cuando se aplica una presión perpendicular al plano de la probeta. La unidad de medida es el kilopascal (kPa), aunque normalmente se presenta la resistencia del material como índice de estallido, expresándose en kPa·m²/g. En el ensayo de resistencia al estallido, según la norma UNE-EN ISO 2758:2014 [33], se estira una región de forma circular del papel mediante una membrana de goma hasta producir una ampolla que finalmente estalla. Durante este proceso, la probeta se ve afectada por fuerzas de tracción, de cizalladura y de flexión.

El equipo utilizado ha sido Zwick/Roell para medida de estallido en muestras de papel y cartón.

3.8.9. Permeabilidad al aire

Además de estas, otra propiedad estructural importante es la permeabilidad al aire. Normalmente, se determina con equipos que miden el flujo de aire a través de un área de papel, provocado por una diferencia determinada de presión entre ambas caras de la muestra.

El método empleado para la determinación de la permeabilidad al aire es el método Gurley, recogido por la norma UNE EN ISO 5636-5:2015 [34], que expresa el tiempo requerido por un flujo de aire de 100mL para atravesar la muestra. Se ha medido con un medidor automático de tipo Bendtsen. Se calcula permeabilidad Gurley mediante relación matemática.

El equipo utilizado ha sido *Gurley Model 4340 Automatic Densometer & Smoothness Tester* [35].

3.8.10. Coeficiente de dispersión de la luz

El coeficiente de dispersión de luz (S) se midió de acuerdo a la norma UNE ISO 9416:2009 [36] en un espectrómetro Carl Zeiss Elrepho. En este método el coeficiente de dispersión de luz se

determina a partir de la medida de los factores de reflectancia R_o y R_∞ , que mediante la teoría establecida por Kubelka y Munk [37] pueden relacionarse con S (Ecuación 3.7).

$$S_r = \frac{1000}{w} \cdot \frac{R_\infty}{(1 - R_\infty^2)} \cdot \ln \frac{R_\infty(1 - R_o R_\infty)}{R_\infty - R_o}$$
Ecuación 3.5

Donde:

S_r : Coeficiente de luz dispersada

R_o : Factor de luminancia de una sola hoja de papel frente a una cavidad negra como fondo

R_∞ : factor de reflectancia intrínseco; factor de luminancia de una capa o paquete de material suficientemente grueso para ser opaco, es decir, de tal forma que, incrementando el espesor del paquete doblando el número de hojas, no da lugar a ningún cambio

w : Gramaje (g/m^2)

Aunque el coeficiente de dispersión de luz en una muestra no es dependiente de la humedad, sí lo es su gramaje (w), por lo que es necesario acondicionarlas en condiciones de temperatura y humedad estándar previo a la medida (se puede observar en la ecuación 3.7 que se requiere de w para el cálculo de S_r).

3.8.11. Área relativa de enlace (RBA. “*Relative bonded area*”)

Área relativa de enlace a partir del coeficiente de dispersión de la luz

La medida de la dispersión de la luz constituye una forma de cuantificar el grado de unión de las fibras, y en definitiva del área de enlace relativa entre ellas (RBA). El RBA se define como la fracción de área superficial de las fibras que está implicada en el enlace entre estas y se puede estimar por medidas de dispersión de luz (S) de acuerdo a la relación mostrada en la Ecuación 3.6.

$$RBA = \frac{X_o - X}{X_o}$$

Ecuación 3.6

$$X = S [m^2/g]$$

X_0 es el valor de la propiedad (S) en el estado en el que no existe ningún enlace entre las fibras que forman la hoja de ensayo. De acuerdo con Page [38], el valor de X_0 , relativo a la dispersión de luz, se obtendría a partir de la extrapolación al representar gráficamente a resistencia a tracción (T) respecto del coeficiente de dispersión de luz (S).

Área relativa de enlace a partir de las medidas de densidad

La presencia de polímeros y el uso de aguas de proceso tiene una fuerte influencia en la dispersión de la luz y puede influir cuando la medida del RBA se realiza a partir de dichos coeficientes de dispersión. Dada la correlación entre el coeficiente de dispersión de luz (S) con la densidad de la hoja, se ha comprobado si se puede utilizar la densidad para calcular el área de enlace relativa (RBA) [39].

El $RBA_{densidad}$ se calcula relacionando la densidad de la hoja de ensayo con la densidad de la fibra. Como en este caso, además de fibras se tienen polímeros y cenizas, se ha tenido en cuenta la proporción en la que están y el valor de densidad de los mismos.

La ecuación utilizada, y las deducciones para este modo de cálculo se incluyen en el capítulo 7 de resultados.

3.8.12. Microscopía óptica

Para las observaciones superficiales por microscopía óptica se ha empleado un microscopio óptico invertido *Leica DMI5000 M*.

3.8.13. Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido (SEM) permite obtener información tanto morfológica, como estructural y microanalítica. Para la caracterización de las muestras se ha empleado un microscopio SEM *EDX Hitachi S-3400 N* de presión variable hasta 270Pa con analizador *EDX Röntec XFlash de Si (Li)*.

El SEM empleado tiene una resolución de en torno a 10 nm, obteniéndose imágenes de la superficie que son de gran ayuda para determinar la morfología y el tamaño del material [40].

3.8.14. Picaje

Cuando se aplica un recubrimiento sobre papel, se denomina picaje a la ganancia de peso en tanto por ciento debido a la aplicación de dicho recubrimiento. Es frecuente reflejar las mejoras debidas a los recubrimientos en función del picaje. Para su determinación, es preciso conocer el peso seco del papel antes y después de la aplicación del recubrimiento.

3.8.15. Repulpabilidad del papel

Uno de los objetivos de la tesis es mantener la repulpabilidad del material con las modificaciones realizadas, para ello se han realizado pruebas de repulpado de las hojas de ensayo obtenidas tras las incorporaciones realizadas.

Con el material repulpado se han realizado nuevamente hojas de ensayo y analizado su formación óptica, para evaluar la repulpabilidad. Para ensayos de repulpabilidad se analiza una hoja de ensayo.

Para estos ensayos se hace pasar luz a través del papel para visualizar la formación del mismo, como en la observación a pie de máquina, y se captura por medio de una fotografía. Esta fotografía se analiza con un programa informático que transforma los pixeles de la fotografía digital en números según una escala de color creando una tabla numérica.

La desviación estándar de dicha tabla nos dará un valor que puede ser indicativo de la buena o mala formación del papel.

Cuando la formación del papel es buena y homogénea la desviación estándar será pequeña mientras que, en una mala formación, con huecos irregulares, zonas claras y mayores contrastes, la desviación estándar será alta.

3.9. Aplicación del modelo de Page: modelo teórico para predecir la resistencia a la tracción.

Como ya se ha introducido en el apartado 2.5.3, Page [38] propuso una ecuación que permite relacionar la resistencia a la tracción del papel con la resistencia a la tracción de las fibras individuales y la capacidad del enlace entre ellas (Ecuación 2.2).

El modelo desarrollado por Page relaciona la resistencia a tracción del papel (T) con seis variables básicas. Cuatro de ellas son propiedades intrínsecas de la fibra:

- Longitud de la fibra, L
- Densidad de la fibra, ρ
- Proporción del área transversal al perímetro, A/P
- Resistencia de la fibra, Z

Otra de estas variables básicas, el área de enlace relativa o RBA , (apartado 3.8.11). Y la última, es una propiedad relativa a las interacciones entre las fibras, b (resistencia a la rotura del enlace por unidad de área). La resistencia específica del enlace (b) puede obtenerse a partir la ecuación 2.3, representando gráficamente $1/T$ frente a $1/RBA$.

Como puede observarse, el modelo teórico de Page se basa en la resistencia de las fibras y sus enlaces. Por tanto, al utilizar un mismo tipo de fibras, con una misma resistencia y capacidad de enlace, al utilizar aditivos se podrían apreciar cambios en la resistencia específica del enlace (b) o en el área de enlace relativa (RBA) que serían debidos a los agentes de resistencia en seco.

Para la aplicación de este modelo, se ha considerado que, para una determinada pasta, los valores promedio de la sección transversal de las fibras (A), su perímetro (P) y su longitud (L) pueden considerarse constantes. En el caso de la fibra virgen esta consideración es más realista que en el caso de fibras recuperadas, dado las variaciones entre las mismas. Por este motivo, y de forma previa a la aplicación del modelo con fibra reciclada modificada con polímeros se ha verificado la posibilidad de aplicar estas aproximaciones a la fibra recuperada utilizada en este trabajo.

El modelo también posee algunas limitaciones, dado que no considera los efectos del índice de curvado de la fibra. Considera las fibras rectas y libres de curvas, codos y rizos y con un módulo elástico uniforme en toda su longitud. Otra limitación es que sólo se ajusta a hojas bien formadas, no tiene en cuenta la formación del papel.

3.10. Planificación experimental

En este apartado se va a presentar la planificación realizada del trabajo experimental. En la Figura 3.27, se ha incluido de forma esquemática las etapas del trabajo que se ha llevado a cabo para la realización de esta tesis, incluyendo una selección previa de los aditivos, las pruebas de incorporación en el papel reciclado y el efecto de las aguas de máquina, y una última parte de aplicación del modelo teórico de Page y planteamiento de una hipótesis sobre la forma de interacción de los distintos aditivos con las fibras de celulosa.



Figura 3.27. Planificación de las etapas del trabajo experimental.

3.10.1. Selección de los aditivos

Previo a la definición y puesta en marcha de los procesos de incorporación de los aditivos de resistencia en seco se realizó una clasificación y selección de los que resultan más prometedores, de acuerdo a bibliografía, en cuanto a las propiedades que pueden aportar. Un resumen de esta revisión se incluye en la Tabla 3.11. Esta revisión, se ha ido ampliando a lo largo del desarrollo del trabajo.

Tabla 3.11. Revisión bibliográfica de aditivos poliméricos, distintos al almidón, utilizados para mejora de propiedades en el papel.

Aditivo	Aportaciones	Referencia
Organoclays	Hidrofobización de las fibras de celulosa de “coníferas” mediante la adsorción de nanoarcillas organomodificadas mediante adsorción por intercambio de solvente.	[41]
Quitosano	Recubrimiento y mejora de propiedades mecánicas. Los estudios del uso de quitosano se han realizado principalmente sobre celulosa virgen. Propiedades bactericidas.	[9–11,42–52]
Xiloglucano	Mejora propiedades mecánicas y las propiedades superficiales del papel seco. Mejoran la retención de partículas más pequeñas y otros productos químicos. Adsorción irreversible del polímero en las fibras de papel.	[53–56]
Goma Guar (GG)	Mejorar la resistencia en seco del papel y ayuda a la retención. Incorporación con celulosa bacteriana. Mejorar la resistencia de la banda húmeda, para mejorar la producción de papel.	[56,57] [58] [59]
Poliacrilamidas (PAM)	Mejora propiedades mecánicas	[60–66]
Hidro-cloruro de polialiamina (PAH)	Mejora de propiedades del papel reciclado. Creación de mult capas junto con ácido hialurónico, para el aumento de propiedades mecánicas de fibra virgen Creación de mult capas junto a ácido poliacrílico (PAA) y oxido de polietileno (PEO), para la mejora de la hidrofobicidad del papel.	[67] [68] [69,70]
Polietilenimina (PEI)	Mejora propiedades mecánicas. Floculación. Cambios en salinidad y pH de la disolución. Funcionalización de las fibras de celulosa.	[71–76]
Polivinilamina (PVA)	Mejora propiedades mecánicas	[77–88]
Polivinilamina (PVA) y carboximetilcelulosa (CMC)	Formación de complejos PVA-CMC e interacción polímeros. Propiedades mecánicas de películas complejas de polielectrolitos.	[89,90]
Carboximetilcelulosa (CMC)	Mejora propiedades mecánicas.	[84,91–93]
Almidón catiónico (AC)	Mejora propiedades mecánicas	[94–96,50]

Tras esta revisión bibliográfica, y algunas pruebas previas con varios de los modificantes mencionados, para comprobar su aplicación sobre papel reciclado, se seleccionaron tres vías de estudio:

- Incorporación de poliacrilamida en capas (catiónica y aniónica). Dadas las características de las poliacrilamidas, y su uso como agentes de retención en la industria del papel, se planteó su uso combinado para mejorar las propiedades mecánicas finales del mismo.
- Incorporación de carboximetilcelulosa, en capas de distintos polielectrolitos catiónicos. Para ellos se seleccionaron tres polielectrolitos catiónicos diferentes en las pruebas iniciales con aguas frescas, con el fin de seleccionar aquel que aportara mejores propiedades mecánicas al papel. En concreto los tres aditivos catiónicos seleccionados fueron el hidrocloruro de polialiamina (PAH), polivinilamina (PVA) y polietilenimina (PEI).
- Incorporación de quitosano. Tanto el quitosano, como el xiloglucano y la goma guar son polisacáridos, accesibles de forma industrial, de interés debido a su posibilidad de interaccionar con la celulosa, dada la naturaleza similar de los polímeros. Además, las características biodegradables de estos polímeros permitirían su reciclabilidad. Por ello se ha seleccionado la incorporación de quitosano como una de las vías de estudio.

3.10.2. Estudio del efecto de incorporación de aditivos en el papel reciclado

En este primer bloque se han incluido todas las pruebas de incorporación de los aditivos de resistencia en seco con aguas frescas, es decir, aquellas pruebas orientadas a ver el efecto de los aditivos sobre el papel reciclado sin interferencias de los compuestos presentes en las aguas de proceso. Para ello, se han obtenido hojas de ensayo a nivel laboratorio y se ha llevado a cabo la caracterización físico-mecánica de las mismas, así como los estudios de repulpabilidad. Se han estudiado las principales condiciones de procesado y de incorporación de los aditivos.

Las condiciones de procesado e incorporación han variado en función del tipo de compuestos incorporados.

3.10.2.1. Estudio de la incorporación de poliacrilamidas [AGF]

En estas primeras pruebas de incorporación las variables estudiadas han sido:

- La capacidad de adsorción o fijación del polímero en la pasta. Estudiando el efecto que tiene el lavado de la pasta tras la incorporación del polímero en las propiedades del papel.

Materiales y métodos

- El efecto de la dosis de aditivo incorporado, sobre las propiedades mecánicas del papel.
- El efecto de la incorporación en capas. Como polielectrolitos cargados, la incorporación de poliacrilamidas se ha realizado en capas alternando entre polímeros de carga opuesta: poliacrilamida catiónica [PAM (+)] y poliacrilamida aniónica [PAM (-)], tal y como se resume en la Tabla 3.12.

Tabla 3.12. Relación de variables estudiadas en la incorporación de poliacrilamidas con aguas frescas.

Variable estudiada	Incorporación de	Condiciones de estudio
Lavado después de la adición (fijación del polímero a las fibras)	PAM (+)	1% PAM (+) con lavado
		1% PAM (+) sin lavado
		2% PAM (+) con lavado
		2% PAM (+) sin lavado
	PAM (+) + PAM (-)	1% PAM (+) + 1% PAM (-) con lavado tras cada incorporación
		1% PAM (+) + 1% PAM (-) Sin lavado
		2% PAM (+) + 2% PAM (-) con lavado tras cada incorporación
		2% PAM (+) + 2% PAM (-) Sin lavado
Influencia de la dosis de polímero incorporada	PAM (+)	1% PAM (+)
		2% PAM (+)
	PAM (+) + PAM (-)	1% PAM (+) + 1% PAM (-)
		2% PAM (+) + 2% PAM (-)
Número de capas de poliacrilamida	PAM (+) y PAM (-) en capas	1% PAM (+)
		1% PAM (+) + 1% PAM (-)
		1% PAM (+) + 1% PAM (-) +
		1% PAM (+) + 1% PAM (-)
Todas las dosis del polímero son en peso. En todos los casos se ha estudiado el efecto de las incorporaciones en las propiedades mecánicas del papel.		

Lavado de la pasta tras la adición de poliacrilamida

Se ha estudiado la fijación del polímero en las fibras y el efecto de un proceso de lavado tras la cada incorporación de poliacrilamida en la pasta. Este lavado tiene por objeto tanto eliminar los excesos de aditivo, como comprobar la adsorción del mismo en la pasta. La necesidad de un proceso de lavado de la pasta, a escala industrial, sería un inconveniente y descartaría las poliacrilamidas como una opción viable para la incorporación en una planta productora.

Se han ensayado los resultados con y sin lavado:

- i. Lavado en tamiz. Para realizarlo se ha utilizado un tamiz de malla, con un tamaño de luz pequeño ($2\mu\text{m}$) para evitar la pérdida de finos. El lavado se ha realizado utilizando el tamiz como filtro, y aclarando con agua corriente del grifo.



Figura 4.28. Tamiz.

- ii. Sin lavado. La comparación entre la incorporación con lavado y sin él, proporcionará información sobre la adsorción de los polímeros en las fibras.

Dosis de poliacrilamida incorporada

Para los primeros ensayos de incorporación de poliacrilamidas a la pasta, se han empleado porcentajes del 1% y 2% de poliacrilamida catiónica (EKA FIX 54) y poliacrilamida aniónica (EKA PL 7430), manteniendo un mismo porcentaje para ambas poliacrilamidas (catiónica y aniónica) en cada ensayo.

Número de capas de poliacrilamida

- i. Incorporación única de poliacrilamida catiónica [PAM (+)]
- ii. Incorporación de dos capas de poliacrilamida [PAM (+) + PAM (-)]
- iii. Incorporación cuatro capas de poliacrilamida [PAM (+) + PAM (-) + PAM (+) + PAM (-)]

3.10.2.2. Estudio de la incorporación de quitosano [AGF]

Para el estudio de la modificación de las fibras de celulosa con quitosano, se han considerado variables tanto de la fase de preparación del polímero como de su incorporación. Como se incluye en la Tabla 3.13, las variables estudiadas han sido la dosis de incorporación, el tiempo

Materiales y métodos

de disolución o preparación del polímero y el pH en el momento de incorporación del polímero a la pasta.

Tabla 3.13. Relación de variables estudiadas en la incorporación de quitosano con aguas frescas.

Variable estudiada	Incorporación de	Condiciones de estudio
Dosis del polímero incorporada	quitosano	1% en peso
		3% en peso
Tiempo de preparación del quitosano	1% quitosano	2 horas de preparación
		14 horas de preparación
pH de incorporación del polímero	1% quitosano	pH = 5
		pH = 6,5

Dosis de incorporación

Se han estudiado dos porcentajes de incorporación en peso del quitosano: 1% y 3%.

Tiempo de preparación del polímero

Para facilitar la metodología de trabajo se han estudiado dos tiempos de desarrollo para agilizar la preparación del quitosano, además un tiempo alto (14 horas), se ha ensayado un tiempo de 2 horas en agitación, para comprobar si, debido al menor peso molecular del quitosano ensayado, se podía disminuir el tiempo de preparación del polímero.

pH de incorporación

Como se ha explicado anteriormente, el quitosano es catiónico a pH bajo, lo que permitiría su interacción electrostática con las fibras de celulosa de naturaleza aniónica [97]. Esto, junto con el hecho de que a pH superiores a 6.5 es insoluble en agua, fundamenta la importancia del pH para la incorporación.

Como se adelantó en el apartado 3.4.2, se ha estudiado la incorporación de quitosano a la pasta ajustando el pH a 5 y a 6,5. Al utilizar el pH=5 se mantiene diluido el quitosano para que la interacción con la superficie de la pasta sea más homogénea. Adicionalmente, el pH ácido podría mejorar la cationicidad del quitosano. Por otro lado, este pH más ácido podría disminuir la carga aniónica de las fibras, de modo que al aumentar a un pH=6,5 se estudiará la precipitación del quitosano sobre las fibras de celulosa, intentando mejorar su adherencia sobre ellas.

3.10.2.3. Selección y estudio de la incorporación de polivinilamina y carboximetilcelulosa [AGF]

La técnica layer by layer (LbL), para la adsorción consecutiva de polielectrolitos cargados sobre un sustrato, se ha usado para modificar las fibras de celulosa, de modo que sea posible mejorar las propiedades mecánicas de las mismas [98].

En la industria del papel, la CMC se utiliza como aditivo para mejorar la uniformidad y las propiedades en seco, debido a su capacidad de dispersar las fibras y reducir su floculación. Una desventaja del uso de las CMC podría ser un detrimiento de las propiedades de desgote, debido al aumento de interacciones entre el agua y las fibras [99]. Para evitar estas interacciones y al mismo tiempo atenuar problemas de repulsión con las fibras, debida a su carga aniónica, se ha planteado su uso en capas con un polielectrolito catiónico. Se han estudiado tres polielectrolitos catiónicos diferentes, para seleccionar aquel que proporcione mejores propiedades mecánicas en su aplicación con CMC.

Como se ha comentado en el apartado 3.10.1, tras la revisión bibliográfica realizada se seleccionaron como polielectrolitos catiónicos por un lado la polivinilamina (PVA) y la polietilenimina (PEI) [100], y por otro lado el hidrocloruro de polialilamina (PAH).

Tanto la PVA como la PEI, son polímeros que ya se utilizan industrialmente para la fabricación de papel, pero como floculantes para mejorar la eficiencia de la máquina de papel, como coagulantes en sistemas de tratamiento de agua o como auxiliares de drenaje. En este trabajo, se plantea su uso como aditivos de resistencia en seco para mejorar las propiedades mecánicas del papel.

El hidrocloruro de polialilamina (PAH), por su parte, es un polielectrolito catiónico débil que presenta diferentes propiedades de agregación según el pH y el tiempo de envejecimiento de la disolución. Debido a sus características, en la bibliografía se encuentra su uso en combinación con un polielectrolito aniónico para formar capas *layer-by-layer* basadas en interacciones electrostáticas, aunque estos estudios se centran en la mejora de propiedades para fibra virgen [7,8] y utilizan otros polielectrolitos aniónicos, entre ellos el ácido hialurónico (producto de alto coste). Por ello, se ha planteado su uso con la CMC para mejorar las propiedades del papel reciclado.

Tras la selección del polielectrolito catiónico, se ha estudiado la incorporación en capas de aquel con mejores resultados en las propiedades mecánicas, que ha resultado ser la polivinilamina (apartado 4.3.1).

Materiales y métodos

Las pruebas realizadas se incluyen en la Tabla 3.14.

Tabla 3.14. Relación de variables estudiadas en la selección de polielectrolitos con aguas frescas.

Variable estudiada	Incorporación de	Condiciones de estudio
Selección del polielectrolito catiónico a utilizar	PEI + CMC	1% PEI
		1%PEI + 1% CMC*
	PVA + CMC	1% PVA
		1% PVA + 1% CMC
	PAH + CMC	1% PAH
		1% PAH + 1% CMC
Número de capas incorporadas	PVA + CMC	1% PVA
		1% PVA + 1% CMC
		1% PVA + 1% CMC + 1% PVA + 1% CMC

* En la incorporación de PEI ha sido necesario optimizar previamente varias condiciones, que se incluyen a continuación:

Optimización de la incorporación de PEI + CMC		
Variable estudiada	Incorporación de	Condiciones de estudio
pH de incorporación	1% PEI + 1% CMC	PEI a pH=7 CMC a pH=7
		PEI a pH=10 CMC a pH=6,5
Tiempo de incorporación de la CMC	1% PEI + 1% CMC	PEI: 10 minutos de incorporación CMC: 10 minutos de incorporación
		PEI: 10 minutos de incorporación CMC: 20 minutos de incorporación
Tiempo de preparación de los polímeros	1% PEI + 1% CMC	30 minutos de preparación de los polímeros.
		2 horas de preparación de los polímeros.
		14 horas de preparación de los polímeros.

Optimización de la incorporación de PEI-CMC

- Se ha estudiado el pH de incorporación, comparando dos pH distintos (Tabla 3.14) debido a que la carga de la PEI está afectada por las variaciones del pH debido a los grupos amino primarios, secundarios y terciarios.
- Por otra parte, al incorporar la CMC como polímero aniónico en la formación de capas sobre la celulosa es habitual alargar su tiempo de contacto, por lo que se han estudiado dos tiempos de incorporación diferentes de la CMC.
- Otra de las variables estudiadas ha sido el tiempo de desarrollo tanto de la PEI como de la CMC en la preparación previa a su uso. El tiempo de desarrollo que se ha encontrado como óptimo en otros trabajos con este tipo de aditivos oscila entre 8 horas y 14 horas, con el fin de justificar si podrían acortarse estos tiempos se han realizado ensayos manteniendo tiempo de desarrollo poliméricos inferiores, ensayando tiempos de 30 y 120 minutos, además de las 14 horas recomendadas.

Polielectrolito catiónico utilizado en la modificación

Se han estudiado tres polielectrolitos catiónicos diferentes: polivinilamina (PVA), polietilenimina (PEI) e hidrocloruro de polialilamina (PAH), en su incorporación en capas con carboximetilcelulosa (CMC) como polielectrolito aniónico.

En todos los casos se ha comprobado el efecto de la incorporación del polielectrolito catiónico al 1% en peso, y su incorporación en capas con CMC (ambos al 1% en peso).

Número de capas

- Incorporación única de polielectrolito catiónico
- Incorporación de dos capas, alternando catiónica-aniónica
- Incorporación cuatro capas, alternando catiónica-aniónica

3.10.3. Efecto de las aguas de proceso de máquina en la incorporación de los aditivos

En este bloque experimental, la formación de papel se ha llevado a cabo en condiciones similares a las del proceso industrial, empleando aguas de proceso, provenientes de una máquina de papel, para la dilución de la pasta y para alcanzar la consistencia necesaria en el equipo de preparación de hojas de ensayo. Dado que las aguas de proceso cambian en función del día (contenido de cargas, colorantes, etc.), ha sido necesario realizar todos los días de ensayo un blanco para poder comparar los incrementos de las propiedades.

Igual que en el apartado anterior, se ha trabajado con hojas de ensayo producidas en el laboratorio y se ha llevado a cabo la caracterización físico-mecánica de las mismas.

3.10.3.1. Estudio de la incorporación de poliacrilamidas [AGP]

Los estudios de la incorporación de poliacrilamidas al papel reciclado, con aguas de proceso de máquina, han incluido:

- Estudio del efecto del agua utilizada sobre las propiedades mecánicas.
- Estudio de algunos factores de incorporación: dosis, número de capas y orden de incorporación de los polímeros.
- Comparación entre distintas poliacrilamidas catiónicas, con distinto peso molecular y cationicidad.
- Selección de la poliacrilamida catiónica que aporta mejores resultados y optimización de tiempos de contacto entre el polímero y la pasta, agitación durante la incorporación y orden de incorporación de los polímeros.
- estudio de viabilidad industrial, centrado en el consumo de agua para la incorporación.

Cambio a aguas de proceso y estudio de los factores de incorporación

Como punto de partida en el cambio a aguas blancas o aguas de proceso, se han tomado las condiciones con las que se obtuvieron mejores resultados en las propiedades mecánicas con aguas frescas (apartado 4.1). A partir de esas condiciones, se han estudiado los efectos en las propiedades mecánicas del papel de modificar la dosis, el número de capas y el orden de incorporación de los polímeros con aguas blancas.

- Se ha estudiado la incorporación del polímero catiónico (Eka FIX 54) y del aniónico (EKA PL 74309) aumentando progresivamente la dosis (Tabla 3.15), siguiendo la incorporación con la medida de la demanda catiónica y el potencial Z y analizando los resultados de las propiedades mecánicas.

Tabla 3.15. Estudio de la dosis de incorporación de poliacrilamidas con aguas blancas.

Incorporación de	DOSIS
PAM (+) (1 capa)	0,3% PAM (+)
	0,6% PAM (+)
	1% PAM (+)
	1,5% PAM (+)
PAM (+) + PAM (-) (2 capas)	0,3% PAM (+) + 0,15% PAM(-)
	0,6% PAM (+) + 0,3% PAM(-)
	1% PAM (+) + 0,5% PAM(-)
	1,5% PAM (+) + 0,75% PAM(-)
	1% PAM (+) + 1% PAM(-)
PAM (+) + PAM (-) + PAM (+) + PAM (-) (4 capas)	0,6% PAM (+) + 0,3% PAM(-) + 0,6% PAM (+) + 0,3% PAM(-)
	1% PAM (+) + 0,5% PAM(-) + 1% PAM (+) + 0,5% PAM(-)

- Debido a la demanda catiónica de las aguas, al añadir un polímero catiónico como PAM (+) pueden actuar como competencia y no fijarse este sobre las fibras. Por este motivo se ha estudiado el cambio en el orden de incorporación de las capas, incorporando en primer lugar la PAM (-) y como una segunda capa la PAM (+), tal y como se incluye en la Tabla 3.16. Con la incorporación en primer lugar de la PAM (-) se pretende aumentar la carga aniónica sobre la superficie de las fibras y garantizar la adsorción de la PAM (+) sobre las mismas.

Tabla 3.16. Estudio del orden de incorporación de poliacrilamidas con aguas blancas.

Incorporación de	Dosis	Orden de incorporación
PAM (+) y PAM (-) (2 capas)	0,3% PAM (+) 0,15% PAM (-)	Orden directo PAM (+) + PAM (-)
		Orden Inverso PAM (-) + PAM (+)
	0,6% PAM (+) 0,3% PAM (-)	Orden directo PAM (+) + PAM (-)
		Orden Inverso PAM (-) + PAM (+)
	1% PAM (+) 0,5% PAM (-)	Orden directo PAM (+) + PAM (-)
		Orden Inverso PAM (-) + PAM (+)
	1,5% PAM (+) 0,75% PAM (-)	Orden directo PAM (+) + PAM (-)
		Orden Inverso PAM (-) + PAM (+)

- Se han realizado pruebas de incorporación de 2 y 4 capas (Tabla 3.17), incorporando en primer lugar la PAM (+) y se alternando entre capa catiónica y aniónica.

Tabla 3.17. Estudio del efecto del número de capas en la incorporación de poliacrilamidas con aguas blancas.

Incorporación de
1% PAM (+)
1% PAM (+) + 1% PAM (-) (2 capas)
1% PAM (+) + 1% PAM (-) + 1% PAM (+) + 1% PAM (-) (4 capas)

Comparación entre distintas poliacrilamidas catiónicas

Debido a factores externos a este trabajo (cambios en la producción del fabricante), no se logró adquirir la poliacrilamida catiónica utilizada en los estudios anteriores (EKA FIX 54) tras la caducidad del producto del que se disponía. Por este motivo, fue necesario seleccionar una nueva poliacrilamida catiónica para continuar con los ensayos.

Considerando la posible dependencia que pueden tener las propiedades mecánicas respecto de los pesos moleculares y la carga de los polímeros, se ha realizado un estudio comparativo entre distintos productos de poliacrilamida catiónica disponibles comercialmente (incluidos en el apartado 3.1.4). Estos productos poseen distinto grado de cationicidad, distinto peso molecular

y en algún caso un grupo funcional distinto, con objeto de seleccionar aquel producto que podría aportar mejores propiedades mecánicas al producto final [101].

Con objeto de comparar los distintos productos las condiciones ensayadas con cada polímero catiónico han sido las mismas y se incluyen en la Tabla 3.18.

Tabla 3.18. Condiciones de incorporación en la selección de la poliacrilamida catiónica más adecuada.

Incorporación de	Orden de incorporación	DOSIS
PAM (+) y PAM (-) (2 capas)	Orden directo PAM (+) + PAM (-)	1% PAM (+) 1% PAM (-)

Con la poliacrilamida con la que se obtuvieron mejores resultados en las propiedades mecánicas se amplió la comparación a la incorporación de 4 capas al 1% en peso.

Optimización de otros factores de incorporación

Uno de los factores claves para estudiar la viabilidad industrial del uso de PAMs como aditivos en el proceso industrial es el tiempo de interacción necesario entre los reactivos y las fibras. A este respecto, se han estudiado 4 tiempos diferentes de interacción o incorporación de los polímeros: tiempo inmediato (~0min), 2, 5 y 10 minutos.

Además del tiempo de incorporación, otros factores importantes de controlar son la agitación y el orden de incorporación. Una mayor agitación permitiría romper la alta floculación que se da al incorporar las poliacrilamidas a la pasta, y el cambio en el orden de incorporación evitaría la cationización del sistema.

Para estudiar estos factores se ha realizado en todos los casos la incorporación en 2 capas al 1% en peso. En la Tabla 3.19 se incluyen todas las combinaciones establecidas para los factores en estudio.

Tabla 3.19. Optimización tiempos, agitación y orden de incorporación.

Agitación	Orden de incorporación	Tiempos de incorporación
Agitación suave ~ 900 rpm	Orden directo PAM (+) + PAM (-)	Inmediato (~0min)
		2 minutos
		5 minutos
		10 minutos
	Orden inverso PAM (-) + PAM (+)	Inmediato (~0min)
		2 minutos
		5 minutos
		10 minutos
Agitación fuerte ~ 1250 rpm	Orden directo PAM (+) + PAM (-)	Inmediato (~0min)
		2 minutos
		5 minutos
		10 minutos
	Orden inverso PAM (-) + PAM (+)	Inmediato (~0min)
		2 minutos
		5 minutos
		10 minutos

Se ha planteado el estudio de estos factores mediante un diseño de experimentos (DOE). Para ello se ha definido como variable de respuesta los incrementos en compresión (i_{scf}) y tracción ($i_{Tracción}$), marcando como objetivo maximizar ambos valores.

Los factores experimentales a variar han sido el orden de incorporación, el tiempo y la agitación (según lo establecido en la Tabla 3.19). El diseño experimental ha sido tipo factorial, con puntos centrales por bloque y aleatorizado, con tres réplicas. Esto ha supuesto tres bloques de experimentos, con un total de 48 ejecuciones o grupos de experimentos diferentes (Tabla 27 de los anexos). La selección de un diseño factorial permite estudiar los efectos que varios factores pueden tener en una respuesta. Al realizar un experimento, variar los niveles de todos los factores al mismo tiempo en lugar de uno a la vez, permite estudiar las interacciones entre los factores.

Viabilidad industrial

Uno de los impedimentos conocidos del uso industrial de las poliacrilamidas es su necesidad de alcanzar un importante grado de dilución. La dilución necesaria para preparar los polímeros de poliacrilamida es tan alta que industrialmente sería imposible mover el volumen necesario para la incorporación de las dosis que se han manejado en el laboratorio. Por ello, se ha llevado a cabo un estudio de viabilidad del escalado industrial de las condiciones actuales de laboratorio.

En el cálculo se ha considerado una producción de 50 toneladas de papel a la hora y la dilución industrial necesaria de los productos (7g/L para la poliacrilamida catiónica y 3g/L para la aniónica).

3.10.3.2. Estudio de la incorporación de quitosano [AGP]

En la incorporación de quitosano al papel reciclado, con aguas de proceso de máquina, se ha incluido:

- Un estudio del efecto de la utilización de agua de proceso en las propiedades mecánicas del papel.
- Comparación de la incorporación de quitosano con la incorporación de almidón catiónico.

Estudio del efecto de la utilización de aguas de proceso y comparación con almidón catiónico

Se ha estudiado el efecto sobre las propiedades mecánicas de realizar la incorporación del quitosano sobre la pasta repulpada con aguas de proceso. Se han empleado las condiciones de preparación e incorporación optimizadas, previamente, con aguas frescas. Estas condiciones se recogen en la Tabla 3.20.

Tabla 3.20. Condiciones de incorporación de quitosano con aguas blancas.

Dosis	pH de incorporación	Tiempo de preparación del polímero
1% quitosano	pH=5	2 horas

Debido a su naturaleza química similar a la celulosa y sus grupos funcionales, el quitosano es en muchos sentidos comparable al almidón catiónico. Como ya se ha mencionado en el capítulo 2,

Materiales y métodos

el almidón tiene un uso muy extendido en la industria del papel, especialmente el almidón nativo. Dadas las características similares entre ambos se ha realizado una comparación entre los dos tipos de aditivos.

3.10.3.3. Estudio de la incorporación de polivinilamina y carboximetilcelulosa [AGP]

En trabajo llevado a cabo acerca de la incorporación de polivinilamina y carboximetilcelulosa al papel reciclado, con aguas de proceso de máquina, se han incluido los siguientes estudios:

- Efecto de la utilización de aguas de proceso para la producción de las hojas de mano sobre las propiedades mecánicas del papel.
- Optimización de las dosis de polivinilamina y carboximetilcelulosa con aguas de proceso.
- Incorporación única de la carboximetilcelulosa y comparación con distintas CMCs de distinto peso molecular y grado de sustitución.

Utilización de aguas de proceso y optimización de la dosis de incorporación

Para la optimización de los porcentajes de incorporación de los polímeros se ha llevado a cabo un estudio del comportamiento del potencial Z y la demanda catiónica, a distintas dosis de polivinilamina (PVA) y carboximetilcelulosa (CMC). Las pruebas realizadas se recogen en la Tabla 3.21. En primer lugar, se ha optimizado la dosis de polivinilamina, tomando dos valores de referencia a partir de los cuales se pasó a optimizar la dosis de carboximetilcelulosa a incorporar. Conjuntamente, se ha estudiado el uso de policloruro de aluminio (PAC) como agente de coagulación, intentando aumentar la eficacia de la fijación de la polivinilamina en las fibras de celulosa.

Tabla 3.21. Dosis de PVA y CMC en el estudio del comportamiento del potencial Z y la demanda catiónica.

Optimización dosis PVA		
PVA utilizado	Dosis de PVA	Uso de cloruro de polialuminio (PAC)*
PVA - Polymin VT	0,00%	Se han realizado mediciones con todas las dosis sin PAC. En las dosis de PVA del 0%, 0,5%, 1%, 2% se ha comprobado el efecto de añadir PAC al 1%. En las dosis de PVA del 0%, 1% y 2,5% se ha comprobado el efecto de añadir PAC al 2%.
	0,25%	
	0,50%	
	1,00%	
	1,50%	
	2,00%	
	2,50%	
	3,00%	
	5,00%	
PVA - Polymin VZ	0,00%	Se han realizado mediciones con todas las dosis sin PAC.
	0,50%	
	1,00%	
	1,50%	
	2,00%	
	2,50%	
Optimización dosis CMC		
PVA utilizado	Dosis de PVA	DOSIS CMC
Polymin VT	1,00%	0,05%
		0,10%
	2,50%	0,05%
		0,10%
		0,25%
Polymin VZ	1,00%	0,05%
		0,10%
		0,50%
		1,00%
(*) El PAC es un conocido coagulante de la basura aniónica [6]		

Materiales y métodos

Puesto que entre los productos PVA disponibles, la PVA VT tiene mayor cationicidad, se realizó también una curva de propiedades para las distintas dosis de la PVA VT estudiadas hasta el 1% en peso.

Utilización de la CMC sin polímero catiónico

A pesar de que tanto las fibras como la CMC tienen cierta carga aniónica, la presencia de grupos ácido en la CMC y la similitud en la estructura de ambos polímeros, favorece la formación de puentes de hidrógeno entre ambas (Figura 3.29). Además, dado que se trata de un polímero aniónico no se fijará a la basura aniónica y se adsorberá, preferentemente, a las fibras a través de interacciones no electrostáticas.

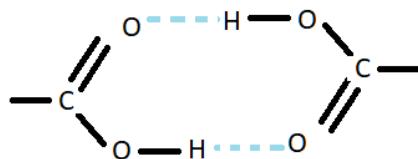


Figura 3.29. Esquema posible interacción por puente de H.

Para este estudio se han realizado incorporaciones de 4 CMCs comerciales diferentes (apartado 3.1.4) al 1% en peso.

Se han comparado los resultados en las propiedades mecánicas con diferentes propiedades de los productos comerciales caracterizadas:

- Grupos carboxilo y grado de sustitución, procedimiento descrito en el apartado 3.6.4.
- Carga superficial de los polímeros. Medido con potencial Z en disolución (apartado 3.6.3)

3.10.4. Modelo de Page.

El objetivo de esta parte ha sido el estudio de la forma de actuación de los polímeros sobre el papel reciclado. Para cumplir con este objetivo, se ha llevado a cabo la aplicación del modelo de Page [38] a las fibras recicladas modificadas con distintos polímeros, con objeto de obtener información sobre la interacción entre sus fibras con y sin aditivos.

El modelo de Page está basado en las interacciones que tienen lugar entre fibras vírgenes. El hecho de utilizar fibra reciclada y aditivos poliméricos puede influir en la aplicación del modelo. Además, al introducir las aguas de proceso aumentamos sustancialmente el contenido en cenizas que también influyen en las interacciones.

3.10.4.1. Aplicación del modelo de Page al papel reciclado y a las modificaciones realizadas en el papel.

Como se ha introducido en el apartado 3.9, el modelo de Page relaciona los resultados de tracción del papel con 6 propiedades básicas. Cuatro de ellas son características intrínsecas de las fibras, siendo las otras dos el área de enlace relativa (RBA), que es característica del papel y la resistencia del enlace a la rotura por unidad de área (b).

El esquema de trabajo seguido para la aplicación del este modelo ha sido:

- Caracterización de las fibras.
- Realización de hojas de ensayo de menor gramaje (gramaje 60) en diferentes condiciones:
 - Con aguas frescas y con aguas blancas
 - Con diferentes densidades, aplicando diferente presión en el secado (Tabla 3.8).
- Medida de la densidad de las hojas de ensayo.
- Medida del área de enlace relativa (RBA)
 - En función de la dispersión de luz
 - En función de las densidades
- Medida de la resistencia a la tracción.
- Aplicación del modelo de Page.

Caracterización de las fibras

Para caracterizar las fibras, como se indicaba en el apartado 3.9, se han medido:

- Longitud de la fibra, L
- Densidad de la fibra, ρ
- Proporción del área transversal al perímetro, A/P
- Resistencia de la fibra, Z
- Resistencia de enlace por unidad de área específica, b/k
- Perímetro de la fibra, P

Condiciones de los experimentos

Las condiciones experimentales utilizadas para el estudio del modelo de Page, realizando hojas de ensayo de gramaje 60, han sido las incluidas en la Tabla 3.22. Estos experimentos se han realizado tanto con aguas frescas (AGF) como con aguas de proceso (AGP).

Tabla 3.22. Condiciones experimentales utilizadas para el estudio del modelo de Page

Polímeros utilizados	Dosis y orden de incorporación de los polímeros	Agua utilizada	Diferente presión en el secado (Tabla 3.8)
Sin polímeros (Blanco)	-	AGF	P ₀
			P ₁
			P ₂
		AGP	P ₀
			P ₁
			P ₂
Poliacrilamidas	1% PAM (+) + 1% PAM (-)	AGF	P ₀
			P ₁
			P ₂
		AGP	P ₀
			P ₁
			P ₂
Poliacrilamidas	1% PAM (+) + 1% PAM (-) + 1% PAM (+) + 1% PAM (-)	AGF	P ₀
			P ₁
			P ₂
		AGP	P ₀
			P ₁
			P ₂
Quitosano	1% Quitosano	AGF	P ₀
			P ₁
			P ₂
		AGP	P ₀
			P ₁
			P ₂
PVA y CMC	1% PVA + 1% CMC	AGF	P ₀
			P ₁
			P ₂
		AGP	P ₀
			P ₁
			P ₂
	1% PVA + 1% CMC + 1% PVA + 1% CMC	AGF	P ₀
			P ₁
			P ₂
		AGP	P ₀
			P ₁
			P ₂

Ensayos sobre las hojas de ensayo

- Medida de la densidad del papel y de las cenizas o residuo de ignición (apartado 3.8.2)
- Tracción del papel (apartado 3.8.6)
- Medida del área relativa de enlace, RBA, a partir del coeficiente de dispersión de la luz y a partir de las medidas de densidad (apartado 3.8.11).

3.10.4.2. Hipótesis sobre la interacción de los polímeros con las fibras

A partir de los resultados anteriormente recogidos, se ha correlacionado el área de enlace relativa y la resistencia específica del enlace con los distintos aditivos poliméricos estudiados.

3.11. Bibliografía

1. Home - AkzoNobel Eka Available online: <https://www.akzonobel.com/eka/> (accessed on 12 December 2014).
2. MT Aquapolymer, Inc. Available online: <http://www.mtaqua.co.jp/eng/index2a.html> (accessed on 5 May 2016).
3. Ewanek, J. Water-Based Polymer Drilling Fluid and Method of Use. Patente: US20080214413A1. 2008.
4. *Carboxymethylcellulose (CMC) Book*; 1st Edition.; CP Kelco , Inc.: U.S., 2009;
5. Egorova, N. Using Slit Rheometry in Characterising Coating Colour Flow in the Blade Coating Process, Helsinki University of Technology: Espoo, 2006.
6. Opportunities in Papermaking Wet-End Chemistry Available online: <https://hubbepaperchem.cnr.ncsu.edu/> (accessed on 24 February 2024).
7. Park, J.; Choi, Y.; Kim, K.; Chung, H.; Sohn, D. Aggregation Processes of a Weak Polyelectrolyte, Poly (Allylamine) Hydrochloride. *Bull.-Korean Chem. Soc.* 2008, 29, 104.
8. Method for Preparing Poly(Allylamine) Hydrochloride and Derivatives Therefrom.
9. Myllytie, P.; Salmi, J.; Laine, J. The Influence of pH on the Adsorption and Interaction of Chitosan with Cellulose. *BioResources* 2009, 4, 1647–1662.
10. Ashori, A.; Cordeiro, N.; Faria, M.; Hamzeh, Y. Effect of Chitosan and Cationic Starch on the Surface Chemistry Properties of Bagasse Paper. *Int. J. Biol. Macromol.* 2013, 58, 343–348, doi:10.1016/j.ijbiomac.2013.04.056.
11. Junka, K.; Sundman, O.; Salmi, J.; Österberg, M.; Laine, J. Multilayers of Cellulose Derivatives and Chitosan on Nanofibrillated Cellulose. *Carbohydr. Polym.* 2014, 108, 34–40, doi:10.1016/j.carbpol.2014.02.061.
12. Jiménez-Caballero, M.A.; Conde, I.; García, B.; Liarte, E. Design of Different Types of Corrugated Board Packages Using Finite Element Tools.; Londres, 2009.
13. Rikard Lingström On the Adhesion Between Substrates Covered with Polyelectrolyte Multilayers. *Fibre Polym. Technol.* 2008.
14. Lundström, L.; Wågberg, L.; Kungliga tekniska högskolan (Stockholm) Polyelectrolyte Multilayers of Cationic and Anionic Starch and Their Use for Improving the Strength of Papers Made from Mechanical Pulps, Kungliga tekniska högskolan: Stockholm (Suède), 2009.
15. UNE 57050:2003. Papel, Cartón y Pastas. Determinación Del Residuo de Ignición; 2003;

Materiales y métodos

16. He, J. Quantitative Study of Paper Structure at the Fibre Level for Development of a Model for the Tensile Strength of Paper, Monash University, 2005.
17. Chinga-Carrasco, G.; Lenes, M.; Johnsen, P.O.; Hult, E.-L. Computer-Assisted Scanning Electron Microscopy of Wood Pulp Fibres: Dimensions and Spatial Distributions in a Polypropylene Composite. *Micron* 2009, **40**, 761–768, doi:10.1016/j.micron.2009.04.010.
18. Ibon Aranberri; Alexander Birmarck Caracterización Superficial de Minerales Arcillosos Presentes En Los Depósitos de Crudo. *An. RSEQ* 2007, **103**, 23–27.
19. Yoval, L.S.; Palacios, L.M.; Soberanis, M.P.; Guzmán, L.O.S.; Ambientales, F.M.D.I.S.Y.C. Potencial Zeta Como Una Herramienta Para Determinar La Aglomeración de Las Partículas En La Reducción Del Volumen Del Lodo a Disponer.; 2000.
20. Gumustas, M.; Sengel-Turk, C.T.; Gumustas, A.; Ozkan, S.A.; Uslu, B. Chapter 5 - Effect of Polymer-Based Nanoparticles on the Assay of Antimicrobial Drug Delivery Systems. In *Multifunctional Systems for Combined Delivery, Biosensing and Diagnostics*; Grumezescu, A.M., Ed.; Elsevier, 2017; pp. 67–108 ISBN 978-0-323-52725-5.
21. Eyler, R.W.; Klug, E.D.; Diephuis, Floyd. Determination of Degree of Substitution of Sodium Carboxymethylcellulose. *Anal. Chem.* 1947, **19**, 24–27, doi:10.1021/ac60001a007.
22. Petrucci, R.H. *Química General*; 10Ed ed.; Prentice Hall, 2011; ISBN 978-84-8322-680-3.
23. SCAN-CM 65:02 “Total Acidic Group Content.” *Scandinavian pulp, paper and board* 2002.
24. Zanuttini, M. *Reciclado Celulósico*; 1^a; Red Iberoamericana para la Revalorización del Reciclado Celulósico: Santa Fé, Argentina, 2012; ISBN 978-987-33-3070.
25. Hubbe, M.A.; Sundberg, A.; Mocchiutti, P.; Ni, Y.; Pelton, R. Dissolved and Colloidal Substances (Dcs) and the Charge Demand of Papermaking Process Waters and Suspensions: A Review. *BioResources* 2012, **7**.
26. Confederation of European Paper Industries (CEPI) *Key Statistics* 2012; 2013;
27. Levlin, J.E.; Söderjhelm, L. *Pulp and Paper Testing*; Fapet Oy, 1999; ISBN 9789525216172.
28. AENOR UNE-EN ISO 287:2018. *Papel y Cartón. Determinación Del Contenido de Humedad de Un Lote. Método de Secado En Estufa.*; 2018;
29. AENOR UNE-EN ISO 536:2021. *Papel y Cartón. Determinación Del Gramaje.*; 2021;
30. AENOR UNE-EN ISO 534:2012. *Papel y Cartón. Determinación Del Espesor, Densidad y Volumen Específico.*; 2012;
31. AENOR UNE-ISO 1924-3:2008 (R2015). *Papel y Cartón. Determinación de Las Propiedades de Tracción. Parte 3: Método Con Gradiente de Alargamiento Constante (100 Mm/Min)*; 2008;
32. AENOR UNE-ISO 9895:2019 *Papel y Cartón. Resistencia a La Compresión. Ensayo de Compresión En Corto.*; 2019;

33. AENOR UNE-EN ISO 2758:2014 Papel. Determinación de La Resistencia al Estallido.; 2014;
34. AENOR UNE-ISO 5636-5:2015 Papel y Cartón. Determinación de La Permeancia al Aire (Rango Medio). Parte 5: Método Gurley.; 2015;
35. Air Premeability, Softness & Smoothness Available online: <https://www.gurley.com/air-permeability-softness-smoothness> (accessed on 2 April 2024).
36. ISO 9416:2009. Paper -- Determination of Light Scattering and Absorption Coefficients (Using Kubelka-Munk Theory); 2009;
37. Kubelka, P.; Munk, F. An Article on Optics of Paint Layers. *Fuer Tekn Phys.* 1931, *12*, 593–609.
38. Page, D.H. A Theory for the Tensile Strength of Paper. *Tappi* 1969, *52*, 674–681.
39. Warren Batchelor; Jihong He A New Method for Determining the Relative Bonded Area. *Tappi J.* 2005, *4*, 23–28.
40. International, A.S.M.; Committee, A.I.H. *Metallography and Microstructures*; ASM International, 2004; ISBN 9780871707062.
41. Chen, J.; Yan, N. HYDROPHOBIZATION OF BLEACHED SOFTWOOD KRAFT FIBERS VIA ADSORPTION OF ORGANO-NANOCLAY. *BioResources* 2012, *7*, 4132–4149.
42. Lee, C.H.; An, D.S.; Park, H.J.; Lee, D.S. Wide-Spectrum Antimicrobial Packaging Materials Incorporating Nisin and Chitosan in the Coating. *Packag. Technol. Sci.* 2003, *16*, 99–106, doi:10.1002/pts.617.
43. Jahan, M.; Noori, A.; Ahsan, L.; Chowdhury, D.; Quaiyyum, M. Effects of Chitosan as Dry and Wet Strength Additive in Bamboo And Acacia Pulp. *IPPTA Q. J. Indian Pulp Pap. Tech. Assoc.* 2009, *21*, 85–88.
44. Habibie, S.; Hamzah, M.; Anggaravidya, M.; Kalembang, E. The Effect of Chitosan on Physical and Mechanical Properties of Paper. *J. Chem. Eng. Mater. Sci.* 2016, *7*, 1–10, doi:10.5897/JCEMS2015.0235.
45. Gällstedt, M.; Hedenqvist, M.S. Packaging-Related Mechanical and Barrier Properties of Pulp–Fiber–Chitosan Sheets. *Carbohydr. Polym.* 2006, *63*, 46–53, doi:10.1016/j.carbpol.2005.07.024.
46. Vikele, L.; Laka, M.; Filipova, I.; Rozenberga, L.; Grinfelds, U.; Zoldners, J.; Passas, R.; Mauret, E. Effect of Chitosan on Properties of Paper for Packaging. *Cellul. Chem. Technol.* 2017, *51*, 67–73.
47. Bhardwaj, S.; Bhardwaj, N.K.; Negi, Y.S. Chitosan as Wet-End Additive for Papermaking Using Mixed Hardwood Pulp. *Appita* 2017, *70*, 139–148.

Materiales y métodos

48. Khantayanuwong, S.; Khemarom, C.; Salaemae, S. Effects of Shrimp Chitosan on the Physical Properties of Handsheets. *Agric. Nat. Resour.* 2017, *51*, 53–56, doi:10.1016/j.anres.2016.07.006.
49. Rojsitthisak, P.; Nazhad, M.; Chandrkarchand, S.; Stevens, W.F. Chitosan as a Dry Strength Agent for Paper. *Appita J.* 2002, *55*, 208–212.
50. Alireza Ashori; Nereida Cordeiro; Marisa Faria; Yahya Hamzeh Effect of Chitosan and Cationic Starch on the Surface Chemistry Properties of Bagasse Paper. *Int. J. Biol. Macromol.* 2013, *58*, 343–348.
51. Gal, M.R.; Rahmaninia, M.; Hubbe, M.A. A Comprehensive Review of Chitosan Applications in Paper Science and Technologies. *Carbohydr. Polym.* 2023, *120665*, doi:10.1016/j.carbpol.2023.120665.
52. Song, Z.; Li, G.; Guan, F.; Liu, W. Application of Chitin/Chitosan and Their Derivatives in the Papermaking Industry. *Polymers* 2018, *10*, 389, doi:10.3390/polym10040389.
53. Christiernin, M.; Henriksson, G.; Lindstrom, M.E.; Brumer, H.; Teeri, T.T.; Lindstrom, T.; Laine, J. The Effects of Xyloglucan on the Properties of Paper Made from Bleached Kraft Pulp. *Nord. PULP Amp Pap. Res. J.* 2003, *18*, 182–187.
54. Zhang, Q.; Brumer, H.; Ågren, H.; Tu, Y. The Adsorption of Xyloglucan on Cellulose: Effects of Explicit Water and Side Chain Variation. *Carbohydr. Res.* 2011, *346*, 2595–2602, doi:10.1016/j.carres.2011.09.007.
55. Maria Christiernin, G.H. The Effects of Xyloglucan on the Properties of Paper Made from Bleached Kraft Pulp. *Nord Pulp Pap Res J* 2003, *18*, 182–187.
56. Oksanen, A.; Retulainen, E.; Kataja-Aho, J.; Somerkallio, M.; Xu, C.; Brumer, H. Modifying Xyloglucan and Guar Gum for Improved Paper Making Efficiency and Paper Quality: Plant and Seaweed Polysaccharides Workshop, PSP 2012.; 2012.
57. Barua, P.P.; Rahman, A.; Mahanta, D. Control of Wet End Chemistry by Organic . Polymers Part XI : Cationic Guar Gum as Wet End Additive*. *IPPTA Q. J. Indian Pulp Pap. Tech. Assoc.* 1996, *8*, 19–22.
58. Whitney, S.E.C.; Brigham, J.E.; Darke, A.H.; Reid, J.S.G.; Gidley, M.J. Structural Aspects of the Interaction of Mannan-Based Polysaccharides with Bacterial Cellulose. *Carbohydr. Res.* 1998, *307*, 299–309, doi:10.1016/S0008-6215(98)00004-4.
59. Salminen, K.; Kataja-aho, J.; Lindqvist, H.; Retulainen, E.; Rantanen, T.; Sundberg, A. The Effects of Guar Gum on Wet Web Runnability - Laboratory and Pilot-Scale Studies. *Pap. Conf. Trade Show 2012 Pap. 2012 Grow. Future - Co-Located Control Syst. 2012* 2012, *1*, 473–482.

60. Mosse, W.; Boger, D.; Simon, G.; Garnier, G. Effect of Cationic Polyacrylamides on the Interactions between Cellulose Fibers. *Langmuir ACS J. Surf. Colloids* 2012, **28**, 3641–3649, doi:10.1021/la2049579.
61. Chen, Y.; Li, X.; Zizeng, W.; Feng, L.; Xie, J.; Lin, Z.; Xu, Z.; Liu, B.; Li, X.; Zheng, H. Research on a New Cationic Polyacrylamide (CPAM) with a Cationic Microblock Structure and Its Enhanced Effect on Sludge Condition and Dewatering. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2021, **28**, 51865–51878, doi:10.1007/s11356-021-14325-3.
62. Main, N.M.; Talib, R.A.; Rahman, R.A.; Mohamed, A.Z.; Ibrahim, R.; Adnan, S. Effect of Amphoteric and Cationic Polyacrylamide on the Structural and Strength Properties of Coir Paper. *Procedia Manuf.* 2015, **2**, 28–34, doi:10.1016/j.promfg.2015.07.006.
63. Guangyan wang; Yi Jing Synthesis and Application of a Cationic Polyacrylamide Dry Strength Agent with Anionic Content. *BioResources* 2014, **9**, 1111–1120.
64. Lee, H.L.; Joo, S.B. The Effect of Recycling Procedures of Papermaking Fibres and Fines on the Adsorption of Cationic Polyacrylamide. *Nord. Pulp Pap. Res. J.* 2000, **15**, 446–451.
65. Sakaemura, T.; Yamauchi, T. Comprehensive Study on Mechanism of Paper Strength Development by the Addition of a Cationic Polyacrylamide Dry Strength Resin. *Jpn. Tappi J.* 2010, **64**, 1303–1315.
66. Chin, S.M.; Youn, H.J.; Ryu, J.; Sim, K. Polyelectrolyte Multilayering of Fibers with Different Polymer Combinations and a Comparison of Its Effect on Paper Strength with a Conventional Dry Strength Agent Treatment. *Nord. Pulp Pap. Res. J.* 2012, **27**, 915–922, doi:10.3183/NPPRJ-2012-27-05-p915-922.
67. Mocchiutti, P.; Galván, M.; Inalbon, M.; Zanuttini, M. Improvement of Paper Properties of Recycled Unbleached Softwood Kraft Pulps by Poly(Allylamine Hydrochloride). *Bioresources* 2011, **6**, doi:10.15376/biores.6.1.570-583.
68. Marais, A.; Utsel, S.; Gustafsson, E.; Wågberg, L. Towards a Super-Strainable Paper Using the Layer-by-Layer Technique. *Carbohydr. Polym.* 2014, **100**, 218–224, doi:10.1016/j.carbpol.2013.03.049.
69. Lingström, R.; Notley, S.M.; Wågberg, L. Wettability Changes in the Formation of Polymeric Multilayers on Cellulose Fibres and Their Influence on Wet Adhesion. *J. Colloid Interface Sci.* 2007, **314**, 1–9, doi:10.1016/j.jcis.2007.04.046.
70. Johansson, E.; Blomberg, E.; Lingström, R.; Wågberg, L. Adhesive Interaction between Polyelectrolyte Multilayers of Polyallylamine Hydrochloride and Polyacrylic Acid Studied Using Atomic Force Microscopy and Surface Force Apparatus. *Langmuir ACS J Surf Colloids* 2009, **25**, 2887–2894, doi:10.1021/la803628w.

Materiales y métodos

71. Fuente, E.; Blanco, A.; Negro, C.; Pelach, M.A.; Mutje, P.; Tijero, J. Study of Filler Flocculation Mechanisms and Floc Properties Induced by Polyethylenimine. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2005, **44**, 5616–5621, doi:10.1021/ie0503491.
72. Curtis, K.A.; Miller, D.; Millard, P.; Basu, S.; Horkay, F.; Chandran, P.L. Unusual Salt and pH Induced Changes in Polyethylenimine Solutions. *PLoS ONE* 2016, **11**, e0158147, doi:10.1371/journal.pone.0158147.
73. Zhu, W.; Liu, L.; Liao, Q.; Chen, X.; Qian, Z.; Shen, J.; Liang, J.; Yao, J. Functionalization of Cellulose with Hyperbranched Polyethylenimine for Selective Dye Adsorption and Separation. *Cellulose* 2016, **23**, 3785–3797, doi:10.1007/s10570-016-1045-4.
74. Gallops, C.E.; Yu, C.; Ziebarth, J.D.; Wang, Y. Effect of the Protonation Level and Ionic Strength on the Structure of Linear Polyethylenimine. *ACS Omega* 2019, **4**, 7255–7264, doi:10.1021/acsomega.9b00066.
75. Riva, L.; Fiorati, A.; Punta, C. Synthesis and Application of Cellulose-Polyethylenimine Composites and Nanocomposites: A Concise Review. *Materials* 2021, **14**, 473, doi:10.3390/ma14030473.
76. Jung, M.; Kim, J.; Jung, S.; Kim, Y.; Bang, J.; Yeo, H.; Choi, I.; Kwak, H. pH-Responsive Hydrogels of Carboxymethyl Cellulose and Polyethylenimine for Efficient Removal of Ionic Dye Molecules. *BioResources* 2022, **17**, 5785–5802.
77. Shulga, A.; Widmaier, J.; Pefferkorn, E.; Champ, S.; Auweter, H. Kinetics of Adsorption of Polyvinylamine on Cellulose Fibers. I. Adsorption from Salt-Free Solutions. *J. Colloid Interface Sci.* 2003, **258**, 219–227, doi:10.1016/s0021-9797(02)00153-4.
78. Pelton, R. Polyvinylamine: A Tool for Engineering Interfaces. *Langmuir* 2014, **30**, 15373–15382, doi:10.1021/la5017214.
79. P. Lorenčak; M. Nießner; A. Stange; A. Esser Polyvinylamine- A New Polymer for Increasing Paper Strength. *Wochenbl. Für Pap.* 2000, **128**, 14–18.
80. DiFlavio, J.-L. The Wet Adhesion of Polyvinylamine to Cellulose. Thesis. Doctor of philosophy (Chemical Engineering), McMaster University: Hamilton, Ontario, 2013.
81. Norbert Schall; Ellen Krüger; Rainer Blum; Martin Rübenacker Polymers on a Polyvinylamine Basis Improve Dry Strength of Packaging Papers. *TAPPSA Tech. Assoc. Pulp Pap. Ind. South. Afr.* 2008.
82. C. Miao; R. Pelton; Marc Leduc The Influence of Polyvinylamine Microgels on Paper Strength. *J. Pulp Pap. Sci.* 2008, **34**, 69–75.
83. Choi, J.-H.; Ryu, J.-Y.; Kim, B.-Y. Effect of Dual Polymer System using Polyvinylamine for Paper Strength. *J. Korea Tech. Assoc. Pulp Pap. Ind.* 2015, **47**, 46–53, doi:10.7584/ktappi.2015.47.4.046.

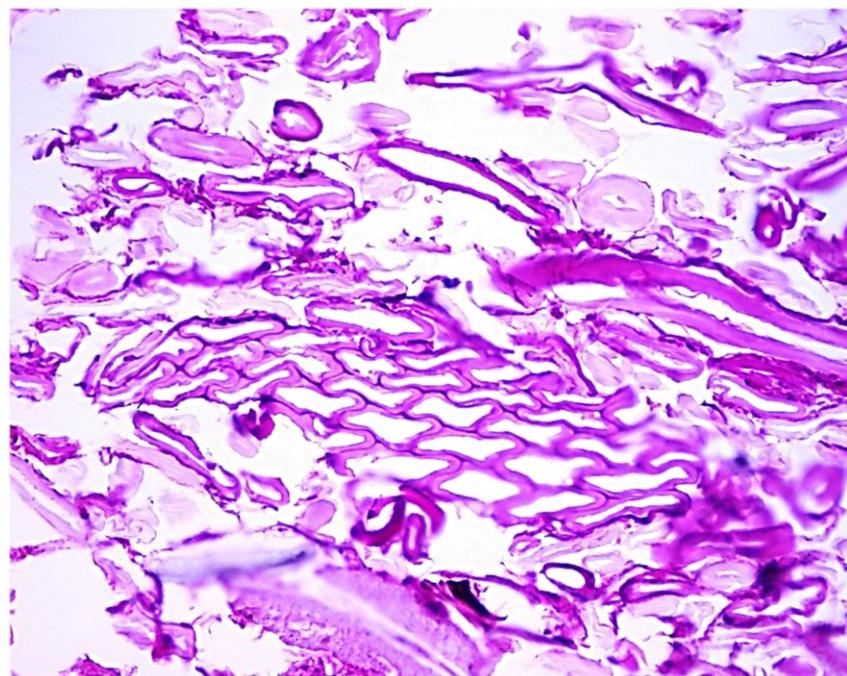
84. Gustafsson, E.; Pelton, R.; Wågberg, L. Rapid Development of Wet Adhesion between Carboxymethylcellulose Modified Cellulose Surfaces Laminated with Polyvinylamine Adhesive. *Acs Appl. Mater. Interfaces* 2016, 8, 24161–24167, doi:10.1021/acsami.6b05673.
85. J.-L. DiFlavio; R. Bertoia; R. Pelton; M. Leduc The Mechanism of Polyvinylamine Wet-Strengthening. In Proceedings of the Advances in Paper Science and Technology; Cambridge, UK, 2005; pp. 1293–1316.
86. Son, D.J.; Kim, B.Y. Study of Paper Strengthening Properties with Polyvinylamine. *Palpu Chongi GisulJournal Korea Tech. Assoc. Pulp Pap. Ind.* 2005, 37, 26–31.
87. Sjostrand, B.; Brolinson, A. Addition of Polyvinylamine in Chemi-Thermomechanical Pulp and Kraft Pulp and the Effects on Dewatering, Strength, and Air Permeance. *Bioresources* 2022, 17, 4098–4115, doi:10.15376/biores.17.3.4098-4115.
88. Li, J.; Shi, M.; Li, Y.; Fu, P. Research on Strengthening Fragile Paper with Polyvinylamine. *Polymers* 2024, 16, 619, doi:10.3390/polym16050619.
89. Feng, X.; Pelton, R.; Leduc, M.; Champ, S. Colloidal Complexes from Poly(Vinyl Amine) and Carboxymethyl Cellulose Mixtures. *Langmuir* 2007, 23, 2970–2976, doi:10.1021/la0628064.
90. Feng, X.; Pelton, R.; Leduc, M. Mechanical Properties of Polyelectrolyte Complex Films Based on Polyvinylamine and Carboxymethyl Cellulose. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2006, 45, 6665–6671, doi:10.1021/ie060511f.
91. Karabinos, J.V.; Hindert, M. Carboxymethylcellulose. In *Advances in Carbohydrate Chemistry*; Wolfrom, M.L., Ed.; Academic Press, 1954; Vol. 9, pp. 285–302.
92. Unlu, C.H. Carboxymethylcellulose from Recycled Newspaper in Aqueous Medium. *Carbohydr. Polym.* 2013, 97, 159–164, doi:10.1016/j.carbpol.2013.04.039.
93. Lindström, T.; Fellers, C.; Ankerfors, M.; Nordmark, G.G. On the Nature of Joint Strength of Paper – Effect of Dry Strength Agents – Revisiting the Page Equation. *Nord. Pulp Pap. Res. J.* 2016, 31, 459–468, doi:10.3183/npprj-2016-31-03-p459-468.
94. Ghasemian, A.; Ghaffari, M.; Ashori, A. Strength-Enhancing Effect of Cationic Starch on Mixed Recycled and Virgin Pulps. *Carbohydr. Polym.* 2012, 87, 1269–1274, doi:10.1016/j.carbpol.2011.09.010.
95. R.C. Howard; C.J. Jowsey Effect of Cationic Starch on the Tensile Strength of Paper. *J. Pulp Pap. Sci.* 1989, 15, J225–J229.
96. Pettersson, G.; Hoglund, H.; Wagberg, L. The Use of Polyelectrolyte Multilayers of Cationic Starch and CMC to Enhance Strength Properties of Papers Formed from Mixtures of

Materiales y métodos

- Unbleached Chemical Pulp and CTMP. Part I. *Nord. Pulp Pap. Res. J.* 2006, **21**, 115–121, doi:10.3183/npprj-2006-21-01-p115-121.
97. Holmberg, M.; Berg, J.; Stemme, S.; Ödberg, L.; Rasmusson, J.; Claesson, P. Surface Force Studies of Langmuir–Blodgett Cellulose Films. *J. Colloid Interface Sci.* 1997, **186**, 369–381, doi:10.1006/jcis.1996.4657.
98. Gustafsson, E. Tailoring Adhesion and Wetting Properties of Cellulose Fibres and Model Surfaces Using Layer-by-Layer Technology. Licentiate thesis, KTH Royal Institute of Technology: Stockholm, Sweden, 2012.
99. Gimmåker, M. Influence of Adsorbed Polyelectrolytes and Adsorption Conditions on Creep Properties of Paper Sheets Made from Unbleached Kraft Pulp. Thesis Doctoral, KTH, 2007.
100. Polymin® - Retention Aids - BASF - We Create Chemistry Available online: <http://product-finder.bASF.com/group/corporate/product-finder/en/brand/POLYMIN> (accessed on 5 June 2018).
101. Lindström, T.; W\aaagberg, L.; Larsson, T. On the Nature of Joint Strength in Paper—a Review of Dry and Wet Strength Resins Used in Paper Manufacturing. In Proceedings of the 13th Fundamental research symposium; The Pulp and Paper Fundamental Research Society Cambridge, UK, 2005; Vol. 1, pp. 457–562.

CAPÍTULO 4

ESTUDIO DEL EFECTO DE INCORPORACIÓN DE LOS ADITIVOS EN EL PAPEL RECICLADO CON AGUAS FRESCAS

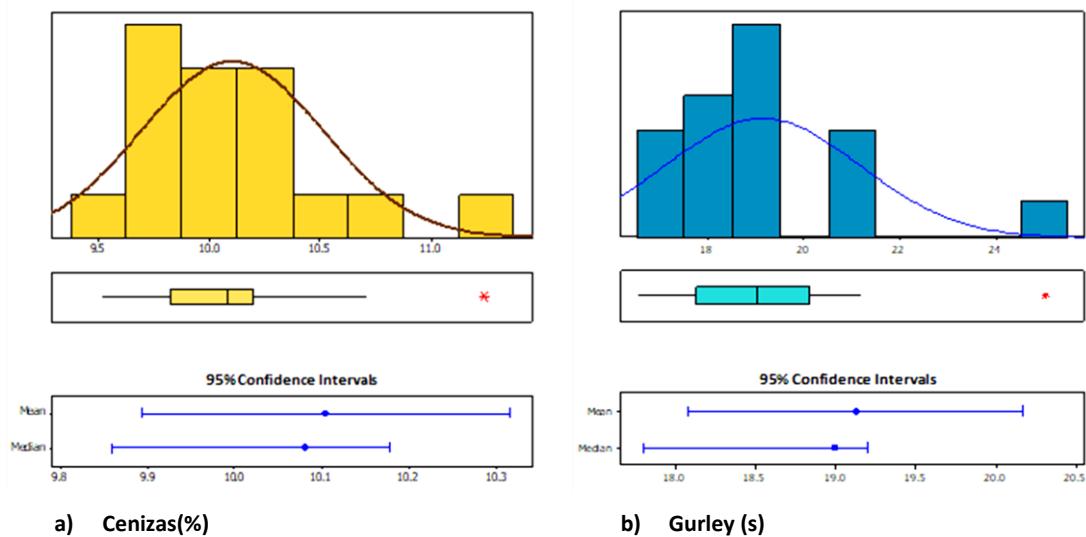


- 4.1. INCORPORACIÓN DE POLIACRILAMIDAS (PAM) AL PAPEL RECICLADO**
- 4.2. INCORPORACIÓN DE QUITOSANO AL PAPEL RECICLADO**
- 4.3. INCORPORACIÓN EN CAPAS DE DISTINTOS POLIELECTROLITOS CATIÓNICOS CON CARBOXIMETILCELULOSA (CMC) AL PAPEL RECICLADO**
- 4.4. COMPARACIÓN DE LAS MODIFICACIONES REALIZADAS CON AGUAS FRESCAS**
- 4.5. BIBLIOGRAFÍA**

En el presente capítulo, se van a presentar los resultados obtenidos en las propiedades del papel reciclado tras la modificación con los distintos aditivos utilizando aguas frescas (AGF). En la realización de estas pruebas se ha utilizado como materia prima papel de bobina, con las características descritas en el punto 3.1.1. Como se ha comentado en el capítulo 3, el fundamento de utilizar papel de una misma bobina, y no pasta de máquina, radica en asegurar que la pasta sea siempre la misma, reduciendo las variaciones debidas a la producción, de modo que es posible comparar entre sí los efectos sobre las propiedades producidas por las incorporaciones de los distintos materiales.

Adicionalmente, se ha realizado un blanco como referencia todos los días de ensayo. Con las repeticiones realizadas de los blancos entre distintos días, se ha estudiado la desviación entre los resultados de las propiedades mecánicas y su significación estadística.

En el análisis de las propiedades mecánicas de las 17 muestras de blancos (Figura 4.1), se observa que pueden asimilarse a una dispersión normal (intervalo de confianza 95%). En la medida del contenido de cenizas del papel (Figura 4.1.a) y del Gurley (Figura 4.1.b) se encontró un dato anómalo (test de normalidad Anderson-Darling), que se descartó en los cálculos posteriores del promedio de blancos (Figura 4.1).



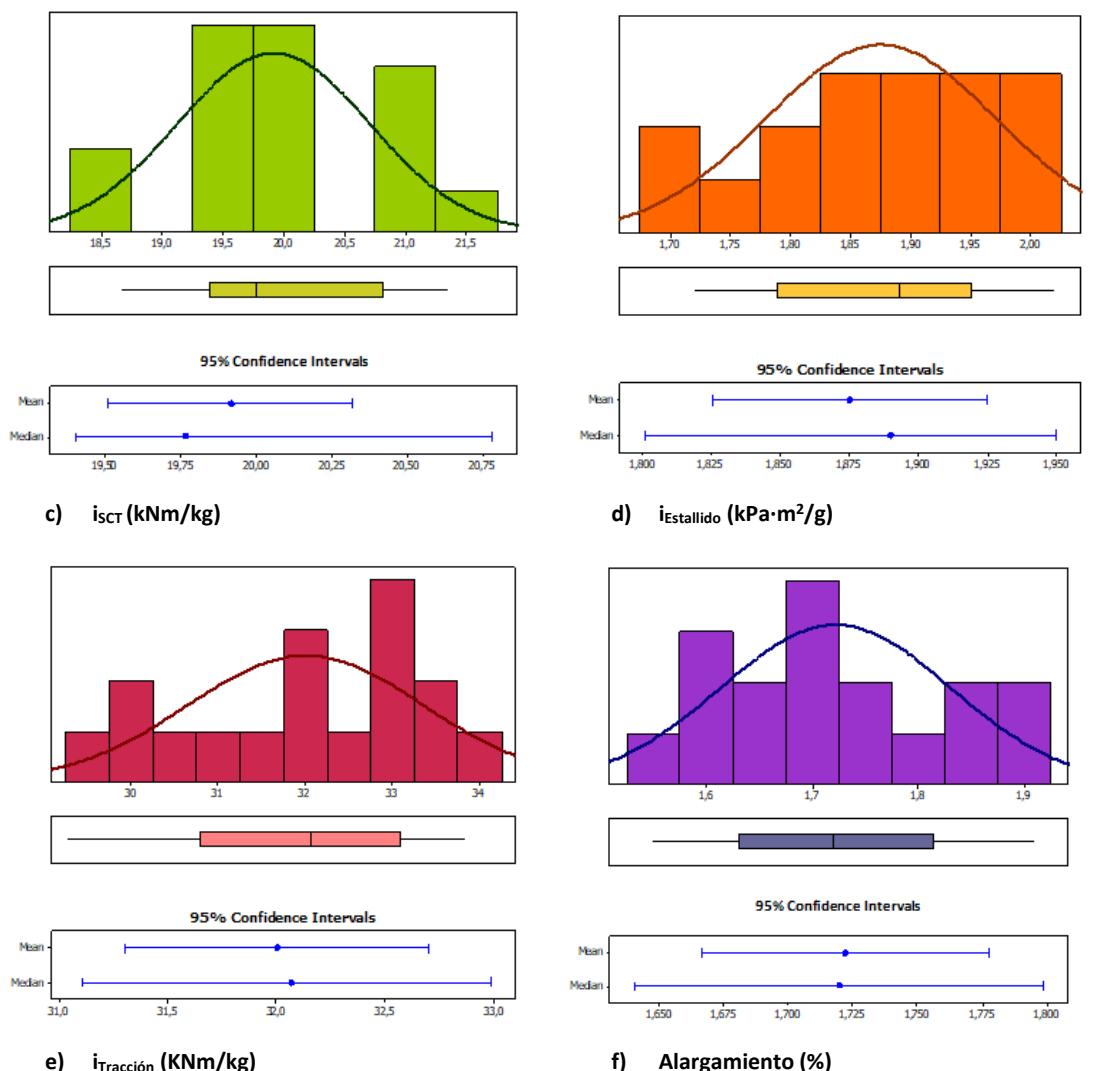


Figura 4.1. Estudio significación estadística en las propiedades mecánicas del blanco.

Con objeto de comparar entre repeticiones y ensayos, en el caso de las pruebas con aguas frescas, se ha tomado como referencia el promedio de los blancos realizados (Tabla 4.1).

Tabla 4.1. Propiedades mecánicas promedio de los blancos realizado con aguas frescas.

Propiedad	Promedio	Desviación estándar	Coeficiente de variación	Intervalo de confianza 95%	Mínimo	Máximo
Cenizas (%)	10,03	0,30	2,9%	0,15	9,52	10,71
Gurley (s)	18,76	1,39	7,4%	0,68	16,50	21,16
i_{SCT} (kNm/kg)	19,92	0,79	3,9%	0,37	18,67	21,34
$i_{Estallido}$ (kPa m ² /g)	1,87	0,10	5,2%	0,05	1,72	2,02
$i_{Tracción}$ (kNm/kg)	32,00	1,36	4,3%	0,65	29,27	33,84
Alargamiento (%)	1,72	0,11	6,3%	0,05	1,55	1,91
Módulo de Young (MPa)	3643,06	253,56	7,0%	120,53	3188,00	4079,00

(* promedio de 17 repeticiones

A lo largo del capítulo, todos los porcentajes de incorporación de los polímeros incluidos se refieren a porcentaje en peso.

4.1. Incorporación de poliacrilamidas (PAM) al papel reciclado

La incorporación de poliacrilamidas ha supuesto mejoras en las propiedades mecánicas del papel independientemente de la incorporación realizada. Estas mejoras han sido especialmente significativas en el caso de las propiedades de estallido, con mejoras entre el 40 y el 85% respecto al papel original. Otras propiedades como la tracción y la compresión, han oscilado del 32 al 64% y del 18 al 48%, respectivamente.

Como se explica en el apartado 3.10.2.1. para esta incorporación de poliacrilamidas se ha estudiado el efecto del lavado tras la incorporación de poliacrilamidas (apartado 4.1.1), el efecto de la dosis de incorporación de las mismas (apartado 4.1.2) y el efecto del número de capas de incorporación (apartado 4.1.3). Este estudio se ha acompañado de un estudio morfológico del papel a través de microscopía SEM (apartado 4.1.4), para estudiar la disposición del polímero en el papel, y un estudio de repulpabilidad de los papeles producidos con la poliacrilamida (apartado 4.1.5).

4.1.1. Optimización del lavado en el procedimiento de incorporación de las poliacrilamidas (PAM)

Para realizar el estudio de la influencia del lavado en las propiedades finales se prepararon hojas de ensayo con los distintos procedimientos descritos en el capítulo 3 y se procedió a su caracterización mecánica. En este punto, y de forma previa al estudio del efecto del polímero en las propiedades, se quisieron evaluar cuales eran las condiciones más favorables de incorporación de los polímeros y determinar si era necesaria la inclusión de pasos adicionales para la eliminación de los excesos de polímero.

- **Lavado en la incorporación de poliacrilamida catiónica [PAM (+)]**

Se ha incorporado poliacrilamida catiónica al 1% y al 2% en peso. En el anexo se han recogido los resultados completos de las propiedades mecánicas para la incorporación única de poliacrilamida catiónica con y sin lavado posterior.

Se han comparado los resultados obtenidos en compresión, estallido, tracción y módulo de Young. La incorporación de poliacrilamida catiónica al 1% a la pasta de papel ha supuesto un incremento claro en todas las propiedades mecánicas, como puede observarse en la Figura 4.1. En esta figura (y en las posteriores) se han incluido los promedios de los resultados obtenidos y las barras de error se corresponden con un intervalo de confianza del 95%.

Analizando los resultados obtenidos tras la etapa de lavado, se observa que algunas propiedades mecánicas (como el índice de compresión, i_{SCT} , o el módulo de Young) disminuyen. Este hecho podría indicar que durante el lavado se perdería parte de la poliacrilamida catiónica incorporada.

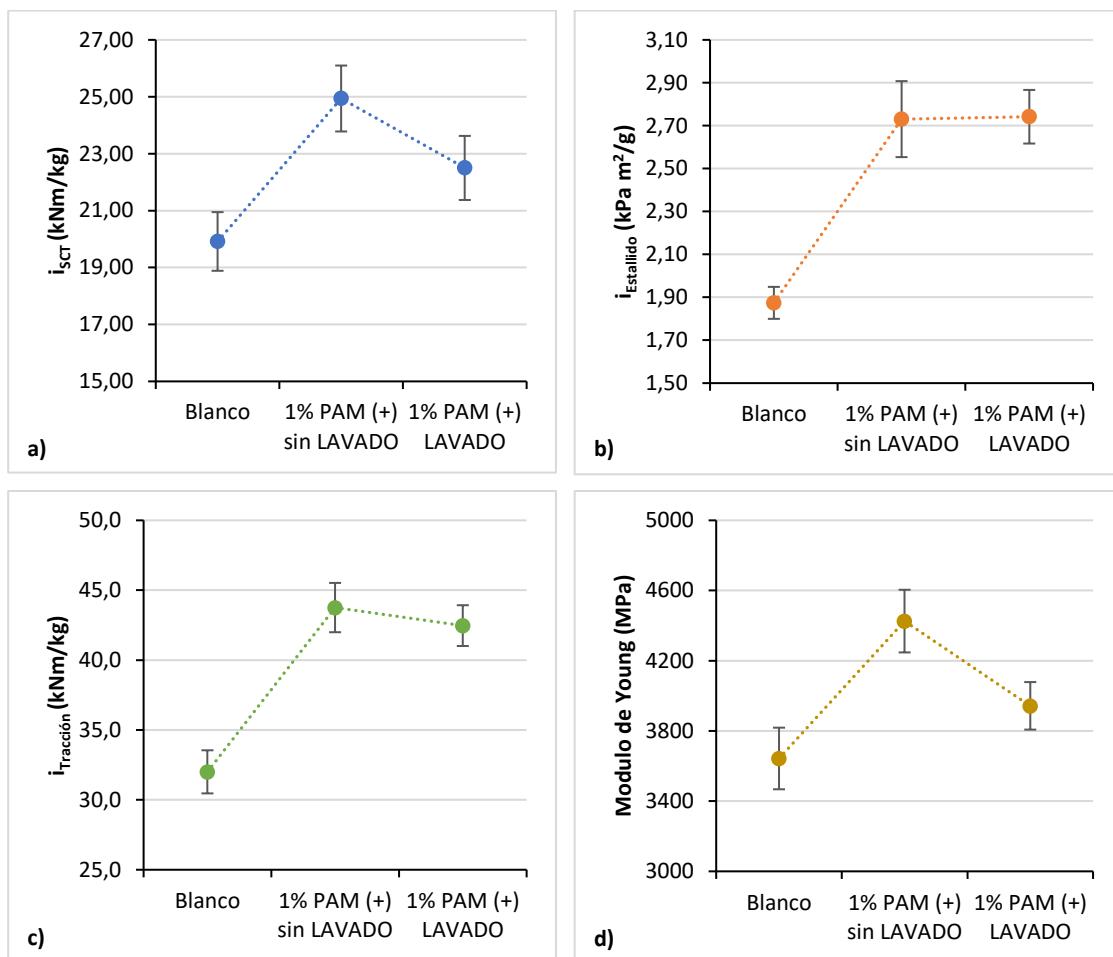


Figura 4.2. Comparativa en el proceso de lavado tras la incorporación de la poliacrilamida catiónica al 1% en masa (AGF).

Cuando la poliacrilamida se incorpora al 2% en masa los incrementos son ligeramente mayores cuando se lleva a cabo el lavado; sin embargo, estas diferencias no son significativas, dado que se encuentran dentro de los intervalos de confianza de las medidas como se puede observar en la Figura 4.2.

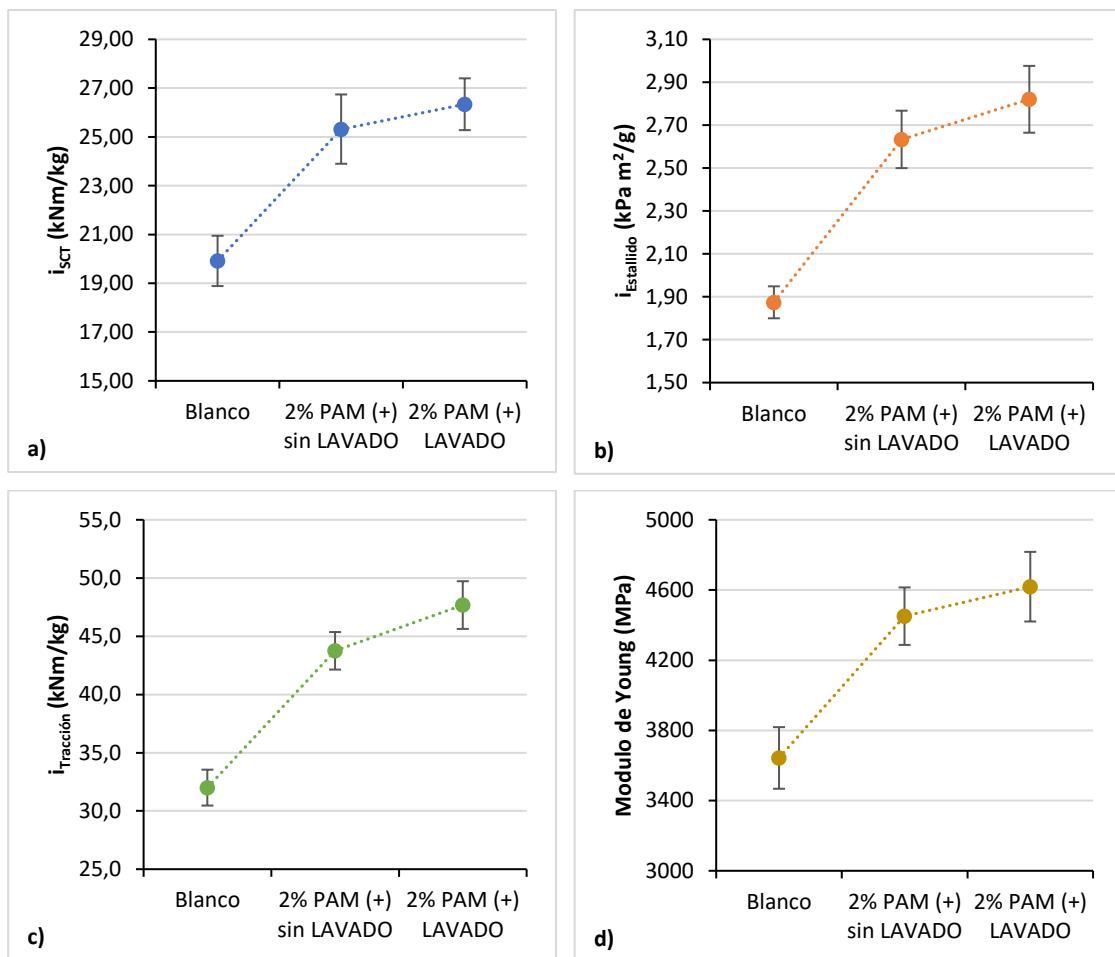


Figura 4.3. Comparativa en el proceso de lavado tras la incorporación de la poliacrilamida catiónica al 2% en masa (AGF).

Esta diferencia entre las dos concentraciones de poliacrilamida catiónica ensayada, puede deberse a las propias repulsiones entre cargas electrostáticas. A concentraciones más bajas de PAM (+), el polímero aumenta las interacciones entre las fibras y reduce la repulsión entre las superficies de celulosa aniónica. Sin embargo, una vez que se agrega polímero suficiente para neutralizar e invertir la carga de la suspensión, se crean nuevamente fuerzas de repulsión entre las fibras recubiertas de polímero catiónico [1,2]. Es decir, la dosis del 2% en masa de PAM (+) podría ser excesiva y, por ese motivo, el lavado eliminaría parte del exceso de polímero incorporado, mejorando así las propiedades mecánicas del papel.

- **Lavado en la incorporación de poliacrilamida catiónica [PAM (+)] y aniónica [PAM (-)]: incorporación en capas**

Como se observa en la Figura 4.4, en las incorporaciones al 1% se han obtenido resultados análogos en algunas propiedades, como el i_{SCT} o el módulo de Young, independientemente del lavado. Otras propiedades (índice de estallido, $i_{Estandido}$, e índice de tracción, $i_{Tracción}$) han

aumentado ligeramente con el lavado. Estas variaciones observadas entran dentro del intervalo de confianza de las medidas.

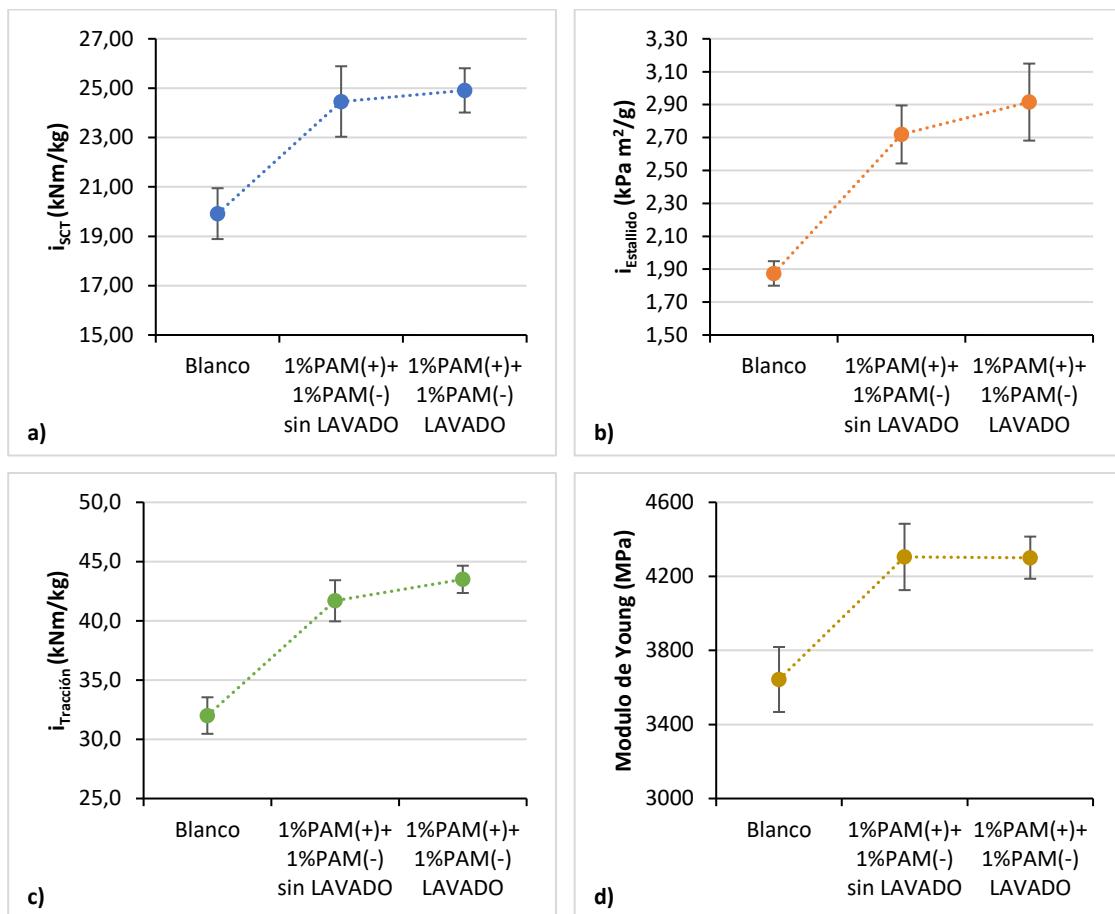
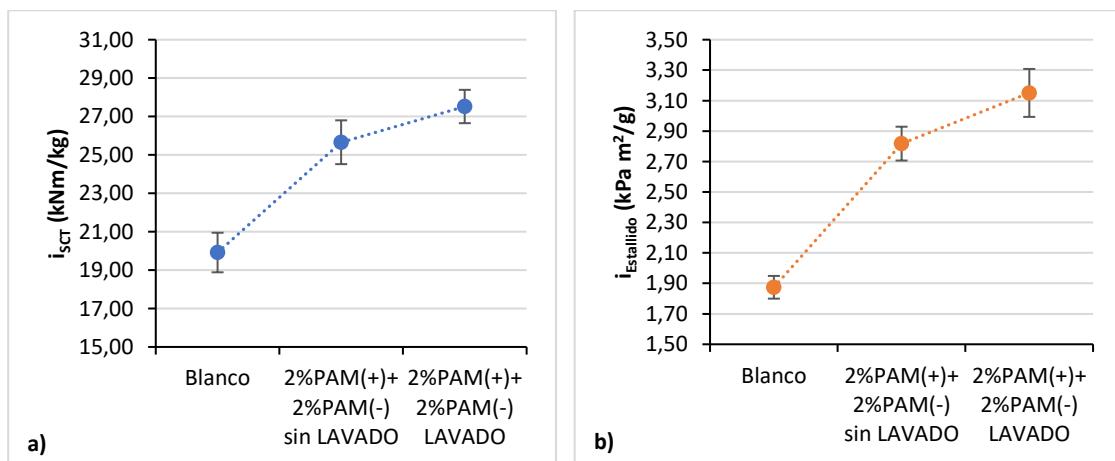


Figura 4.4. Comparativa en el proceso de lavado tras la incorporación de poliacrilamidas catiónica y aniónica al 1% en masa, respectivamente (AGF).

En la incorporación al 2% en peso se obtienen mejores resultados tras el lavado, como se puede observar en la Figura 4.5. Estas tendencias son similares a las observadas al incorporar únicamente la poliacrilamida catiónica al 2% (Figura 4.3).



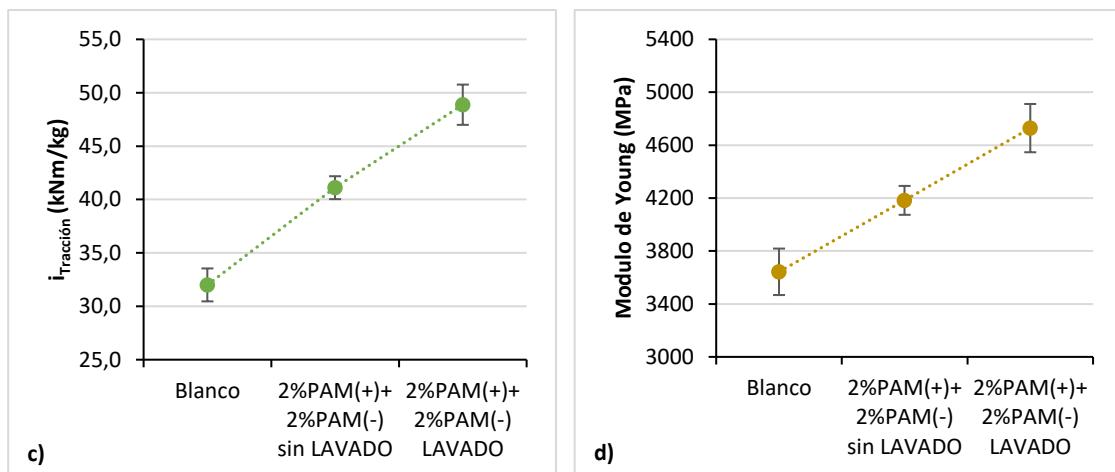


Figura 4.5. Comparativa en el proceso de lavado tras la incorporación de poliacrilamidas catiónica y aniónica al 2% en masa, respectivamente (AGF).

Según lo descrito en la bibliografía por Mosse et al. [1], con la adsorción de pequeñas cantidades de polímero catiónico, la carga promedio en las fibras (inicialmente negativas) se reduce y eventualmente la carga superficial puede neutralizarse. Sin embargo, si se aumenta la dosis es posible que se adsorba más polímero en las fibras de celulosa del que se requiere para neutralizar la carga superficial, provocando la inversión de la carga total de la fibra y reintroduciendo una repulsión electrostática entre las fibras ahora cargadas positivamente. De acuerdo con esta teoría, y tras la medida del potencial Z al incorporar la poliacrilamida catiónica a la pasta de papel (Tabla 4.2) se observa que la dosis del 2% podría suponer un exceso de polímero incorporando a la pasta, lo que podría provocar repulsiones [1] debido a su carga eléctrica. Esto podría afectar a la formación del papel y, en consecuencia, a sus propiedades mecánicas [3,4]. Por eso al lavar se elimina el exceso y al desaparecer esas repulsiones aumentan las propiedades.

Tabla 4.2. Medidas del potencial Z tras la incorporación de PAM (+) a la pasta de papel (AGF).

Dosis PAM (+)	Potencial Z
0%	-29,5
1%	-1,4
2%	12,8

Otras teorías [5–7] exponen que los polímeros catiónicos provocan una mayor floculación. En exceso, la presencia de estos flóculos supone perturbaciones en las interacciones entre las fibras y afectan a las propiedades mecánicas del papel.

En el anexo se han recogido los resultados completos de las propiedades mecánicas para la incorporación de poliacrilamida catiónica y aniónica, con y sin lavado posterior.

La influencia del lavado en dosis del 1% en masa no ha sido significativa. Esto, junto con la dificultad que resultaría de añadir posteriormente una etapa de lavado intermedia tras cada incorporación polimérica en una planta industrial, ha supuesto la eliminación de la etapa de lavado en el resto de ensayos realizados para este trabajo.

4.1.2. Influencia de la dosis en la incorporación de poliacrilamidas (PAM)

En este apartado, se han considerado las incorporaciones en capas sucesivas de poliacrilamida catiónica y aniónica sin etapa de lavado intermedio, incluidas en el apartado anterior, y se han comparado los resultados entre ambas dosis de incorporación en masa.

En concreto las incorporaciones estudiadas han sido:

Tabla 4.3. Dosis de poliacrilamida incorporada.

Incorporación	Dosis de cada capa (% masa)	Dosis total de polímero (% masa)
PAM (+)	1%	1%
	2%	2%
PAM (+) + PAM (-)	1%	2%
	2%	4%

Los resultados mostrados en este apartado son un promedio entre los incluidos en el apartado anterior y nuevos valores de repeticiones realizadas.

Para verificar la incorporación y fijación de los distintos tipos de poliacrilamidas a la pasta de papel se han realizado medidas del potencial Z. Tal y como puede verse en la Figura 4.6 la incorporación a la pasta de 1% de PAM(+) aumenta el potencial Z sin llegar a alcanzarse valores positivos, lo que podría apuntar a que la pasta admite concentraciones mayores del producto. Con la incorporación de la poliacrilamida catiónica al 2% en el primer paso se obtienen potenciales positivos. Como se ha comentado en el apartado anterior, estos potenciales positivos estarían de acuerdo con la teoría de Mosse et al. [1], según la cual se generan repulsiones debidas a las dosis del polímero al invertir la carga de la suspensión.

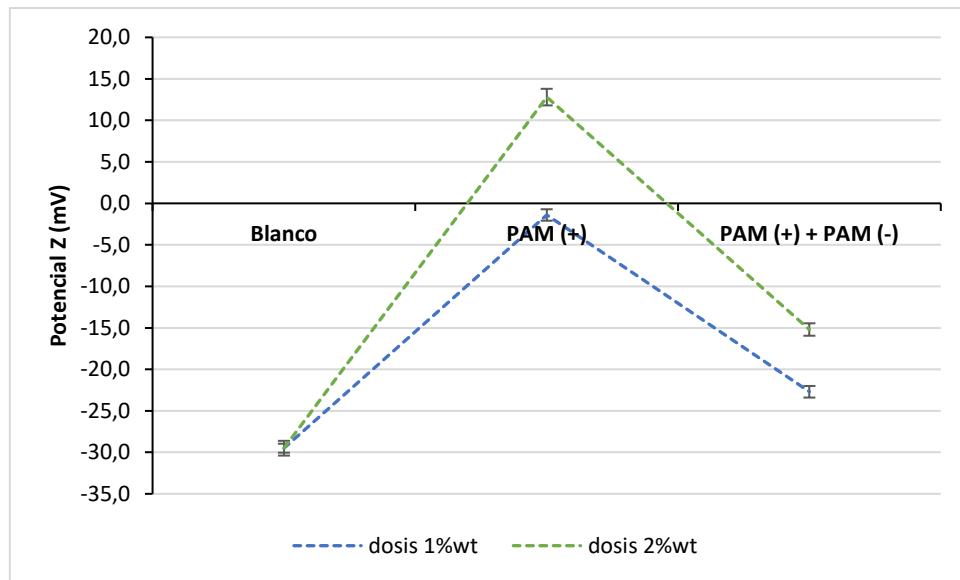
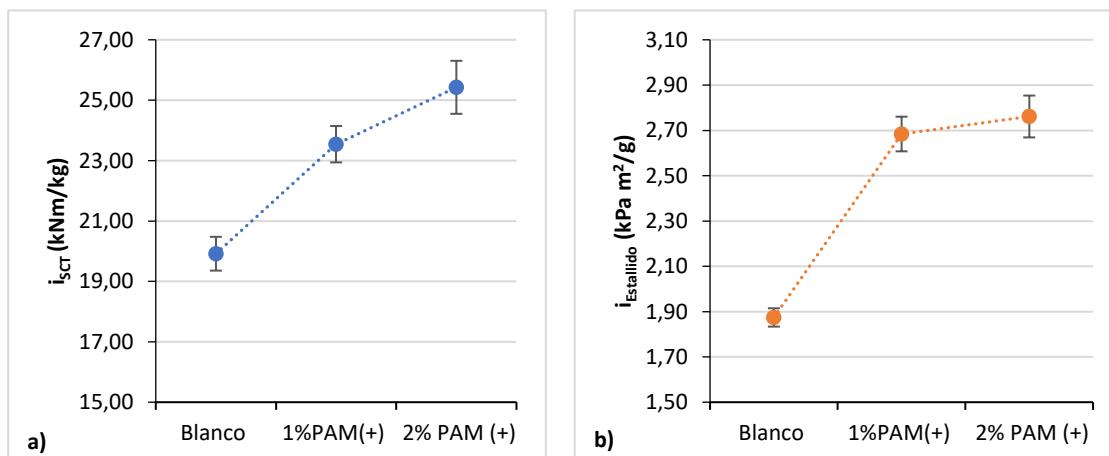


Figura 4.6. Variación del potencial Z con la incorporación de poliacrilamida con aguas frescas (AGF).

- Dosis en la incorporación de poliacrilamida catiónica [PAM (+)]**

En general, el incremento en la dosis de poliacrilamida catiónica produce un incremento de las propiedades mecánicas del papel. Como puede observarse en la Figura 4.7, el incremento en las propiedades no es lineal, especialmente en el $i_{\text{Estallido}}$ e $i_{\text{Tensión}}$, de modo que el doble de la dosis de PAM (+) no ha duplicado el incremento en las propiedades.



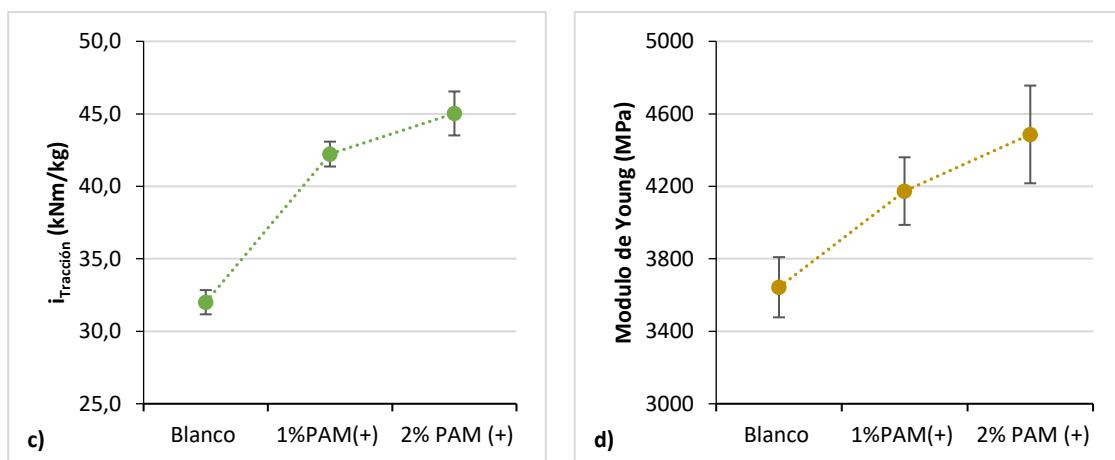


Figura 4.7. Variación de las propiedades mecánicas con la dosis de poliacrilamida catiónica incorporada con aguas frescas (AGF).

En la Figura 4.8, se han comparado estos resultados con los obtenidos por Main et al. [8] en papel obtenido de fibras de coco para la tracción y el estallido. Se puede observar que los incrementos obtenidos son similares, teniendo en cuenta que las propiedades del blanco difieren notablemente al estar utilizando en nuestro caso fibra reciclada. Los incrementos obtenidos en la tracción están alrededor del 32-40%, frente a los incrementos obtenidos por Main et al. del 27-36%, mientras que en el estallido se han obtenido incrementos del 43-48% frente al 24-36% obtenido por Main et al.

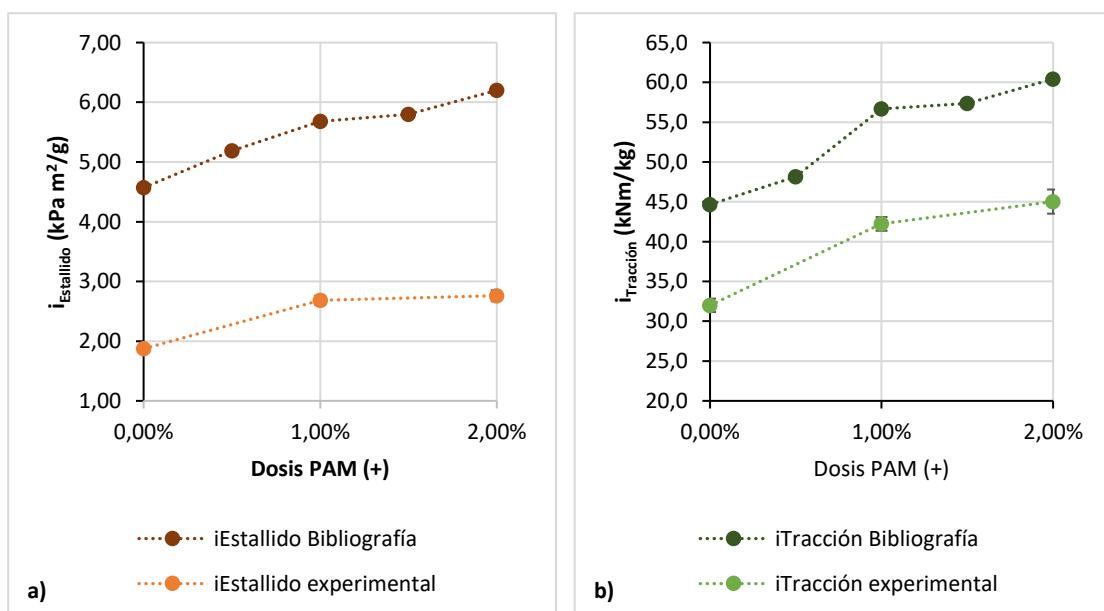


Figura 4.8. Comparación de los resultados experimentales (de la Figura 4.7) con los resultados de Main et al. con fibra de coco [8].

- Dosis en la incorporación en 2 capas sucesivas de poliacrilamida catiónica [PAM (+)] y aniónica [PAM (-)].

Como sucede con la poliacrilamida catiónica (Figura 4.7), la variación de la dosis de poliacrilamida al incorporar en dos capas (catiónica y aniónica) se traduce en un incremento de las propiedades mecánicas. Igual que para la dosis del 1% este incremento no es aditivo, de modo que el doble de dosis no duplica las mejoras obtenidas en las propiedades mecánicas, y en casi todas las propiedades estos incrementos entran dentro del intervalo de confianza de las medidas por lo que no serían significativos, como se puede observar en la Figura 4.9.

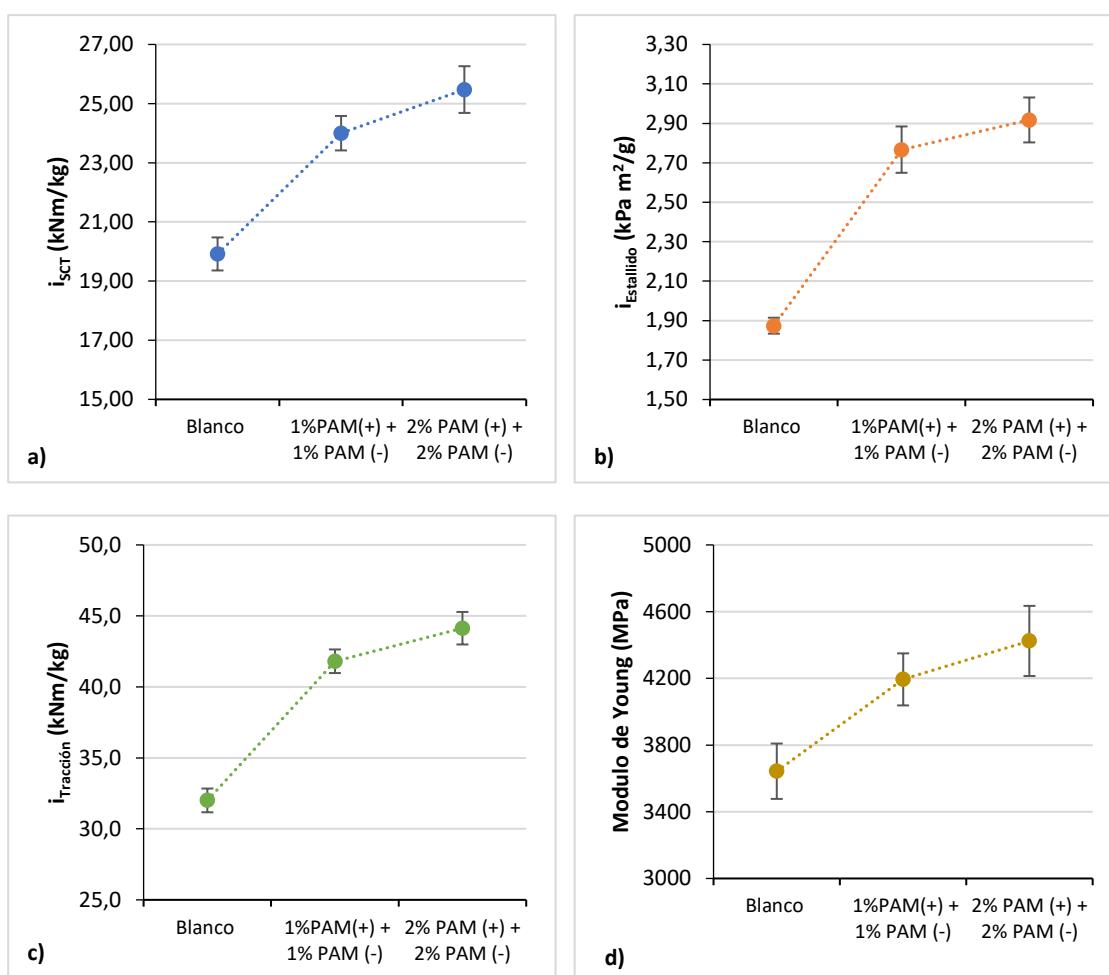


Figura 4.9. Variación de las propiedades mecánicas con la dosis de poliacrilamida en la incorporación en dos capas: PAM(+) + PAM(-), con aguas frescas (AGF).

No se han encontrado datos en la bibliografía a las dosis tan altas de poliacrilamidas en multicapas, probablemente porque el uso habitual de las poliacrilamidas en el papel es como agente de retención o retentivo y no como reforzante de las propiedades mecánicas, por lo que suele utilizarse a dosis más bajas. Otro inconveniente ha sido que, aunque la poliacrilamida catiónica es de uso habitual, en la mayoría de los casos va acompañada de otros polímeros aniónicos [9] o incluso de nanocelulosa. Salminen et al. [10] realizaron pruebas de incorporación

de poliacrilamida catiónica y aniónica a dosis de 5kg/t (0.5% en masa), en las que obtuvieron incrementos en torno al 20% en el $i_{Tracción}$. En comparación, los resultados obtenidos experimentalmente en este trabajo permiten observar incrementos del 30.8% en el $i_{Tracción}$ para las dosis del 1% en masa. Estos resultados serían lógicos, dado que el incremento en las propiedades depende de la adsorción del polímero [10]. También habría que tener en cuenta que las características de los polímeros utilizados varían con respecto a la bibliografía, y tanto el peso molecular como la densidad de carga son parámetros que afectan en la adsorción del mismo [10,11].

4.1.3. Influencia del número de capas en la incorporación de poliacrilamidas.

Uno de los factores de interés a estudiar en este apartado ha sido la influencia de la incorporación en capas en las propiedades mecánicas del papel. Por este motivo se han comparado por un lado el efecto del número de capas de incorporación y, por otro lado, el efecto del número de capas para una misma dosis de polímero incorporada.

Tabla 4.4. Estudios realizados para comparar los efectos derivados de la incorporación en capas.

Efecto del número de capas con dosis variable	Efecto del número de capas para la misma dosis de alimentación
- 1% PAM (+)	- 2% PAM (+) + 2% PAM (-)
- 1% PAM (+) + 1% PAM (-)	- 1% PAM (+) + 1% PAM (-) + 1% PAM (+) + 1% PAM (-)
- 1% PAM (+) + 1% PAM (-) + 1% PAM (+) + 1% PAM (-)	

Igual que en el apartado anterior, la medida de potencial Z se realizó en el caso de la incorporación de cuatro capas consecutivas de poliacrilamida al 1% en masa (Figura 4.10). Durante el seguimiento se ha observado que, con la primera capa de poliacrilamida catiónica al 1% no se alcanza potenciales positivos; sin embargo, al incorporar la tercera capa de poliacrilamida, catiónica, si se alcanzan potenciales positivos, lo que podría indicar una mayor adsorción de los polímeros en las sucesivas capas incorporadas.

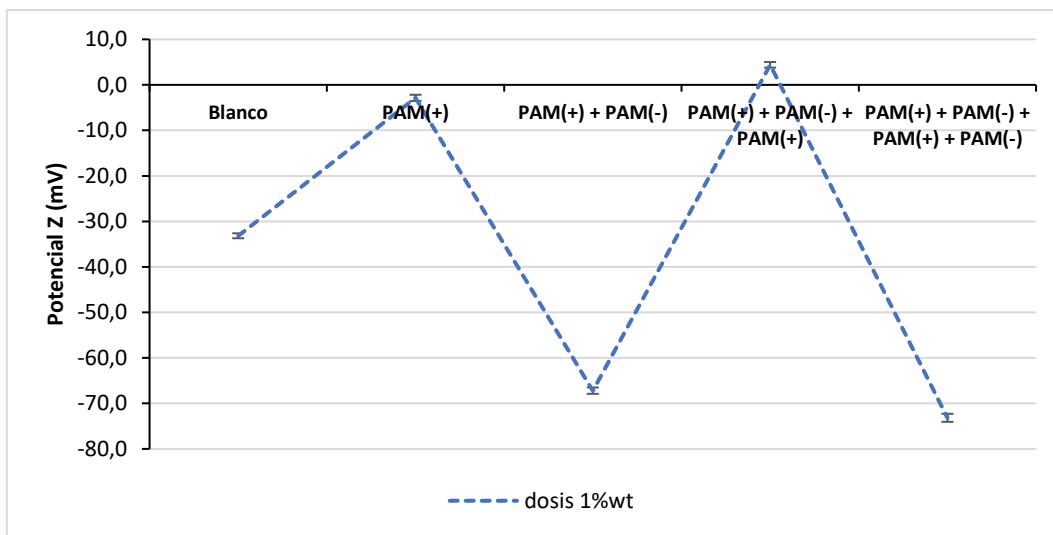


Figura 4.10. Variación del potencial Z con la incorporación de 4 capas de poliacrilamida con aguas frescas (AGF).

- **Efecto del número de capas**

Como se observa en la Figura 4.11, al comparar entre la incorporación única de poliacrilamida catiónica o la incorporación en dos capas (catiónica - aniónica), no hay diferencias significativas en las propiedades mecánicas. Es decir, la incorporación de la poliacrilamida aniónica no afecta a las propiedades mecánicas del papel. A pesar de no tener efecto en las propiedades, si contribuye a evitar la cationización del sistema y como nexo de unión para la siguiente capa de poliacrilamida catiónica.

Por otro lado, los incrementos en las propiedades al pasar de 2 a 4 capas de incorporación han sido significativos (con una dosis de cada capa del 1%). Se han obtenido incrementos en torno al 48% del i_{SCT} , 84% del $i_{Estallido}$, 64% de $i_{Tracción}$ y del 33% para el módulo de Young, para la incorporación de 4 capas. Estas mejoras han sido, aproximadamente, el doble de las obtenidas con dos capas de poliacrilamida catiónica-aniónica al 1%.

En varios estudios se incluyen conclusiones sobre el efecto de la última capa, o el polímero incorporado como última capa en la formación de multicapas [11,12]. Para los estudios incluidos en este trabajo, salvo en el caso de incorporación única de poliacrilamida catiónica, en el resto de incorporaciones en capas con poliacrilamidas se ha finalizado con la poliacrilamida aniónica, debido a las complicaciones derivadas de una cationizar el sistema en máquina (planta industrial).

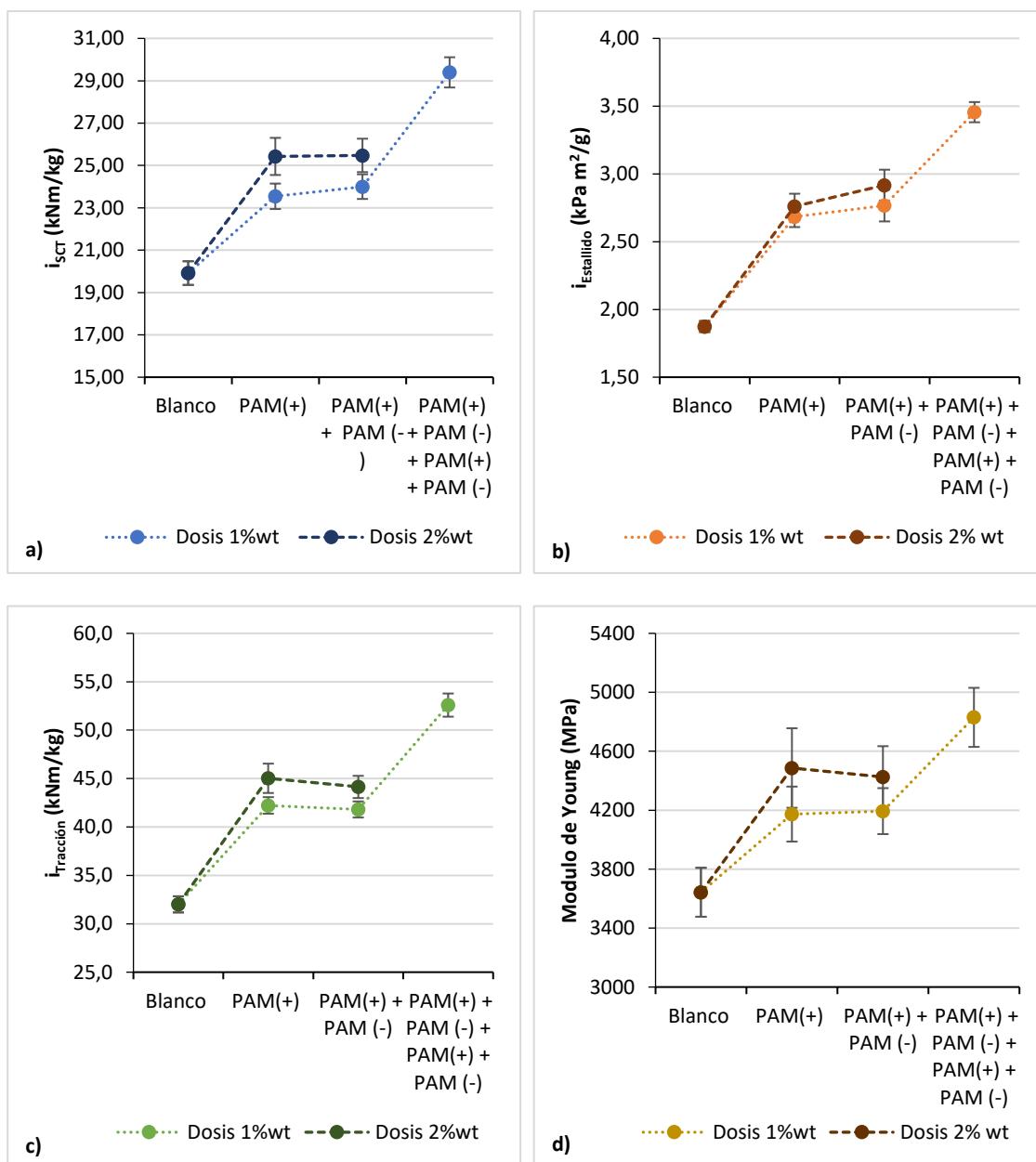


Figura 4.11. Efecto en las propiedades mecánicas del papel del número de capas de incorporación de poliacrilamida con aguas frescas (AGF).

- Efecto del número de capas para una dosis total de incorporación constante**

Si se compara la incorporación de dos capas de polímero al 2% con la de 4 capas al 1% (Figura 4.11), se puede observar que la mejora aportada en las propiedades mecánicas es mayor en el segundo caso. Esto corroboraría la hipótesis de Lingström [12] según la cual, la estructura de capas sería termodinámicamente favorable.

Las poliacrilamidas tienden a mejorar las fuerza específica de enlace [8,13], y su adsorción en capas de carga opuesta contribuiría a incrementar también el área de enlace [11], por lo que mejoran las propiedades mecánicas del papel.

Uno de los motivos de interés para el uso de multicapas según Salminen et al. [10] sería que incrementan las propiedades del papel sin afectar prácticamente a la densidad del mismo. En la Figura 4.12 se han incluido los resultados para la densidad del papel en la incorporación de poliacrilamida observándose, sin embargo, que las modificaciones sí que han producido un incremento en la densidad. Este incremento puede deberse a la disminución del espesor del papel. Al mejorar las uniones entre las fibras se reduce el espesor y en consecuencia aumenta la densidad del papel.

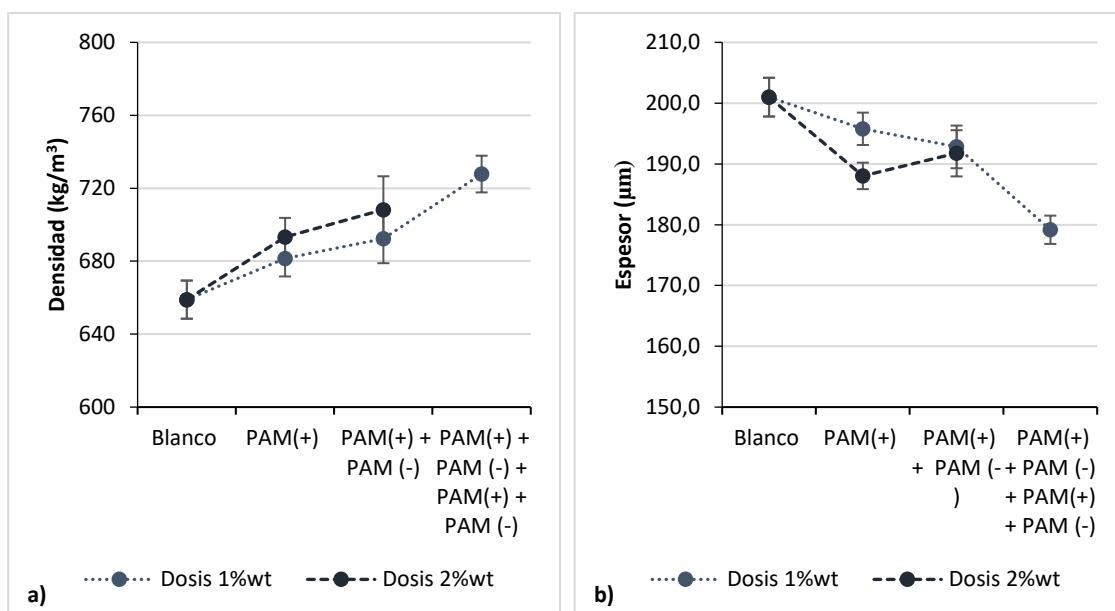


Figura 4.12. Efecto de la incorporación de poliacrilamidas en la densidad y el espesor del papel (AGF).

4.1.4. Análisis morfológico

Se ha analizado mediante microscopía SEM, la superficie de las muestras de papel tras la incorporación de poliacrilamida. En la Figura 4.13 se observa como la incorporación de los polímeros disminuye los espacios vacíos entre las fibras respecto a lo observado para el blanco de referencia (Figura 4.13.a). Esto explicaría los incrementos de la densidad observados en el apartado anterior.

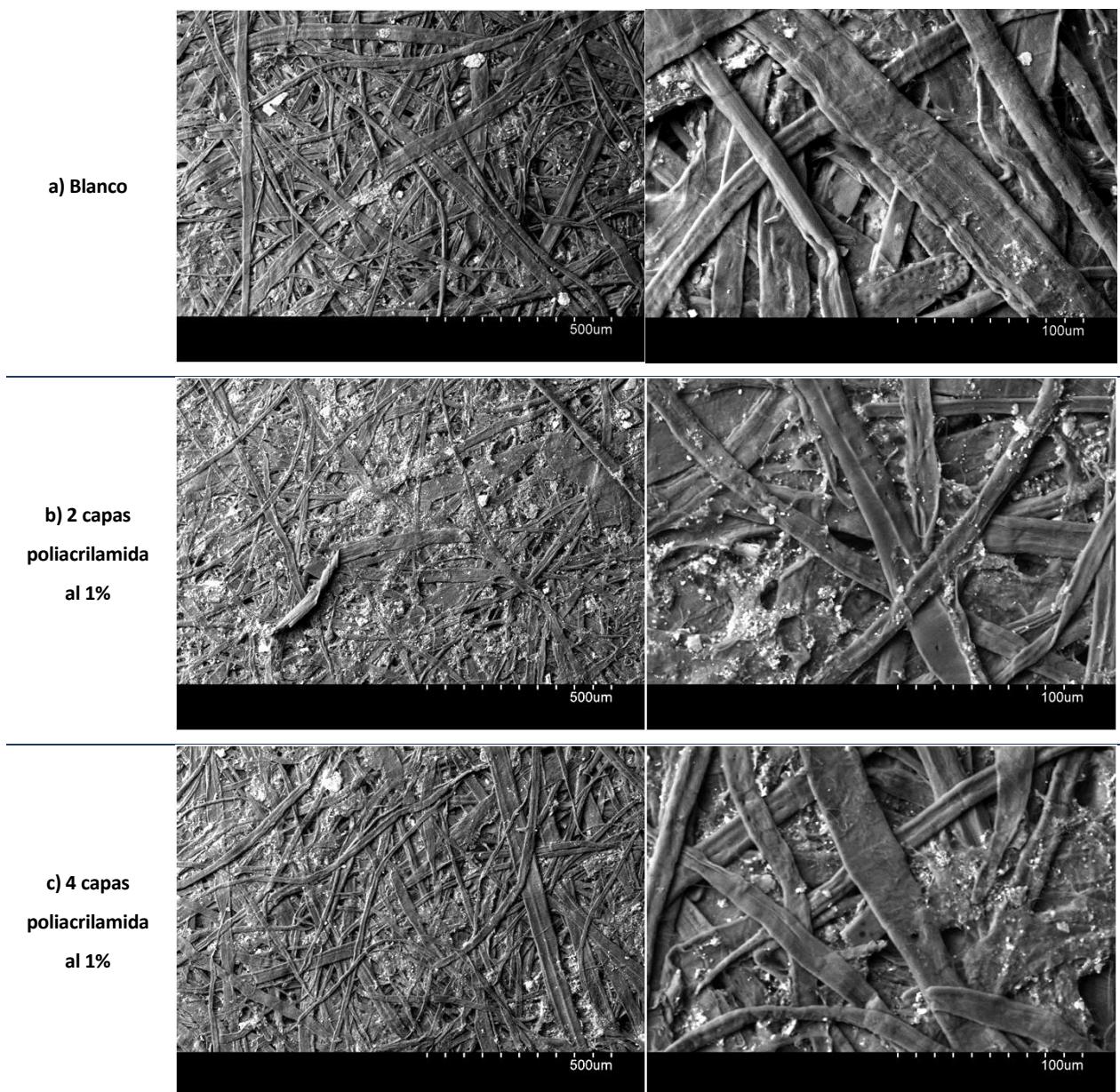


Figura 4.13. Comparativa de las imágenes microscopía SEM de las hojas de ensayo con 2 y 4 capas de poliacrilamida y el blanco.

Esta disminución de espacios entre las fibras apreciada en las imágenes de microscopía SEM, podría hacer pensar en que se produjese una disminución en la porosidad de los papeles tras la adición de las diferentes capas de poliacrilamida; sin embargo, esto no se refleja en los valores obtenidos para la porosidad Gurley, muy similares en todos los casos e incluso inferiores a los del blanco, como se observa en la Figura 4.14. Aunque no hay mucha bibliografía al respecto, los resultados obtenidos por Tajik et al. [14] muestran un aumento del Gurley con la adición de poliacrilamida catiónica, aunque este incremento es menor al aumentar el peso molecular de la poliacrilamida.

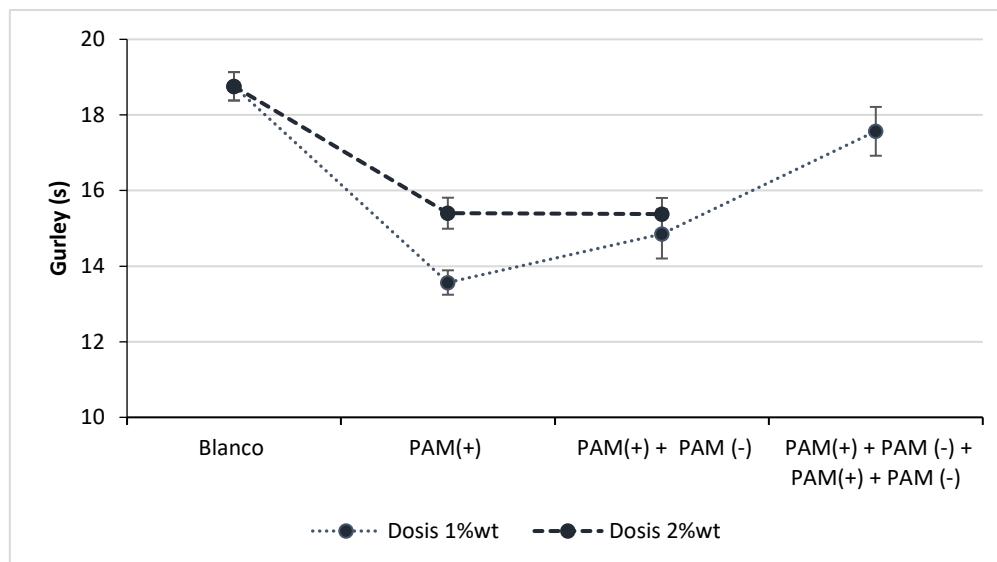


Figura 4.14. Efecto de la incorporación de poliacrilamida en el Gurley (AGF).

En la Figura 4.15 se ha relacionado los resultados del Gurley con el contenido en cenizas del papel. A la vista de los datos parece que el contenido en cenizas tiene un mayor efecto sobre el Gurley que la cantidad de polímero incorporado.

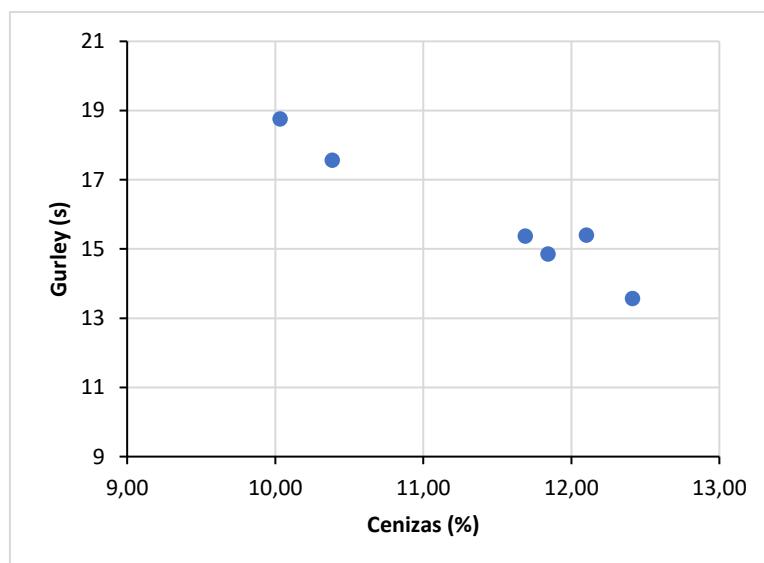


Figura 4.15. Efecto del residuo sólido o cenizas del papel en el Gurley (AGF).

4.1.5. Pruebas de repulpabilidad del material

Como se ha comentado, uno de los objetivos esenciales para cualquier modificación realizada en el papel, es que tras la misma se mantenga la repulpabilidad del material. Para ello se han realizado pruebas de repulpado de las hojas de ensayo siguiendo el procedimiento descrito en TAPPI T 205 sp-95 [15].

Tabla 4.5. Repulpabilidad de las hojas de ensayo con poliacrilamida realizadas con AGF.

Muestras/ Análisis		Blanco	PAM (+)	PAM(+) +PAM(-)	PAM(+) +PAM(-) + PAM(+) + PAM(-)
Formación óptica	promedio	18,3	22,7	23,9	71,0
	CV %	3,9	3,3	2,2	4,1

En la industria papelera se considera como materiales no repulpables aquellos que aportan valores de formación óptica superiores a 30 y los valores de formación óptica ideales para garantizar la repulpabilidad se encontrarían por debajo de 25.

Como puede verse en la Tabla 4.5, la incorporación de 1 y 2 capas de poliacrilamida no da problemas de repulpabilidad del papel. Sin embargo, al incorporar las cuatro capas de poliacrilamida al 1% se dificulta la producción de nuevas hojas de ensayo. Las dificultades de repulpado tras la incorporación de ciertos polímeros pueden deberse a que, además de mejorar las propiedades en seco del papel, mejoran su resistencia en húmedo, lo que dificulta su descomposición posterior [16–18].

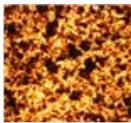
El procedimiento habitual para comprobar la repulpabilidad (TAPPI T 205 sp-95[15]) se lleva a cabo con agua fría y 30.000rpm en el pulper. Dado que en estas condiciones no son repulpables las hojas de ensayo con cuatro capas de poliacrilamidas, se han variado las condiciones respecto a las de la norma, intentando mejorar la repulpabilidad del material. Los factores que se consideran pueden influir en esta descomposición de los materiales han sido la temperatura del agua y las revoluciones del pulper.

Las variaciones en las condiciones estudiadas han sido las siguientes:

- Realización de un segundo repulpado, bajo las mismas condiciones de agua fría y 30.000rpm.
- Repulpado con agua caliente (entre 60-80°C) y 30.000rpm, y realización de un segundo repulpado con estas condiciones.
- Repulpado con agua caliente (entre 60-80°C) y 60.000rpm.
- Repulpado con agua a 30°C y 90.000rpm.

Con el aumento en la temperatura y las revoluciones se logra mejorar la repulpabilidad del material, pero sigue sin poder considerarse completamente repulpable, obteniendo datos de formación óptica por encima de 30 en todas las pruebas (Tabla 4.6).

Tabla 4.6. Pruebas de repulpado de las 4 capas de poliacrilamida al 1%

Proceso seguido	Procedimiento habitual (TAPPI T 205 sp-95)	Repulpada dos veces a 30000rpm 20°C	Repulpada a 30000rpm 60°C	Repulpada dos veces a 30000rpm 60°C	Repulpada a 60000rpm 60°C	Repulpada a 90000rpm 30°C
Formación óptica	71,0	51,1	55,5	35,6	36,1	34,2
Imagen hoja de ensayo						

4.2. Incorporación de quitosano al papel reciclado

La incorporación de quitosano al papel ha supuesto mejoras en las propiedades mecánicas del mismo. Estas mejoras han sido más significativas en el caso de propiedades como el estallido, la compresión y la tracción donde se han llegado a obtener mejoras del 29%, 24% y 21%, respectivamente, en comparación con las propiedades del papel sin modificar. Estas mejoras han sido menos significativas en otras propiedades como el módulo de Young, con mejoras en torno al 8-14%.

Para obtener estas mejoras en el papel se han estudiado distintos factores de incorporación (cómo se explicaba más detalladamente en el apartado 3.10.2.2.). Estos factores han sido la dosis de incorporación (apartado 4.2.1), el tiempo de preparación (apartado 4.2.2) y el pH de incorporación (apartado 4.2.3) del quitosano. Igual que en el caso de las poliacrilamidas, se ha incluido un estudio con microscopía SEM para observar los cambios morfológicos sobre el papel derivados de la incorporación de quitosano (apartado 4.2.4) y un estudio de repulpabilidad de las modificaciones realizadas en el papel (apartado 4.2.5).

4.2.1. Influencia de la dosis de incorporación del quitosano

Para el seguimiento de la incorporación del quitosano a la pasta de papel recuperado y su fijación sobre las fibras de celulosa, se han realizado medidas de potencial Z. Como se puede observar en la Figura 4.16 la incorporación del quitosano eleva el potencial a valores positivos; sin embargo, la realización de un lavado posterior de la pasta vuelve a bajarlo hasta valores próximos a los de la pasta, lo que podría indicarnos una mala fijación del quitosano a las fibras y su pérdida con el lavado. Así mismo, la incorporación el aumento de la dosis de quitosano del 1% al 3% en peso no ha proporcionado diferencias en las medidas del potencial.

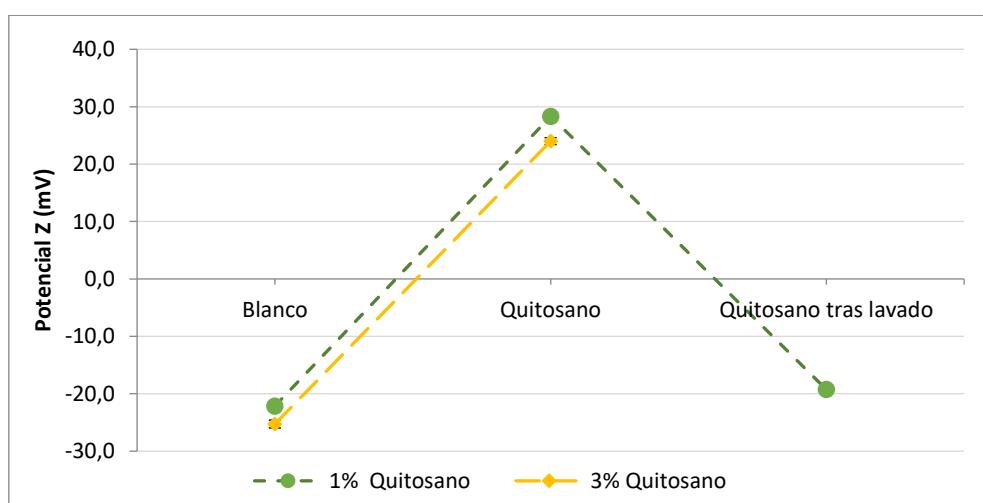


Figura 4.16. Medidas potencial Z en la incorporación de quitosano al 1% y al 3% con aguas frescas (AGF).

Para optimizar la cantidad de quitosano a incorporar se han realizado pruebas de incorporación al 1 y 3% en peso, con tiempos de preparación largos (14 horas) y con los pH de incorporación ácido ($\text{pH}=5$) debido a la naturaleza catiónica del quitosano a estos pH [13,19,20].

En estas condiciones, se ha comprobado el efecto del incremento en la dosis de quitosano en las propiedades mecánicas del papel. Como puede observarse en la Figura 4.17, el aumento del porcentaje en peso de quitosano incorporado no ha proporcionado mejoras significativas respecto a las incorporaciones al 1%, igual que sucedía con el potencial Z. Estos resultados van en concordancia con los resultados obtenidos por otros autores de la bibliografía. Así, Hamzeh et al. [21,22] observaron como las mejoras alcanzadas en las propiedades mecánicas se estabilizaban al subir la dosis de quitosano a partir de ciertos valores, no obteniéndose posteriores mejoras en los resultados. Por otra parte, los resultados obtenidos por Jahan et al. [23] y Habibie et al. [24], muestran incluso una disminución de las propiedades al incrementar las dosis de quitosano. Según Habibie et al. [24] esta reducción de la resistencia del papel podría estar ligada a un aumento de la rigidez del mismo.

Los incrementos encontrados por Hamzeh et al. [22] para la dosis de incorporación del 1% de quitosano, con un producto de mayor peso molecular ($9 \cdot 10^5 \text{ Da}$) y en papel generado a partir de virutas de bagazo, se encuentran alrededor del 27,5% para $i_{\text{Tracción}}$ y 13,3% para el $i_{\text{estallido}}$. Por su parte, los resultados obtenidos por Habibie et al. [24], con quitosanos de bajo y medio peso molecular, para dosis del 1% en pulpa de Kraft blanqueada muestran incrementos en la tracción en torno al 22%. Los resultados obtenidos para este trabajo han permitido alcanzar incrementos del mismo orden en la tracción (25,3%) y superiores para el estallido (24,4%).

A la vista de los resultados, el resto de experimentos llevados a cabo con quitosano se han realizado manteniendo el porcentaje del 1% en peso.

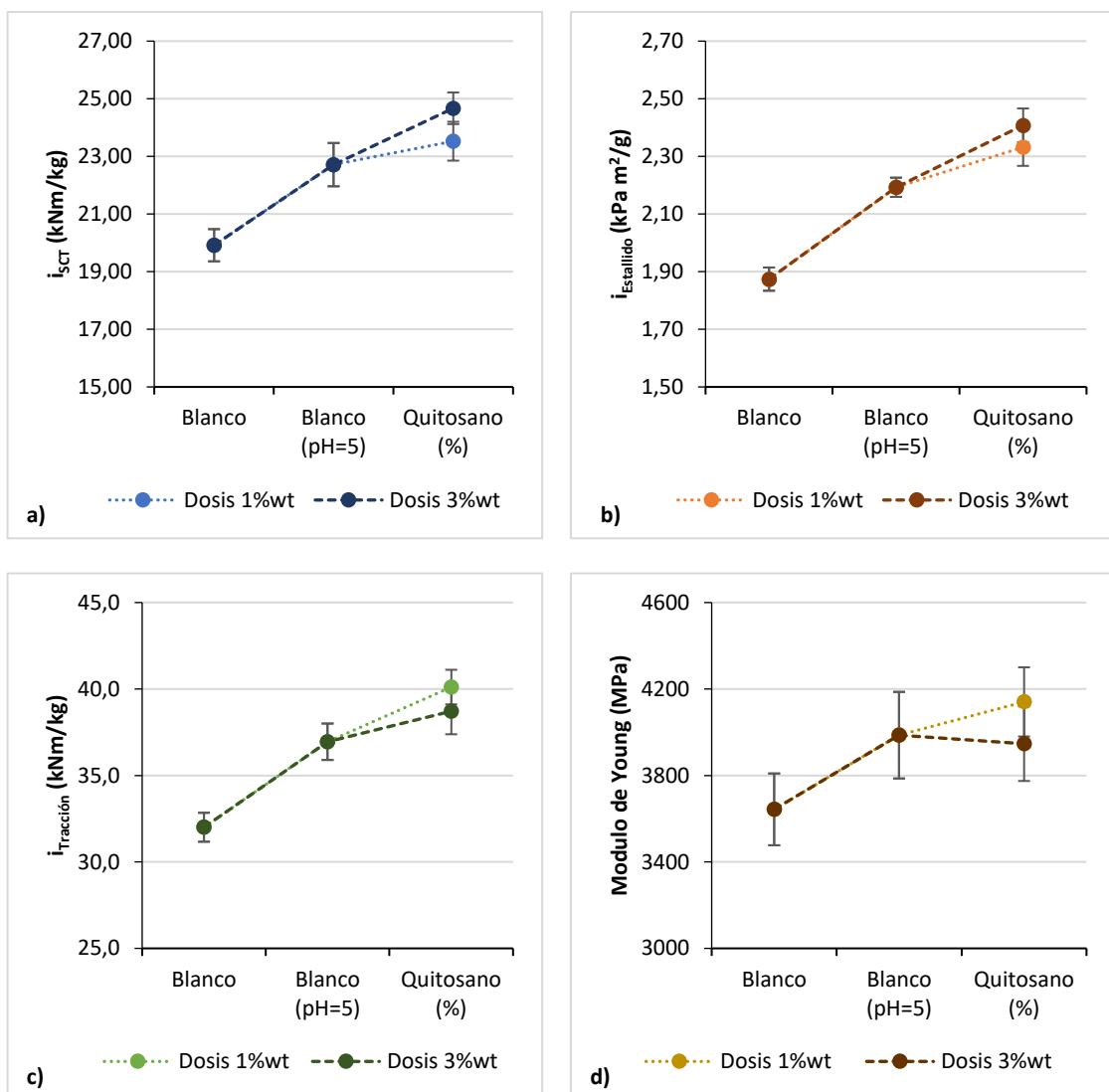


Figura 4.17. Efecto en las propiedades mecánicas del papel de la dosis de incorporación del quitosano, con aguas frescas (AGF)

En la Figura 4.17, se ha incluido en la comparativa un blanco realizado bajo las mismas condiciones de pH (pH=5), observando que una parte importante de las mejoras en las propiedades obtenidas son debidas al pH ácido aplicado a la pasta y no al polímero. El pH de trabajo utilizado (pH=5) produce la eliminación de las cenizas que acompañan al papel (como se observa en la Figura 4.18), y afecta directamente a las propiedades del mismo (a mayor contenido en cenizas, peores propiedades mecánicas) [25].

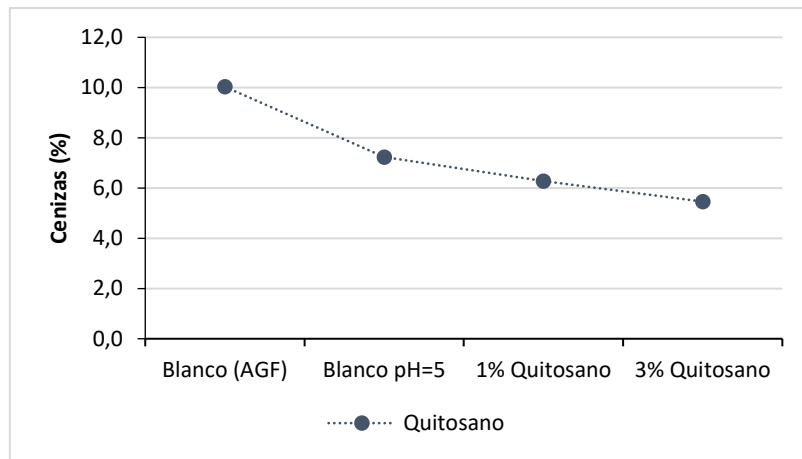
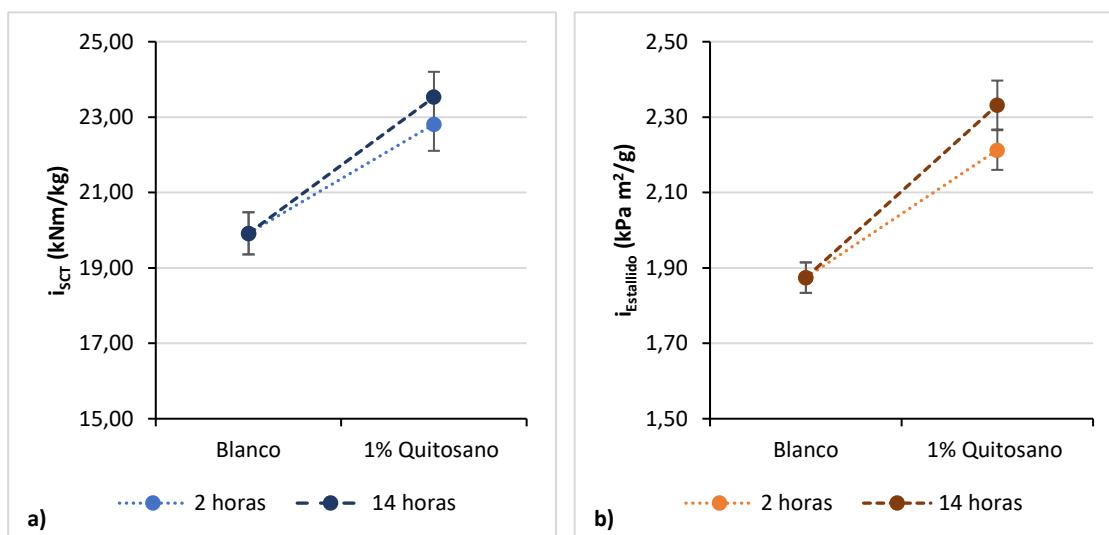


Figura 4.18. Porcentaje en cenizas del papel tras el tratamiento ácido del mismo (Blanco pH=5) y las distintas incorporaciones de quitosano al 1% y 3% en peso con AGF.

Los cambio en el pH también pueden producir una disminución de la carga aniónica de las fibras de celulosa y provocar que la interacción con polielectrolitos catiónicos este menos favorecida [26].

4.2.2. Influencia del tiempo de preparación del quitosano

Se han ensayado dos tiempos de preparación del quitosano: 14 horas y 2 horas. En ambos casos se han obtenido mejoras en las propiedades respecto al blanco, y aunque se ha observado un mayor incremento en las propiedades al aumentar el tiempo de preparación, este efecto no es estadísticamente significativo, como puede observarse en la Figura 4.19. A la vista de los resultados, se ha seleccionado el tiempo de preparación de 2 horas para futuras incorporaciones.



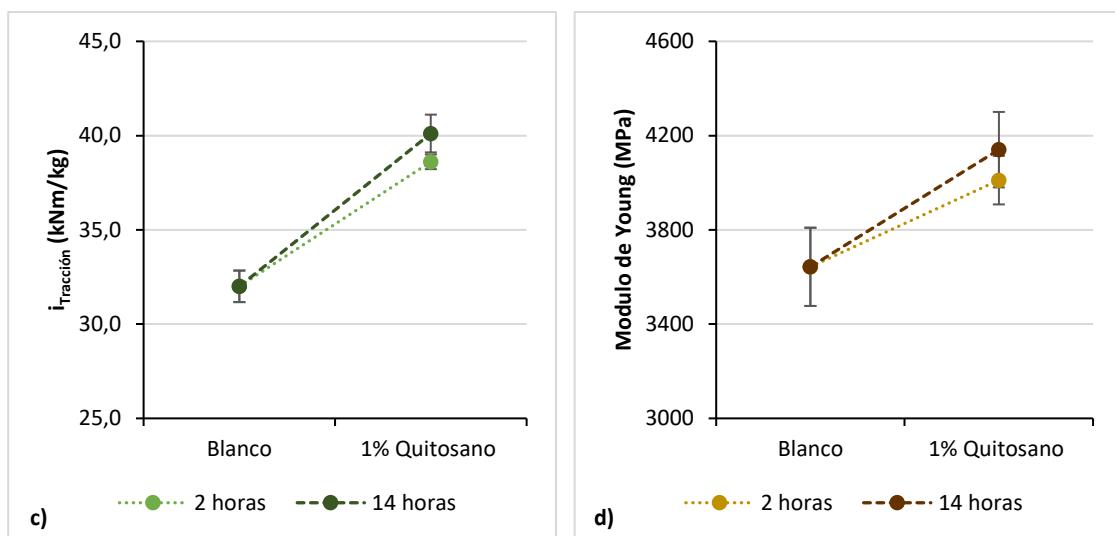


Figura 4.19. Efecto del tiempo de preparación del quitosano en las propiedades mecánicas del papel realizado con aguas frescas (AGF).

4.2.3. Influencia del pH en la incorporación del quitosano

Junto con los experimentos llevados a cabo a pH 5, se han realizado pruebas de incorporación del quitosano a su pH de precipitación (pH=6,5) [27]. El objeto de este pH ha sido facilitar el proceso de incorporación, al mismo tiempo que se podría mejorar la fijación del quitosano a las fibras por la precipitación en su superficie.

Como se observa en la Figura 4.20, los incrementos en las propiedades mecánicas al aumentar el pH de incorporación han sido menores que al realizar la incorporación a pH=5, estas diferencias podrían ser debidas a que a pH=6,5 no se produce la eliminación de las cenizas que acompañan al papel reciclado, efecto que si se aprecia a pH=5. En el caso del i_{SCT} y del $i_{Estallido}$, los resultados son análogos con ambos pH de incorporación; sin embargo, los resultados de $i_{Tracción}$ y módulo de Young presentan diferencias significativas.

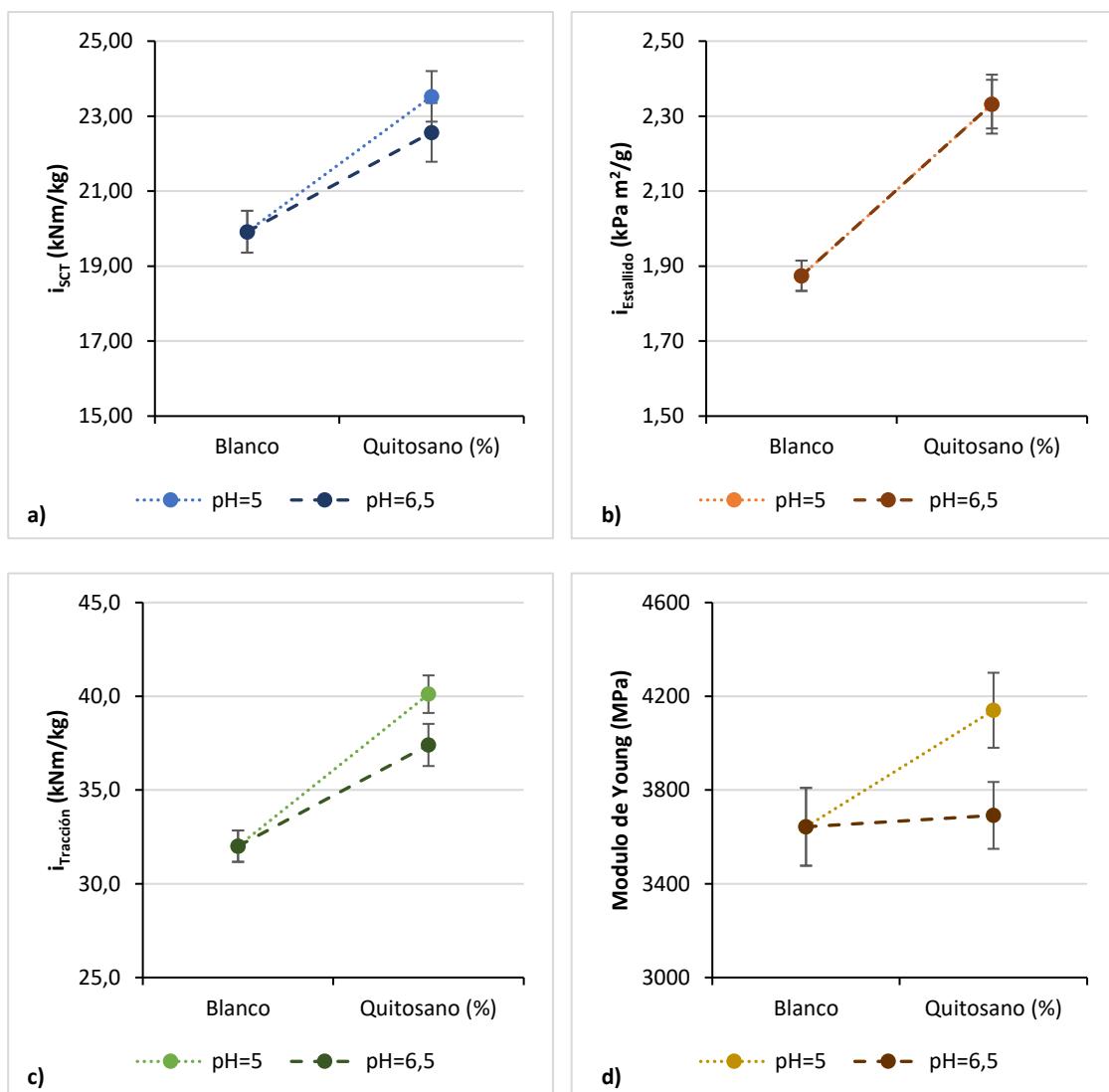


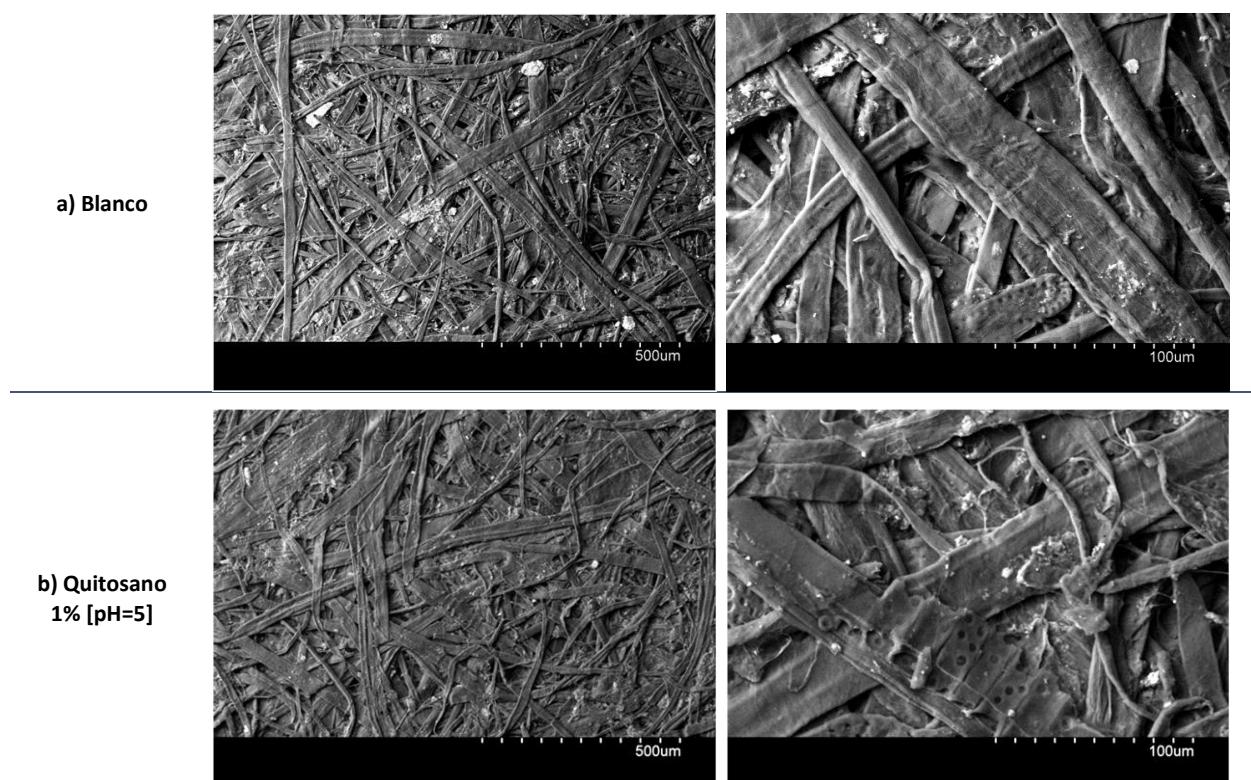
Figura 4.20. Efecto del pH de la pasta en la incorporación de quitosano en las propiedades mecánicas del papel realizado con aguas frescas.

Los resultados obtenidos en tracción (incrementos del 16,9% para dosis del 1% a pH=6,5) concuerdan con los resultados obtenidos por Khantayanuwong et al. [28] donde obtienen incrementos del 15% para la tracción, con dosis del 0,75% de quitosano y sin modificar el pH, y con los obtenidos por Nazarnejad et al. [29] para la incorporación del 1% de quitosano sobre pulpa NSSC (pulpa semiquímica al sulfito neutro) que muestran incrementos del 10% en el estallido y 16% en la tracción. Sin embargo, se ha apreciado una diferencia sustancial en el efecto del pH con algunos autores como Rojsitthisak et al. [30]. Rojsitthisak et al. [30] obtuvieron resultados similares para la tracción en condiciones ácidas y neutras, mientras que en este trabajo se ha visto una clara mejora en la tracción con el pH de 6,5 (Figura 4.20.c).

4.2.4. Análisis morfológico

Se ha realizado un análisis superficial por microscopía de barrido electrónico que se ha incluido en la Figura 4.21. En una primera observación se puede apreciar una disminución de las cargas entre las fibras, dado que estas cargas se observan como puntos más brillantes y blancos con aspecto granulado. Comparando las imágenes a 500 μm , el Blanco (Figura 4.21.a) tiene varias zonas más claras, que se deben a las cargas presentes en el papel. Estas zonas más brillantes desaparecen en el caso de las incorporaciones de quitosano (Figura 4.21.b) probablemente debido al tratamiento ácido realizado y la disminución de las cenizas que observábamos en la Figura 4.18.

Aunque en los resultados obtenidos por Habibie et al. [24], en dosis de quitosano del 2% se apreciaba sobre las fibras restos de quitosano, que no se observaban con dosis del 1% en las imágenes SEM. En este trabajo las imágenes SEM no muestran una presencia clara de quitosano. Esto podría deberse a distintas características de los quitosanos utilizados, o a que el quitosano este ocupando los huecos entre las fibras favoreciendo enlaces nuevos entre ellas. La última teoría podría explicar también porque la hoja se observa más homogénea y los huecos entre las fibras más cubiertos.



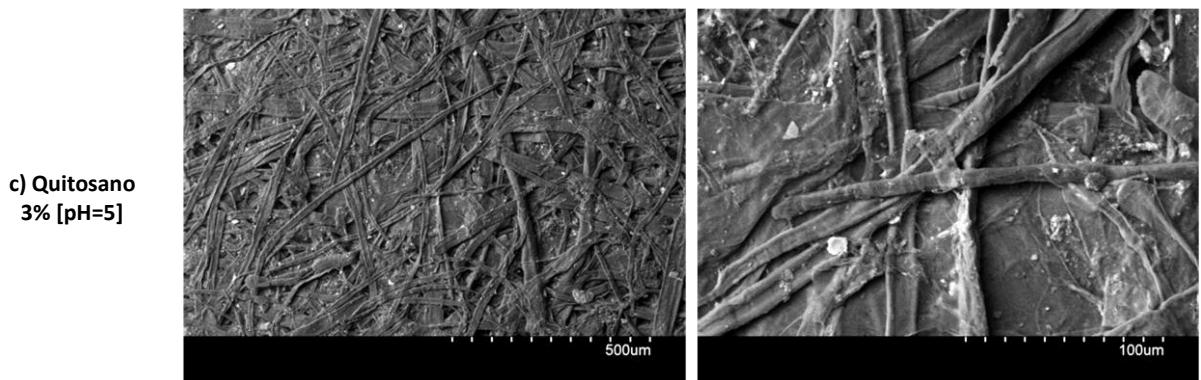


Figura 4.21. Imágenes microscopía SEM de las hojas de ensayo con distintos porcentajes de adición de quitosano, realizadas con aguas frescas (AGF).

4.2.5. Pruebas de repulpabilidad del material

Como se ha comentado a lo largo del texto, uno de los objetivos buscados en este trabajo es que los aditivos utilizados no hicieran perder la condición de repulpabilidad del papel. Para ello se han llevado a cabo estudios siguiendo la norma TAPPI T 205 sp-95 [15], con agua fría y 30.000rpm en el pulper. Las hojas de ensayo modificadas con quitosano no han dado lugar a problemas de repulpabilidad dado que los valores de formación óptica son inferiores a 30, como se observa en la Tabla 4.7.

Tabla 4.7. Medida formación óptica para las muestras repulpadas de incorporación de quitosano (AGF).

Muestras repulpadas	Formación óptica	Foto	Histograma
Quitosano al 3%	22,0		

4.3. Incorporación en capas de distintos polielectrolitos catiónicos con carboximetilcelulosa (CMC) al papel reciclado

El uso de la CMC como aditivo está muy extendido en la industria del papel debido a su capacidad para dispersar las fibras y reducir su floculación. En este trabajo se plantea su utilización para mejorar las propiedades mecánicas del papel, sin embargo, su uso también podría provocar un detrimiento de las propiedades de desgote, debido al aumento de interacciones entre el agua y las fibras [31]. Para evitar estas interacciones y al mismo tiempo atenuar problemas de repulsión con las fibras, debida a su carga aniónica, se ha planteado su uso con un polielectrolito catiónico como son la polietilenimina (PEI), polivinilamina (PVA) e hidrocloruro de polialilamina (PAH).

En el apartado 4.3.1 se han estudiado estos tres polielectrolitos catiónicos, para seleccionar aquel que proporcione mejores propiedades mecánicas al papel reciclado (apartado 4.3.1.4). En los tres casos (PEI, PVA y PAH) las modificaciones sobre el papel han proporcionado mejoras en las propiedades mecánicas. Los mejores resultados en los tres casos han supuesto mejoras entre un 21 y un 61% en el estallido, entre 21-24% en la compresión, 31 y 44% en la tracción y el 10 y 20% para el módulo de Young (Figura 4.29).

Con el polielectrolito catiónico con mejores resultados (PVA) se ha incluido un estudio del efecto del número de capas en las propiedades del papel (apartado 4.3.1.4).

En todos los casos se ha estudiado la morfología del papel tras la modificación realizada (apartado 4.3.3) y se ha comprobado la repulpabilidad del material (apartado 4.3.4).

4.3.1. Selección del polielectrolito catiónico

4.3.1.1. Incorporación polietilenimina (PEI) y carboximetilcelulosa (CMC)

- **Optimización del pH de incorporación de polietilenimina (PEI) y carboximetilcelulosa (CMC)**

Se ha optimizado el procedimiento de incorporación de la polietilenimina, cuya carga estará afectada por las variaciones del pH debido a los grupos amino primarios, secundarios y terciarios que contiene [32]. Por ello, se ha comprobado el efecto del pH sobre la incorporación de la polietilenimina utilizando valores de pH de 7 y de 10 [33]. También se ha estudiado el pH de la incorporación de la CMC aniónica, ensayando la incorporación de la CMC a pH 7 y 6,4 [33]. Los ensayos realizados han sido los incluidos en la Tabla 3.14. para optimización de la incorporación de polietilenimina.

Se ha llevado a cabo el seguimiento de la incorporación en capas de polietilenimina y carboximetilcelulosa mediante la medida del potencial Z tras cada incorporación. Como se puede ver en la Figura 4.22, al disminuir el pH de incorporación de la polietilenimina aumenta el potencial Z a valores más positivos, lo que indicará una mayor adsorción del polímero sobre las fibras de celulosa. Debido a los grupos amina presentes en la molécula, es muy sensible al pH y la carga del polímero aumenta al disminuir su valor [32,34–36]. Estos datos concuerdan con lo obtenido por Aulin et al. [37], en los que la densidad de carga del PEI cambiaba de 9,5 a 1,8meq/g al cambiar de pH 6,5 a 10, y podrían explicar las diferencias obtenidas en los valores de potencial Z.

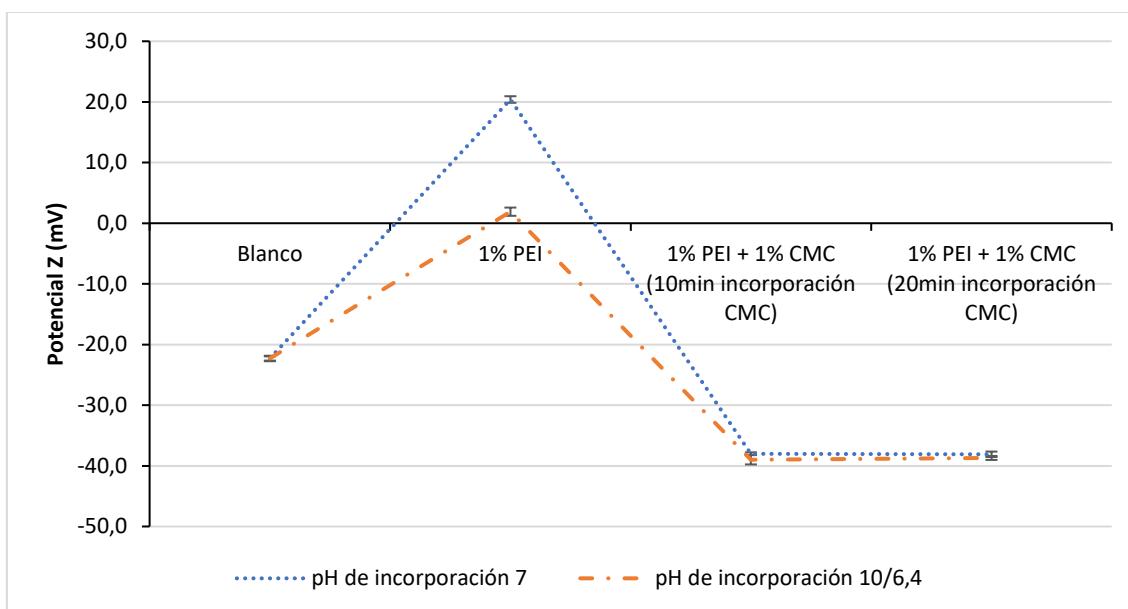


Figura 4.22. Medida potencial Z en las incorporaciones de PEI y CMC con aguas frescas (AGF).

La incorporación única de la polietilenimina (PEI) ha dado lugar a problemas de formación en las hojas de ensayo. Estas imperfecciones podrían ser debidas al tamaño del polímero, al ser altamente ramificado. A diferencia de otros polielectrolitos, los grupos cargados en la polietilenimina están separados sólo por dos grupos etileno [38]. Una separación tan pequeña de las cargas, puede provocar problemas de repulsión que se reducen al introducir el polielectrolito aniónico [34]. A causa de estas imperfecciones no se ha podido analizar el efecto único del PEI en las propiedades mecánicas.

Una de las dificultades, a nivel industrial, de la incorporación de la PEI podría derivarse de la necesidad de cambiar el pH para su incorporación, que podría complicar el trabajo si se quisiera trasladar estas modificaciones a la planta industrial. Por este motivo, se han estudiado las propiedades mecánicas del papel obtenido modificando el pH sólo en la preparación del

polímero y del obtenido modificando el pH tanto en la preparación del polímero como el pH de la pasta durante la incorporación del mismo.

De los resultados obtenidos (Figura 4.23) no se han apreciado diferencias significativas entre el efecto que supone la variación del pH sólo durante la preparación del polímero (pH sólo en polímero) o en la preparación del polímero y en la pasta para la incorporación del mismo (pH en polímero y pasta), excepto en el caso del $i_{\text{Estallido}}$ donde la modificación del pH sólo en el polímero ha mejorado los resultados. En consecuencia, se podría omitir la modificación del pH en la pasta que resultaba tan problemática para futuros estudios.

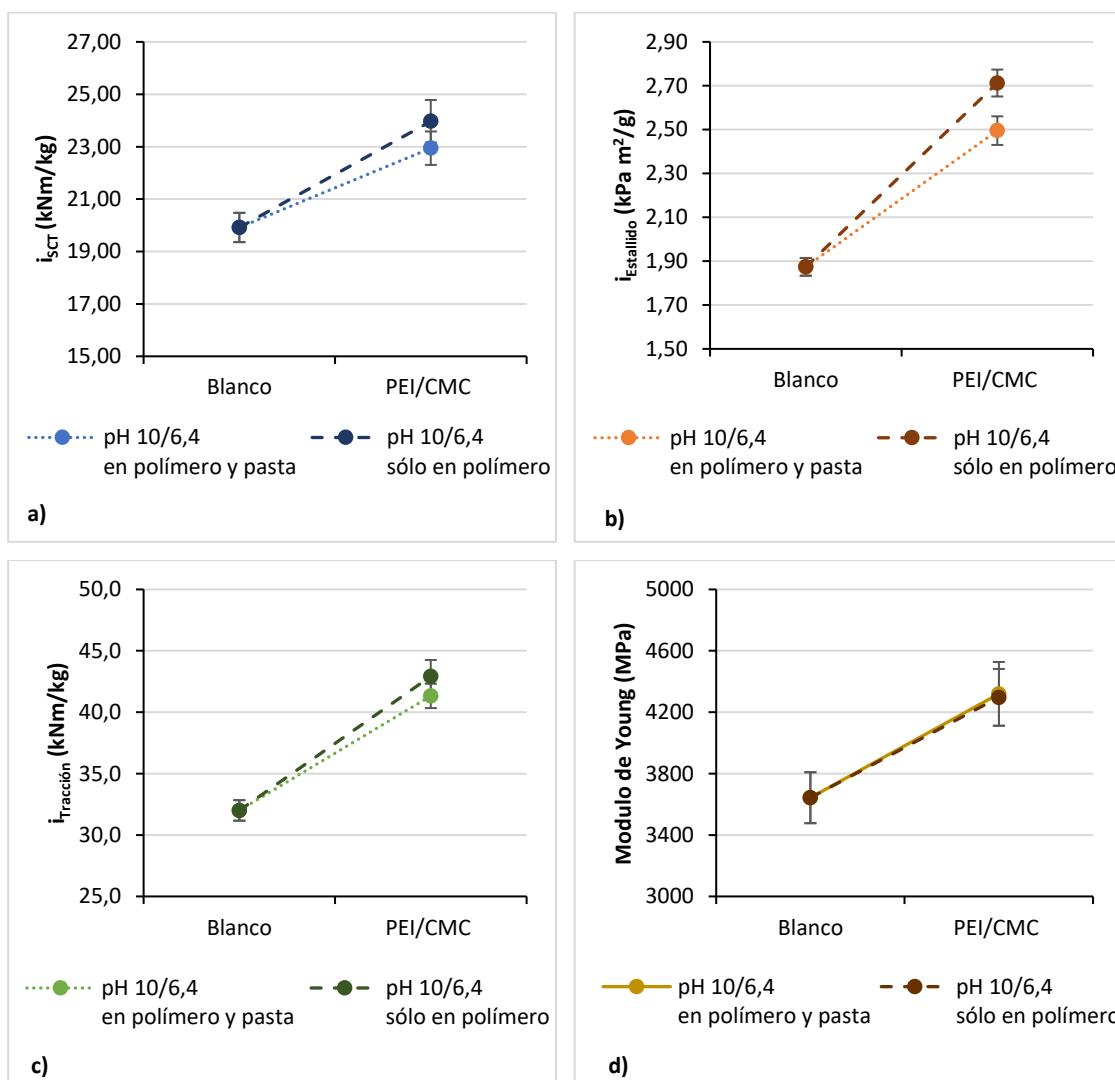


Figura 4.23. Propiedades mecánicas obtenidas tras la incorporación de PEI y CMC a pH 10/6,4 modificando el pH sólo en el polímero o en el polímero y en la pasta de papel (AGF).

Tras comprobar que únicamente es necesario cambiar el pH durante la preparación del polímero, en la Figura 4.24, se ha incluido los resultados obtenidos en las propiedades mecánicas para la incorporación de PEI y CMC modificando el pH de preparación (PEI a pH=10 y de la CMC a pH=6,4) o sin modificar (PEI a pH=7 y de la CMC a pH=7) de incorporación ensayados. En ambos

casos se han obtenido mejoras en las propiedades mecánicas de las hojas de ensayo, pero a la vista de que las incorporaciones de PEI a pH=10 y de la CMC a pH=6,4 han sido superiores, se han realizado el resto de ensayos manteniendo estos pH de incorporación.

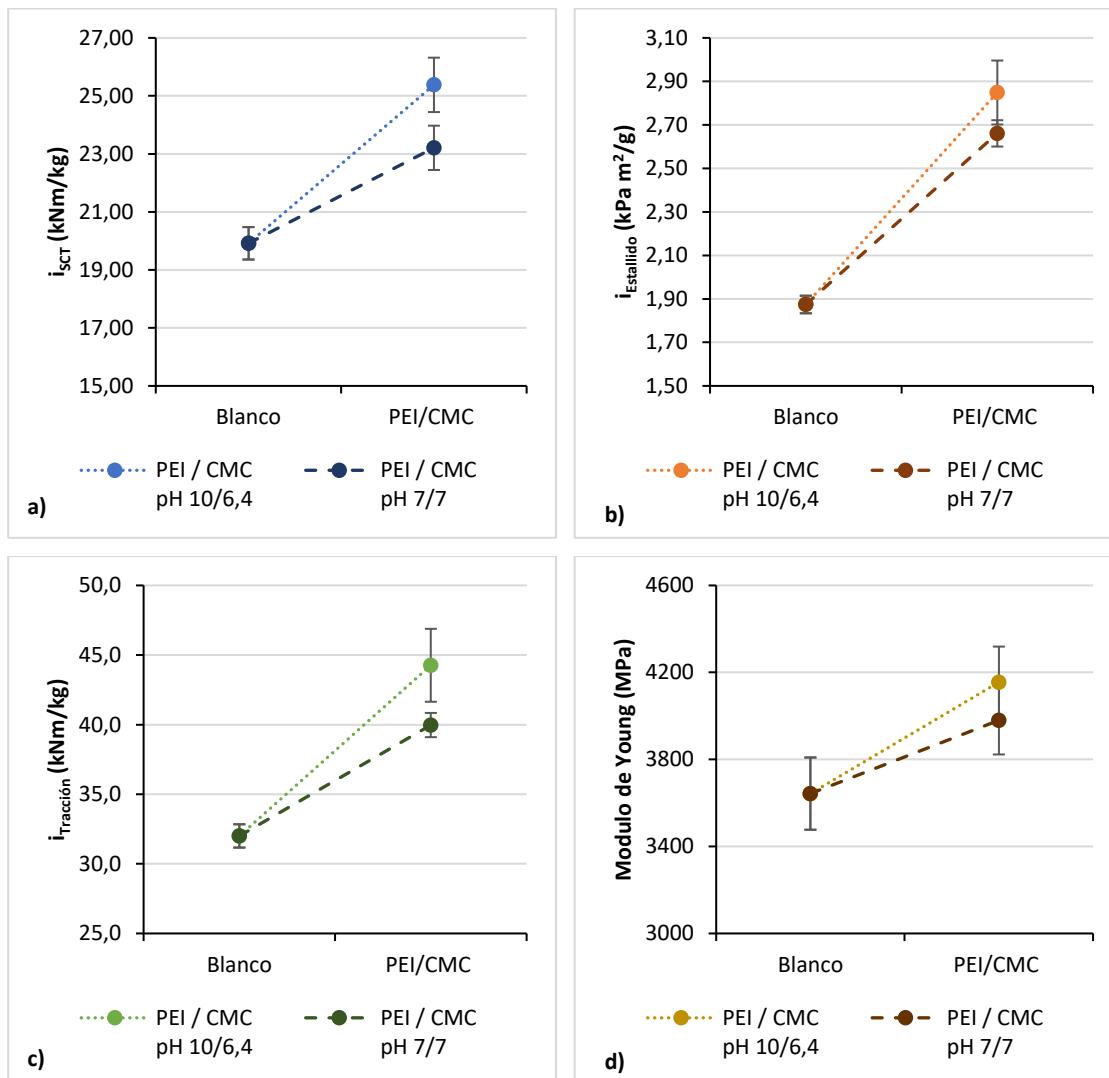


Figura 4.24. Propiedades mecánicas obtenidas tras la incorporación de PEI y CMC a diferentes pH (AGF).

No están claras las interacciones involucradas entre el PEI y la celulosa. En la agregación de polímeros la interacción se debe tanto a interacciones electrostáticas como no electrostáticas. Las interacciones electrostáticas están asociadas con los electrolitos, que están ionizados. Estas interacciones pueden ser atractivas o repulsivas y dependen en gran medida de la densidad de carga de los componentes (por ejemplo, agregados y moléculas disueltas), así como de la fuerza iónica de la solución. Las interacciones no electrostáticas siempre son atractivas; incluyen fuerzas de van der Waals, interacciones hidrofóbicas y enlaces de hidrógeno [34]. Inicialmente, los resultados esperados eran que, a pH neutro, algunos grupos amina del PEI estuvieran protonados provocando mayor interacción con las cadenas de celulosa debido a su carga

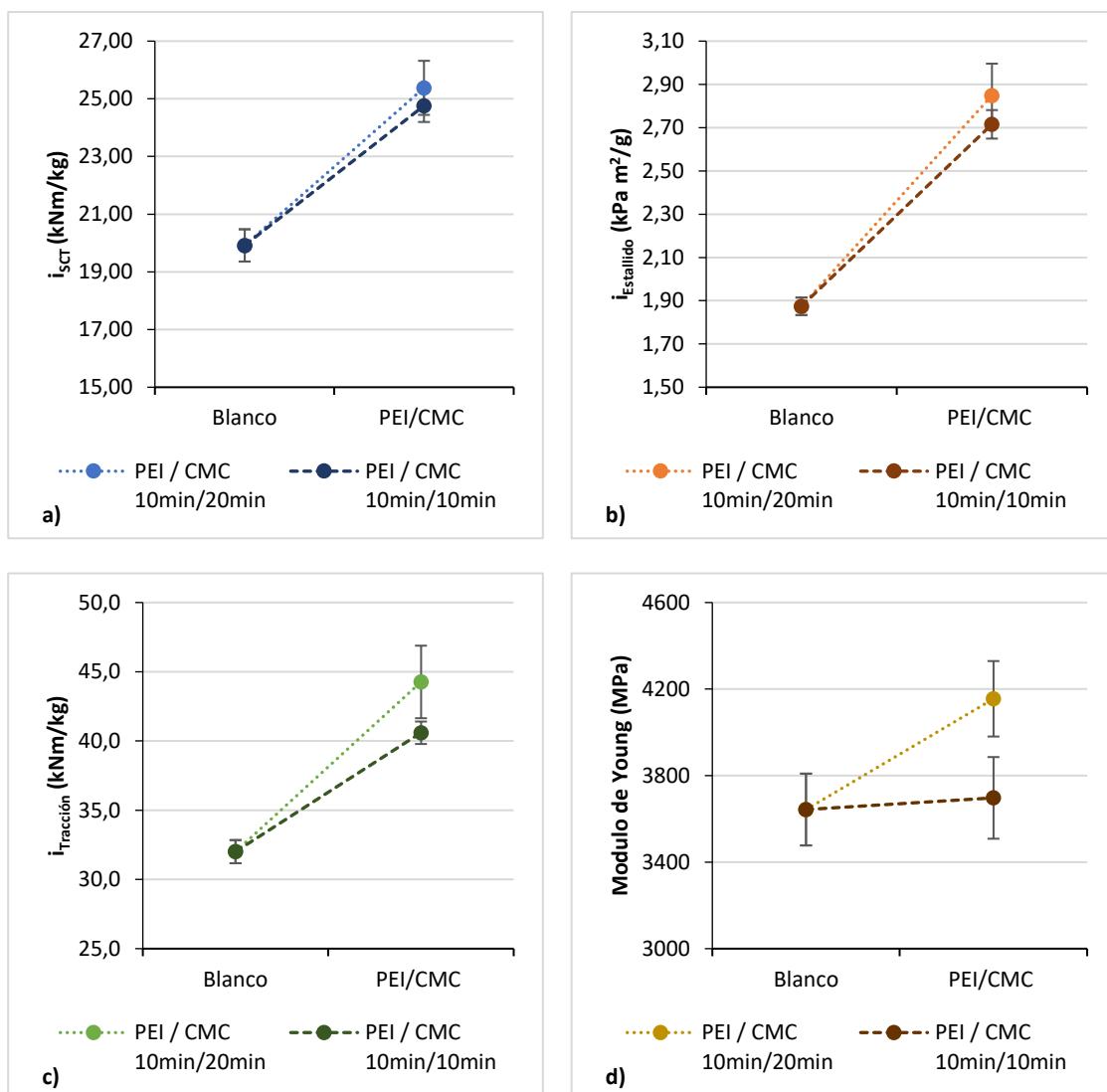
opuesta. Sin embargo, los hallazgos experimentales muestran unos resultados mejores en la incorporación a pH básico. Por lo tanto, estas interacciones podrían deberse a interacciones no electrostáticas, atractivas, en las que podrían estar involucrados los enlaces de hidrógeno [34,39]. Esta teoría ya está considerada en las propias agregaciones del polímero por Curtis et al. [34] y Gallops et al. [40], que consideran, además, que la protonación del PEI supone interacciones electrostáticas de repulsión en la propia cadena del polímero que conllevan el alargamiento de la misma y a un aumento de su rigidez.

Otras teorías [41,42] defienden que a pH básico la polietilenimina (PEI) se difunde en las microcavidades y poros de la superficie de la fibra, donde puede penetrar. Al reducirse el pH, las cadenas de PEI quedan atrapadas físicamente debió a un aumento de su volumen hidrodinámico cuando los átomos de nitrógeno de PEI se protonan. Arumughan et al. [41] sugieren que gracias a este comportamiento aumentan las interacciones iónicas entre los grupos carboxilo de la celulosa y los grupos catiónicos del PEI, aumentando así las propiedades físicas del papel.

- **Estudio del efecto del tiempo de contacto de la carboximetilcelulosa (CMC)**

Al incorporar la CMC como polímero aniónico para la formación de capas sobre la celulosa, es habitual utilizar altos tiempo de contacto, como proponen Aulin et al. [33] con que utiliza tiempos en torno a los veinte minutos. Debido a los estudios previos realizados en este trabajo sobre la formación de capas, en los que los tiempos de incorporación mantenidos han sido de diez minutos, se han realizado experimentos con los dos tiempos de interacción. Como puede observarse en la Figura 4.25, en el caso del i_{SCT} y del $i_{\text{Estallido}}$ no se han obtenido diferencias significativas en las propiedades mecánicas; sin embargo, tanto en $i_{\text{Tracción}}$ como en el módulo de Young los resultados han sido mejores para los tiempos de incorporación de la CMC de 20 minutos.

Además de las diferencias en la tracción, en la realización práctica se observaron imperfecciones visuales en las hojas de ensayo con el tiempo de interacción de diez minutos y un aumento en el tiempo desgote, por lo que se han mantenido el tiempo de 20 minutos de interacción entre la pasta modificada con PEI y la CMC.



- Estudio del efecto del tiempo de desarrollo de la polietilenimina (PEI) y la carboximetilcelulosa (CMC)

Otra de las variables estudiadas ha sido el tiempo de desarrollo tanto del PEI como de la CMC en la preparación previa a su uso. El tiempo de desarrollo recomendado en otros trabajos con este tipo de aditivos oscila entre 8 horas y 14 horas, por lo que los ensayos iniciales se realizaron con un tiempo de desarrollo de ambos polímeros de 14 horas. A modo complementario se han realizado ensayos manteniendo tiempo de desarrollo poliméricos inferiores. En concreto se han probado tiempos de 30 minutos y de dos horas.

En los resultados para los tres tiempos de desarrollo ensayados no han mostrado diferencias significativas (Figura 4.26), lo que podría indicar que serían innecesarios tiempos de desarrollo

de los polímeros tan largos como los recomendados en bibliografía, adoptando para siguientes ensayos tiempos de 30 minutos para la preparación de los polímeros.

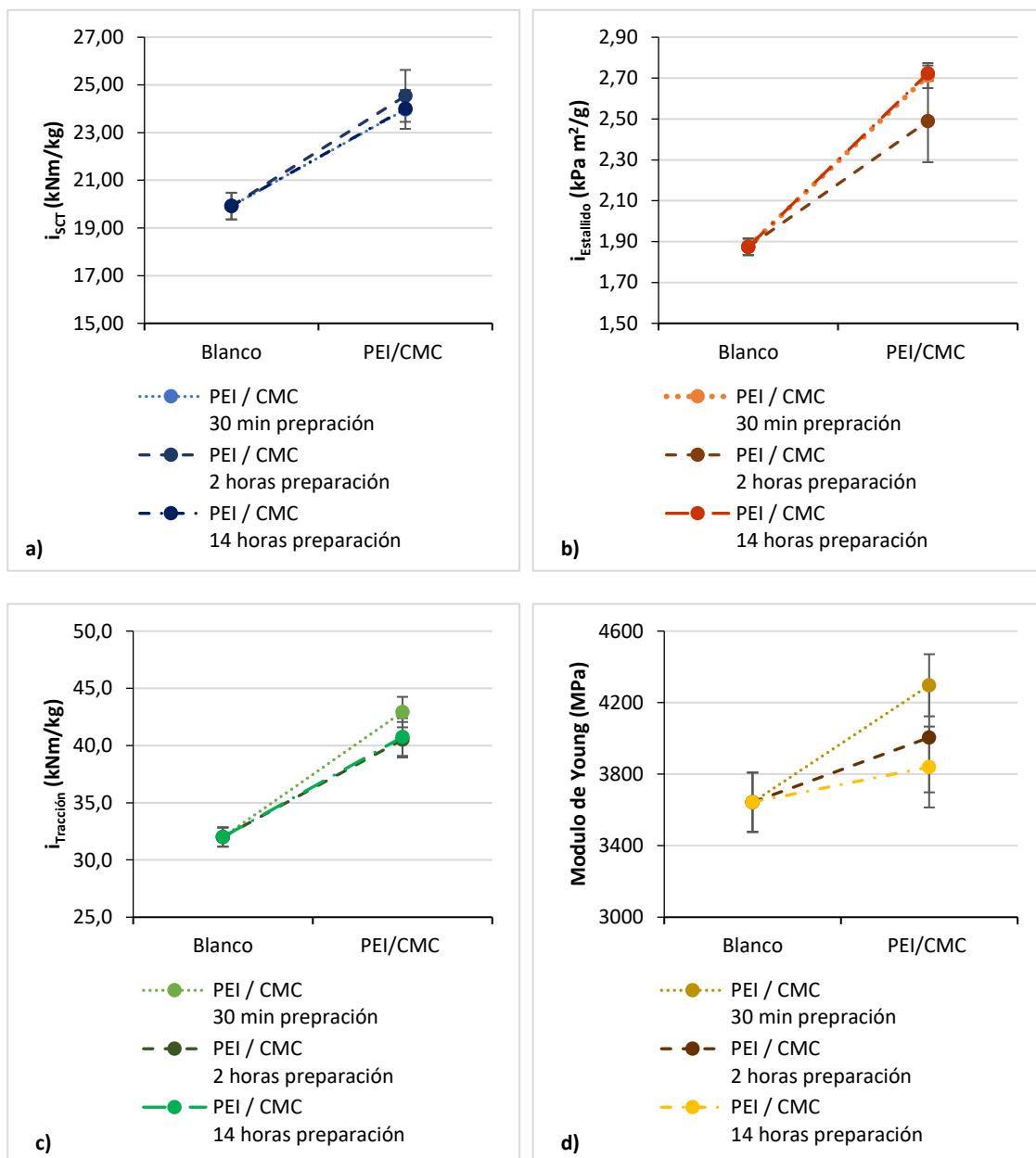
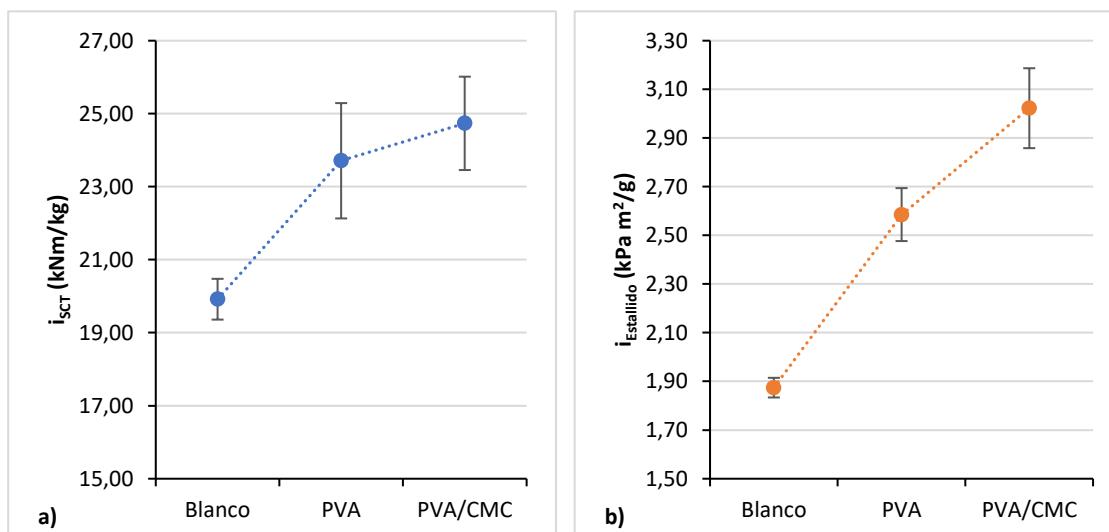


Figura 4.26. Propiedades mecánicas obtenidas tras la incorporación de PEI y CMC modificando los tiempos de preparación de los polímeros (AGF).

4.3.1.2. Incorporación polivinilamina (PVA) y carboximetilcelulosa (CMC)

La incorporación de PVA y CMC en 2 capas al 1% ha proporcionado mejoras significativas en las propiedades mecánicas (Figura 4.27), lo que parece estar de acuerdo con otros resultados disponibles en la bibliografía en los que la polivinilamina contribuyó a mejorar el enlace entre las fibras de celulosa y, en consecuencia, mejorar las propiedades mecánicas [42–46]. Dada las diferencias en los papeles utilizados y las características de los PVA utilizados, ha sido complicado comparar los resultados con la bibliografía existente. A pesar de ello, con los resultados obtenidos (Figura 4.27) se confirma la capacidad del PVA para incrementar las propiedades mecánicas del papel, en su incorporación con la CMC.

En fibras recicladas, los datos aportados por Schall et al. [47] muestran incrementos en torno al 8-12% en la compresión y 10-15 % en el estallido con la incorporación de PVA. Estos mismos autores, encontraron incrementos del 15-20% en compresión y 25-30% en el estallido, al incorporar tras el PVA catiónico un PVA aniónico. En nuestro caso, los resultados obtenidos en la incorporación de PVA con CMC han dado incrementos de alrededor del 24% en la compresión y el 61% en el estallido. Estos incrementos contribuyen y refuerzan la idea de que el uso conjunto del PVA catiónico con un polielectrolito aniónico, da mejores resultados finales en las propiedades del papel. En el caso de su uso concreto con la CMC, algunos autores como Feng et al. [48] llegan a proponer una fuerte contribución de los enlaces de hidrógeno entre ambos polímeros, aunque con el predominio de las interacciones electrostáticas en sus interacciones en disolución.



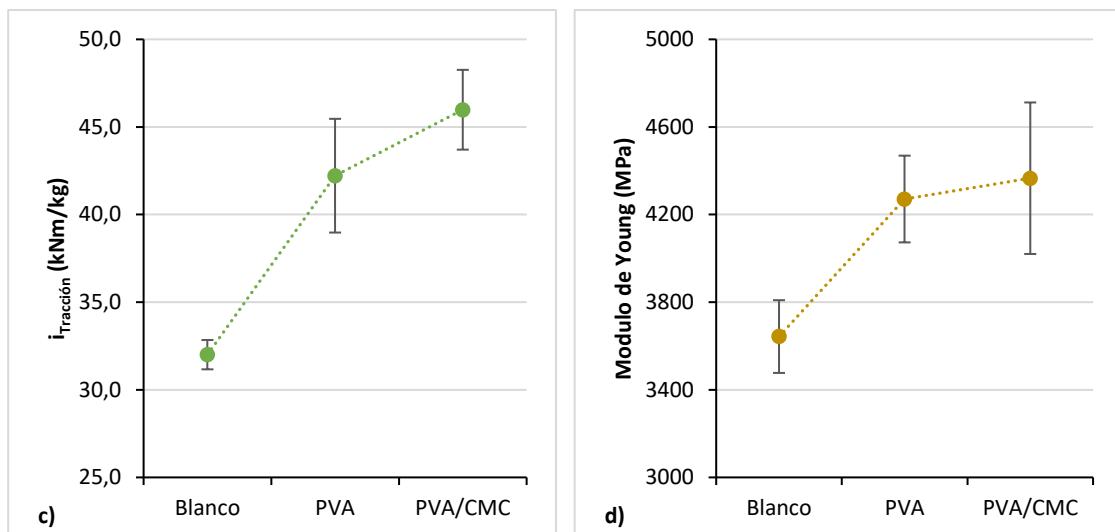


Figura 4.27. Propiedades mecánicas obtenidas tras la incorporación de PVA y CMC, en dosis del 1% en peso (AGF).

4.3.1.3. Incorporación hidrocloruro de polialilamina (PAH) y carboximetilcelulosa (CMC)

El PAH es un polielectrolito catiónico débil que presenta diferentes propiedades de agregación según el pH y el tiempo de preparación de la disolución. Se puede utilizar en combinación con un polielectrolito aniónico para formar capas layer-by-layer de polímeros cargados negativamente y positivamente [49–51].

La incorporación en capas al 1% de PAH y CMC a la pasta de papel reciclado ha producido mejoras en las propiedades mecánicas de las hojas de ensayo, como puede observarse en la Figura 4.28. Lingström et al. [11] en su incorporación del PAH junto con un polímero aniónico (ácido poliacrílico o PAA) obtuvieron mejoras en torno al 40% en la tracción, algo superiores a las obtenidas en este trabajo con las fibras recicladas. Igual que en el estudio de Lingström et al. [11], las mejoras en las propiedades mecánicas son importantes con la incorporación del polímero catiónico (PAH), y la incorporación de la CMC no tiene un efecto estadísticamente significativo sobre las mismas.

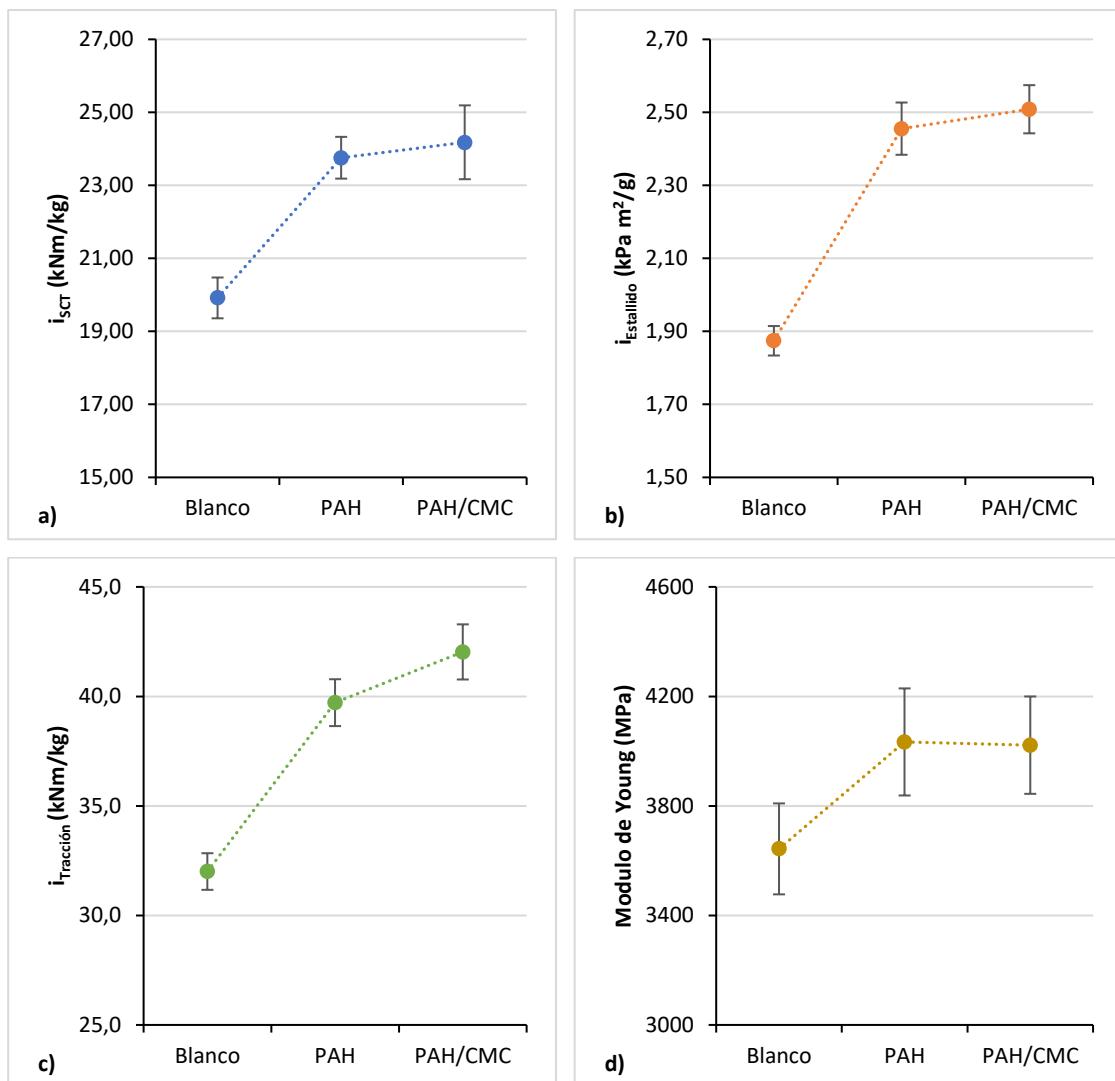


Figura 4.28. Propiedades mecánicas obtenidas tras la incorporación de PAH y CMC (AGF).

4.3.1.4. Comparación entre las incorporaciones: PEI-CMC, PVA-CMC y PAH-CMC

En la Figura 4.29, se ha incluido una comparación de los resultados con los tres polielectrolitos catiónicos y la CMC. Como se puede observar, las mejores propiedades mecánicas se han obtenido con la incorporación de PVA y CMC. Estos resultados son especialmente significativos en los resultados de $i_{\text{Estallido}}$ e $i_{\text{Tracción}}$, donde las diferencias en los resultados, respecto a los obtenidos con los otros polielectrolitos son mayores al 10%.

Comparando el PVA y el PEI, la PVA difiere del PEI en que es un polímero lineal que contiene solo aminas primarias. Estos grupos amino primarios son más accesibles y, además de los enlaces electrostáticos, pueden formar enlaces de hidrógeno con grupos hidroxilo en la superficie de la fibra, mejorando así la unión entre fibras [41,42,52]. Esto podría facilitar su unión

con las fibras y también con el propio polímero aniónico, CMC, lo que daría lugar a mejores propiedades mecánicas.

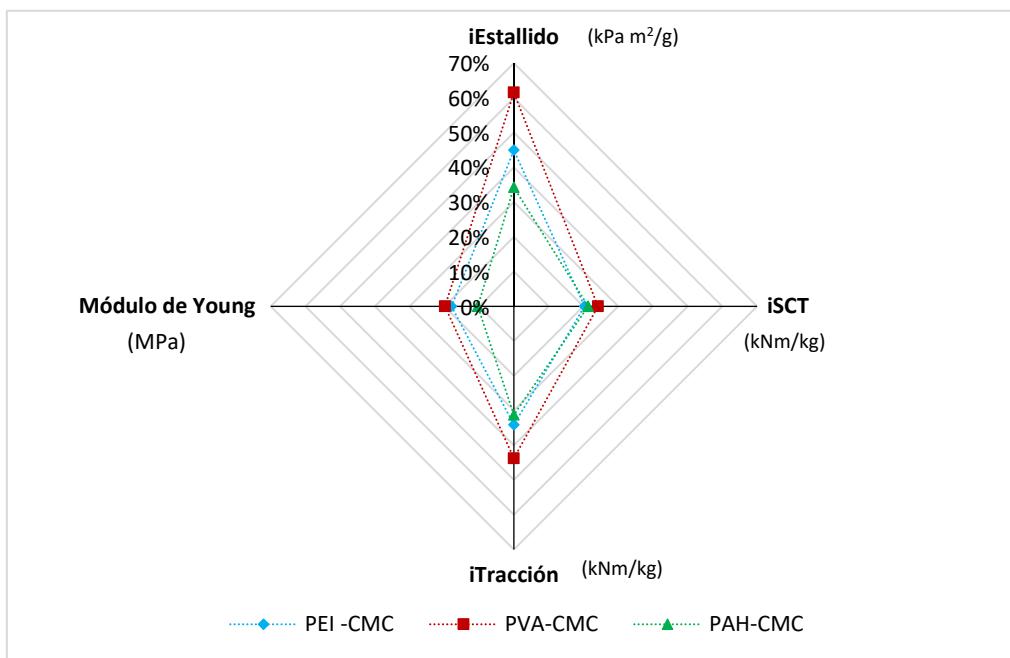


Figura 4.29. Comparación de los porcentajes de mejora de las propiedades mecánicas con las incorporaciones de PEI, PVA y PAH con CMC (AGF).

Si se compara el efecto de los polímeros catiónicos sobre las fibras con el potencial Z (Figura 4.30), se observa que el PVA incrementa más el potencial Z que el PAH, pero sin llegar a cationizar las fibras como el PEI.

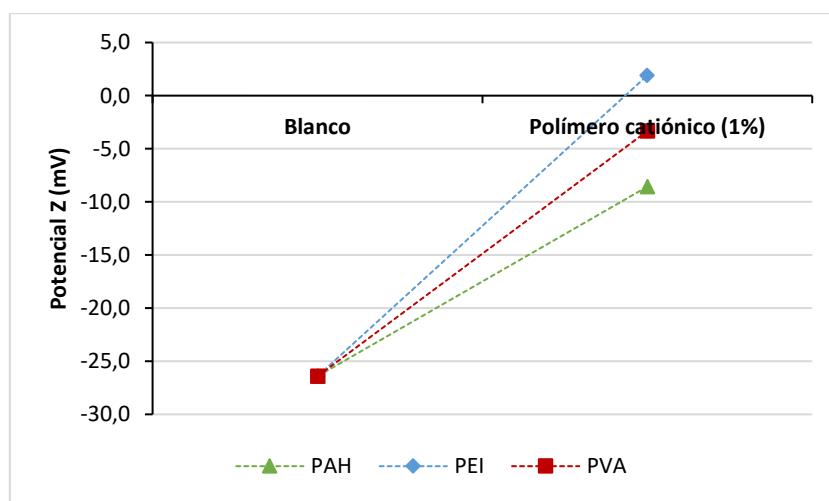


Figura 4.30. Potencial Z en la incorporación a las fibras de PAH, PEI y PVA (AGF).

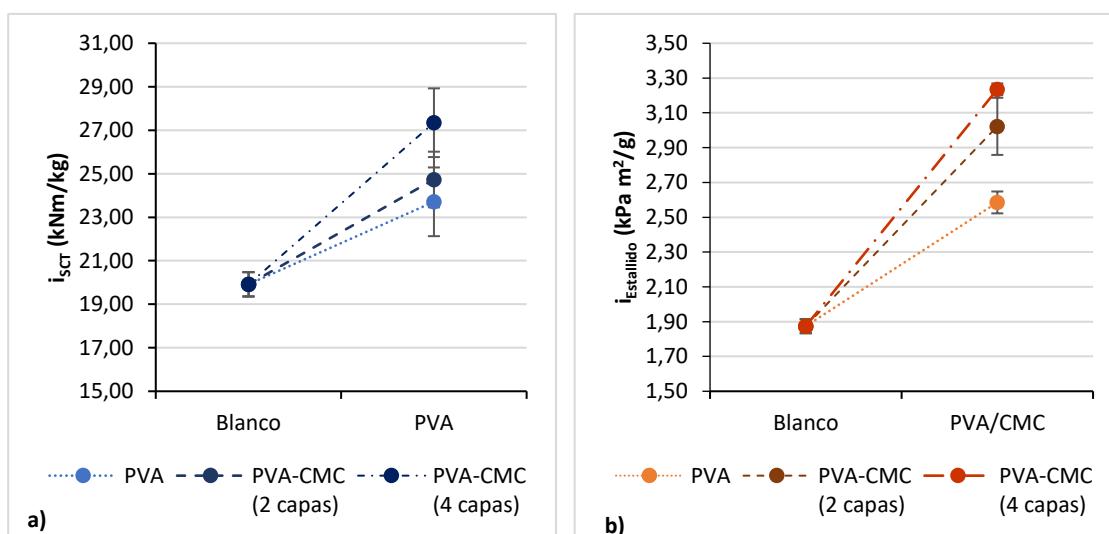
Este mayor efecto en el potencial Z, parece estar relacionado con el peso molecular del polímero cationico, dado que el PEI tiene mayor peso molecular que el PVA y éste a su vez que el PAH.

4.3.2. Incorporación PVA-CMC: Comparación número de capas incorporadas

Se ha realizado la incorporación de PVA-CMC en 2 y 4 capas, y la incorporación de una única capa de PVA, sin adición posterior de CMC (en dosis del 1% en peso, por cada incorporación, como se indicaba en la Tabla 4.3), a fin de comparar los resultados obtenidos en las propiedades mecánicas. En la Figura 4.31 se pueden observar los incrementos en las propiedades mecánicas que se producen al aumentar el número de capas.

El incremento del número de capas incorporadas de 2 a 4 no ha duplicado los incrementos obtenidos en las propiedades mecánicas, pero sí que se han obtenido mejoras significativas en algunas propiedades mecánicas como en el i_{SCT} e $i_{Tracción}$. Estos incrementos son inferiores a lo que aparecen en la bibliografía consultada sobre la incorporación de mult capas [12,20,50,53], resultando mejores los resultados obtenidos con las poliacrilamidas incorporadas en cuatro capas (apartado 4.1.3).

La adición de la CMC ha aportado en general un incremento en las propiedades mecánicas respecto a las muestras con PVA en una única capa, aunque este incremento sólo ha sido significativo en el estallido. Este comportamiento difiere de lo observado en la incorporación en capas con las poliacrilamidas (apartado 4.1.3), en las que el polielectrolito aniónico únicamente tenía una función de nexo entre las capas catiónicas. En este caso la CMC contribuye también a las propiedades mecánicas, aunque gran parte del incremento se debe a la incorporación del PVA.



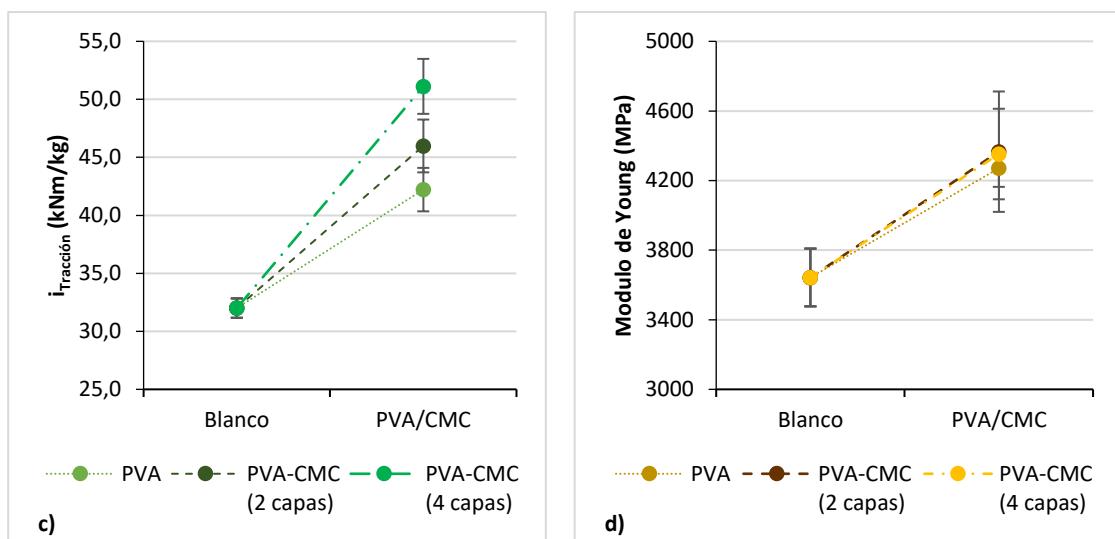


Figura 4.31. Propiedades mecánicas obtenidas tras la incorporación de PVA-CMC en capas.

4.3.3. Análisis morfológico

De los estudios realizados, se ha seleccionado los más representativos para su observación mediante microscopía de barrido electrónico (SEM), para caracterizar diferencias morfológicas; observándose en la mayor parte de los casos una disminución de los espacios entre las fibras, o una mayor compactación, debida a la presencia de los polímeros. Las imágenes de microscopia SEM se han incluido en la Figura 4.32, Figura 4.33 y Figura 4.34.

En el caso de las incorporaciones de PEI y CMC, al disminuir el tiempo de interacción y el tiempo de desarrollo, se observa un aspecto más compacto, con menos espacios vacíos entre las fibras, e incluso zonas lisas en la superficie de las hojas de ensayo (Figura 4.32.c) que pueden ser las que luego proporcionaban imperfecciones a simple vista. Estas imperfecciones son similares a las que se observaban al incorporar sólo el PEI.

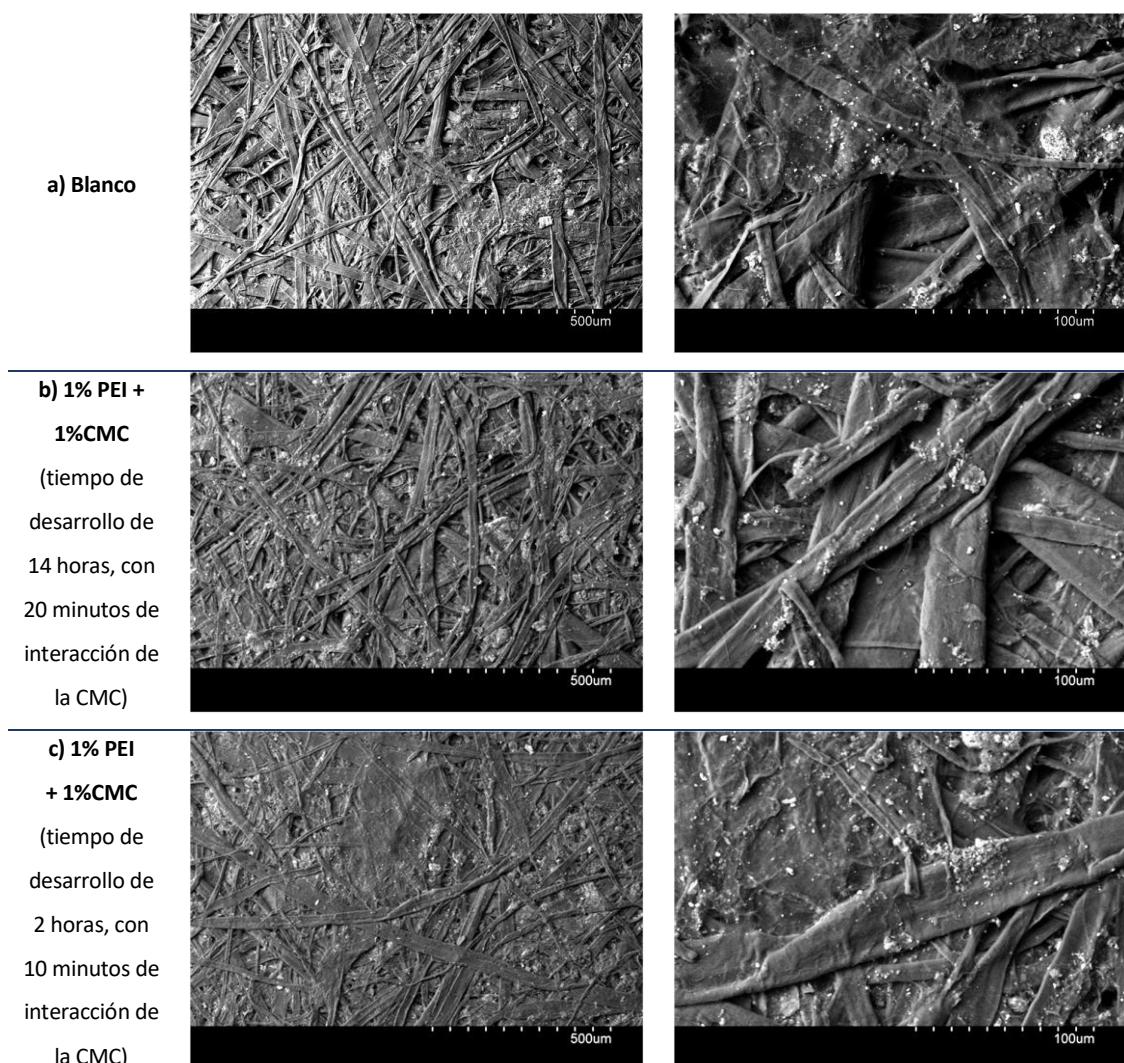


Figura 4.32. Imágenes microscopía SEM de las hojas de ensayo modificadas con PEI y CMC (AGF).

Como se observa en la Figura 4.33, la incorporación de PVA, homogeniza la superficie del papel, observando que se rellenan los huecos entre las fibras (Figura 4.33.b). Y la posterior incorporación de CMC (Figura 4.33.c), no modifica sustancialmente el aspecto producido por la incorporación única de PVA.

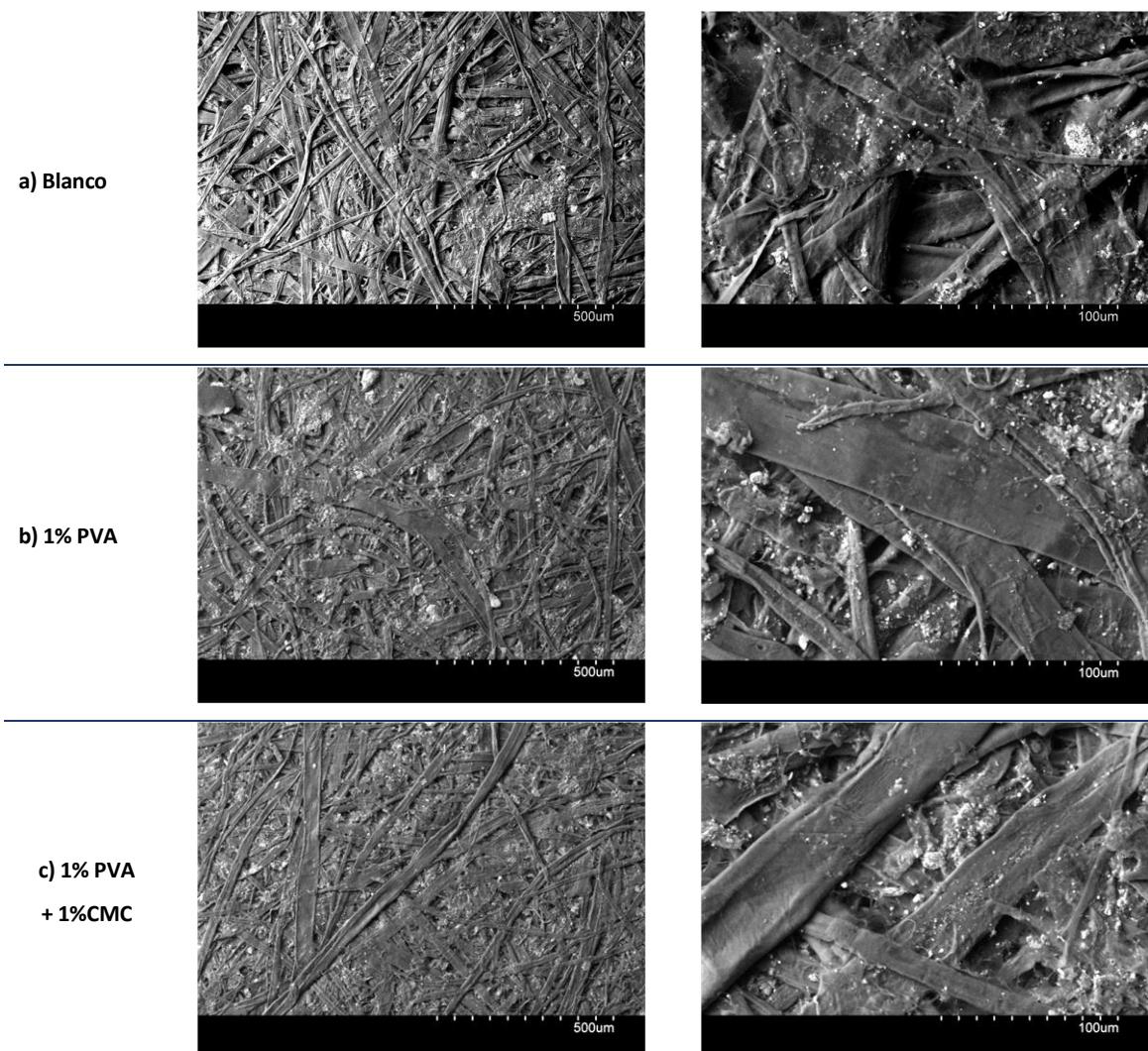
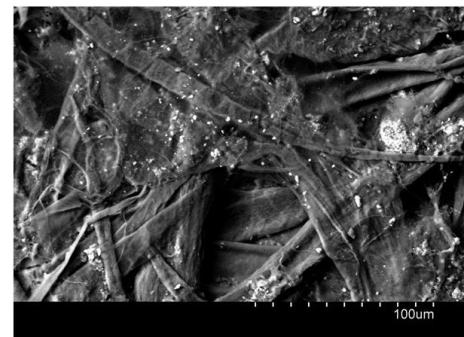
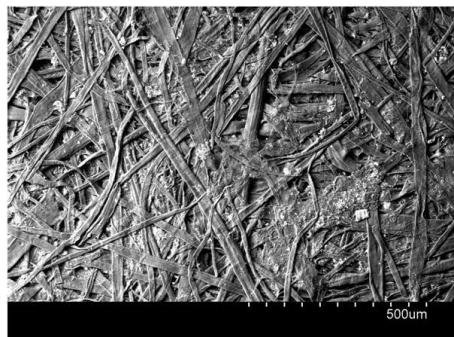


Figura 4.33. Imágenes microscopía SEM de las hojas de ensayo modificadas con PVA y CMC (AGF).

Igual que en el caso anterior, la incorporación de PAH y CMC proporciona un aspecto más homogéneo de la superficie de la hoja. En las imágenes obtenidas por microscopía SEM (Figura 4.34), se observa como los huecos entre las fibras que aparecen en las imágenes de la hoja de ensayo en blanco, parecen llenarse con la incorporación de los polímeros (Figura 4.34.b).

a) Blanco



b) 1% PAH
+ 1%CMC

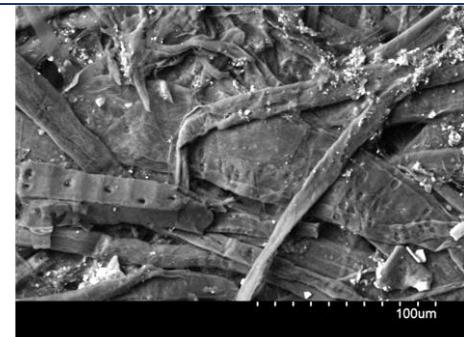
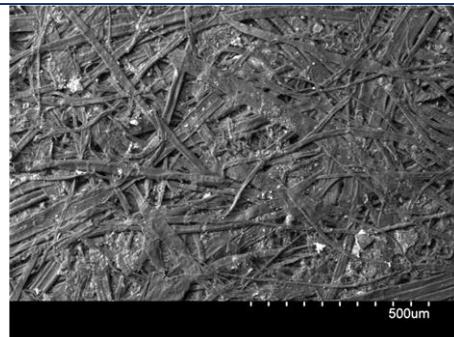


Figura 4.34. Imágenes microscopía SEM de las hojas de ensayo modificadas con PAH y CMC (AGF).

4.3.4. Pruebas de repulpabilidad del material

Siguiendo el procedimiento descrito en el capítulo 3, norma TAPPI T 205 sp-95 [15], las hojas de ensayo modificadas con PEI y PVA no han dado lugar a problemas de repulpabilidad, mientras que la incorporación de PAH sí que ha producido un empeoramiento en la repulpabilidad del material, como puede observarse en la Tabla 4.8.

Tabla 4.8. Medida de la repulpabilidad de las distintas modificaciones realizadas.

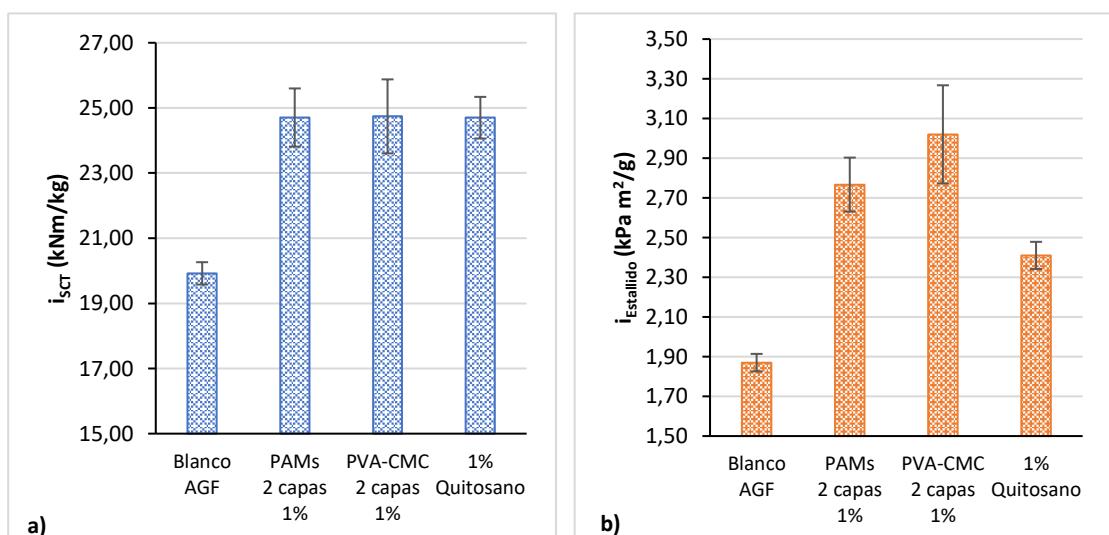
Muestra repulpada	Formación óptica	Foto	Histograma
1% PEI + 1% CMC	21,9		 Count: 666568 Mean: 121.576 StdDev: 21.878 Min: 16 Max: 201 Mode: 120 (11925)
1% PVA	20,5		 Count: 570000 Mean: 110.539 StdDev: 20.491 Min: 12 Max: 210 Mode: 109 (11395)
1% PVA+ 1% CMC	17,8		 Count: 631216 Mean: 113.437 StdDev: 17.790 Min: 23 Max: 203 Mode: 112 (14077)
1% PAH + 1% CMC	31,6		 Count: 636538 Mean: 106.330 StdDev: 31.581 Min: 15 Max: 247 Mode: 104 (7720)

4.4. Comparación de las modificaciones realizadas con aguas frescas

Al comparar los resultados con aguas frescas producido por la incorporación de los distintos polímeros: poliacrilamidas, quitosano y polivinilamina con carboximetilcelulosa, podemos observar (Figura 4.35.a) que los resultados en compresión (i_{SCR}) han resultado similares. Sin embargo, en el caso del estallido (Figura 4.35.b) la incorporación de los polímeros en capas proporciona incrementos mayores. Este efecto también se ha observado en la tracción (Figura 4.35.c).

Dada la diferente naturaleza de los polímeros, las diferencias en las propiedades mecánica pueden deberse a que interaccionan de forma diferente con las fibras de celulosa (incrementando el área de enlace o aumentando la fuerza de estos enlaces entre las fibras), o a la estructura en capas, que mejoraría las interacciones. Estas posibilidades se han estudiado con mayor profundidad en el capítulo 6, con la aplicación de modelos teóricos para calcular la fuerza del enlace con los diferentes polímeros.

Dadas las características del papel reciclado, una de las incógnitas al empezar la experimentación, era si todos estos aditivos de resistencia en seco iban a tener efecto en las propiedades mecánicas o si alguno de ellos, a pesar de tener resultados favorables con fibra virgen en la bibliografía, no iba a aportar mejoras en el caso de las fibras recicladas. En todos los casos las propiedades con las modificaciones han proporcionado mejoras en las propiedades mecánicas, lo que confirma el uso de estos polímeros como aditivos de resistencia en seco del papel reciclado.



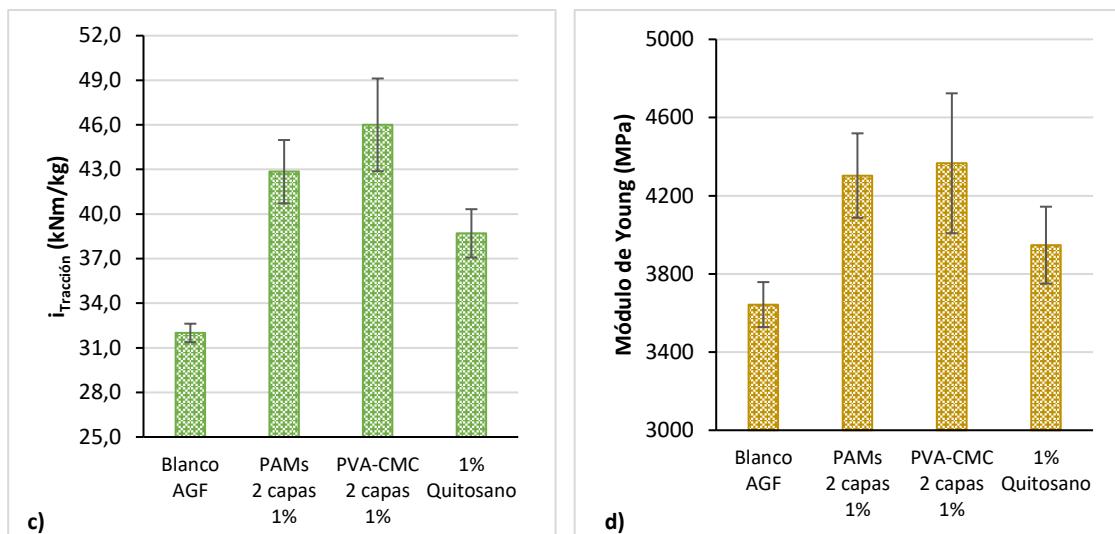


Figura 4.35. Comparación de los resultados obtenidos en las propiedades mecánicas con las incorporaciones de PAM, PVA-CMC y quitosano, utilizando aguas frescas.

4.5. Bibliografía

1. Mosse, W.; Boger, D.; Simon, G.; Garnier, G. Effect of Cationic Polyacrylamides on the Interactions between Cellulose Fibers. *Langmuir ACS J. Surf. Colloids* 2012, **28**, 3641–3649, doi:10.1021/la2049579.
2. Chen, Y.; Li, X.; Zizeng, W.; Feng, L.; Xie, J.; Lin, Z.; Xu, Z.; Liu, B.; Li, X.; Zheng, H. Research on a New Cationic Polyacrylamide (CPAM) with a Cationic Microblock Structure and Its Enhanced Effect on Sludge Condition and Dewatering. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2021, **28**, 51865–51878, doi:10.1007/s11356-021-14325-3.
3. Nazhad, M.; J. Harris, E.; T. J. Dodson, C.; Kerekes, R. The Influence of Formation on Tensile Strength of Paper Made from Mechanical Pulps. *TAPPI J* 2000, **83**.
4. PETERSSON, M. The Effect of Pre-Flocculation of Fillers on Paper Strength. Master of Science Thesis, CHALMERS UNIVERSITY OF TECHNOLOGY: Göteborg, Sweden, 2011.
5. Caroline Ankerfors Polyelectrolyte Complexes: Preparation, Characterization, and Use for Control of Wet and Dry Adhesion between Surfaces, KTH Chemical Science and Engineering: Stockholm, 2012.
6. Fuente, E.; Blanco, A.; Negro, C.; Pelach, M.A.; Mutje, P.; Tijero, J. Study of Filler Flocculation Mechanisms and Floc Properties Induced by Polyethylenimine. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2005, **44**, 5616–5621, doi:10.1021/ie0503491.
7. Zhu, H.; Zhang, Y.; Yang, X.; Shao, L.; Zhang, X.; Yao, J. Polyacrylamide Grafted Cellulose as an Eco-Friendly Flocculant: Key Factors Optimization of Flocculation to Surfactant Effluent. *Carbohydr. Polym.* 2016, **135**, 145–152, doi:10.1016/j.carbpol.2015.08.049.
8. Main, N.M.; Talib, R.A.; Rahman, R.A.; Mohamed, A.Z.; Ibrahim, R.; Adnan, S. Effect of Amphoteric and Cationic Polyacrylamide on the Structural and Strength Properties of Coir Paper. *Procedia Manuf.* 2015, **2**, 28–34, doi:10.1016/j.promfg.2015.07.006.
9. Li, H.; Fu, S.; Peng, L.; Zhan, H. Surface Modification of Cellulose Fibers with Layer-by-Layer Self-Assembly of Lignosulfonate and Polyelectrolyte: Effects on Fibers Wetting Properties and Paper Strength. *Cellulose* 2012, **19**, 533–546, doi:10.1007/s10570-011-9639-3.
10. Salminen, K.; Kataja-aho, J.; Lindqvist, H.; Retulainen, E.; Rantanen, T.; Sundberg, A. The Effects of Certain Polymers on Tensile Strength and Tension Relaxation of Wet Web. In Proceedings of the VTT Recnical Research Centre; Finland, 2011.
11. Lingström, R.; Wågberg, L.; Larsson, P.T. Formation of Polyelectrolyte Multilayers on Fibres: Influence on Wettability and Fibre/Fibre Interaction. *J. Colloid Interface Sci.* 2006, **296**, 396–408, doi:10.1016/j.jcis.2005.09.017.

12. Lingström, R. On the Adhesion Between Substrates Covered with Polyelectrolyte Multilayers. Doctoral thesis, comprehensive summary, KTH, School of Chemical Science and Engineering (CHE), Fibre and Polymer Technology.: Stockholm, 2008.
13. Lindström, T.; Wågberg, L.; Larsson, T. On the Nature of Joint Strength in Paper – A Review of Dry and Wet Strength Resins Used in Paper Manufacturing. *STFI-Packforsk Clust. Pap. Chem. Mech.* 2005, Report nº 32, 132.
14. Tajik, M.; Jalali Torshizi, H.; Resalati, H.; Hamzeh, Y. Effects of Cellulose Nanofibrils and Starch Compared with Polyacrylamide on Fundamental Properties of Pulp and Paper. *Int. J. Biol. Macromol.* 2021, 192, 618–626, doi:10.1016/j.ijbiomac.2021.09.199.
15. TAPPI standard *Forming Handsheets for Physical Test of Pulp*; 1995;
16. Fischer, S.A. Repulping Wet-Strength Paper. *Tappi J.* 1997, 80, 141–147.
17. Hagiopol, C.; Johnston, J.W. *Chemistry of Modern Papermaking*; CRC Press, 2011; ISBN 978-1-4398-5646-8.
18. Biermann, C.J. *Handbook of Pulping and Papermaking*; Elsevier, 1996; ISBN 978-0-08-053368-1.
19. Song, Z.; Li, G.; Guan, F.; Liu, W. Application of Chitin/Chitosan and Their Derivatives in the Papermaking Industry. *Polymers* 2018, 10, 389, doi:10.3390/polym10040389.
20. Junka, K.; Sundman, O.; Salmi, J.; Österberg, M.; Laine, J. Multilayers of Cellulose Derivatives and Chitosan on Nanofibrillated Cellulose. *Carbohydr. Polym.* 2014, 108, 34–40, doi:10.1016/j.carbpol.2014.02.061.
21. Hamzeh, Y.; Sabbaghi, S.; Ashori, A.; Abdulkhani, A.; Soltani, F. Improving Wet and Dry Strength Properties of Recycled Old Corrugated Carton (OCC) Pulp Using Various Polymers. *Carbohydr. Polym.* 2013, 94, 577–583, doi:10.1016/j.carbpol.2013.01.078.
22. Yahya Hamzeh; Alireza Ashori; Zeinab Khorasani; Ali Abdulkhani; Ali Abyaz Pre-Extraction of Hemicellulose from Bagasse Fibers: Effects of Dry-Strength Additives on Paper Properties. *Ind. Crops Prod.* 2013, 43, 365–371.
23. Jahan, M.; Noori, A.; Ahsan, L.; Chowdhury, D.; Quaiyyum, M. Effects of Chitosan as Dry and Wet Strength Additive in Bamboo And Acacia Pulp. *IPPTA Q. J. Indian Pulp Pap. Tech. Assoc.* 2009, 21, 85–88.
24. Habibie, S.; Hamzah, M.; Anggaravidya, M.; Kalembang, E. The Effect of Chitosan on Physical and Mechanical Properties of Paper. *J. Chem. Eng. Mater. Sci.* 2016, 7, 1–10, doi:10.5897/JCEMS2015.0235.
25. Donna A Johnson Surface Application of Cellulose Nanofibrils to Fine Paper Using Different Base Sheet Freeness Levels. In Proceedings of the Papermaking Additives track; Minneapolis, 2017.

26. Holmberg, M.; Berg, J.; Stemme, S.; Ödberg, L.; Rasmusson, J.; Claesson, P. Surface Force Studies of Langmuir–Blodgett Cellulose Films. *J. Colloid Interface Sci.* 1997, **186**, 369–381, doi:10.1006/jcis.1996.4657.
27. Vikele, L.; Laka, M.; Filipova, I.; Rozenberga, L.; Grinfelds, U.; Zoldners, J.; Passas, R.; Mauret, E. Effect of Chitosan on Properties of Paper for Packaging. *Cellul. Chem. Technol.* 2017, **51**, 67–73.
28. Khantayanuwong, S.; Khemarom, C.; Salaemae, S. Effects of Shrimp Chitosan on the Physical Properties of Handsheets. *Agric. Nat. Resour.* 2017, **51**, 53–56, doi:10.1016/j.anres.2016.07.006.
29. Nazarnejad, N.; Matani, M.; Asadpour, G. The Effect of Alum and Chitosan Treatment on the Paper Characteristics and the White Water Structure Discharged from Papermachine Felt and Paper Characteristics. *J. Wood For. Sci. Technol.* 2018, **25**, 177–192, doi:10.22069/jwfst.2018.12677.1660.
30. Rojsitthisak, P.; Nazhad, M.; Chandrkarchand, S.; Stevens, W.F. Chitosan as a Dry Strength Agent for Paper. *Appita J.* 2002, **55**, 208–212.
31. Gimmåker, M. Influence of Adsorbed Polyelectrolytes and Adsorption Conditions on Creep Properties of Paper Sheets Made from Unbleached Kraft Pulp. Thesis Doctoral, KTH, 2007.
32. Jung, M.; Kim, J.; Jung, S.; Kim, Y.; Bang, J.; Yeo, H.; Choi, I.; Kwak, H. pH-Responsive Hydrogels of Carboxymethyl Cellulose and Polyethyleneimine for Efficient Removal of Ionic Dye Molecules. *BioResources* 2022, **17**, 5785–5802.
33. Aulin, C.; Johansson, E.; Wågberg, L.; Lindström, T. Self-Organized Films from Cellulose I Nanofibrils Using the Layer-by-Layer Technique. *Biomacromolecules* 2010, **11**, 872–882, doi:10.1021/bm100075e.
34. Curtis, K.A.; Miller, D.; Millard, P.; Basu, S.; Horkay, F.; Chandran, P.L. Unusual Salt and pH Induced Changes in Polyethylenimine Solutions. *PLoS ONE* 2016, **11**, e0158147, doi:10.1371/journal.pone.0158147.
35. Pelton, R. Polyvinylamine: A Tool for Engineering Interfaces. *Langmuir* 2014, **30**, 15373–15382, doi:10.1021/la5017214.
36. Zhu, W.; Liu, L.; Liao, Q.; Chen, X.; Qian, Z.; Shen, J.; Liang, J.; Yao, J. Functionalization of Cellulose with Hyperbranched Polyethylenimine for Selective Dye Adsorption and Separation. *Cellulose* 2016, **23**, 3785–3797, doi:10.1007/s10570-016-1045-4.
37. Aulin, C.; Johansson, E.; Wågberg, L.; Lindström, T. Self-Organized Films from Cellulose I Nanofibrils Using the Layer-by-Layer Technique. *Biomacromolecules* 2010, **11**, 872–882, doi:10.1021/bm100075e.

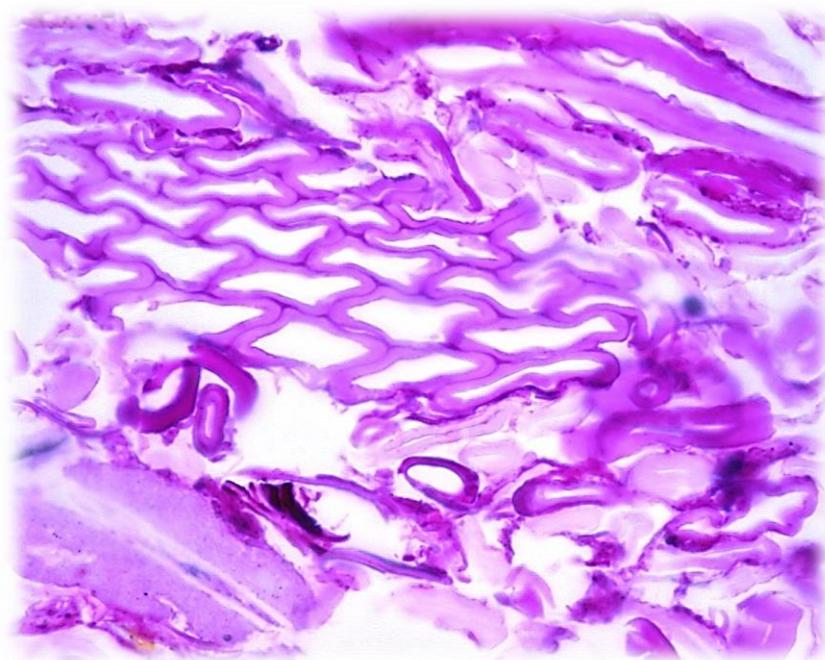
38. Riva, L.; Fiorati, A.; Punta, C. Synthesis and Application of Cellulose-Polyethyleneimine Composites and Nanocomposites: A Concise Review. *Materials* 2021, **14**, 473, doi:10.3390/ma14030473.
39. Shulga, A.; Widmaier, J.; Pefferkorn, E.; Champ, S.; Auweter, H. Kinetics of Adsorption of Polyvinylamine on Cellulose Fibers. I. Adsorption from Salt-Free Solutions. *J. Colloid Interface Sci.* 2003, **258**, 219–227, doi:10.1016/s0021-9797(02)00153-4.
40. Gallops, C.E.; Yu, C.; Ziebarth, J.D.; Wang, Y. Effect of the Protonation Level and Ionic Strength on the Structure of Linear Polyethyleneimine. *ACS Omega* 2019, **4**, 7255–7264, doi:10.1021/acsomega.9b00066.
41. Ezequiel Delgado Fornué; George Graham Allan; Héctor Jesús Contreras Quiñones; Guillermo Toriz González; José Turrado Saucedo Fundamental Aspects of Adhesion between Cellulosic Surfaces in Contact - A Review. *O Pap.* 2011, **72**, 85–90.
42. DiFlavio, J.-L. The Wet Adhesion of Polyvinylamine to Cellulose. Thesis. Doctor of philosophy (Chemical Engineering), McMaster University: Hamilton, Ontario, 2013.
43. P. Lorenčak; M. Nießner; A. Stange; A. Esser Polyvinylamine- A New Polymer for Increasing Paper Strength. *Wochenbl. Für Pap.* 2000, **128**, 14–18.
44. Choi, J.-H.; Ryu, J.-Y.; Kim, B.-Y. Effect of Dual Polymer System Using Polyvinylamine for Paper Strength. *J. Korea Tech. Assoc. Pulp Pap. Ind.* 2015, **47**, 46–53, doi:10.7584/ktappi.2015.47.4.046.
45. Sjostrand, B.; Brolinson, A. Addition of Polyvinylamine in Chemi-Thermomechanical Pulp and Kraft Pulp and the Effects on Dewatering, Strength, and Air Permeance. *Bioresources* 2022, **17**, 4098–4115, doi:10.15376/biores.17.3.4098-4115.
46. J.-L. DiFlavio; R. Bertoia; R. Pelton; M. Leduc The Mechanism of Polyvinylamine Wet-Strengthening. In Proceedings of the Advances in Paper Science and Technology; Cambridge, UK, 2005; pp. 1293–1316.
47. Norbert Schall; Ellen Krüger; Rainer Blum; Martin Rübenacker Polymers on a Polyvinylamine Basis Improve Dry Strength of Packaging Papers. *TAPPSA Tech. Assoc. Pulp Pap. Ind. South. Afr.* 2008.
48. Feng, X.; Pelton, R.; Leduc, M.; Champ, S. Colloidal Complexes from Poly(Vinyl Amine) and Carboxymethyl Cellulose Mixtures. *Langmuir* 2007, **23**, 2970–2976, doi:10.1021/la0628064.
49. Park, J.; Choi, Y.; Kim, K.; Chung, H.; Sohn, D. Aggregation Processes of a Weak Polyelectrolyte, Poly (Allylamine) Hydrochloride. *Bull.-Korean Chem. Soc.* 2008, **29**, 104.
50. Johansson, E.; Blomberg, E.; Lingström, R.; Wågberg, L. Adhesive Interaction between Polyelectrolyte Multilayers of Polyallylamine Hydrochloride and Polyacrylic Acid Studied

Using Atomic Force Microscopy and Surface Force Apparatus. *Langmuir ACS J Surf Colloids* 2009, 25, 2887–2894, doi:10.1021/la803628w.

51. Liu, Y.-L.; Wei, C.-P. Method for Preparing Poly(Allylamine) Hydrochloride and Derivatives Therefrom. Patent US20130123433A1. United States, 2013.
52. Pelton, R.; Yang, D.; Gustafsson, E. Polymers That Strengthen Never-Dried Joints between Wet Cellulose Surfaces – A Review. *BioResources* 2019, 14, 2389–2419, doi:10.15376/biores.14.1.Pelton.
53. Chin, S.M.; Youn, H.J.; Ryu, J.; Sim, K. Polyelectrolyte Multilayering of Fibers with Different Polymer Combinations and a Comparison of Its Effect on Paper Strength with a Conventional Dry Strength Agent Treatment. *Nord. Pulp Pap. Res. J.* 2012, 27, 915–922, doi:10.3183/NPPRJ-2012-27-05-p915-922.

CAPÍTULO 5

EFEITO DE LAS AGUAS DE PROCESO EN LA INCORPORACIÓN DE LOS ADITIVOS

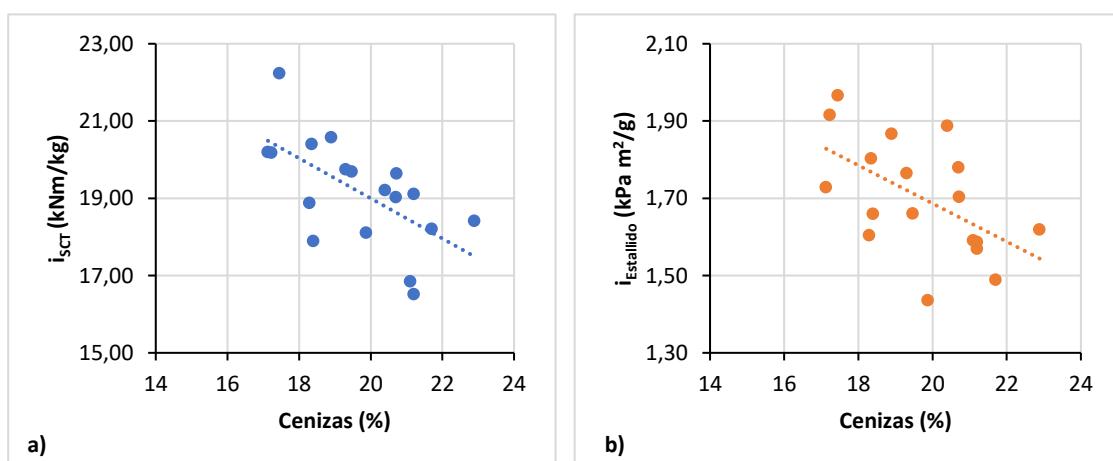


- 5.1. INCORPORACIÓN DE POLIACRILAMIDAS (PAM) AL PAPEL RECICLADO**
- 5.2. INCORPORACIÓN DE QUITOSANO AL PAPEL RECICLADO**
- 5.3. INCORPORACIÓN DE POLIVINILAMINA Y CARBOXIMETILCELULOSA AL PAPEL RECICLADO**
- 5.4. COMPARACIÓN DE LAS MODIFICACIONES REALIZADAS CON AGUAS DE PROCESO**
- 5.5. BIBLIOGRAFÍA**

Efecto de las aguas de proceso en la incorporación de los aditivos

En el presente capítulo, se van a exponer los resultados de los estudios de modificación del papel reciclado con los distintos aditivos utilizando aguas de proceso en la producción de las hojas de ensayo.

Como se explica en el capítulo 2, las aguas de proceso contienen tanto materia orgánica como inorgánica, cuyos contenidos varían según la calidad del papel producido en cada máquina. En el apartado 3.1.3, se han reportado contenidos de cargas minerales, medidas con el ensayo de residuo de ignición, de hasta el 50% del total de materia seca presente en las aguas de proceso (Tabla 3.1). Así pues, se puede estimar que la mitad del contenido de materia seca de las aguas de proceso son cargas minerales y pigmentos, y la otra mitad corresponden a finos, restos de almidón y otras sustancias orgánicas. Esas características de las aguas de proceso, producen una disminución en las propiedades mecánicas del papel, probablemente debida al incremento de las cenizas en el mismo [1–3]. Examinando las propiedades de hojas de ensayo sin aditivo preparadas utilizando agua de proceso (Figura 5.1), se observa que hay una gran dispersión de los resultados, lo que está ligado a la variación en composición que presentan estas aguas, tal y como se ha comentado en el apartado 3.1.3. Si que se observa, como tendencia general, que las propiedades mecánicas disminuyen con el aumento en el contenido de cenizas en estas aguas.



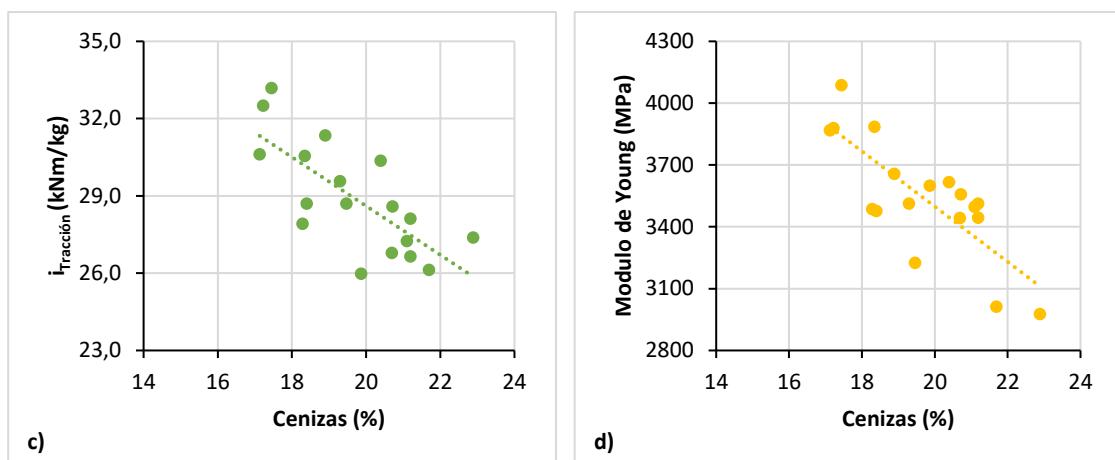


Figura 5.1. Propiedades mecánicas de distintos blancos realizados con aguas de proceso (AGP).

A modo de ejemplo, comparando los valores promedios de varias repeticiones de las propiedades de papeles producidos con aguas frescas y aguas de proceso, se observa cómo aumenta el contenido de cenizas del papel preparado con aguas de proceso a la par que disminuyen las propiedades mecánicas (Tabla 5.1).

Tabla 5.1. Comparación de las propiedades mecánicas del papel de gramaje 130g/m² fabricado con aguas frescas y aguas de proceso.

Muestra	Aguas Frescas (AGF)	Aguas de proceso (AGP)
Número de repeticiones en el promedio	17 grupos de 5 hojas de ensayo	38 grupos de 5 hojas de ensayo
Gramaje (g/m ²)	132,5 ± 1,7	134,5 ± 5,7
Cenizas (%)	10,0 ± 0,1	20,2 ± 0,9
Gurley (s)	19 ± 1	46 ± 4
i_{SCT} (kNm/kg)	19,92 ± 0,37	19,15 ± 0,42
$i_{Estallido}$ (kPa m ² /g)	1,87 ± 0,05	1,69 ± 0,05
$i_{Tracción}$ (kNm/kg)	32,0 ± 0,7	28,5 ± 0,7
Alargamiento (%)	1,72 ± 0,05	1,84 ± 0,05
Módulo de Young (MPa)	3643 ± 116	3440 ± 47

El comportamiento de la adsorción de aditivos poliméricos, especialmente de naturaleza catiónica, sobre las fibras de celulosa para la fabricación de papel se ha estudiado extensamente durante las últimas décadas [4–9]; sin embargo, el número de estudios relacionados con el efecto del reciclado de papel sobre la adsorción de polímeros es escaso y, en la mayor parte, se trata de fibras que han sido recicladas en condiciones de laboratorio sin incorporar aguas de proceso. El reciclaje puede influir no sólo en las propiedades del papel, sino también en las características de adsorción de los polielectrolitos, ya que durante el reciclaje se producen diversos cambios, incluidos cambios en el área de la superficie, el radio de los poros y las propiedades químicas de la superficie [10].

Efecto de las aguas de proceso en la incorporación de los aditivos

Por estas razones se considera necesario realizar un estudio exhaustivo de la influencia que los aditivos tienen en las fibras recicladas en condiciones más cercanas a la producción industrial, utilizando las aguas de proceso que, tal y como se ha explicado en el apartado 3.1.3, han sido obtenidos de una máquina de producción cada día de la preparación de las hojas de ensayo. De esta forma se podrá estudiar los beneficios en condiciones más cercana a un posible escalado industrial.

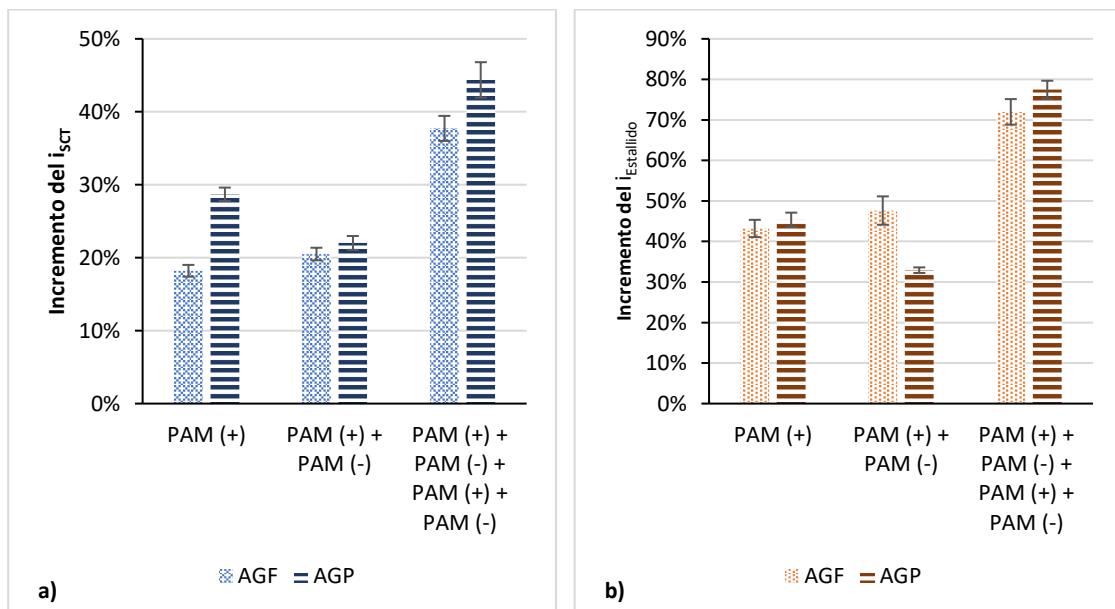
5.1. Incorporación de poliacrilamidas (PAM) al papel reciclado

Para el estudio de optimización de la incorporación de poliacrilamidas con aguas de proceso de máquina se ha seguido el esquema de trabajo incluido en el apartado 3.10.3.1.

5.1.1. Efecto de las aguas de proceso en la incorporación de poliacrilamidas

Con las mismas poliacrilamidas utilizadas en el estudio inicial con aguas frescas (apartado 4.1), se ha estudiado el efecto de las aguas de proceso en la incorporación de las poliacrilamidas en 1, 2 y 4 capas, alternando catiónica y aniónica, incorporando en todos los casos cada capa a una dosis del 1% en peso.

Los resultados obtenidos (Figura 5.2) muestran incrementos porcentuales, en las propiedades mecánicas, similares a los obtenidos con aguas frescas. Tal y como se observa en la Tabla 5.1, las propiedades de partida del papel sin aditivos preparado con aguas de proceso son inferiores al preparado en condiciones de laboratorio o con aguas frescas; con las pruebas realizadas se observa que la incorporación de las poliacrilamidas, mejora estas propiedades, lo que indicaría que la presencia de las cenizas y otros componentes de las aguas de proceso, no evitan el incremento de las propiedades mecánicas que otorgan las poliacrilamidas al papel.



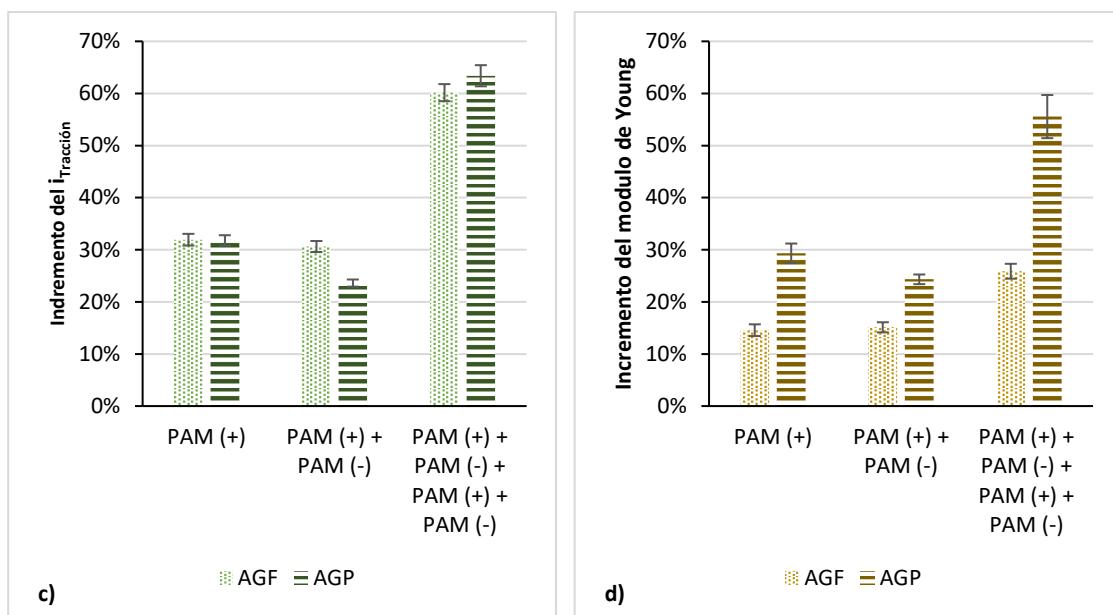


Figura 5.2. Comparación de los incrementos en las propiedades mecánicas obtenidos con las poliacrilamidas (PAMs) con aguas frescas (AGF) y aguas de proceso (AGP).

5.1.2. Estudio de distintos factores de incorporación

Como parte de este trabajo, se han realizado pruebas para la optimización de la dosis, el número de capas y el orden de incorporación de las poliacrilamidas.

Las primeras pruebas de optimización de dosis se realizaron mediante seguimiento de las medidas del potencial Z y de la demanda catiónica, tras la incorporación en distintas dosis de la poliacrilamida catiónica [EKA FIX 54] con poliacrilamida aniónica [EKA PL 7430]. Los resultados obtenidos se representan en las Figura 5.3 y Figura 5.4.

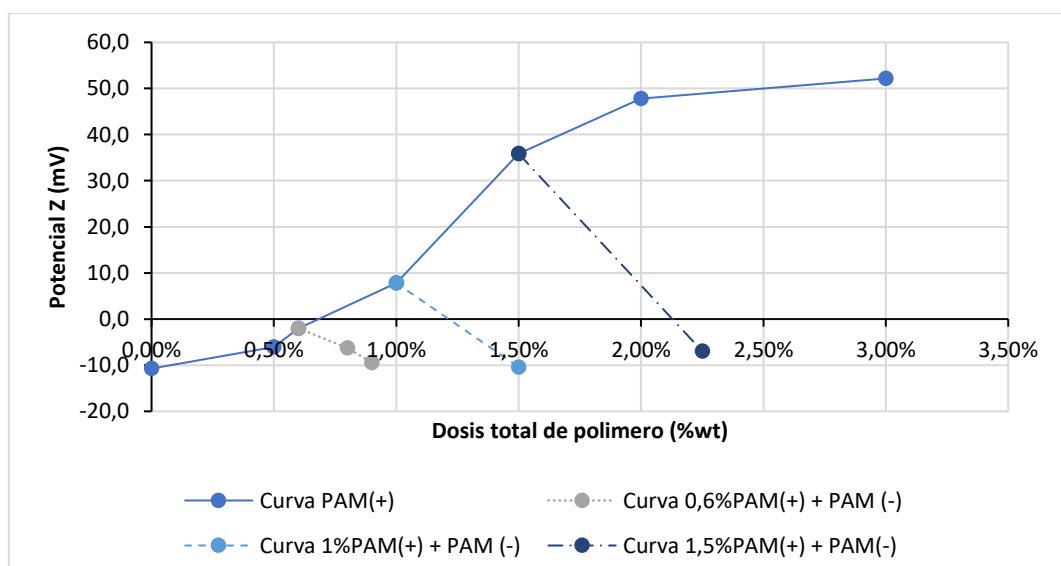


Figura 5.3. Medida del potencial Z para la incorporación a distintas dosis de poliacrilamida catiónica y aniónica con aguas de proceso (AGP).

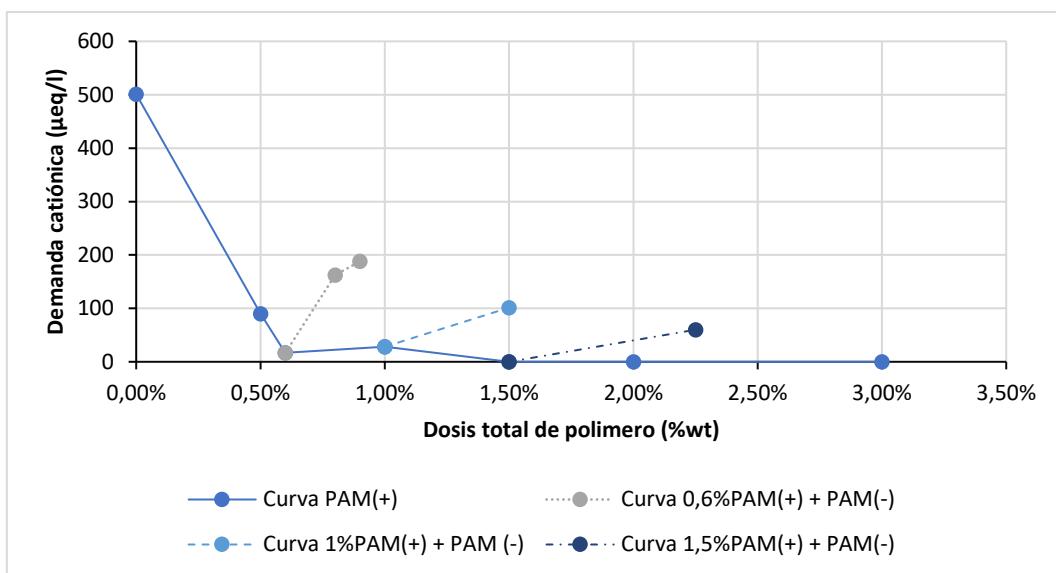


Figura 5.4. Medida de la demanda catiónica para la incorporación a distintas dosis de poliacrilamida catiónica y aniónica con aguas de proceso (AGP).

El aumento del potencial Z al incorporar la poliacrilamida catiónica junto con la disminución de la demanda catiónica es indicativo de la fijación de los polímeros en las fibras. La posterior adición del polímero aniónico, devuelve las fibras a potenciales negativos, esencial para evitar posibles problemas posteriores en máquina. Sin embargo, la demanda catiónica es inferior a la inicial lo que indicaría que parte de las partículas aniónicas de las aguas se están fijando a las fibras junto con los aditivos.

A partir de estos resultados del potencial Z y de la demanda catiónica se seleccionaron 4 dosis distintas de aplicación, con el fin de seleccionar entre estas la dosis de incorporación óptima para maximizar las propiedades mecánicas. Se consideró que era de interés el incluir una dosis inferior a la mínima estudiada con el potencial Z, y se eliminó la de mayor dosis por tratarse de valores muy elevados para su posterior aplicación industrial. La tabla siguiente muestra los experimentos finalmente realizados.

Tabla 5.2. Dosis de incorporación de PAM

	Dosis PAM (+) EKA FIX 54	Dosis PAM (-) EKA PL 7430
Dosis 1	0,3%	0,15%
Dosis 2	0,6%	0,3%
Dosis 3	1%	0,5%
Dosis 4	1,5%	0,8%

Las pruebas en relación al número de capas incorporadas y el orden de incorporación se han explicado el apartado 3.10.3.1.

5.1.2.1. Dosis de incorporación

- Incorporación única de poliacrilamida catiónica [PAM (+)]**

Al incorporar una capa de poliacrilamida catiónica, se observa que las propiedades mecánicas se incrementan de forma considerable a partir de una dosis de 0,6% en peso. Para dosis superiores se ve una estabilización de las propiedades mecánicas, a excepción del estallido y el módulo de Young, con incrementos significativos en la dosis del 1,5%.

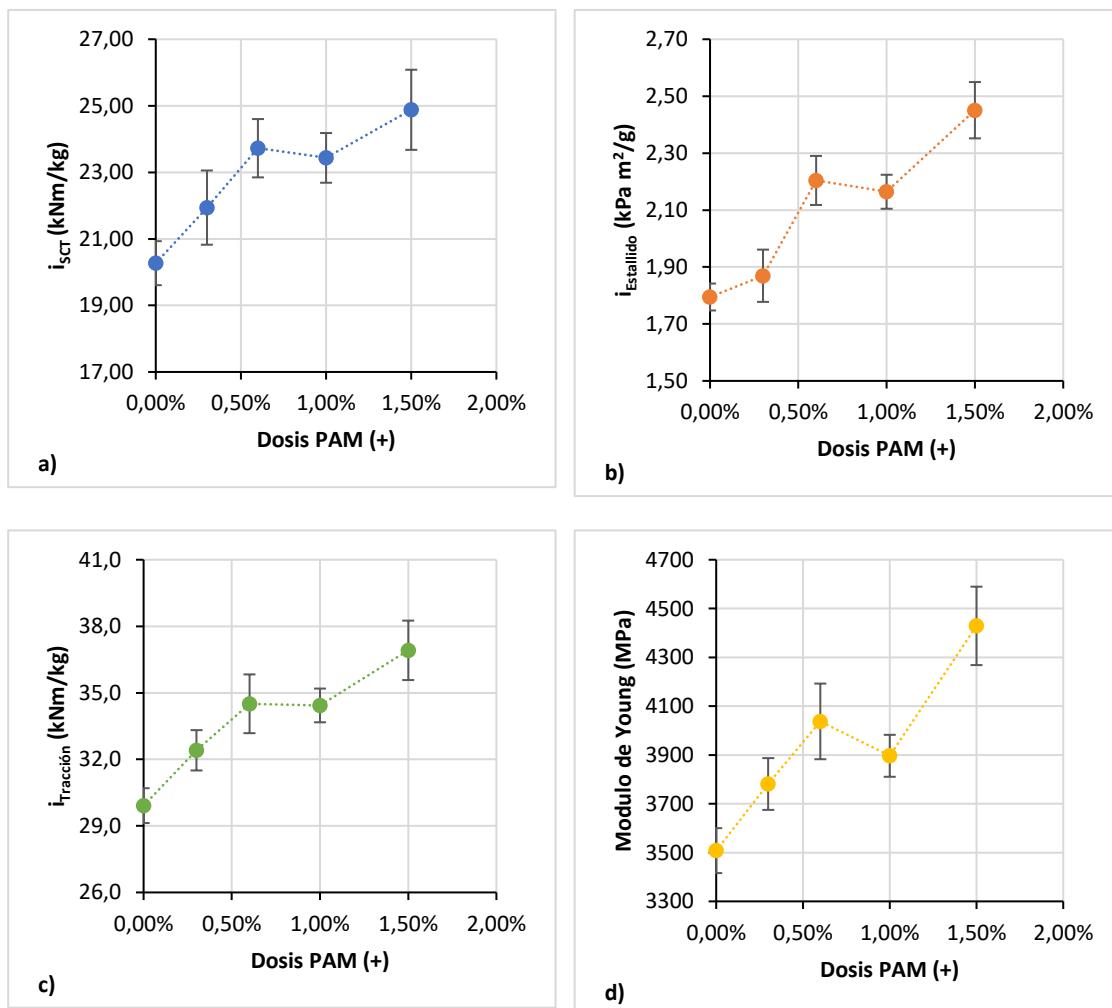


Figura 5.5. Propiedades mecánicas a distintas dosis de PAM (+) con aguas de proceso (AGP).

- Incorporación en dos capas: PAM (+) + PAM (-)**

En el caso de la incorporación en dos capas, los resultados han sido para las distintas dosis ensayadas han sido similares entre sí (Figura 5.6), encontrando que las diferencias entran dentro de la variación propia de las medidas. Los resultados obtenidos siguen la línea de lo obtenido con la incorporación de las dos capas de poliacrilamida con aguas frescas (apartado 4.1), no

observándose un aumento en las propiedades mecánicas tras la incorporación de la capa de poliacrilamida aniónica.

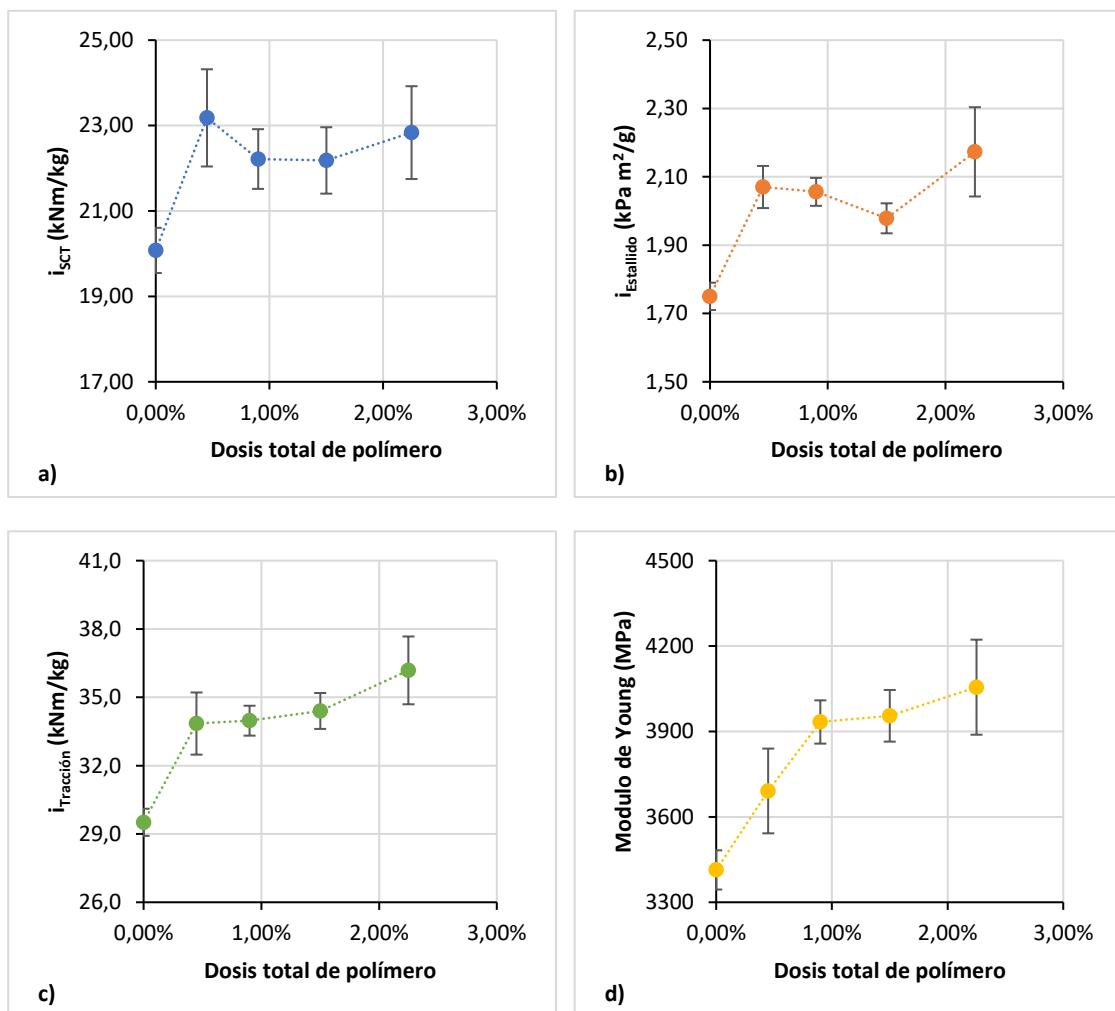


Figura 5.6. Propiedades mecánicas a distintas dosis de PAM (+) + PAM(-) con aguas de proceso (AGP).

- Incorporación en cuatro capas: PAM (+) + PAM (-) + PAM (+) + PAM (-)**

Se ha estudiado la incorporación en cuatro capas para dos dosis diferentes de cada polímero por capa. Por un lado, para las dosis del 0,6% PAM (+) y 0,3% PAM (-) y, por otro lado, la dosis de 1% PAM (+) y 0,5% PAM (-).

En ambos casos, el incremento en el número de capas lleva asociado un incremento en las propiedades mecánicas. Sin embargo, las diferencias entre las dos dosis ensayadas no son significativas, a excepción de los resultados de tracción.

Estos resultados concuerdan con lo observado con dos capas, en los que dosis mayores no producían mejores resultados.

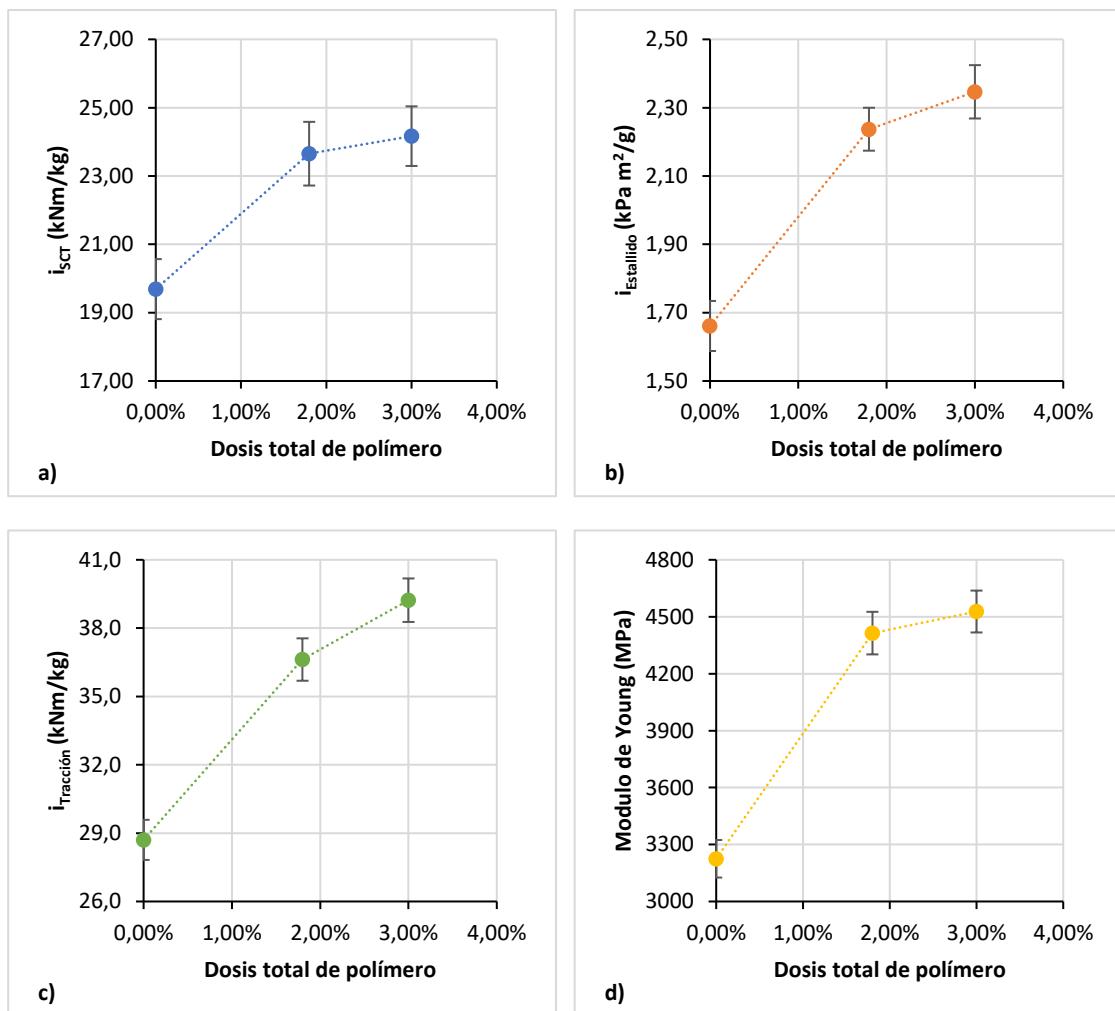


Figura 5.7. Propiedades mecánicas a distintas dosis incorporada en capas: PAM (+) + PAM(-) + PAM (+) + PAM(-) con aguas de proceso (AGP).

Al estudiar el efecto del incremento en el número de capas incorporadas (Figura 5.8 y Figura 5.9), se observa que la adición del polímero aniónico disminuye algunas de las propiedades con respecto a las obtenidas con el polímero catiónico, especialmente el estallido. Las propiedades de tracción y módulo de Young no disminuyen con la incorporación del polímero aniónico.

Esta disminución de algunas propiedades podría deberse a que el polímero aniónico, en lugar de unirse al polímero catiónico, compitiera con las fibras por el mismo y perjudicara finalmente las propiedades del papel. También es posible, como indican algunos autores [11,12], que las uniones creadas por este polímero aniónico sean más débiles y por eso afectaran así a las propiedades.

Comparando con los resultados obtenidos con aguas frescas (Figura 4.11) se observa un comportamiento diferente ya que, aunque el polímero aniónico no aportaba mejora en las propiedades tampoco producía una disminución de las mismas.

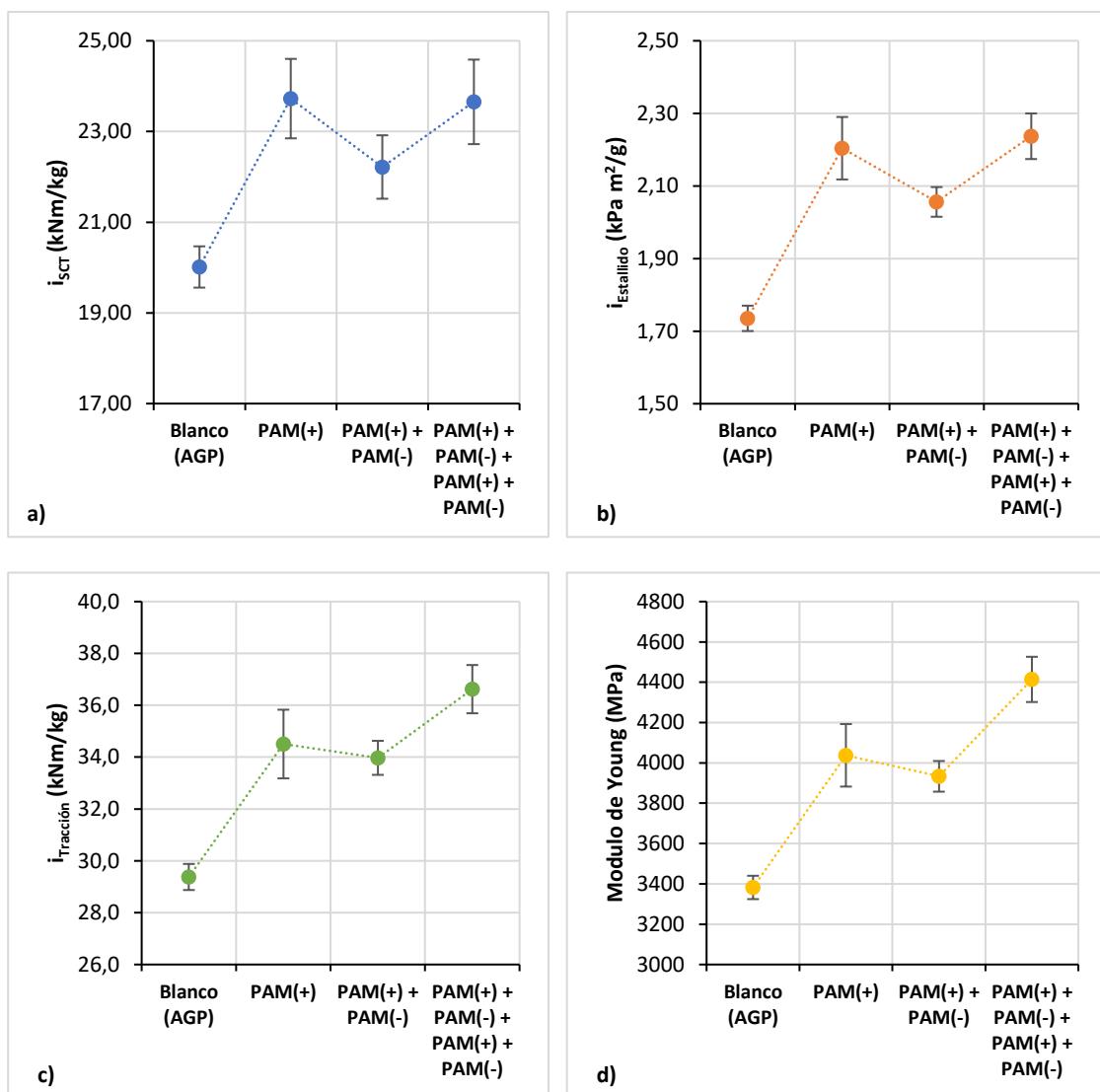
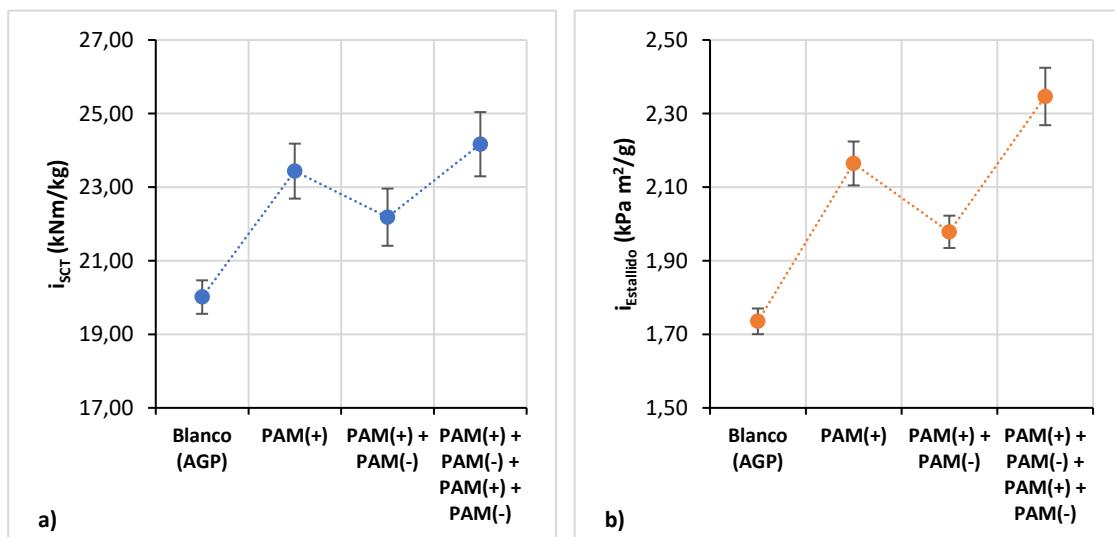


Figura 5.8. Propiedades mecánicas para dosis de 0,6% PAM (+) y 0,3% PAM(-) en cada capa aplicada con aguas de proceso (AGP).



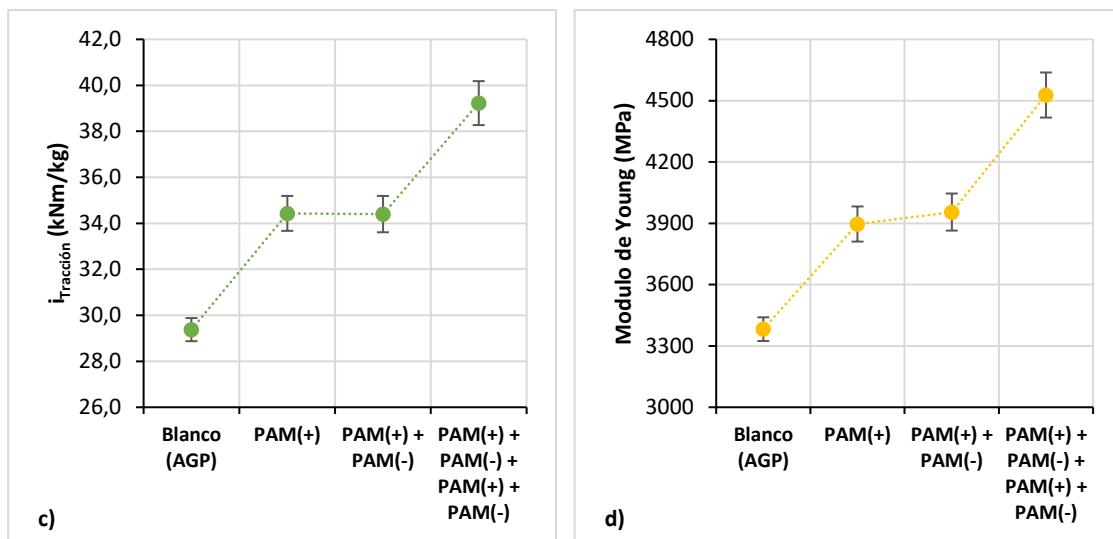


Figura 5.9. Propiedades mecánicas para dosis de 1% PAM (+) y 0,5% PAM (-) aplicadas en diferentes capas con aguas de proceso (AGP).

Otra causa de los efectos observados podría ser que la basura aniónica presente en las aguas de proceso, se esté fijando con la adición del polímero aniónico (como veíamos en la reducción de la demanda catiónica de las aguas en la Figura 5.4). Las poliacrilamidas catiónicas son habitualmente utilizadas como retentivo, por lo que es habitual un incremento de las cenizas del papel como consecuencia de su incorporación. Sin embargo, el incremento en la dosis de las poliacrilamidas (Figura 5.10) no ha dado lugar a un incremento claro de las cenizas.

También se ha observado que el incremento en las dosis de polímero, supone una disminución del Gurley de los papeles (aumenta su porosidad), como se puede ver en la Figura 5.10.b. Al añadir los polímeros, con los que se pretende incrementar el área de enlace entre las fibras, cabría esperar que este parámetro, que indica la resistencia de la hoja de papel al paso de aire, pudiera verse afectado negativamente, aumentando la resistencia de la misma. Sin embargo, los datos reflejan resultados muy distintos. Con aguas frescas (Figura 4.14) también disminuía el Gurley respecto a los valores obtenidos con el blanco, pero esta variación se podía atribuir a la cantidad de cenizas del papel final. Esto no ocurre así con las aguas de proceso, en las que no se ha observado una relación directa entre las cenizas y el Gurley.

La disminución del Gurley está relacionada con un aumento en la porosidad del papel. Esto podría deberse a la forma en que las poliacrilamidas se unen a las fibras, posiblemente recubriendo la fibra en lugar de formar más uniones en los huecos entre las mismas. Tajik et al. [13] en sus estudios con poliacrilamida catiónica y nanocelulosa, mostraron resultados bastante similares en la incorporación única de poliacrilamida, observando también disminuciones del valor del Gurley al añadir la PAM(+), que en su caso aumentaba al incrementar la dosis.

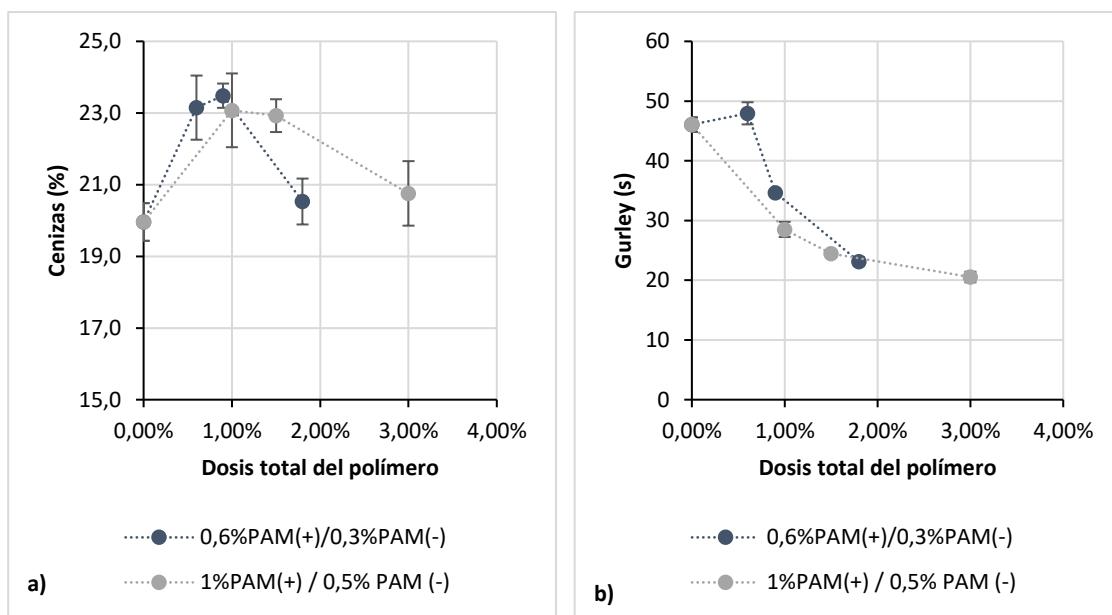
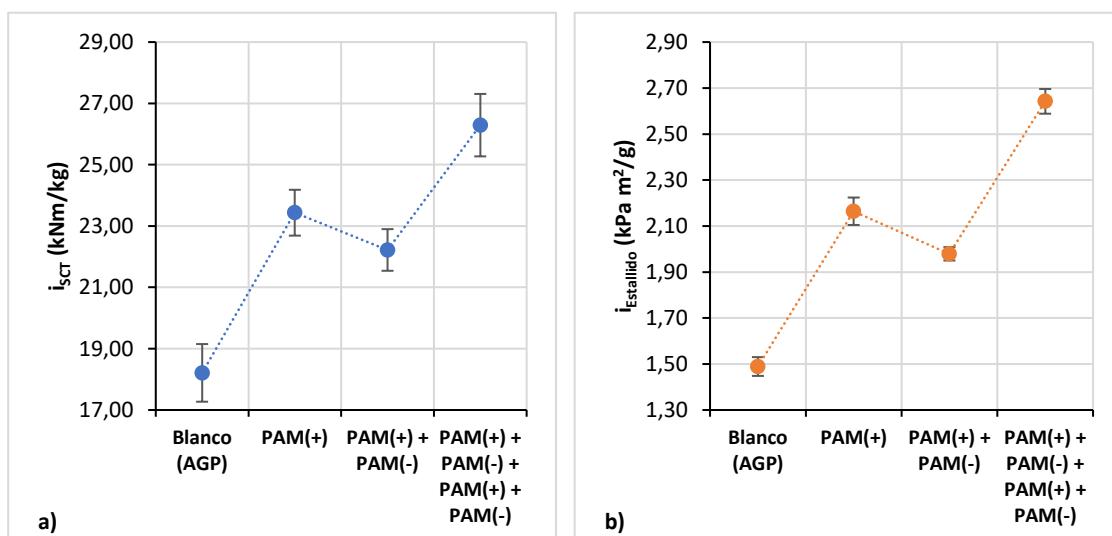


Figura 5.10. Contenido en cenizas y Gurley en función de la dosis de polímero total incorporada (AGP).

En general, tanto para las dos como para las cuatro capas de incorporación, y con todas las dosis, la utilización de aguas de proceso para la producción de las hojas de mano ha proporcionado incrementos menores en las propiedades a los que se obtuvieron con aguas frescas. A pesar de los resultados obtenidos para el potencial Z y la demanda catiónica al variar la cantidad de aditivo, se decidió estudiar si la cantidad de poliacrilamida aniónica similar a la cantidad de poliacrilamida catiónica pudiera ser un factor importante a considerar.

En la Figura 5.11 se muestran los efectos que sobre las propiedades mecánicas del papel al incorporar cantidades iguales de poliacrilamida catiónica y aniónica.



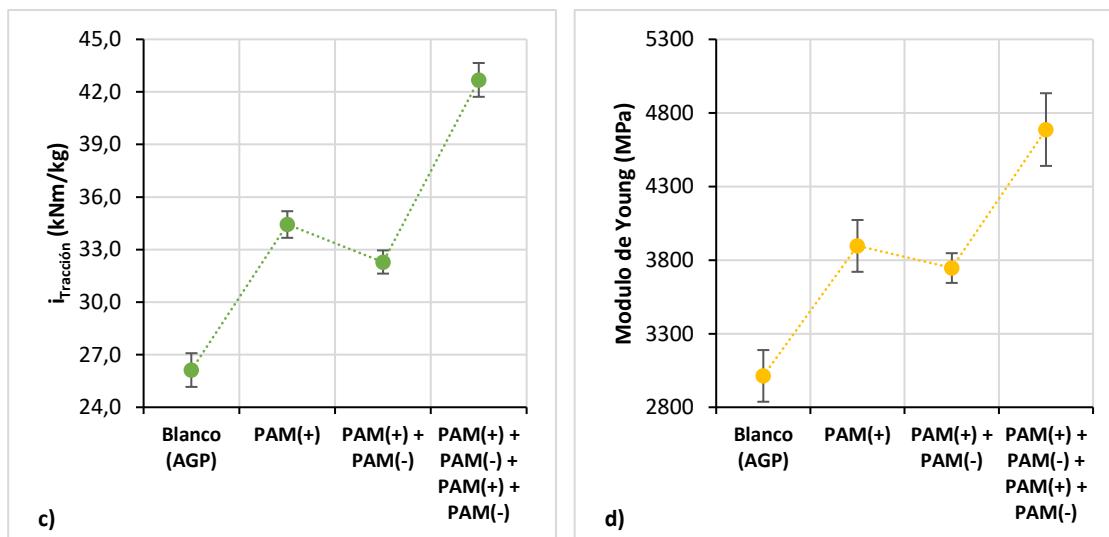


Figura 5.11. Propiedades mecánicas para dosis de 1% PAM (+) y 1% PAM(-) aplicadas en diferentes capas con aguas de proceso (AGP).

En el caso de las dos capas de incorporación, los resultados obtenidos son similares a los que se obtenían con las dosis del 1% PAM(+) + 0,5% PAM(-), que pueden verse en la Figura 5.9. Sin embargo, el aumento en la dosis de la poliacrilamida aniónica tiene un efecto significativo en las propiedades obtenidas en las 4 capas de incorporación. Estos resultados han sido más parecidos a los obtenidos con aguas frescas. Esto podría deberse a que, al aumentar la dosis de la segunda capa de poliacrilamida (aniónica), facilitamos más puntos de unión para la tercera capa (catiónica), aumentando la cantidad de polímero adsorbido y por tanto las propiedades finales. De esta manera, de acuerdo a los resultados obtenidos con las aguas frescas, el aumento de las propiedades mecánicas sería debido principalmente al polímero catiónico, pero el aumento en la dosis de polímero aniónico nos facilitaría la adsorción de la siguiente capa catiónica aumentando también las propiedades.

5.1.2.2. Número de capas

Observando los resultados obtenidos en el apartado 5.1.2.1, la incorporación de la poliacrilamida aniónica (paso de 1 a 2 capas) no aporta variaciones significativas en las propiedades mecánicas (incrementos inferiores al 10%). El incremento de las propiedades mecánicas es debido a la incorporación de la primera capa (catiónica), mientras que la segunda capa (aniónica) permitirá evitar cationizar el sistema y mejora la adsorción de la tercera capa, catiónica.

La incorporación de la tercera y cuarta capas de poliacrilamida (catiónica-aniónica) ha supuesto un incremento mayor al utilizar dosis iguales para ambos polímeros. Estos resultados corroboran la función de la poliacrilamida aniónica como nexo de unión entre capas catiónicas.

5.1.2.3. Orden de las capas

Uno de los inconvenientes del uso de poliacrilamida catiónica es su función como retentivo y fijador, lo que supone que las cargas presentes en las aguas de proceso actúan como competencia directa de las fibras en la adsorción del polímero catiónico, debido a la carga aniónica de ambas. Por este motivo, se ha planteado la posibilidad de invertir el orden de incorporación de los polímeros, es decir, incorporar como primera capa la poliacrilamida aniónica y como segunda capa la poliacrilamida catiónica.

En general, las poliacrilamidas aniónicas tienen en su estructura grupos amida y grupos carboxilo (Figura 3.1) susceptibles de interaccionar por puentes de hidrógeno (Figura 5.12) con las fibras formando y anionizar aún más la superficie de las fibras, facilitando la adsorción de la poliacrilamida catiónica.

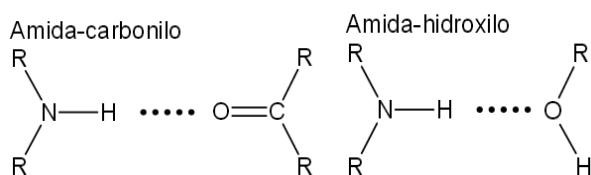
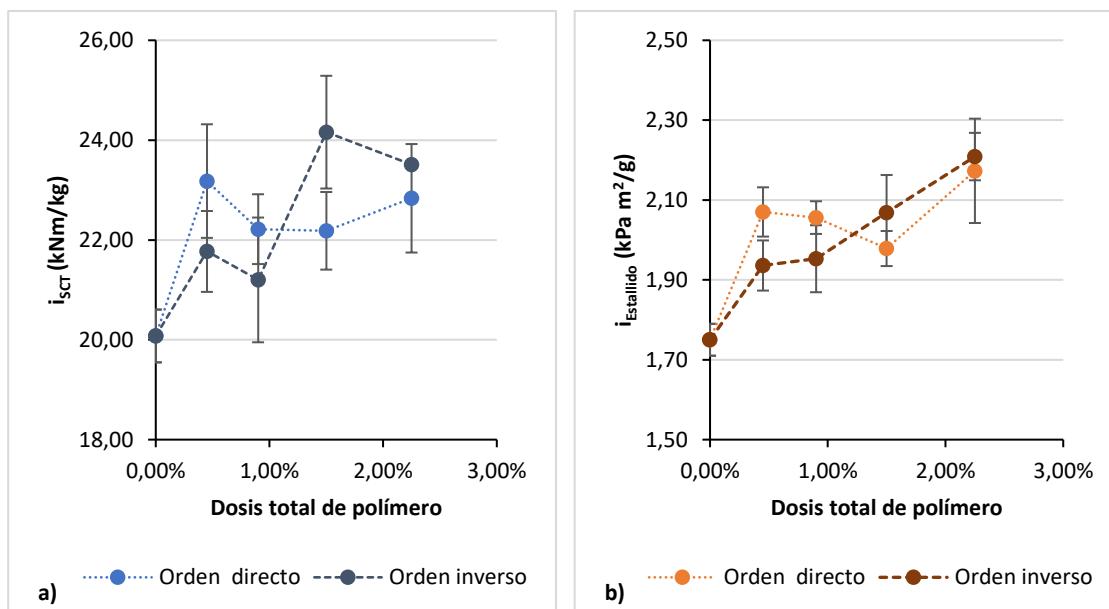


Figura 5.12. Esquema posibilidades puentes de H con amidas [14].

Las pruebas de cambio de orden de incorporación de las capas de poliacrilamidas se han realizado para distintas dosis (tabla 3.16 del apartado 3.10.3.1.).



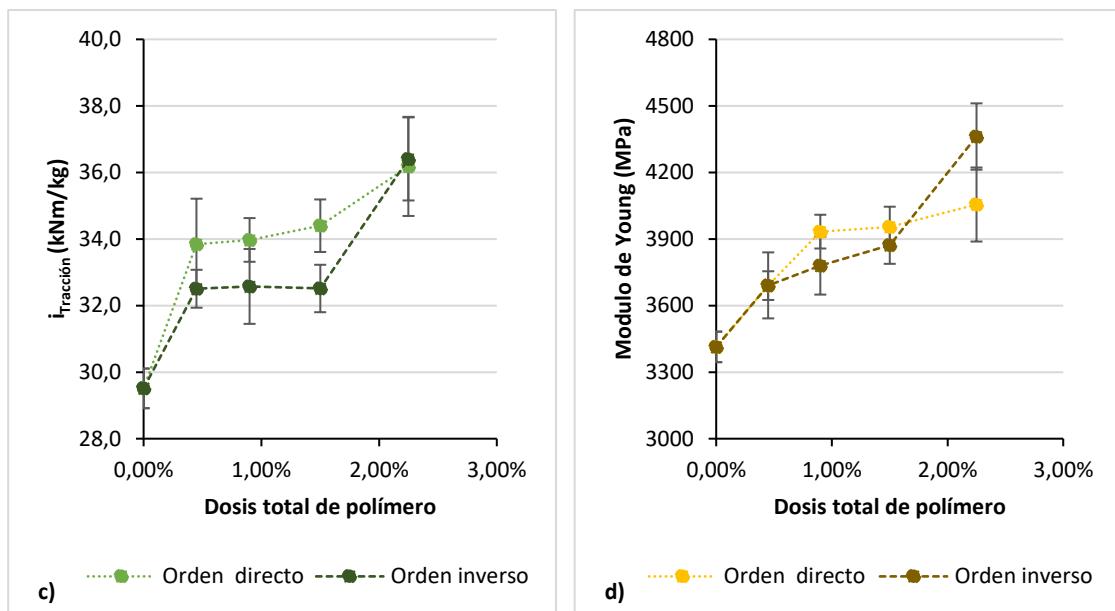


Figura 5.13. Propiedades mecánicas para incorporación en PAM (+) y PAM (-) de orden directo e inverso a distintas dosis con aguas de proceso (AGP).

Como se puede ver en la Figura 5.13, los resultados obtenidos de las propiedades mecánicas para las dos dosis más bajas muestran inferiores para el orden inverso, aunque con variaciones dentro del intervalo de confianza de las medidas. Sin embargo, con las dosis mayores de poliacrilamida (1,5% y 2,5%) se observan algunos incrementos para la incorporación de la capa de poliacrilamida aniónica en primer lugar. Estos resultados apuntan a que el orden de incorporación más favorable es el orden directo, pero no es un factor determinante en las propiedades mecánicas en la incorporación de poliacrilamidas catiónicas y aniónicas a las fibras de papel reciclado con aguas de proceso.

Analizando los valores del Gurley (Figura 5.14), con objeto de comparar con los resultados obtenidos con otras incorporaciones (Figura 5.10), se observa que en el orden de incorporación directo (primera capa catiónica) los resultados son similares a lo obtenido previamente (Figura 5.10). El incremento en la dosis de los polímeros aumenta la porosidad del papel y, contrariamente a lo esperado, disminuye la cantidad de cenizas del mismo. Sin embargo, en el orden de incorporación inverso (primero la capa aniónica), los resultados varían según la dosis de incorporación sin una tendencia clara.

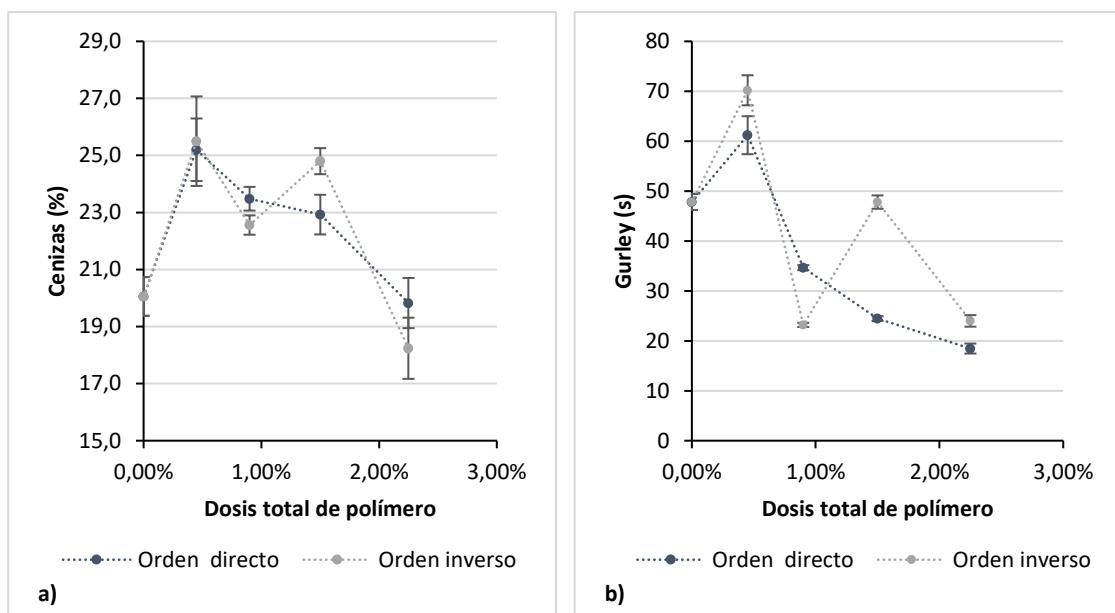


Figura 5.14. Contenido en cenizas y Gurley en función de la dosis de polímero total incorporada (AGP).

5.1.2.4. Selección de las mejores condiciones ensayadas

Como resumen del trabajo mostrado, se muestran en este punto las condiciones en las que se han conseguido los mejores resultados en los ensayos mecánicos:

- **Dosis:** incorporación de ambos polímeros a la misma dosis (1% en peso).
- **Capas:** Los mejores resultados se obtienen con las 4 capas de incorporación a dosis iguales de poliacrilamida catiónica y aniónica, a la dosis del 1% en peso para ambas.
- **Orden de incorporación:** para las dosis bajas no se ha visto un efecto significativo del orden de incorporación, sin embargo, en las dosis mayores se han observado algún leve incremento en las propiedades mecánicas con el orden de incorporación inverso. Sin embargo, no resulta un factor determinante al no ser diferentes estadísticamente.

5.1.2.5. Medida del área de enlace (RBA)

Se ha llevado a cabo una medida del área de enlace sobre las hojas de ensayo modificadas para evaluar si la incorporación de los distintos polímeros produce un aumento de las interacciones y enlaces entre las fibras. La medida se ha realizado según el procedimiento descrito en el punto X.Y.Z.

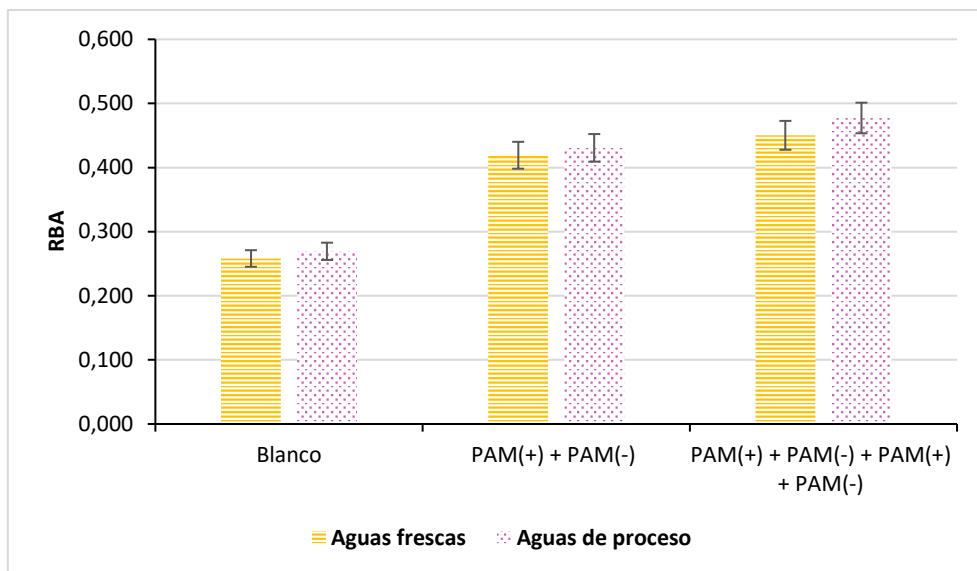


Figura 5.15. Medida del RBA para hojas de ensayo con incorporación de poliacrilamida catiónica y aniónica al 1%wt con aguas frescas y aguas de proceso, utilizando como poliacrilamida catiónica: EKA FIX 54.

Como puede verse en la Figura 5.15, se observa un aumento del área de enlace en todos los casos al incorporar las poliacrilamidas, tanto con aguas frescas como con aguas de proceso. Este aumento puede deberse a dos causas diferentes:

- Una primera sería que las poliacrilamidas se unieran a las fibras directamente facilitando las interacciones entre las mismas.
- Otra posible causa es que las propias poliacrilamidas formen una red interna entrecruzada con la celulosa.

Para obtener una mayor información a este respecto se realizó el marcado de las poliacrilamidas con productos fluorescentes y la observación por microscopía confocal.

5.1.2.6. Microscopía confocal

En la observación de las hojas de ensayo modificadas con poliacrilamida marcada para dar señal en fluorescencia se diferencian tres rangos de longitudes de onda:

- Una primera correspondiente a las fibras recicladas que poseen autofluorescencia en el canal DAPI, es decir, presentan emisión de luz a 461 nm lo que permite observar su estructura sin necesidad del marcado.
- Otro correspondiente a la poliacrilamida catiónica marcada con fluoresceína 5-isotiocianato (FITC) que presenta emisión de luz a 520nm, en el canal Green-Narrow.

- Y por último la poliacrilamida aniónica marcada con isoftiocianato de rodamina B (RBITC) presenta emisión de luz a 578nm en el canal TRITC.

En la Figura 5.16, de color azul pueden observarse las fibras de celulosa, en color verde las fibras la FITC-PAM (+) y en color rojo la RBITC-PAM (-).

Tal y como puede verse en la imagen obtenida (Figura 5.16), la poliacrilamida catiónica interacciona con algunas de las fibras permitiendo que la poliacrilamida aniónica se fije posteriormente sobre ella. Esto respaldaría la teoría planteada en el apartado anterior, en referencia a que las poliacrilamidas se unen a las fibras facilitando las interacciones entre las mismas. Así mismo, también quedaría descartada la teoría que proponíamos en la que las poliacrilamidas formaran una red interna entrecruzada con la celulosa.

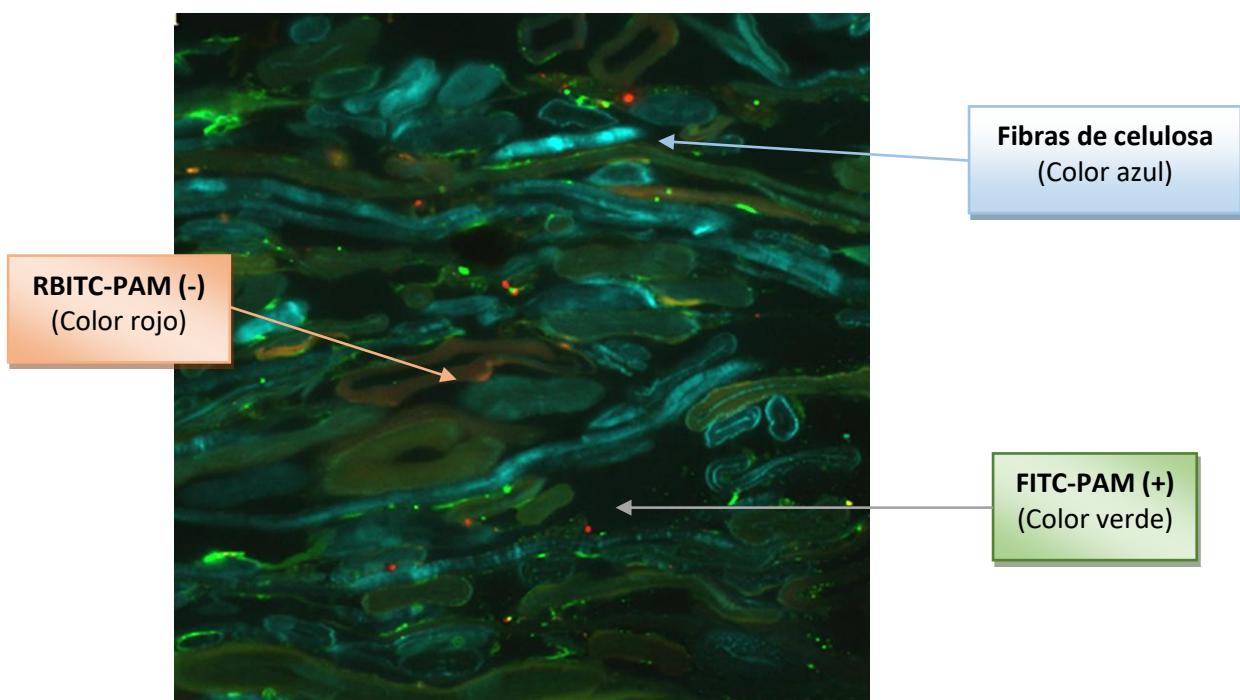


Figura 5.16. Microscopía óptica de fluorescencia de una hoja de ensayo modificada con dos capas de poliacrilamida: 1%wt PAM(+) + 1%wt PAM(-).

5.1.3. Comparación entre la adición de diferentes poliacrilamidas catiónicas

Como se ha explicado previamente en el capítulo 4, debido a factores externos a este trabajo (cambio en las casas comerciales), no se logró adquirir la poliacrilamida catiónica utilizada en la mayor parte de los estudios (EKA FIX 54). Por este motivo, fue necesario seleccionar una nueva poliacrilamida catiónica para continuar con los ensayos.

Se ha realizado un estudio comparativo entre distintos productos de poliacrilamida catiónica disponibles comercialmente (incluidos en el apartado 3.1.4), utilizando aguas de proceso. Los datos de los productos catiónicos comerciales empleados son los incluidos en la tabla 3.1.

Como poliacrilamida aniónica se utiliza en todos los casos el producto EKA PL 7430.

- **Incorporación en dos capas: PAM (+) + PAM (-)**

Para la comparación entre los cinco productos catiónicos diferentes, se ha realizado la incorporación en 2 capas al 1% en peso. Para conocer la dosis real del polímero incorporado, se aplicó una corrección, según información facilitada por el proveedor del polímero, teniendo en cuenta que el porcentaje en seco del producto se correspondía, no solamente con el peso del polímero sino también con compuestos adicionales como sales, aceites...

Las dosis de aplicación reales se han calculado e incluido en la Tabla 5.3.

Tabla 5.3. Composición de los productos PAM (+) comerciales.

Poliacrilamida catiónica	Sequedad	Cantidad real polímero	Dosis real en que se ha aplicado
PAM 1	100%	90-95%	0,93%
PAM 2	40%	30-32%	0,80%
PAM 3	40%	15%	0,38%
PAM 4*	40%	30-32%	0,80%
PAM 5	100%	90-95%	0,93%

(*) Según la información de la casa comercial la PAM 4 se correspondería con la poliacrilamida de los ensayos previos (EKA FIX 54).

El producto más afectado al hacer los cálculos para conocer la dosis real descontando los líquidos y disolventes ha sido la PAM 3 en la que la dosis real de aplicación, según los cálculos estimados ha sido en torno al 0.38% en peso. Las variaciones encontradas en algunas propiedades del papel (como el iSCT) obtenidas tras la realización de tres aplicaciones de este producto (Figura 5.17),

que podrían apuntar a una degradación del mismo, hicieron desestimar la repetición de la aplicación del producto al 1%. Por este motivo, este producto no se ha considerado en las comparativas posteriores.

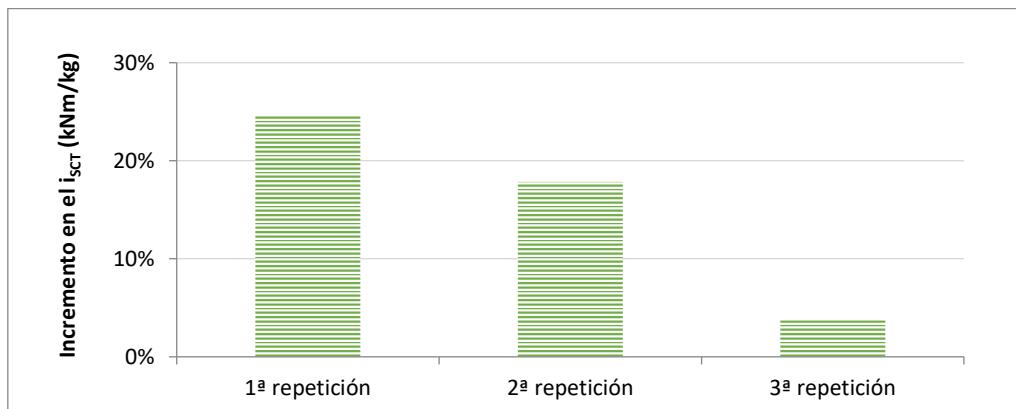
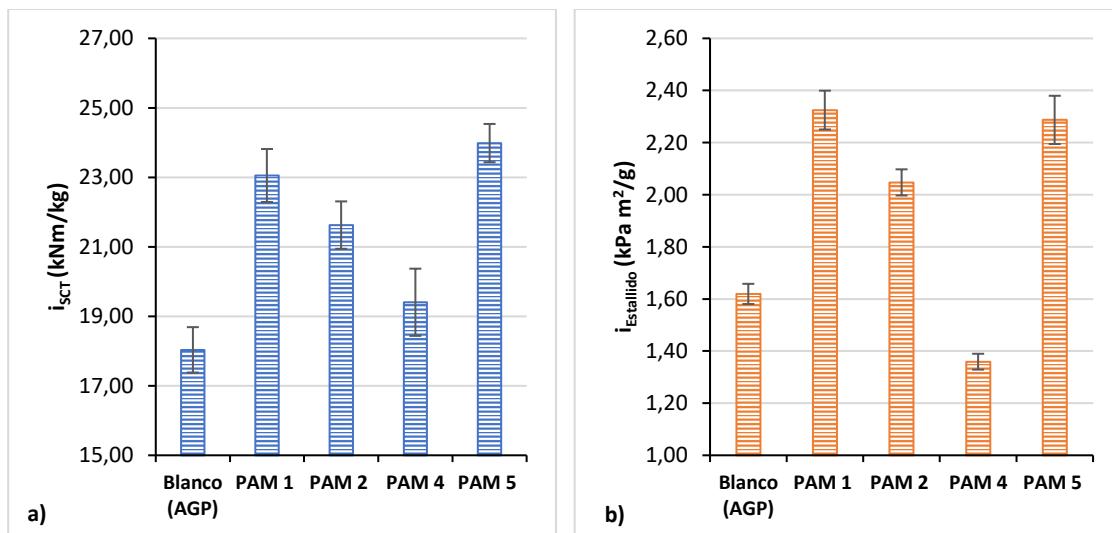


Figura 5.17. Variaciones en los incrementos del i_{SCT} entre las 3 repeticiones de la incorporación en dos capas de 1%PAM (+) 3 y 1% PAM (-), con aguas de proceso (AGP).

Los resultados de la incorporación en dos capas de las 4 poliacrilamidas catiónicas estudiadas mostraron incrementos mayores al utilizar: PAM 1 y PAM 5.



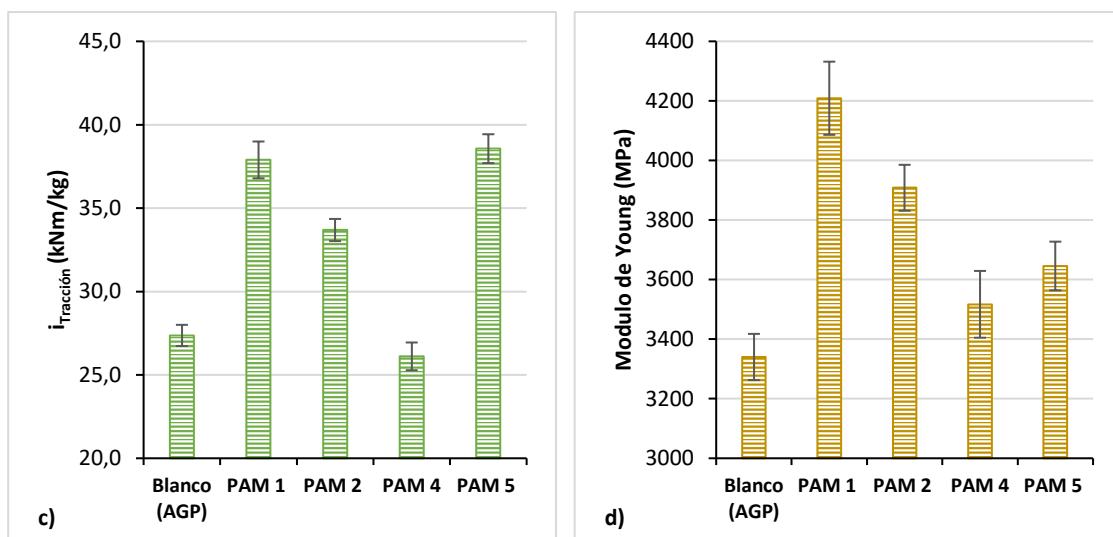


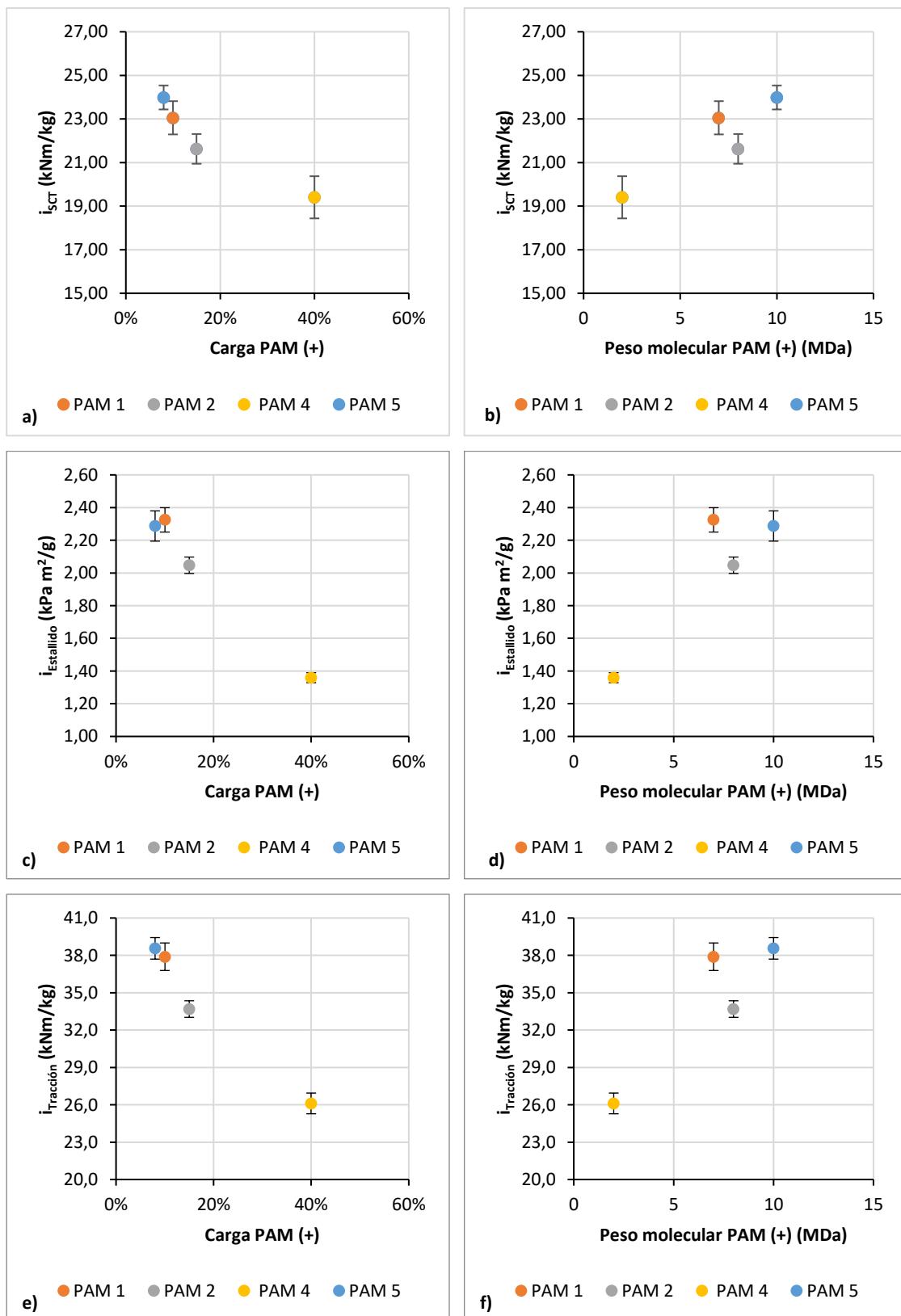
Figura 5.18. Comparación de resultados obtenidos en la incorporación en dos capas de 1%PAM (+) y 1% PAM (-), con las distintas poliacrilamidas catiónicas ensayadas (AGP).

Estos resultados se relacionan con las características propias de las poliacrilamidas. La absorción de la poliacrilamida catiónica en las fibras de celulosa depende principalmente del peso molecular del polímero y de su densidad de carga [15–17]. Si comparamos la carga y el peso molecular de los diferentes polímeros con las propiedades finales obtenidas en el papel (Figura 5.19), observamos que el incremento en la carga catiónica de los polímeros, lejos de favorecer las propiedades mecánicas del papel, las disminuye. Sin embargo, el incremento del peso molecular de los polímeros sí que supone un incremento en las propiedades mecánicas finales del papel.

Estos resultados concuerdan con lo obtenido por Lingström et al. para la adición de polímeros en multicapas, donde peso molecular menor produciría un menor incremento en las propiedades mecánicas del papel [17]. Lee et al. [16] consideran que el peso molecular es una característica clave en el caso de las poliacrilamidas que determinaría su adsorción, reconfiguración y floculación, considerando que un mayor peso molecular de la poliacrilamida aumentaría la capacidad de adsorción y la capacidad de floculación. Estas cadenas poliméricas más largas, de mayor peso molecular, se estirarían más y disminuirían las repulsiones electrostáticas en la superficie de las fibras, lo que aumentaría su capacidad de adsorción.

Igualmente, según los estudios de Mahanta et al. [15] a medida que aumenta la densidad de carga del polímero, este se expande y se vuelve más rígido. Esto afecta negativamente a la adsorción del polímero.

Las dos poliacrilamidas catiónicas que han dado mejores resultados (PAM 1 y PAM 5) son poliacrilamidas con baja carga catiónica y pesos moleculares mayores.



Efecto de las aguas de proceso en la incorporación de los aditivos

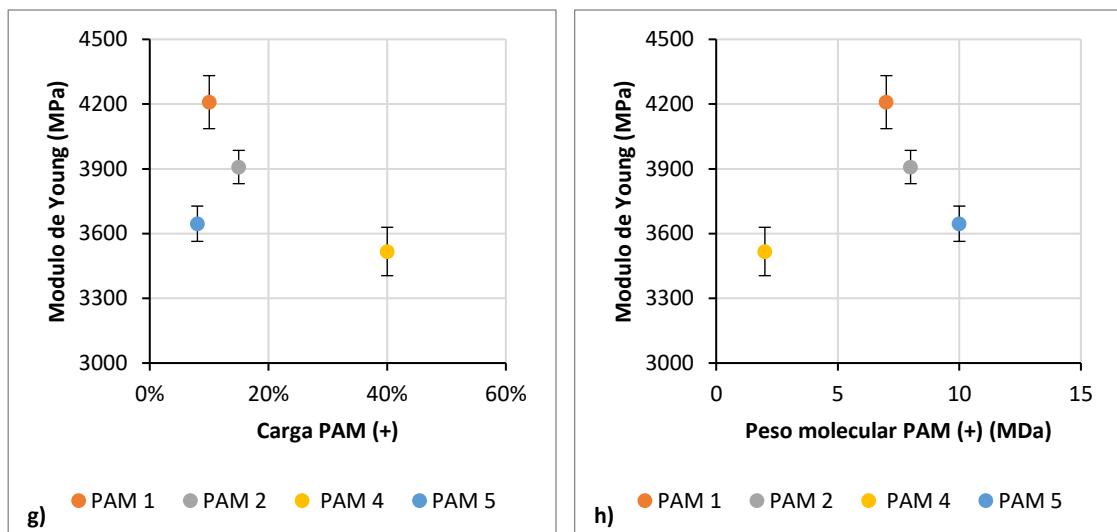
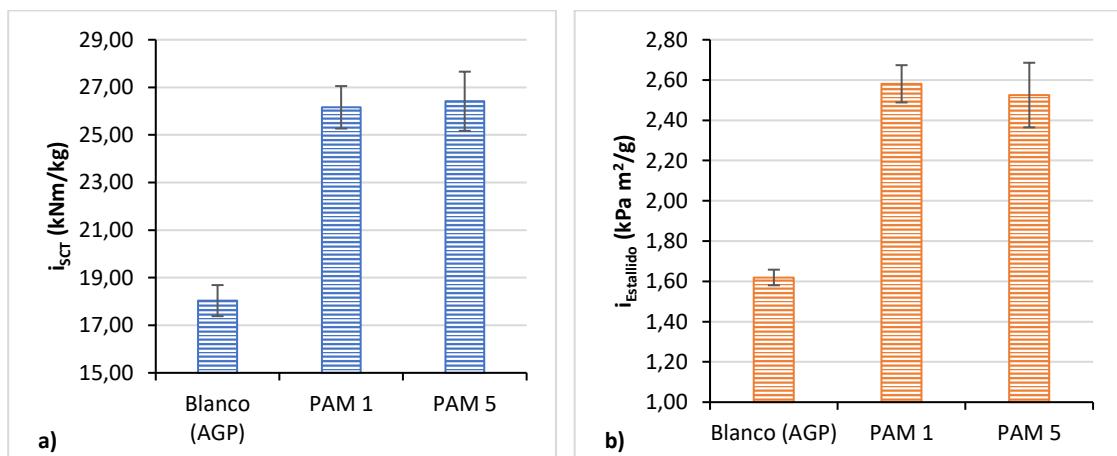


Figura 5.19. Variación en las propiedades mecánicas del papel en función de la carga y peso molecular de la PAM(+) utilizada (AGP).

- Incorporación en cuatro capas: PAM (+) + PAM (-) + PAM (+) + PAM (-)

Con las dos poliacrilamidas catiónicas en las que se ha observado mejores resultados (PAM 1 y PAM 5) se realizó la incorporación de 4 capas al 1% en peso, para seleccionar aquella con mejores resultados en las propiedades mecánicas. Sin embargo, los resultados obtenidos para ambas han sido similares (Figura 5.20), debido probablemente a la similitud en las características de ambas poliacrilamidas catiónicas, como se ha comentado previamente.



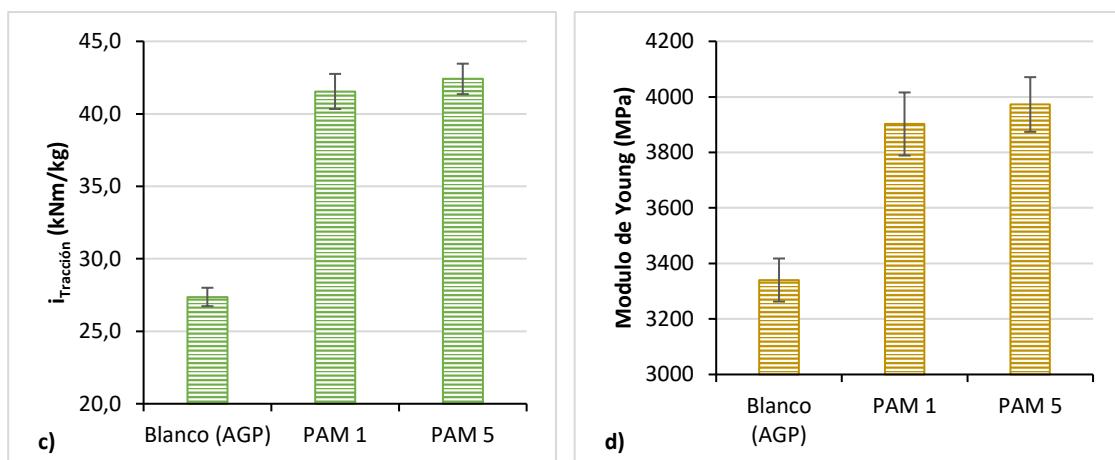


Figura 5.20. Comparación de resultados obtenidos en la incorporación en cuatro capas: 1%PAM (+) + 1% PAM (-) + 1%PAM (+) + 1% PAM (-), con las distintas poliacrilamidas catiónicas ensayadas.

5.1.3.1. Potencial Z y demanda catiónica

Se ha realizado una comprobación del efecto de todos los polímeros estudiados sobre la pasta y sobre las aguas de proceso mediante la medida del potencial Z y la demanda catiónica al final de la incorporación. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 5.21 y Figura 5.22.

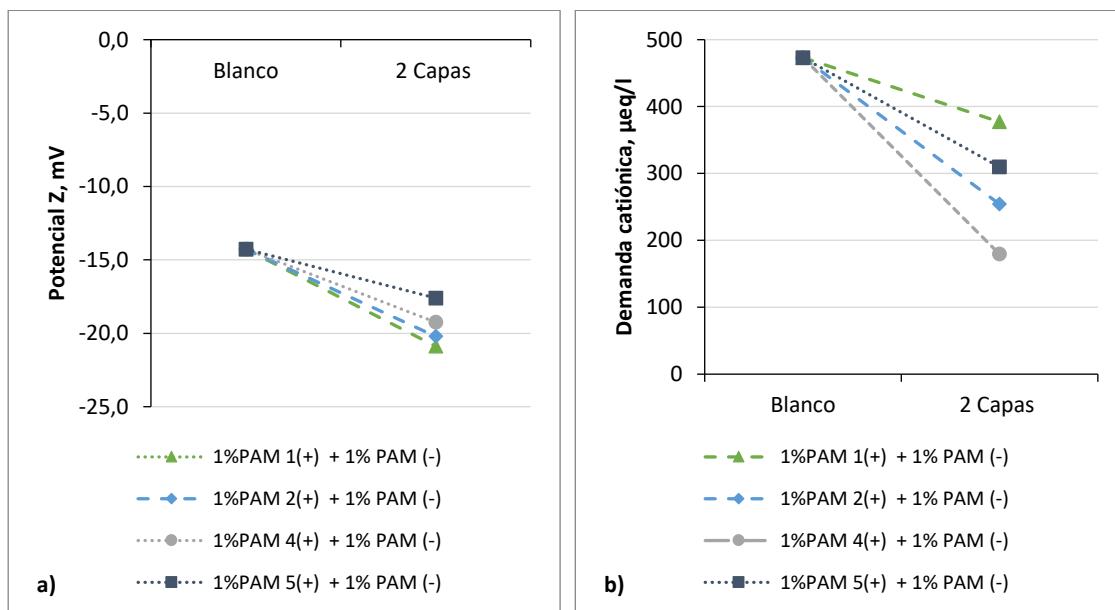


Figura 5.21. Medidas del Potencial Z (a) y la demanda catiónica (b) para las distintas incorporaciones en dos capas de poliacrilamida realizadas con aguas de proceso (AGP).

Efecto de las aguas de proceso en la incorporación de los aditivos

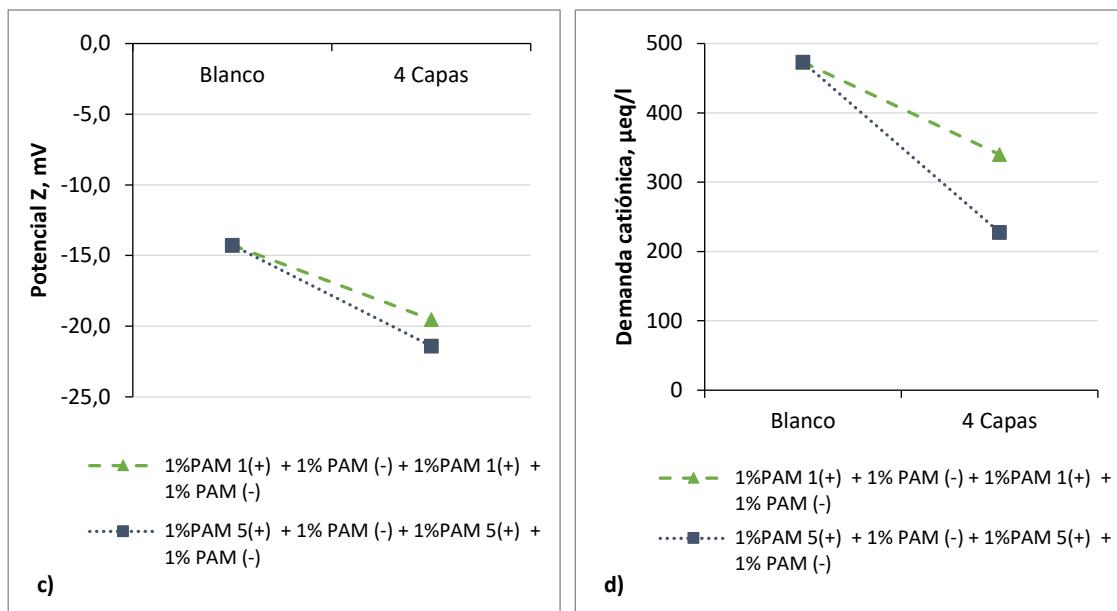


Figura 5.22. Medidas del Potencial Z (a) y la demanda catiónica (b) para las distintas incorporaciones en cuatro capas de poliacrilamida realizadas con aguas de proceso (AGP).

En todos los casos, la incorporación de las dos capas de poliacrilamida ha provocado una disminución de la demanda catiónica y del potencial Z de las fibras. Los resultados indicarían que, aunque existe cierta adsorción de los polímeros sobre la superficie de las fibras (disminución del potencial Z), también se está neutralizando una parte la basura aniónica de las aguas de proceso, provocando la disminución de la demanda catiónica. Estos resultados tienen sentido dado que uno de los principales usos de los productos de poliacrilamida catiónicos es como producto de retención o fijadores de basura aniónica [18].

Se ha seguido la incorporación de los polímeros en cada capa mediante la medida del potencial Z y demanda para las dos poliacrilamidas catiónicas con mejores resultados en las propiedades mecánicas (PAM 1 y PAM 5). Cada nueva capa de polielectrolito adsorbido neutraliza casi todas las cargas del previamente adsorbido, proporcionando simplemente una pequeña cantidad de exceso de carga. Este exceso de carga superficial constituye entonces la fuerza impulsora para una mayor adsorción de un polielectrolito con carga opuesta [20]. Se han observado variaciones en los valores medidos para cada capa depositada (Figura 5.23 y Figura 5.24), que parece indicar que la absorción de los polímeros en la superficie de las fibras en la 3^a y 4^a capa es menor que en la 1^a y 2^a capa de incorporación y explicaría también las diferencias en la demanda catiónica de las aguas.

Estos resultados podrían deberse a la presencia de sales en las aguas que interfieren en la formación de las mult capas, dificultando la fijación de las capas posteriores o a que las capa

incorporadas podrían tener una distribución y conformación molecular diferente afectando estos cambios a la carga superficial [21].

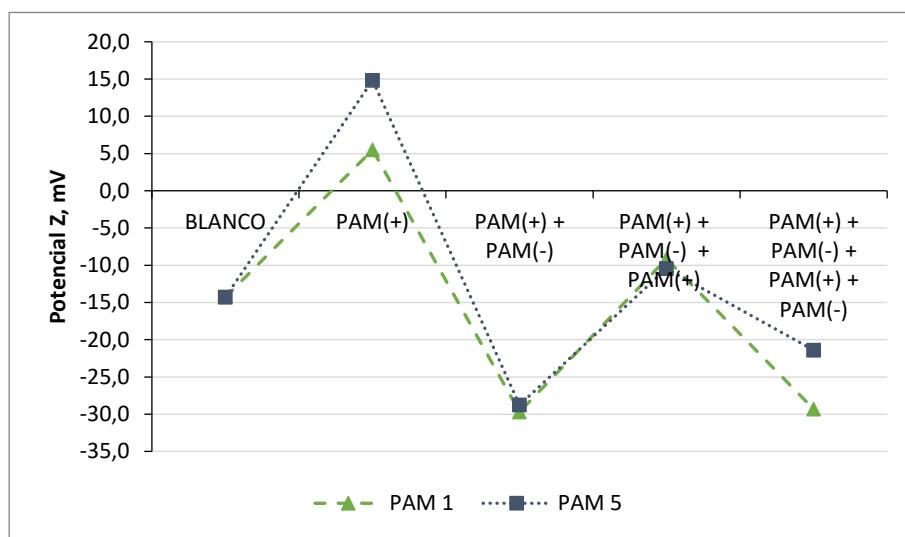


Figura 5.23. Medidas del Potencial Z a lo largo de las distintas capas de incorporación con las poliacrilamidas catiónicas PAM1 y PAM5 (AGP).

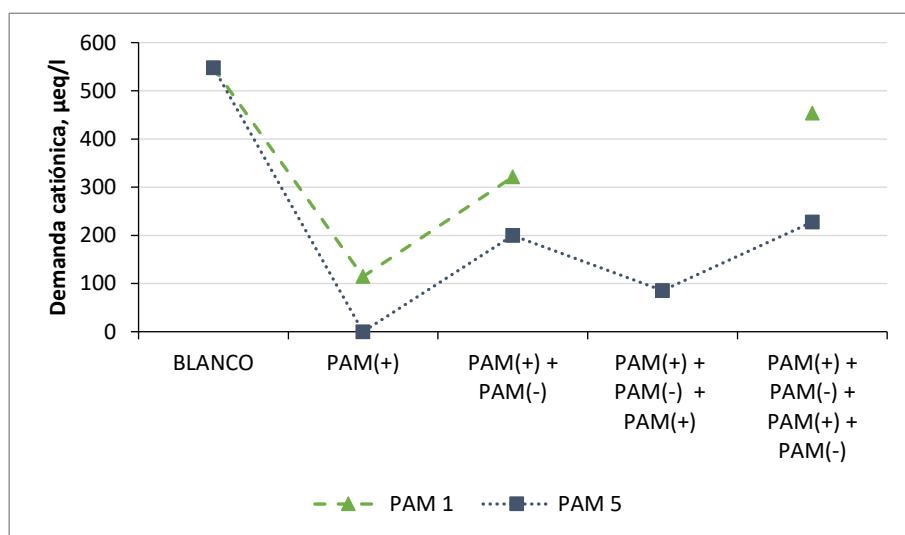


Figura 5.24. Medidas de la demanda catiónica a lo largo de las distintas capas de incorporación con las poliacrilamidas catiónicas PAM1 y PAM5 (AGP).

5.1.3.2. Medidas del área de enlace (RBA)

Del mismo modo que se realizó con los productos iniciales estudiados (apartado 5.1.2.5), se ha verificado, mediante las medidas de RBA, cuales de las nuevas poliacrilamidas genera un mayor aumento de las interacciones y enlaces entre fibras. Para evitar el efecto de los colorantes u otros compuestos presentes en las aguas de proceso, se ha realizado la medida del área de enlace en hojas de ensayo realizadas con aguas frescas, eliminando posibles interferencias de las aguas.

Efecto de las aguas de proceso en la incorporación de los aditivos

Los resultados obtenidos en las incorporaciones de poliacrilamidas se muestran en la Figura 5.25.

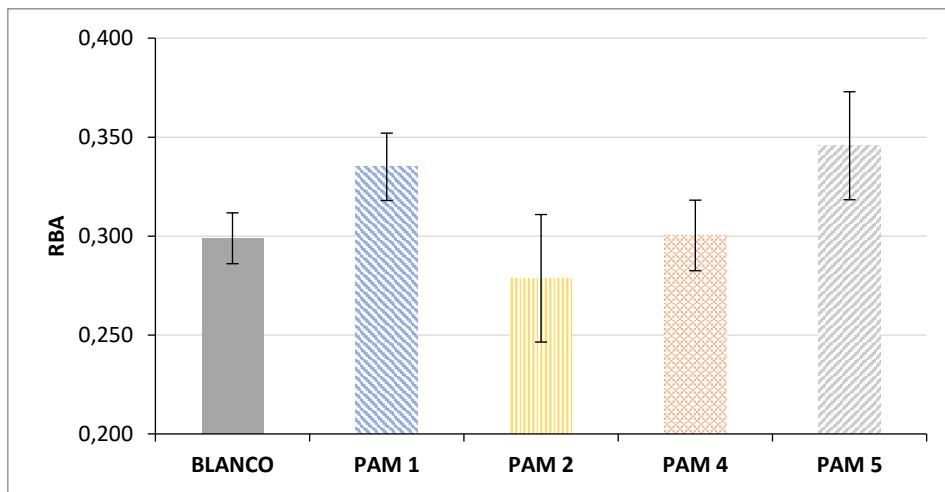


Figura 5.25. Medidas del área de enlace (RBA) para la incorporación en 2 capas de las distintas poliacrilamidas catiónicas ensayadas (AGF).

La incorporación de las poliacrilamidas no ha dado lugar a un incremento en el área de enlace en todos los casos. La PAM 2 y la PAM 4, tienen valores de área de enlace similares a la hoja de papel previa a la modificación. En ocasiones las diferencias en el peso molecular y grado de cationicidad de los polímeros pueden afectar a la dispersión de la luz [22–24], lo que podría afectar a la medida del RBA. Este resultado observado también podría ser debido a que la mejora de las propiedades mecánicas no sólo depende del área de enlace, sino también de la fuerza del enlace que se forma. Estos polímeros, PAM 2 y 4 podrían actuar mejorando únicamente la fuerza del enlace entre las fibras y sin modificar sustancialmente el área de enlace.

Comparando el área de enlace con las propiedades mecánicas finales del papel (Figura 5.26), para las dos poliacrilamidas catiónicas que daban mejores resultados en su incorporación con la poliacrilamida aniónica (PAM 1 y PAM 5), sí que se ha podido observar un incremento en el área de enlace. La PAM 4, con un área de enlace similar al papel sin modificar (blanco) ha dado propiedades similares a este, sin embargo, la PAM 2 ha mejorado las propiedades respecto al blanco a pesar de tener un área de enlace similar. Como se ha comentado, este material podría estar mejorando la fuerza del enlace entre las fibras y provocando estas mejoras en las propiedades mecánicas.

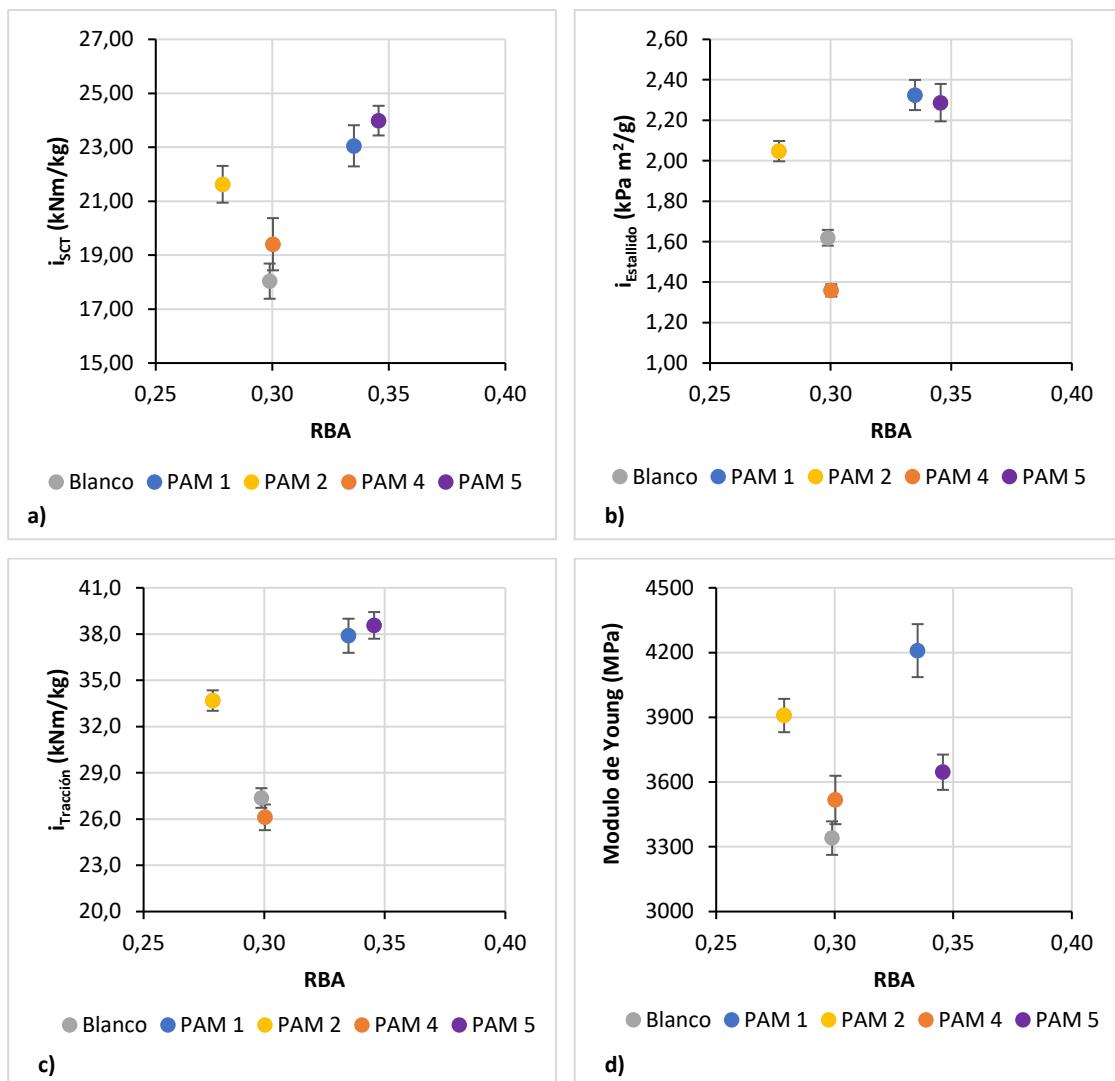


Figura 5.26. Relación entre las propiedades mecánicas obtenidas y el área de enlace (RBA) para la incorporación en 2 capas de poliacrilamida, utilizando en la primera capa las distintas poliacrilamidas catiónicas ensayadas.

Adicionalmente, se ha comparado el efecto en el área de enlace del incremento en el número de capas (Figura 5.27 y Figura 5.28). Tanto con la PAM 1 como con la PAM5 el incremento en el número de capas supuso un incremento en el área de enlace. La superposición de capas catiónicas y aniónicas de los polímeros contribuye a aumentar los enlaces en el papel, mejorando así las propiedades mecánicas del mismo.

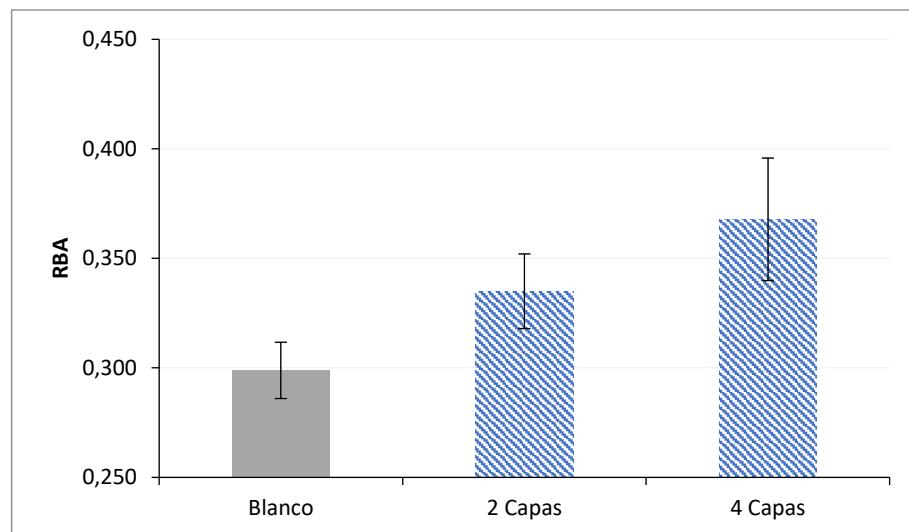


Figura 5.27. Comparativa del RBA de la incorporación en 2 y 4 capas, utilizando como poliacrilamida catiónica la PAM 1 (AGF).

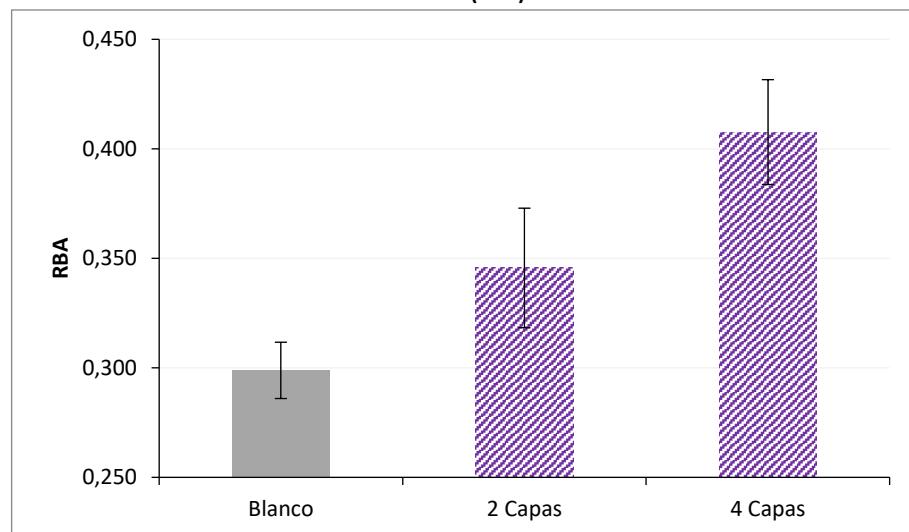


Figura 5.28. Comparativa del RBA de la incorporación en 2 y 4 capas, utilizando como poliacrilamida catiónica la PAM 5 (AGF).

5.1.3.3. Repulpabilidad con las distintas poliacrilamidas catiónicas

Uno de los criterios de selección de la poliacrilamida catiónica adecuada para la incorporación en capas ha sido la posibilidad de repulpado posterior. A este respecto se han incluido los resultados en la Tabla 5.4.

Tabla 5.4. Repulpabilidad de las modificaciones con cada una de las PAMs(+) con aguas de proceso (AGP).

	Blanco	PAM 1	PAM 2	PAM 4	PAM 5
Recorte foto					
Desv. Std.	21,34	31,38	56,43	64,53	34,92
Histograma	 Count: 9.516 Mean: 19.035 StdDev: 29.306 Min: 2.078 Max: 22.180	 Count: 9.520 Mean: 19.031 StdDev: 31.311 Min: 2.078 Max: 22.180	 Count: 9.518 Mean: 19.031 StdDev: 56.435 Min: 2.078 Max: 66.914	 Count: 9.517 Mean: 19.037 StdDev: 64.914 Min: 2.078 Max: 89.212	 Count: 9.520 Mean: 19.035 StdDev: 34.918 Min: 2.078 Max: 59.073

Los resultados obtenidos han demostrado que en ninguno de los casos la formación óptica tras el repulpado sería considerada óptima (valores Desv. Std. menores que 30); sin embargo, las modificaciones en las que se ha empleado las poliacrilamidas catiónicas PAM 1 y PAM 5 repulparían mejor que aquellas con la PAM 2 y PAM 4.

5.1.4. Optimización de los factores de incorporación utilizando la poliacrilamida catiónica seleccionada

Con la PAM (+) Fennopol K 6330T, que se identificó como PAM (+) 5, y la poliacrilamida aniónica, EKA PL 7430, se ha llevado a cabo la optimización de factores de incorporación: tiempo de interacción de los polímeros con la pasta, agitación durante la incorporación, orden y dosis de incorporación de los polímeros (Tabla 3.19).

De forma previa a la incorporación a la pasta de estos materiales, la preparación de los productos de poliacrilamida (apartado 3.2.1) se ha llevado a cabo disolviéndolos en agua ultrapura (en una relación 1:1000, es decir al 0.1% en peso), y manteniéndolos bajo agitación magnética entre 20-30 minutos. Con objeto de disminuir la cantidad de agua ultrapura utilizada, en estas pruebas de optimización se prepararon ambos productos más concentrados. En concreto, la poliacrilamida catiónica se ha preparado al 0.5% y la poliacrilamida aniónica al 0.3%. La distinta dilución de ambos materiales se ha debido a la imposibilidad de preparar la poliacrilamida aniónica más concentrada en el laboratorio, ya que a estas concentraciones aumenta mucho la viscosidad, y se dificulta su manipulación.

También se ha modificado el procedimiento de incorporación del polímero en masa sobre la pasta, dado que inicialmente se realizaba con agitación suave en un agitador de hélice y un tiempo de interacción de 10 minutos (apartado 3.4.1.). Como industrialmente será necesario ajustar estas variables, se han incluido estudios de optimización de los tiempos, agitación y orden de incorporación.

Efecto de las aguas de proceso en la incorporación de los aditivos

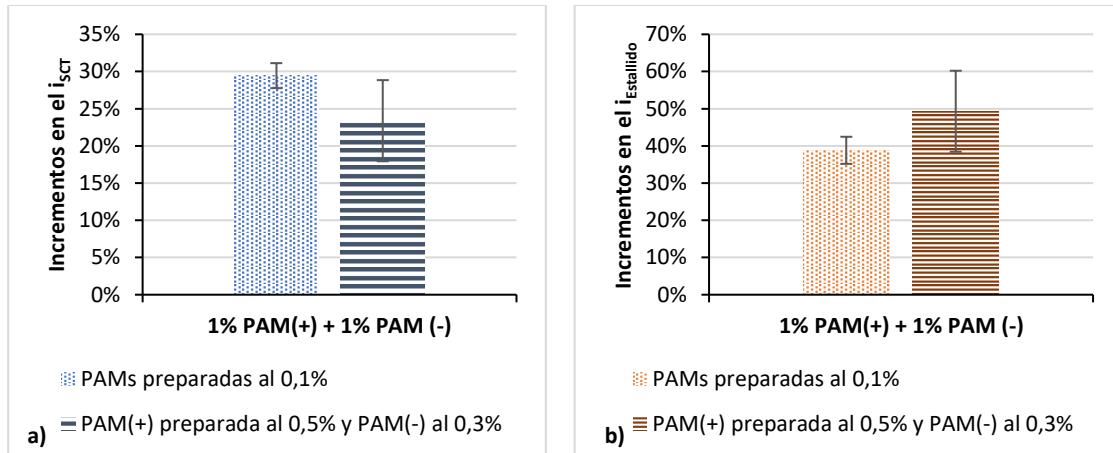
Se ha mantenido, con respecto a los estudios previos, la consistencia de la pasta durante la incorporación de los polímeros, pero se ha omitido el uso de retentivo para la realización de las hojas de ensayo, dado que el producto de poliacrilamida catiónica utilizado para la modificación es el mismo producto usado como retentivo.

5.1.4.1. Efecto de la dilución en la preparación de los polímeros

El cambio en la dilución de preparación de los polímeros ha generado ligeras diferencias en las propiedades mecánicas. Estas diferencias han sido en todos los casos inferiores al 10% y no se han considerado significativas.

La causa de estas pequeñas diferencias se podría encontrar tanto en el cambio de viscosidad de la disolución, como en la incorporación final de una cantidad diferente de aguas de proceso en cada uno de los dos casos con sus correspondientes cenizas, cargas, etc.

En la Figura 5.29 se ha incluido una comparación de los incrementos en el i_{SCT} , $i_{Estallido}$, $i_{Tracción}$ y módulo de Young, al incorporar dos capas al 1%, con 10 minutos de incorporación y orden directo (catiónico + aniónico).



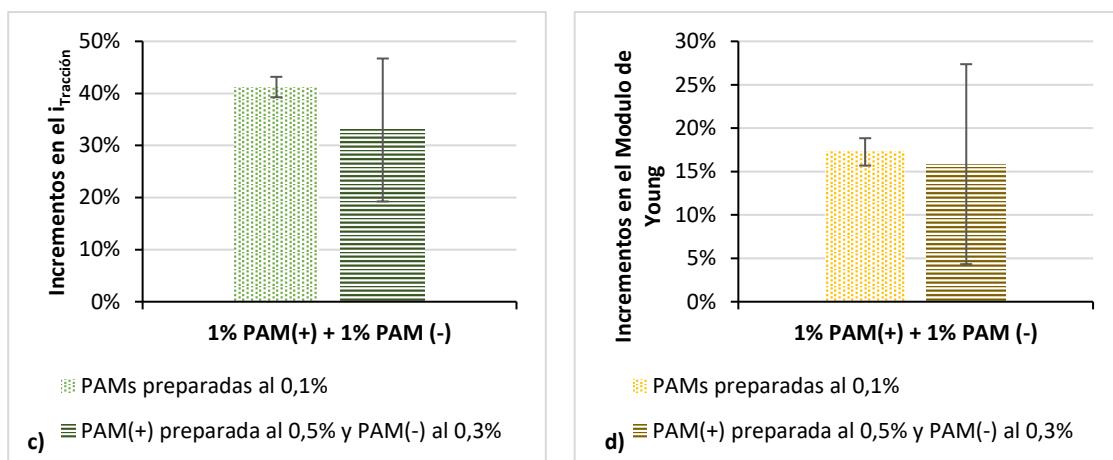


Figura 5.29. Incremento porcentual de las propiedades mecánicas respecto al blanco con la incorporación de poliacrilamidas preparadas a diferente concentración (AGP). a) Incremento del i_{SCT} , b) Incremento del $i_{Estallido}$, c) Incremento del $i_{Tracción}$, d) Incremento del módulo de Young.

5.1.4.2. Optimización de la incorporación de la poliacrilamida al papel: orden de incorporación, tiempo y agitación.

Para el estudio de los diferentes factores de incorporación (orden de incorporación de las capas, tiempo de contacto con la pasta y agitación) se ha llevado a cabo un diseño de experimentos (DOE), descrito en el apartado 3.10.3.1. Todos los factores de estudio se han incluido en la Tabla 3.19.

Para el análisis de los resultados se han realizado los distintos diagramas de Pareto, con el fin de analizar la importancia de los distintos factores en las propiedades mecánicas finales del papel (Figura 5.30). El factor más significativo, entre los estudiados ha sido el orden de incorporación.

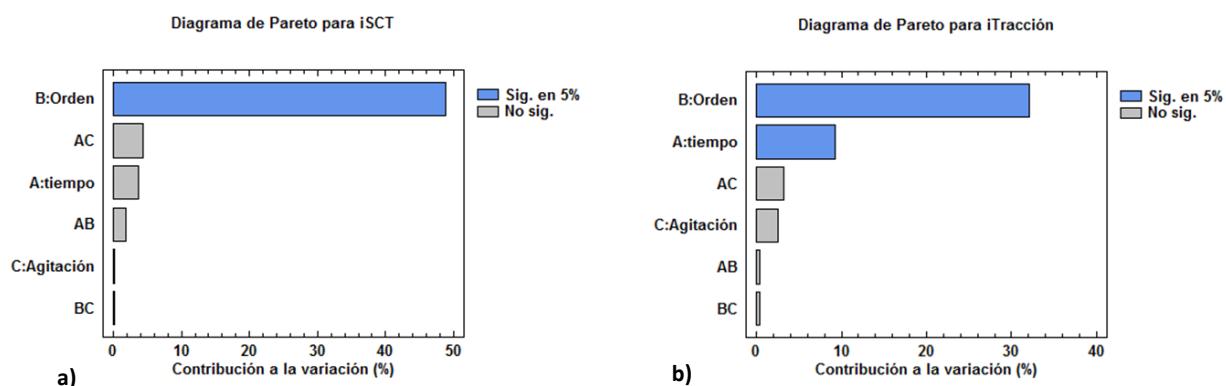


Figura 5.30. Diagramas de Pareto para el estudio de la contribución en la incorporación de poliacrilamidas del orden de incorporación de las capas de poliacrilamida, el tiempo de contacto de las poliacrilamidas y la velocidad de la agitación en: a) la variación del i_{SCT} y b) la variación del $i_{Tracción}$.

Efecto de las aguas de proceso en la incorporación de los aditivos

Revisando los efectos principales en los incrementos del índice de compresión (Figura 5.31) y de tracción (Figura 5.32), podemos ver que para el factor tiempo, a partir de los 2 minutos de agitación, se obtienen resultados similares. En el caso del orden, es claramente superior el incremento obtenido para el orden directo. Por su parte, aunque el aumento en la agitación no afecta en el caso de la compresión, sí que produce un cierto incremento en la tracción.

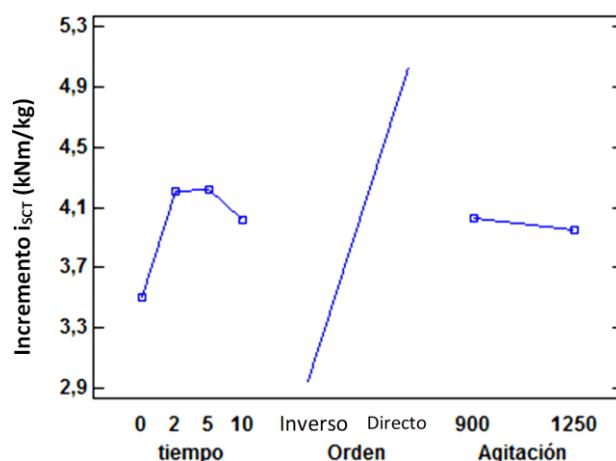


Figura 5.31. Gráfica de efectos principales del tiempo de contacto (min), el orden de incorporación de las capas de PAM y la agitación (rpm) en el i_{SCT} .

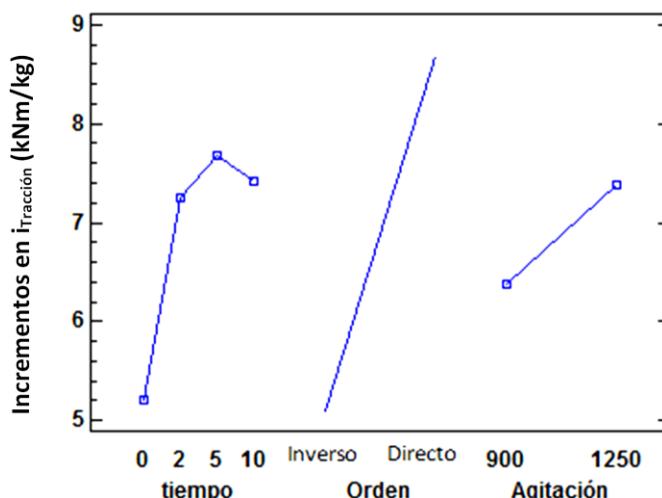


Figura 5.32. Gráfica de efectos principales del tiempo de contacto (min), el orden de incorporación de las capas de PAM y la agitación (rpm) en el $i_{tracción}$.

Se ha estudiado el efecto de cada uno de los factores de forma individual, observándose los siguientes efectos.

- **Efecto del orden de incorporación**

En la Figura 5.33 se han incluido los resultados estudio sobre el efecto del orden de incorporación en los incrementos obtenidos en las propiedades mecánicas. Los mejores resultados se han logrado para el orden de incorporación directo.

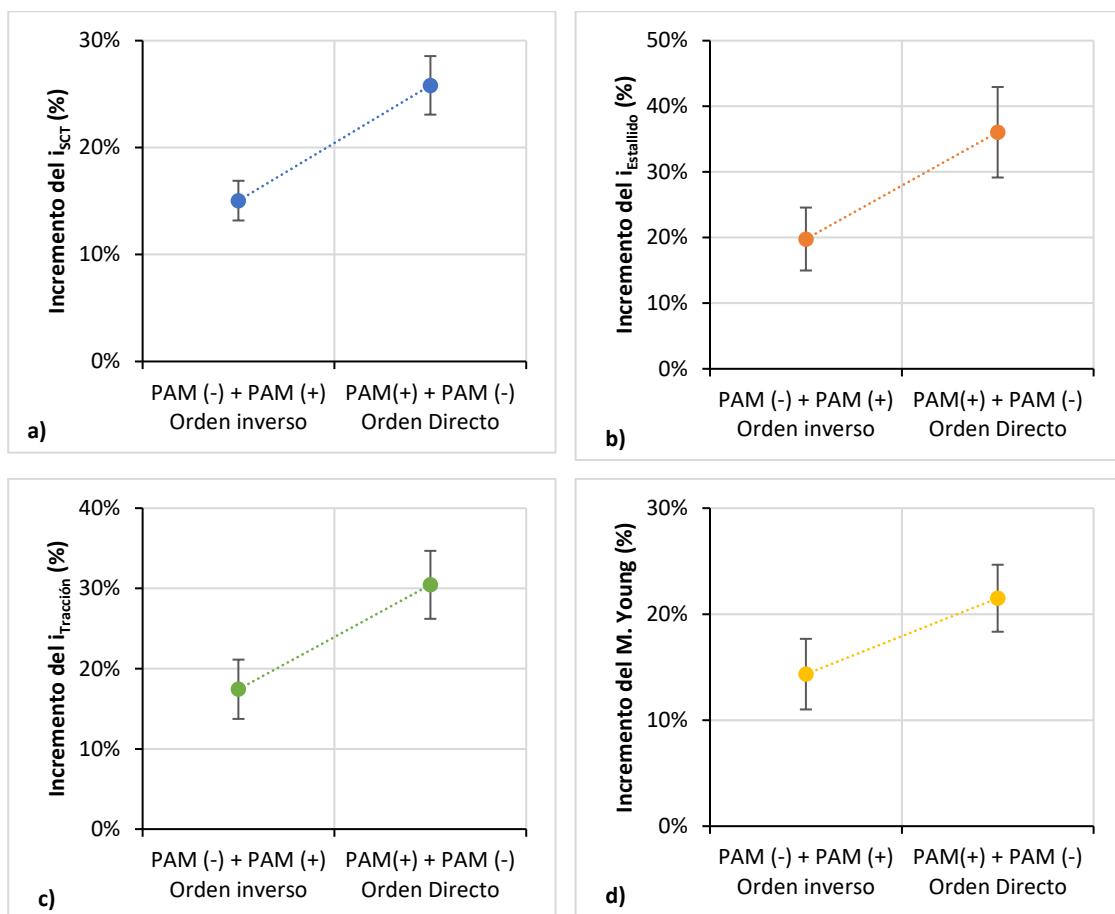


Figura 5.33. Efecto del orden de incorporación de las capas de poliacrilamida catiónica y aniónica en las propiedades mecánicas del papel.

En contraposición al mayor aumento de propiedades que produce la incorporación de los productos en orden directo, este procedimiento produce peor formación en el papel (Tabla 5.5). La mala formación (valores superiores a 30) supone peores propiedades mecánicas. Esto afecta, especialmente, a la incorporación inmediata (0 minutos) en orden directo, y son resultado de la alta floculación producida por las poliacrilamidas en la pasta. Estos problemas de formación disminuyen al aumentar el tiempo de incorporación y la agitación.

Tabla 5.5. Formación óptica del papel modificado en las distintas condiciones con AGP.

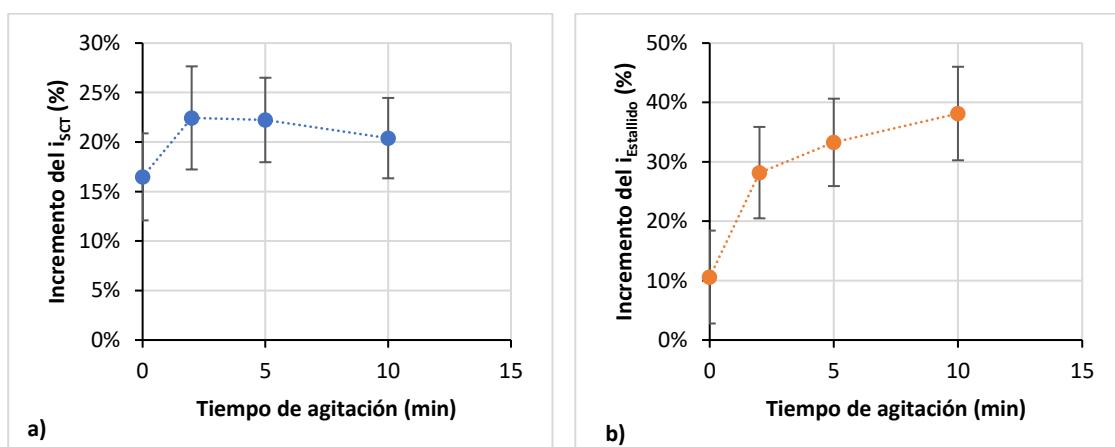
Agitación	Orden de incorporación	Tiempo de agitación			
		0	2 min	5 min	10 min
900rpm	Directo	40,6	28,8	27,0	23,0
	Inverso	31,3	24,7	23,0	21,2
1250rpm	Directo	38,2	29,15	22,2	20,1
	Inverso	27,3	21,3	20,2	18,3

Dado el efecto significativo del orden de incorporación en las propiedades mecánicas, para el análisis del resto de los efectos sólo se ha considerado el orden directo.

- **Efecto del tiempo de agitación:**

El tiempo de agitación ha resultado tener menos influencia sobre las propiedades mecánicas, no obstante, su efecto resulta algo más significativo para la tracción, según el diagrama de Pareto (Figura 5.30).

A partir de los resultados (Figura 5.34) se observa un efecto significativo al pasar de la incorporación a tiempo inmediato a los 2 minutos de incorporación. Este efecto, como se ha comentado previamente, podría ser debido a la mala formación óptica en los tiempos cortos de incorporación debida a la formación de flóculos, como se ha comentado previamente.



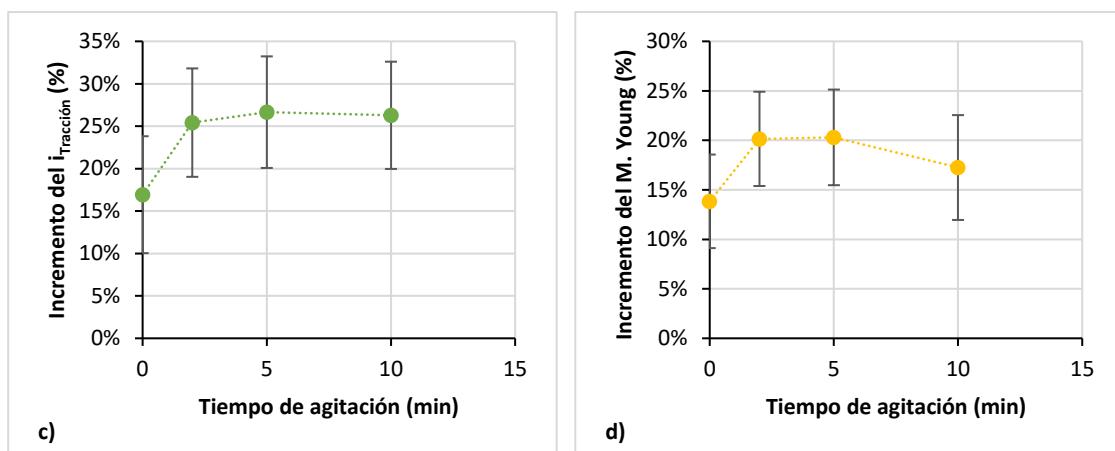


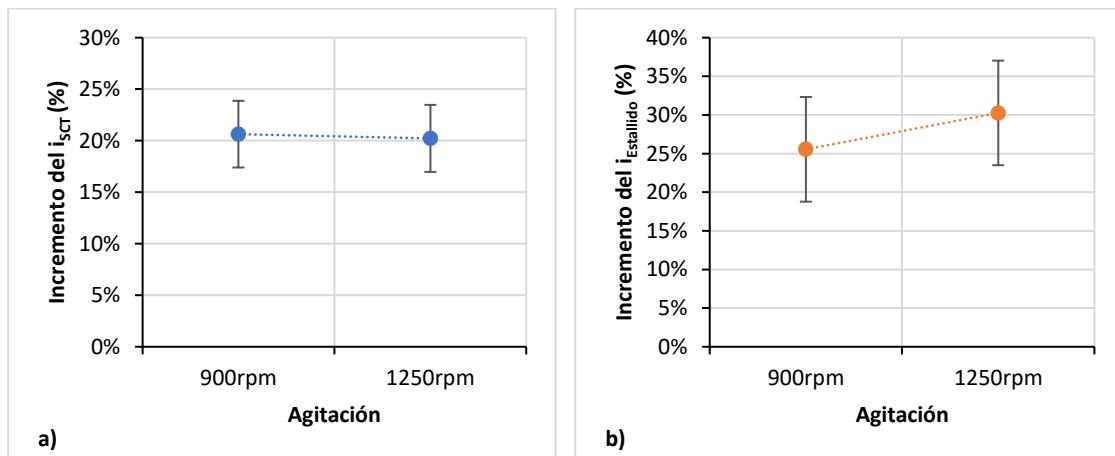
Figura 5.34. Efecto del tiempo de incorporación en las propiedades mecánicas para la incorporación en orden directo.

Los tiempos de incorporación óptimos para obtener las mejores propiedades mecánicas se encontrarían entre los 2-5 minutos.

- **Efecto de la velocidad de agitación:**

La velocidad de agitación durante la incorporación de los polímeros en la pasta no ha sido un factor significativo en ninguna de las propiedades mecánicas medidas (Figura 5.30 y Figura 5.35).

El aumento en la agitación ha producido una mejora en la formación, debida principalmente a la rotura del floculo formado en la incorporación de las poliacrilamidas.



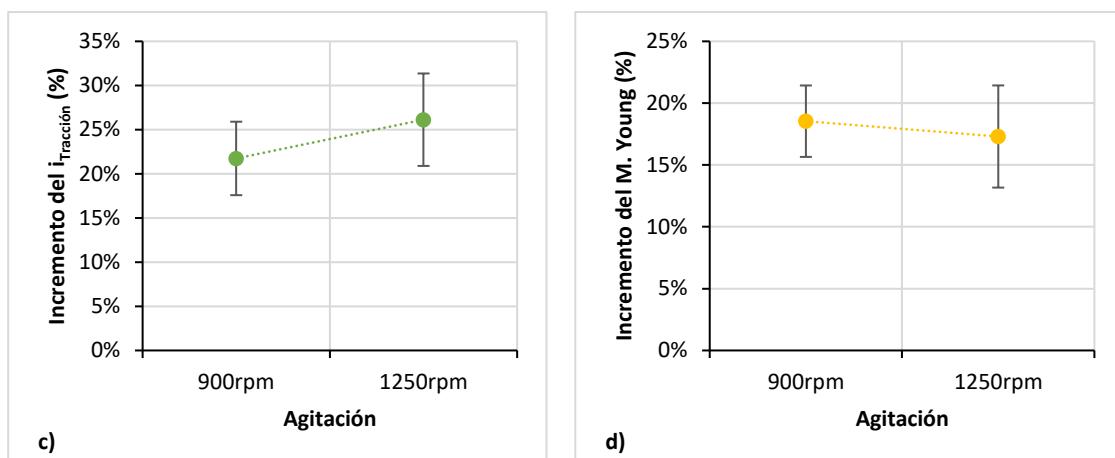


Figura 5.35. Efecto de la agitación en las propiedades mecánicas para la incorporación en orden directo.

Aunque los incrementos en las propiedades mecánicas no han sido significativos, sería recomendable el uso de una mayor agitación para mejorar la formación óptica.

5.1.4.3. Potencial Z y demanda catiónica

Durante los días de ensayo se han realizado medidas de potencial Z y demanda catiónica sobre la pasta ya modificada con las poliacrilamidas y diluida al 1% de consistencia, utilizando aguas de proceso. El promedio de los resultados de las tres repeticiones se ha incluido en la Figura 5.36.

La demanda catiónica ha tenido pocas variaciones en función de las condiciones ensayadas. Las únicas variaciones significativas respecto del blanco se han dado a tiempo 0 (inmediato) para el orden directo de incorporación.

En el caso del Potencial Z los resultados han sido similares independientemente de si la incorporación se ha realizado en orden directo o inverso. Los resultados para tiempo inmediato podrían indicar una falta de adsorción del polímero catiónico, especialmente con agitaciones más suaves. Los resultados para tiempo inmediato podrían indicar una falta de adsorción del polímero catiónico, especialmente con agitaciones más suaves. En el orden de incorporación directo, a partir de los dos minutos de contacto se estabiliza el potencial, mientras que en orden inverso no se estabiliza hasta los 5 minutos de contacto.

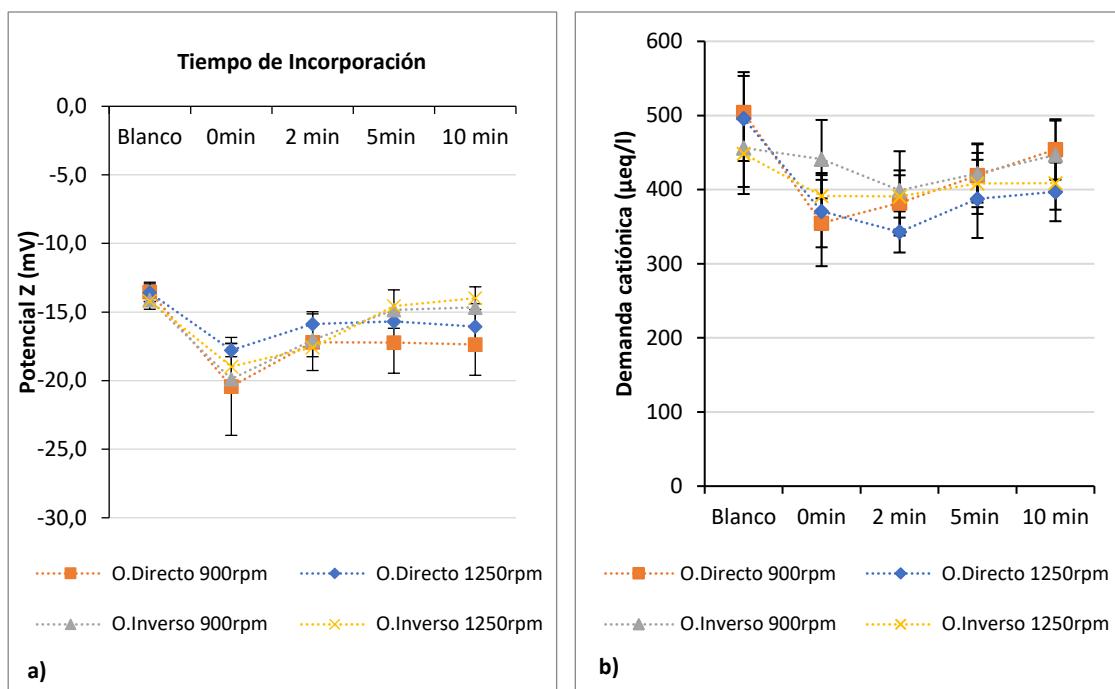


Figura 5.36. Medida del potencial Z (a) y la demanda catiónica (b) tras la incorporación de poliacrilamida catiónica y aniónica en las distintas condiciones de ensayo (AGP).

Siguiendo las incorporaciones de cada capa de poliacrilamida en función del tiempo de agitación y del orden de incorporación (Figura 5.37) se ha observado que:

- Para el orden directo de incorporación, el comportamiento es similar en todos los casos. En la incorporación única del polímero catiónico, se obtiene un potencial Z más positivo en los tiempos más cortos lo que podría indicar que, aunque el polímero catiónico se adsorbe sobre las superficies de las fibras, necesita un tiempo mayor para formar uniones con las mismas y estabilizarse en su superficie. Es preciso recordar que a tiempos cortos también se producía una mayor floculación.
- Para el orden inverso de incorporación, se ha encontrado una mayor adsorción del polímero aniónico a las fibras a tiempos cortos. Esta disminución de la adsorción del polímero aniónico con el tiempo puede deberse a los efectos de repulsión entre las cargas aniónicas. La capa catiónica posterior, se adsorber mejor a tiempos más largos (5-10 minutos). En este caso, el polímero catiónico tiene en la disolución, además de las fibras de celulosa con carga superficial aniónica, la basura aniónica de las aguas de proceso y el propio polímero aniónico, todo esto puede competir con las fibras y ralentizar la adsorción del polímero catiónico.

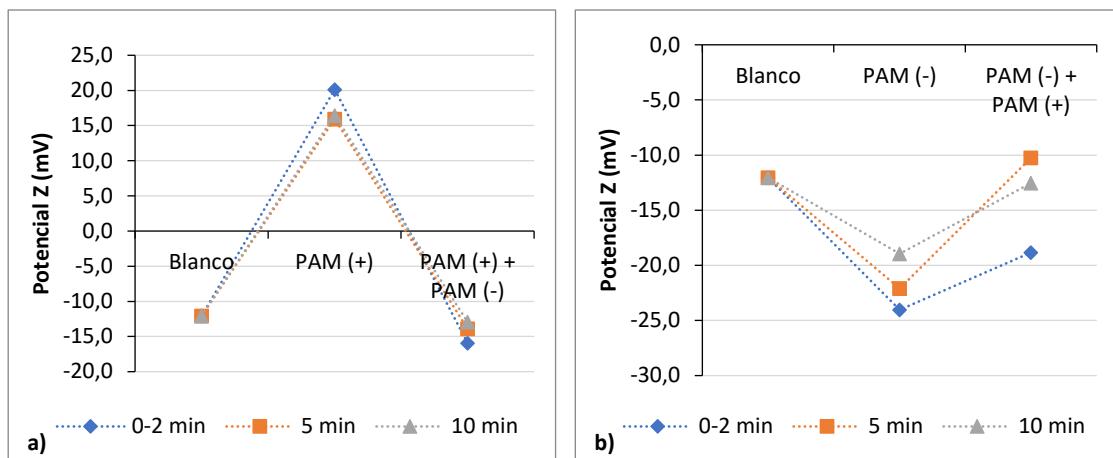


Figura 5.37. Efecto del orden de incorporación de las poliacrilamidas, a distintos tiempos, en el Potencial Z: a) corresponde a la representación del orden directo de incorporación y el b) al orden inverso. (AGP).

5.1.4.4. Mejores condiciones de incorporación

A la vista de los resultados obtenidos, las mejores condiciones establecidas serían:

- **Orden de incorporación:** orden directo. Esto supone la incorporación en primer lugar de la poliacrilamida catiónica y en segundo lugar la poliacrilamida aniónica.
- **Tiempo de incorporación:** tiempos entre 2 y 5 minutos.
- **Agitación:** No hay un efecto significativo de la agitación, pero recomendable el uso de una mayor agitación para mejorar la formación óptica.

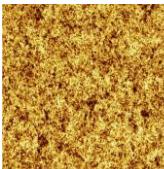
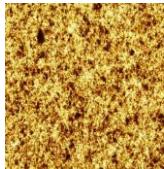
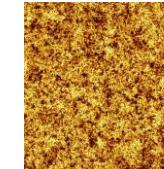
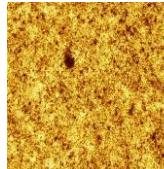
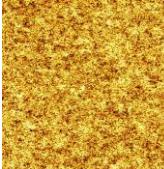
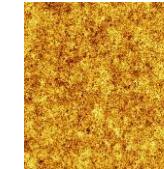
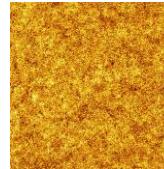
5.1.4.5. Estudio de la repulpabilidad

Para la optimización de las condiciones de incorporación adecuadas se ha estudiado la repulpabilidad de los diferentes papeles producidos. Los resultados se han incluido en la Tabla 5.6.

Debido a la falta de efecto de la agitación en las propiedades mecánicas, para el estudio de repulpabilidad se han utilizado hojas de ensayo con distintas agitaciones, es decir, se ha diferenciado por orden de incorporación y tiempos, pero no por agitación.

Los resultados obtenidos han demostrado que en ninguno de los casos la formación óptica tras el repulpado sería considerada óptima (valores Desv. Std. menores que 30), lo que supondría un problema para futuras aplicaciones industriales de este tipo de aditivos.

Tabla 5.6. Formación óptica tras el repulpado.

Orden	Tiempo de incorporación			
	0 min	2 min	5 min	10 min
Orden directo PAM(+) + PAM(-)				
	57,08	59,39	52,28	45,63
Orden inverso PAM(-) + PAM(+)				
	47,44	44,87	42,10	34,92

5.1.5. Análisis morfológico

De los papeles en los que se han obtenido las mejores propiedades, se ha realizado la caracterización mediante microscopía de barrido electrónico (SEM) y se ha comparado con el blanco, para observar posibles diferencias morfológicas. Como se puede observar en la Figura 5.38, al incorporar las poliacrilamidas las cargas aparecen más aglutinadas, como formando placas.

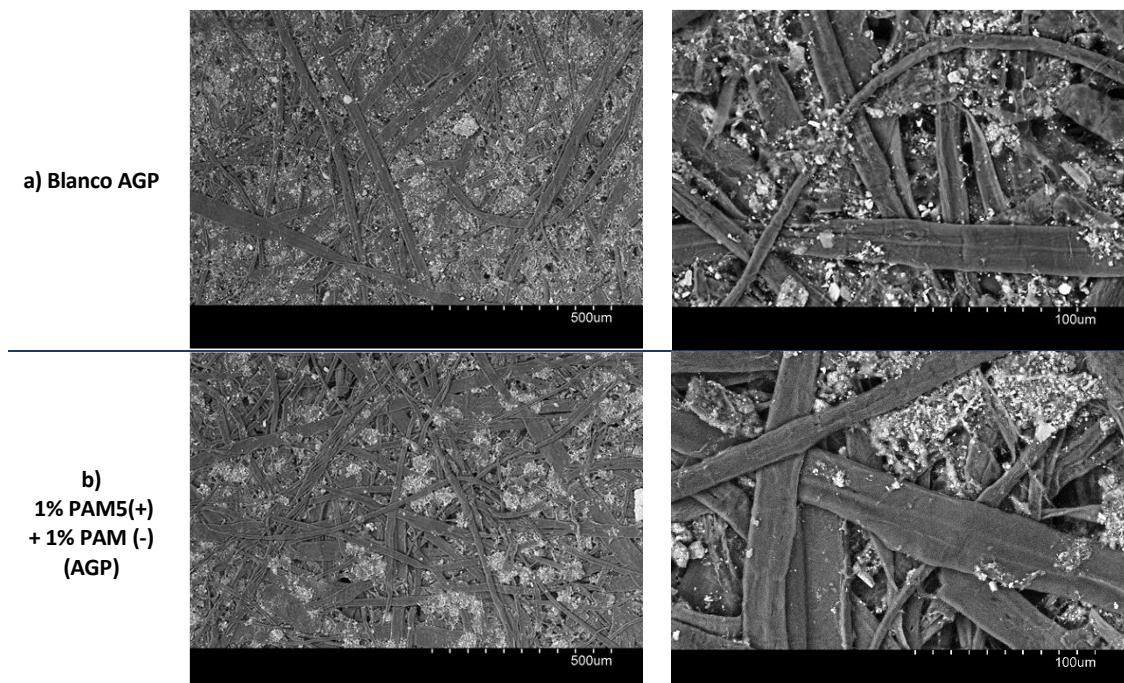


Figura 5.38. Imágenes microscopía SEM de las hojas de ensayo modificadas con PAM 5(+) y PAM(-), con aguas de proceso.

5.1.6. Análisis de la viabilidad industrial

Uno de los impedimentos para el uso industrial de las poliacrilamidas es la necesidad de realizar una dilución previa de las mismas. La dilución necesaria para preparar los polímeros de poliacrilamida es tan alta que industrialmente resultaría complicado mover el volumen necesario para la incorporación de las dosis que se han manejado en el laboratorio. Por ello, se ha llevado a cabo un estudio de viabilidad del escalado industrial de las condiciones ensayadas en el laboratorio.

En el cálculo se ha considerado una producción de 50 toneladas de papel a la hora y la dilución industrial necesaria de los productos (7g/l para la poliacrilamida catiónica y 3g/l para la aniónica). Se ha calculado el consumo que supondría tanto la dosis del 1% en peso (mejores condiciones en laboratorio), como del 0,2% (dosis máxima viable en máquina).

A la vista de los resultados (Tabla 5.7), industrialmente sería complicada la incorporación de las dosis del 1% en peso manejadas en el laboratorio. La dosis del 0,2% en peso ya supondría consumos de 40m³/h de aguas frescas.

Tabla 5.7. Consumo de aguas en el escalado industrial de las condiciones de laboratorio.

Consideraciones Generales		
Producción	50 Ton papel/h	
Preparación PAM (+) industrial	7 g/l	
Preparación PAM (-) industrial	4 g/l	
Necesidades en función de la dosis	DOSIS 1%	DOSIS 0.2%
Kg de producto en cada capa a la hora	500 Kg/h	100 Kg/h
Caudal PAM (+)	75 m ³ /h	15 m ³ /h
Caudal PAM (-)	125 m ³ /h	25 m ³ /h
Consumo aguas frescas	200 m ³ /h	40 m ³ /h

5.1.6.1. Incorporación de PAM en dosis inferiores

Como se ha comentado, debido a los altos requerimientos de agua para la preparación de la PAM, se estudió la incorporación al 0.2% en peso con las condiciones optimizadas para de 2 capas de poliacrilamida (orden directo, 1250 rpm y tiempo 5 minutos).

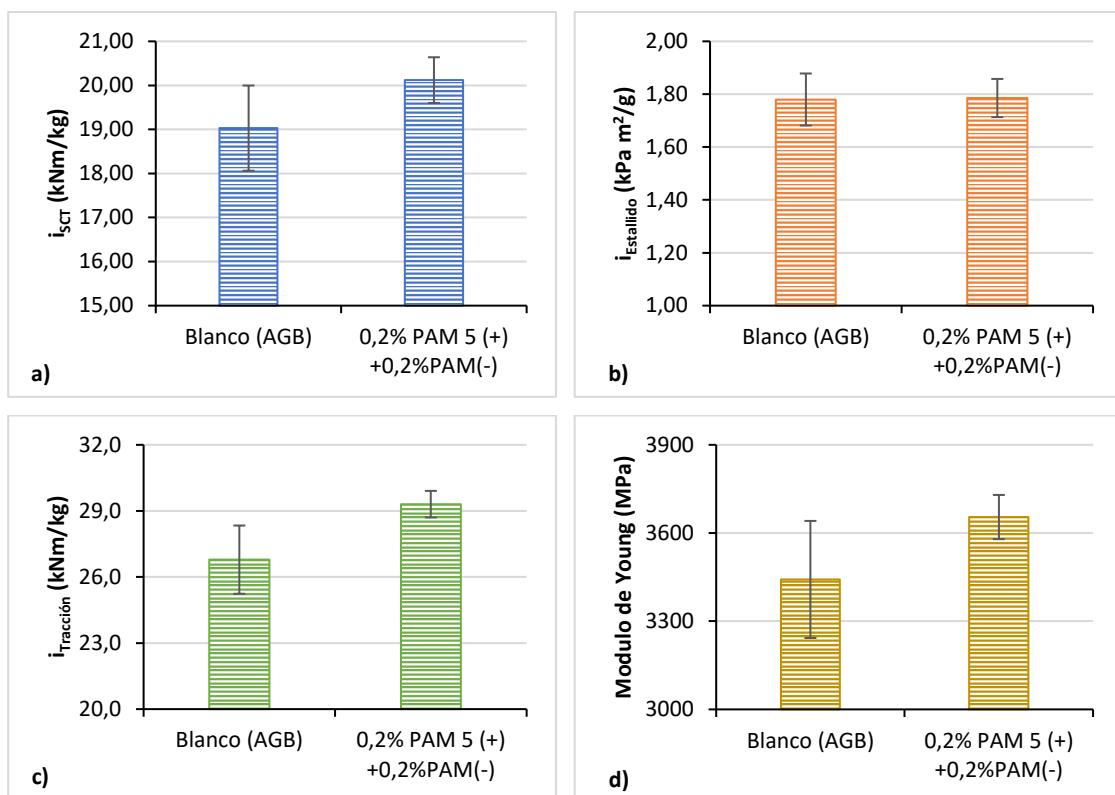


Figura 5.39. Propiedades mecánicas obtenidas con la incorporación de dos capas de poliacrilamida al 0,2% en peso (AGP).

Aunque sigue existiendo una mejora en las propiedades mecánicas debida a la incorporación, estos incrementos son inferiores en todos los casos a un 10%, y únicamente son significativos en el caso de la tracción, con un incremento del 9,4%.

5.2. Incorporación de quitosano al papel reciclado

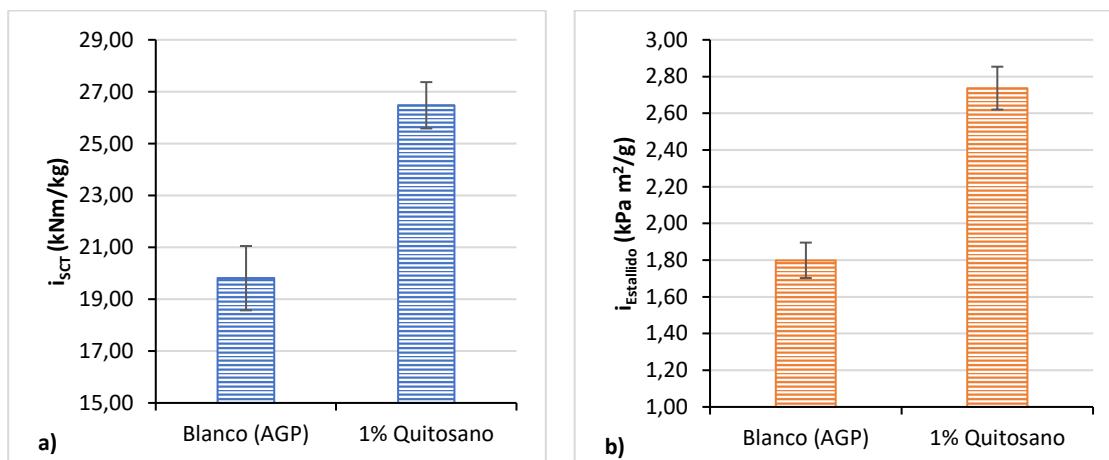
Como se ha indicado en el apartado 3.10.3.2, para la incorporación de quitosano, se ha estudiado el efecto de la utilización de aguas de proceso en la producción de papel y se han comparado los resultados con los obtenidos para incorporar almidón catiónico, utilizado actualmente en parte de la industria papelera.

5.2.1. Análisis de las propiedades mecánicas

5.2.1.1. Incorporación con aguas de proceso

Los resultados obtenidos para la incorporación al papel del quitosano con aguas de proceso (Figura 5.40) muestran un incremento significativo de las propiedades mecánicas, llegando a obtener incrementos del 52,2% en el índice de estallido ($i_{\text{Estallido}}$), del 33,7% en el índice de compresión (i_{SCT}), 37,3% en el índice de tracción ($i_{\text{Tracción}}$) y 21,6% en el módulo de Young.

Como se observó en los resultados con aguas frescas (apartado 4.2), la eliminación de las cenizas que acompañan al papel supuso gran parte de las mejoras de las propiedades mecánicas. En las incorporaciones con aguas de proceso, la modificación del pH e incorporación de quitosan han supuesto una disminución de las cenizas del papel, cerca de un 67% menos. Por lo que los incrementos obtenidos podrían ser debidos a esta disminución de las cenizas.



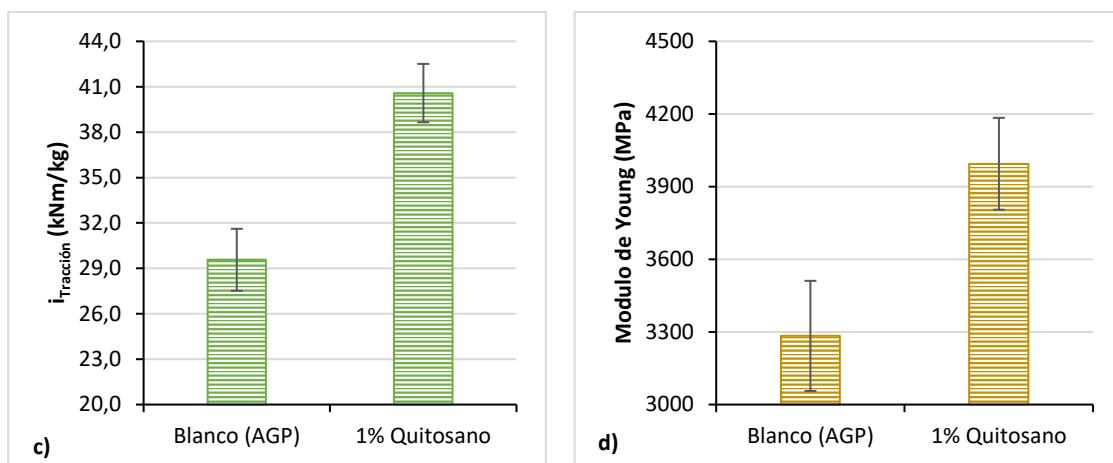


Figura 5.40. Propiedades mecánicas obtenidas con la incorporación de quitosano con aguas de proceso.

5.2.1.2. Potencial Z y demanda catiónica

Se ha realizado un seguimiento de la incorporación del quitosano a través del potencial Z y la demanda catiónica, comparando con los resultados obtenidos para aguas frescas (Figura 5.41 y Figura 5.42). La incorporación del quitosano produce un incremento del potencial Z, que se desplaza hacia valores positivos, y una disminución de la demanda catiónica. En el caso de las aguas frescas, el cambio de pH en el blanco ya produce la eliminación de la basura aniónica de las aguas (valores de demanda catiónica de 0); sin embargo, con aguas de proceso, el cambio de pH disminuye parte de la basura aniónica pero no totalmente (Figura 5.42).

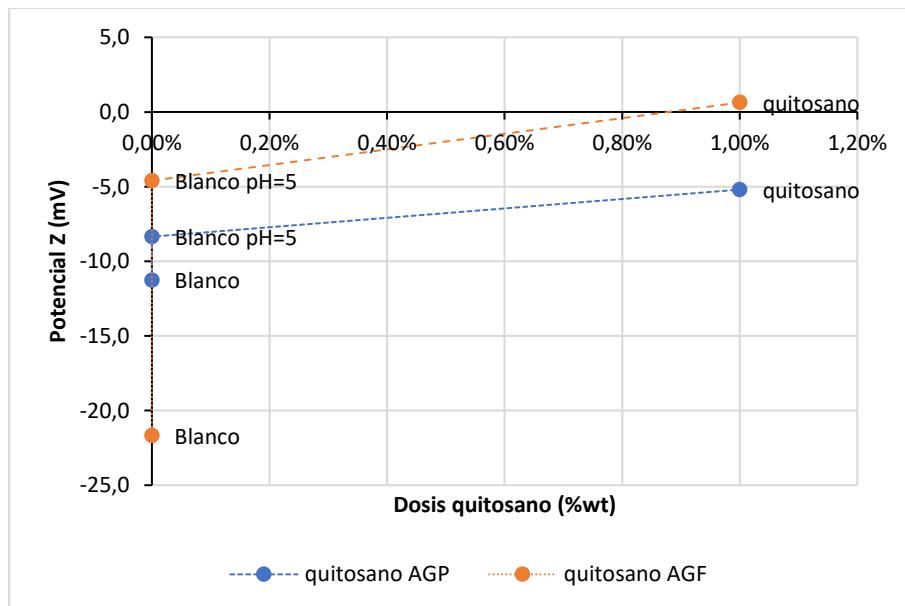


Figura 5.41. Medida del potencial Z para la incorporación de quitosano con aguas frescas (AGF) y aguas de proceso (AGP).

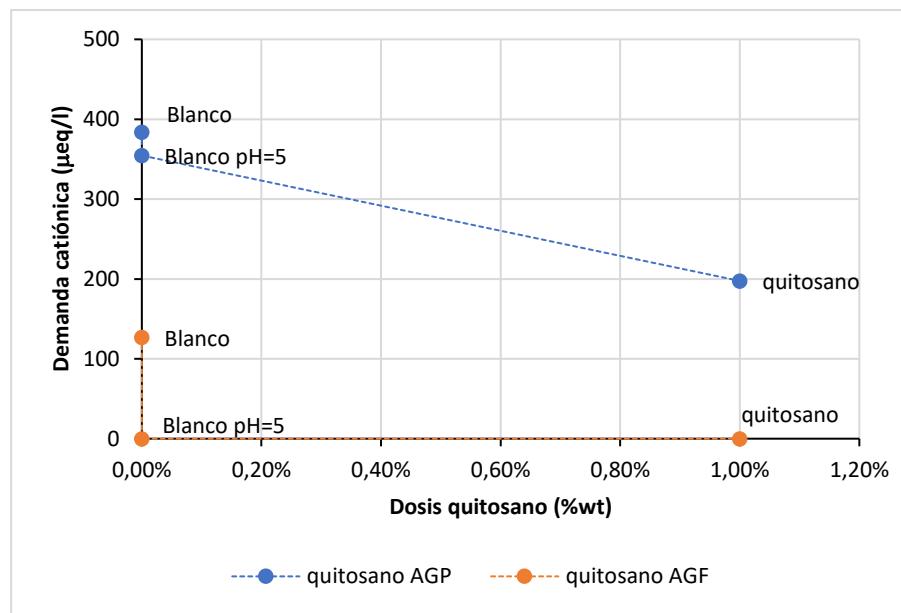


Figura 5.42. Medida del potencial Z para la incorporación de quitosano con aguas frescas (AGF) y aguas de proceso (AGP).

5.2.1.3. Área de enlace (RBA)

Se ha analizado el efecto de la incorporación del quitosano sobre el área de enlace (RBA). De esta manera se ha observado que la adición del quitosano a la pasta, junto con el cambio de pH de las aguas ha supuesto un incremento en el área de enlace.

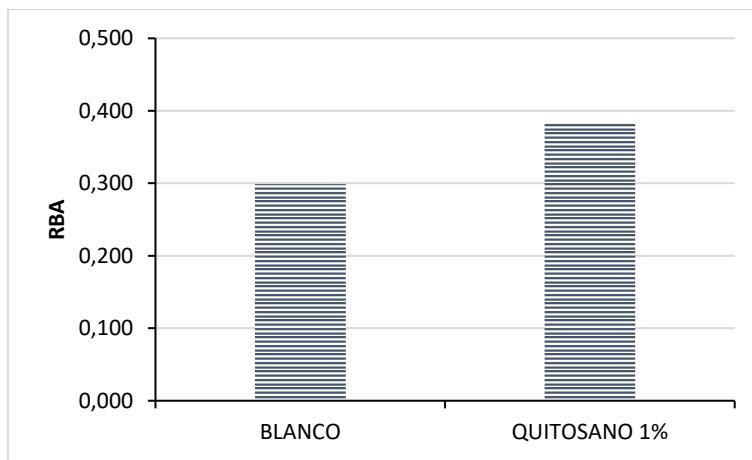


Figura 5.43. Medidas del área de enlace (RBA) al incorporar quitosano al 1%.

5.2.2. Efecto de las aguas de proceso

El efecto de la utilización de aguas de proceso en la incorporación de quitosano al 1%, ha supuesto un incremento de las mejoras obtenidas en las propiedades mecánicas respecto a la utilización de aguas frescas (Figura 5.44). Estos incrementos han sido especialmente significativos, en el estallido y la compresión.

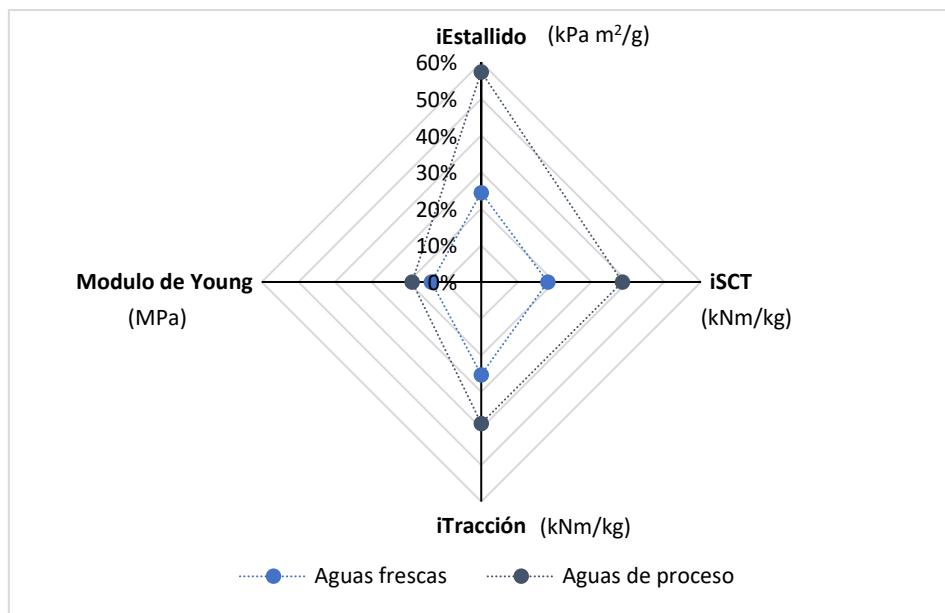


Figura 5.44. Incrementos en las propiedades mecánicas de la incorporación del 1% de quitosano con aguas frescas y aguas de proceso

Para el análisis de estos resultados es preciso tener en cuenta que la cantidad de cenizas disminuye significativamente con el tratamiento ácido previo a la incorporación del quitosano. Estas cenizas, como se ha comentado al principio del capítulo, afectan negativamente a las propiedades finales del papel. En el caso de las aguas frescas, se aprecia una disminución de las cenizas del 37% mientras que con las aguas de proceso esta disminución es del 67%. Este hecho podría afectar significativamente a los resultados obtenidos.

5.2.3. Comparación con la incorporación al papel de almidón catiónico

El almidón catiónico es un aditivo para mejorar la resistencia en seco del papel habitualmente utilizado en la industria papelera [25,26]. Este reactivo contiene un nitrógeno cuaternario, lo que produce que tenga una carga positiva independiente del pH, facilitando su interacción con las fibras de celulosa aniónicas. En el uso del almidón catiónico, es especialmente relevante la dosis empleada, dado que un exceso de almidón, más allá de la cantidad que es capaz de adherirse a las fibras, podría causar espuma y problemas de drenaje.

Se ha realizado una comparación entre la incorporación de quitosano y de almidón catiónico (Figura 5.45). La incorporación de ambos a la misma dosis (1% en peso) produce unas mayores propiedades mecánicas en el caso del quitosano. Para obtener resultados similares en las propiedades mecánicas ha sido necesario incorporar una dosis del 5% en peso de almidón catiónico (AC). Sin embargo, el hecho de modificar el pH para la adición del quitosano dificulta su uso como aditivo a nivel industrial.

Efecto de las aguas de proceso en la incorporación de los aditivos

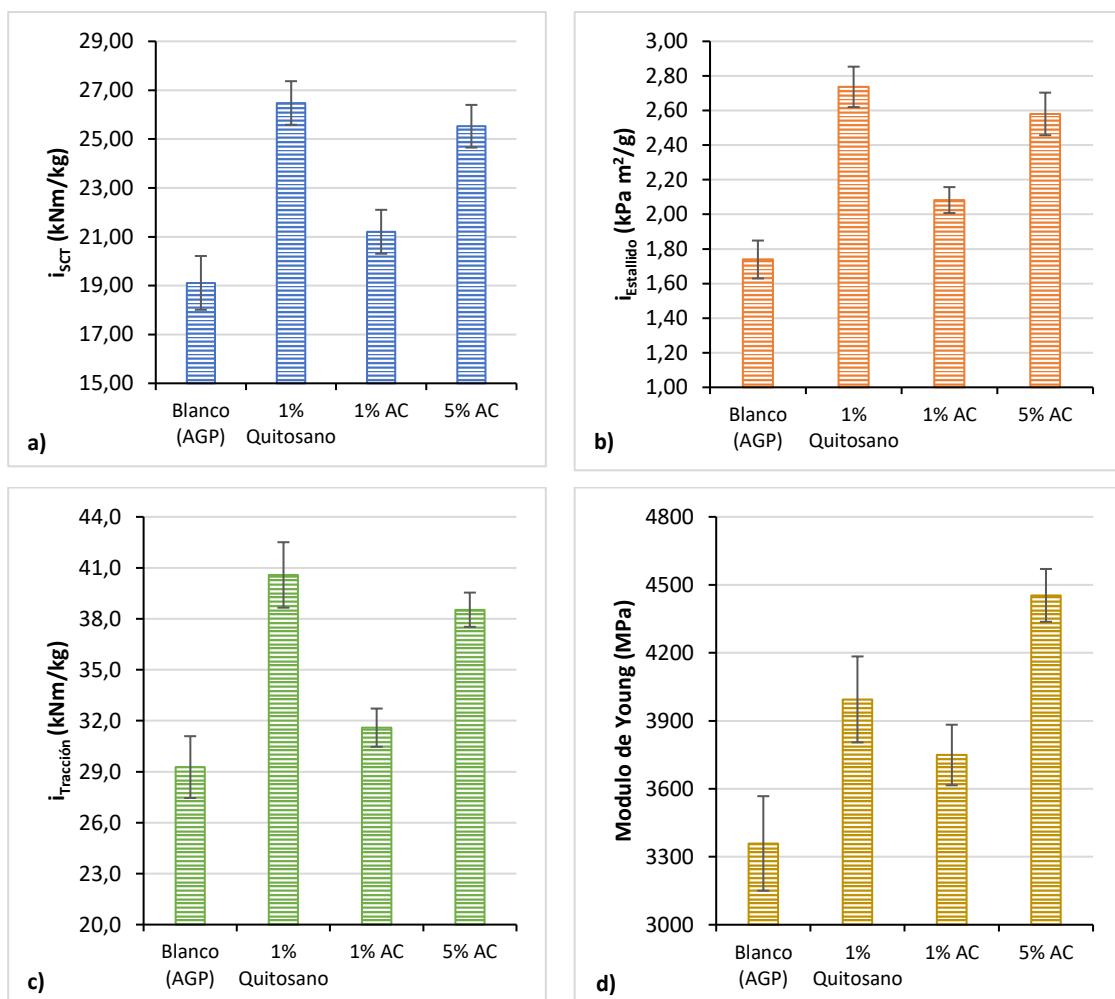


Figura 5.45. Comparación de las propiedades mecánicas obtenidas con la incorporación de quitosano y almidón catiónico (AC) con aguas de proceso (AGP).

La incorporación del quitosano tiene mayor efecto sobre la demanda catiónica de la pasta de papel, probablemente debido a la eliminación de las cargas, como se ha comentado anteriormente. Sin embargo, el efecto sobre el potencial Z de ambos polímeros es similar.

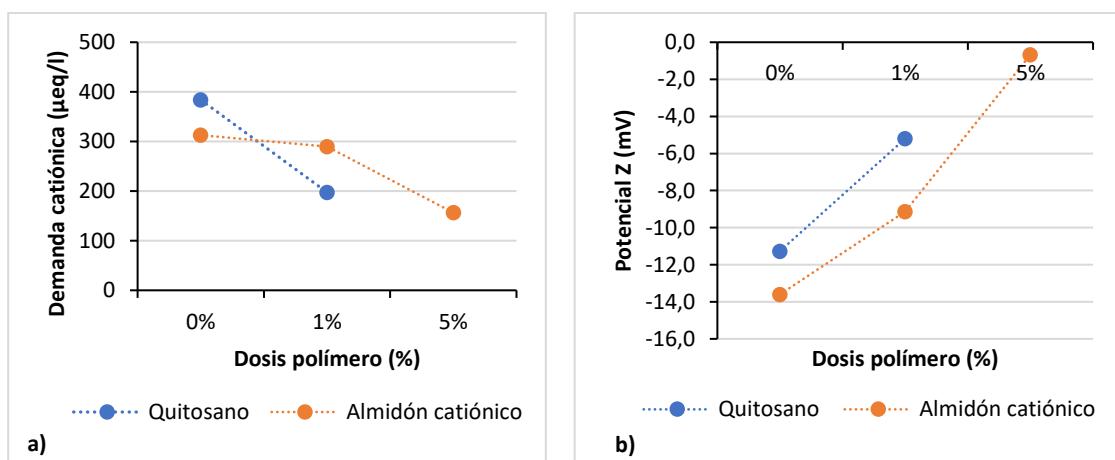


Figura 5.46. Efecto sobre la demanda catiónica y el potencial Z de la incorporación de quitosano y de almidón catiónico con aguas de proceso.

5.2.4. Análisis morfológico

Se ha realizado la observación de la incorporación de quitosano al 1% mediante microscopía de barrido electrónico (SEM), para caracterizar posibles diferencias morfológicas respecto del blanco producido con aguas de proceso. Como puede observarse en la Figura 5.47, la disminución del pH necesaria para la incorporación del quitosano se traduce en una disminución de las cargas presentes en el papel. Sin embargo, no es posible apreciar propiamente el quitosano en las imágenes de microscopía.

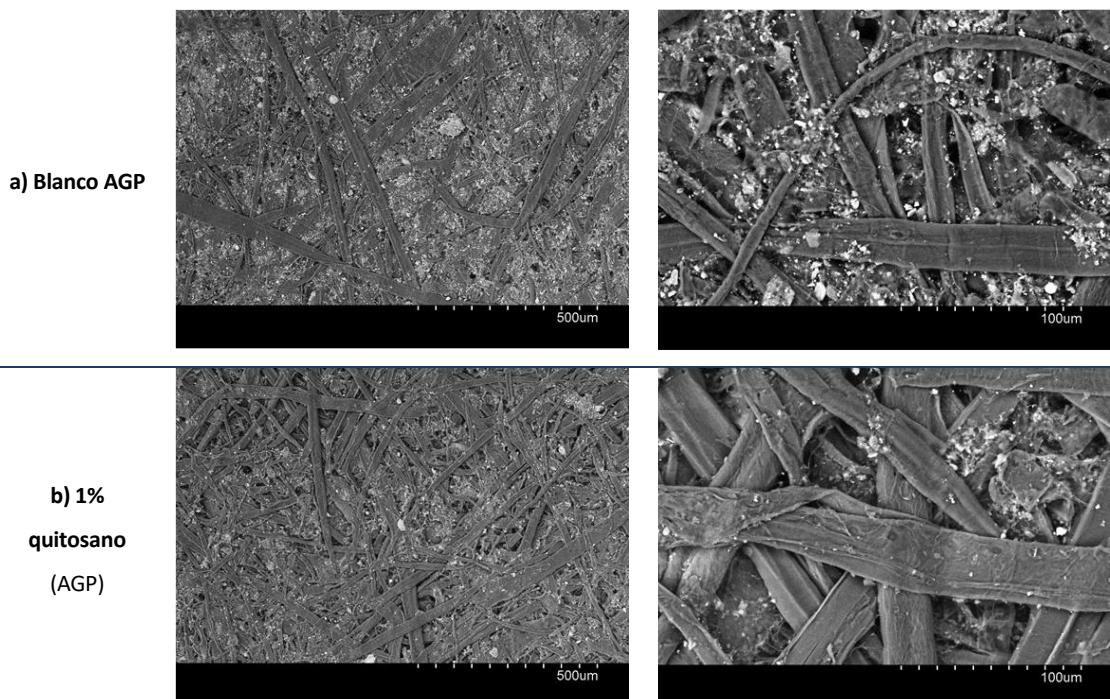


Figura 5.47. Imágenes microscopía SEM de las hojas de ensayo modificadas con quitosano, con aguas de proceso.

5.3. Incorporación de Polivinilamina y Carboximetilcelulosa al papel reciclado

Los distintos factores estudiados en la incorporación del PVA y la CMC con las aguas de proceso se han comentado en el apartado 3.10.3.3.

5.3.1. Efecto de las aguas de proceso en la incorporación de polivinilamina y carboximetilcelulosa

Como se puede observar en la Figura 5.48, las variaciones observadas en las propiedades mecánicas de los papeles producidos, al pasar de aguas frescas a aguas de proceso en la incorporación de Polivinilamina (PVA) y Carboximetilcelulosa (CMC) son diferentes según la propiedad estudiada. Los incrementos respecto del blanco en el caso de la compresión (iSCT) y módulo de Young, se han mantenido e incluso aumentado cuando se han incorporado conjuntamente ambos polímeros. Sin embargo, el estallido y la tracción ha disminuido sensiblemente para ambas incorporaciones. Contrariamente a lo ocurrido con las poliacrilamidas, en todos los casos la incorporación de la CMC tras el PVA supone un incremento en las propiedades mecánicas respecto a la incorporación única del PVA.

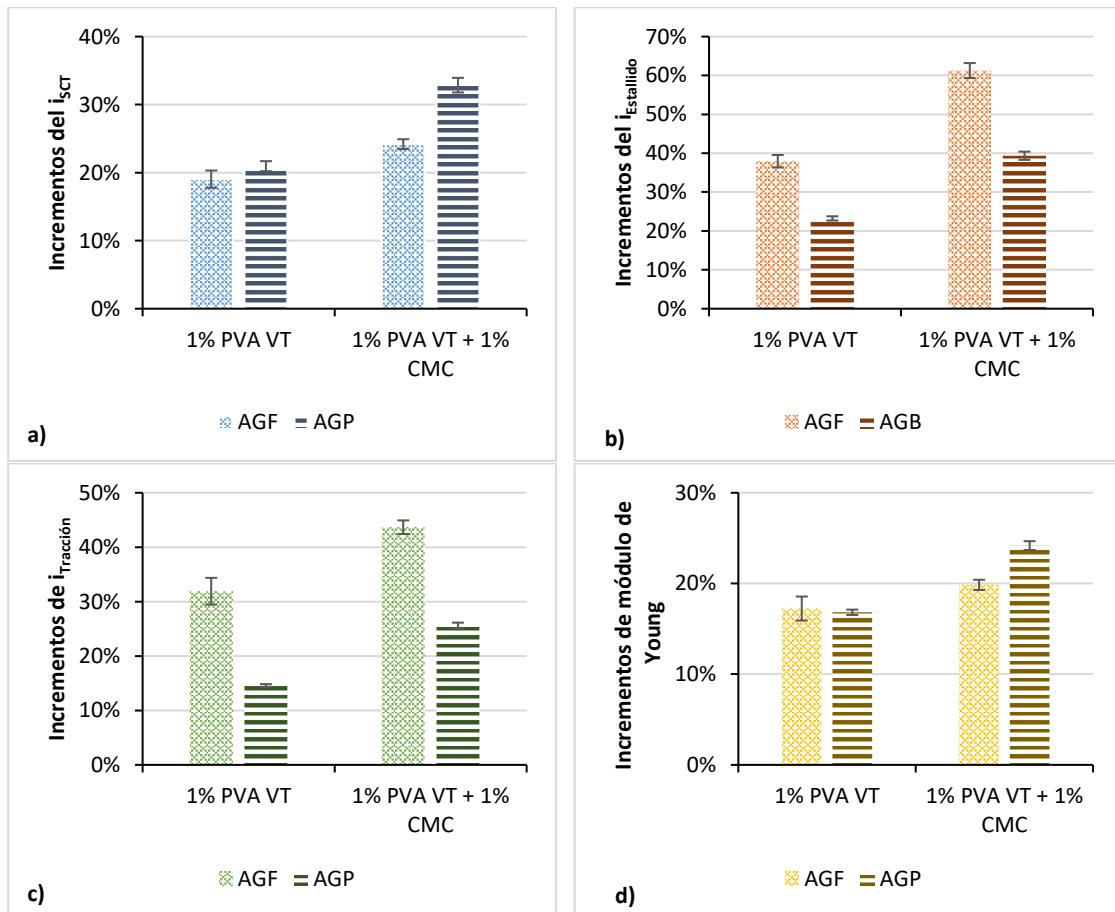


Figura 5.48. Comparación de los incrementos en las propiedades mecánicas respecto al blanco obtenidos con PVA y CMC con aguas frescas (AGF) y aguas de proceso (AGP).

Comparando los valores en las propiedades (incluidos en la Figura 5.49), aunque en ambos casos se incrementan las propiedades mecánicas del papel final, en el caso de las aguas frescas el incremento debido a la incorporación de la polivinilamina es mayor, mientras que el uso posterior de la carboximetilcelulosa tiene un efecto inferior en algunas de las propiedades mecánicas, como la compresión y el módulo de Young. Con aguas de proceso, el incremento en las propiedades al incorporar la polivinilamina es menor, debido probablemente a la competencia de la basura aniónica para la fijación del polímero en las fibras, sin embargo, la incorporación de la carboximetilcelulosa posteriormente proporciona un incremento significativo en las propiedades mecánicas.

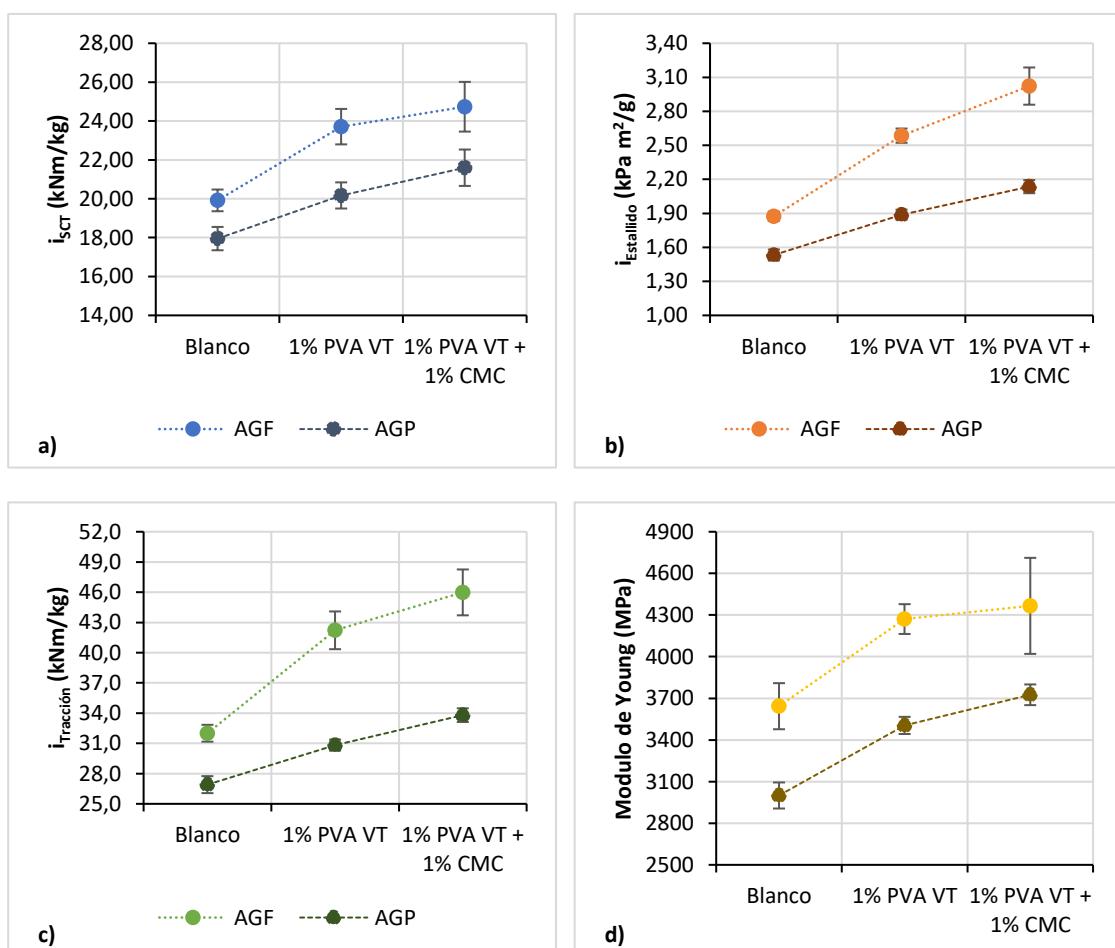


Figura 5.49. Efecto en las propiedades mecánicas de la incorporación del PVA VT y la CMC con aguas frescas (AGF) y aguas de proceso (AGP).

5.3.2. Estudio de distintos factores de incorporación

5.3.2.1. Optimización de las dosis de incorporación de los polímeros

- **Optimización dosis PVA**

Para la optimización de las dosis de incorporación del PVA se han estudiado distintas dosis entre 0 y 5%, midiendo el potencial Z y la demanda catiónica con objeto de estudiar la adsorción del polímero sobre las fibras y como le afecta la basura aniónica del medio.

En el caso del PVA (Polymin VT) se han visto afectados tanto el potencial Z como la demanda catiónica en función de la dosis incorporada. Sin embargo, no se ha llegado a obtener un potencial Z positivo hasta dosis muy altas de polímero, esto podría ser indicativo de una baja adsorción del polímero sobre las fibras o deberse a las características del propio producto, cuya cationicidad no sea lo suficientemente alta como para poder compensar la carga aniónica de las fibras hasta llegar a dosis muy altas. Adicionalmente, los resultados en la demanda catiónica, el descenso rápido a bajas concentraciones, podrían ser indicativos de una selectividad o preferencia del reactivo con la basura aniónica existente en las aguas de proceso.

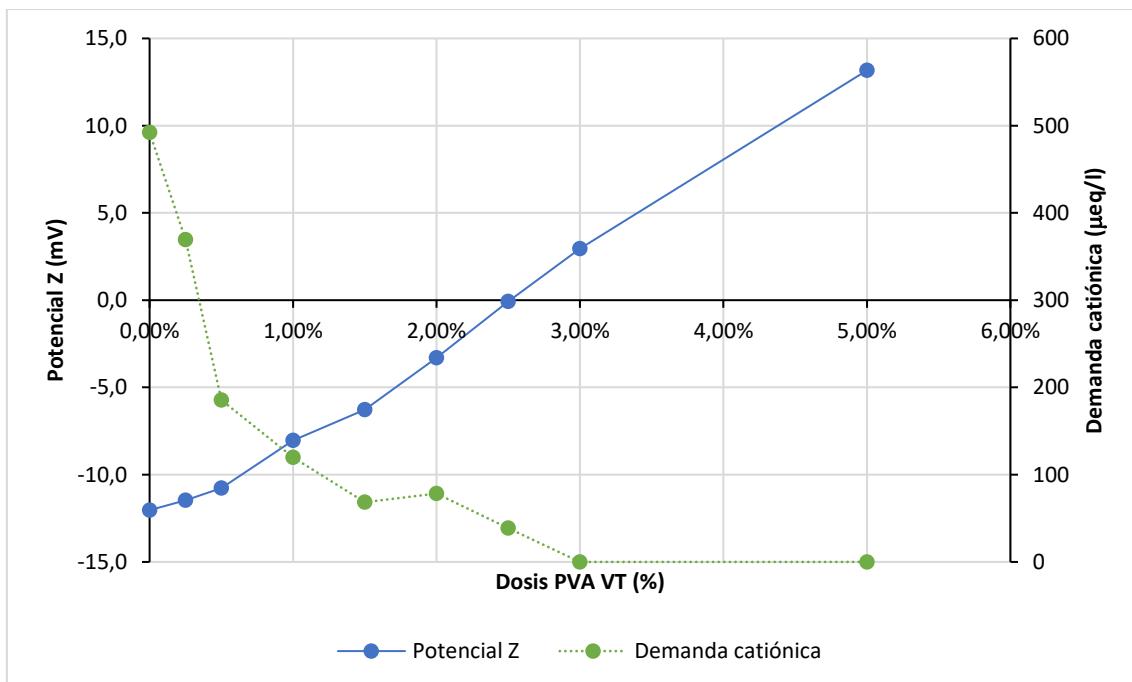


Figura 5.50. Potencial Z y demanda catiónica para las distintas dosis de PVA VT.

Uno de los grandes problemas en el uso de reactivos catiónicos con aguas de proceso es la basura aniónica presente en las mismas que actúa en competencia con la superficie de las fibras. Con objeto de eliminar o enmascarar esta competencia de las aguas se ha estudiado el empleo de cloruro de polialuminio (PAC), un conocido coagulante de la basura aniónica [25]. Este

producto se incorporó previamente a la adición de los polímeros, aunque los resultados no han resultado satisfactorios (Figura 5.51) observándose que, a pesar de la incorporación de del material al 1 y al 2% en peso, no se han dado diferencias en las curvas del potencial Z ni en la demanda catiónica.

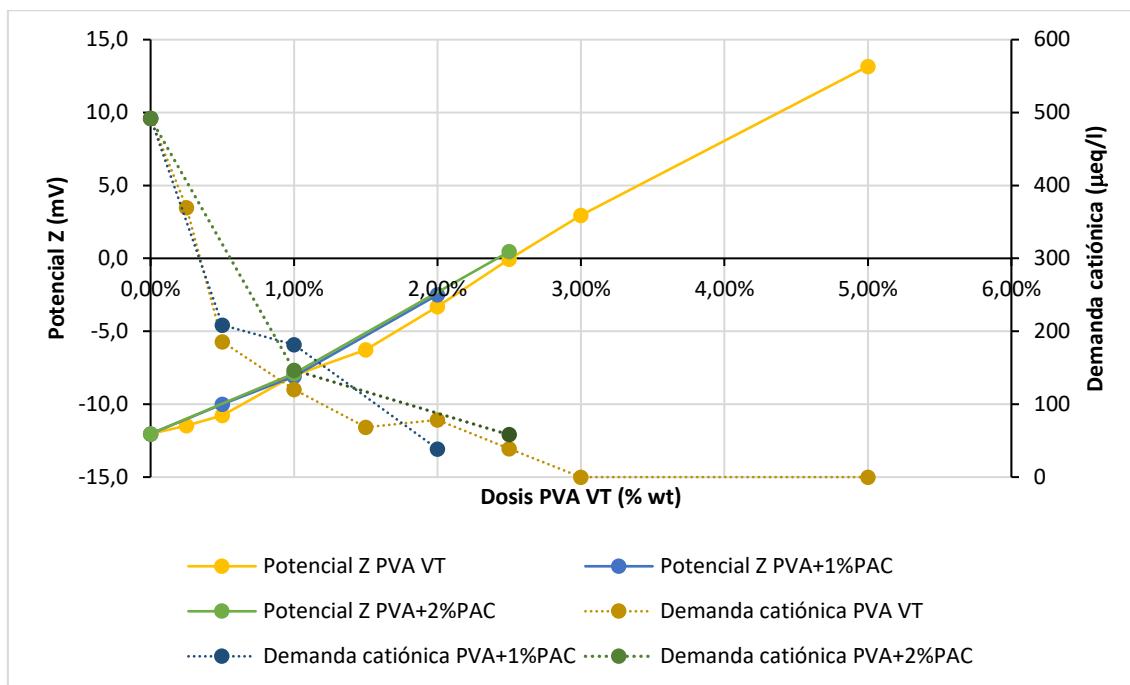


Figura 5.51. Estudio del potencial Z y demanda catiónica para las distintas dosis de PVA VT con PAC.

Debido a este comportamiento idéntico el incorporar o no PAC tanto en el Potencial Z como en la demanda catiónica no se ha planteado el uso de PAC para futuras incorporaciones.

Para verificar si este mismo comportamiento ocurría también en el otro PVA utilizado para este trabajo (PVA VZ), se ha llevado a cabo el estudio del efecto en el potencial Z y la demanda catiónica de distintas dosis de incorporación de PVA VZ (Figura 5.52). Se han obtenido resultados similares para ambas polivinilaminas, con valores algo inferiores de potencial Z para el PVA VZ, como era de esperar debido a su menor cationicidad.

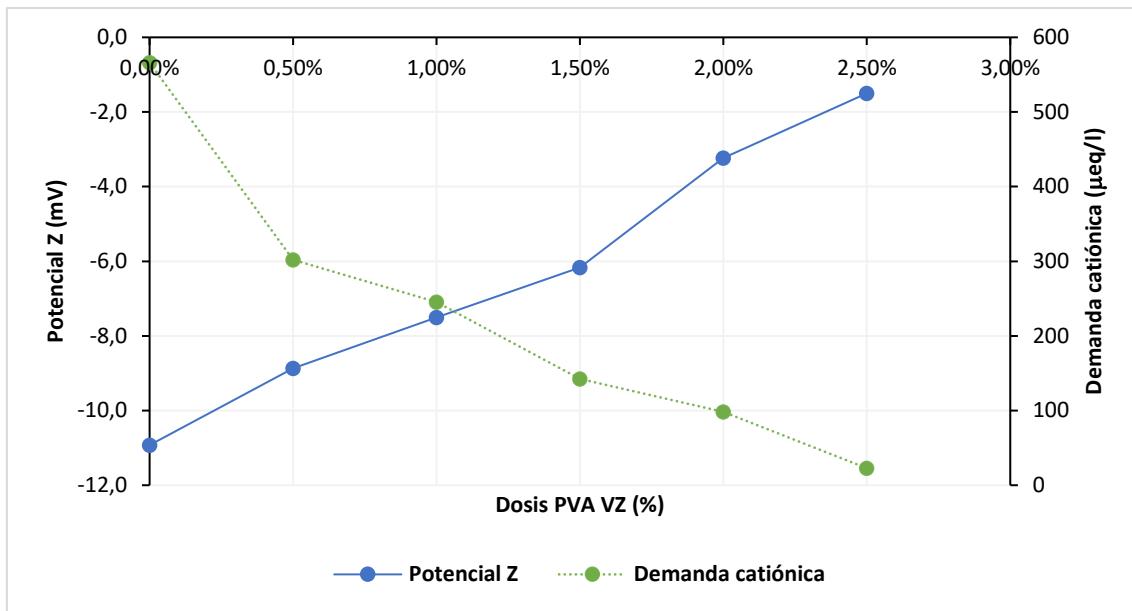


Figura 5.52. Potencial Z y demanda catiónica para las distintas dosis de PVA VZ.

A la vista de los resultados se seleccionaron las dosis del 1%wt y 2.5%wt de ambos PVA para la optimización de la dosis de CMC a incorporar a posteriori.

- **Optimización dosis CMC**

Los resultados sobre el potencial Z y la demanda catiónica de la adición de las dos dosis de PVA seleccionadas y distintas dosis de CMC CARBOCEL vienen recogidos en las Figura 5.53 y Figura 5.54. En estas figuras el porcentaje representado es el porcentaje acumulativo de ambos polímeros.

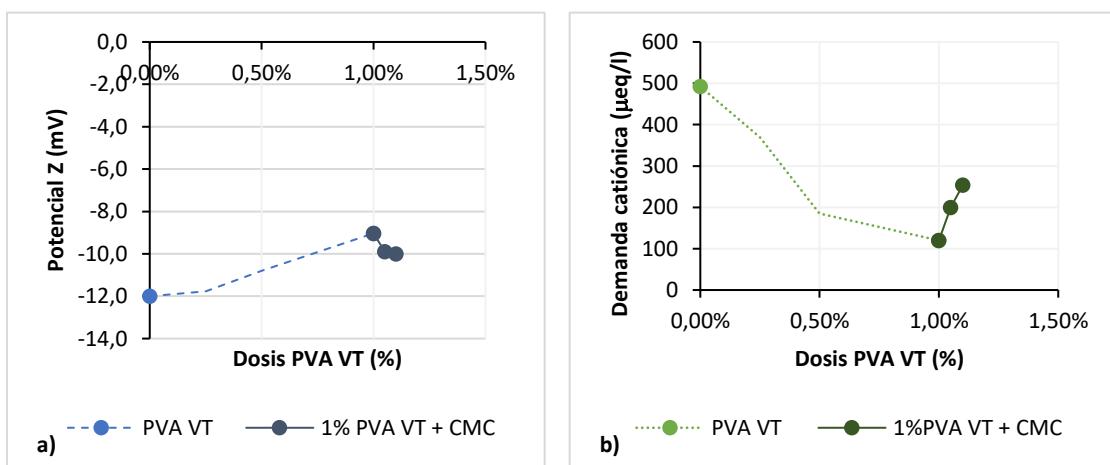


Figura 5.53. Estudio del potencial Z (a) y demanda catiónica (b) en la incorporación de 1% PVA VT y CMC.

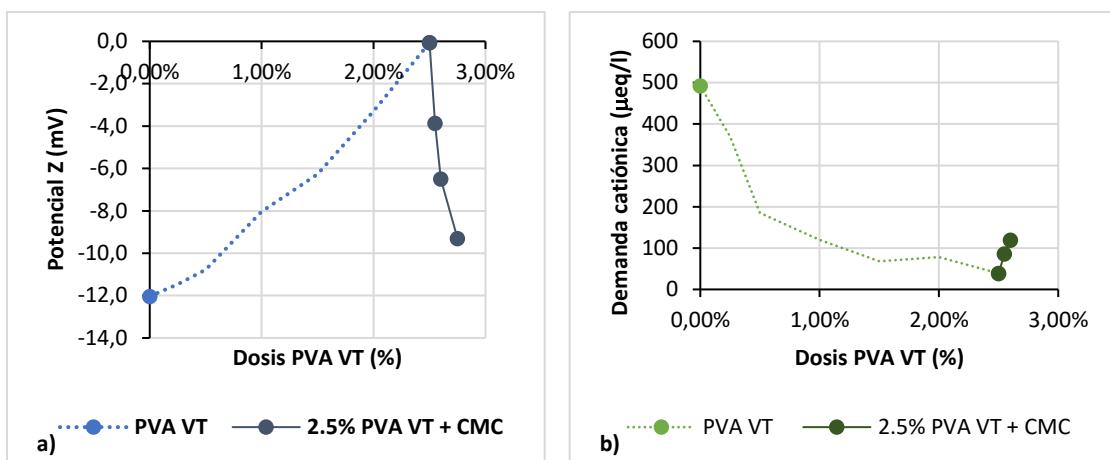


Figura 5.54. Estudio del potencial Z (a) y demanda catiónica (b) en la incorporación de 2,5% PVA VT y CMC.

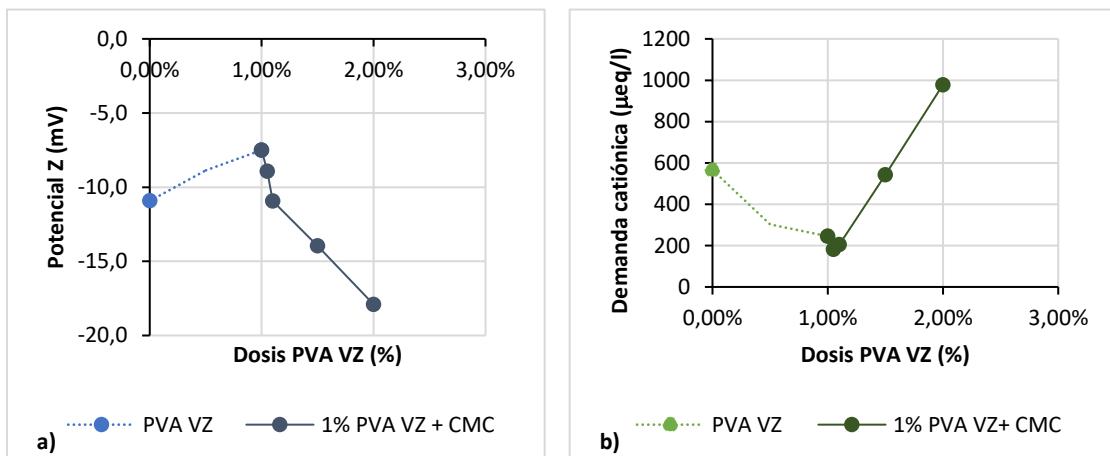


Figura 5.55. Estudio del potencial Z (a) y demanda catiónica (b) en la incorporación de 1% PVA VZ y CMC.

Según los resultados que se han obtenido, con dosis muy bajas de carboximetilcelulosa ya se compensaría la subida del potencial Z que tiene lugar al incorporar la polivinilamina sobre la pasta.

- **Propiedades del papel para diferentes dosis de adición (PVA VT)**

Puesto que entre los productos PVA disponibles, el PVA VT tiene mayor cationicidad, se realizó también una medida de las propiedades para las distintas dosis del PVA VT estudiadas hasta el 1%wt (que se corresponde con un 2% del producto comercial). Los resultados dieron pocas variaciones a bajas dosis y un incremento de propiedades en torno al 0,75-1%.

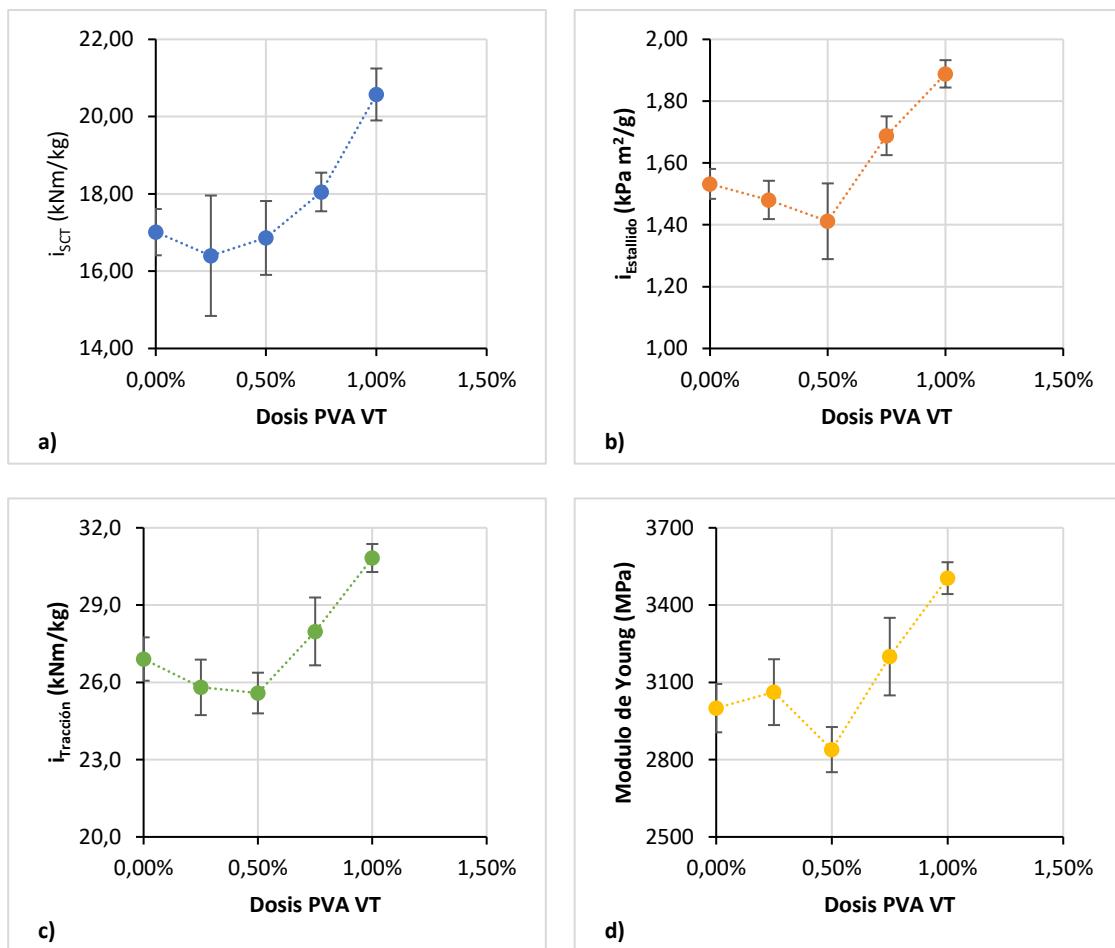


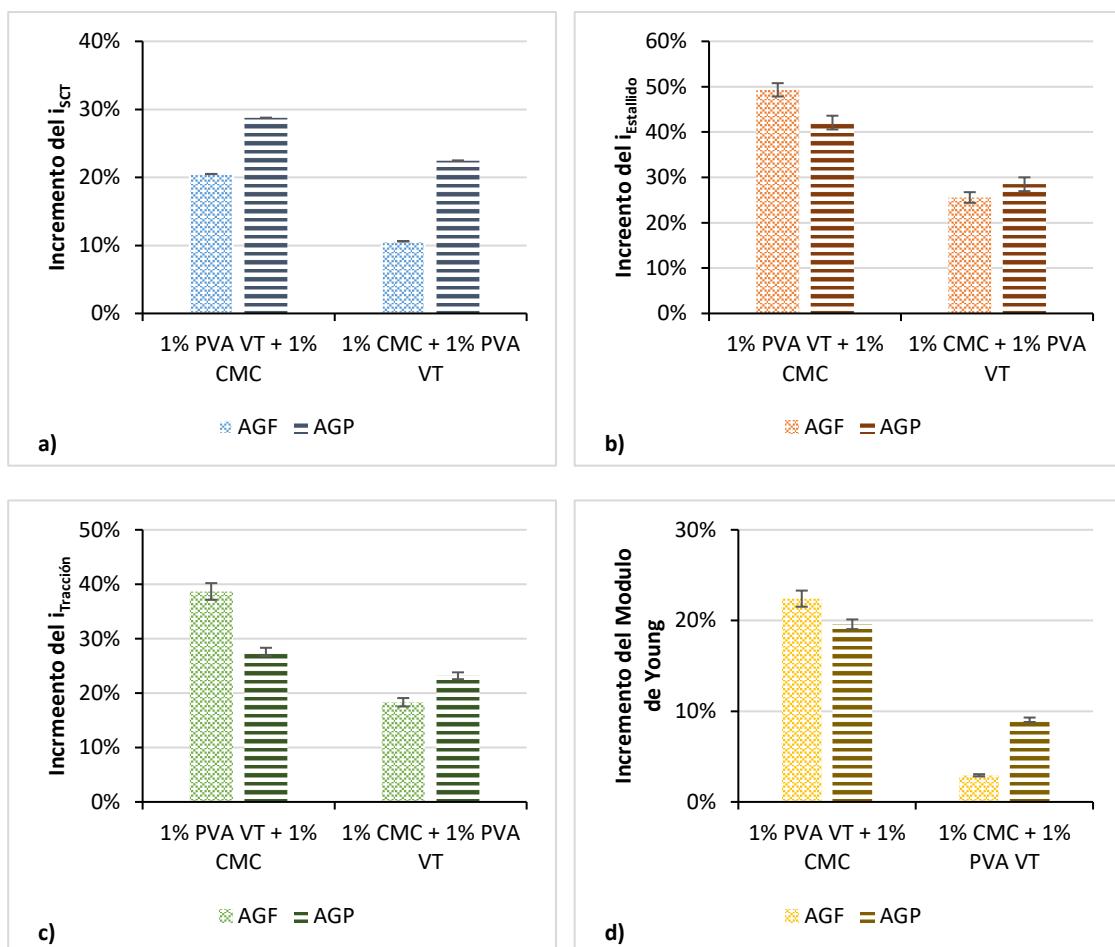
Figura 5.56. Propiedades mecánicas obtenidas en función de las dosis de PVA VT incorporada.

Los resultados obtenidos no muestran una tendencia única en función de la dosis (Figura 5.56). Por ejemplo, en el caso de la tracción, a dosis más bajas, los cambios no son significativos (se solapan los intervalos de confianza), pero se observa un claro aumento de la propiedad para las dosis más elevadas, especialmente para el 1%.

En función de los resultados obtenidos, las dosis de incorporación seleccionadas para el estudio de incorporación con aguas de proceso han sido del 1% en peso para ambos polímeros (PVA VT y CMC Carbocel).

5.3.2.2. Optimización del orden de incorporación

Se ha analizado el cambio en el orden de incorporación de los polímeros, añadiendo previamente la carboximetilcelulosa con el objetivo de que contribuya a anionizar en mayor medida la superficie de las fibras de celulosa y contribuir así a favorecer la fijación del polímero catiónico, polivinilamina, sobre las mismas. En ambos casos, aguas frescas y aguas de proceso, las propiedades mecánicas han sido inferiores cuando se ha llevado a cabo en el orden de adición contrario (Figura 5.57).



5.3.2.3. Medidas del área de enlace (RBA)

Se ha llevado a cabo el estudio del área de enlace para la incorporación de un 1% en peso de PVA VT sólo, y para la incorporación de capas de PVA VT y CMC CARBOCEL, ambas al 1% en peso. Igual que en el caso de las propiedades mecánicas, se ve un pequeño aumento del área del enlace con la incorporación del PVA y un incremento mayor con la incorporación de la CMC CARBOCEL, permitiendo relacionar, en este caso, el incremento en el área de enlace, mayor interacción entre las fibras, con un incremento en las propiedades mecánicas.

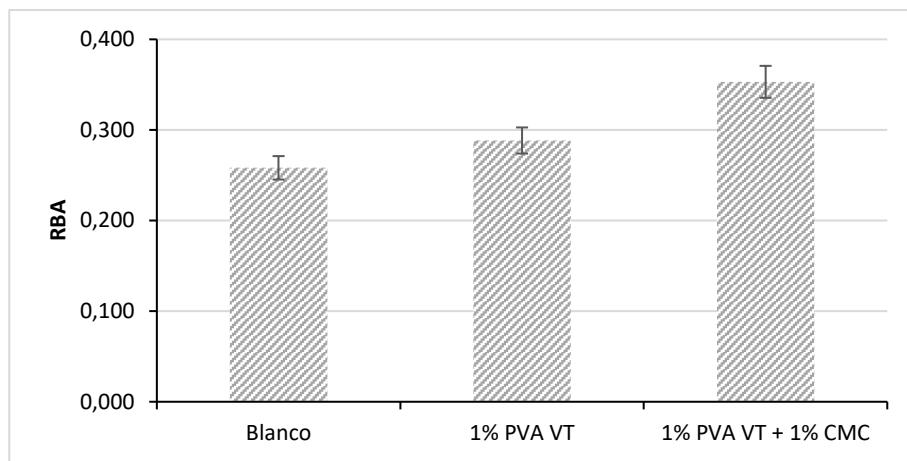


Figura 5.58. Medida del RBA para las incorporaciones de 1% PVA VT, y 1%PVA VT + 1% CMC (AGF).

Las incorporaciones para la medida del área de enlace se han realizado con aguas frescas para evitar posibles interferencias de las aguas de proceso (colorantes y otras sustancias) que puedan falsear la medida.

5.3.3. Incorporación única de la carboximetilcelulosa (CMC)

A la vista de las mejoras proporcionadas por la carboximetilcelulosa (CMC) y del incremento que ha supuesto sobre el área de enlace en su incorporación con el PVA. Se ha planteado la posibilidad de realizar su incorporación de forma única.

Aunque la CMC es un producto aniónico, que se usa normalmente en combinación con un componente catiónico para su adsorción, o en aplicación Size Press, se ha planteado la posibilidad de su incorporación única en masa sobre las fibras de celulosa previa a la formación del papel. Como en su estructura química hay grupos ácidos presentes permitirían la interacción con las fibras a través de la formación de puentes de hidrógeno.

A pesar de que tanto las fibras como la CMC tendrían cierta carga aniónica, la similitud en la estructura de ambos polímeros, podría favorecer la formación de puentes de hidrógeno entre ellas. Dado que se trata de un polímero aniónico, sería de esperar, que no se fijara a la basura aniónica y se adsorbiera, preferentemente, a las fibras a través de interacciones no electrostáticas.

Como se ha comentado en el capítulo 4, se han comparado cuatro CMCS comerciales (apartado 3.1.4) al 1% en peso.

5.3.3.1. Caracterización disoluciones CMCs

Determinación grupos carboxilo y grado de sustitución

Los resultados de la determinación de los grupos carboxilo y el grado de sustitución de las distintas CMCs comerciales vienen recogidos en la Tabla 5.8.

El grado de sustitución (DS) se corresponde con el número de grupos de carboximetilo sustituidos por unidad de anhídrido de glucosa (Figura 5.59). La Ecuación 5.1 describe la relación para la determinación del grado de sustitución a partir del valor obtenido en la determinación de los grupos ácido.

$$DS = \frac{A \left(\frac{\text{mmol}_{COOH}}{g} \right) \cdot PM_{\text{unidad anhídrido de glucosa}} \left(\frac{g}{\text{mmol}} \right)}{1 - A \left(\frac{\text{mmol}_{COOH}}{g} \right) \cdot PM_{\text{grupo carboximetilo}} \left(\frac{g}{\text{mmol}} \right)}$$

Ecuación 5.1 [27]

Donde:

- A es el valor de grupos carboxilo determinado expresado en $\text{mmol COOH} / g$
- PM es el peso molecular.
- $PM_{\text{unidad anhídrido de glucosa}} = 0,162 \text{ g/mmol}$
- $PM_{\text{grupo carboximetilo}} = 0,058 \text{ g/mmol}$

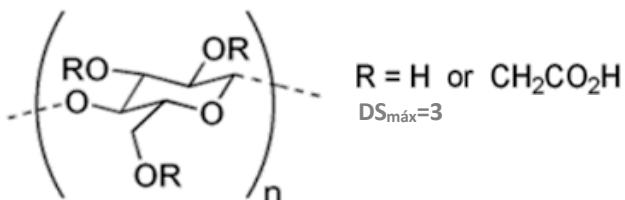


Figura 5.59. Estructura química de la unidad de anhídrido de glucosa para la carboximetilcelulosa.

Tabla 5.8. Determinación grupos carboxilo de las CMCs

Muestra	Grupos carboxilo		Grado de sustitución (DS)
	μmoles/g	CV %	
CARBOCEL MM 8C	3370,48	0,31%	0,68
CALEXIS HMB	2671,85	2,34%	0,51
Finnfix 300	2649,87	1,58%	0,51
Finnfix 150	2604,55	1,60%	0,50

Los resultados que se han obtenido del grado de sustitución de las CMCs concuerdan con los valores aportados en las hojas técnicas de los productos. En ellas se especifica un rango de grado de sustitución para la CARBOCEL entre 0,65 y 0,85, y para el resto de CMCs entre 0,5 y 1,5.

Según estos resultados la CMC CARBOCEL tendría un mayor número de grupos carboxilo y por tanto un mayor grado de sustitución del polímero.

Medida potencial Z en disolución

Los resultados de la medida del potencial Z en disolución para las distintas disoluciones de las CMCs comerciales vienen recogidos en la Tabla 5.9.

Tabla 5.9. Medida potencial Z en disolución

Muestra	Potencial Z	
	mV	CV %
CARBOCEL MM 8C	-45,2	7,5%
CALEXIS HMB	-42,1	9,0%
Finnfix 300	-35,4	7,9%
Finnfix 150	-39,3	8,0%

Estos resultados han coincidido con las medidas del grado de sustitución, advirtiendo que la CMC CARBOCEL que poseería un mayor número de grupos carboxilos ha tenido también un potencial Z más negativo.

Entre la CMC FINNFX 300 Y 150, a pesar de tener la FINNFX 300 un mayor número de grupos carboxilos, el potencial Z en disolución es mayor para la FINNFX 150. Esto podría ser debido a la variación en los resultados que se ha dado en estos análisis.

Análisis FTIR

Para conocer en más detalle la estructura química de las CMC, y relacionar su comportamiento en el papel con estos cambios de estructura se han analizado las muestras de CMC mediante FTIR, representado en el espectro de la Figura 5.60, donde el eje x representa la longitud de onda (cm^{-1}) y el eje Y la transmitancia de luz a través de la muestra.

En los 4 espectros FTIR de las muestras se observan bandas de absorción entre 3800-3000 cm^{-1} , asociadas a grupos hidroxilo enlazados y libres, y a la presencia de agua. Las bandas asociadas con C=O *estiramiento asimétrico* (grupos carboxilo) se observan entre 1587 y 1589 cm^{-1} en todos los casos. La bandas observadas entre 1415 y 1320 cm^{-1} se suelen asociar a C-O *estiramiento simétrico* (grupos carboxilo) [28–30].

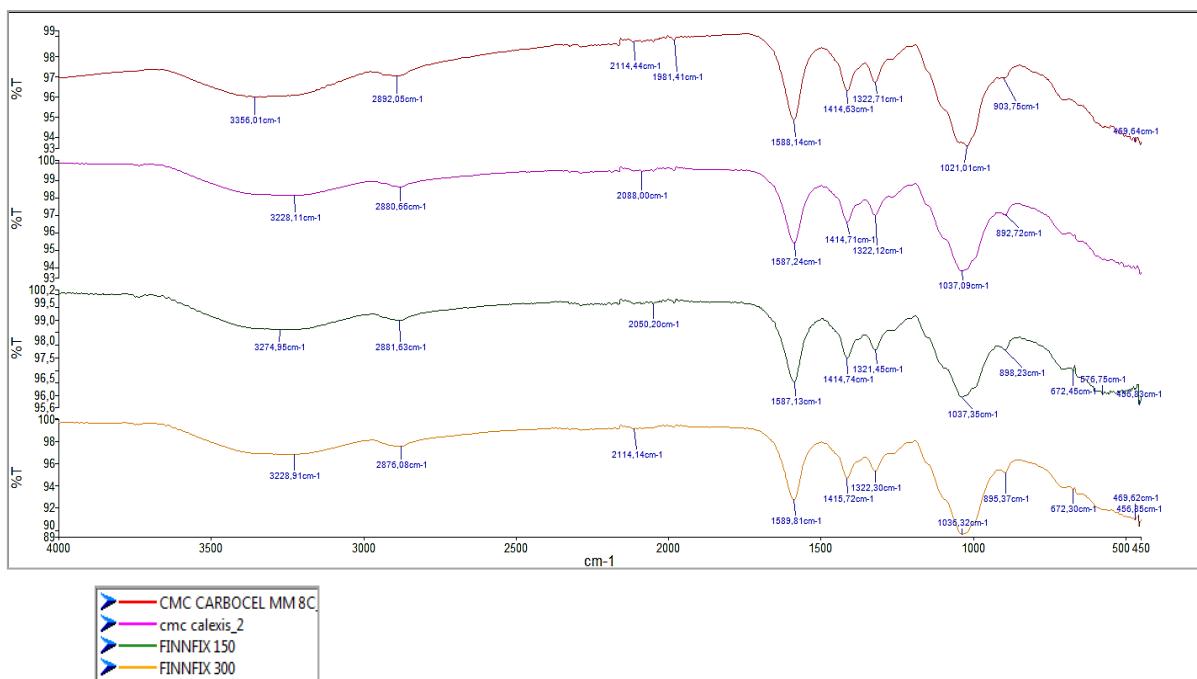


Figura 5.60. Análisis FTIR CMCs comerciales.

Con estos resultados del espectro no han encontrado diferencias en la estructura química de las distintas muestras, entre los grupos funcionales de las mismas.

Esto nos señalaría como los grupos funcionales de interés en todas ellas los grupos carboximetilo e hidroxilo, dado que son aquellos grupos funcionales con mayor posibilidad de formar interacciones con la celulosa. Es decir, las interacciones de las distintas CMC con las fibras serían similares en todos los casos porque todas tienen los mismos grupos funcionales.

5.3.3.2. Análisis de las propiedades mecánicas

Caracterizados las diferentes CMCs se compararon las propiedades mecánicas obtenidas al incorporarlas a la pasta de papel recuperado al 1% en peso. En todos los casos la incorporación de las CMCs ha dado lugar a un incremento significativo en las propiedades mecánicas ($\geq 10\%$). Los mejores resultados se han dado para la incorporación de la CMC Calexis, con incrementos de 4,1 en valor absoluto para el i_{SCT} (21%), 0,5 en el $i_{Estallido}$ (28%), 7,4 para $i_{Tracción}$ (25%) y 713 para el módulo de Young (20%).

Efecto de las aguas de proceso en la incorporación de los aditivos

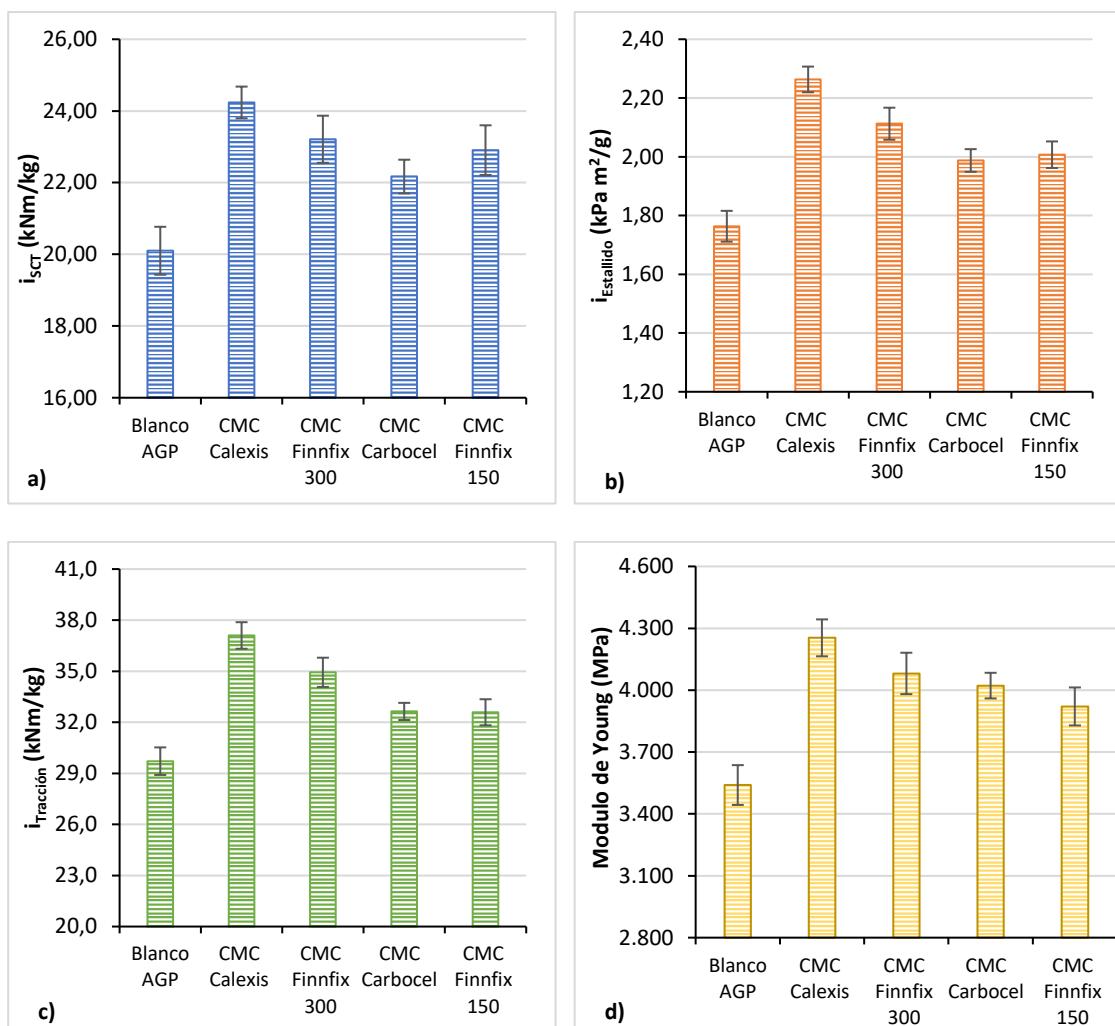


Figura 5.61. Propiedades mecánicas de las modificaciones con CMC al 1%wt con aguas de proceso (AGP).

En todos los casos la incorporación de las CMCs al papel ha supuesto una disminución del potencial Z de la pasta y un aumento de la demanda catiónica. El potencial Z más negativo con la CMC Calexis concuerda con lo esperado dado los resultados en las propiedades mecánicas, lo que confirmaría una mejor adsorción sobre las fibras de este polímero (Figura 5.62). Aunque todas las incorporaciones han supuesto un aumento de la demanda catiónica, lo que era de esperar dada la naturaleza aniónica de las CMCs (Figura 5.63), en el caso de la CMC Calexis este valor es algo inferior al resto, corroborando la mejor adsorción de la misma.

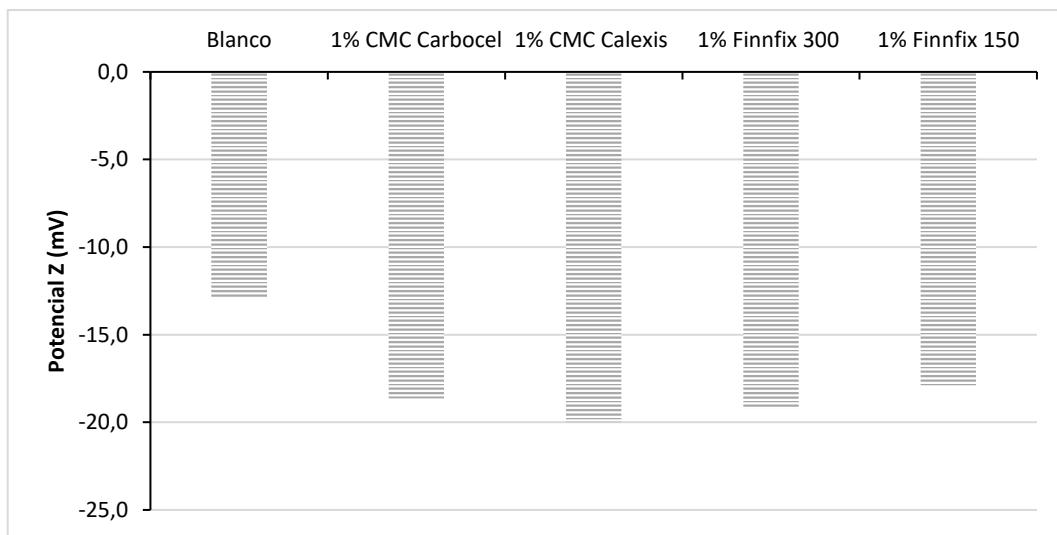


Figura 5.62. Potencial Z de la pasta tras la incorporación las distintas CMCs ensayadas, al 1% en peso con aguas de proceso (AGP).

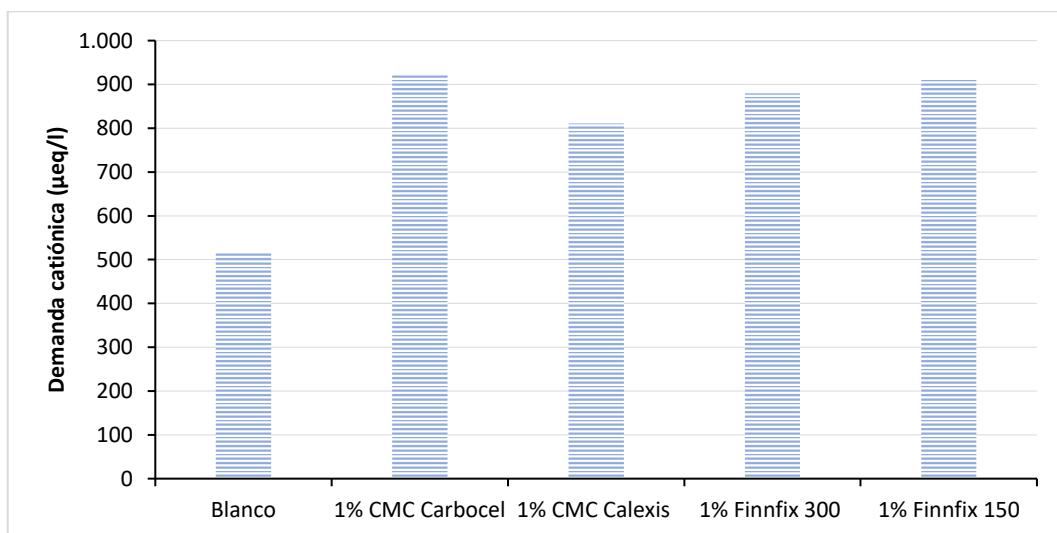


Figura 5.63. Demanda catiónica tras la incorporación de las distintas CMCs ensayadas, al 1% en peso con aguas de proceso (AGP).

Comparando los resultados en el potencial Z con los incrementos obtenidos en las propiedades mecánicas, se ha observado una correlación clara. De tal forma, que cuanto más negativo se ha vuelto el potencial Z mayores incrementos ha supuesto en las propiedades mecánicas. Estos resultados se corresponden con lo esperado, dado que un potencial Z más negativo indica una mejor adsorción de la CMC sobre las fibras.

Efecto de las aguas de proceso en la incorporación de los aditivos

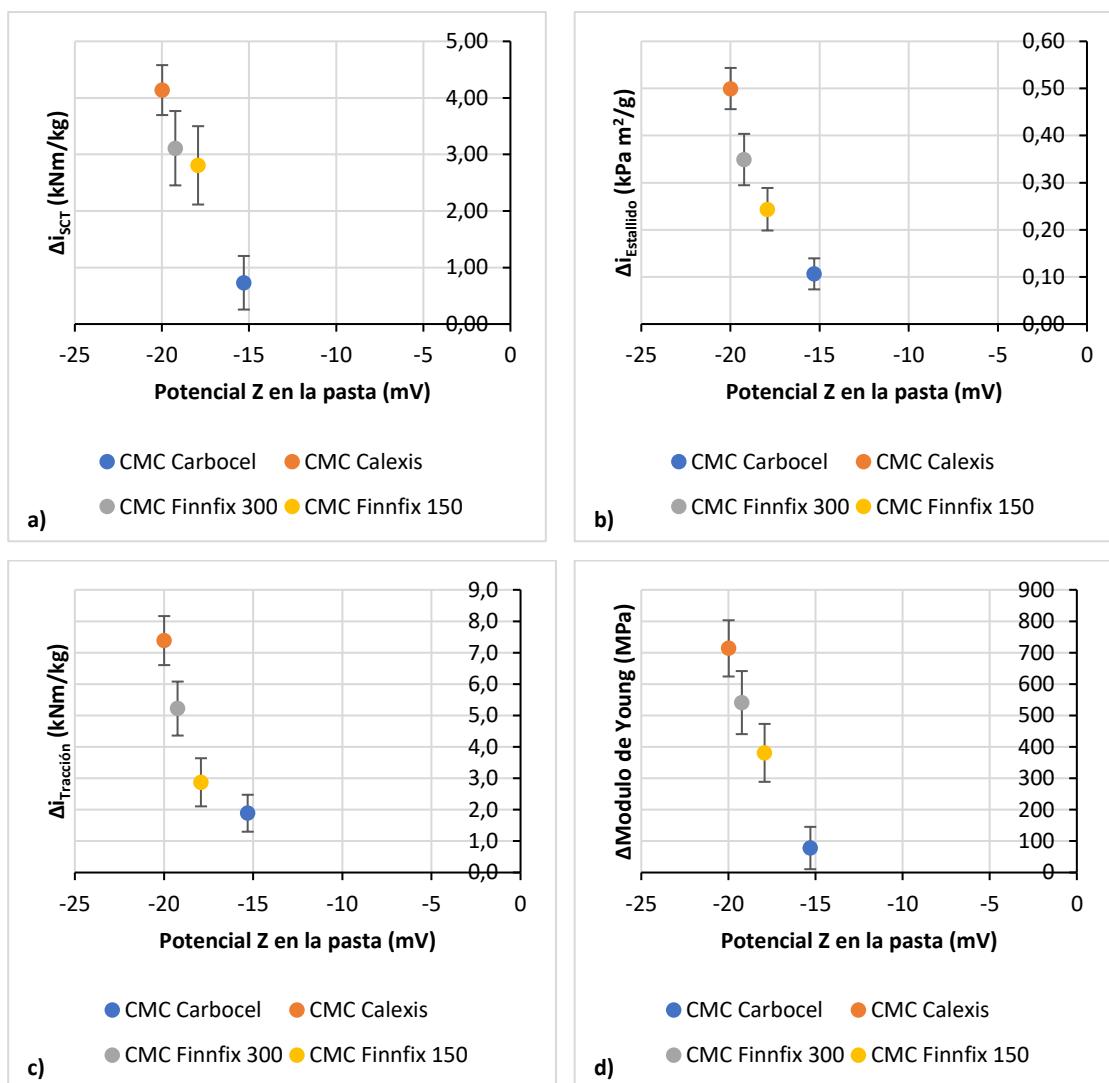


Figura 5.64. Relación entre el potencial Z sobre la pasta tras la incorporación de las CMCs y los incrementos obtenidos en las propiedades mecánicas (AGP).

Uno de los inconvenientes encontrados en el trabajo que se ha realizado utilizando aguas de proceso es la variación de los resultados en función del día. Estas variaciones en algunos casos más de 1 punto en valor absoluto para el i_{SCR} , lo que supone un 5% de variación porcentual. Para evaluar si la variación en las medidas es debida a las variaciones de las aguas de proceso entre los distintos días de incorporación o podría haber otras causas que nos influencien en los resultados finales de las propiedades mecánicas, se ha realizado una prueba de incorporación de la CMC CALEXIS realizando tres repeticiones de incorporación (con sus cinco réplicas cada una) en un mismo día.

Los resultados obtenidos se han incluido en la Figura 5.65. Dentro de un mismo día de ensayos, utilizando las mismas aguas de proceso, ya existen diferencias en torno al 5% para los incrementos del índice de compresión (i_{SCR}), índice de estallido ($i_{Estallido}$) y del Módulo de Young. Estas variaciones entrarían aun así dentro de las dispersiones propias de la medida.

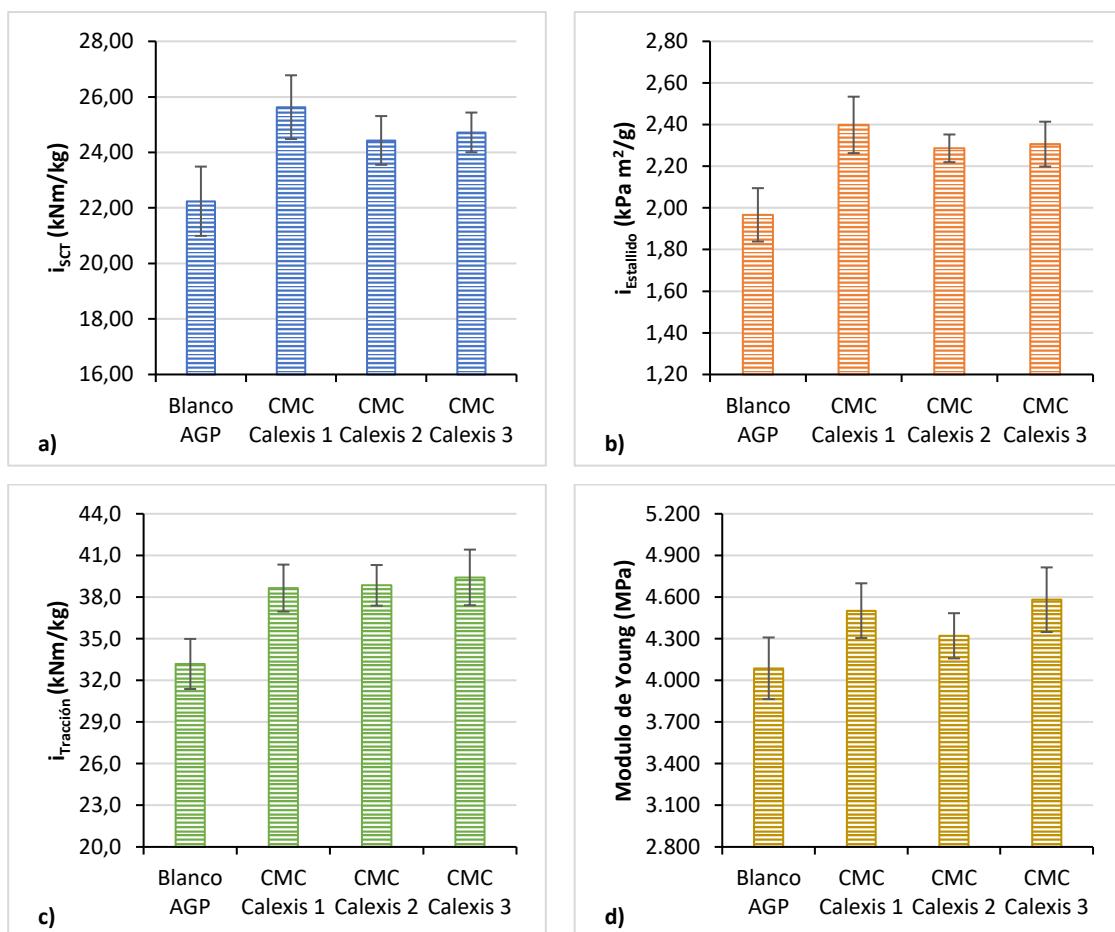


Figura 5.65. Propiedades mecánicas de 3 repeticiones de incorporación de CMC CALEXIS al 1%wt realizadas con las mismas aguas de proceso en un mismo día de ensayo (AGP).

A partir de estos resultados se decidió realizar una última comparación entre la CMC CALEXIS y la CMC CARBOCEL con objeto de seleccionar aquella que tenga mejores resultados. Para ello se incorporaron ambos materiales al papel en distintas dosis: 0,25%wt, 0,5%wt, 1,0%wt y 2,0%wt. Los motivos por los que se seleccionaron estos dos productos fueron la diferencia entre los resultados (CMCs que habían dado mejores y peores incrementos, respectivamente) y las diferencias en sus características (distinto grado de sustitución y peso molecular). Los resultados se han expresado en incremento en valor absoluto respecto al blanco (Figura 5.66) debido a que los blancos de referencia entre las dos series han sido muy diferentes y complicaba la comparación en los valores de las propiedades obtenidas.

En la Figura 5.66 se aprecia que en la mayoría de las propiedades no hay diferencias significativas entre ambas CMC, sólo siendo observables a dosis más altas en el $i_{estallido}$ e $i_{traccion}$, en las que la CMC CALEXIS proporciona mejores resultados.

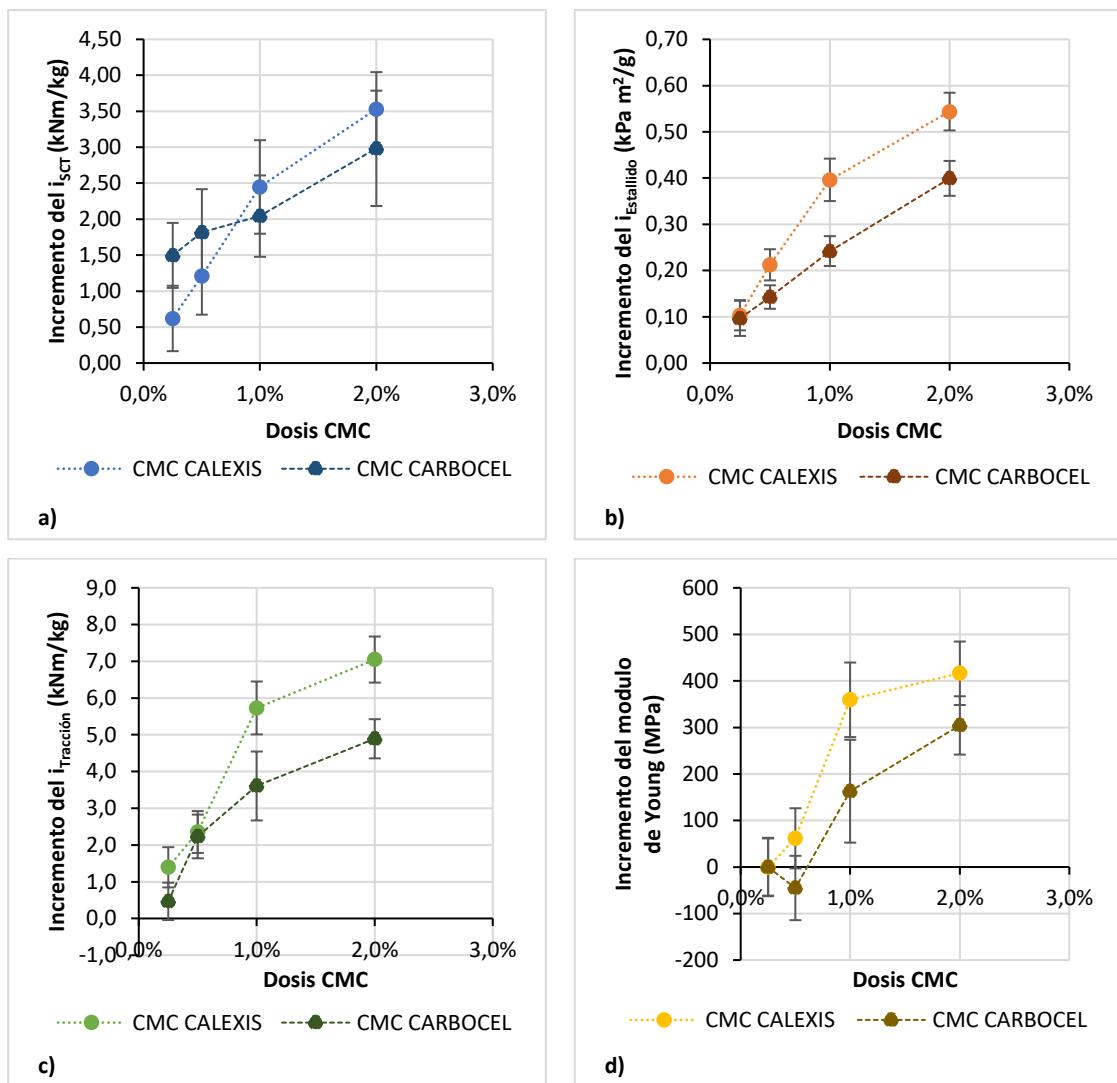


Figura 5.66. Incremento en valor absoluto con las distintas dosis incorporadas de CMC CARBOCEL y CMC CALEXIS (AGP).

A la vista de los resultados y de las variaciones previas obtenidas entre repeticiones (Figura 5.65), se ha comparado también la incorporación de la CMC Calexis y Carbocel en papeles producidos en un mismo día, con las mismas aguas de proceso. En este caso, los incrementos de la CMC Calexis son superiores a los de la CMC Carbocel (Figura 5.67).

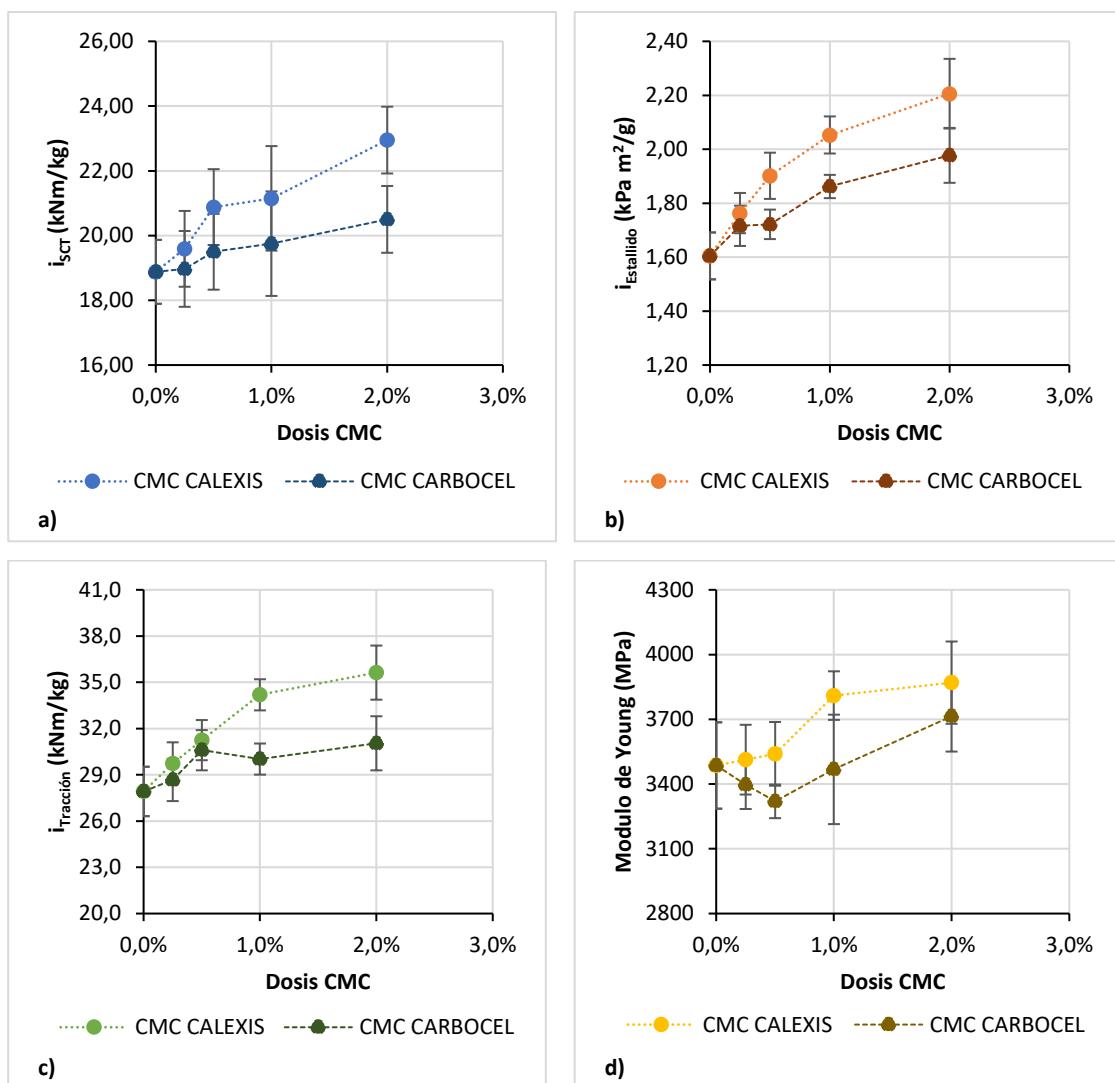


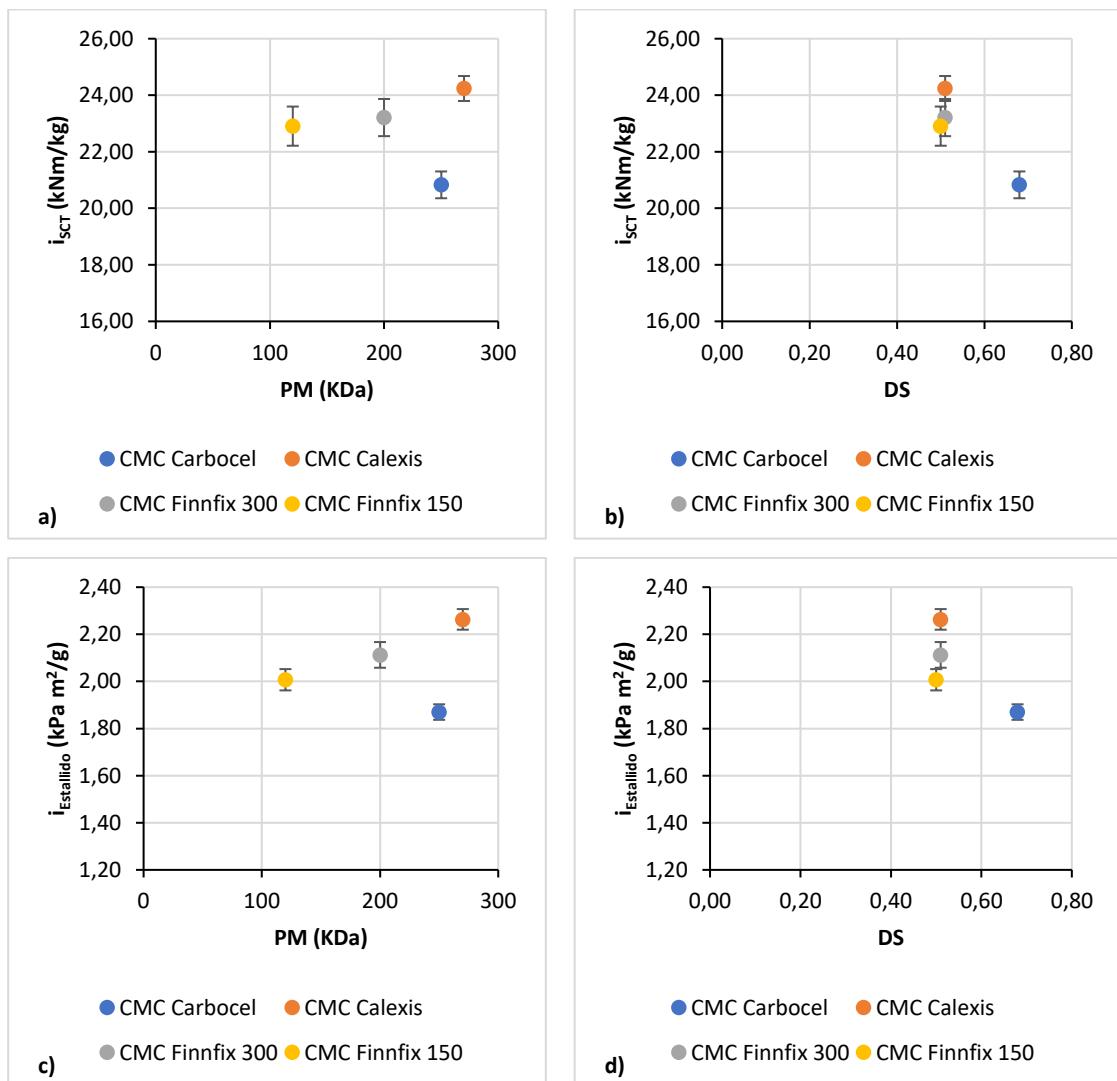
Figura 5.67. Propiedades mecánicas con las distintas dosis incorporadas de CMC CARBOCEL y CMC CALEXIS, con las mismas aguas de proceso (1 repetición).

Con los resultados obtenidos, la CMC más prometedora sería la CMC Calexis. Esta CMC es la que tiene mayor peso molecular con un grado de sustitución bajo. Igual que pasaba previamente con las poliacrilamidas (apartado 5.1.3), el incremento en la carga no va acompañado con un incremento en las propiedades, lo que podría deberse a interacciones o repulsiones del propio polímero. Sin embargo, el incremento del peso molecular de los polímeros supone un incremento en las propiedades mecánicas finales del papel.

En estudios recientes con CMC, Zhae et al. [31] no apreciaron diferencias en la resistencia de la hoja final al incorporar CMC (hasta 5 mg/g) sobre papel Kraft. Según sus estudios, el incremento significativo en las propiedades mecánicas podría darse debido a que facilita la incorporación posterior de otros agentes de resistencia catiónicos. Sin embargo, como hemos comprobado previamente, en nuestro caso el cambio del orden de incorporación en los polímeros no ha dado efectos significativos en las propiedades mecánicas.

Relación entre las propiedades mecánicas y las propiedades de las CMC

Como se ha comentado previamente, dos de los puntos importantes al seleccionar un polímero CMC para su uso en incorporación a la pasta de papel son el peso molecular del producto y el grado de sustitución [32]. En la Figura 5.68 se ha incluido una comparación del efecto de las mismas sobre las propiedades mecánicas del papel.



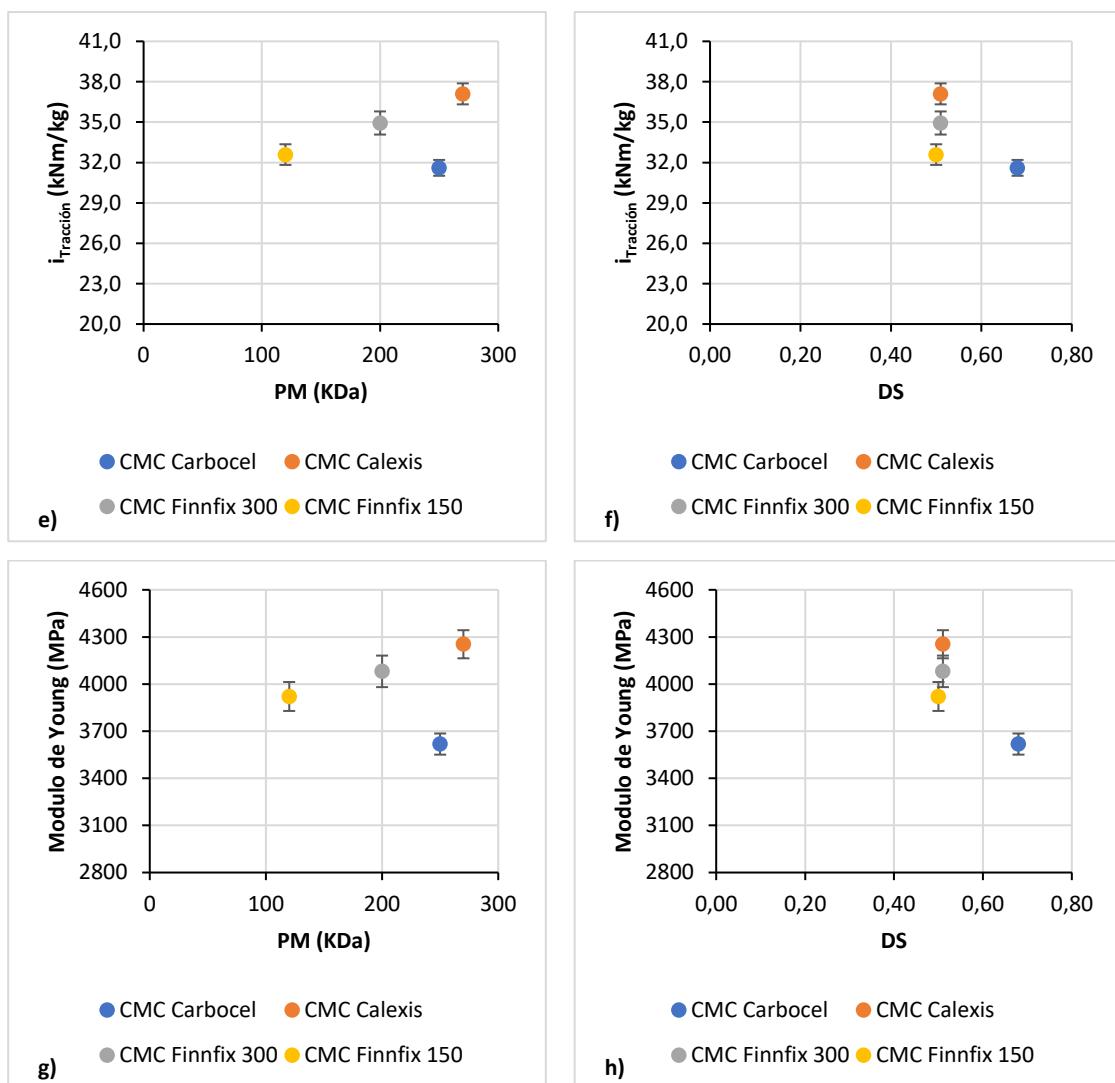


Figura 5.68. Comparación de las propiedades mecánicas obtenidas con la incorporación de las CMCs al 1% en peso, con el peso molecular (PM) y grado de sustitución (DS) de las propias CMCs (AGP).

Las tres CMCs de la casa comercial CP KELCO (Calexis y las dos Finnfix), que tienen un grado de sustitución similar, presentan diferencias en el incremento de las propiedades mecánicas que son función de su peso molecular. Al aumentar el peso molecular han aumentado los incrementos obtenidos en las propiedades mecánicas. Sin embargo, la CMC Carbocel con un mayor grado de sustitución no sigue la misma tendencia en el peso molecular.

La CMC CARBOCEL tiene un mayor grado de sustitución y una mayor carga aniónica. Este hecho podría provocar repulsiones electrostáticas con los grupos aniónicos de las fibras. Un mayor grado de sustitución también aumenta las posibles interacciones intramoleculares, estabilizando el polímero en disolución y disminuyendo los grupos libres para su interacción con las fibras [32].

Efecto de las aguas de proceso en la incorporación de los aditivos

Se ha calculado el peso molecular (PM) correspondiente a los grupos carboxilo y comparado en este caso las propiedades mecánicas para estos valores para cada CMC (Figura 5.69). Las tres CMC de la misma casa comercial (CMC Calexis, Finnfix 300 y Finnfix 150) comparten una misma tendencia en las propiedades mecánicas, de modo que, a mayores PM, mayores son los valores de las propiedades mecánicas. Sin embargo, en la CMC Carbocel presenta un comportamiento diferente. Todas las CMCs tienen unos mismos grupos funcionales, como puede observarse en el espectro FTIR (Figura 5.60), por lo que este comportamiento podría deberse a que la CMC Carbocel presenta alguna característica diferente al resto que no hemos identificado (mayores ramificaciones, colocación de los grupos funcionales en la cadena, etc.) que pudiera afectar a los resultados.

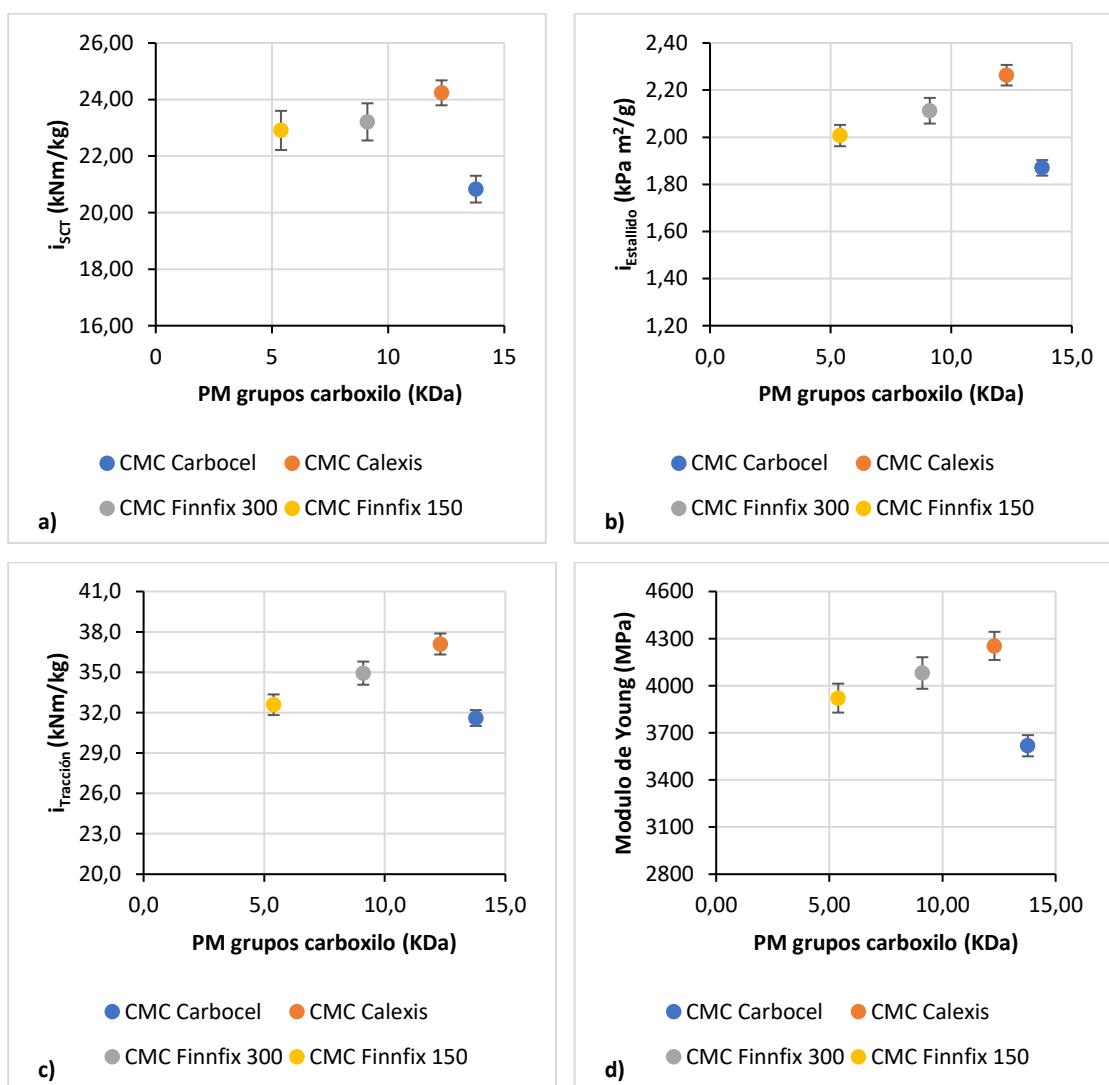


Figura 5.69. Efecto de la cantidad de grupos carboxilo en las propiedades mecánicas finales del papel en las incorporaciones de CMC al 1% en peso.

5.3.3.3. Medida del área de enlace (RBA)

Como se ha comentado, y queda reflejado ampliamente en la bibliografía [33–37], los enlaces formados por los grupos carboxilo pueden tener un gran impacto en la resistencia de la hoja final. Según los estudios de Laine et al. [34] las CMCs no modificarían la estructura interna de la fibra provocando su hinchamiento, sino que su conformación sería en la superficie de las fibras. En este sentido, Zhae et al. [31] proponen que la mejora en las propiedades de los papeles cuando se utilizan las fibras tratadas con CMC se debe a una combinación de mejora de la resistencia de las uniones y un aumento en el número total de uniones activas por volumen de hoja.

Con objeto de comprobar si las CMCs influyen en el aumento del área de unión entre las fibras se han realizado medidas del RBA elaborando las hojas de ensayo con las mejores condiciones posibles (aguas frescas). En este caso se midió el RBA para la incorporación al 1% en peso con los cuatro productos de CMC estudiados.

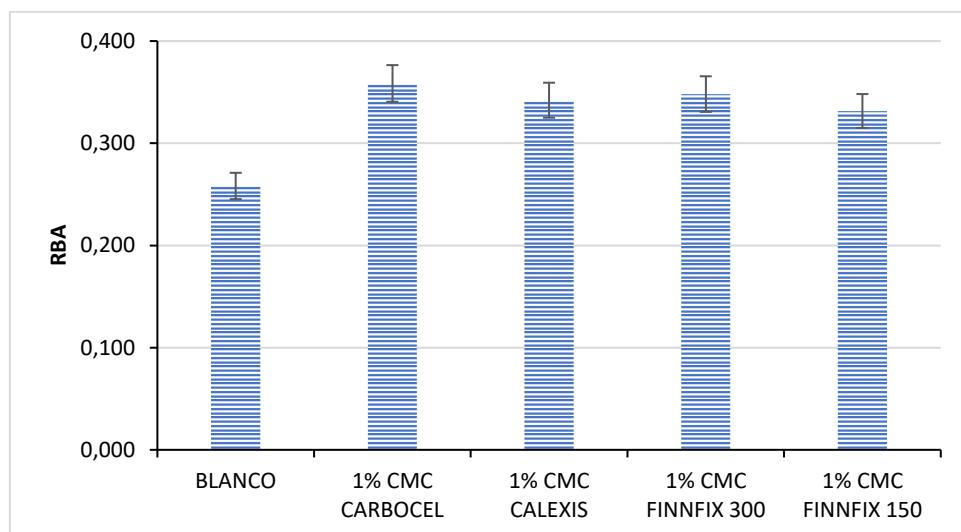


Figura 5.70. Medidas del área de enlace para la incorporación de las distintas CMCs al 1%wt, con aguas frescas.

Todas las incorporaciones de CMC han supuesto un incremento del área de enlace, lo que refuerza las teorías de que actúan aumentando los enlaces activos en el papel y, de esta manera, contribuyen a aumentar las propiedades mecánicas de la hoja. Sin embargo, los efectos son similares entre las distintas CMCs e incluso la CMC Carbocel (con menores incrementos en las propiedades mecánicas) proporciona un incremento mayor de área de enlace (Figura 5.70), aunque estas diferencias no son significativas.

Las diferencias en el peso molecular y grado de sustitución de los polímeros pueden afectar a la dispersión de la luz [22–24], afectando a la medida del RBA (Figura 5.71). En general, el incremento

Efecto de las aguas de proceso en la incorporación de los aditivos

en el peso molecular del polímero y más concretamente, en la cantidad de grupos carboxilo ha supuesto un incremento en el área de enlace, a excepción de la CMC Calexis.

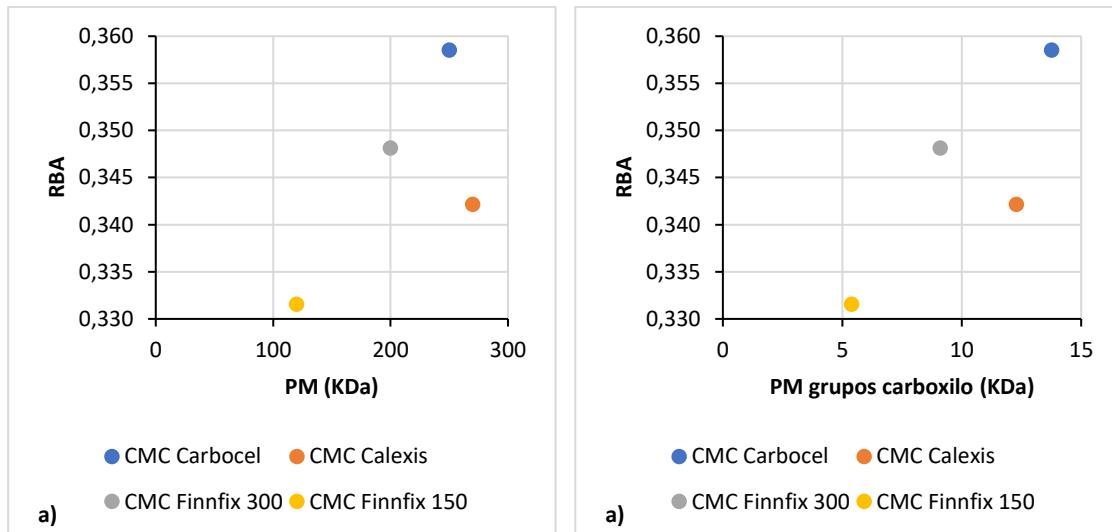


Figura 5.71. Efecto del peso molecular (PM) de las CMCs (a) y del peso molecular total de los grupos carboxilo presentes en las CMCs (b) en el área de enlace.

De la misma manera, un potencial Z más negativo en disolución (mayor carga aniónica del polímero) está relacionado con un incremento del área de enlace en la hoja. Es decir, la modificación en el área de enlace depende mucho de la carga aniónica del polímero, y por lo tanto de la cantidad de grupos carboxilo capaces de generar puentes de hidrógeno con el papel.

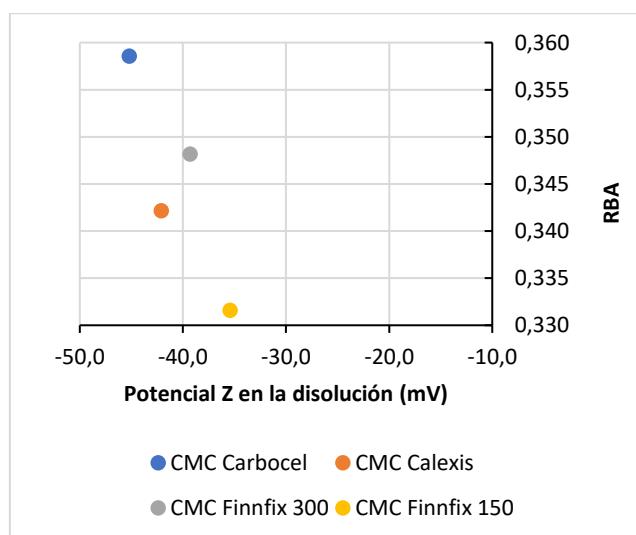


Figura 5.72. Efecto del potencial Z en disolución de las CMCs en el área de enlace.

Aunque era esperable un aumento de las propiedades mecánicas al aumentar el área de enlace, los resultados obtenidos no parecen indicar ninguna relación entre ellas (Figura 5.73). Esto podría corroborar las experiencias previas de Zhae et al. [31], de manera que en su interacción con las fibras de papel, la CMC no sólo contribuya a aumentar el área de enlace sino que también pueda reforzar los enlaces previos.

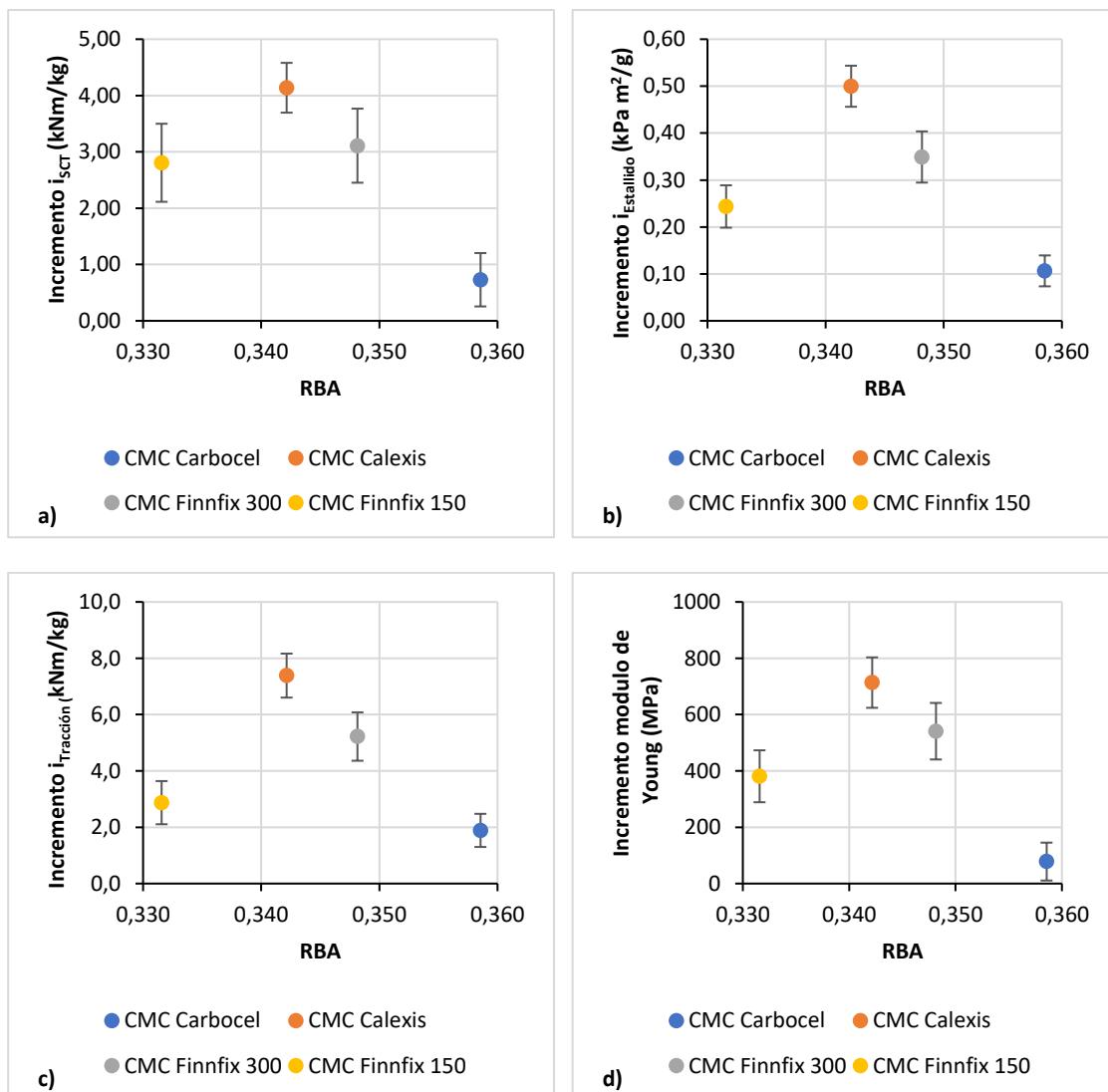


Figura 5.73. Estudio de la relación entre el área de enlace y los incrementos en las propiedades mecánicas, para la incorporación de las distintas CMCs al 1% en peso, con aguas de proceso (AGP).

5.3.4. Análisis morfológico

Se ha realizado la observación mediante microscopía de barrido electrónico (SEM), para caracterizar posibles diferencias morfológicas. Al incorporar el PVA y la CMC visualmente no se aprecian diferencias significativas en las imágenes de microscopía SEM. Esto podría deberse a la gran cantidad de cenizas presentes en el papel, que enmascaran los efectos de los polímeros en las imágenes. En otros polímeros, como las poliacrilamidas, la incorporación permitía ver una agrupación de las cenizas, que daban la impresión de formar placas (apartado 5.1.5) y, sin embargo, con la presencia de PVA y CMC este efecto no es tan claro. Esto puede deberse a que la poliacrilamida catiónica tiene usos como retentivo, y la aplicación de PVA y CMC actúe más sobre las propias fibras que sobre las cenizas del material.

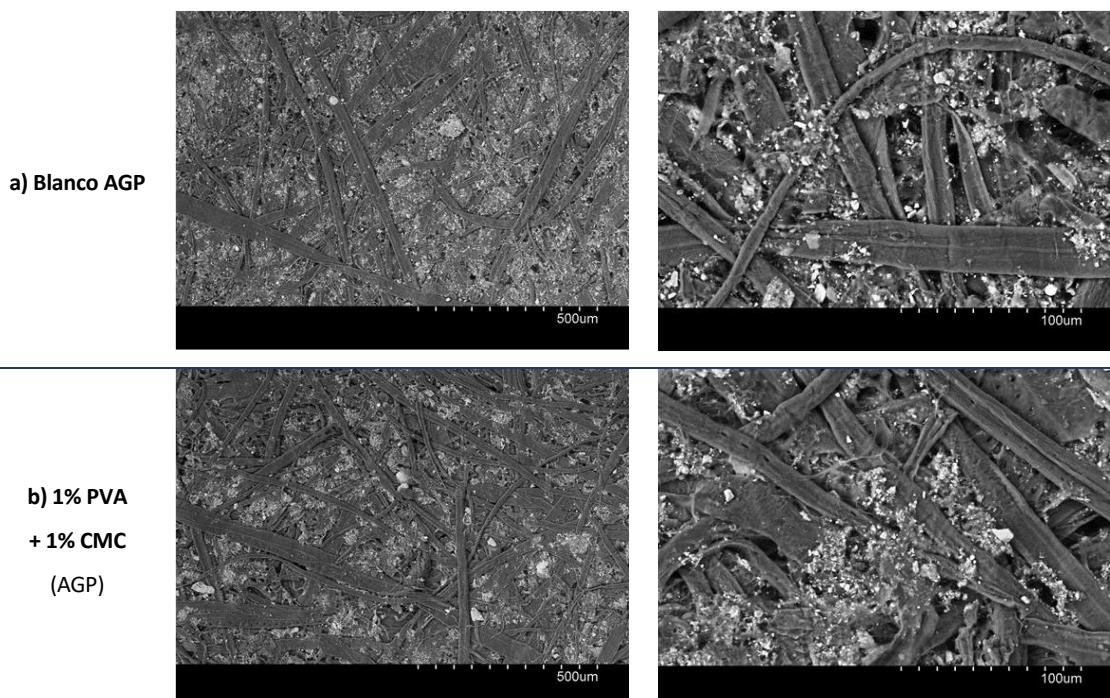


Figura 5.74. Imágenes microscopía SEM de las hojas de ensayo modificadas con quitosano, con aguas de proceso.

5.4. Comparación de las modificaciones realizadas con aguas de proceso

Se han comparado los datos obtenidos para la incorporación de los diferentes productos al papel (Figura 5.75). Observando los resultados, en todos los casos se han obtenido incrementos superiores al 10%. Los mejores resultados (en general) se han obtenido para la incorporación de poliacrilamidas en cuatro capas al 1%. Esto puede deberse a la dosis mayor de polímero incorporado y a la combinación entre capas aniónica y catiónica que aseguran la mayor adsorción de los polímeros. Los incrementos más bajos, entre las modificaciones seleccionadas, se han dado en la incorporación única del PVA. Aun así, sus mejoras son superiores al 10% en todos los casos.

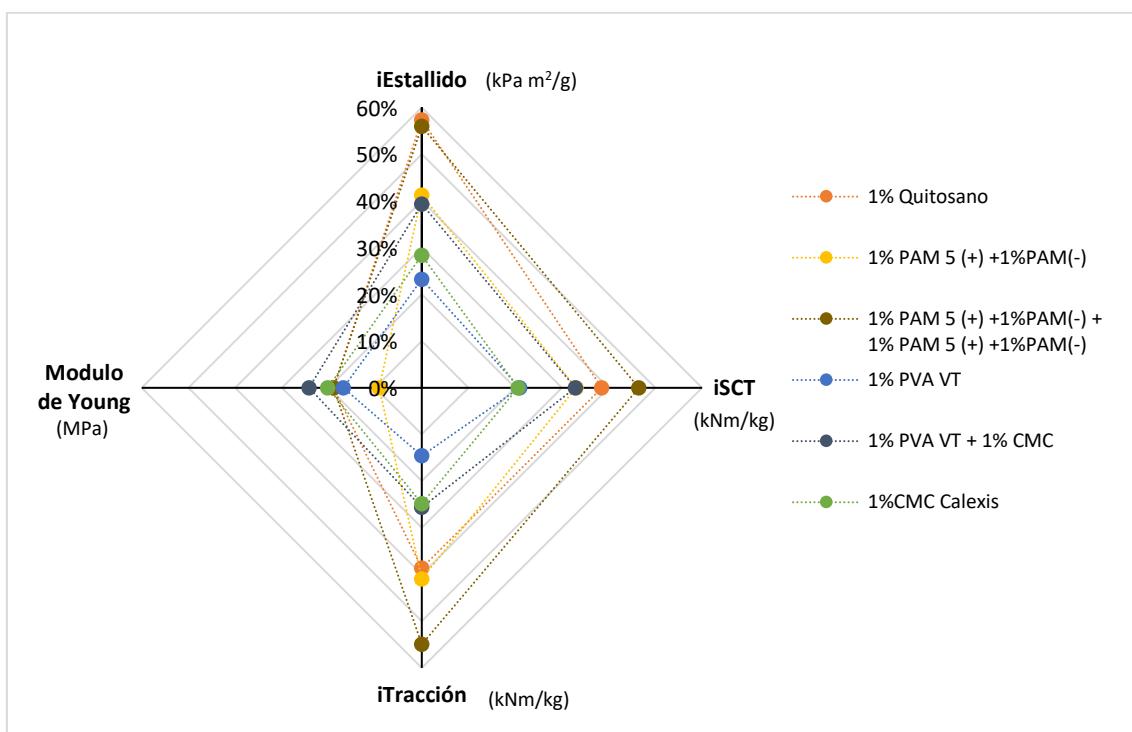


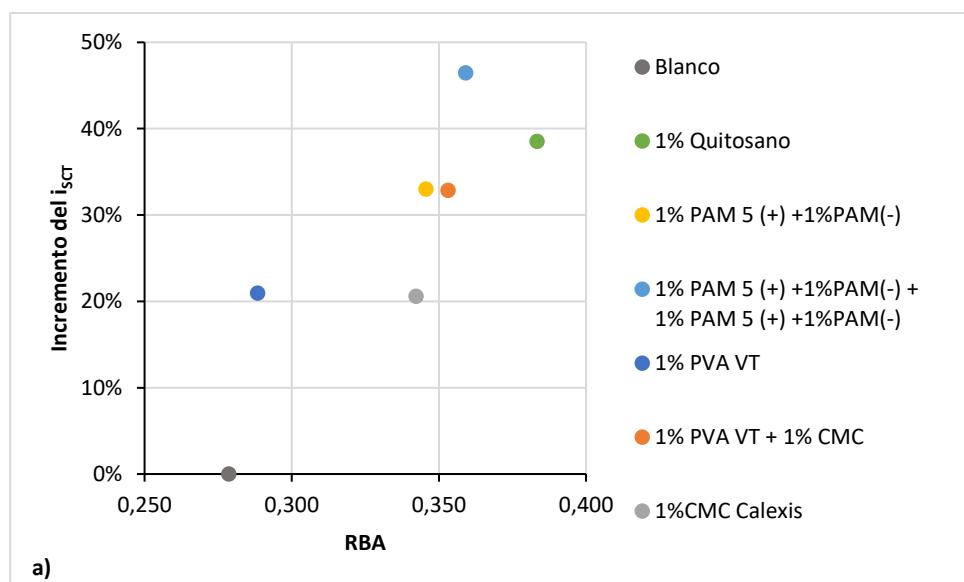
Figura 5.75. Comparativa entre los incrementos obtenidos en las propiedades mecánicas (en porcentaje) con las diferentes modificaciones con aguas de proceso.

Para las incorporaciones en dos capas, tanto la incorporación del PVA con la CMC, como la incorporación de las poliacrilamidas catiónica y aniónica presentan incrementos similares en la compresión y el estallido; sin embargo, las mejoras en la tracción son superiores con las poliacrilamidas, mientras que el módulo de Young es superior con la incorporación de PVA y CMC. Estos cambios pueden deberse a distintas formas de actuar de los polímeros, sus diferentes maneras de unirse a las fibras o reforzar los enlaces además de aumentar el área de enlace puede influir en las propiedades obtenidas.

Efecto de las aguas de proceso en la incorporación de los aditivos

Los resultados obtenidos con el quitosano al 1%, llegan a los valores obtenidos en la incorporación por las capas, alcanzando incrementos similares en el estallido a los obtenidos con las cuatro capas de poliacrilamida. Como ya se ha comentado previamente (apartado 5.2.1), estos incrementos son debidos al cambio de pH que se provoca en las aguas para la incorporación del quitosano. Este cambio de pH, se realiza mediante un tratamiento ácido de las aguas, hasta un pH=5. Debido a este tratamiento, se reduce de manera significativa la cantidad de cenizas del papel lo que produce el incremento en las propiedades mecánicas.

Relacionando las propiedades mecánicas con el área de enlace (RBA) obtenido en cada incorporación, se ha observado que la compresión, tracción y, especialmente, el estallido se ha incrementado al aumentar el área de enlace. Sin embargo, el módulo de Young no sigue una tendencia clara con el incremento del área de enlace (Figura 5.76). En el capítulo siguiente (capítulo 7), se ha realizado una comparativa más exhaustiva con las características de las incorporaciones, con RBA medido a partir de los datos de densidad, eliminando de esta manera las posibles interferencias en la medida de dispersión de la luz de los polímeros.



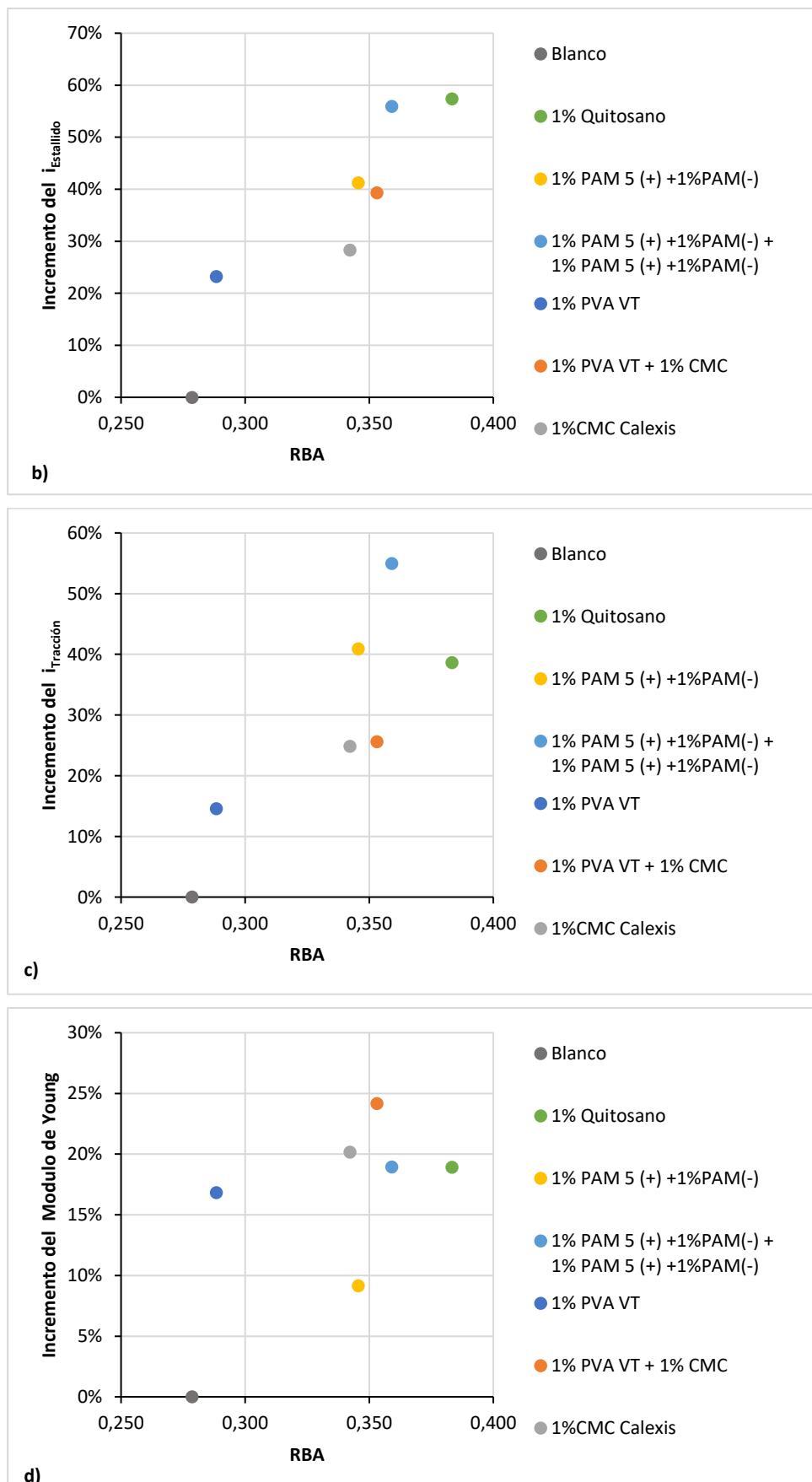


Figura 5.76. Comparativa del efecto del área de enlace sobre las propiedades mecánicas en diferentes incorporaciones de aditivos (AGP).

5.5. Bibliografía

1. Bullón, J.; Rennola, L.; Salazar, F.; Hoeger, M.; Cárdenas, A.; Rojas, O.J. Tratamiento de aguas de circuitos cerrados de la industria papelera utilizando técnicas de separación por membranas. *Rev. Téc. Fac. Ing. Univ. Zulia* 2007, 30, 90–97.
2. Hubbe, M. Water and Papermaking 2. White Water Components. *Pap. Technol.* 2007, 48.
3. Nazarnejad, N.; Matani, M.; Asadpour, G. The Effect of Alum and Chitosan Treatment on the Paper Characteristics and the White Water Structure Discharged from Papermachine Felt and Paper Characteristics. *J. Wood For. Sci. Technol.* 2018, 25, 177–192, doi:10.22069/jwfst.2018.12677.1660.
4. Hallgreen, H.; Lindström, T. The Influence of Stock Preparation on Paper Forming Efficiency on a Paper Machine. *Pap. Techn Ind* 1989, 20, 35–39.
5. Ankerfors, C.; Lingström, R.; Wågberg, L.; Ödberg, L. A Comparison of Polyelectrolyte Complexes and Multilayers: Their Adsorption Behaviour and Use for Enhancing Tensile Strength of Paper. *Nord. Pulp Pap. Res. J.* 2009, 24, 77–86, doi:10.3183/npprj-2009-24-01-p077-086.
6. Ghasemian, A.; Ghaffari, M.; Ashori, A. Strength-Enhancing Effect of Cationic Starch on Mixed Recycled and Virgin Pulps. *Carbohydr. Polym.* 2012, 87, 1269–1274, doi:10.1016/j.carbpol.2011.09.010.
7. Chen, Y.; Li, X.; Zizeng, W.; Feng, L.; Xie, J.; Lin, Z.; Xu, Z.; Liu, B.; Li, X.; Zheng, H. Research on a New Cationic Polyacrylamide (CPAM) with a Cationic Microblock Structure and Its Enhanced Effect on Sludge Condition and Dewatering. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2021, 28, 51865–51878, doi:10.1007/s11356-021-14325-3.
8. Mosse, W.; Boger, D.; Simon, G.; Garnier, G. Effect of Cationic Polyacrylamides on the Interactions between Cellulose Fibers. *Langmuir ACS J. Surf. Colloids* 2012, 28, 3641–3649, doi:10.1021/la2049579.
9. Sakaemura, T.; Yamauchi, T. Comprehensive Study on Mechanism of Paper Strength Development by the Addition of a Cationic Polyacrylamide Dry Strength Resin. *Jpn. Tappi J.* 2010, 64, 1303–1315.
10. Lee, H.L.; Joo, S.B. The Effect of Recycling Procedures of Papermaking Fibres and Fines on the Adsorption of Cationic Polyacrylamide. *Nord. Pulp Pap. Res. J.* 2000, 15, 446–451.
11. Hubbe, M.A. Bonding Between Cellulosic Fibers in the Absence and Presence of Dry-Strength Agents- A Review. *BioResources* 2007, 1, 281–318, doi:10.15376/biores.1.2.281-318.

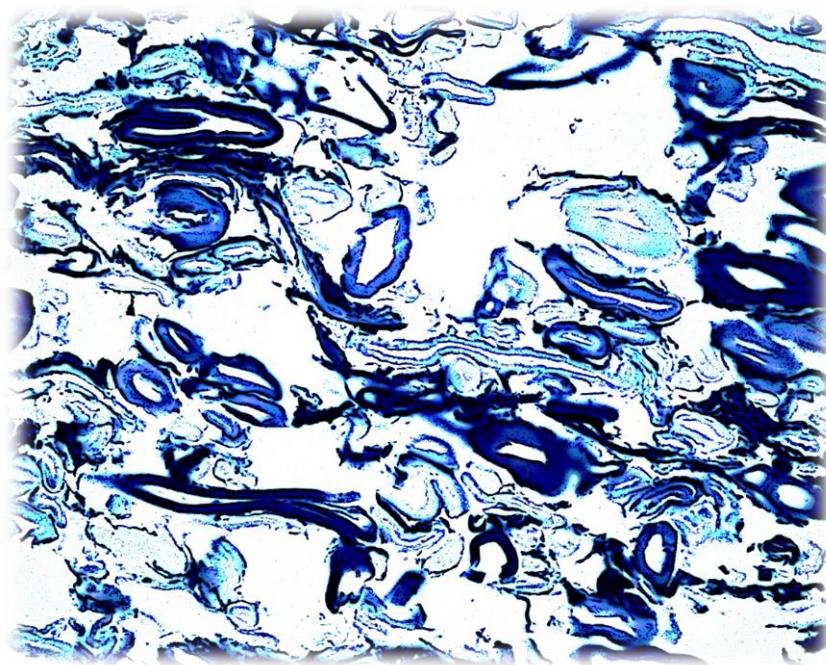
12. Jarvis, M. Hydrogen Bonding and Other Non-Covalent Interactions at the Surfaces of Cellulose Microfibrils. *Cellulose* 2022, doi:10.1007/s10570-022-04954-3.
13. Tajik, M.; Resalati, H.; Hamzeh, Y.; Jalali, H.; Kord, B.; Kermanian, H. Improving the Properties of Soda Bagasse Pulp by Using Cellulose Nanofibers in the Presence of Cationic Polyacrylamide. *Bioresources* 2016, 11, 9126–9141, doi:10.15376/biores.11.4.9126-9141.
14. Estructura de Macromoléculas. Interacciones Por Enlaces o Puentes de Hidrógeno.
15. Mahanta, D.; Rahman, A. Adsorption of Cationic Polyacrylamide onto Cellulose Pulp. *Indian J. Chem.* 1986, 25A, 825–830.
16. Lee, B.; Schlautman, M. Effects of Polymer Molecular Weight on Adsorption and Flocculation in Aqueous Kaolinite Suspensions Dosed with Nonionic Polyacrylamides. *Water* 2015, 7, 5896–5909, doi:10.3390/w7115896.
17. Lingström, R.; Wågberg, L. Polyelectrolyte Multilayers on Wood Fibers: Influence of Molecular Weight on Layer Properties and Mechanical Properties of Papers from Treated Fibers. *J. Colloid Interface Sci.* 2008, 328, 233–242, doi:10.1016/j.jcis.2008.08.065.
18. Mª Concepción Monte LAra Depósitos Adherentes En El Proceso de Fabricación de Papel Reciclado, Universidad Complutense de Madrid, Facultad de Ciencias Químicas, Departamento de ingeniería química: Madrid, 2000.
19. Lundström, L.; Wågberg, L.; Kungliga tekniska högskolan (Stockholm) Polyelectrolyte Multilayers of Cationic and Anionic Starch and Their Use for Improving the Strength of Papers Made from Mechanical Pulps, Kungliga tekniska högskolan: Stockholm (Suède), 2009.
20. Michel, M.; Tonazzzo, V.; Ruch, D.; Ball, V. Deposition Mechanisms in Layer-by-Layer or Step-by-Step Deposition Methods: From Elastic and Impermeable Films to Soft Membranes with Ion Exchange Properties. *Int. Sch. Res. Not.* 2012, 2012, e701695, doi:10.5402/2012/701695.
21. Li, H.; Fu, S.; Peng, L.; Zhan, H. Surface Modification of Cellulose Fibers with Layer-by-Layer Self-Assembly of Lignosulfonate and Polyelectrolyte: Effects on Fibers Wetting Properties and Paper Strength. *Cellulose* 2012, 19, 533–546, doi:10.1007/s10570-011-9639-3.
22. Fernández, I.J. Polímeros En Solución y Aplicación de Los Polímeros En La Industria Petrolera. *Rev. Iberoam. Polímeros* 2003, 1–14.
23. Su, W.-F. Polymer Size and Polymer Solutions. In *Principles of Polymer Design and Synthesis*; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2013; Vol. 82, pp. 9–26 ISBN 978-3-642-38729-6.

24. Wang, Y.; Su, B.; Gao, X. Study on Factors Influencing the Viscosity of Polyacrylamide Solution. *Adv. Mater. Res.* 2012, 512–515, 2439–2442, doi:10.4028/www.scientific.net/AMR.512-515.2439.
23. Opportunities in Papermaking Wet-End Chemistry, by Martin A. Hubbe, North Carolina State University. Available online: <https://hubbepaperchem.cnr.ncsu.edu/> (accessed on 24 February 2024).
26. Ghasemian, A.; Ghaffari, M.; Ashori, A. Strength-Enhancing Effect of Cationic Starch on Mixed Recycled and Virgin Pulps. *Carbohydr. Polym.* 2012, 87, 1269–1274, doi:10.1016/j.carbpol.2011.09.010.
27. Eyler, R.W.; Klug, E.D.; Diephuis, Floyd. Determination of Degree of Substitution of Sodium Carboxymethylcellulose. *Anal. Chem.* 1947, 19, 24–27, doi:10.1021/ac60001a007.
28. Oliveira, A.F.; Silveira, C.B.; Ernani, P.R.; Balbinot, E.S.; Soldi, V. Potassium Ions Release from Polysaccharide Films. *J. Braz. Chem. Soc.* 2011, 22, 211–216, doi:10.1590/S0103-50532011000200004.
29. Max, J.-J.; Chapados, C. Infrared Spectroscopy of Aqueous Carboxylic Acids: Comparison between Different Acids and Their Salts. *J. Phys. Chem. A* 2004, 108, 3324–3337, doi:10.1021/jp036401t.
30. Cuba-Chiem, L.T.; Huynh, L.; Ralston, J.; Beattie, D.A. In Situ Particle Film ATR-FTIR Studies of CMC Adsorption on Talc: The Effect of Ionic Strength and Multivalent Metal Ions. *Miner. Eng.* 2008, 21, 1013–1019, doi:10.1016/j.mineng.2008.03.007.
31. Zhao, M.; Robertsen, L.; Wagberg, L.; Pettersson, T. Effect of Saturation Adsorption of Paper Strength Additives on the Performance of Paper. *Nord. Pulp Pap. Res. J.* 2022, 37, 624–635, doi:10.1515/npprj-2022-0080.
32. *Carboxymethylcellulose (CMC) Book*; 1st Edition.; CP Kelco , Inc.: U.S., 2009;
33. D. Barzyk; D.H. Page; A. Ragauskas Carboxylic Acid Groups and Fibre Bonding.; C.F.Baker: Cambridge, 1997; pp. 893–907.
34. Laine, J.; Lindström, T.; Nordmark, G.G.; Risinger, G. Studies on Topochemical Modification of Cellulosic Fibres: Part 2. The Effect of Carboxymethyl Cellulose Attachment on Fibre Swelling and Paper Strength. *Nord. Pulp Pap. Res. J.* 2002, 17, 50–56, doi:10.3183/npprj-2002-17-01-p050-056.
35. Gustafsson, E.; Pelton, R.; Wågberg, L. Rapid Development of Wet Adhesion between Carboxymethylcellulose Modified Cellulose Surfaces Laminated with Polyvinylamine Adhesive. *Acs Appl. Mater. Interfaces* 2016, 8, 24161–24167, doi:10.1021/acsami.6b05673.

36. Liang, S.-B.; Fu, Q.-J.; Liu, Q.; Dun, X.-J.; Yao, C.-L. Improving Mechanical Properties of Recycled Paper via Surface Spraying Carboxymethyl Starch-Grafted-Polyacrylamide. *Nord. Pulp Pap. Res. J.* 2020, **35**, 400–407, doi:10.1515/npprj-2019-0101.
37. Unlu, C.H. Carboxymethylcellulose from Recycled Newspaper in Aqueous Medium. *Carbohydr. Polym.* 2013, **97**, 159–164, doi:10.1016/j.carbpol.2013.04.039.

CAPÍTULO 6

APLICACIÓN DEL MODELO DE PAGE AL PAPEL RECICLADO. ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DE LOS ADITIVOS EN EL PAPEL.



- 6.1. CARACTERIZACIÓN DE LAS FIBRAS**
- 6.2. CARACTERIZACIÓN DE LAS HOJAS DE ENSAYO**
- 6.3. APLICACIÓN DEL MODELO DE PAGE AL PAPEL RECICLADO CON EL ÁREA DE ENLACE RELATIVA (RBA) MEDIDA A PARTIR DE LA DISPERSIÓN DE LA LUZ (S)**
- 6.4. APLICACIÓN DEL MODELO DE PAGE AL PAPEL RECICLADO CALCULANDO EL RBA A PARTIR DE LAS DENSIDADES.**
- 6.5. RELACIÓN ENTRE EL $I_{TRACCIÓN}$ EXPERIMENTAL Y EL ESTIMADO POR EL MODELO DE PAGE.**
- 6.6. ANÁLISIS DEL COMPORTAMIENTO DE LOS POLÍMEROS A PARTIR DE LOS VALORES APORTADOS CON LA ECUACIÓN DE PAGE**
- 6.7. RESUMEN DE RESULTADOS OBTENIDOS**
- 6.8. BIBLIOGRAFÍA**

En este capítulo se ha estudiado la aplicación del modelo de Page, generado inicialmente para fibras vírgenes, a fibras recicladas que además han sido modificadas mediante aditivos [1].

Siguiendo el esquema planteado en el apartado 3.10, primero se han incluido valores de caracterización de las fibras y de las hojas de ensayo de gramaje 60, incluyendo medidas de densidad, del área de enlace relativa y de la resistencia a la tracción. Posteriormente se han trasladado estos datos experimentales a la ecuación de Page, obteniendo valores de resistencia de enlace entre fibras que se utilizaran para el ajuste de la ecuación.

6.1. Caracterización de las fibras

Un aspecto importante del estudio que se plantea en este capítulo, es la verificación del modelo de Page a partir de datos experimentales. Por este motivo se han realizado la medición de una serie de propiedades de las fibras y del papel. De las fibras, se han determinado experimentalmente aquellos parámetros relacionados con la morfología de las mismas: longitud de las fibras, *coarseness* (masa por unidad de longitud) y perímetro de la fibra.

6.1.1. Análisis Kajaani

Las fibras de la pasta de celulosa no suelen ser rectas, sino que tienen muchas deformaciones a lo largo de su longitud. Estas deformaciones afectan a sus propiedades, dando lugar a una pérdida considerable de las mismas. Tanto la forma de la fibra, la flexibilidad, y su fibrilación cambian según los tratamientos previos a los que se ha visto sometida, por ejemplo, refinado o secado.

En la Tabla 7.1 y Tabla 7.2 aparece una recopilación de los resultados de la caracterización morfológica realizada para 6 muestras idénticas de pastas de la fibra reciclada, utilizada a lo largo de esta tesis, mediante análisis Kajaani. Se puede ver en primer lugar el valor del *coarseness*¹, que resultó ser de 0,208 mg/m tras el promedio de tres replicas. A continuación, se calcula el número de fibras por gramo, de acuerdo a la fórmula siguiente:

$$n^{\circ} \text{ fibras por gramo} = \frac{1}{(C \cdot L_w \cdot 10^{-6})} \quad \text{Ecuación 7.1}$$

Donde C es el *coarseness* (mg/m) y L_w es la longitud ponderada en peso (mm). La longitud de las fibras se ha calculado en base a varios tipos de promedio en número, longitud y peso (L_n , L_l , L_w).

¹ *Coarseness* es el peso por unidad de longitud de la fibra.

Tabla 7.1. Datos de coarseness y longitud de las fibras.

Muestra	Coarseness	Fibras por gramo	Longitud fibras		
			Media aritmética (L_n)	Media ponderada por longitud (L_l)	Media ponderada por el peso (L_w)
	mg/m	x10 ⁶	mm	mm	mm
1	0,213	2,73	0,44	1,01	1,72
2	0,208	2,81	0,44	1,02	1,71
3	0,203	2,77	0,45	1,03	1,78
4	0,210	2,90	0,53	1,02	1,64
5	0,205	2,77	0,54	1,07	1,76
6	0,208	2,38	0,59	1,24	2,02
Promedio	0,208 ± 0,004	2,73 ± 0,18	0,50 ± 0,06	1,07 ± 0,09	1,77 ± 0,13

Tabla 7.2. Datos curvatura y cantidad de finos.

Muestra	Curl	Kink index	Finos		Anchura
			Finos (n)	Finos (l)	
	%	1/m	%	%	μm
1	12,4	359,81	42,85	44,33	18,68
2	12,6	369,28	42,68	44,39	18,73
3	12,0	358,05	41,94	43,50	18,69
4	11,1	480,90	30,52	32,12	18,98
5	12,7	565,26	30,88	32,72	18,67
6	14,0	447,60	31,03	40,75	19,15
Promedio	12,5 ± 0,9	430,15 ± 83,64	36,65 ± 6,41	44,07 ± 5,74	18,70 ± 0,20

Comparando con la bibliografía, normalmente las fibras recicladas son más cortas y estrechas que la fibra virgen debido al tratamiento mecánico sufrido [2]. Por otro lado, los valores de *curl* y *kink*² de la fibra reciclada son más bajos (12,5 % y 430,15 m⁻¹ respectivamente) que los encontrados en bibliografía para fibra virgen (Tabla 7.3). Esto es indicativo de una mayor rigidez y de una pérdida de conformabilidad o flexibilidad, posiblemente por un mayor grado de envejecimiento de las fibras recicladas, conocido como “*hornification*” en la industria papelera.

² “*Curl*” es el enrollamiento de la fibra y “*kink*” es el pliegue de las fibras.

Tabla 7.3. Datos de propiedades de las fibras en bibliografía.

Referencia	Tipo de pasta	Coarseness	Longitud fibras	Curl	Kink index	Finos	Anchura
		mg/m	mm	%	1/m	%	μm
Johan Gärd [3]	Pasta Kraft <i>Softwood</i> blanqueada	-	2,34 ± 0,03	24,4 ± 1,0	-	1,04 ± 0,11	23,2 ± 0,6
S. Borodulina et al. [4]	pulpa de <i>Softwood</i> sulfatada sin blanquear y sin finos	-	2,19 ± 1,68				27,82 ± 9,63
Khantayanuwong [5]	Fibra virgen <i>Hardwood</i> blanqueada	-	0,772 ± 0,016 (L _w)	43 ± 1	770 ± 10		
Chandra et al. [6]	Pasta Kraft <i>Softwood</i> sin blanquear	-	L _n = 1,87 L _w = 2,62	11	1100	32	28
Kibblewhite [7]	<i>Hardwood</i> blanqueada (subabul)	0,082	0,74	-	-	-	12,7
Kibblewhite [7]	<i>Hardwood</i> blanqueada (eucalipto, álamo y bambú)	0,243	2,14	-	-	-	29,5
Kibblewhite [7]	<i>Hardwood</i> blanqueada (acacia)	0,275	2,46	-	-	-	29,9
Kibblewhite [7]	<i>Softwood</i>	0,198	2,49	-	-	-	25,1
Yun et al. [8]	Pasta Kraft <i>Softwood</i> blanqueada	-	2,038	-	1330	22,9	30,1
Joutsimo et al. [9]	Fibra virgen procedente de Pícea común (<i>Picea abies</i>)	-	2,54 (L _w)	50-60	2200-2300	-	-
Robertson et al. [10]	<i>Harwood</i> blanqueada	0,085	0,65	7	-	-	-
Robertson et al. [10]	<i>Softwood</i> Blanqueada	0,140	2,22	12,5	-	-	-
Çöpür et al. [2]	Fibra de pino no blanqueada polisulfito	0,167-0,182	1,91 - 1,98	-	-	9,59-10,7	-
Çöpür et al. [2]	Fibra de pino no blanqueada kraft	0,184-0,204	1,77 – 1,89	-	-	10,4- 16,1	-
Çöpür et al. [2]	Fibra de pino no blanqueada biokraft	0,184-0,189	1,88 -1,98	-	-	6,34 – 9,88	-
Çöpür et al. [2]	Fibra de pino no blanqueada soda	0,131-0,150	2,03 – 2,06	-	-	8,13- 8,21	-

El porcentaje de finos resulta ser también mayor en el caso de las fibras recicladas (36,65% en número y 44,07 % en longitud) comparando con los porcentajes encontrados en la bibliografía para fibra virgen (Tabla 7.3). El porcentaje de finos³ de las fibras recicladas es mayor en todos los casos, y autores como Çöpür et al. [2] y Yun et al. [8] han observado que con este tipo de fibras se llega a duplicar la cantidad de finos, respecto a fibra virgen.

6.1.2. Densidad de la fibra

El valor de las fibras de celulosa oscila entre 1,10 g/cm³ y 1,60 g/cm³ [11–17], en función del material del que provienen. Se ha utilizado para los cálculos en valor de 1,50 g/cm³ [11–17].

6.1.3. Morfología de la fibra

6.1.3.1. Espesor de la pared de la fibra

Las fibras de celulosa están constituidas por una estructura tubular hueca. La determinación del espesor de dicha estructura (del espesor de pared) es una medida en general difícil y compleja [18] debido a las pequeñas dimensiones de las fibras. Los métodos de medida directa, tal y como el aplicado en el presente estudio, se basan en técnicas de microscopía [19].

Mediante el procedimiento explicado en el apartado 3.5.3.2., se ha obtenido un valor de espesor de pared promedio (μ) y la desviación estándar (σ), para 64 fibras del papel. Para obtener el valor se ha realizado una distribución normal de Gauss según la Ecuación 7.2. Para obtener el valor se ha realizado una distribución normal de Gauss según la Ecuación 7.2.

$$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}(\frac{x-\mu}{\sigma})^2} \quad \text{Ecuación 7.2}$$

Fórmula de distribución normal o gaussiana.

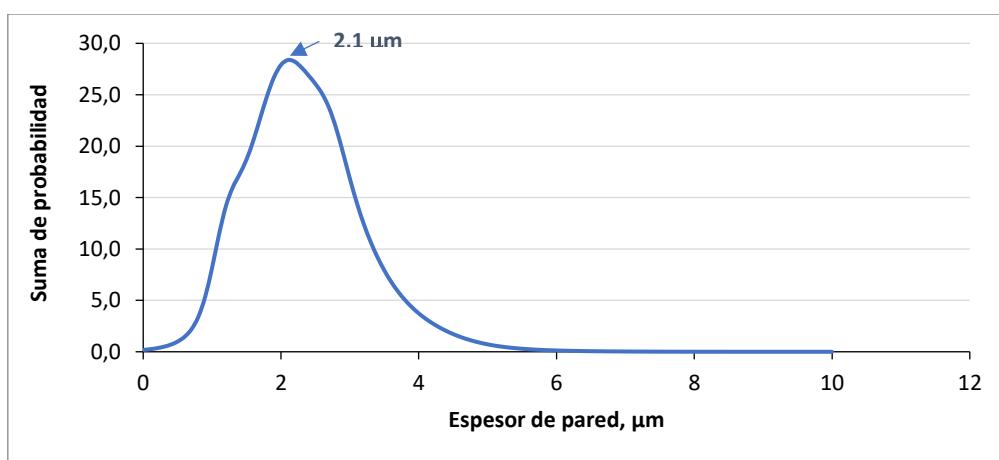


Figura 7.1. Distribución del espesor de pared de las fibras.

³ Finos: partículas de longitud inferior a 0,2mm.

Con la distribución de población (Figura 7.1) sale un pico en el valor de espesor de pared promedio de $2,1\mu\text{m}$ que sería el valor más representativo del espesor de pared para las fibras.

6.1.3.2. Anchura de fibra

Como se indicó en el apartado 3.5.6, se ha empleado el análisis de imagen de muestras de papel embutidas en resina para la medida de la anchura de las fibras. Aunque esta medida se puede realizar de una forma mucho más rápida mediante el analizador de luz polarizada Kajaani, lo que se mide con este equipo son las fibras que se encuentran en suspensión acuosa (pasta). Sin embargo, con la microscopía y el análisis de imagen la medida de la anchura se realiza sobre las fibras como realmente se van a encontrar en el papel, en el que muchas de ellas pueden estar colapsadas (Figura 7.2).

El colapso de las fibras de celulosa se puede definir como la capacidad que tienen estas para deformarse en la dirección transversal a su longitud máxima (Figura 7.2).

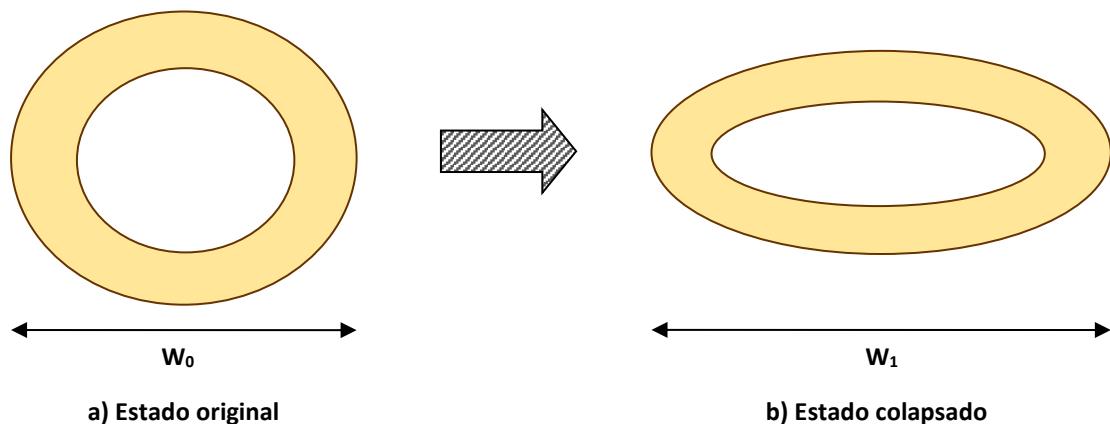


Figura 7.2. Proceso de colapso de una fibra de celulosa: a) Estado original de una fibra sin colapsar, b) Estado de una fibra colapsada.

En el estado original, la fibra posee una anchura W_0 , pero, debido al propio proceso de formación del papel, las fibras sufren procesos de compactación y de presión que terminan produciendo su colapso (se produce un acercamiento de los dos lados opuestos del lumen de la fibra) y aumentando la anchura original de la fibra hasta el valor W_1 .

El valor de W_0 se obtendría a partir de las medidas de anchura realizadas con fibras en pasta (en suspensión acuosa) mediante el analizador Kajaani (apartado 6.1.1). Por otro lado, el valor de W_1 se obtendría de las medidas de anchura de fibra realizadas con muestras de papel mediante análisis de imagen de microscopía óptica.

Para el análisis de las medidas obtenidas con el microscopio óptico, se ha realizado una media ponderada de las medidas obtenidas para 93 fibras. En la Figura 7.3 se muestra la distribución obtenida en forma de histograma. Con estas medidas, la anchura promedio de fibras colapsadas ha sido de 25,0 μm .

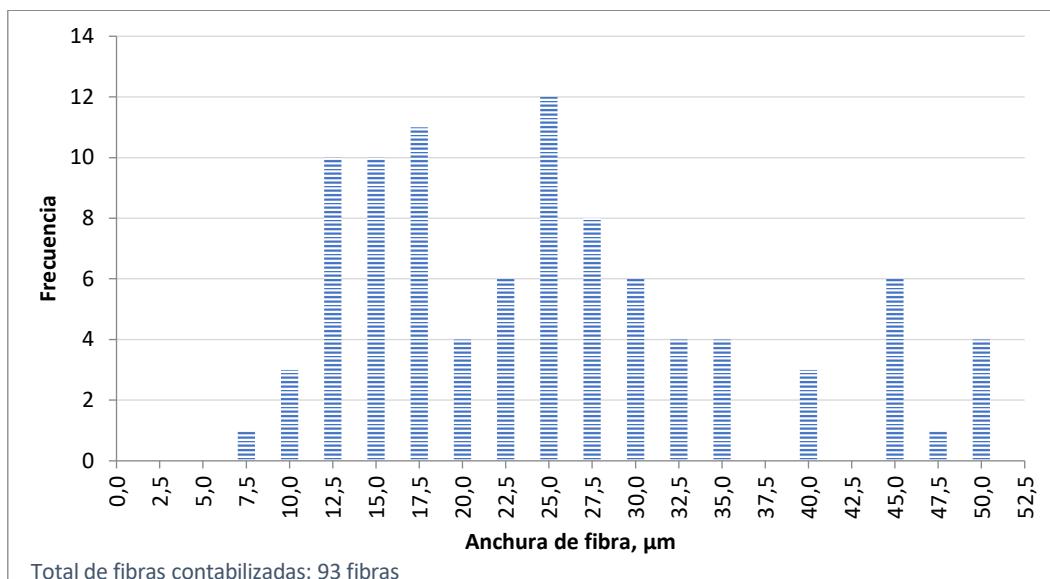


Figura 7.3. Histograma de anchuras de fibras en el papel.

6.1.3.3. Cálculo del perímetro de la fibra

El valor del perímetro P calculado depende de la geometría de fibra elegida (como se veía en la Figura 3.17):

- para una fibra totalmente colapsada

$$P = 2 \cdot W_1 + 4 \cdot e = 2 \cdot 25,0 + 4 \cdot 2,1 = 58,4 \mu\text{m} = 5,84 \cdot 10^{-5}\text{m} \quad \text{Ecuación 7.3}$$

Donde:

- W_1 es la anchura de las fibras colapsadas en el papel (microscopía óptica).
- e : es el espesor de la pared de la fibra.

- para una fibra sin colapsar

$$P = 2 \cdot \pi \cdot \left(\frac{W_0}{2}\right) = 2 \cdot \pi \cdot \left(\frac{18,7}{2}\right) = 58,7 \mu\text{m} = 5,87 \cdot 10^{-5}\text{m} \quad \text{Ecuación 7.4}$$

Donde:

- W_0 es la anchura de las fibras sin colapsar, en agua (Kajaani).

Los valores obtenidos para el perímetro de la fibra colapsada (Ecuación 7.3) y sin colapsar (Ecuación 7.4) proporcionan valores muy similares entre sí.

6.2. Caracterización de las hojas de ensayo

Para el estudio completo, aplicando la ecuación de Page, han sido necesarias hojas de ensayo de gramaje 60 (para la dispersión de la luz y estudio del área de enlace) y diferentes valores de densidad, obtenidas tal y como se explicaba en el apartado 3.3.3.

6.2.1. Densidad aparente

En los anexos se recogen los valores de densidad encontrados para las hojas de ensayo producidas en las diferentes condiciones, incluyéndose también los valores de gramaje y espesor empleados para su cálculo.

Como era de esperar, al modificar el proceso de secado de las hojas de ensayo, dejando un tiempo de secado previo a la temperatura estipulada antes de aplicar vacío, provoca que el espesor de las hojas de ensayo se incremente y disminuya su densidad. Como se explicó en el capítulo 3, la densidad del papel se ha modificado aumentando el tiempo de secado previo a la aplicación de vacío (Tabla 3.8). De esta manera el valor de P0 correspondía con una compactación mayor (mayor densidad), seguida por P1 y finalmente P2 que se correspondería con una menor compactación y, por lo tanto, una menor densidad (apartado 6.2.1).

Según el polímero aplicado a la hoja, también se observan diferencias en la densidad. La incorporación de poliacrilamidas (Figura 7.4), por ejemplo, provoca un incremento en la densidad de las hojas de ensayo respecto del blanco, mientras que el quitosano no aporta variaciones sustanciales en la densidad (Figura 7.5). Esto podría deberse a la distinta naturaleza de los polímeros, siendo la estructura del quitosano similar a la de la celulosa. La modificación con polivinilamina y carboximetilcelulosa (Figura 7.6), aporta también pocos cambios en la densidad.

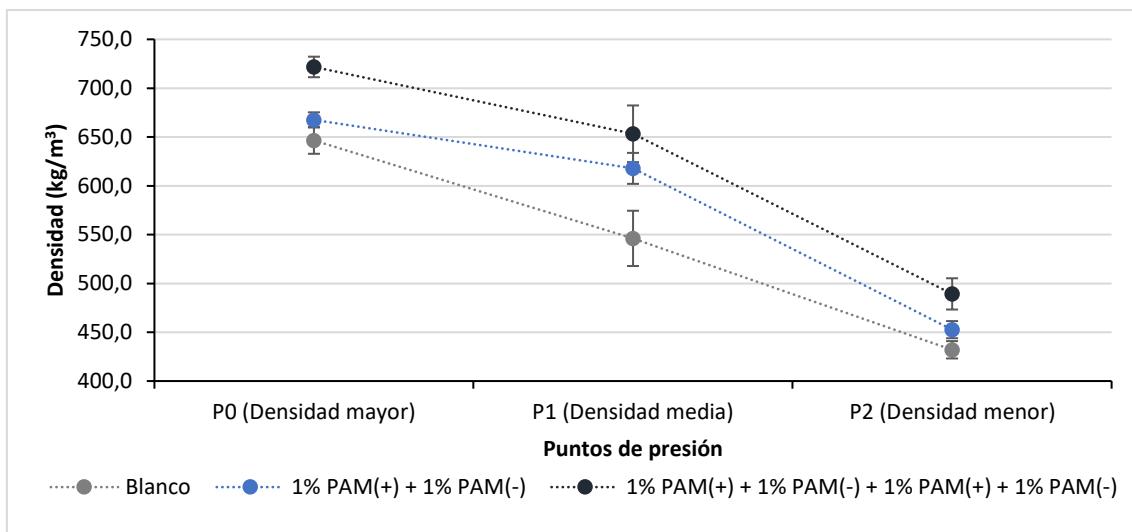


Figura 7.4. Variación de la densidad en función del secado aplicado a la hoja de ensayo, para hojas de ensayo modificadas con PAM con AGF.

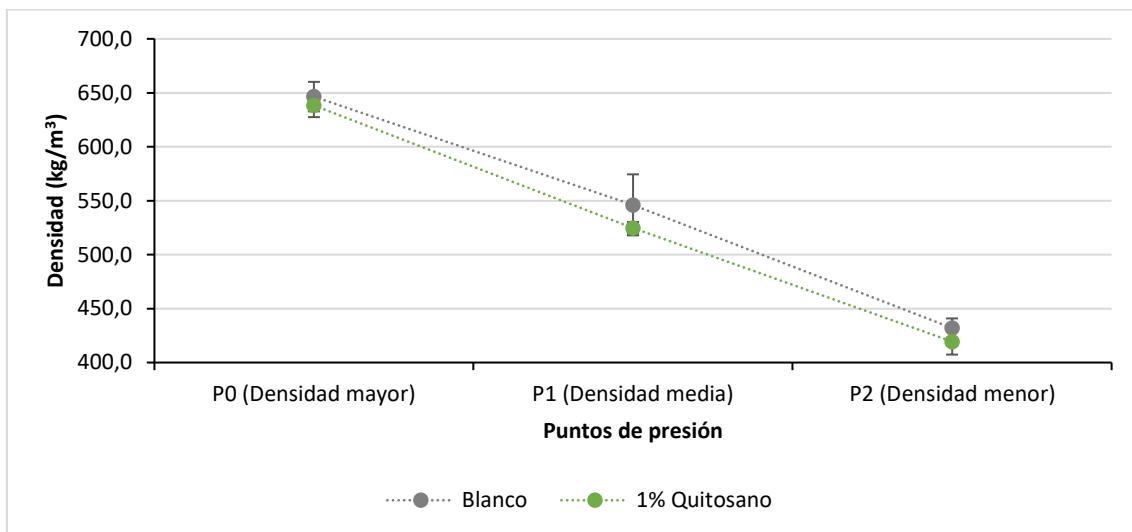


Figura 7.5. Variación de la densidad en función del secado aplicado a la hoja de ensayo, para hojas de ensayo modificadas con Quitosano con AGF.

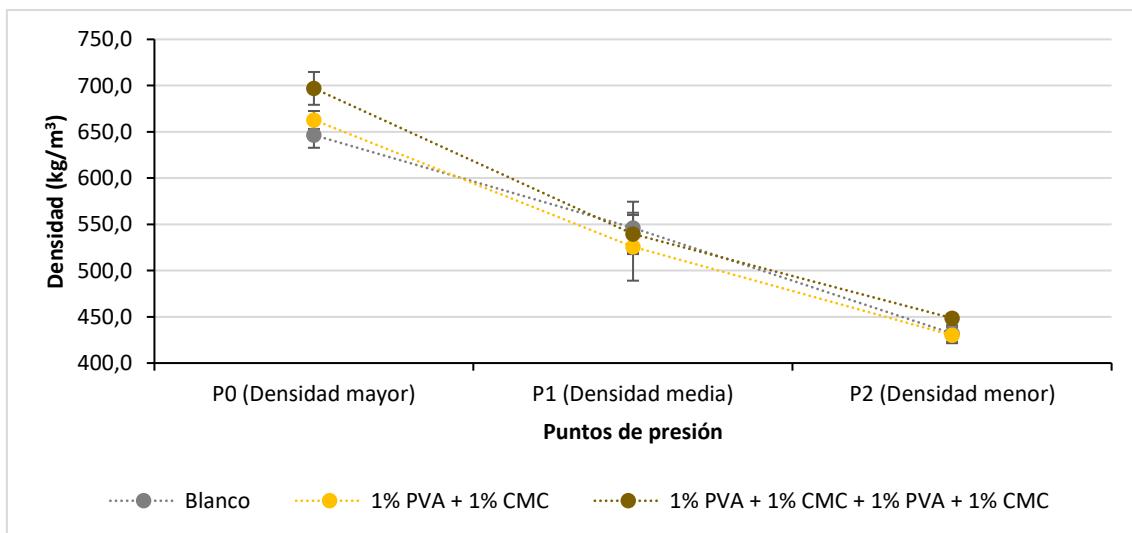


Figura 7.6. Variación de la densidad en función del secado aplicado a la hoja de ensayo, para hojas de ensayo modificadas con PVA-CMC con AGF.

La preparación de las hojas de ensayo con aguas de proceso no ha afectado a los cambios en las densidades de las hojas de ensayo producidos por los aditivos. En la modificación con poliacrilamidas se sigue observando un incremento de la densidad (Figura 7.7), mientras que con el quitosano (Figura 7.8) y la polivinilamina y carboximetilcelulosa (Figura 7.9) no hay variaciones significativas en la misma.

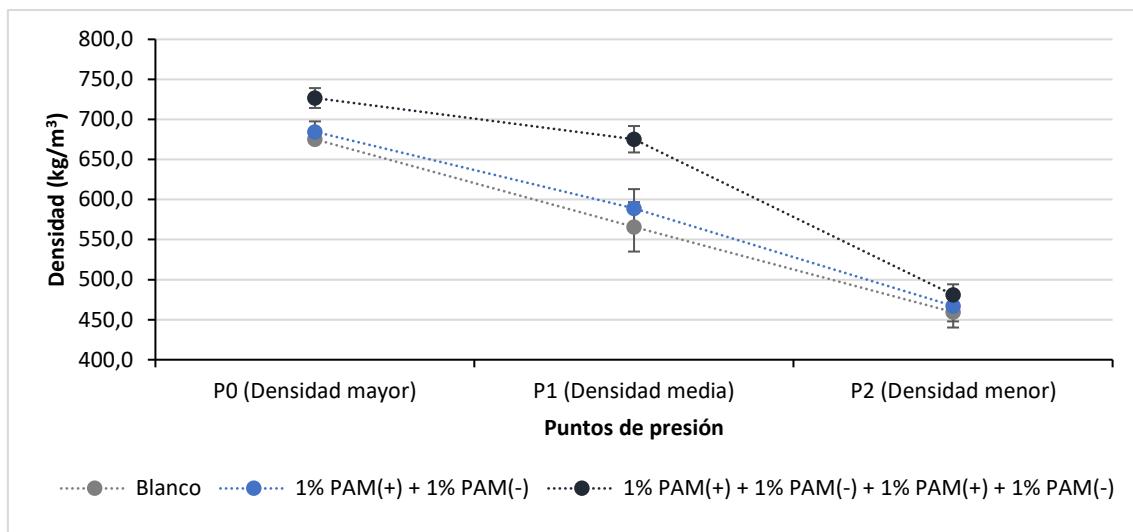


Figura 7.7. Variación de la densidad en función del secado aplicado a la hoja de ensayo, para hojas de ensayo modificadas con PAM con AGP.

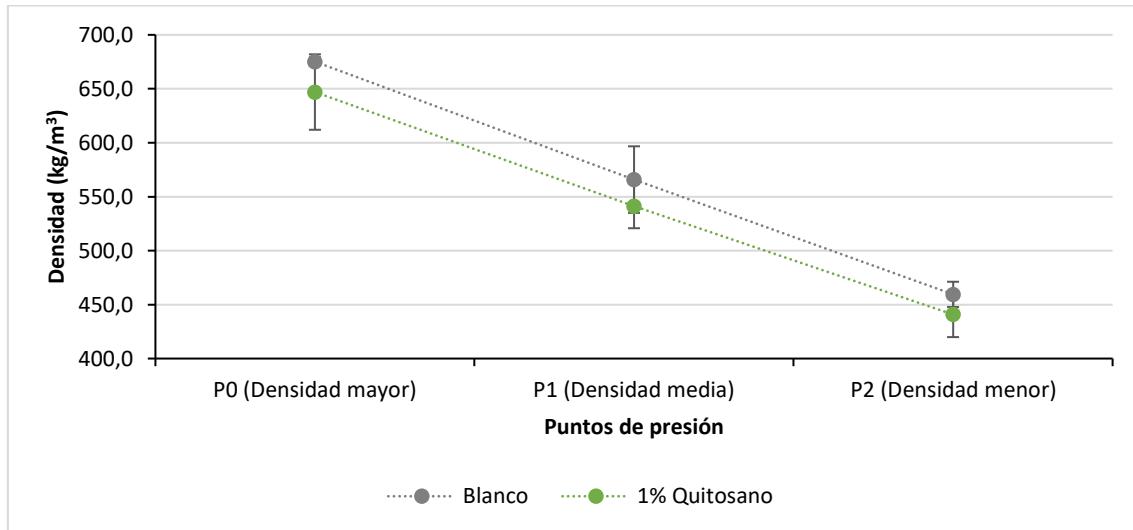


Figura 7.8. Variación de la densidad en función del secado aplicado a la hoja de ensayo, para hojas de ensayo modificadas con Quitosano con AGP.

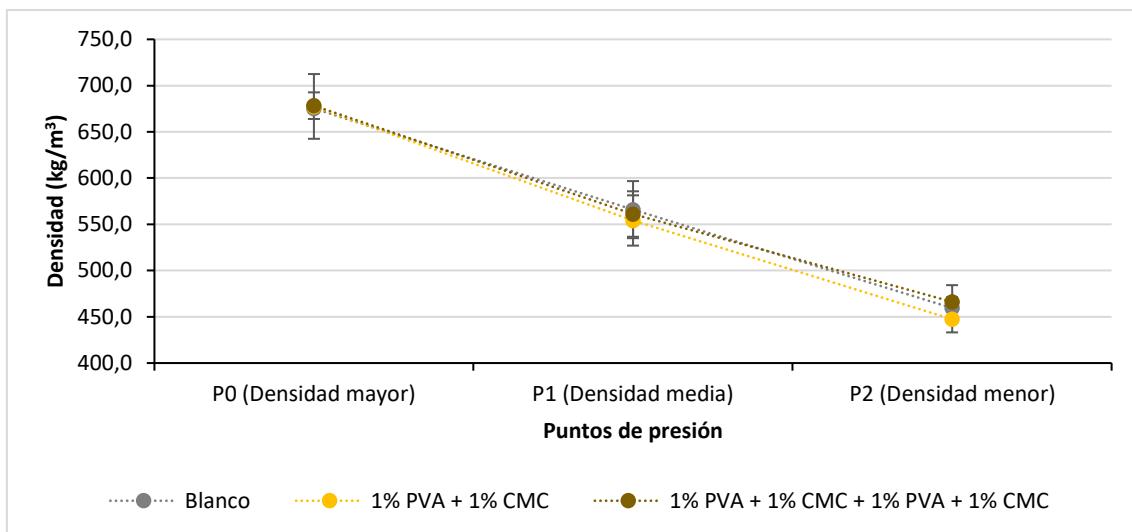


Figura 7.9. Variación de la densidad en función del secado aplicado a la hoja de ensayo, para hojas de ensayo modificadas con PAM con AGP.

En el caso de la modificación con quitosano (Figura 7.8), las densidades obtenidas con aguas de proceso son inferiores a las hojas de ensayo del blanco, lo que podría explicarse por el tratamiento ácido previo que pasan las fibras ($\text{pH}=5$) que elimina gran parte de las cenizas, lo que produciría una menor densidad en las hojas de ensayo. En todo caso, los cambios no son significativos dado que entran dentro del intervalo de confianza de las medidas.

En cuanto a la adición de las poliacrilamidas (Figura 7.7) la utilización de aguas de proceso produce un menor incremento de la densidad o, lo que es lo mismo, una diferencia menor entre los valores de densidad del blanco y del papel modificado con dos capas de poliacrilamida. Esto podría explicarse con la cantidad de cenizas presentes en el papel (Figura 7.10), ya que en los valores de densidad un factor significativo es la mayor o menor presencia de cenizas en el papel.

6.2.2. Cenizas del papel

En la Figura 7.10 se muestra el efecto de la incorporación de las aguas de proceso en el contenido de cenizas de las hojas de ensayo preparadas. Como puede observarse, en todos los casos la utilización de este tipo de agua produce un incremento en las cenizas debido a las cargas que lleva incorporadas.

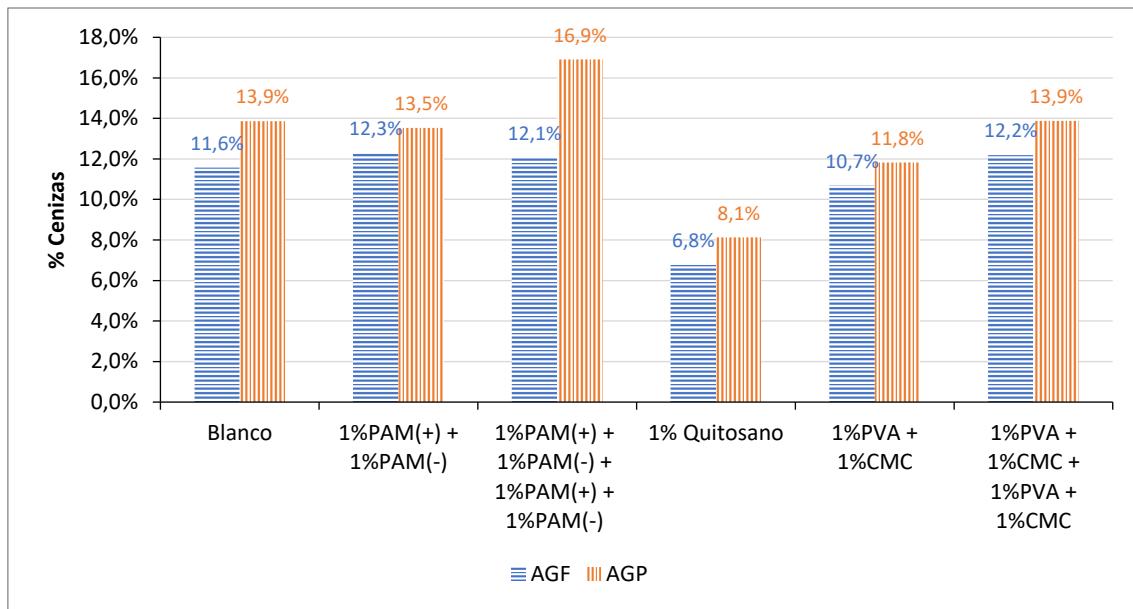


Figura 7.10. Porcentaje de cenizas en las hojas de ensayo con aguas frescas (AGF) y aguas de proceso (AGP).

6.2.3. Coeficiente de dispersión de luz (S) para el cálculo de RBA

Una forma de cuantificar el grado de unión de las fibras y, en definitiva, del área de enlace relativa (RBA) consiste en la medida de la dispersión de la luz, S (apartado 3.8.7). En los anexos se han incluido los resultados completos de dichos ensayos.

En una primera aproximación se puede considerar que la capacidad del papel para dispersar la luz es directamente proporcional al área superficial expuesta de las fibras [20]. Este razonamiento permite explicar las variaciones encontradas en la dispersión de luz al cambiar la presión en húmedo en las hojas de ensayo. Así, se observa que se produce una disminución del coeficiente de dispersión de luz conforme aumenta la densidad de las hojas de ensayo, indicando que la interacción entre las fibras ha aumentado (Figura 7.11, Figura 7.12 y Figura 7.13).

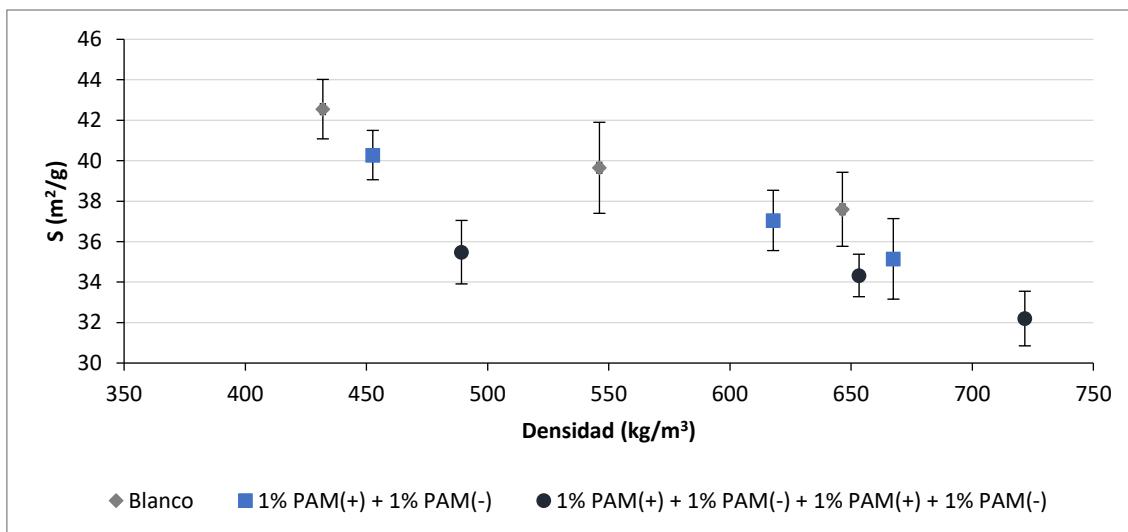


Figura 7.11. Coeficiente de dispersión de luz en función de la densidad aparente, para hojas de ensayo modificadas con PAM con AGF.

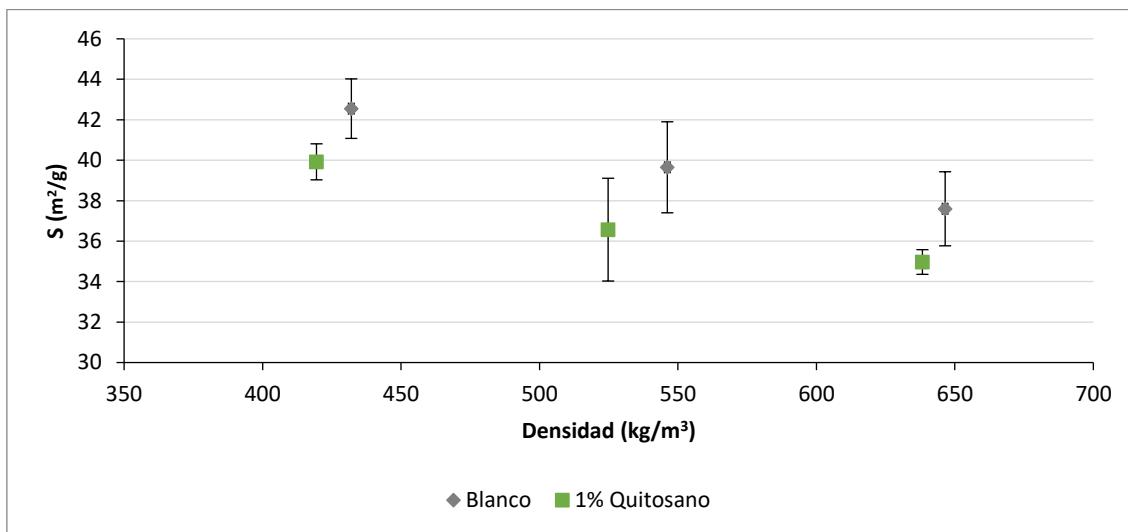


Figura 7.12. Coeficiente de dispersión de luz en función de la densidad aparente, para hojas de ensayo modificadas con Quitosano con AGF.

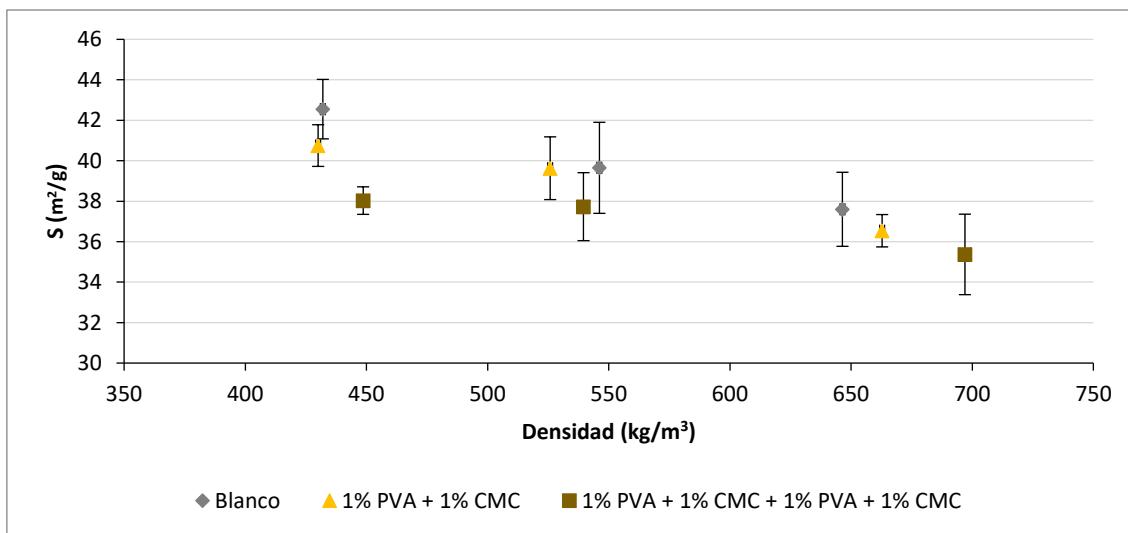


Figura 7.13. Coeficiente de dispersión de luz en función de la densidad aparente, para hojas de ensayo modificadas con PAM con AGF.

Aplicación del modelo de Page al papel reciclado y con aditivos

Al utilizar aguas de proceso para la producción del papel sin añadir modificadores, se observa que los valores de dispersión de la luz aumentan (Figura 7.14). Esto estaría relacionado con un incremento en el área superficial expuesta de las fibras [20], debida a la mayor presencia de cenizas en el papel, lo que supondría menor área de enlace.

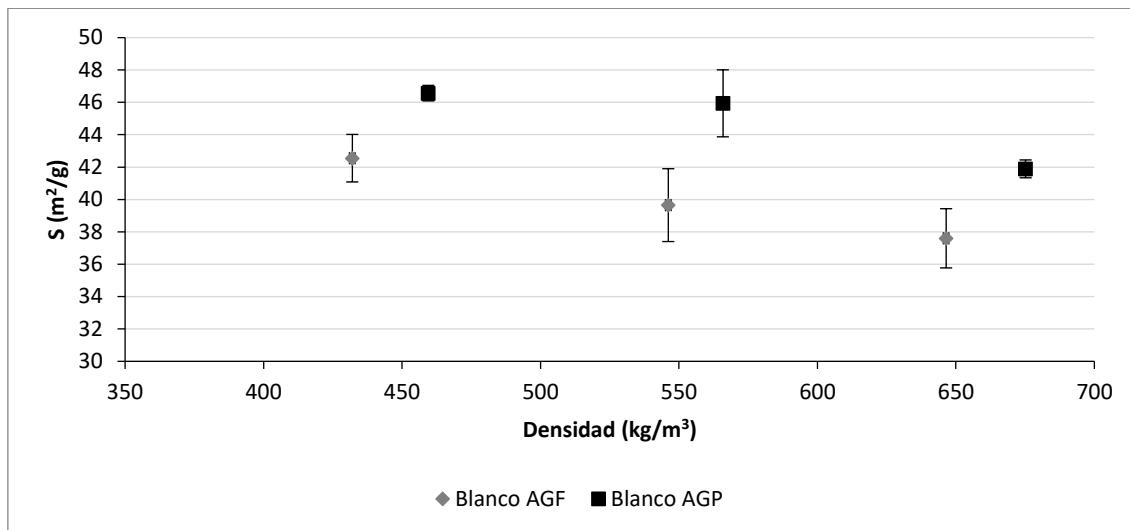


Figura 7.14. Coeficiente de dispersión de luz en función de la densidad aparente, para hojas de ensayo sin modificar con AGF y AGP.

Cuando se utilizan aguas de proceso, la incorporación de poliacrilamida ha producido una disminución en el coeficiente de dispersión de la luz (Figura 7.15), lo que podría suponer que la poliacrilamida establece un mayor número de enlaces entre las fibras, en comparación con el blanco.

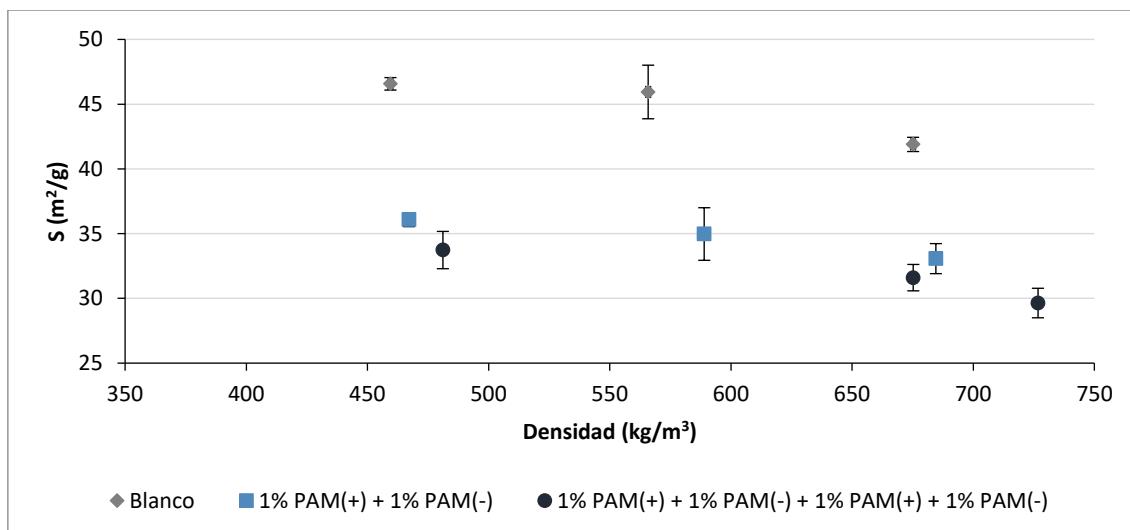


Figura 7.15. Coeficiente de dispersión de luz en función de la densidad aparente, para hojas de ensayo modificadas con PAM con AGP.

A diferencia de lo que sucede con las PAMs, la dispersión de la luz al incorporar quitosano con aguas de proceso (Figura 7.16) es similar a la obtenida con aguas frescas, probablemente debido a la eliminación de las cenizas con el tratamiento ácido.

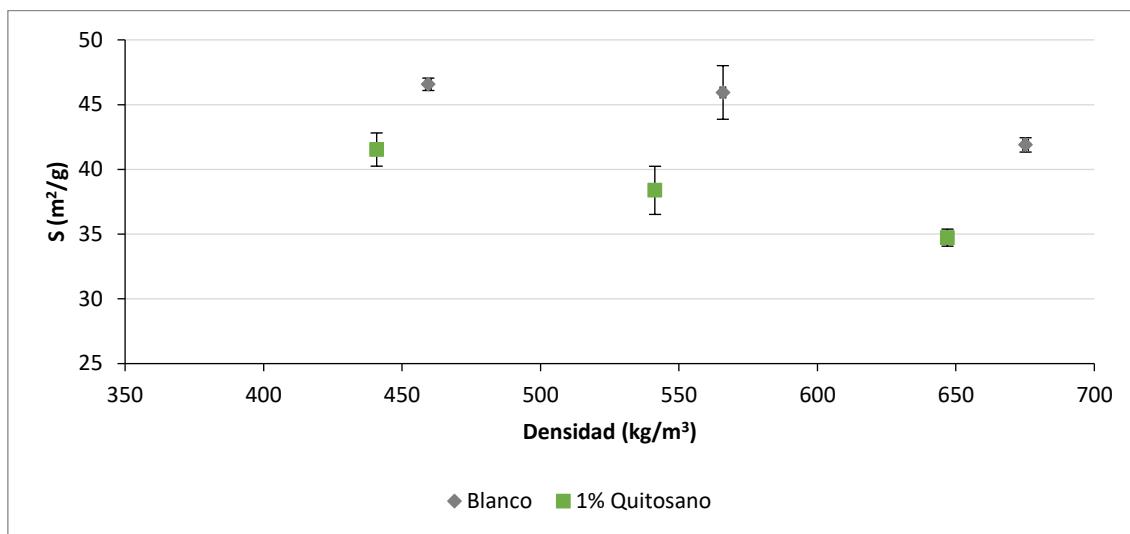


Figura 7.16. Coeficiente de dispersión de luz en función de la densidad aparente, para hojas de ensayo modificadas con Quitosano con AGP.

Del mismo modo, en el caso de la incorporación de polivinilamina y carboximetilcelulosa con aguas de proceso, se obtienen resultados en la dispersión de la luz similares a los obtenidos con aguas frescas. Cuando la incorporación se realiza en cuatro capas, disminuye la dispersión de la luz, lo que indicaría un incremento en las zonas de unión entre las fibras.

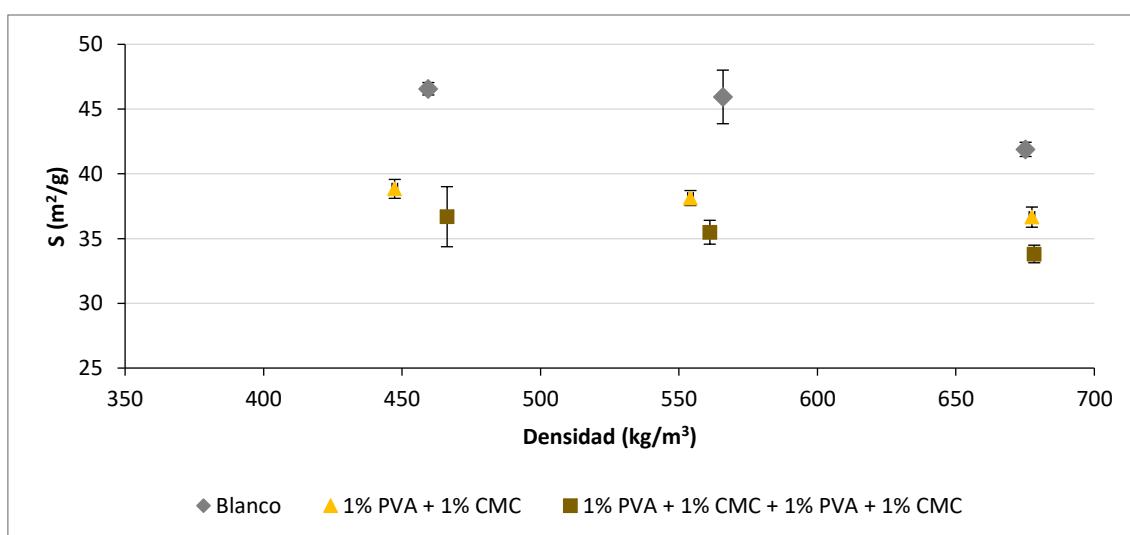


Figura 7.17. Coeficiente de dispersión de luz en función de la densidad aparente, para hojas de ensayo modificadas con PAM, utilizando aguas de proceso (AGP).

6.2.4. Índice de resistencia a tracción ($i_{\text{Tracción}}$)

En la Tablas 47 y 48 de los anexos se recopilan los resultados del ensayo de tracción (resistencia a tracción, alargamiento, módulo de elasticidad e índice de tracción) para cada uno de los diferentes puntos de presión (o densidad) estudiados.

El efecto que produce la reducción de la presión (disminución de la densidad) sobre las hojas de ensayo de fibra reciclada es de fragilización del papel. Se observa que la resistencia a la tracción (máxima carga soportada), el módulo de elasticidad (Modulo de Young) y el índice de tracción disminuyen progresivamente.

Con aguas frescas (Figura 7.18) y para el gramaje de 60 g/m², el paso de dos a cuatro capas de poliacrilamida tiene poco efecto en la tracción. Sin embargo, al aumentar el número de capas con PVA y CMC, se produce un incremento significativo de esta propiedad. Así mismo, los cambios en la densidad del papel afectan en mayor medida a los resultados en tracción del PVA-CMC, disminuyendo significativamente.

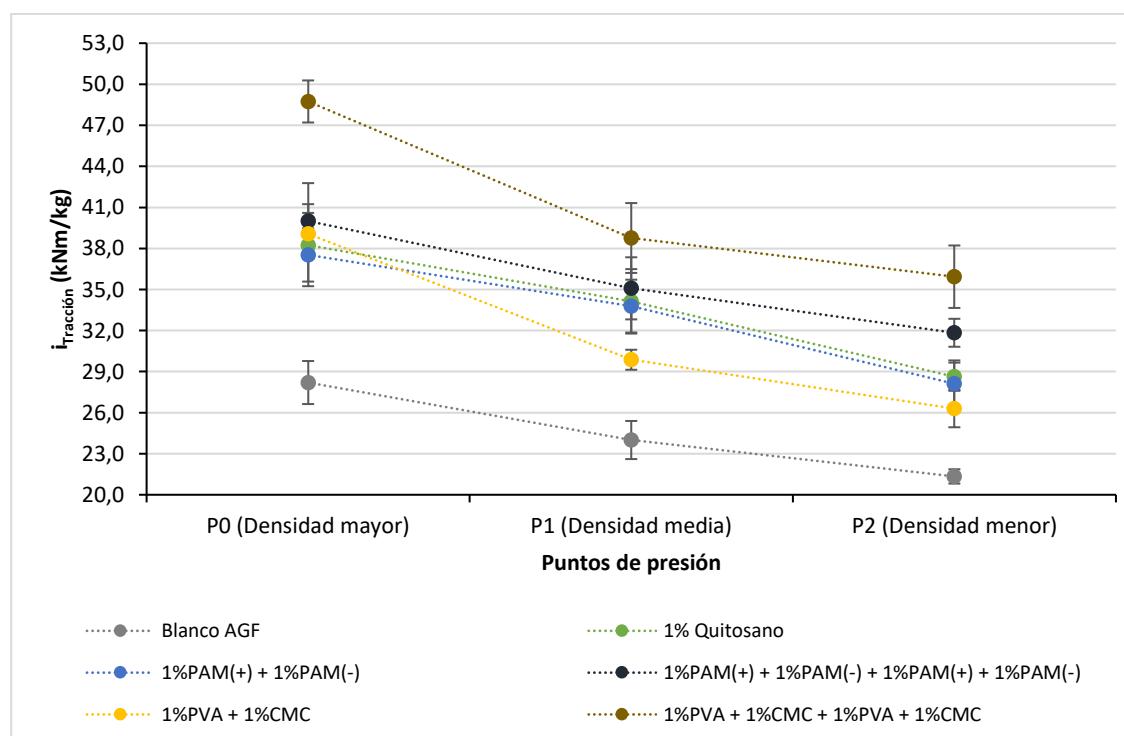


Figura 7.18. Variación del índice de tracción para las hojas de ensayo de gramaje 60 con aguas frescas (AGF).

Al pasar a aguas de proceso (Figura 7.19), los incrementos en la tracción han sido menores para todas las modificaciones ensayadas. Sigue observándose una fragilización del papel debido a la disminución de la presión aplicada en el secado de las hojas de ensayo (P1 y P2). Es decir, la disminución de la densidad va acompañado con una diminución de las propiedades de tracción.

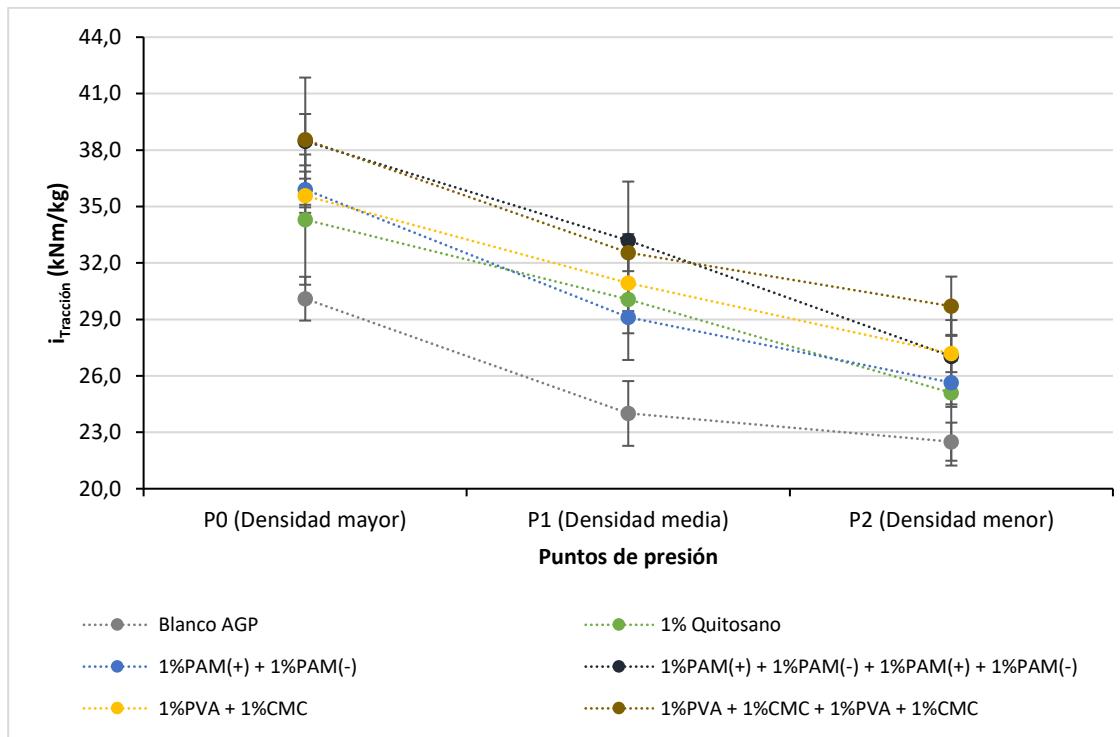


Figura 7.19. Variación del índice de tracción para las hojas de ensayo de gramaje 60 con aguas de proceso (AGP).

En la Figura 7.20 se han comparado los incrementos en la tracción para las muestras de P0, observando una disminución clara del incremento obtenido en esta propiedad mecánica al utilizar aguas de proceso. Esta disminución es más marcada en el caso de la incorporación de quitosano y de la polivinilamina con carboximetilcelulosa. Sin embargo, en el caso de las poliacrilamidas, las variaciones entran dentro del rango de error de las medidas.

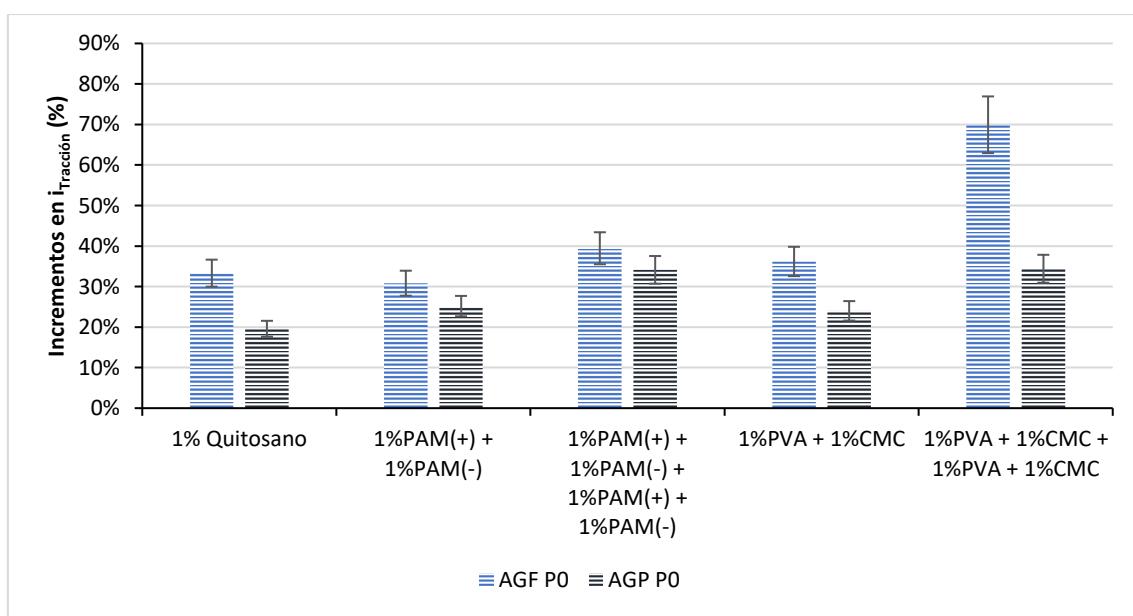


Figura 7.20. Incrementos del índice de tracción para las hojas de ensayo modificadas de gramaje 60.

6.3. Aplicación del modelo de Page al papel reciclado con el área de enlace relativa (RBA) medida a partir de la dispersión de la luz (S)

Para la verificación de la ecuación de Page, en este trabajo, se han medido todos los parámetros de la ecuación 3.17, excepto la resistencia del enlace entre las fibras (b) y la densidad de la fibra que se asume como $\rho = 1500 \text{ kg/m}^3$ (Apartado 7.1.2).

6.3.1. Medida del área de enlace relativa (RBA)

El área de enlace relativa (RBA) es un parámetro que da idea de la capacidad de enlace entre fibras y se puede estimar por medidas de dispersión de luz (S) de acuerdo a la relación mostrada en la ecuación 3.5.

En esta ecuación, X_0 es el valor de la propiedad (S) en el estado en el que no existe ningún enlace entre las fibras de la hoja de ensayo. La estimación de este valor se realiza por extrapolación de la curva de ajuste a abscisa cero ($T = 0 \text{ Nm/g}$) [21,22]. Según lo explicado en el apartado 3.8.11, la determinación de este parámetro se ha realizado mediante la representación del valor de índice de tracción ($i_{\text{tracción}}$) frente al coeficiente de dispersión de luz (S). Aunque inicialmente se consideraba que la relación entre ambas era lineal, estudios posteriores, como los de Zanuttini et al. [21], proponen que la relación no sería de este tipo (Figura 7.21), lo que dificulta la extrapolación. Para este trabajo, se ha comprobado el ajuste tanto lineal como polinómico, utilizando los datos obtenidos en este trabajo y datos disponibles de ensayos previos con el mismo material a diferentes densidades, para ampliar la información y mejorar los resultados (Figura 7.20).

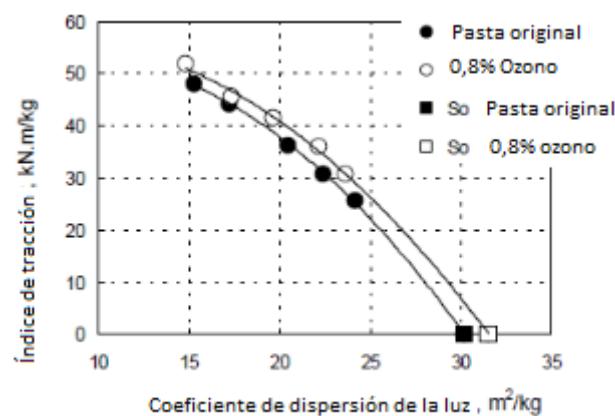


Figura 7.21. Resistencia a tracción en función del coeficiente de dispersión de luz (Zanuttini y colaboradores [21]).

Tanto el ajuste lineal como el polinómico tienen un coeficiente de regresión similar (Figura 7.22), por lo que la decisión para elegir un tipo de ajuste u otro se ha basado en el cálculo del Zero Span a partir de los datos obtenidos.

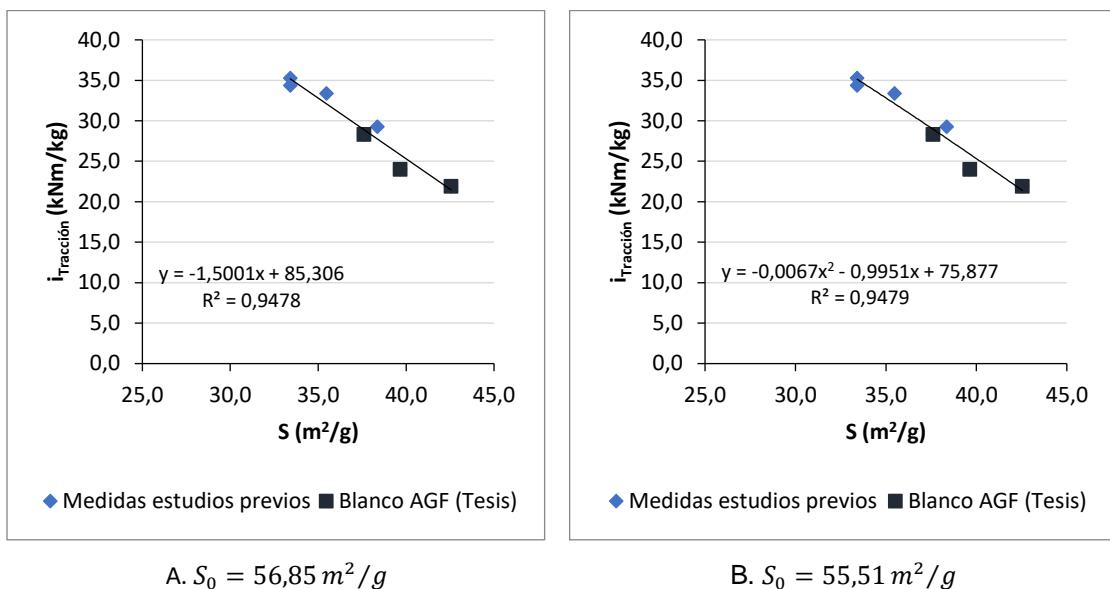


Figura 7.22. Índice de tracción frente a dispersión de luz para fibras recicladas con aguas frescas. (A) Ajuste lineal. (B) Ajuste polinómico.

Como se explica posteriormente en el apartado 6.3.4, a partir de la representación de $1/i_{\text{Traction}}$ y $1/RBA$, cuando $1/RBA$ es máxima ($RBA \rightarrow \infty$), la tracción calculada es equivalente a la tracción a Zero-span de las fibras [22]. Así, al ajustar para $1/RBA=0$ se obtiene como resultado para la tracción un valor de $129,3 N\cdot m/g$, utilizando el ajuste lineal y de $103,2 N\cdot m/g$ utilizando el ajuste polinómico.

Por otra parte, el índice de zero-span experimental es de $124,7 \pm 1,7 N\cdot m/g$. Este valor se ha obtenido de ensayos previos en proyecto CDTI de la empresa SAICA: “Investigación de la estructura del papel reciclado” (ESTRUCPAPER).

Comparando con el valor experimental, el ajuste lineal, sería más adecuado en la aplicación posterior del modelo de Page, por lo que se ha tomado el valor de $S_0 = 56,87 m^2/g$ para los cálculos posteriores, obtenido de la extrapolación de la curva de ajuste a abscisa cero ($i_{\text{Traction}} = 0 N\cdot m/g$) aplicando el ajuste lineal.

A partir del valor de S_0 se puede calcular el área de enlace relativa (RBA) para cada nivel de presión. Los valores obtenidos se han incluido en los anexos.

Como se puede ver en la Figura 7.23, el RBA aumenta al aumentar la densidad y compactación del papel y al introducir los polímeros. Este incremento en el área de enlace es mayor con las

modificaciones de quitosano y poliacrilamida, mientras que la Polivinilamina y carboximetilcelulosa afectarían menos al área de enlace entre las fibras.

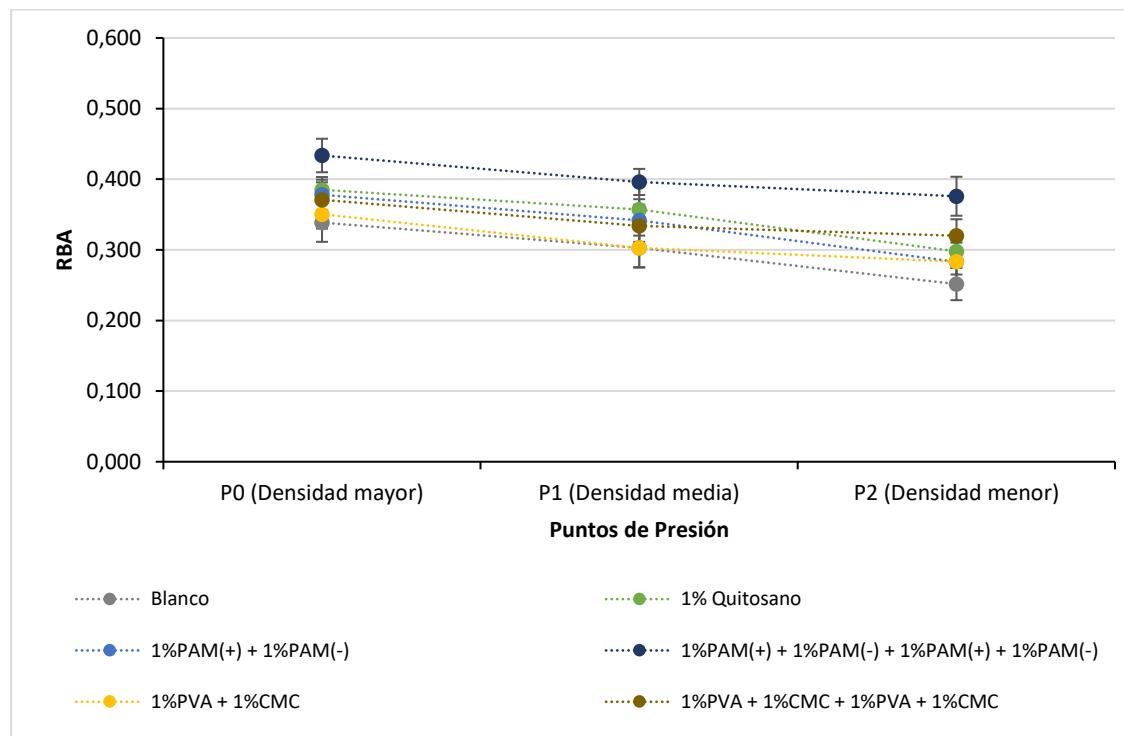


Figura 7.23. Variación del RBA para las hojas de ensayo de gramaje 60 con aguas frescas (AGF).

Para las hojas de ensayo correspondientes al blanco, al utilizar aguas de proceso, el RBA disminuye, es decir, el área de enlace relativa es menor (Figura 7.24). Esto puede ser debido a la presencia de las cenizas que actúan como impedimento de la generación de enlaces entre las fibras [23–25]. Sin embargo, este efecto no se ve en las hojas de ensayo modificadas con los polímeros, en los que el RBA aumenta al pasar de aguas frescas a aguas de proceso. Autores como Kumar et al. [25] han observado que, aunque la resistencia del papel disminuye con el contenido en cenizas del mismo, este efecto puede cambiar con el uso de un aditivo de resistencia apropiado.

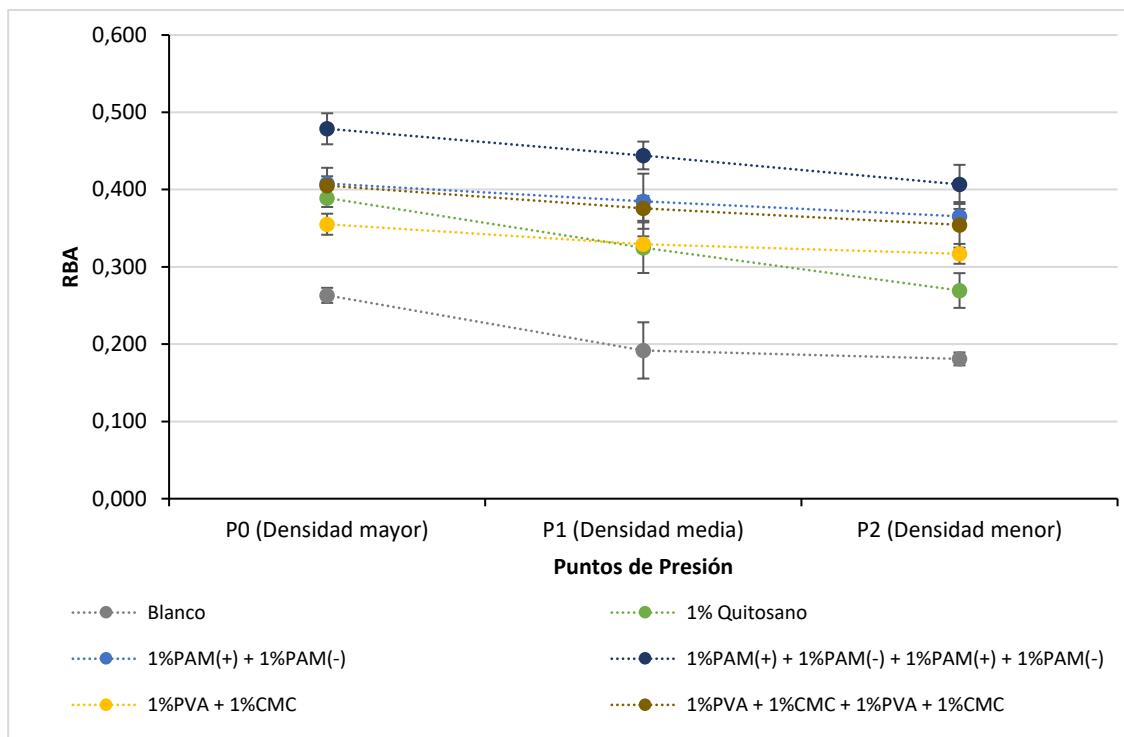


Figura 7.24. Variación del RBA para las hojas de ensayo de gramaje 60 con aguas proceso (AGP).

Como se ha podido observar, la incorporación de los polímeros aumenta el área de enlace entre las fibras. Sin embargo, la incorporación de los polímeros no sólo afecta a la unión entre las fibras, sino también a la fijación de las cenizas y la basura aniónica presente en las aguas (colorantes, etc.). Estas sustancias que se fijan, pueden influir en la medida de la dispersión de la luz.

6.3.2. Relación entre el RBA y densidad

Existe una relación lineal entre el área de enlace (RBA) del papel y su densidad, como se muestra en la Figura 7.25. A mayor la densidad el papel, mayor área de enlace entre las fibras.

Comparando los papeles en los que se han utilizado aditivos, el quitosano y la aplicación del resto de polímeros en dos capas tienen pendiente similar, es decir, una variación en la densidad produce una variación similar área de enlace para todos los casos. Sin embargo, las incorporaciones en cuatro capas han producido menores cambios en el RBA al modificar la densidad (menor pendiente). Esto puede ser debido a la cantidad de polímero presente, dado que el comportamiento es similar para los dos tipos de modificaciones con cuatro capas de incorporación.

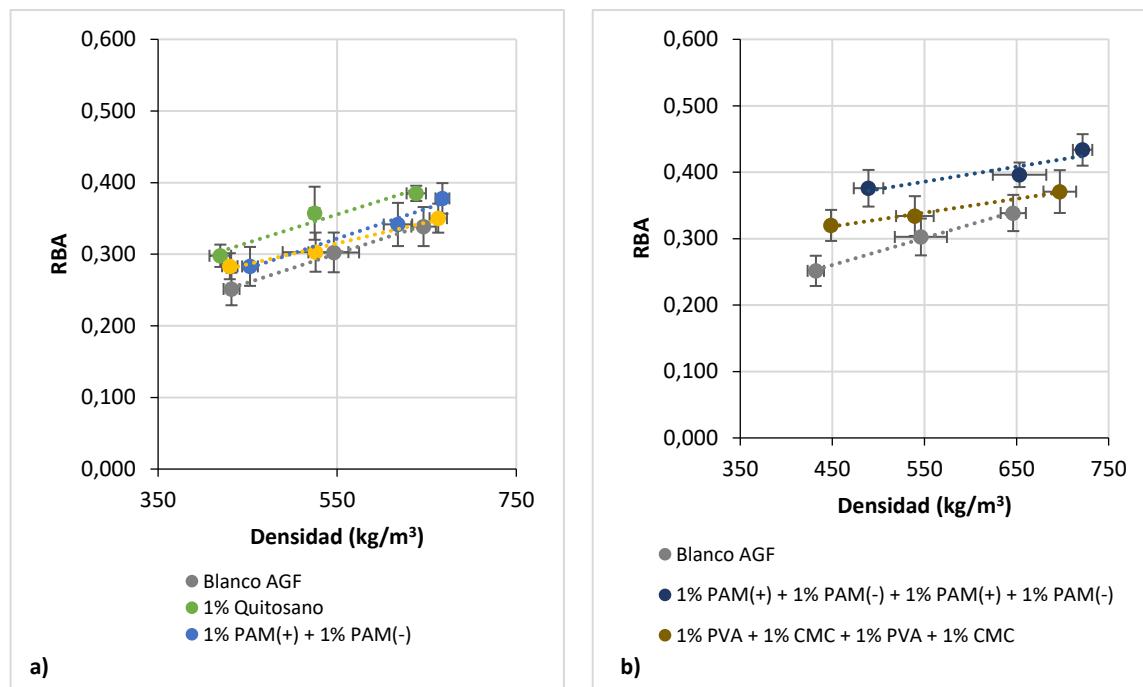


Figura 7.25. Relación RBA (S) vs densidad aparente de la hoja de ensayo con aguas frescas (AGF).

Cuando se utilizan aguas de proceso (Figura 7.26), el efecto producido por las incorporaciones de poliacrilamida (PAM) y polivinialmina (PVA) y carboximetilcelulosa (CMC) sobre el RBA, para las distintas densidades, es menor. Sin embargo, para el quitosano la pendiente aumenta, es decir, los cambios en la densidad suponen una variación mayor en el RBA.

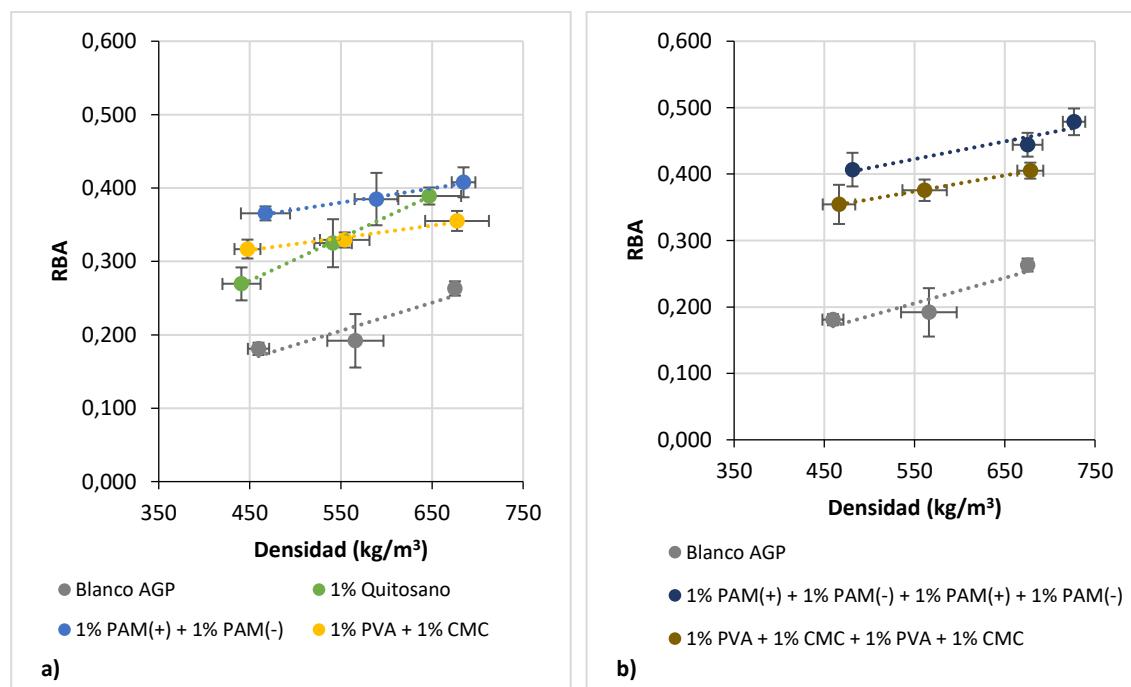


Figura 7.26. Relación RBA (S) vs densidad aparente de la hoja de ensayo con aguas de proceso (AGP)

Al cambiar de aguas frescas a aguas de proceso, se ve afectada la relación entre ambos densidad y RBA (Figura 7.25 y Figura 7.26). En el caso del blanco, para valores de densidad similares se ven valores de RBA mucho menores con aguas de proceso. Sin embargo, la tendencia entre ambos parámetros es similar, como se puede apreciar al ajustar a una recta, obteniéndose valores de pendiente similares. En las muestras con aditivos, estas diferencias no son tan claras, y en la mayoría de los casos no hay diferencias significativas, posiblemente debido al modo en que afectan los polímeros a la medida del RBA. Como se ha comentado en capítulos anteriores el peso molecular y el grado de sustitución de los polímeros puede afectar a la dispersión de la luz [26,27], pero también podría deberse a que, independientemente de las aguas utilizadas, una misma cantidad de polímero afecte de la misma forma al área de enlace entre las fibras del papel.

6.3.3. Relación entre el RBA y el índice de tracción

Si se representa el índice de tracción frente al RBA se encuentra una tendencia prácticamente semejante a la encontrada con la densidad, como consecuencia de que el índice de tracción está linealmente correlacionado con la densidad de las hojas de ensayo.

En todos los casos al incorporar los polímeros se ha visto un aumento de la pendiente (Figura 7.27), es decir, en los papeles modificados, un mismo cambio en el RBA produce un cambio mayor en la tracción. En las dosis bajas de polímeros, independientemente del polímero el efecto ha sido similar y las variaciones de comportamiento respecto del blanco entran dentro de los intervalos de confianza de las medidas.

Cuando se incorporan los polímeros en cuatro capas, los cambios que sufre el $i_{\text{Tracción}}$ con el RBA son superiores a los obtenidos con las dos capas y en el caso concreto de la incorporación de las 4 capas de PVA y CMC no son significativos. Es decir, la modificación de la densidad de las hojas de ensayo ha afectado a los valores de tracción, pero ha supuesto una variación menor en los valores de área de enlace (RBA). Esto puede deberse a que este tipo de polímeros actúa de manera diferente sobre el papel, no sólo mejorando el área de enlace sino también reforzando la fuerza del enlace.

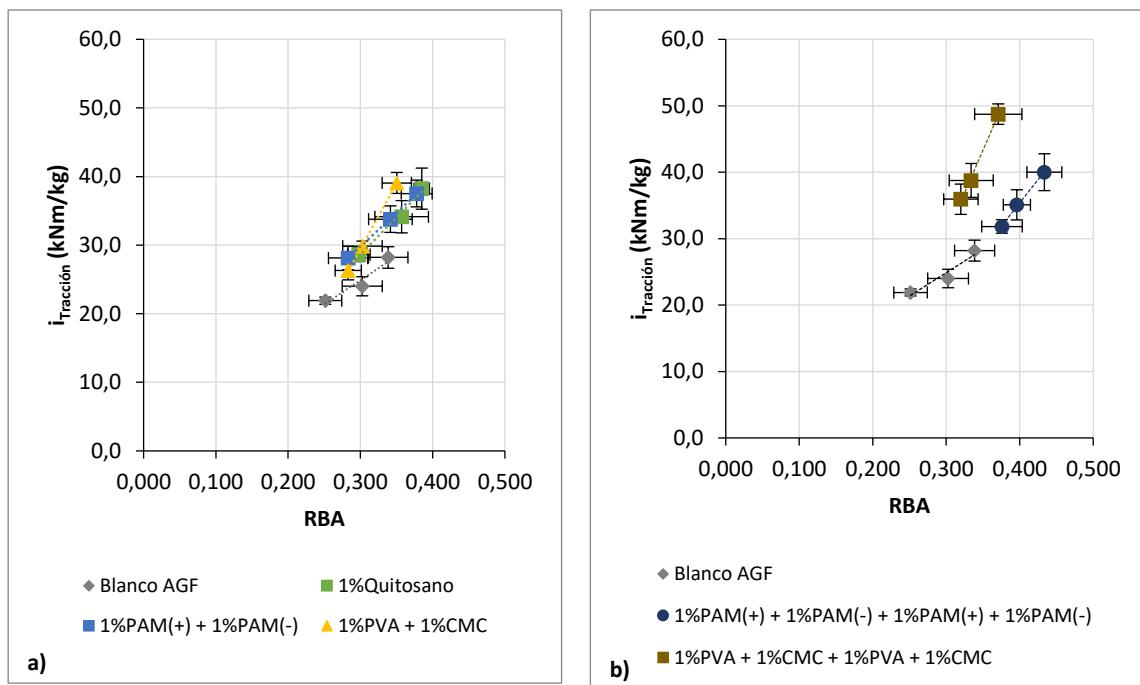


Figura 7.27. Relación RBA (S) vs $i_{\text{tracción}}$ con aguas frescas (AGF).

En las muestras en las que se han utilizado aguas de proceso (Figura 7.28), los valores del área de enlace del blanco son inferiores, pero observando la tendencia de la tracción frente al RBA, la pendiente es muy similar a la observada con aguas frescas. Esto mismo se aprecia con las poliacrilamidas y la modificación con polivinilamina y carboximetilcelulosa. Sin embargo, el quitosano presenta una pendiente similar a la del blanco, aunque con valores más altos de área de enlace. Debido a la composición química del quitosano, este comportamiento se ajusta más a lo esperable que el obtenido con aguas frescas ya que, dadas sus similitudes con la celulosa, sería lógico pensar que actuase de forma similar.

Comparando las incorporaciones en capas (PAMs y PVA+CMC) tanto en el caso de 2 como de 4 capas de incorporación se observa que, aunque los valores de tracción son similares, las poliacrilamidas producen un incremento mayor en el área de enlace (Figura 7.28).

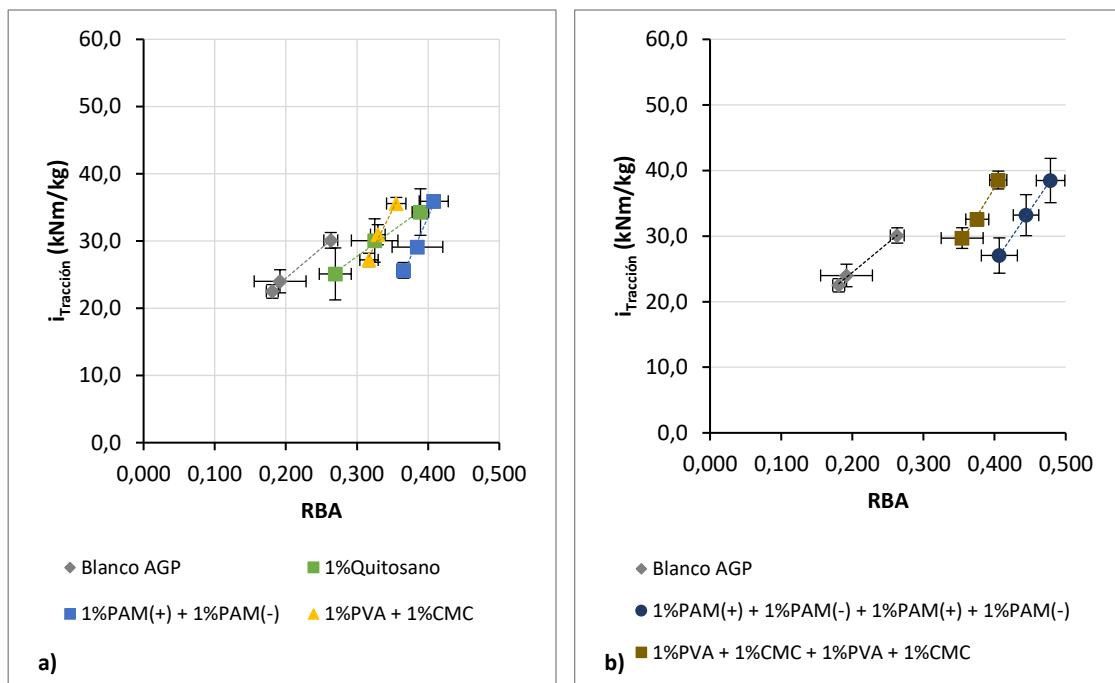
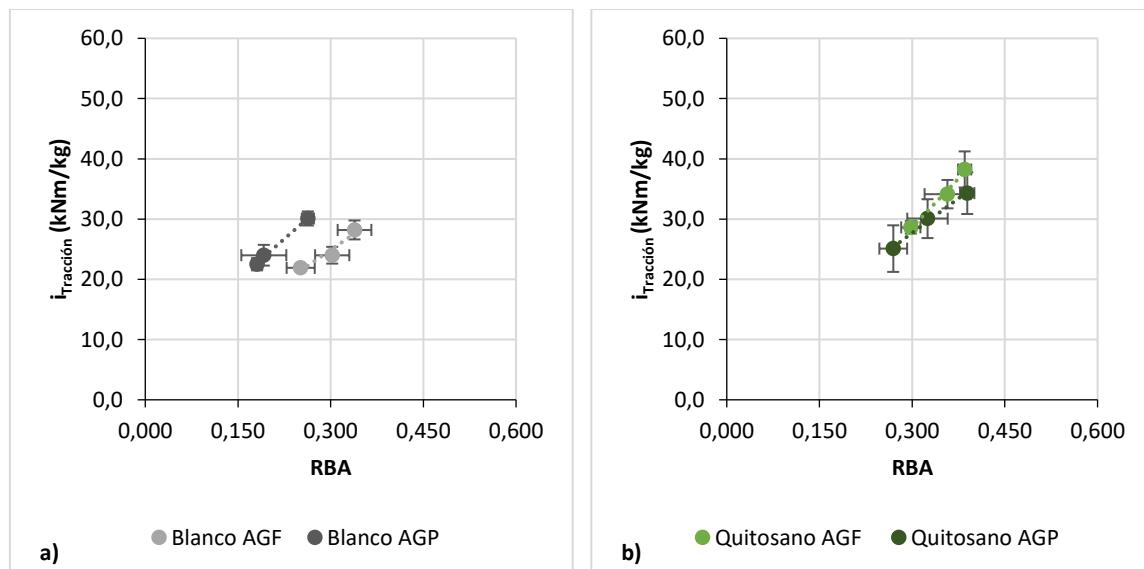


Figura 7.28. Relación RBA (S) vs i_{Traction} con aguas de proceso (AGP).

En resumen, la sustitución del agua fresca por agua de proceso aumenta las diferencias de comportamiento entre los diferentes aditivos. En el caso del blanco, para valores de RBA inferiores se obtienen resultados de tracción similares. Sin embargo, las pendientes de las rectas de ajuste de ambos parámetros (i_{Traction} vs. RBA) son similares.

En general un aumento en el RBA, es decir, un aumento en las uniones entre las fibras, hace que se mejoren las propiedades de tracción, incluso con aguas de proceso (Figura 7.29).



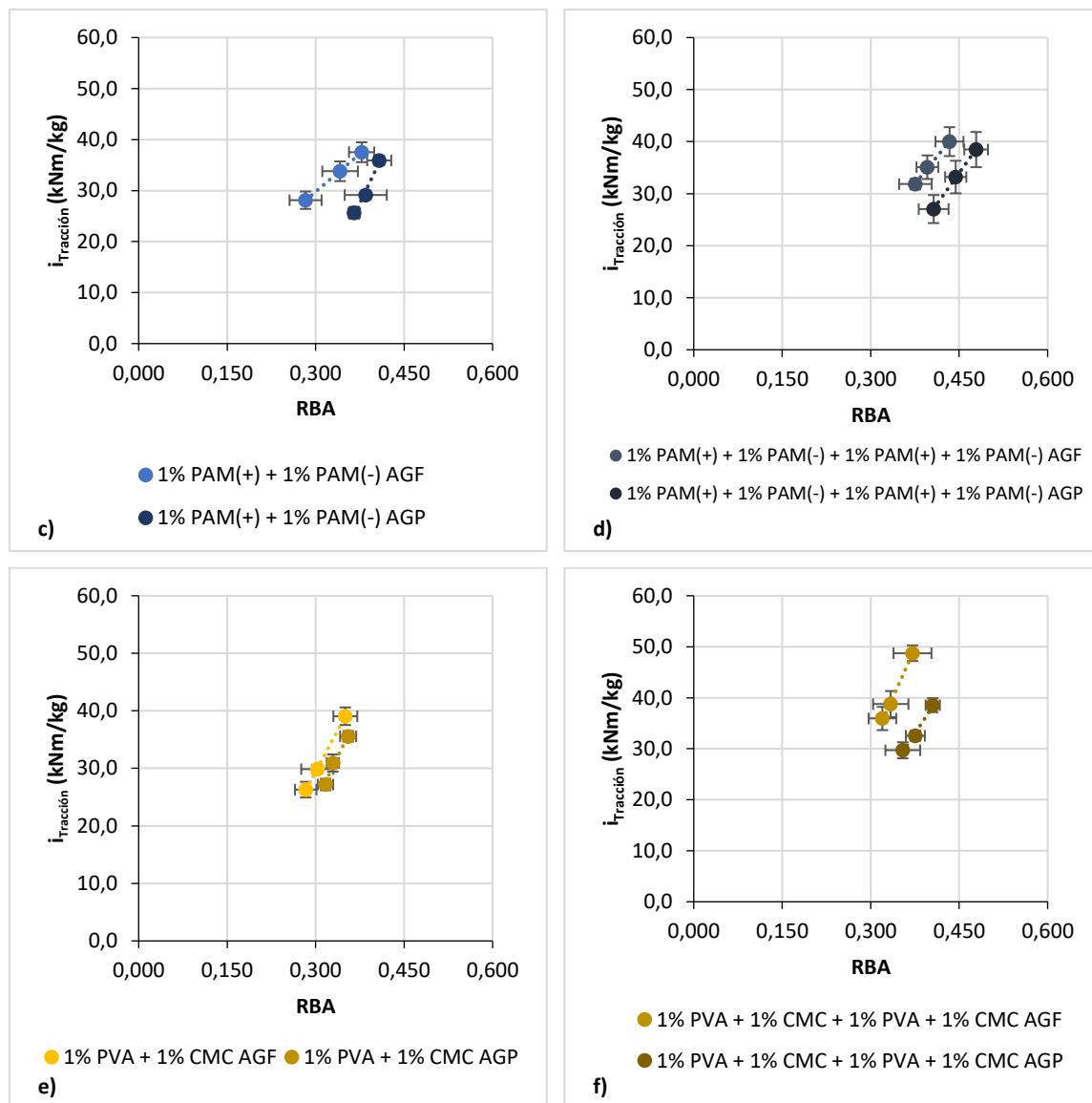


Figura 7.29. Relación RBA (S) vs $i_{\text{tracción}}$ para aguas frescas y de proceso para: a) blanco, b) incorporación de quitosano, c) incorporación de poliacrilamidas en dos capas, d) incorporación de poliacrilamidas en 4 capas, e) incorporación de PVA y CMC en dos capas, f) incorporación de PVA y CMC en 4 capas.

6.3.4. Estimación del Zero-Span

En la resistencia del papel tienen especial importancia la propia resistencia de las fibras, por eso en la ecuación de Page (ecuación 2.2) está incluido este término (Z). Para la medida de la resistencia de las fibras, es posible realizar un test de tracción con mordazas a distancia cero, Zero-Span [28]. El ensayo de tracción zero-span nos da información sobre la resistencia de las fibras de un papel.

A partir de la ecuación de Page, si se representa $1/i_{\text{tracción}}$ frente a $1/RBA$, con los datos del papel sin aditivos (Figura 7.30), es posible extraer los ajustes y obtener el valor de $1/i_{\text{tracción}}$ cuando

$1/RBA$ tiende a 0, es decir, cuando el área de enlace es máxima ($RBA \rightarrow \infty$). En ese punto, la tracción obtenida, por extrapolación, es equivalente a la tracción a zero-span de las fibras (Tabla 7.4). Al considerar un área de enlace infinita, consideramos una hoja de ensayo uniforme, y por lo tanto la resistencia está basada sólo en la resistencia a zero-span y la fracción de fibras que se rompen.

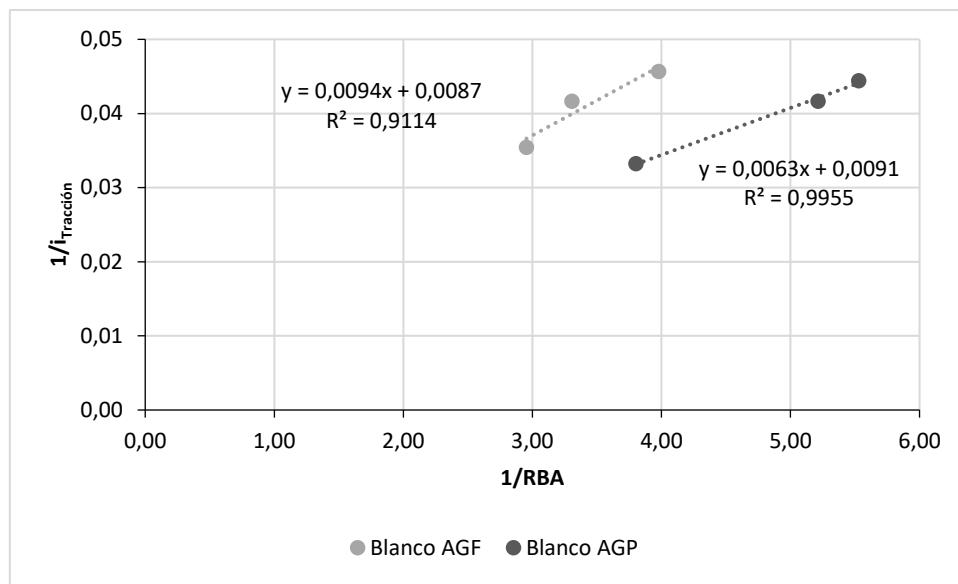


Figura 7.30. Representación de $1/T$ frente a $1/RBA$ de las hojas de ensayo de blanco de acuerdo a la ecuación de Page.

Despejando de la ecuación de Page (ecuación 2.2), si $1/RBA=0$:

$$\frac{1}{T} = \frac{9}{8Z} \quad \text{Ecuación 7.5}$$

Y por lo tanto:

$$Z = \frac{9}{8(1/T)} \quad \text{Ecuación 7.6}$$

Es decir, se puede estimar el valor del Zero Span a partir del valor de la ordenada en el origen, como se incluye en la Tabla 7.4.

Tabla 7.4. Estimación del zero-span (kNm/kg) a partir de la ordenada en el origen

Muestra	$1/i_{\text{tracción}}$ para $1/RBA = 0$ (kg/kNm)	$i_{\text{tracción}}$ para $1/RBA = 0$ (kNm/kg)
Blanco AGF	0,0087	129,3
Blanco AGP	0,0091	123,6

El valor experimental del índice zero-span para el material utilizado es de $124,7 \pm 1,7$ Nm/g (apartado 6.3.1), lo que indica que los datos obtenidos se ajustan de forma satisfactoria al modelo de Page, dado que los valores estimados mediante la regresión son bastante similares (variaciones inferiores al 5%).

Al ser el índice de tracción zero-span (Z) una medida de la resistencia intrínseca de los enlaces intra-fibra, tiene sentido que, independientemente del tipo de agua utilizado, los resultados obtenidos sean similares dentro de la dispersión propia de este tipo de medidas.

6.3.5. Estimación de la resistencia de enlace entre fibras (b)

Dentro de los términos presentes en la ecuación de Page, sería preciso estimar la resistencia de enlace entre fibras por unidad de área (parámetro b en la ecuación de Page). Esta es una propiedad que cuantifica la intensidad de enlaces fibra-fibra.

Para la determinación de este parámetro se ha partido de la ecuación de Page (ecuación 2.3), despejando en ella el que se conoce como índice de Page [29], que se corresponde con:

$$\text{Índice de Page} = \left[\frac{1}{T} - \frac{9}{8Z} \right]^{-1} \quad \text{Ecuación 7.7}$$

Reorganizando la ecuación 2.3, se obtiene

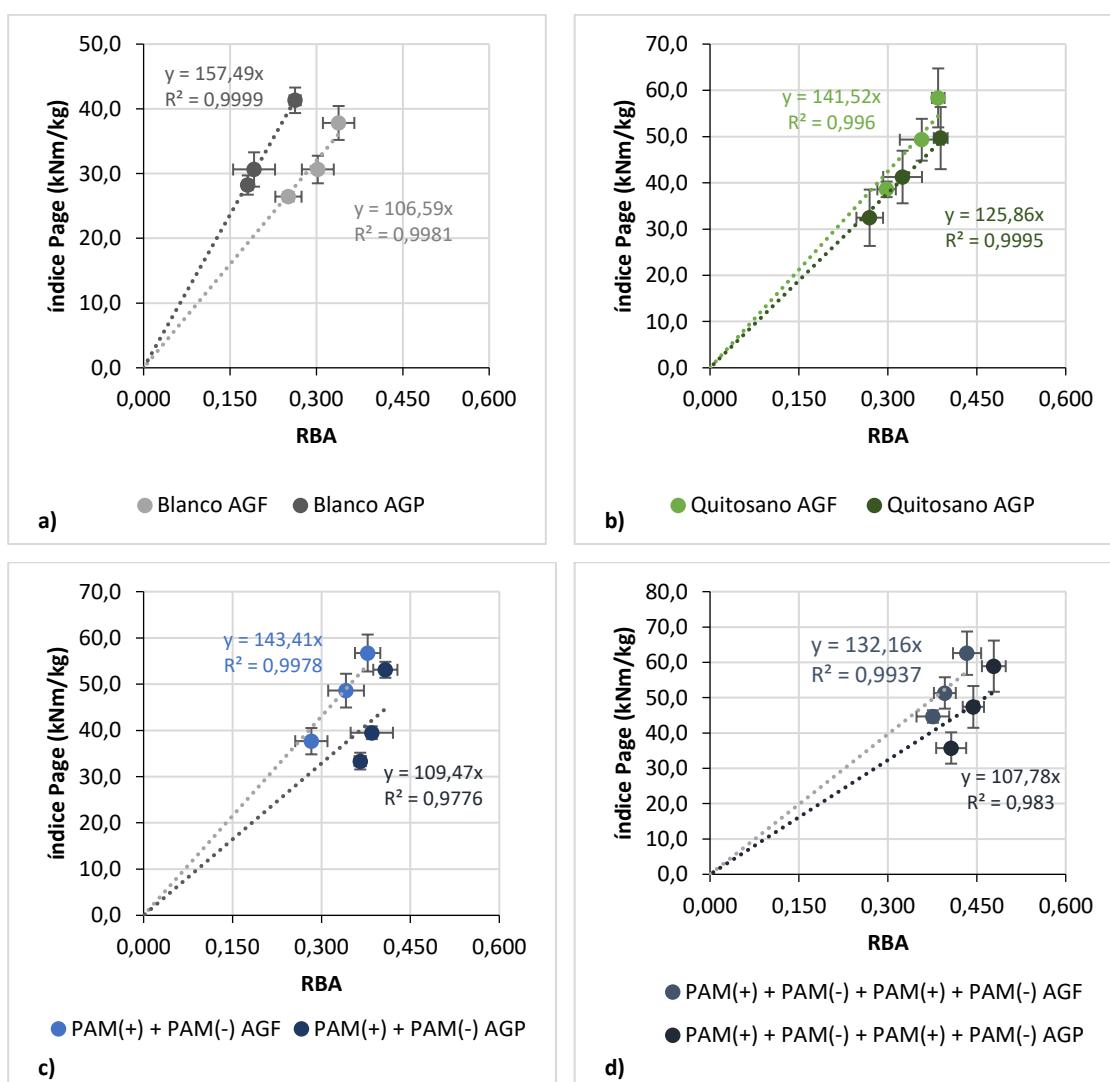
$$\left[\frac{1}{T} - \frac{9}{8Z} \right]^{-1} = \left(\frac{b}{k} \right) \cdot (\text{RBA}) \quad \text{Ecuación 7.8}$$

De esta manera con la representación del índice de Page frente al RBA, que es la recta que pasa por el origen de coordenadas, se obtiene el valor de b/k a partir de la pendiente. Como se ha expresado anteriormente (en el apartado 2.5.3) el parámetro k es una constante que depende del tipo de fibra dado, y que se calcula a partir del *coarseness*, del perímetro de la sección transversal de la fibra y la longitud media de las fibras.

A partir de la representación del índice de Page frente al RBA para cada caso estudiado (Figura 7.32), se puede observar que en algunas incorporaciones de las poliacrilamidas y de la polivinilamina con carboximetilcelulosa, especialmente en las incorporaciones con 4 capas y con aguas de proceso, el ajuste es no es muy adecuado. Esto podría indicarnos que la aproximación de Page puede no ser adecuada para estos casos, por no estar considerando en ningún

parámetro de la misma el propio polímero y las cenizas presentes. También, como se ha comentado anteriormente, la medida de la dispersión de la luz para el cálculo de RBA, depende del polímero incorporado, incluso las cenizas presentes.

Igualmente, el aumento de la pendiente de la recta (valor b/k) que se observa al utilizar aguas frescas en la producción del blanco, respecto a la que se aprecia con aguas de proceso no resulta fácilmente interpretable, dado que normalmente la presencia de cenizas con aguas de proceso es mayor y tiende a perjudicar las propiedades del papel, por lo que sería previsible que los enlaces entre las fibras se debilitaran, en vez de reforzarse. Este efecto esperado sí que se ve tras la incorporación de los diferentes aditivos al papel, donde la sustitución de aguas frescas por aguas de proceso supone una disminución del valor de b/k, en mayor o menor medida, y, en consecuencia, de la fuerza del enlace entre las fibras.



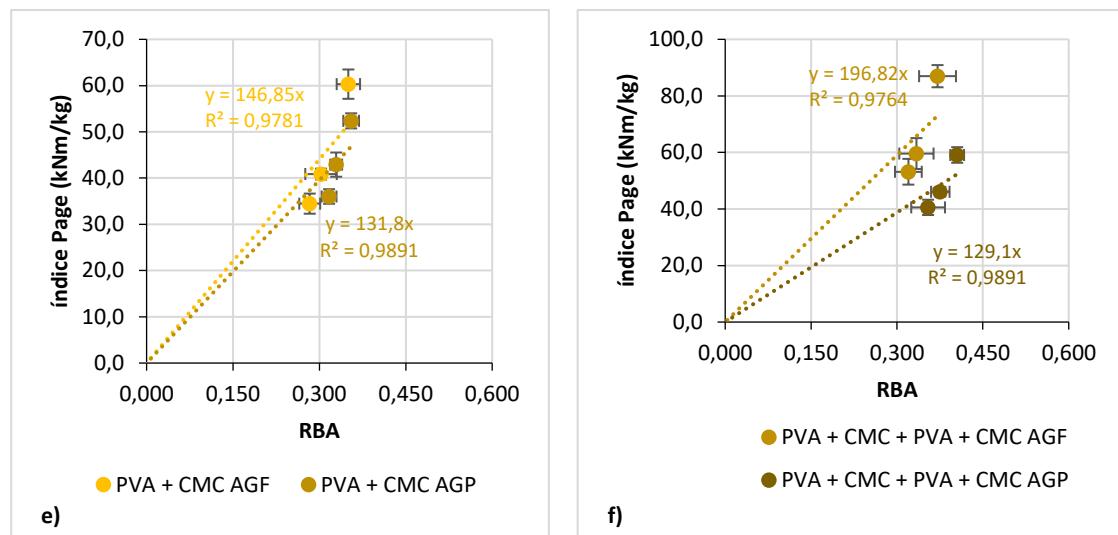


Figura 7.31. Representación del índice de Page frente al RBA para: a) blanco, b) incorporación de quitosano, c) incorporación de poliacrilamidas en dos capas, d) incorporación de poliacrilamidas en 4 capas, e) incorporación de PVA y CMC en dos capas, f) incorporación de PVA y CMC en 4 capas.

Para el cálculo de la resistencia del enlace en todos los casos se ha utilizado un mismo valor de k. Los valores utilizados para su cálculo se han obtenido en apartados anteriores del capítulo (apartado 6.1.1 y apartado 6.1.3.3.):

- C (coarseness) = $0,208 \pm 0,004 \text{ mg/m}$
- L_w (longitud de fibra ponderada en peso) = $1,77 \pm 0,13 \text{ mm}$
- P (perímetro de la sección transversal de la fibra) = $5,86 \cdot 10^{-5} \pm 0,02 \cdot 10^{-5} \text{ m}$

Sustituyendo para obtener el valor de k:

$$k = \frac{12 \cdot c}{P \cdot L} = 2,41 \cdot 10^4 \pm 0,15 \cdot 10^4 \text{ g/m}^3 \quad \text{Ecuación 7.9}$$

A partir de este valor de k, se ha calculado para cada caso el valor de la resistencia del enlace (b). Los valores obtenidos se incluyen en la Tabla 7.5.

Tabla 7.5. Valores de resistencia de enlace entre fibras (b).

Grupo	b (MPa)	
	AGF	AGP
Blanco	$2,57 \pm 0,24$	$3,79 \pm 0,30$
PAM (+) + PAM (-)	$3,45 \pm 0,23$	$2,64 \pm 0,21$
PAM (+) + PAM (-) + PAM (+) + PAM (-)	$3,18 \pm 0,12$	$2,60 \pm 0,06$
Quitosano	$3,41 \pm 0,10$	$3,03 \pm 0,10$
PVA + CMC	$3,59 \pm 0,26$	$3,17 \pm 0,17$
PVA + CMC + PVA + CMC	$4,74 \pm 0,37$	$3,11 \pm 0,20$

Observando los resultados, se puede apreciar que los valores de fuerza de enlace obtenidos con aguas frescas resultan coherentes, encontrándose que la adición de los diferentes polímeros supone un incremento en la fuerza del enlace entre las fibras. Este incremento es mayor en el caso del PVA y CMC. Estos resultados, también apoyarían lo predicho en el apartado 6.3.1, en el que se veía un menor efecto del PVA y CMC en el área de enlace. A este respecto, a la vista de los resultados en tracción para estos materiales, previamente se consideró que podrían actuar fortaleciendo en mayor medida el enlace, en vez de aumentando los enlaces entre las fibras.

En el caso específico de la incorporación de poliacrilamidas (con AGF), a pesar de tener un aumento en las propiedades mecánicas no se observa un aumento en la fuerza del enlace por lo que este incremento se debería a una mayor área de enlace.

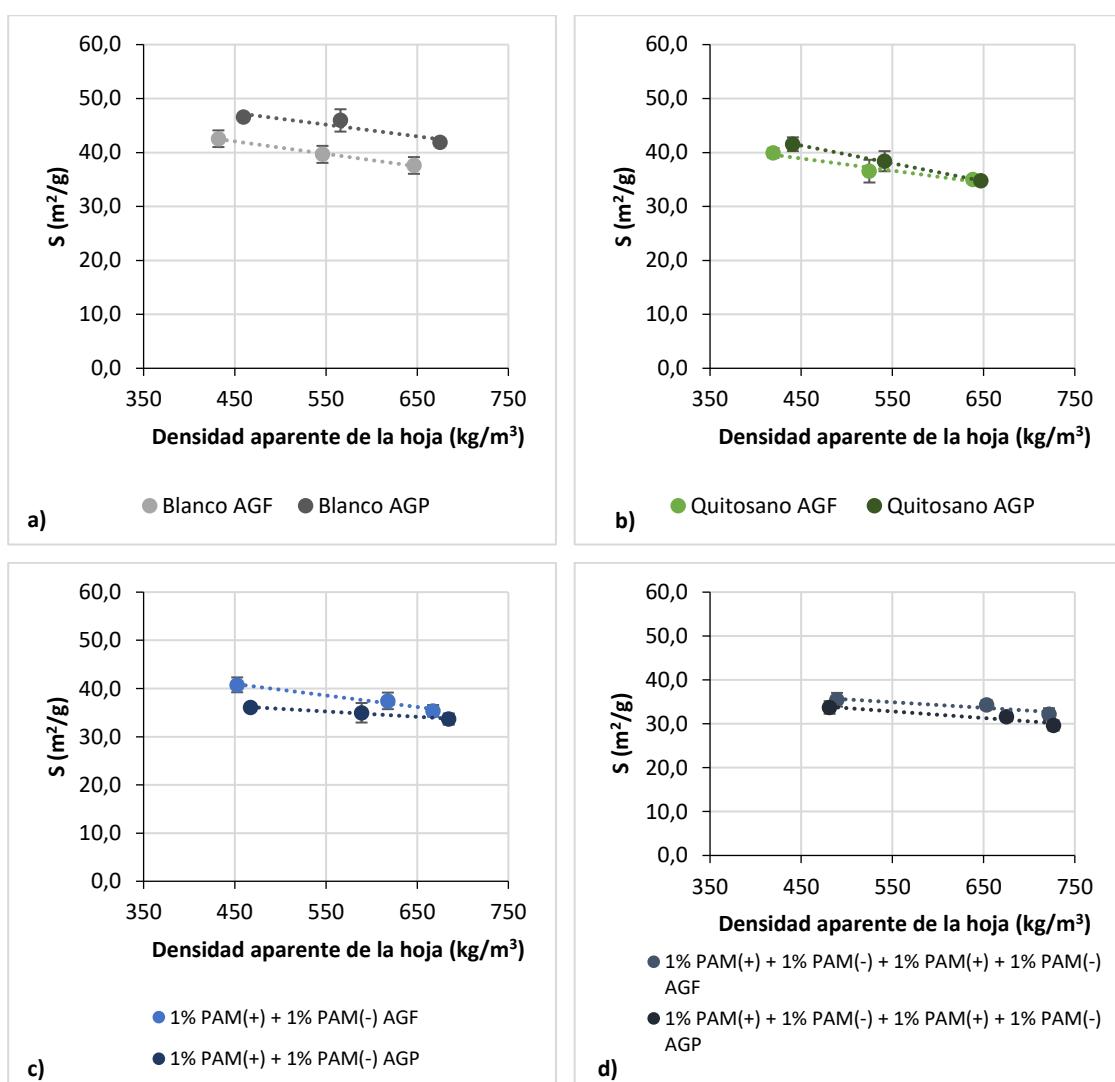
En el caso de las muestras con aguas de proceso, los valores obtenidos, en los que la adición de los diferentes productos supone un descenso en la fuerza de enlace, parecen indicar que el modelo, tal y como se ha aplicado, no permitiría una aproximación real en este caso.

La medida del área de enlace relativa (RBA) a partir de los coeficientes de dispersión de la luz, parece no ser el método más adecuado en el caso de las hojas de ensayo realizadas con aguas de proceso, posiblemente debido a la presencia de colorantes y otras sustancias en las aguas que pueden afectar a la dispersión de la luz, por lo que se propone como alternativa realizar la estimación del RBA a partir de las medidas de densidad. Esta idea ha sido planteada previamente por autores como Batchelor et al [15] que desarrollaron un método para calcular el área de enlace relativa (RBA) a partir de la densidad de la hoja y la forma de la fibra.

6.4. Aplicación del modelo de Page al papel reciclado calculando el RBA a partir de las densidades.

6.4.1. Cálculo del área de enlace relativa (RBA) a partir de las densidades

Este método el cálculo de área de enlace [15,30,31] se basan en que existe una correlación entre el coeficiente de dispersión de la luz (S) y la densidad de la hoja (como se observa en la Figura 7.32), y busca responder a la dificultad de obtener papeles con diferentes valores de tracción y densidad, necesarios para la extrapolación de ese parámetro (S_0). Si fuese posible utilizar un método más sencillo de RBA, se podría aplicar el modelo de Page directamente sin modificar las densidades del papel para obtener distintos puntos.



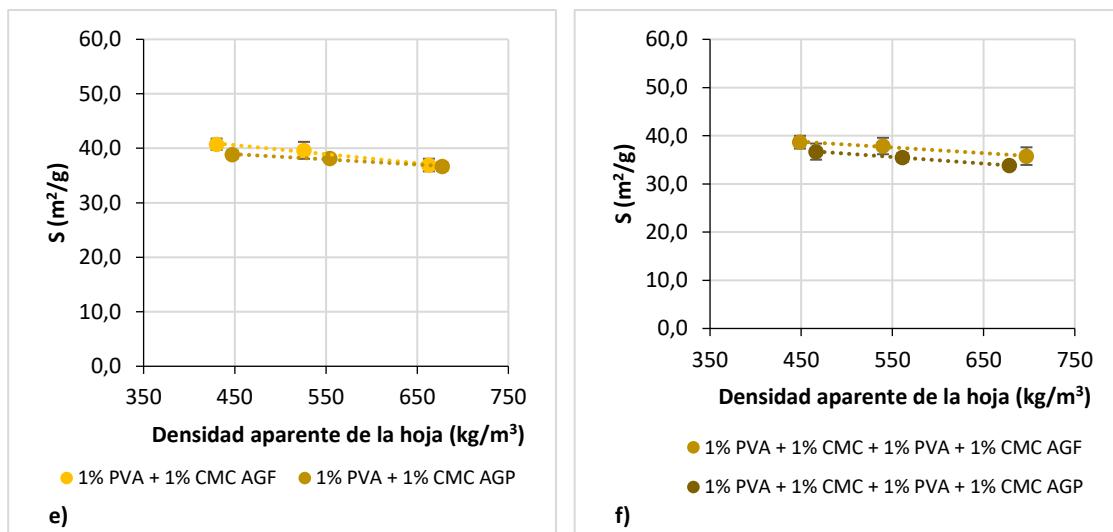


Figura 7.32. Representación de la dispersión de la luz (S) frente a la densidad de la hoja de ensayo para: a) blanco, b) incorporación de quitosano, c) incorporación de poliacrilamidas en dos capas, d) incorporación de poliacrilamidas en 4 capas, e) incorporación de PVA y CMC en dos capas, f) incorporación de PVA y CMC en 4 capas.

En los estudios realizados por Batchelor et al. [15,30,31] se observó que S es inversamente proporcional a la densidad aparente de la lámina, ρ_a , siempre que la forma de la fibra sea constante. Estos artículos proporcionaron un método para corregir S y ρ_a en función de la forma de la fibra y con estos resultados, plantearon una expresión simple para el cálculo del RBA para láminas fabricadas con una sola materia prima (fibras de celulosa):

$$RBA = \frac{\rho_A}{f \cdot \rho_w} \cdot (1 - r) \quad \text{Ecuación 7.10}$$

Donde:

- ρ_A es la densidad aparente de la hoja.
- ρ_w es la densidad de la fibra.
- f (“fill factor”) es un factor que se calcula dividiendo el área de la sección transversal de la fibra entre el área del cuadrado delimitador rectangular más pequeño que puede rodear la forma irregular de la fibra.
- r es un término que proviene de la expresión teórica de S_{\min} , en la que Batchelor et al. asumen que $S_{\min}=r \cdot S_0$. Por lo que $1-r$ y r dependerían del tipo de fibra utilizada y del gramaje.

En nuestro caso, la ecuación planteada por Batchelor et al. sería insuficiente dado que se puede utilizar exclusivamente con fibras de celulosa y en este trabajo se han incorporado diferentes

polímeros, además de que en la hoja hay un gran porcentaje de cenizas. Por este motivo, se ha planteado la modificación de la ecuación de Batchelor et al. [15,30,31] de la forma que se expone en la Ecuación 7.11.

$$RBA = \frac{\rho_{formeta}}{f \cdot \left[(\%_{fibra} \cdot \rho_{fibra}) + (\%_{polímero} \cdot \rho_{polímero}) + (\%_{cenizas} \cdot \rho_{cenizas}) \right]} \cdot (1 - r) \quad \text{Ecuación 7.11}$$

Para las densidades se ha considerado:

- $\rho_{fibra} = 1,5 \text{ g/cm}^3$ (apartado 6.1.2)
- $\rho_{cenizas} \approx 2,7 \text{ g/cm}^3$. El valor de la densidad de las cenizas es aproximado, considerando los valores aportados por Chauhan et al. [32] para los productos más comunes en las cenizas: carbonato de calcio ($2,7 \text{ g/cm}^3$), arcillas ($2,7 \text{ g/cm}^3$), talco ($2,8 \text{ g/cm}^3$) y otros productos típicos de las cenizas.
- La **densidad de los polímeros** se ha medido mediante el método de determinación de densidades para balanzas (balanza Metler Toledo), utilizando como medio líquido agua miliQ (apartado 3.6.2). En el caso del Quitosano y del PAM (+) no se ha podido medir por este método; sin embargo, en las hojas técnicas había valores que se han tomado para el cálculo.

Tabla 7.6. Valores de la densidad de los aditivos.

Polímero	Método de medida	Densidad (g/cm^3)
PAM (+)	Valores hoja técnica	$0,78 \pm 0,03$
PAM (-)	Determinación densidad (balanza Metler Toledo)	$1,07 \pm 0,03$
Quitosano	Valores hoja técnica	$0,23 \pm 0,08$
PVA	Determinación densidad (balanza Metler Toledo)	$1,21 \pm 0,02$
CMC Carbocel	Determinación densidad (balanza Metler Toledo)	$1,58 \pm 0,05$

Para el cálculo del factor f ("fill factor") es necesario calcular el área de la sección transversal de la fibra. Para ello se ha supuesto una forma ovalada a la fibra. De esta forma:

$$f = \frac{A_{fibra}}{W_{fibra} \cdot (2 \cdot e_{fibra})} \quad \text{Ecuación 7.12}$$

Donde:

- A_{fibra} es el área de la sección transversal de la fibra, considerándola un óvalo. $A_{fibra} = 82,47 \mu\text{m}^2$.

- W_{fibra} es la anchura de la fibra. $W_{fibra} = 25,0 \mu\text{m}$. Calculada en el apartado 6.1.3.2.
- e_{fibra} es el espesor de la fibra. $e_{fibra} = 2,1 \mu\text{m}$. Calculada en el apartado 6.1.3.1.

De esta manera $f = 0,79$, valor que depende de las características de las fibras. Como en este trabajo se están incorporando diferentes polímeros y no cambiando el tipo de fibra se ha considerado el mismo en todos los ensayos realizados.

Para el cálculo de $(1-r)$ se ha utilizado la Ecuación 7.13 desarrollado por el mismo Batchelor et al. [30].

$$S \frac{A_w \cdot \rho_w}{2D_w} = c - c \frac{\rho}{f \cdot \rho_w} (1 - r) \quad \text{Ecuación 7.13}$$

Donde:

- A_w es el área de la sección transversal de la fibra.
- S el coeficiente de dispersión de la luz.
- ρ_w la densidad de la fibra.
- D_w es la anchura de la fibra.
- ρ es la densidad aparente de la hoja.
- c es una constante de proporcionalidad.

Representando el término $S \frac{A_w \cdot \rho_w}{2D_w}$ frente a $\frac{\rho}{f \cdot \rho_w}$ (Ecuación 7.13), se obtiene una recta en la cual la pendiente se corresponde con $c \cdot (1 - r)$ y la ordenada en el origen con el término c . Como se observa en la Figura 7.33, el ajuste a la recta no es bueno. Sin embargo, el valor de $(1 - r) = 0,71$ es del orden a los obtenidos por Batchelor et al. [30] que obtenían valores de 0,77 para fibras de eucalipto y 0,66 para fibra softwood. Por este motivo, a pesar del ajuste se ha utilizado este valor para los cálculos posteriores.

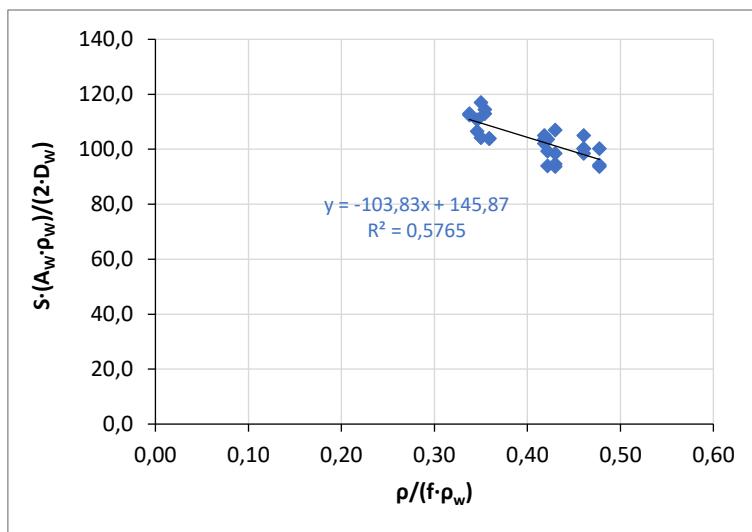


Figura 7.33. Representación de la Ecuación 7.13 para obtener (1-r).

Utilizando estos datos, se han obtenido los valores del RBA con la ecuación de Batchelor modificada (Ecuación 7.11) que se incluyen en los anexos, y se han representado en la Figura 7.34 y Figura 7.35. Independientemente del tipo de agua utilizada, hay una diferenciación clara del RBA obtenido con las poliacrilamidas respecto al resto de modificaciones realizadas y del blanco. Sin embargo, el uso de quitosano y de la polivinilamina con la carboximetilcelulosa aportan resultados similares a los del blanco. En el caso del quitosano se aprecian incluso áreas de enlace inferiores para la incorporación con aguas de proceso.

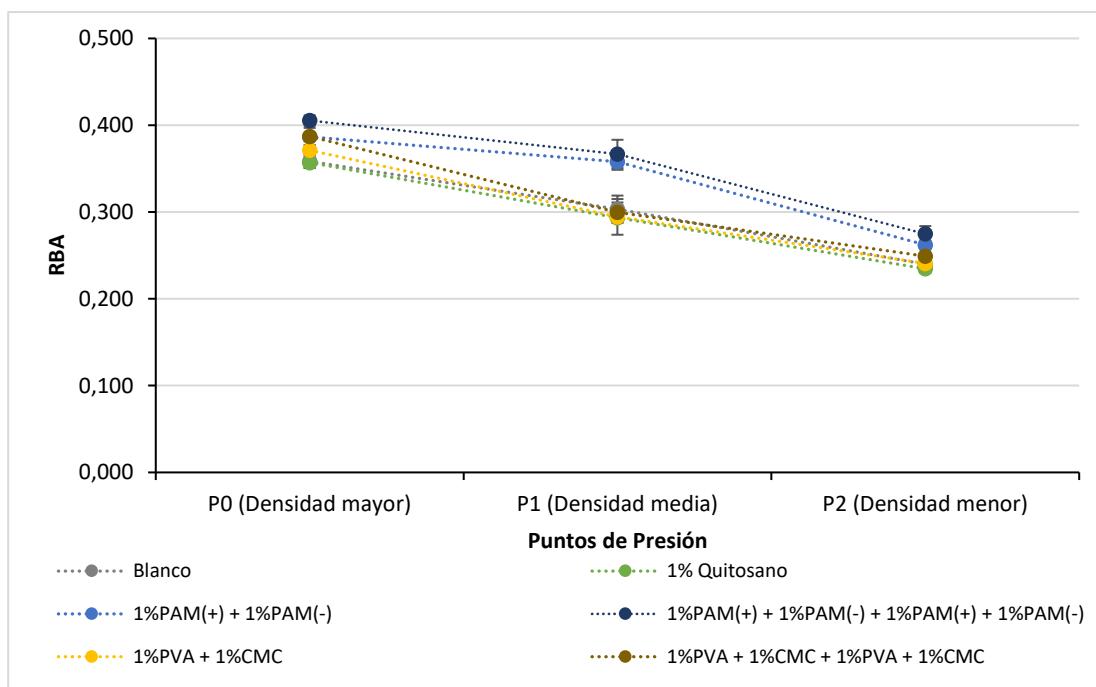


Figura 7.34. Variación del RBA_{Batchelor} para las hojas de ensayo de gramaje 60 con aguas frescas (AGF).

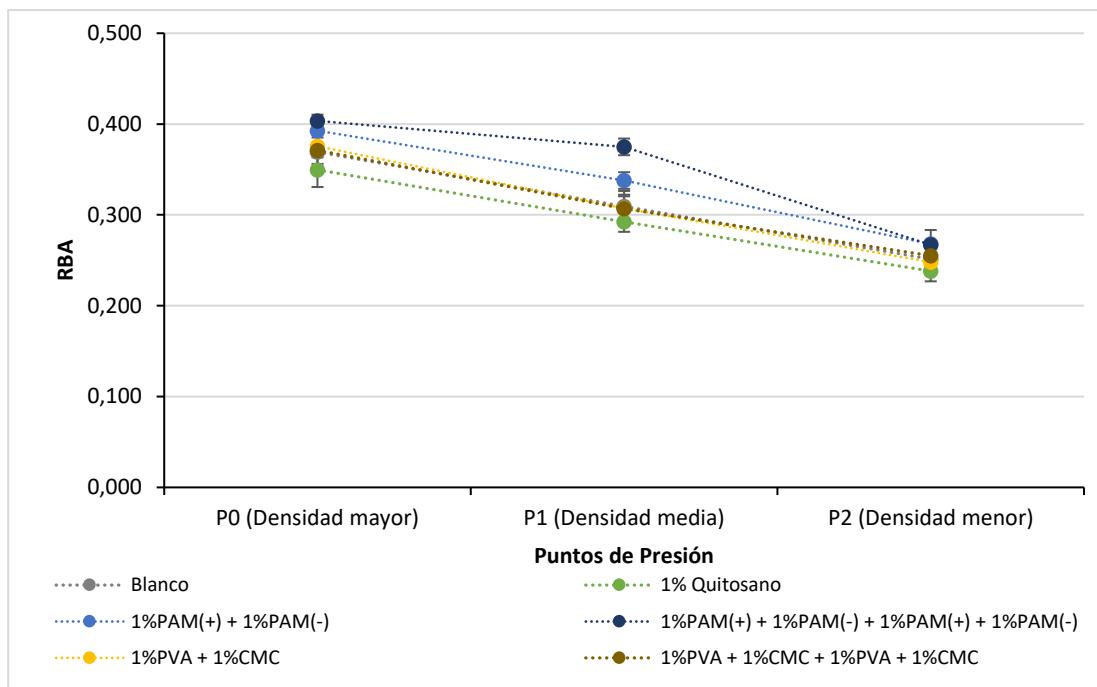
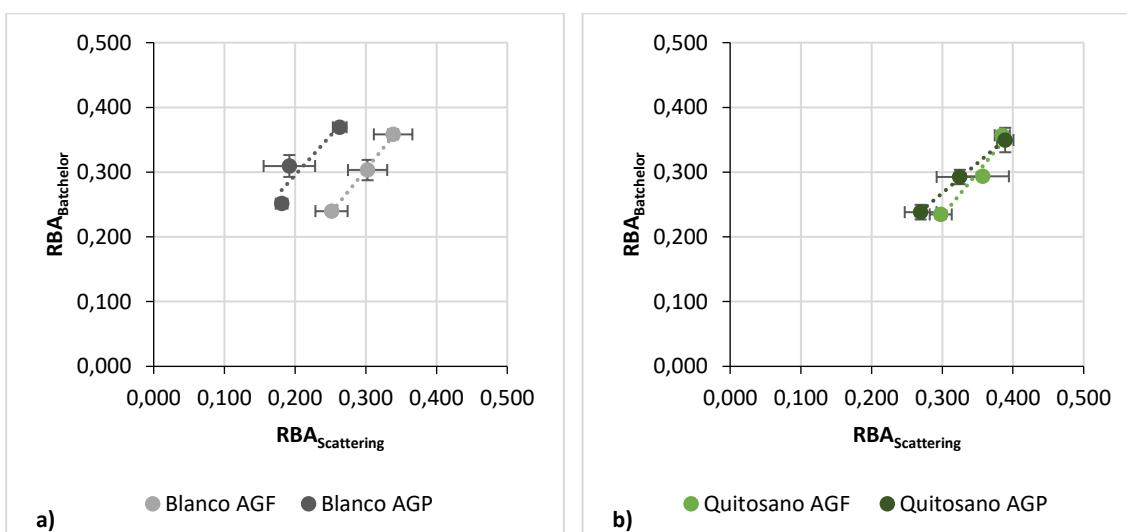


Figura 7.35. Variación del $RBA_{Batchelor}$ para las hojas de ensayo de gramaje 60 con aguas de proceso (AGP).

Comparando estos datos de RBA con los obtenidos a partir de las medidas de dispersión de la luz ($RBA_{Scattering}$) en el apartado 6.3.1, se observa que los valores del área de enlace son bastante parecidos en ambos casos. Sin embargo, los cambios en la densidad del papel suponen cambios más significativos en los valores del $RBA_{Batchelor}$ que en el RBA medido por la dispersión de luz (Figura 7.36).

También se observa un cambio significativo en los valores obtenidos en el blanco realizado con aguas de proceso. En este caso, con las medidas de dispersión de la luz se obtenían valores de área de enlace muy bajos mientras que en el RBA medido con la ecuación de Batchelor modificada, se obtienen valores del orden a los obtenidos con aguas frescas.



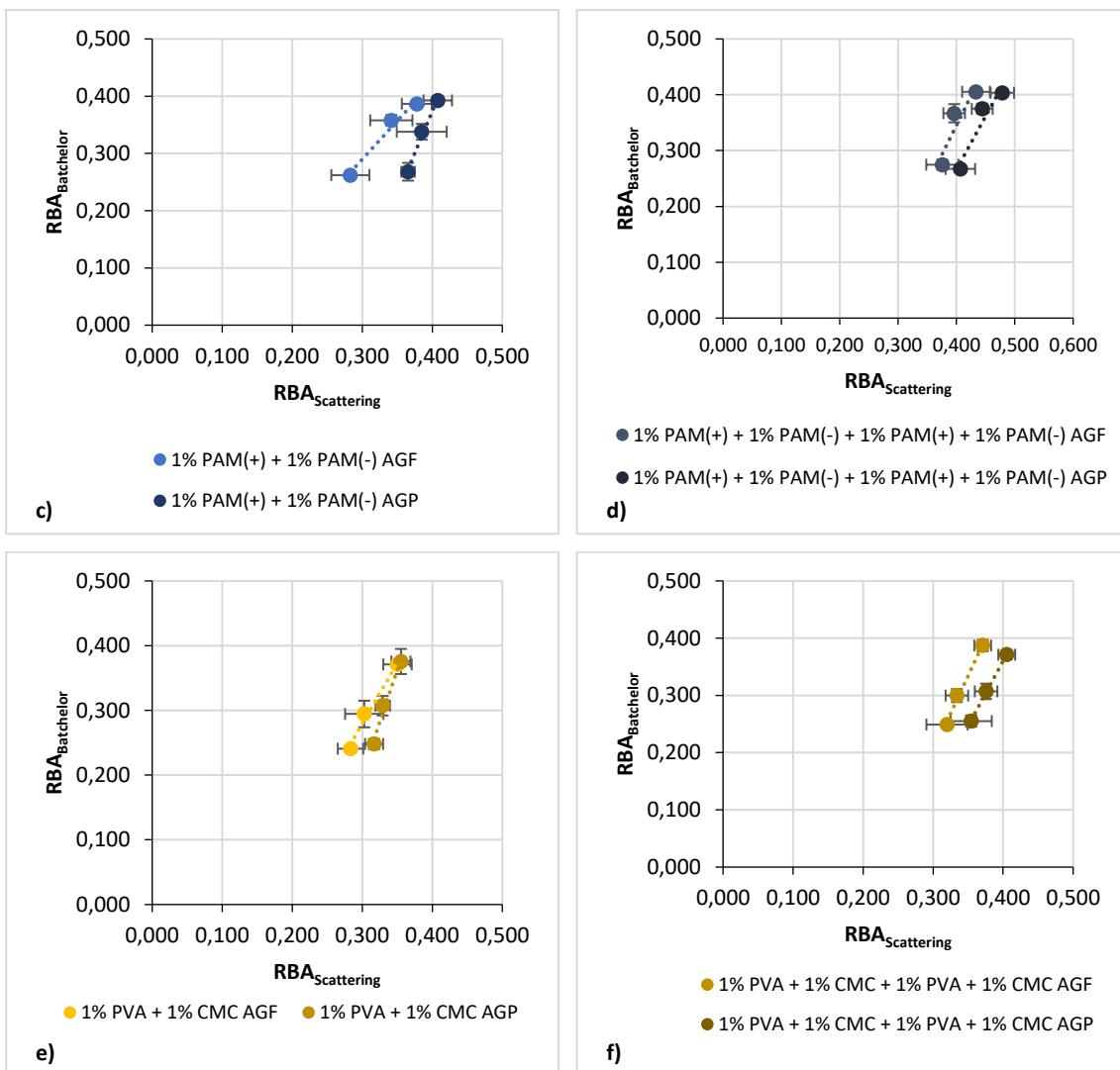
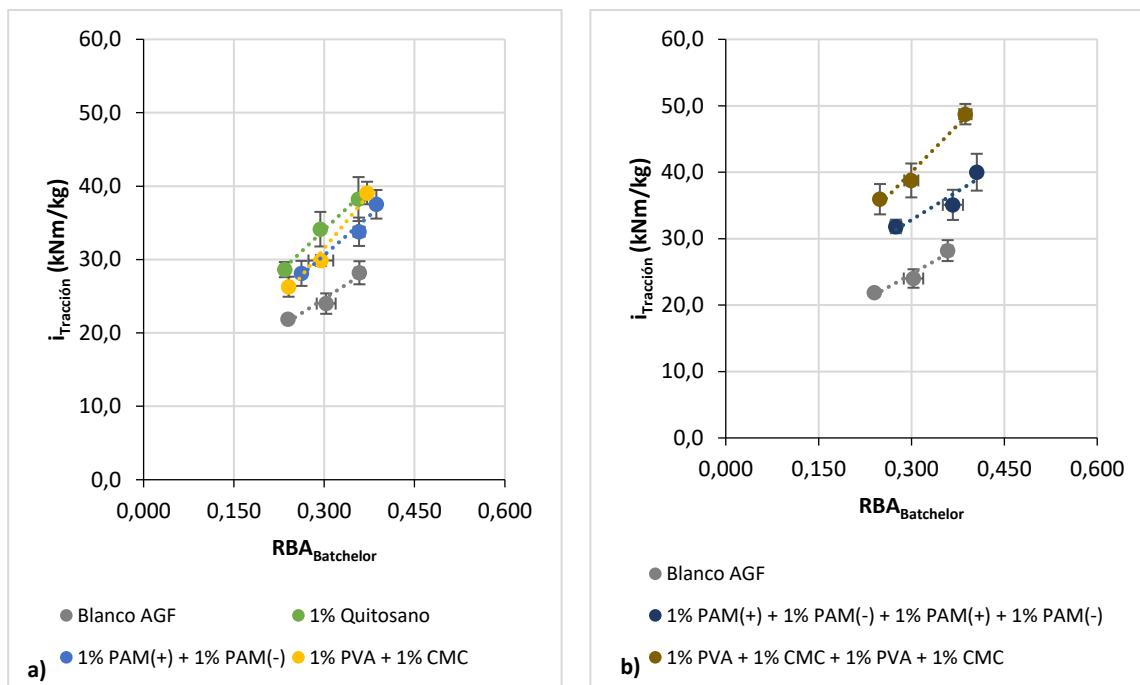


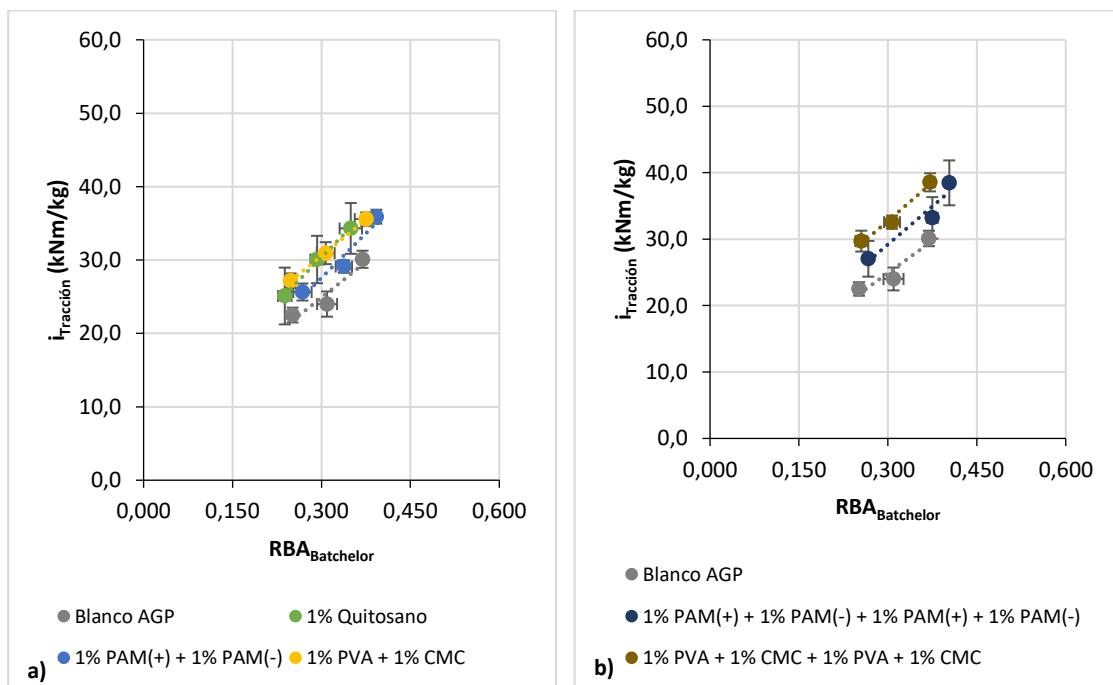
Figura 7.36. Relación entre el $RBA_{Scattering}$ y el $RBA_{Batchelor}$ para: a) blanco, b) incorporación de quitosano, c) incorporación de poliacrilamidas en dos capas, d) incorporación de poliacrilamidas en 4 capas, e) incorporación de PVA y CMC en dos capas, f) incorporación de PVA y CMC en 4 capas.

6.4.2. Relación $RBA_{Batchelor}$ y el índice de Tracción.

Del mismo modo que sucedía con el valor del RBA medido a partir dispersión de la luz (Figura 7.27), al incorporar los polímeros se ha observado un incremento de la pendiente de la figura obtenida al representar la tracción frente al RBA (Figura 7.37). Esto indica que cambios similares del RBA, suponen incrementos ligeramente mayores en la tracción cuando el papel esta modificado con aditivos que en el papel sin modificar. Mientras que en los resultados previos la dosis de polímero afectaba a esta pendiente (apartado 6.3.3), con el RBA calculado con la ecuación de Batchelor modificada, la pendiente es similar para un mismo aditivo.

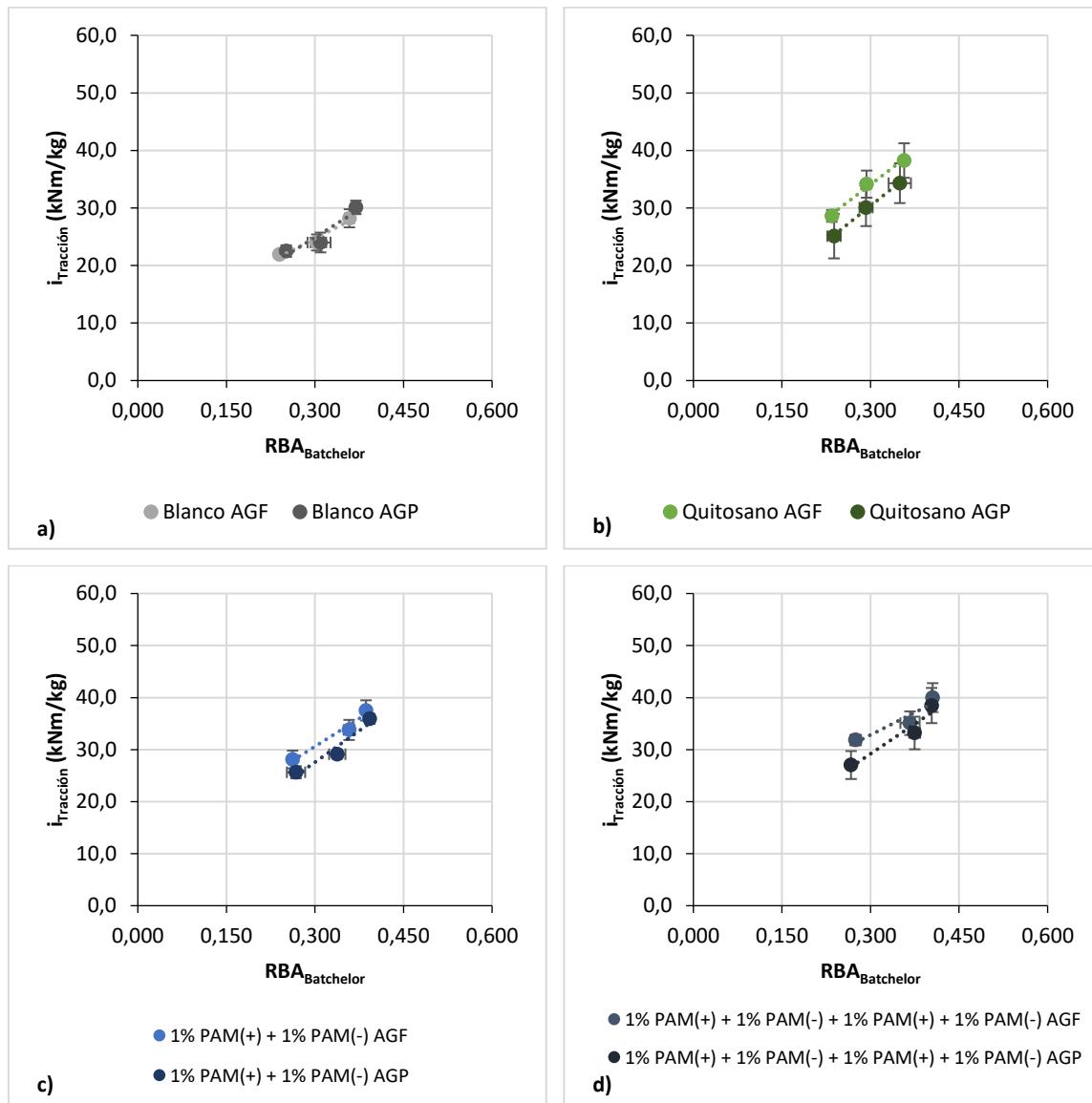
Figura 7.37. Relación RBA_{Batchelor} vs i_{Traction} con aguas frescas (AGF).

El comportamiento al utilizar aguas de proceso (Figura 7.38) es similar al obtenido con aguas frescas, pero en los papeles modificados se observan peores resultados de tracción. El mayor cambio, respecto a las aguas frescas, se observa con el PVA y CMC.

Figura 7.38. Relación RBA_{Batchelor} vs i_{Traction} con aguas de proceso (AGP).

Al calcular el RBA a partir de la ecuación de Batchelor modificada, se obtiene un resultado más parecido entre los papeles producidos con aguas frescas y los producidos con aguas de proceso

(Figura 7.39). En el caso del blanco, los resultados se superponen, mientras que, al incorporar aditivos, para valores similares de RBA se obtienen valores superiores de tracción con aguas frescas. En el caso de las cuatro capas de PVA y CMC este comportamiento es más acusado, dado que los valores de tracción bajan mucho en relación a los obtenidos con aguas frescas.



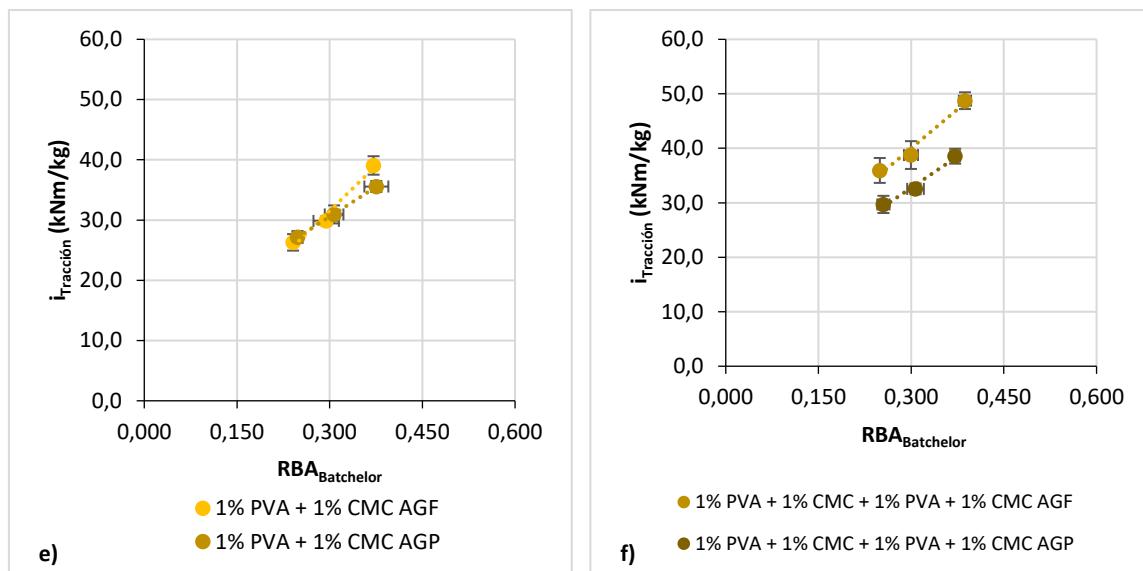


Figura 7.39. Relación RBA_{Batchelor} vs i_{Traction} para aguas frescas y de proceso para: a) blanco, b) incorporación de quitosano, c) incorporación de poliacrilamidas en dos capas, d) incorporación de poliacrilamidas en 4 capas, e) incorporación de PVA y CMC en dos capas, f) incorporación de PVA y CMC en 4 capas.

6.4.3. Estimación del Zero Span con RBA_{Batchelor}.

Calculando el Zero-Span a partir del RBA_{Batchelor} (Figura 7.40), se obtienen valores que difieren más del resultado experimental que en el caso de los obtenidos con el RBA calculado por dispersión de la luz (6.3.4), tal y como se observa en la Tabla 7.7.

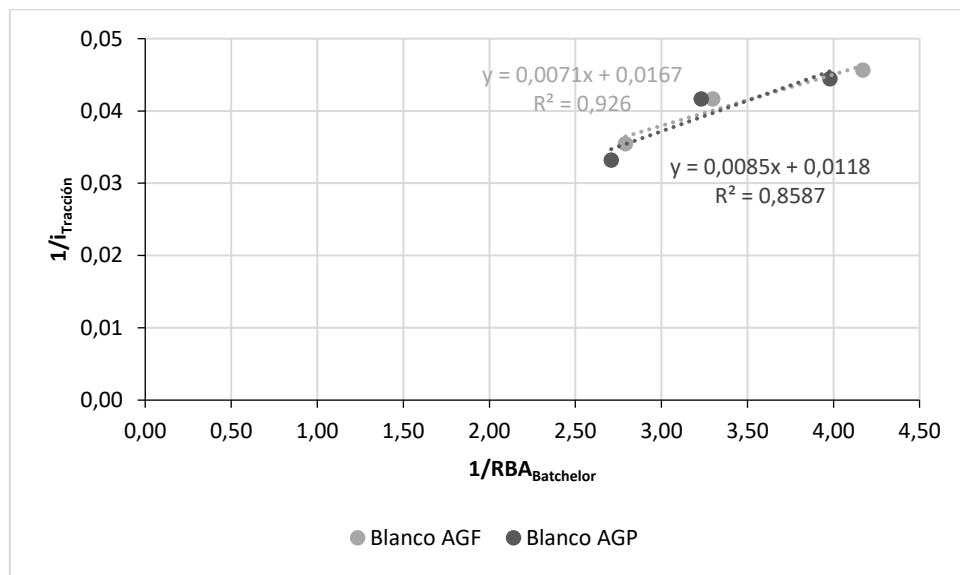


Figura 7.40. Representación de 1/T frente a 1/RBA de las hojas de ensayo de blanco de acuerdo a la ecuación de Page.

Tabla 7.7. Estimación del zero-span (kNm/kg) a partir de la ordenada en el origen (RBA_{Batchelor})

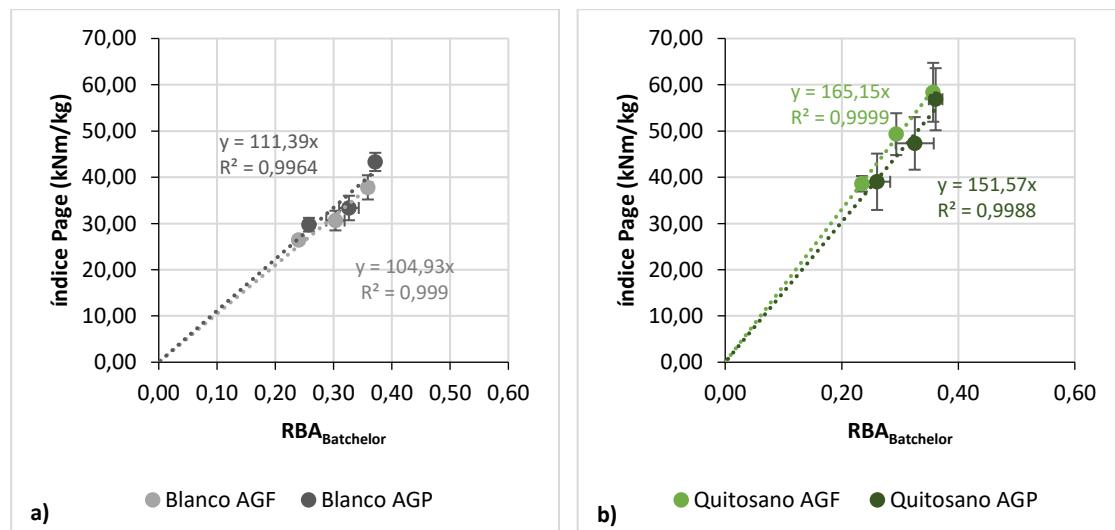
Muestra	$1/i_{\text{Tracción para } 1/RBA = 0 \text{ (kg/kNm)}}$	Z (kNm/kg)
Blanco AGF	0,0167	67,4
Blanco AGP	0,0118	95,3

Como se ha indicado anteriormente el índice zero-span medido experimentalmente para el material utilizado es de $124,7 \pm 1,7$ KNm/kg. Del mismo modo, los resultados estimados por regresión, en este caso, no se ajustan a los datos medidos experimentalmente como sí como sí lo hacían los valores con RBA calculado mediante dispersión de la luz.

6.4.4. Estimación de la resistencia de enlace entre las fibras (b) con RBA_{Batchelor}.

Para el cálculo de la resistencia del enlace se ha utilizado la Ecuación 7.3. Comparando las representaciones de índice de Page frente al RBA calculado con la ecuación de Batchelor modificada (Figura 7.41), con las obtenidas con el RBA obtenido por dispersión de la luz (Figura 7.31), se observa una mejora clara del ajuste a la recta de los valores obtenidos en todos los casos.

Excepto para la incorporación de cuatro capas con PVA y CMC, donde la pendiente disminuye mucho al utilizar aguas de proceso, en el resto de casos la pendiente de la recta (valor b/k) es similar independientemente del tipo de agua utilizado.



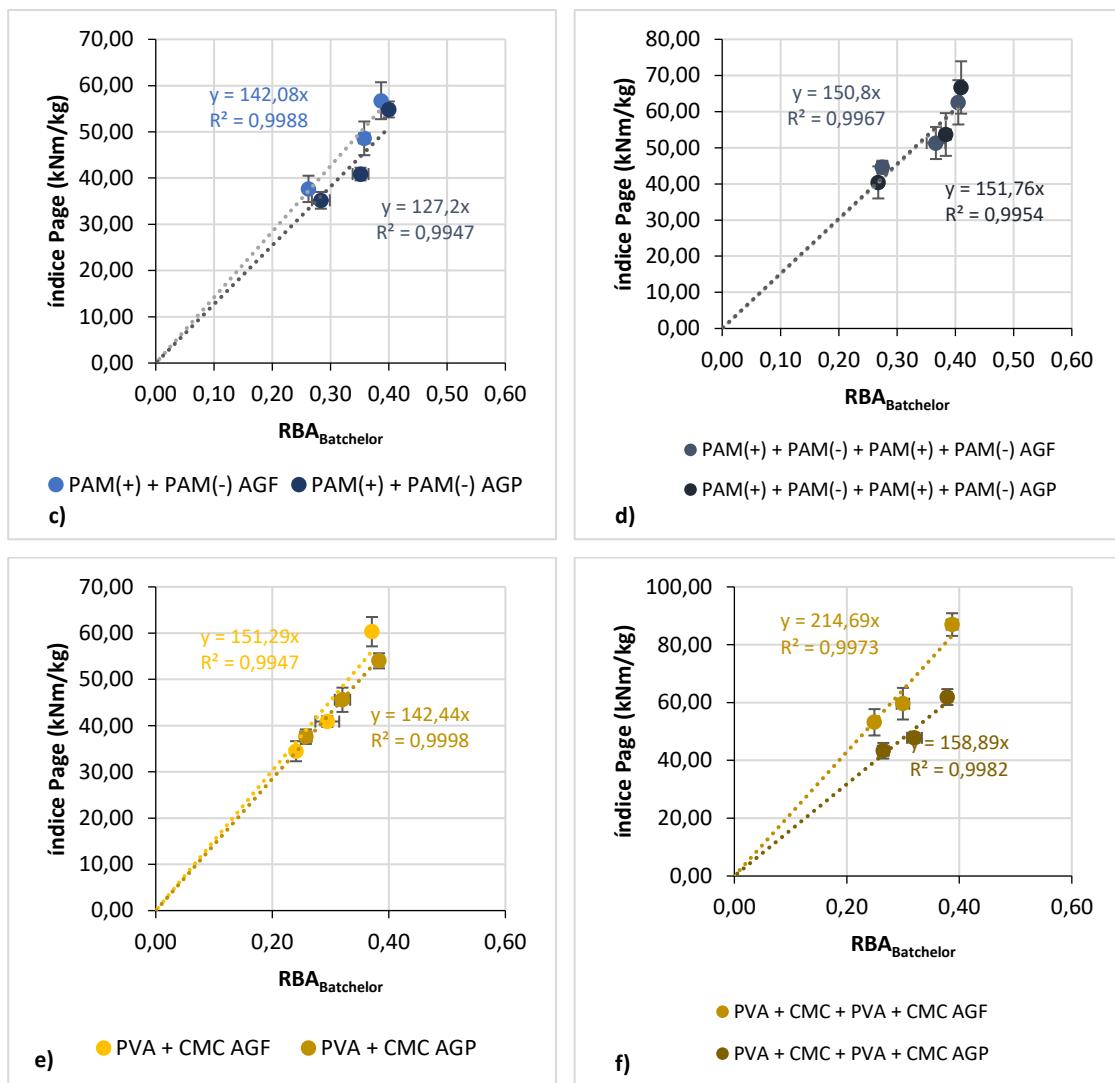


Figura 7.41. Representación del índice de Page frente al RBA_{Batchelor} para: a) blanco, b) incorporación de quitosano, c) incorporación de poliacrilamidas en dos capas, d) incorporación de poliacrilamidas en 4 capas, e) incorporación de PVA y CMC en dos capas, f) incorporación de PVA y CMC en 4 capas.

Para el cálculo de la resistencia del enlace (b) se ha utilizado mismo valor de k calculado en el apartado 6.3.5. Los valores obtenidos se incluyen en la Tabla 7.8.

Los resultados obtenidos muestran valores de resistencia del enlace entre fibras similares para ambos blancos, lo que podría deberse a que independientemente de la mayor cantidad de cenizas en el papel (apartado 6.2.2), el tipo de fibra y por lo tanto la fuerza de unión entre ellas es la misma.

El uso de los distintos polímeros o aditivos de mejora de la resistencia del papel proporciona en todos los casos un incremento en la resistencia del enlace entre fibras. Estos incrementos son mayores con aguas frescas que con aguas de proceso. Dado que la mayor parte de los compuestos y materiales presentes en las aguas de proceso son de naturaleza aniónica (*“basura*

aniónica") esta diferencia podría explicarse considerando que parte de los polímeros utilizados con aguas de proceso acaban neutralizando esta basura aniónica presente en las aguas. Este efecto es más significativo en las cuatro capas de PVA y CMC, lo que podría indicar que este tipo de aditivos se ven más influenciados por las aguas y las sustancias presentes en ellas.

Tabla 7.8. Valores de resistencia de enlace entre fibras (b).

Grupo	b (MPa)	
	AGF	AGP
Blanco	$2,53 \pm 0,08$	$2,60 \pm 0,06$
PAM (+) + PAM (-)	$3,42 \pm 0,01$	$3,05 \pm 0,18$
PAM (+) + PAM (-) + PAM (+) + PAM (-)	$3,63 \pm 0,01$	$3,28 \pm 0,18$
Quitosano	$3,98 \pm 0,07$	$3,38 \pm 0,09$
PVA + CMC	$3,64 \pm 0,16$	$3,39 \pm 0,17$
PVA + CMC + PVA + CMC	$5,17 \pm 0,09$	$3,76 \pm 0,16$

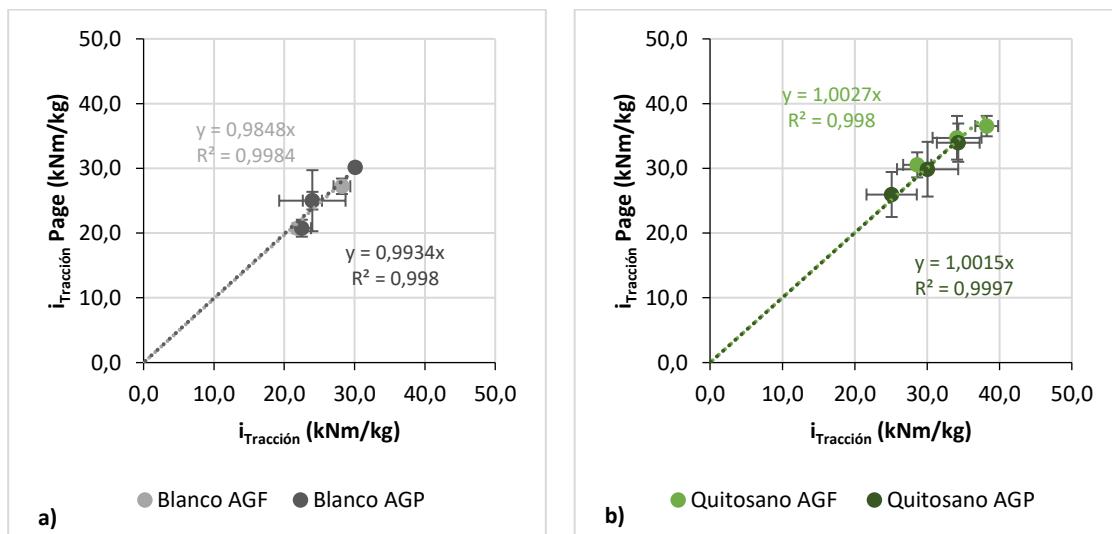
6.5. Relación entre el $i_{\text{Tracción}}$ experimental y el estimado por el modelo de Page.

La finalidad de la ecuación de Page y su aplicación a este tipo de modificaciones es facilitar la predicción de los valores de tracción del papel.

A partir de los parámetros medidos y estimados en los apartados anteriores se han calculado los valores de índice de tracción según la ecuación de Page, y comparado con los obtenidos experimentalmente. Dado que hemos medido el RBA tanto por dispersión de la luz como a partir de las densidades con la ecuación de Batchelor modificada, se ha comparado también ambos casos y la posibilidad de predecir correctamente los valores de tracción en cada uno de ellos.

6.5.1. Resultados con RBA medido por dispersión de luz

Los resultados obtenidos para la predicción del índice de Tracción a través de la ecuación de Page se han incluido en los anexos. En la Figura 7.42, se comparan estos resultados con los valores experimentalmente medidos.



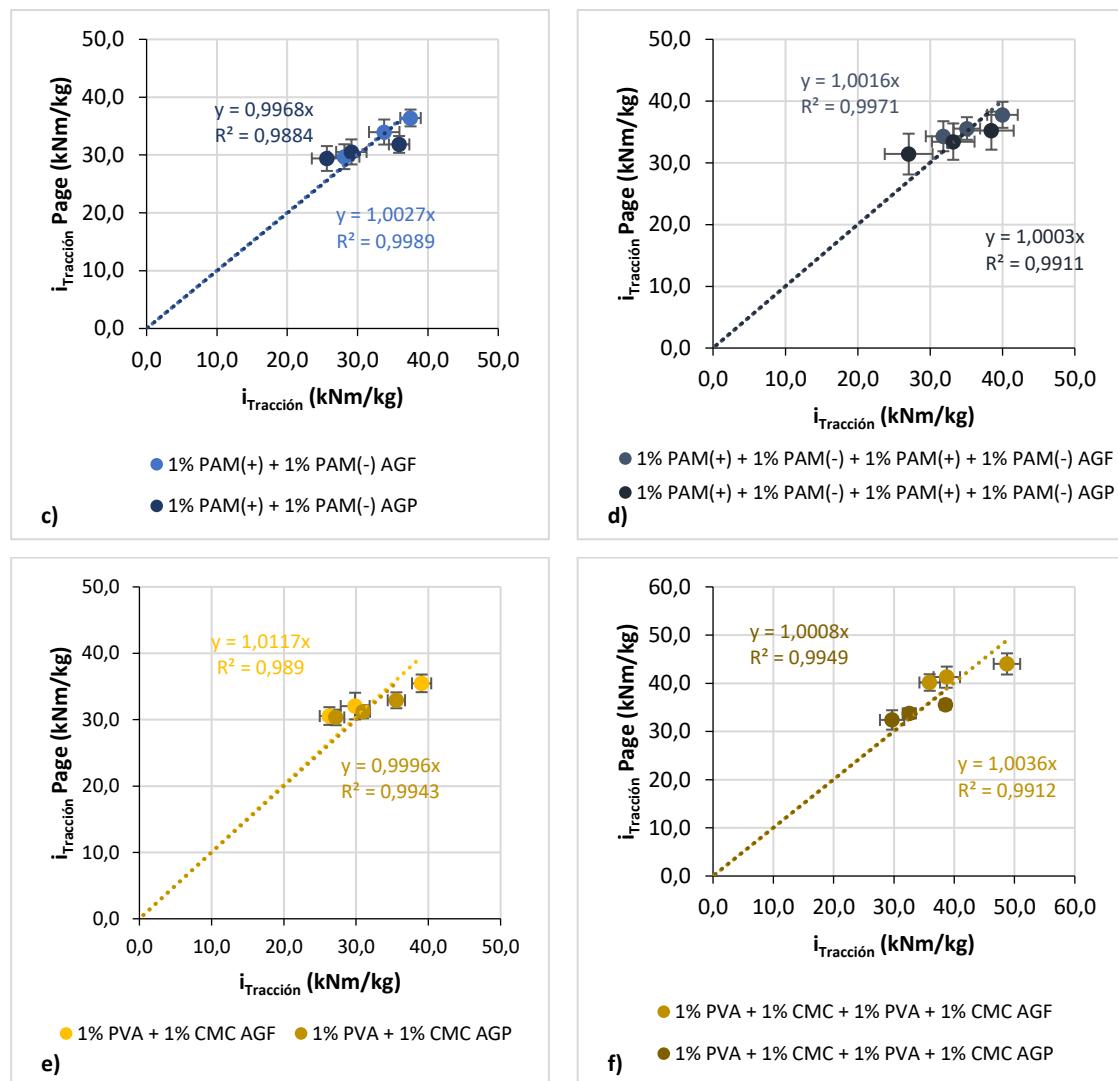


Figura 7.42. Relación entre el $i_{\text{Tracción}}$ experimental y el $i_{\text{Tracción}}$ estimado con la ecuación de Page (RBA_{Scattering}) para: a) blanco, b) incorporación de quitosano, c) incorporación de poliacrilamidas en dos capas, d) incorporación de poliacrilamidas en 4 capas, e) incorporación de PVA y CMC en dos capas, f) incorporación de PVA y CMC en 4 capas.

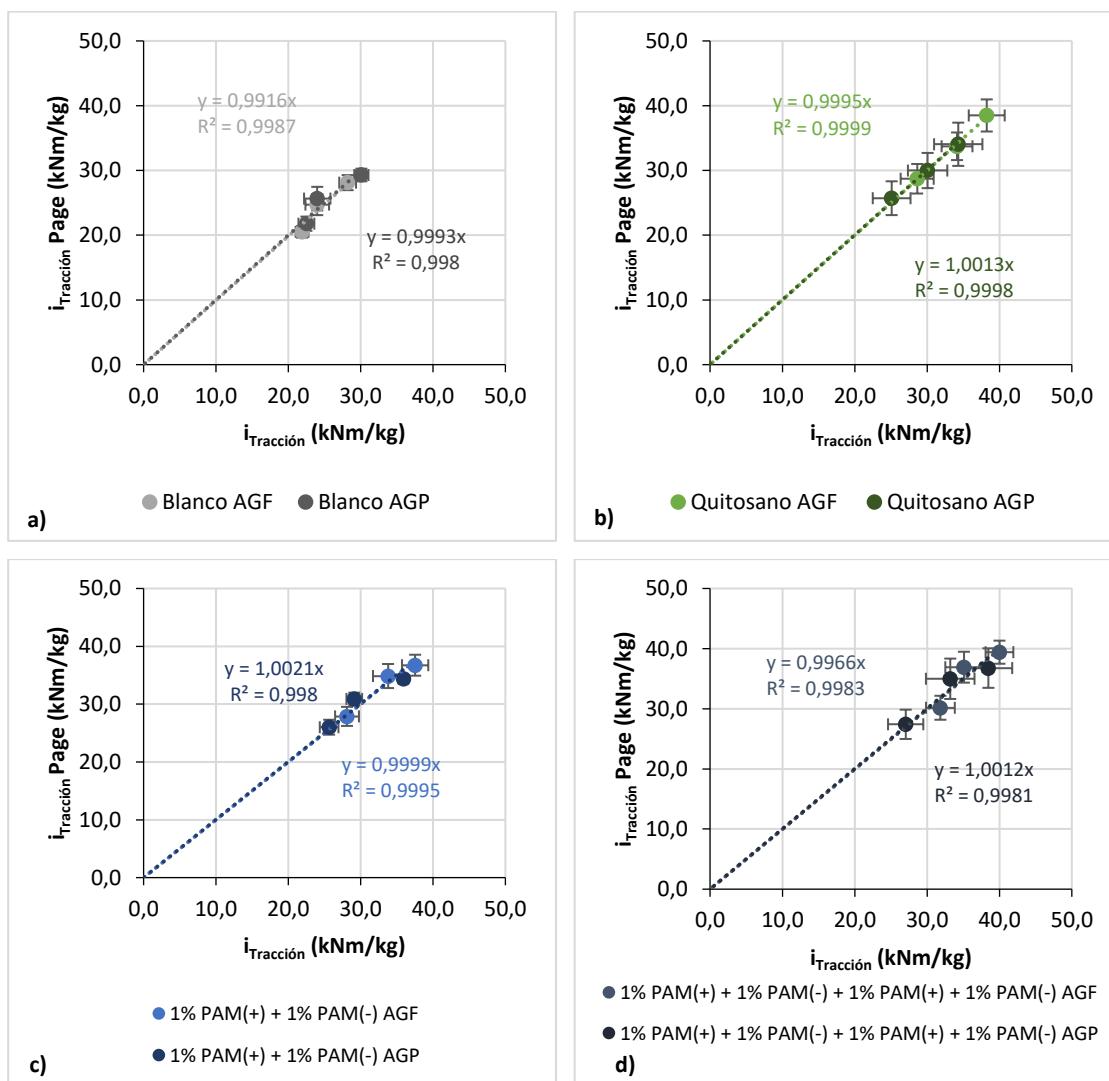
En el caso del blanco, los valores de la predicción del índice de Tracción a través de la ecuación de Page se han ajustado a los valores experimentalmente medidos tanto con aguas frescas como con aguas de proceso. Igualmente, en la incorporación de quitosano el ajuste ha sido bueno tanto con ambos tipos de agua.

Por lo que se refiere a la incorporación de poliacrilamidas, el ajuste de los valores predichos y los valores experimentales ha sido bueno en las incorporaciones realizadas con aguas frescas. Sin embargo, en la incorporación con aguas de proceso, los valores de la predicción según la ecuación de Page se ajustan peor a los experimentales. Esto podría deberse a los componentes presentes en las aguas de proceso, que son la causa de la mayor cantidad de cenizas presentes en el papel al realizar las incorporaciones con poliacrilamidas (Figura 7.10).

En el caso de la incorporación del PVA-CMC, la predicción de los valores de $i_{\text{Tracción}}$ se ajusta peor a los valores experimentales, lo que podría indicar que este tipo de polímeros afecta a los valores de dispersión de la luz.

6.5.2. Resultados con RBA medido por densidades

A partir de los valores de RBA obtenidos a con la ecuación de Batchelor modificada, y de los valores de resistencia al enlace obtenidos con estos mismos (apartado 6.4.1), se ha calculado índice de Tracción a través de la ecuación de Page. Los resultados obtenidos se han incluido en los anexos. En la Figura 7.43, se comparan estos valores con los valores experimentales obtenidos.



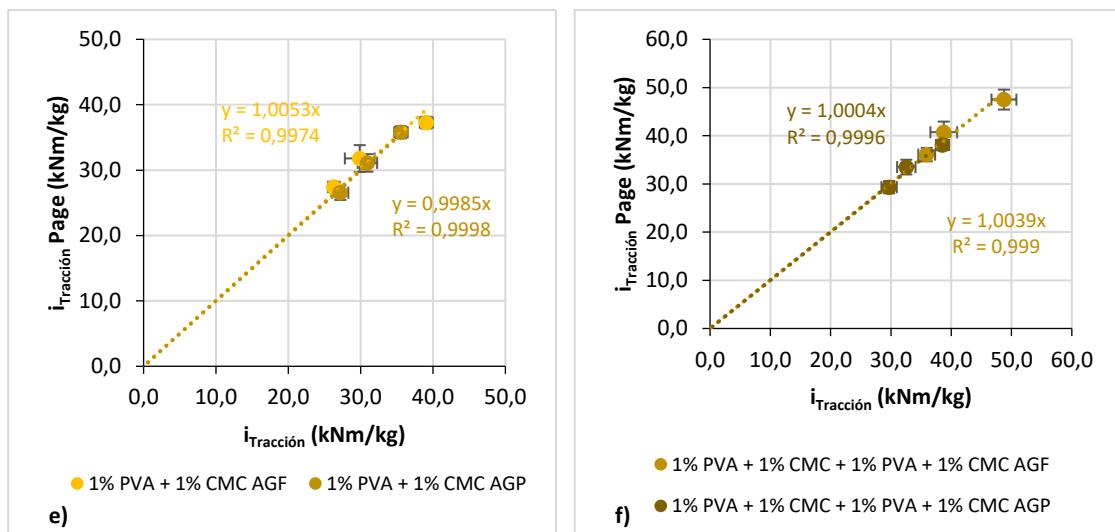


Figura 7.43. Relación entre el $i_{\text{tracción}}$ experimental y el $i_{\text{tracción}}$ estimado con la ecuación de Page ($RBA_{\text{Batchelor}}$) para: a) blanco, b) incorporación de quitosano, c) incorporación de poliacrilamidas en dos capas, d) incorporación de poliacrilamidas en 4 capas, e) incorporación de PVA y CMC en dos capas, f) incorporación de PVA y CMC en 4 capas.

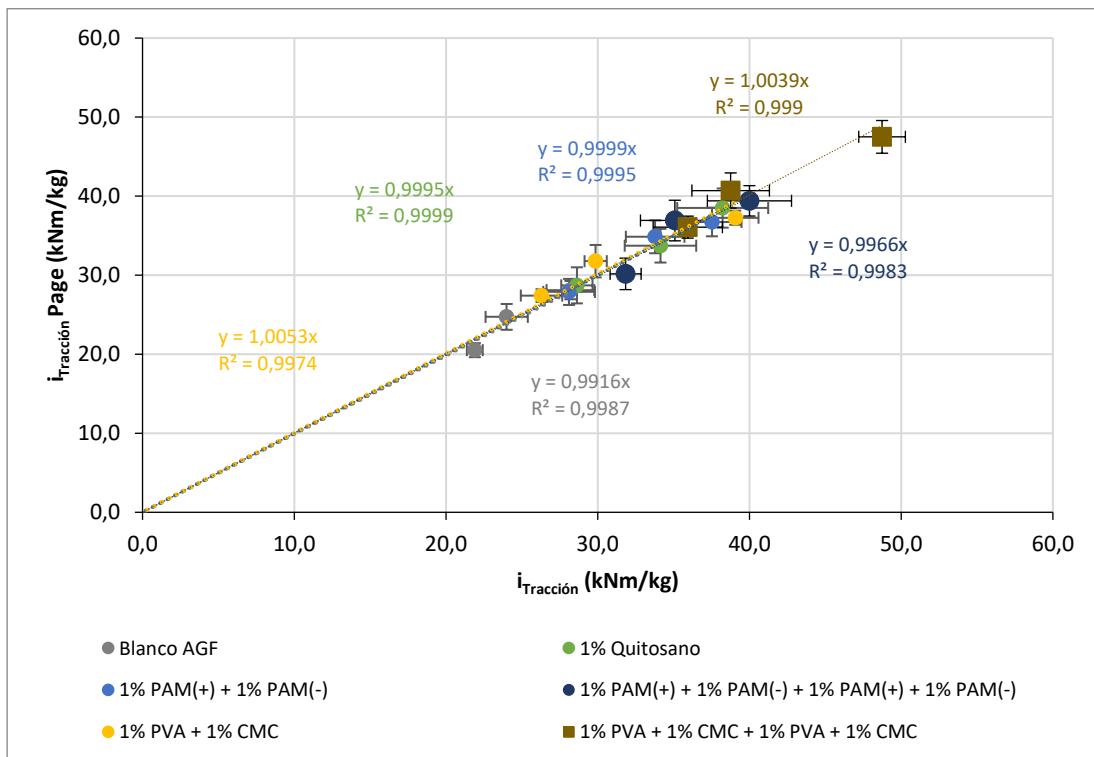
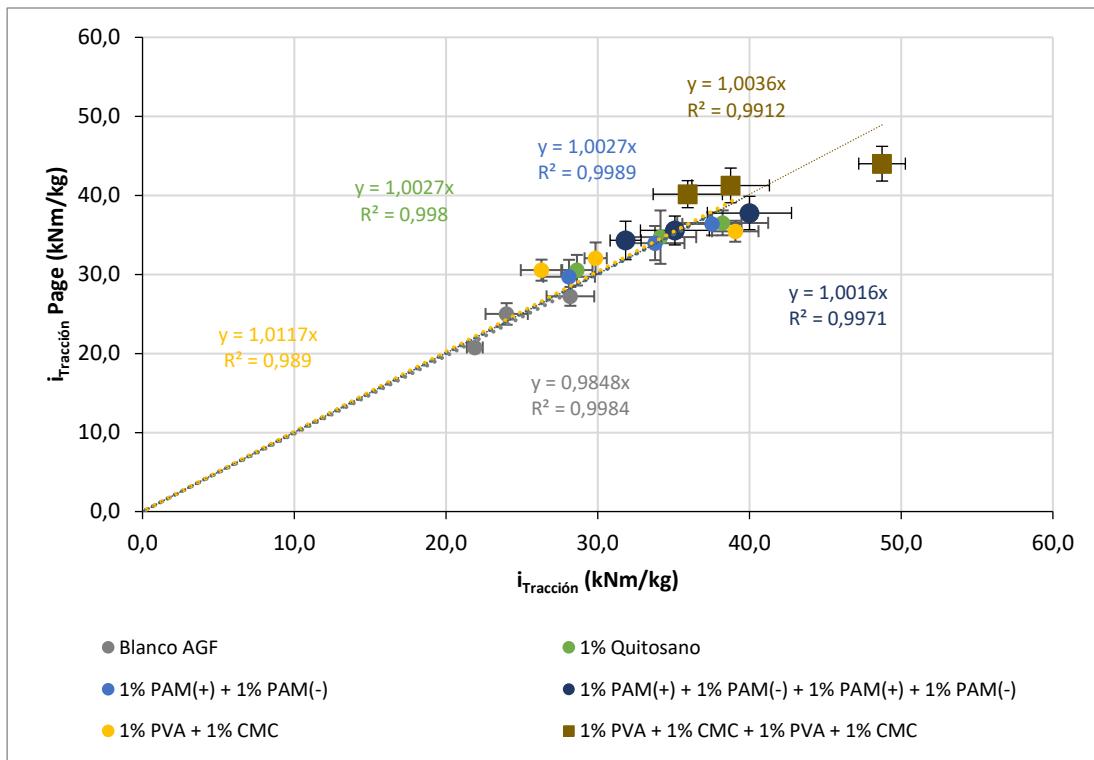
Al usar los valores de $RBA_{\text{Batchelor}}$ para la predicción del índice de tracción, en el caso del blanco (tanto con AGF como con AGP) se obtienen resultados similares en el ajuste a los valores experimentalmente medidos. Igualmente, el cálculo a partir del $RBA_{\text{Batchelor}}$, mantiene el ajuste de los resultados experimentales con los teóricos en la incorporación de quitosano tanto con aguas frescas como con aguas de proceso

Para la incorporación de las poliacrilamidas, el ajuste de los valores predichos y los valores experimentales mejora notablemente en los resultados de incorporación con aguas de proceso, observando que los valores de la predicción según la ecuación de Page se ajustan a los experimentales.

Del mismo modo, en el caso de la incorporación del PVA-CMC, el $RBA_{\text{Batchelor}}$ permite obtener valores estimados que ajustan mucho mejor a los experimentales los experimentales, lo que corroboraría la hipótesis de que estos polímeros podrían estar afectando a los valores de dispersión de la luz.

6.5.3. Comparación resultados con ambos métodos

Tal y como hemos visto en los dos apartados anteriores, los resultados calculados para aguas frescas con métodos de determinación del RBA se aproximan a la realidad experimental. Sin embargo, los datos obtenidos con el RBA de Batchelor modificado proporcionan valores más ajustados a los experimentales, como se puede ver en la Figura 7.44 y Figura 7.45.



Igualmente, con aguas de proceso la desviación entre los valores estimados y los valores reales es mayor con el RBA calculado por dispersión de luz (Figura 7.46), mientras que el calculado con

Aplicación del modelo de Page al papel reciclado y con aditivos

la ecuación de Batchelor modificada permite un mayor ajuste a la realidad experimental (Figura 7.47).

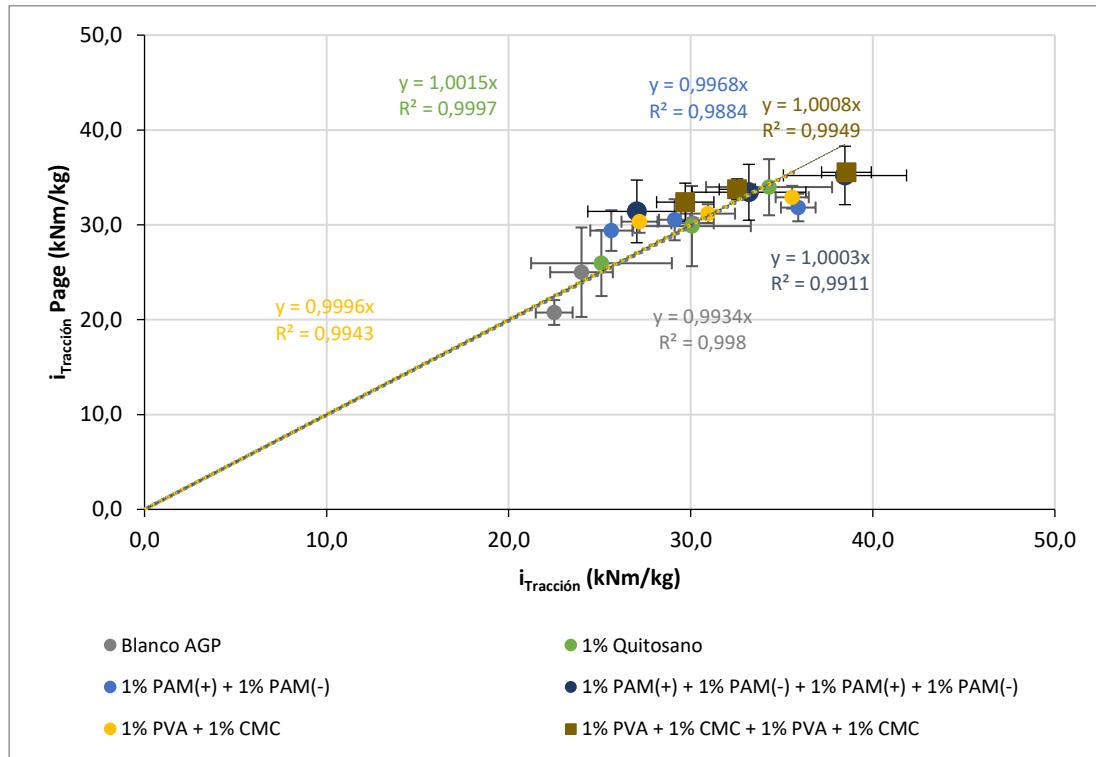


Figura 7.46. Valores i_{Traction} obtenidos por la ecuación de Page con $RBA_{\text{Scattering}}$ frente a i_{Traction} experimentales con aguas de proceso (AGP).

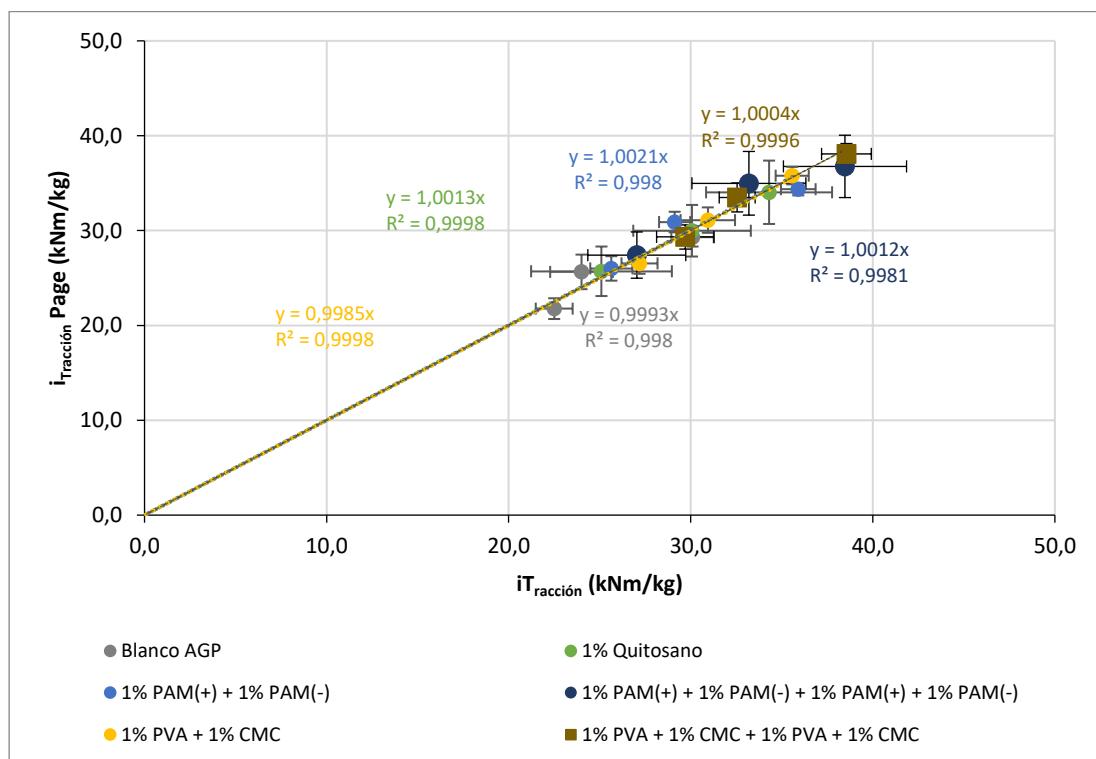


Figura 7.47. Valores i_{Traction} obtenidos por la ecuación de Page con $RBA_{\text{Batchelor}}$ frente a i_{Traction} experimentales con aguas de proceso (AGP).

Como se ha comentado, los valores de predicción de $i_{\text{Tracción}}$ dependen del RBA y del valor de la resistencia del enlace (b) que se ha calculado a partir el índice de Page y del RBA. Las diferencias entre ambos métodos radican en la manera de obtener el RBA en cada ensayo. Como se ha podido observar, para este tipo de materiales, con aguas de proceso y el uso de diferentes tipos de polímeros (de diferente naturaleza química, peso molecular etc...) es preferible medir el área de enlace a partir de los valores de la densidad, en vez de con métodos de dispersión de luz.

6.6. Análisis del comportamiento de los polímeros a partir de los valores aportados con la ecuación de Page

Dados los buenos resultados obtenidos para el ajuste con ecuación de Page utilizando el RBA calculado a partir de la ecuación de Batchelor modificada, y la facilidad de las mediciones asociadas, se han realizado ensayos adicionales con incorporación de aditivos. El objetivo de estas pruebas es entender el funcionamiento de los productos y su comportamiento más exhaustivamente. Estas pruebas se han realizado únicamente con aguas frescas.

6.6.1. Modificación con Poliacrilamidas [PAMs].

Inicialmente, para la incorporación de poliacrilamida se ha querido estudiar el efecto sobre el RBA y sobre la fuerza del enlace entre las fibras (*b*) de cada uno de los polímeros por separado.

De esta manera se ha observado que ambos polímeros, catiónico y aniónico, no producen un incremento en el área de enlace respecto a lo observado en el papel sin modificar (Figura 7.48). Sin embargo, su uso en capas sí que produce una mejora y el aumento en el número de capas ha supuesto un incremento en el área de enlace.

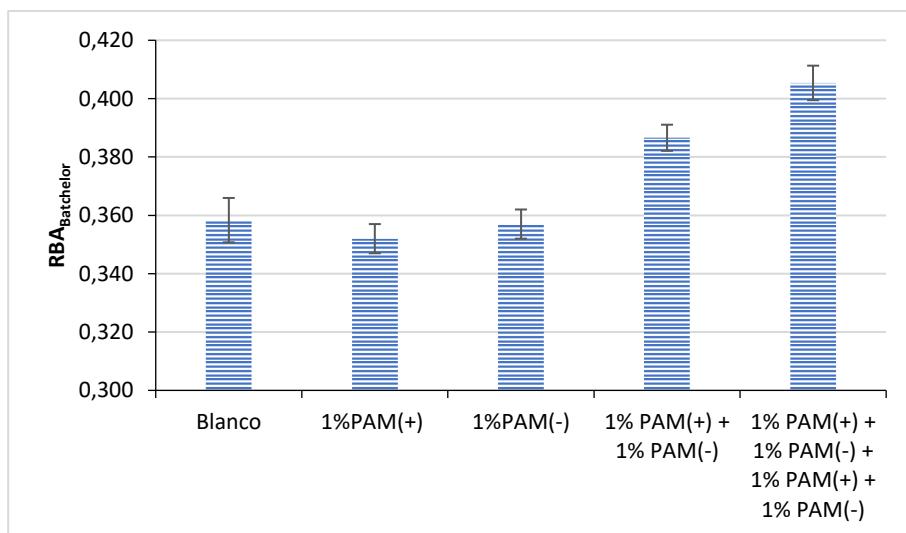


Figura 7.48. Efecto en el RBA_{Batchelor} de la incorporación de poliacrilamidas (AGF).

Por lo que se refiere a la fuerza del enlace sí que manifiesta un incremento con las adiciones de cada uno de los productos (Figura 7.49). Este incremento es similar para ambos polímeros independientemente de su naturaleza catiónica o aniónica, por lo que podría estar más relacionado con el tipo de polímero y su estructura química. El paso de la incorporación individual de los polímeros, a la incorporación en capas, pone de manifiesto un incremento mayor de la fuerza de los enlaces entre las fibras, lo que corrobora los resultados obtenidos a lo

largo de este trabajo en los que la incorporación en capas suponía un incremento en las propiedades mecánicas.

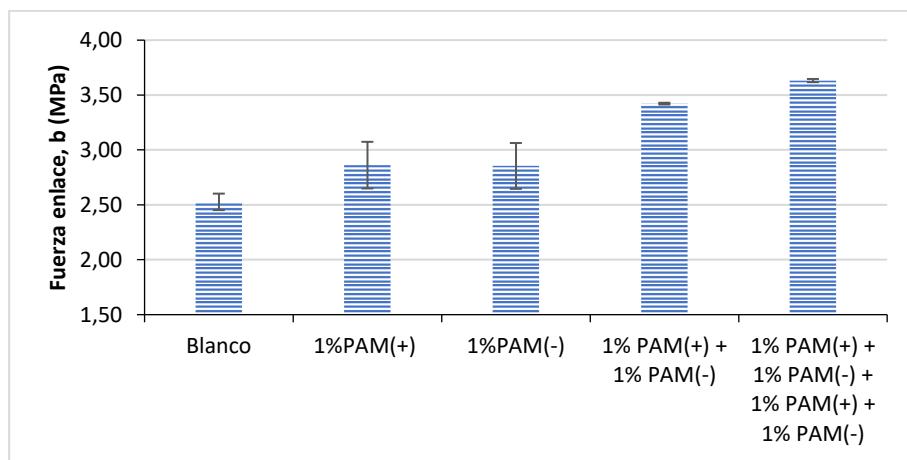


Figura 7.49. Efecto en la fuerza de enlace entre las fibras (b) de la incorporación de poliacrilamidas (AGF).

Relacionando estos parámetros con los resultados obtenidos para la tracción al adicionar los diferentes productos al papel, se ha observado que tanto el incremento en el área de enlace como en la fuerza del enlace que se observa en las modificaciones con poliacrilamida produce un incremento en la tracción final del papel.

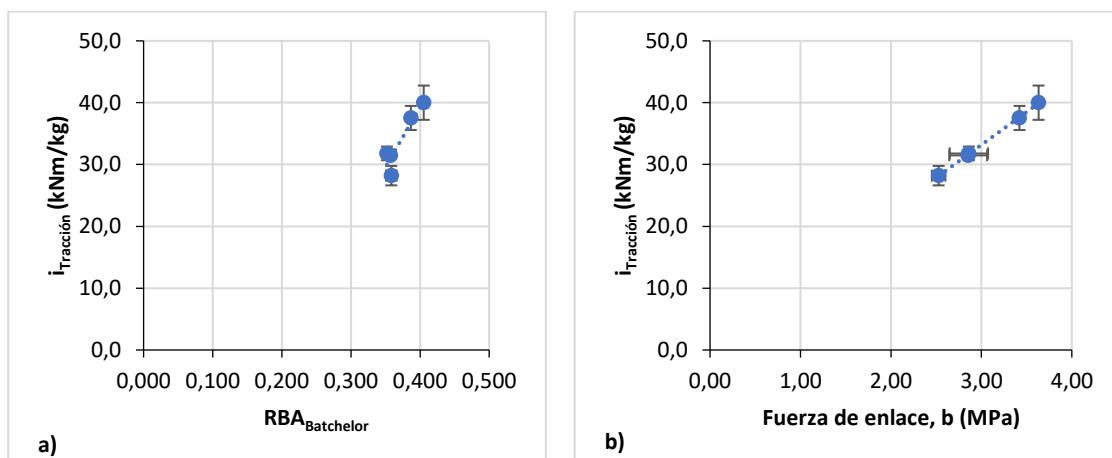


Figura 7.50. Efecto del RBA (a) y de la fuerza de enlace entre las fibras (b) en $i_{\text{tracción}}$ del papel, en las modificaciones con poliacrilamida (AGF).

6.6.2. Modificación con Quitosano.

Uno de los inconvenientes con la adición del quitosano es la necesidad de reducir el pH para la incorporación y fijación del mismo a las fibras. Este mismo tratamiento ácido, como se indica en capítulos anteriores, es el responsable de la disminución de las cenizas y, por lo tanto, de la mejora de las propiedades mecánicas. Para completar este estudio se han realizado medidas del Blanco con tratamiento ácido (pH=5).

Como se puede observar en Figura 7.51, ni el tratamiento ácido de la pasta ni la incorporación del quitosano producen un incremento en el área de enlace.

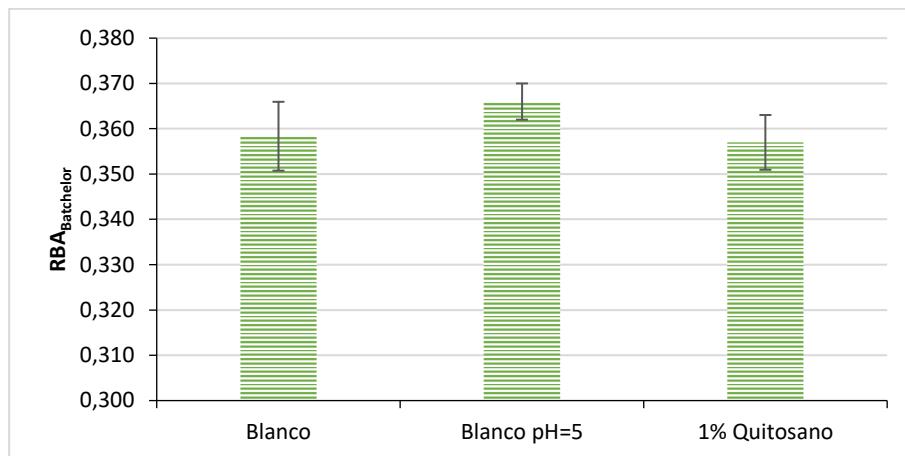


Figura 7.51. Efecto en el RBA_{Batchelor} de la incorporación de quitosano (AGF).

Sin embargo, tanto el tratamiento ácido de la pasta como la incorporación posterior de quitosano suponen un incremento significativo en la fuerza del enlace entre las fibras (Figura 7.52).

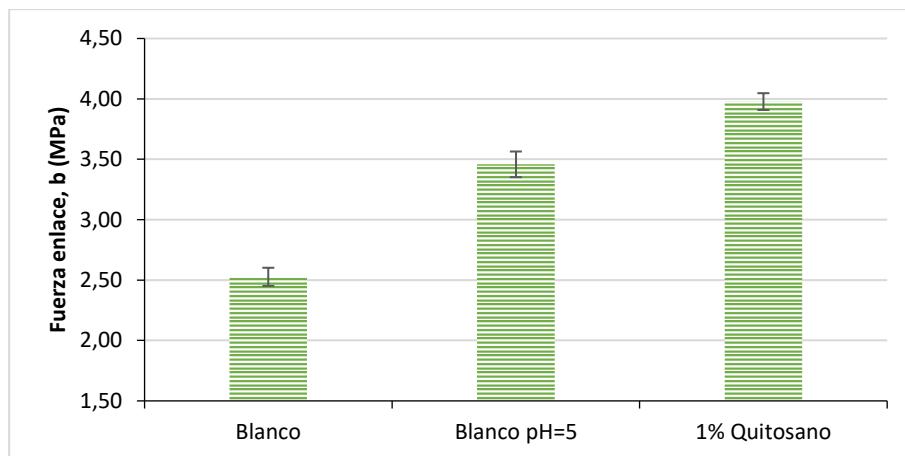


Figura 7.52. Efecto en la fuerza de enlace entre las fibras (b) de la incorporación de quitosano (AGF).

Relacionando con los resultados obtenidos para la tracción en las diferentes modificaciones (Figura 7.53), la actuación del quitosano sobre el papel es fortaleciendo los enlaces presentes en el mismo y no aumentando el área de enlace.

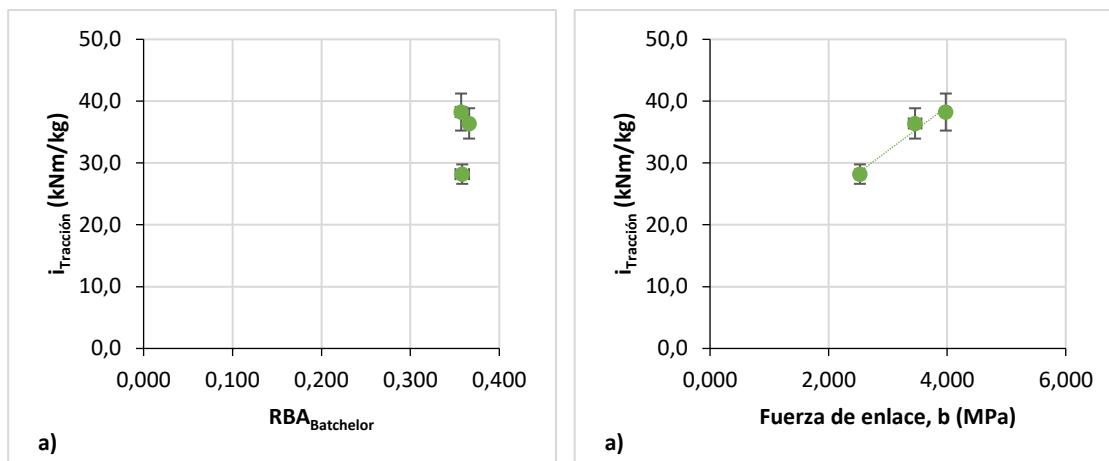


Figura 7.53. Efecto del RBA (a) y de la fuerza de enlace entre las fibras (b) en $i_{\text{tracción}}$ del papel, en las modificaciones con quitosano (AGF).

6.6.3. Modificación con Polivinilamina [PVA] y carboximetilcelulosa [CMC].

En el caso de la incorporación de Polivinilamina y carboximetilcelulosa, inicialmente se ha querido estudiar el efecto sobre el RBA y sobre la fuerza del enlace entre las fibras (b) de cada uno de los polímeros por separado.

La incorporación del PVA ha supuesto una disminución en el área de enlace (Figura 7.54), aunque en este caso los datos pueden ser debidos a la mala formación papel que se observa por el bajo gramaje y al uso de este polímero catiónico. La incorporación de la CMC, y ligeramente superiores a las del blanco, provoca áreas de enlace similares a la incorporación en dos capas de PVA y CMC, mientras que el incremento a 4 capas de incorporación supone un incremento mayor en el área de enlace.

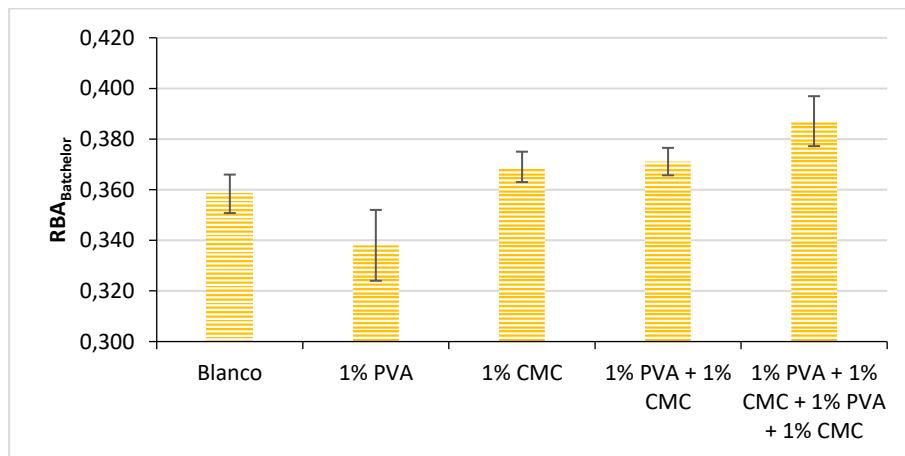


Figura 7.54. Efecto en el $\text{RBA}_{\text{Batchelor}}$ de la incorporación de PVA y CMC (AGF).

La incorporación de los polímeros ha supuesto, en todos los casos, un incremento en la fuerza de enlace entre las fibras, lo que avala el uso de ambos polímeros con el fin de mejorar las

propiedades mecánicas del papel. Este incremento en la fuerza de enlace es mayor con la CMC que con el PVA, pero las variaciones son pequeñas y dentro del intervalo de confianza de las medidas. La incorporación en capas supone un incremento en la fuerza de enlace, especialmente en el caso de incorporarse 4 capas.

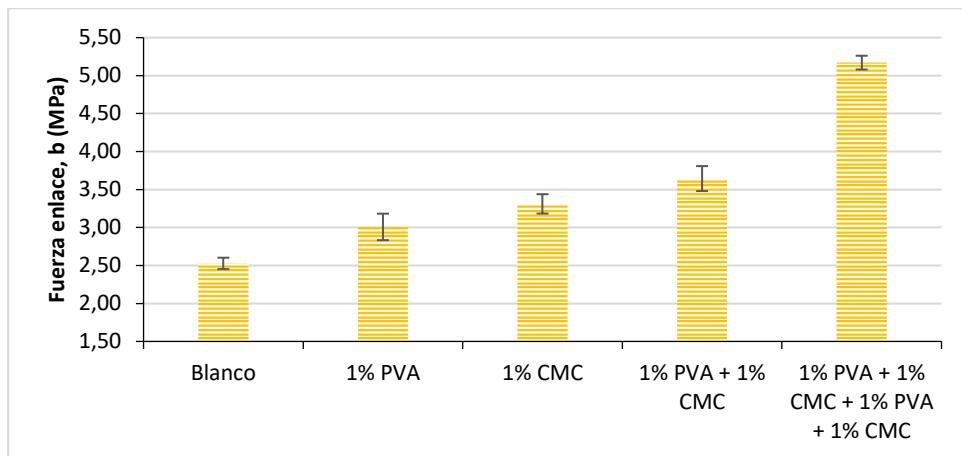


Figura 7.55. Efecto en la fuerza de enlace entre las fibras (b) de la incorporación de PVA y CMC (AGF).

A la vista de los resultados obtenidos para la tracción en las diferentes modificaciones realizadas al papel, se observa que el incremento, tanto en el área de enlace como en la fuerza del enlace, que produce la adición de los diferentes productos incrementa la tracción final del papel. Sin embargo, los cambios en el área de enlace producidos por la incorporación de aditivos son pequeños y, en algunos casos con RBA similares. El incremento en la fuerza del enlace, sin embargo, va siempre acompañada de un incremento en la tracción del papel.

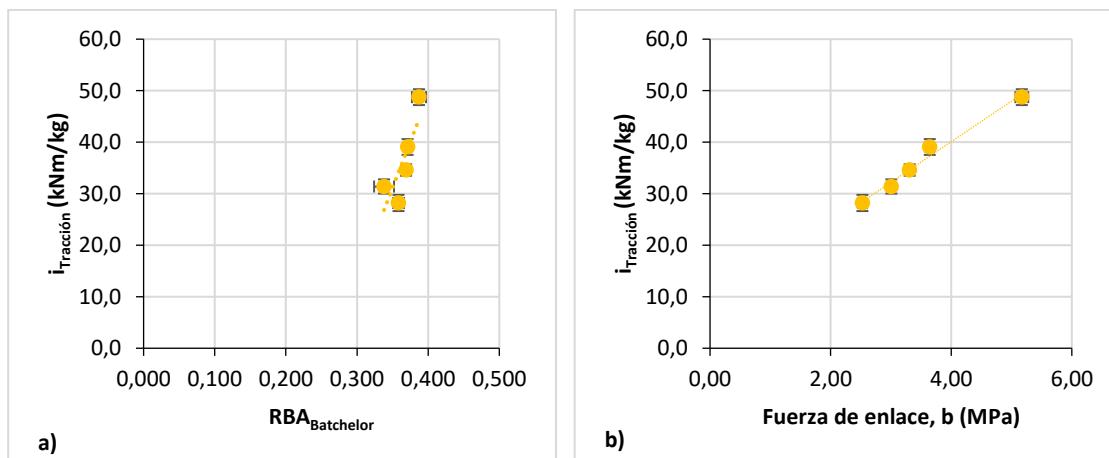


Figura 7.56. Efecto del RBA (a) y de la fuerza de enlace entre las fibras (b) en i_{Tracción} del papel, en las modificaciones con PVA y CMC (AGF).

6.7. Resumen de resultados obtenidos

Como se comenta en el capítulo 2, la resistencia a la tracción del papel depende de la resistencia a la tracción de las fibras y de la resistencia de la unión entre fibras [22,33–39]. Además, la resistencia de la unión entre fibras depende del área de unión relativa entre fibras (RBA) y de la fuerza de unión por unidad de área (b). En el papel, un incremento en el área de enlace o en la fuerza de unión entre las fibras produce incrementos en la resistencia a la tracción de la hoja. El reciclaje de las fibras afecta a estas características [20,40,41] dado que las fibras individuales sufren roturas y deformaciones, además de cierta “rigidización” que afecta en primer lugar a la resistencia propia de las fibras (Z), pero también a las interacciones entre ellas y por lo tanto a las propiedades mecánicas del papel. En este contexto, el uso de aditivos poliméricos está ampliamente ensayado para la mejora de la resistencia del papel [36,42].

En este capítulo, se ha querido estudiar el efecto de los distintos aditivos en el área de unión relativa entre las fibras (RBA) y en la fuerza de unión entre las fibras por unidad de área (b). A partir de los datos obtenidos, se ha estudiado el efecto de los polímeros en ambos parámetros y su efecto final en las propiedades de tracción del papel. Así mismo, se ha estudiado el efecto producido por el tipo de agua utilizado para la producción del papel sobre dichas propiedades.

6.7.1. Efecto de las aguas de proceso en las uniones entre las fibras.

El uso de aguas de proceso y su composición [43] suele afectar a las propiedades mecánicas del papel, disminuyendo sus propiedades respecto a la utilización de aguas frescas. Este efecto puede ser una consecuencia del incremento en cenizas que se incorporan al papel al usar este tipo de aguas para su fabricación (como hemos visto a lo largo de este trabajo).

En nuestro caso, utilizando hojas de ensayo de gramaje 60, los resultados para ambos blancos son similares, incluso en el blanco con aguas de proceso se obtienen mejores áreas de enlace y fuerzas de unión entre las fibras (Tabla 7.9), aunque las variaciones son pequeñas. Esto puede deberse a que la cantidad de cenizas entre ambos blancos ha resultado similar, y se ha utilizado un mismo tipo de fibras.

Tabla 7.9. Resultados parámetros afectados por la interacción entre las fibras.

Grupo	RBA Batchelor	b (MPa)	$i_{\text{Tracción}}$ (kNm/kg)	Cenizas (%)
Blanco AGF	$0,358 \pm 0,008$	$2,53 \pm 0,08$	$28,2 \pm 1,6$	11,60%
Blanco AGP	$0,369 \pm 0,002$	$2,60 \pm 0,06$	$30,1 \pm 1,2$	13,90%
<i>(Datos recopilados de los resultados para P0)</i>				

6.7.2. Efecto de las poliacrilamidas en las uniones entre las fibras.

La incorporación de poliacrilamidas ha afectado tanto al área de enlace como a la resistencia del enlace, incrementándolas. La aplicación individual de los polímeros tiene poco efecto en ambos parámetros, especialmente en el área de enlace, a pesar del incremento que suponen en la tracción del papel, sin embargo, su aplicación en capas incrementa número de uniones entre fibras y la fuerza de los mismos, y supone un incremento significativo de la tracción del papel. Es decir, a pesar de que la aplicación individual de los polímeros ya suponen un incremento en la tracción este incremento es mucho mayor para su aplicación en capas, corroborando lo visto por otros autores que recomienda la aplicación de multicapas para la mejora de las propiedades mecánicas [44–48].

La utilización de aguas de proceso para la producción de las hojas de ensayo, supone un incremento menor tanto en el área de enlace como en la fuerza de unión entre las fibras, lo que va acompañado de un menor incremento en la tracción.

6.7.3. Efecto del quitosano en las uniones entre las fibras.

La incorporación del quitosano no produce un incremento en el área de enlace, incluso supone una disminución de área de enlace entre las fibras cuando se utilizan aguas de proceso. Este comportamiento es propio del polímero, dado que el blanco con tratamiento ácido sí que ha supuesto un incremento en el área de enlace. Por lo tanto, el incremento en las propiedades de tracción del papel en el caso del quitosano, parece producido por el incremento en la fuerza del enlace entre las fibras. Sobre este incremento, puede tener una contribución significativa el tratamiento ácido anterior que disminuye el número de cenizas del papel mejorando el enlace.

La utilización de aguas de proceso ha supuesto un incremento menor de la fuerza del enlace y, en consecuencia, también un menor incremento de la tracción del papel. Dado que, con aguas de proceso, y a pesar del tratamiento ácido, el contenido en cenizas del papel es mayor, estas pueden afectar a los resultados.

6.7.4. Efecto de la polivinilamina y la carboximetilcelulosa en las uniones entre las fibras.

Igual que en el caso de las poliacrilamidas, la incorporación de PVA y CMC contribuye al incremento del área de enlace y de la resistencia del enlace entre las fibras.

La adición de los polímeros por separado, producen contribuciones diferentes a ambos parámetros. Por un lado, la Polivinilamina ha provocado una disminución en el área de enlace, probablemente debido a problemas de formación asociados, sin embargo, contribuye a mejorar la fuerza del enlace y, consecuentemente, mejorar la resistencia a la tracción del papel. La CMC contribuye a la mejora de ambos parámetros, incrementando el área relativa de enlace y la fuerza del mismo. Comparando con los resultados de la incorporación en capas, el incremento en el área relativa de enlace obtenido es similar al obtenido sólo por la CMC, mientras que la fuerza del enlace entre fibras se incrementa. Este incremento de la fuerza del enlace es mucho mayor cuando pasamos de 2 a 4 capas, a pesar de que el área de enlace apenas se modifica, por lo que este tipo de polímeros reforzarían las propiedades del papel mediante su contribución en la fuerza del enlace entre las fibras.

La utilización de aguas de proceso ha afectado al incremento en la fuerza del enlace, siendo este menor al obtenido con aguas frescas. Especialmente se ha visto afectada la incorporación en 4 capas. Con estos resultados podemos decir que la presencia de sales y otros componentes de las aguas de proceso afectan a la modificación con estos polímeros.

6.7.5. Aplicación de la ecuación de Page con gramaje 130

Debido a los buenos resultados que se han obtenido para la predicción de los resultados de $i_{Tracción}$ en los ensayos con muestras de gramaje 60 (apartado 6.5), se ha ampliado el uso de la ecuación de Page a los resultados obtenidos para las hojas de ensayo de gramaje 130. En todos los casos se ha usado los valores de resistencia del enlace calculados en el apartado 6.4.4.

- Resultados con aguas frescas

Aunque la predicción del índice de tracción en el blanco se desvía de los valores experimentales, las predicciones para la incorporación con poliacrilamidas se han ajustado bien a los valores experimentales (Figura 7.57), por lo que la ecuación de Page permitiría predecir los valores experimentales con aguas frescas.

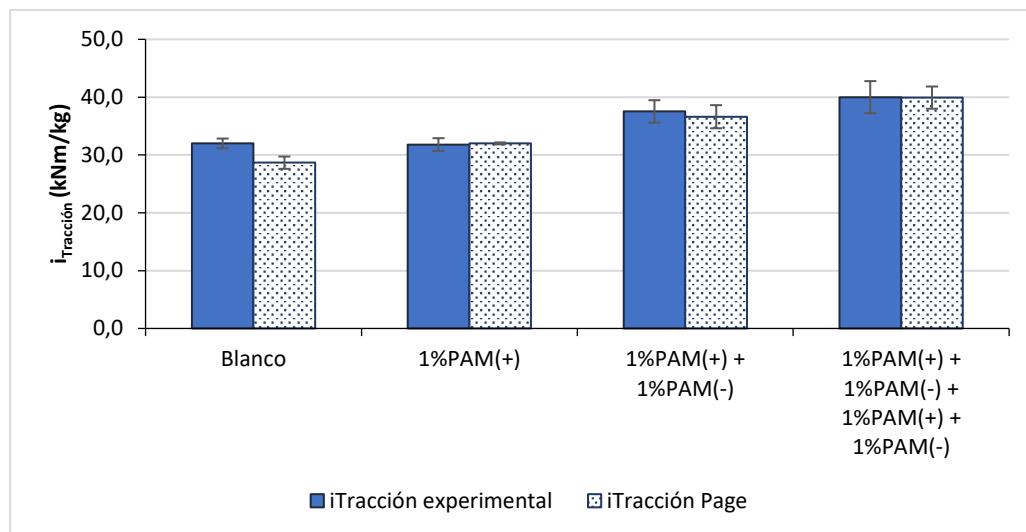


Figura 7.57. Comparación de valores experimentales y predicción de Page para la adición al papel de poliacrilamidas (AGF) con gramaje 130.

Lo mismo sucede con los resultados obtenidos para el blanco con tratamiento ácido y la incorporación de quitosano, cuyas predicciones con el uso de la ecuación de Page se ajustan de forma adecuada a los valores experimentales con aguas frescas (Figura 7.58).

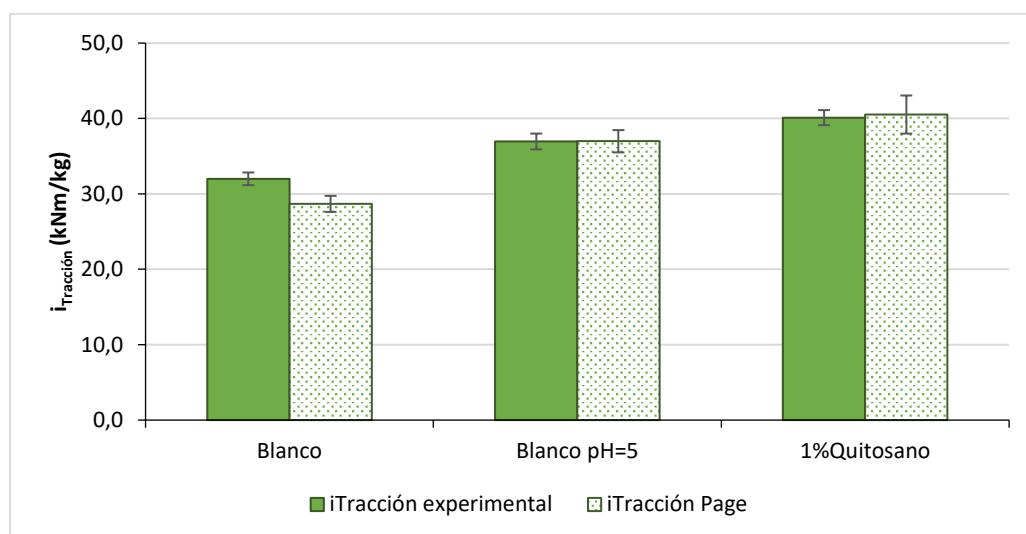


Figura 7.58. Comparación de valores experimentales y predicción de Page para modificación con quitosano (AGF) con gramaje 130.

Al contrario de lo observado con los otros dos aditivos, para la incorporación al papel de PVA y CMC los valores que predice el modelo de Page son significativamente inferiores a los experimentales (Figura 7.59).

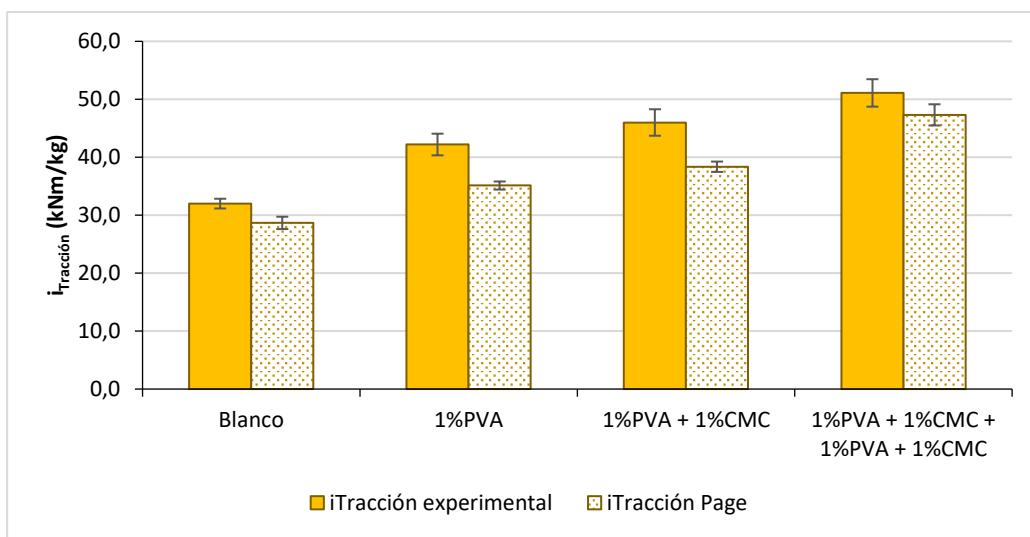


Figura 7.59. Comparación de valores experimentales y predicción de Page para modificación con PVA y CMC (AGF) con gramaje 130.

- Resultados con aguas de proceso

Con aguas de proceso, los valores que predice el modelo son sensiblemente inferiores a los experimentales cuando se adicionan poliacrilamidas (Figura 7.60).

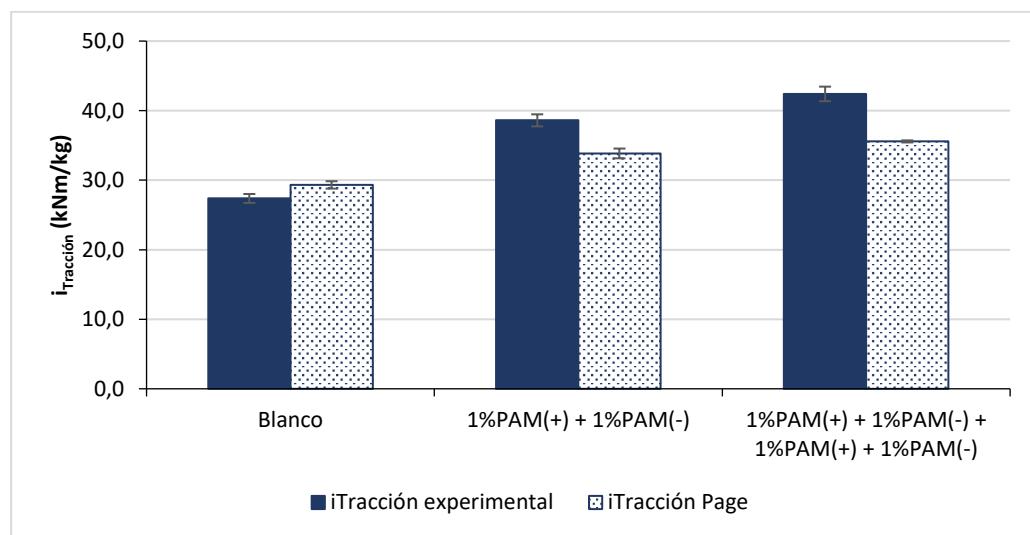


Figura 7.60. Comparación de valores experimentales y predicción de Page para modificación con poliacrilamidas (AGP) con gramaje 130.

Un comportamiento similar se observa con la adición de quitosano, en el que los valores experimentales son superiores a las predicciones (Figura 7.61).

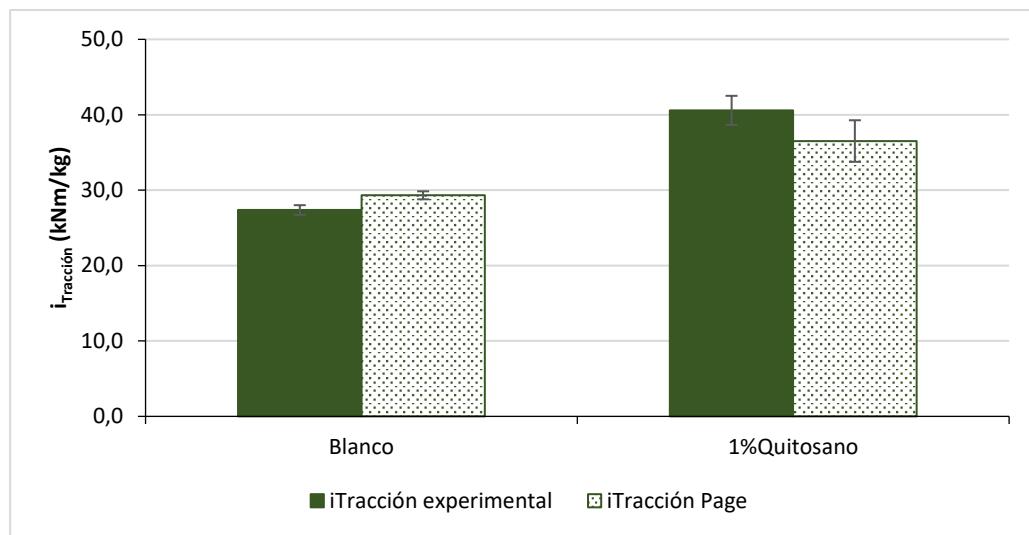


Figura 7.61. Comparación de valores experimentales y predicción de Page para modificación con quitosano (AGP) con gramaje 130.

Sin embargo, en la incorporación de PVA y CMC, y al contrario de lo que pasaba con aguas frescas, el valor de la predicción obtenido con la ecuación de Page es mayor al valor experimental (Figura 7.62), aunque las diferencias son inferiores al 10%.

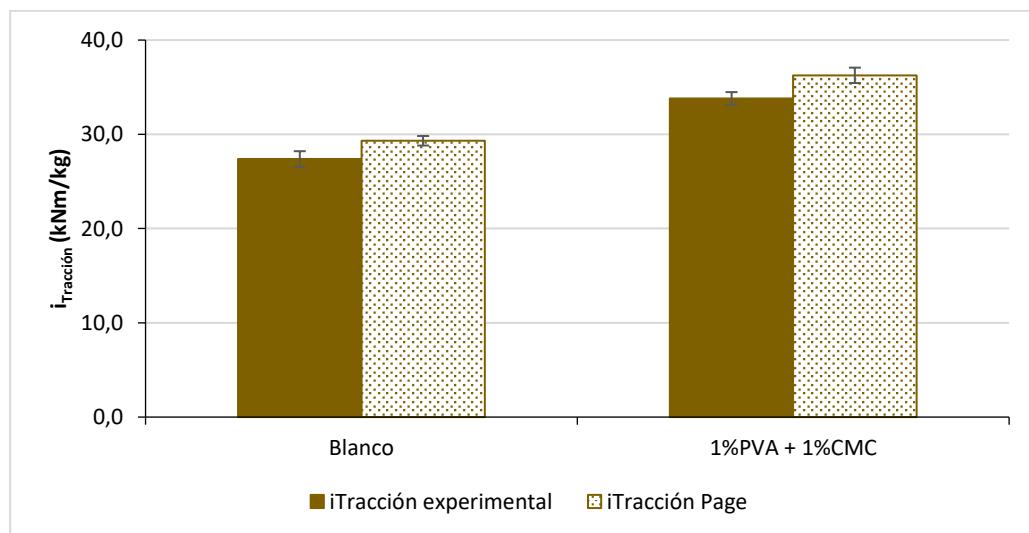


Figura 7.62. Comparación de valores experimentales y predicción de Page para modificación con PVA y CMC (AGP) con gramaje 130.

6.8. Bibliografía

1. Scott, W. Potential Application of Predictive Tensile Strength Models in Paper Manufacture. *2001 TAPPI Papermak. Conf. Proc.* 9.
2. Çöpür, Y.; Makkonen, H. Precision and Accuracy Studies with Kajaani Fiber Length Analyzers. *J. Appl. Sci.* 2007, 7, 1043–1047, doi:10.3923/jas.2007.1043.1047.
3. Gärd, J. The Influence of Fibre Curl on the Shrinkage and Strength Properties of Paper, Lulea Tekniska Universitet, 2002.
4. Borodulina, S.; Kulachenko, A.; Wernersson, E.; Hendriks, C.L. Extracting Fiber and Network Connectivity Data Using Microtomography Images of Paper. *Nord. Pulp Pap. Res. J.* 2016, 31, 469–478, doi:10.3183/npprj-2016-31-03-p469-478.
5. Khantayanuwong, S. Determination of the Effect of Recycling Treatment on Pulp Fiber Properties by Principal Component Analysis. *Agric. Nat. Resour.* 2003, 37, 219–223.
6. Chandra, R.P.; Wu, J.; Saddler, J.N. The Application of Fiber Quality Analysis (FQA) and Cellulose Accessibility Measurements To Better Elucidate the Impact of Fiber Curls and Kinks on the Enzymatic Hydrolysis of Fibers. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2019, 7, 8827–8833, doi:10.1021/acssuschemeng.9b00783.
7. Kibblewhite, R.P. Effect of Refined Softwood: Eucalypt Pulp Mixtures on Paper Properties. In Proceedings of the Products of Papermaking; C.F. Baker, ed.: Manchester, 2018; pp. 127–157.
8. Yun, J.; Peng, Y.; Strand, A.; Shiyu, F.; Sundberg, A.; Retulainen, E. Fiber Evolution during Alkaline Treatment and Its Impact on Handsheet Properties. *BioResources* 2018, 13, 7310–7324, doi:10.15376/biores.13.4.7310-7324.
9. Joutsimo, O.; Wathén, R.; Robertsén, L. Role of Fiber Deformations and Damage from Fiber Strength to End User. In Proceedings of the Advances in Paper Science and Technology; S.J. I'Anson, ed: Manchester, 2005; pp. 591–611.
10. Robertson, G.; Olson, J.; Allen, P.; Chan, B.; Seth, R. Measurement of Fiber Length, Coarseness, and Shape with the Fiber Quality Analyzer. *Tappi J.* 1999, 82, 93–98.
11. Liu, J.; Lv, C. Durability of Cellulosic-Fiber-Reinforced Geopolymers: A Review. *Molecules* 2022, 27, 796, doi:10.3390/molecules27030796.
12. Mwaikambo, L.Y.; Ansell, M.P. The Determination of Porosity and Cellulose Content of Plant Fibers by Density Methods. *J. Mater. Sci. Lett.* 2001, 20, 2095–2096, doi:10.1023/A:1013703809964.

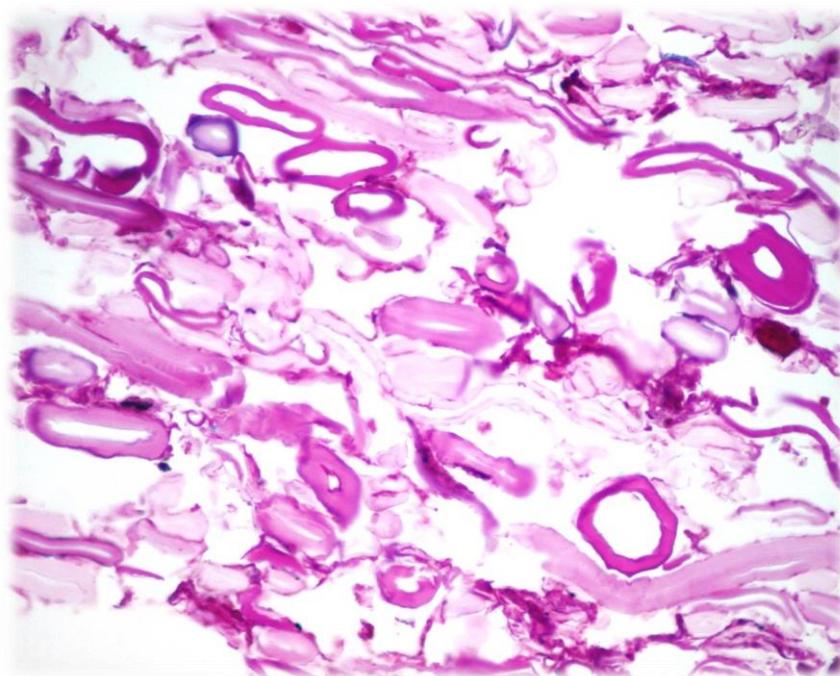
13. Moshi, A.A.M.; Ravindran, D.; Bharathi, S.R.S.; Suganthan, V.; Singh, G.K.S. Characterization of New Natural Cellulosic Fibers – A Comprehensive Review. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 2019, **574**, 012013, doi:10.1088/1757-899X/574/1/012013.
14. Antlauf, M.; Boulanger, N.; Berglund, L.; Oksman, K.; Andersson, O. Thermal Conductivity of Cellulose Fibers in Different Size Scales and Densities. *Biomacromolecules* 2021, **22**, 3800–3809, doi:10.1021/acs.biomac.1c00643.
15. Warren Batchelor; Jihong He A New Method for Determining the Relative Bonded Area. *Tappi J.* 2005, **4**, 23–28.
16. Yang, X.; Berthold, F.; Berglund, L.A. High-Density Molded Cellulose Fibers and Transparent Biocomposites Based on Oriented Holocellulose. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2019, **11**, 10310–10319, doi:10.1021/acsami.8b22134.
17. Jorda, J.; Kain, G.; Barbu, M.-C.; Köll, B.; Petutschnigg, A.; Král, P. Mechanical Properties of Cellulose and Flax Fiber Unidirectional Reinforced Plywood. *Polymers* 2022, **14**, 843, doi:10.3390/polym14040843.
18. He, J. Quantitative Study of Paper Structure at the Fibre Level for Development of a Model for the Tensile Strength of Paper, Monash University, 2005.
19. Chinga-Carrasco, G.; Lenes, M.; Johnsen, P.O.; Hult, E.-L. Computer-Assisted Scanning Electron Microscopy of Wood Pulp Fibres: Dimensions and Spatial Distributions in a Polypropylene Composite. *Micron* 2009, **40**, 761–768, doi:10.1016/j.micron.2009.04.010.
20. Hubbe, M.A.; Venditti, R.A.; Rojas, O.J. What Happens to Cellulosic Fibers during Papermaking and Recycling? A Review. *Bioresources* 2007, **2**, 739–788.
21. Zanuttini, M.; Marzocchi, V.; Citroni, M.; Mocchiutti, P. Tratamiento Oxidativo de Pulpas Kraft de Reciclo No Blanqueadas. *CIAD/CYP Congr. Iberoam. Investig. En Celul. Pap.* 2002.
22. Page, D.H. A Theory for the Tensile Strength of Paper. *Tappi J.* 1969, **52**, 674–681.
23. Wang, L.; Zhang, Y. Influence of Anionic Trash Catcher Pretreatment on the Effectiveness of Dry Strengthening Agent. *BioResources* 2013, **8**, 6078–6086.
24. Tarrés, Q.; Area, M.C.; Vallejos, M.E.; Ehman, N.V.; Delgado-Aguilar, M.; Mutjé, P. Key Role of Anionic Trash Catching System on the Efficiency of Lignocellulose Nanofibers in Industrial Recycled Slurries. *Cellulose* 2018, **25**, 357–366, doi:10.1007/s10570-017-1589-y.
25. Kumar, Dr.A.; Kumar, S.; Chauhan, V.; Chakrabarti, S.; Varadhan, R. Role of Strength Aids in Increasing Ash in Paper Prepared from Bleached Wheat Straw Pulp. *IPPTA Q. J. Indian Pulp Pap. Tech. Assoc.* 2012, **24**, 87.
26. Fernández, I.J. Polímeros En Solución y Aplicación de Los Polímeros En La Industria Petrolera. *Rev. Iberoam. Polímeros* 2003, 1–14.

24. Su, W.-F. Polymer Size and Polymer Solutions. In *Principles of Polymer Design and Synthesis*; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2013; Vol. 82, pp. 9–26 ISBN 978-3-642-38729-6.
28. TAPPI. T 231 Cm-07. Zero Span Breaking Strength of Pulp.;
29. Gurnagul, et al. Fibre-Fibre Bond Strength of Once-Dried Pulps. *J. Pulp Pap. Sci.* 2001, 27, 88–91.
30. Batchelor, W.; Kibblewhite, R. Calculation of the Relative Bonded Area and Scattering Coefficient from Sheet Density and Fibre Shape. *Holzforschung* 2006, 60, 253–258, doi:10.1515/HF.2006.041.
31. Batchelor, W.; Kibblewhite, R.; He, J. A New Method for Measuring RBA Applied to the Page Equation for the Tensile Strength of Paper. *Appita J.* 2007, 61, 302–306.
32. Chauhan, V.; Bhardwaj, N.; Chakrabarti, S. Inorganic Filler-Modification and Retention during Papermaking: A Review. *IPPTA Q. J. Indian Pulp Pap. Tech. Assoc.* 2011, 23, 93.
33. Koubaa, A.; Koran, Z. Measure of the Internal Bond Strength of Paper/Board. *Tappi J.* 1995, 78, 103–111.
34. Zhao, C.; Zhang, H.; Li, Z.; Zhang, F.; Li, X. Further Understanding the Influence of Fiber Surface and Internal Charges on the Interfiber Bonding Capability and Resulting Paper Strength. *Cellulose* 2017, 24, doi:10.1007/s10570-017-1300-3.
35. Benitez, J.B.; Felissia, F. Componentes de La Resistencia a La Tracción de Pulpas Kraft de Eucalyptus Grandis Tratadas Con Fosfonatos En Las Etapas de Blanqueo TCF, Instituto de Materiales de Misiones (UNaM-CONICET), 2011.
36. Hubbe, M.A. Bonding Between Cellulosic Fibers in the Absence and Presence of Dry-Strength Agents- A Review. *BioResources* 2007, 1, 281–318, doi:10.15376/biores.1.2.281-318.
37. Jarvis, M. Hydrogen Bonding and Other Non-Covalent Interactions at the Surfaces of Cellulose Microfibrils. *Cellulose* 2022, doi:10.1007/s10570-022-04954-3.
38. Robinson, J.V. Fiber Bonding. In *Pulp and Paper Chemistry and Chemical Technology*; J.P. Casey, ed., 1980; Vol. II, Ch. 7, pp. 915–961.
39. Weber, F.; Ganser, C.; Teichert, C.; Schennach, R.; Bernt, I.; Eckhart, R. Application of the Page-Equation on Flat Shaped Viscose Fibre Handsheets. *Cellulose* 2014, 21, 3715–3724, doi:10.1007/s10570-014-0389-x.
40. Che, Y.; Wan, J.; Zhang, X.; Ma, Y.; Wang, Y. Effect of Beating on Recycled Properties of Unbleached Eucalyptus Cellulose Fiber. *Carbohydr. Polym.* 2012, 87, 730.

41. Nascimento, A.C.; Moreira, J.V.; Santos, R.A.; Marques, R.G. The Influence Of Recycled Fiber In The Mechanical And Physical Properties Of Paper.; Porto Seguro, Bahia, Brazil., May 9 2011.
42. Lindström, T.; Fellers, C.; Ankerfors, M.; Nordmark, G.G. On the Nature of Joint Strength of Paper – Effect of Dry Strength Agents – Revisiting the Page Equation. *Nord. Pulp Pap. Res. J.* 2016, 31, 459–468, doi:10.3183/npprj-2016-31-03-p459-468.
43. Hubbe, M. Water and Papermaking 2. White Water Components. *Pap. Technol.* 2007, 48.
44. Chin, S.M.; Youn, H.J.; Ryu, J.; Sim, K. Polyelectrolyte Multilayering of Fibers with Different Polymer Combinations and a Comparison of Its Effect on Paper Strength with a Conventional Dry Strength Agent Treatment. *Nord. Pulp Pap. Res. J.* 2012, 27, 915–922, doi:10.3183/NPPRJ-2012-27-05-p915-922.
45. Larocca, N.M.; Filho, R.B.; Pessan, L.A. Influence of Layer-by-Layer Deposition Techniques and Incorporation of Layered Double Hydroxides (LDH) on the Morphology and Gas Barrier Properties of Polyelectrolytes Multilayer Thin Films. *Surf. Coat. Technol.* 2018, 349, 1–12, doi:10.1016/j.surfcoat.2018.05.030.
46. Lee, J.; Youn, H. Strengthening Effect of Polyelectrolyte Multilayers on Highly Filled Paper. *Nord. Pulp Pap. Res. J.* 2018, 33, 113–121, doi:10.1515/npprj-2018-3010.
47. Lingström, R.; Wågberg, L.; Larsson, P.T. Formation of Polyelectrolyte Multilayers on Fibres: Influence on Wettability and Fibre/Fibre Interaction. *J. Colloid Interface Sci.* 2006, 296, 396–408, doi:10.1016/j.jcis.2005.09.017.
48. Lingström, R.; Wågberg, L. Polyelectrolyte Multilayers on Wood Fibers: Influence of Molecular Weight on Layer Properties and Mechanical Properties of Papers from Treated Fibers. *J. Colloid Interface Sci.* 2008, 328, 233–242, doi:10.1016/j.jcis.2008.08.065.

CAPÍTULO 7

RESUMEN Y CONCLUSIONES



- 7.1. RESUMEN**
- 7.2. CONCLUSIONES**
- 7.3. APORTACIONES ORIGINALES**
- 7.4. ACTIVIDADES FUTURAS**

7.1. Resumen

En este apartado se ha incluido un resumen de los estudios realizados a lo largo del presente trabajo y los resultados obtenidos.

7.1.1. Incorporación de poliacrilamidas

- **Se ha estudiado la incorporación de poliacrilamidas sobre la pasta de papel reciclado con aguas frescas para la mejora de las propiedades mecánicas del papel:**

- Se ha estudiado la capacidad de adsorción o fijación del polímero en la pasta, estudiando el efecto del lavado de la mismas. Para dosis superiores al 2%, la etapa de lavado posterior favorece la incorporación del polímero; lo que hace suponer que un exceso del aditivo podría generar repulsiones debido a su carga eléctrica y, por lo tanto, afectar a la formación y a las propiedades del papel.
- Se ha estudiado el efecto de la dosis de aditivo, en la incorporación única de poliacrilamida catiónica, PAM(+) y en la incorporación de poliacrilamida catiónica y aniónica, PAM(+) + PAM(-). El incremento en la dosis de PAM(+) produce un incremento de las propiedades mecánicas del papel. Este incremento no es aditivo, el doble de la dosis de PAM(+) no duplica el incremento obtenido en las propiedades.

En la incorporación catiónica-aniónica, el incremento en la dosis de incorporación de ambos polímeros (del 1 al 2%) no ha supuesto un incremento significativo en las propiedades mecánicas del papel.

- Se ha estudiado el efecto de incorporar los polímeros en capas, alternando capa catiónica y aniónica. Al incorporar las cuatro capas de poliacrilamida al 1% se han obtenido mejoras en las propiedades del papel del 48% del i_{SCT} , 84% del $i_{Estallido}$, 64% de $i_{Tracción}$ y del 33% para el módulo de Young. Estas mejoras han sido, aproximadamente, el doble de las obtenidas con dos capas de poliacrilamida catiónica-aniónica al 1%. La incorporación de 4 capas al 1% supone una mejora significativa en las propiedades mecánicas respecto a la incorporación de dos capas al 2%. Este incremento se obtiene con la incorporación de la poliacrilamida catiónica, mientras que la poliacrilamida aniónica, aunque no afecta a las propiedades del papel, contribuye a evitar la cationización del sistema, y actúa como nexo de unión para la siguiente capa de poliacrilamida catiónica.

- La incorporación de poliacrilamida a los papeles ha afectado de forma importante a su reciclabilidad.
- **Se estudiado el efecto de las aguas de proceso en la incorporación de poliacrilamidas sobre la pasta de papel reciclado, optimizando algunos factores de incorporación:**
 - Los resultados obtenidos para la incorporación de poliacrilamidas con aguas de proceso, tanto la poliacrilamida catiónica sola (1%PAM(+)) como en capas con poliacrilamida aniónica (1%PAM(+) + 1%PAM(-)), son similares a los obtenidos con aguas frescas.
 - Estudio de factores de incorporación: dosis, número de capas y orden de incorporación de los polímeros.
 - Los mejores resultados en las incorporaciones en dos y cuatro capas de poliacrilamida se han obtenido al aplicar dosis iguales de ambos polímeros, 1%PAM (+) y 1%PAM(-). Esto facilita la adsorción del polímero catiónico aumentando también las propiedades mecánicas del papel.
 - Los mejores resultados se obtienen para la incorporación de 4 capas en dosis del 1% de poliacrilamida catiónica y aniónica.
 - El orden de incorporación no es un factor determinante en las propiedades mecánicas para la incorporación de poliacrilamidas catiónicas y aniónicas a las fibras de papel reciclado.
 - La incorporación de poliacrilamidas al papel supone un incremento en el área de enlace, con ambos tipos de agua.
 - En las medidas con microscopía confocal se observa que las poliacrilamidas interaccionan con las fibras recubriendolas.
 - Comparación entre distintas poliacrilamidas catiónicas, con distinto peso molecular y cationicidad.
 - Los resultados de la incorporación en dos capas de las 4 poliacrilamidas catiónicas estudiadas mostraron incrementos mayores al utilizar las poliacrilamidas catiónicas Fennopol K 4220 T y FennoPol K 6330T. Con ambas poliacrilamidas se obtienen además incrementos similares en las propiedades mecánicas al incorporar en cuatro capas.

- Comparando la carga y el peso molecular de las poliacrilamidas catiónicas estudiadas con las propiedades finales obtenidas en el papel se observó que el incremento en la carga catiónica de los polímeros está relacionado con un descenso en las propiedades mecánicas del papel, y, sin embargo, el incremento del peso molecular de los polímeros las aumenta. Las dos poliacrilamidas catiónicas que han dado mejores resultados son poliacrilamidas con baja carga catiónica y pesos moleculares mayores.
 - Las poliacrilamidas catiónicas incorporadas con mejores resultados, han producido un incremento en el área de enlace de las muestras de papel. El incremento en el número de capas, en ambos casos, supone un incremento en el área de enlace. La superposición entre la capa catiónica y aniónica de los polímeros, contribuye a aumentar los enlaces en el papel mejorando así las propiedades mecánicas del mismo.
 - Los resultados obtenidos han demostrado que en ninguno de los casos la formación óptica tras el repulpado sería considerada óptima.
- Con la poliacrilamida catiónica, Fennopol K 6330T y la poliacrilamida aniónica, EKA PL 7430, se ha llevado a cabo la optimización de factores de incorporación: tiempo de interacción de los polímeros con la pasta, agitación durante la incorporación, orden y dosis de incorporación de los polímeros.
 - El factor más significativo, entre los estudiados ha sido el orden de incorporación. Los mejores resultados se han logrado incorporando primero la poliacrilamida catiónica y, a continuación, la aniónica.
 - Los tiempos de incorporación óptimos para obtener las mejores propiedades mecánicas oscilarían entre los 2-5 minutos. Tiempo muy cortos han resultado en exceso de floculación y mala formación del papel.
 - No hay un efecto significativo de la agitación sobre las propiedades, pero recomendable el uso de una mayor agitación para mejorar la formación óptica.
 - Los resultados obtenidos para las pruebas de repulpabilidad han demostrado que en ninguno de los casos la formación óptica tras el

repulpado sería considerada óptima (valores Desv. Std. menores que 30), lo que supondría un problema para futuras aplicaciones industriales de este tipo de aditivos.

- Se ha llevado a cabo un estudio de viabilidad del escalado industrial de las condiciones actuales de laboratorio. Considerando una producción de 50 toneladas de papel a la hora, la dosis del 0,2% de poliacrilamidas (dosis máxima viable en máquina) supondría consumos de $40\text{m}^3/\text{h}$ de aguas frescas, y la dosis del 1% en peso (mejores condiciones en laboratorio) supondría consumos de $200\text{ m}^3/\text{h}$ de aguas frescas.
- **Se estudiado el efecto en el área de enlace y en la fuerza de los enlaces del papel de las incorporaciones de poliacrilamida, y el posible uso de la ecuación de Page para predecir los valores de tracción obtenidos:**
 - La incorporación de los polímeros de poliacrilamida individualmente, catiónico y aniónico, no producen un incremento en el área de enlace respecto a lo observado en el papel sin modificar. Sin embargo, su uso en capas sí que produce una mejora y el aumento en el número de capas ha supuesto un incremento mayor en el área de enlace.
 - Las incorporaciones de PAM (+) o PAM (-) de forma individual han supuesto un incremento en la fuerza de enlace entre las fibras (b). Este incremento es similar para ambos polímeros independientemente de su naturaleza catiónica o aniónica, por lo que podría estar más relacionado con el tipo de polímero y su estructura química. El paso de la incorporación individual de los polímeros, a la incorporación en capas, pone de manifiesto un incremento mayor de la fuerza de los enlaces entre las fibras.
 - El incremento tanto en el área de enlace como en la fuerza del enlace en las modificaciones con poliacrilamida produce un incremento en la tracción final del papel.
 - La utilización de aguas de proceso para la producción de las hojas de ensayo, produce un incremento menor tanto en el área de enlace como en la fuerza de unión entre las fibras, lo que va acompañado de un menor incremento en la tracción.

- Se ha ensayado el uso de la ecuación de Page con los resultados obtenidos para gramaje 130.
 - Con aguas frescas, las predicciones de tracción con la ecuación de Page para la incorporación con poliacrilamidas se han ajustado bien a los valores experimentales.
 - Con aguas de proceso, las predicciones obtenidas a partir de la ecuación de Page son significativamente inferiores a los valores experimentales de tracción.

7.1.2. Incorporación de quitosano

- **Se ha estudiado la incorporación de quitosano sobre la pasta de papel reciclado con aguas frescas para la mejora de las propiedades mecánicas:**
 - Se ha estudiado la capacidad de adsorción o fijación del polímero en la pasta, estudiando el efecto del lavado tras la incorporación del polímero en las medidas del potencial Z. Si bien la incorporación de quitosano eleva la pasta a potenciales positivos, su posterior lavado baja el valor a potenciales negativos próximos a los valores originales de la pasta. Esto indica que la fijación del quitosano no es buena y el producto se pierde con el lavado.
 - Se ha estudiado el efecto de la dosis de aditivo incorporado. El incremento del 1 al 3% de quitosano incorporado no ha proporcionado diferencias en las medidas del potencial, ni en las propiedades mecánicas del papel. Además, gran parte del incremento en las propiedades se debe a la eliminación de las cenizas del papel con el tratamiento ácido para reducir el pH de la pasta hasta 5.
 - El tiempo de disolución o preparación del polímero. Se han ensayado dos tiempos de preparación del quitosano: 14 horas y 2 horas. En ambos casos se han obtenido mejoras en las propiedades respecto al blanco. Aunque se ha observado una tendencia al alza en las propiedades al aumentar el tiempo de preparación, el efecto no ha sido significativo.
 - El pH en el momento de incorporación del polímero a la pasta. Se ha ensayado la incorporación a pH=5 y a pH=6,5. En el caso del i_{SCT} y del $i_{Estallido}$, los resultados

son análogos con ambos pH de incorporación; sin embargo, los resultados de $i_{Tracción}$ y módulo de Young son significativamente inferiores con el pH=6,5. Estas diferencias podrían ser debidas a que a pH=6,5 no se produce la eliminación de las cenizas que acompañan al papel reciclado, efecto que si se aprecia a pH=5.

- Las modificaciones con quitosano con aguas frescas no dan problemas de reciclabilidad.
- **Se estudiado el efecto de las aguas de proceso en la incorporación de quitosano sobre la pasta de papel reciclado, optimizando los factores de incorporación:**
 - Los resultados obtenidos para la incorporación del quitosano con aguas de proceso muestran un incremento significativo de las propiedades mecánicas del papel, llegando a obtener incrementos del 52,2% en el $i_{Estallido}$, del 33,7% en el i_{SCT} , 37,3% en $i_{Tracción}$ y 21,6% en el módulo de Young. Gran parte de estos incrementos es debida a la disminución de las cenizas del papel, cerca de un 67% menos.
 - Los incrementos obtenidos con aguas de proceso son superiores a las mejoras obtenidas con aguas frescas (24% $i_{Estallido}$, 18% i_{SCT} , 25% $i_{Tracción}$ y 14% Módulo de Young). Las cenizas del papel disminuyen en ambos casos: con aguas frescas, se aprecia una disminución de las cenizas del 37% mientras que con las aguas de proceso esta disminución es del 67%. Este hecho podría afectar significativamente a los resultados obtenidos.
 - La incorporación del quitosano produce un incremento del potencial Z y una disminución de la demanda catiónica. Con aguas de proceso, el cambio de pH disminuye parte de la basura aniónica pero no totalmente.
 - Se ha realizado una comparación entre la incorporación de quitosano y la incorporación de almidón catiónico. La incorporación de ambos a la misma dosis (1% en peso) produce un mayor aumento en las propiedades mecánicas en el caso del quitosano. Para obtener resultados similares en las propiedades mecánicas ha sido necesario incorporar una dosis del 5% en peso de almidón catiónico (AC).

- **Se estudiado el efecto en el área de enlace y en la fuerza de los enlaces del papel de las incorporaciones de quitosano, y el posible uso de la ecuación de Page para predecir los valores de tracción obtenidos:**
 - Ni el tratamiento ácido de la pasta ni la incorporación del quitosano producen un incremento en el área de enlace.
 - Tanto el tratamiento ácido de la pasta como la incorporación posterior de quitosano suponen un incremento significativo en la fuerza del enlace entre las fibras.
 - Los incrementos en la fuerza de enlace producen un incremento en la tracción final del papel. Es decir, la actuación del quitosano sobre el papel es fortaleciendo los enlaces presentes en el mismo y no aumentando el área de enlace.
 - La utilización de aguas de proceso ha supuesto un incremento menor de la fuerza del enlace y, en consecuencia, también un menor incremento de la tracción del papel.
 - Se ha ensayado el uso de la ecuación de Page con los resultados obtenidos para gramaje 130.
 - Con aguas frescas, las predicciones, con el uso de la ecuación de Page, obtenidas para el blanco con tratamiento ácido y la incorporación de quitosano, se ajustan de forma adecuada a los valores experimentales.
 - Con aguas de proceso, las predicciones de la ecuación de Page son inferiores a los valores experimentales obtenidos con la adición de quitosano.

7.1.3. Incorporación de carboximetilcelulosa con polielectrolitos catiónicos

- **Se ha estudiado la incorporación de carboximetilcelulosa junto con un polielectrolito catiónico, y utilizando aguas frescas, con el objetivo de mejorar de las propiedades mecánicas del papel:**
 - Se ha comparado la incorporación de diferentes polielectrolitos catiónicos con carboximetilcelulosa. La incorporación de polietilenimina (PEI), eleva el valor de

potencial Z a valores positivos, mientras que la polivinilamina (PVA) incrementa más el potencial Z que el hidrocloruro de polialilamina (PAH), pero sin llegar a cationizar las fibras. Este mayor efecto en el potencial Z, parece responder al mayor peso molecular del polímero catiónico.

Las mejores propiedades mecánicas del papel se han obtenido con la incorporación de polivinilamina (PVA) y carboximetilcelulosa (CMC), con incrementos del 61% en el $i_{\text{Estallido}}$, 24% en el i_{SCT} , 44% en $i_{\text{Tracción}}$ y 20% en el Módulo de Young. Con PEI y CMC los incrementos han sido del 45% en $i_{\text{Estallido}}$, 21% en i_{SCT} , 34% en $i_{\text{Tracción}}$ y 18% en el Módulo de Young. Por último, los incrementos con el PAH y la CMC, han sido del 34% en el $i_{\text{Estallido}}$, 21% en i_{SCT} , 31% en $i_{\text{Tracción}}$ y 10% en el Módulo de Young.

- Se ha estudiado el efecto en las propiedades mecánicas del incremento del número de capas incorporadas con PVA y CMC. El aumento de 2 a 4 capas de incorporación no ha duplicado los incrementos obtenidos en las propiedades mecánicas del papel, pero aporta mejoras significativas en algunas propiedades mecánicas como en el i_{SCT} e $i_{\text{Tracción}}$. La adición de la CMC sobre el PVA ha aportado en general un incremento en las propiedades mecánicas, aunque este incremento sólo ha sido significativo en el estallido.
 - Las hojas de ensayo modificadas con PEI y PVA no han dado lugar a problemas de repulpabilidad, mientras que la incorporación de PAH empeora la repulpabilidad del material.
- **Se estudiado el efecto de las aguas de proceso en la incorporación de PVA y CMC sobre la pasta de papel reciclado, optimizando algunos factores de incorporación:**
- Los resultados en las propiedades mecánicas del papel al pasar de aguas frescas a aguas de proceso en la incorporación de PVA y CMC han variado según la propiedad estudiada. Se ha comparado los incrementos obtenidos con aguas frescas y aguas de proceso. Aunque en ambos casos se incrementan las propiedades mecánicas del papel final, en el caso de las aguas frescas, el incremento debido a la incorporación de la PVA es mayor, mientras que el uso posterior de la CMC tiene un efecto inferior en algunas de las propiedades mecánicas, como la compresión y el módulo de Young. Con aguas de proceso, el incremento en las propiedades al incorporar la PVA es menor, sin embargo,

la incorporación de la CMC posteriormente proporciona un incremento significativo en las propiedades mecánicas.

- Optimización de las dosis de PVA y CMC con aguas de proceso.
 - Al aumentar la cantidad de PVA VZ incorporado aumenta el potencial Z de la pasta, sin llegar a potenciales positivos, y disminuye la demanda catiónica. Con dosis bajas de carboximetilcelulosa ya se compensa la subida del potencial Z que tiene lugar al incorporar la polivinilamina sobre la pasta. Sin embargo, el efecto de la incorporación de CMC en el índice de compresión se incrementa al aumentar la dosis.
 - Para el PVA VT los valores de potencial Z alcanzan valores positivos (tiene mayor cationicidad). Los resultados dieron pocas variaciones a bajas dosis y una subida de propiedades en torno al 0,75-1%. Las dosis de incorporación seleccionadas para el estudio de incorporación han sido del 1% en peso para ambos polímeros (PVA VT y CMC Carbocel).
- Se ha analizado el cambio en el orden de incorporación de los polímeros, añadiendo previamente la carboximetilcelulosa con el objetivo de que contribuya a anionizar en mayor medida la superficie de las fibras de celulosa y contribuir así a favorecer la fijación del polímero catiónico, polivinilamina, sobre las mismas. En ambos casos, aguas frescas y aguas de proceso, las propiedades mecánicas de los papeles han sido inferiores a las obtenidas al adicionar en primer lugar la polivinilamina.
- Se ha llevado a cabo el estudio del área de enlace para la incorporación de un 1% en peso de PVA VT sólo y para la incorporación de capas de PVA VT y CMC CARBOCEL, ambas al 1% en peso. Se observa un pequeño aumento del área del enlace con la incorporación del PVA y un incremento mayor con la incorporación de la CMC CARBOCEL, permitiendo relacionar el incremento en las propiedades mecánicas con el incremento en el área de enlace (mayor interacción entre las fibras).
- Incorporación única de la carboximetilcelulosa y comparación con distintas CMCs de distinto peso molecular y grado de sustitución.
 - Se han caracterizado las distintas CMCs estudiadas, observándose que la CMC Carbocel tiene el mayor grado de sustitución (DS= 0,68) y

potencial Z en disolución más negativo (-45,2mV). Al analizar los espectros FTIR de los 4 tipos de CMC estudiados no se encontraron diferencias en la estructura química y grupos funcionales de las mismas.

- Se han comparado las propiedades mecánicas obtenidas al incorporar a la pasta de papel recuperado las distintas CMCs al 1% en peso. En todos los casos la incorporación de las CMCs ha dado lugar a un incremento significativo en las propiedades mecánicas del papel preparado ($\geq 10\%$). Los mejores resultados se han dado para la incorporación de la CMC Calexis, con incrementos de 4,1 en valor absoluto para el i_{SCT} (21%), 0,5 en el $i_{Estallido}$ (28%), 7,4 para $i_{Tracción}$ (25%) y 713 para el módulo de Young (20%).
 - En todos los casos la incorporación de las CMCs al papel ha supuesto una disminución del potencial Z de la pasta y un aumento de la demanda catiónica. Existe una correlación entre el potencial Z y las propiedades mecánicas. Cuanto más negativo se ha vuelto el potencial Z mayores incrementos ha supuesto en las propiedades mecánicas.
 - Todas las incorporaciones de CMC han supuesto un incremento del área de enlace, de modo que aumentan los enlaces activos en el papel y, de esta manera, contribuyen a aumentar las propiedades mecánicas de la hoja. Un potencial Z más negativo en disolución (mayor carga aniónica del polímero) produce un incremento mayor del área de enlace en la hoja.
- **Se estudiado el efecto en el área de enlace y en la fuerza de los enlaces del papel de las incorporaciones de PVA y CMC, y el posible uso de la ecuación de Page para predecir los valores de tracción obtenidos:**
- La incorporación del PVA ha supuesto una disminución en el área de enlace, que podría ser debida a la mala formación del papel que se observa. La incorporación de la CMC, provoca áreas de enlace similares a la incorporación en dos capas de PVA y CMC, mientras que el incremento a 4 capas de incorporación supone un incremento mayor en el área de enlace.
 - La incorporación de los polímeros, en todos los casos, ha supuesto un incremento en la fuerza de enlace entre las fibras. Este incremento en la fuerza

de enlace es mayor con la CMC que con el PVA, pero las variaciones entran dentro del intervalo de confianza de las medidas. La incorporación en capas supone un incremento en la fuerza de enlace, especialmente en el caso de incorporarse 4 capas.

- El incremento, tanto en el área como en la fuerza del enlace, que produce la adición de PVA y CMC incrementa la tracción final del papel. Sin embargo, la relación entre los incrementos de tracción y los cambios en el área de enlace producidos no es clara, mientras que el incremento en la fuerza del enlace va siempre acompañado de un incremento en la tracción del papel. Es decir, este tipo de polímeros mejoran las propiedades del papel principalmente mediante su contribución en la fuerza del enlace entre las fibras.
- La utilización de aguas de proceso ha afectado a la fuerza del enlace, siendo los incrementos obtenidos menores a los que se alcanzan con aguas frescas. Especialmente se ha visto afectada la incorporación en 4 capas. La presencia de sales y otros componentes de las aguas de proceso afectan al efecto producido por la adición de estos polímeros.
- Se ha estudiado el uso de la ecuación de Page con los resultados obtenidos utilizando hojas de ensayo de gramaje 130.
 - Con aguas frescas, en la modificación con PVA y CMC los valores que predice el modelo de Page son significativamente inferiores a los experimentales.
 - Con aguas de proceso, en la incorporación de PVA y CMC el valor de la predicción obtenido con la ecuación de Page es mayor al valor experimental, aunque las diferencias son inferiores al 10%.

7.2. Conclusiones

A continuación, se presentan las principales conclusiones de esta tesis en base a los estudios planteados:

- Todos los compuestos estudiados producen mejoras en las propiedades mecánicas del papel que varían entre 8 y 85%. Se ha podido comprobar la existencia de dos mecanismos (mejora del área de enlace y mejora de la fuerza de enlace) que contribuyen de diferente manera al incremento de las propiedades mecánicas, en función del tipo de compuesto adicionado.
- El mecanismo de aumento de la fuerza de enlace tiene una mayor importancia dado que ha contribuido en todas las modificaciones realizadas. Los compuestos que producen mejoras más importantes son la polivinilamina y la carboximetilcelulosa que actúan modificando tanto el área como la fuerza del enlace entre las fibras.
- La incorporación de los aditivos en capas de diferente carga produce en todos los casos aumentos en las propiedades mecánicas del papel; la incorporación de cuatro capas de poliacrilamidas, arroja los mejores resultados. El orden de incorporación más favorecedor es primera capa catiónica y segunda aniónica, teniendo ésta última un papel de nexo de unión entre las capas catiónicas.
- Para analizar el grado de fijación de los aditivos estudiados se han realizado a lo largo del trabajo diferentes pruebas de medida de potencial Z y demanda catiónica. La incorporación de los aditivos ha supuesto un cambio en el potencial Z de las fibras, confirmando así la fijación de los mismos. Para algunos de los aditivos utilizados, adicionalmente se ha tratado de confirmar la fijación de los productos realizando un lavado tras la incorporación de los materiales. Esta etapa de lavado se ha observado que es innecesaria en la mayoría de los casos, sólo siendo útil en caso de dosis altas para eliminar el exceso de polímero y disminuir repulsiones electrostáticas.
- La utilización de aguas de proceso en lugar de aguas frescas para la producción de papel a nivel laboratorio acerca más las condiciones de ensayo a las condiciones realmente existentes en un proceso industrial de fabricación. Las aguas de proceso tienen como característica principal una mayor cantidad de cenizas y una conductividad alta, lo que afecta a las propiedades del papel. En el papel sin aditivos el uso de aguas de proceso no ha afectado al área de enlace ni a la fuerza del enlace. Las aguas de proceso impiden

la acción total de los aditivos, disminuyendo el efecto de los mismos sobre la fuerza y el área de enlace de las fibras.

- Por lo que se refiere a las propiedades mecánicas del papel, la utilización de aguas de proceso ha afectado de diferente manera a la incorporación de los aditivos en función de las condiciones de incorporación (gramaje, capas...), afectando principalmente en el caso de las incorporaciones de polivinilamina y carboximetilcelulosa, para las que la utilización de este tipo de aguas ha reducido el efecto positivo de las mismas sobre las propiedades del papel.
- Se ha analizado la morfología del papel mediante microscopía, observándose en la mayor parte de los casos una disminución de los espacios entre las fibras, o una mayor compactación, cuando se adicionan los diferentes polímeros. Con las aguas de proceso, la gran cantidad de cenizas presentes en el papel no permiten apreciar la disposición de los polímeros en las imágenes. En el papel modificado con quitosano se aprecia una disminución de las cargas entre las fibras, tanto con aguas frescas como con aguas de proceso, por las condiciones de medio ácido de incorporación.
- Uno de los parámetros de interés en este estudio es el efecto de los distintos aditivos sobre la repulpabilidad y, por lo tanto, la reciclabilidad de los materiales producidos. La incorporación de aditivos no ha producido efectos perjudiciales sobre la reciclabilidad; excepto en el caso de la incorporación de poliacrilamidas y la incorporación de hidrocloruro de polialilamina (PAH) con carboximetilcelulosa.
- Se ha utilizado la ecuación de Page, que relaciona las propiedades intrínsecas de las fibras y del enlace entre ellas con las propiedades finales del papel, para estimar el índice de tracción en función del área de enlace y fuerza del mismo. Esta ecuación, aunque desarrollada para fibras vírgenes, ha dado buenos resultados de predicción para fibras recicladas con aguas frescas, obteniéndose resultados muy similares a los experimentales.
- La utilización de aguas de proceso para producir la pasta, ha empeorado las predicciones del modelo de Page. Con aguas de proceso no se ha conseguido una aproximación real del valor de la fuerza del enlace. Esto se ha debido a los efectos que tanto los colorantes, como otros compuestos de las aguas tiene sobre los valores de dispersión de la luz, a partir de los cuales se estima el área de enlace (RBA). A partir de estos resultados se ha decidido utilizar el modelo calculando el RBA con las densidades del papel preparado, según la ecuación de Batchelor pero modificada incluyendo el efecto de las cenizas y de

los aditivos. Comparado con el modelo basado en la dispersión de la luz, los datos obtenidos con el RBA calculado a partir de las densidades, proporcionan valores más ajustados a los experimentales y han permitido estimar los valores de resistencia del enlace.

- Es necesaria una modificación de la ecuación de Batchelor para el cálculo del RBA dado que sólo se aplica a fibras de celulosa y en este trabajo se han incorporado diferentes polímeros, además de que en la hoja hay un gran porcentaje de cenizas. En dicha modificación se tiene en cuenta tanto los porcentajes de los aditivos, como de las cenizas en el papel y sus densidades. De esta forma, se incluye en el cálculo del área de enlace el aporte de los mismos en la formación de enlaces en el papel, junto con las características de las propias fibras.

7.3. Aportaciones originales

Las aportaciones originales del presente trabajo se pueden resumir en los siguientes puntos:

- Se ha verificado el uso de los diferentes aditivos poliméricos como aditivos de resistencia para el papel reciclado, realizando un amplio estudio de las modificaciones en las propiedades mecánicas debidas a los aditivos y optimizando diferentes factores de la incorporación (dosis, agitación, lavado, números de capas...).
- Se ha estudiado la incorporación de los distintos aditivos con aguas de proceso, analizando tanto el efecto en la carga superficial de la pasta y la demanda catiónica de las aguas, como el efecto final en las propiedades mecánicas del papel. Además, se han optimizado distintos factores de incorporación necesarios para mejorar las propiedades mecánicas finales.
- Tanto con las poliacrilamidas catiónicas, como con la carboximetilcelulosa se ha realizado un estudio más amplio estudiando el efecto tanto del peso molecular como la densidad de carga en la adsorción de los polímeros, analizando el área de enlace y las propiedades mecánicas del papel.
- Se ha medido el área de enlace (RBA) a partir de las medidas de dispersión de la luz, para diferentes papeles de ensayo con fibras reciclas incorporando los diferentes polímeros ensayados, tanto con aguas frescas como con aguas de proceso. Analizando, posteriormente la aplicación del modelo de Page a las fibras recicladas modificadas con distintos polímeros, con objeto de obtener información sobre la interacción entre sus fibras.
- Se ha modificado la ecuación planteada por Batchelor et al. para la medida del área de enlace a partir de las densidades, para incluir parámetros de densidad de los polímeros incorporados y las cenizas presentes en el papel. Verificando su aplicación en el modelo de Page para predecir el comportamiento en tracción del papel con los diferentes polímeros ensayados tanto con aguas de proceso como con aguas frescas.
- Se ha estudiado la posibilidad de extrapolar los resultados obtenidos para la aplicación del modelo de Page en gramaje 60 a los resultados obtenidos para gramajes más altos (gramaje 130) a lo largo del estudio.

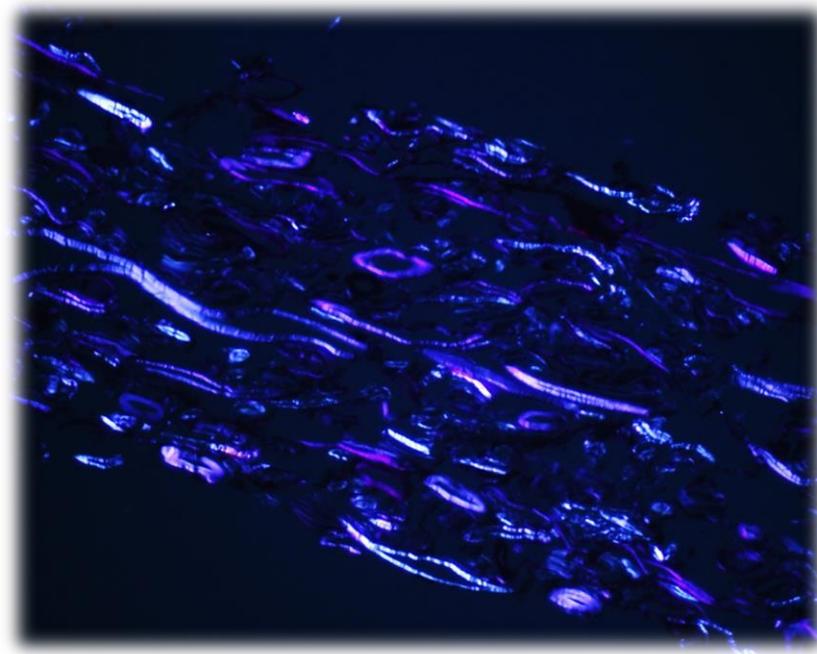
7.4. Actividades futuras

Debido a los problemas que han surgido a lo largo de la realización de esta tesis, es posible establecer diferentes líneas futuras de investigación relacionadas con ellos:

- Optimizar los parámetros empleados en la ecuación de Page, midiendo experimentalmente la densidad de la fibra y la densidad de las cenizas del papel.
- Estudiar el uso de la ecuación de Batchelor modificada, para diferentes aditivos, incluyendo un estudio del efecto del peso molecular o el grado de sustitución de un mismo aditivo y comprobando su aplicación posterior en la ecuación de Page para la predicción de valores de tracción.
- Estudiar posibles modificaciones en la ecuación de Page, para poder predecir las propiedades de tracción en el papel reciclado a gramajes mayores e incluir de manera más precisa, el efecto de las aguas de proceso en la ecuación.

ANEXO

TABLAS DE RESULTADOS



ANEXO I: TABLAS DE RESULTADOS DEL CAPÍTULO 4

ANEXO II: TABLAS DE RESULTADOS DEL CAPÍTULO 5

ANEXO III: TABLAS DE RESULTADOS DEL CAPÍTULO 6

Anexo I: Tablas de resultados del capítulo 4

Tabla 1. Comparativa en el proceso de lavado tras la incorporación de la poliacrilamida catiónica (AGF).

Propiedades		Blanco promedio (AGF)	Incorporación 1%PAM(+)	
			Lavado con Tamiz	Sin lavado posterior
Formulación	PAM + (%)	0%	1%	1%
Gramaje	g/m ²	132,4	134,2	135,2
Cenizas	%	10,0	12,5	12,6
Gurley	s	19	13	11
	CV (%)	4,2	5,6	10,1
Estallido	kPa	248	368	364
	CV (%)	4,5	5,2	7,4
i _{Estallido}	kPa m ² /g	1,87	2,74	2,72
i _{SCT}	kNm/kg	19,92	22,50	24,46
	CV (%)	5,9	5,7	6,7
Humedad (Hd)	%	6,8	7,1	6,7
Espesor (Tapio)	μm	200,9	196,7	185,8
	CV (%)	3,3	1,6	2,8
Densidad	kg/m ³	659	682	728
C. ROTURA	kN/m	4,24	5,70	5,50
	CV(%)	5,5	3,9	4,8
i _{Tracción}	kNm/kg	32,0	42,5	41,7
Alargamiento	%	1,7	2,6	2,3
	CV(%)	9,6	9,5	10,3
TEA	J/m ²	49,6	103,1	85,8
	CV(%)	15,7	13,5	14,0
i _{TEA}	J/kg	374,7	768,1	634,8
Módulo de Young	MPa	3643	3943	4305

ANEXO

Tabla 2. Comparativa en el proceso de lavado tras la incorporación de la poliacrilamida catiónica al 2% (AGF).

Propiedades		Blanco promedio (AGF)	Incorporación 2%PAM(+)	
			Lavado con Tamiz	Sin lavado posterior
Formulación	PAM + (%)	0%	2%	2%
Gramaje	g/m ²	132,4	131,5	128,0
Cenizas	%	10,0	11,9	12,7
Gurley	s	19	20	11
	CV (%)	4,2	2,2	5,5
Estallido	kPa	248	371	337
	CV (%)	4,5	6,3	5,8
iEstallido	kPa m ² /g	1,87	2,82	2,63
iSCT	kNm/kg	19,92	26,34	25,32
	CV (%)	5,9	4,6	6,4
Humedad (Hd)	%	6,8	6,4	7,1
Espesor (Tapio)	μm	200,9	192,1	182,3
	CV (%)	3,3	2,9	2,0
Densidad	kg/m ³	659	685	702
C. ROTURA	kN/m	4,24	6,27	5,60
	CV(%)	5,5	4,9	4,2
iTracción	kNm/kg	32,0	47,7	43,8
Alargamiento	%	1,7	2,5	2,4
	CV(%)	9,6	8,3	8,6
TEA	J/m ²	49,6	110,3	91,7
	CV(%)	15,7	13,7	13,5
iTEA	J/kg	374,7	838,8	716,4
Módulo de Young	MPa	3643	4619	4451

Tabla 3. Comparativa en el proceso de lavado tras la incorporación de poliacrilamidas catiónica y aniónica al 1% (AGF).

Propiedades		Blanco promedio (AGF)	Incorporación 1%PAM(+) + 1% PAM (-)	
			Lavado con Tamiz	Sin lavado posterior
Formulación	PAM + (%)	0%	1%	1%
	PAM - (%)	0%	1%	1%
Gramaje	g/m ²	132,4	134,8	135,0
Cenizas	%	10,0	12,1	12,6
Gurley	s	19	15	11
	CV (%)	4,2	3,0	10,1
Estallido	kPa	248	393	354
	CV (%)	4,5	9,2	7,4
iEstallido	kPa m ² /g	1,87	2,92	2,62
isct	kNm/kg	19,92	24,91	24,50
	CV (%)	5,9	4,1	6,7
Humedad (Hd)	%	6,8	7,1	6,7
Espesor (Tapio)	μm	200,9	201,0	185,8
	CV (%)	3,3	3,9	2,8
Densidad	kg/m ³	659	671	728
C. ROTURA	kN/m	4,24	6,07	5,50
	CV(%)	5,5	3,0	4,8
iTracción	kNm/kg	32,0	45,0	40,7
Alargamiento	%	1,7	2,6	2,3
	CV(%)	9,6	6,1	10,3
TEA	J/m ²	49,6	109,2	85,8
	CV(%)	15,7	9,8	14,0
iTEA	J/kg	374,7	810,1	634,8
Módulo de Young	MPa	3643	4301	4305

ANEXO

Tabla 4. Comparativa en el proceso de lavado tras la incorporación de poliacrilamidas catiónica y aniónica al 2% (AGF).

Propiedades		Blanco promedio (AGF)	Incorporación 2%PAM(+) + 2% PAM (-)	
			Lavado con Tamiz	Sin lavado posterior
Formulación	PAM + (%)	0%	2%	2%
	PAM - (%)	0%	2%	2%
Gramaje	g/m ²	132,4	133,6	128,4
Cenizas	%	10,0	11,3	11,8
Gurley	s	19	22	12
	CV (%)	4,2	2,3	2,1
Estallido	kPa	248	421	366
	CV (%)	4,5	5,7	4,5
i _{Estallido}	kPa m ² /g	1,87	3,15	2,82
i _{SCT}	kNm/kg	19,92	27,52	25,66
	CV (%)	5,9	3,6	5,1
Humedad (Hd)	%	6,8	6,4	6,9
Espesor (Tapio)	μm	200,9	186,4	188,7
	CV (%)	3,3	5,2	4,6
Densidad	kg/m ³	659	717	689
C. ROTURA	kN/m	4,24	6,53	5,34
	CV(%)	5,5	4,4	3,0
i _{Tracción}	kNm/kg	32,0	48,9	41,1
Alargamiento	%	1,7	2,7	2,2
	CV(%)	9,6	9,6	7,3
TEA	J/m ²	49,6	122,0	79,4
	CV(%)	15,7	14,3	10,2
i _{TEA}	J/kg	374,7	913,2	611,2
Módulo de Young	MPa	3643	4729	4183

Tabla 5. Propiedades mecánicas obtenidas tras la incorporación de capas de poliacrilamida (AGF).

Propiedades		Blanco promedio (AGF)	Incorporación 1%PAM(+) + 1% PAM (-)	Incorporación 2%PAM(+) + 2% PAM (-)	Incorporación 1%PAM(+) + 1% PAM (-) + 1%PAM(+) + 1% PAM (-)
Formulación	PAM + (%)	0%	1%	2%	2%
	PAM - (%)	0%	1%	2%	2%
Gramaje	g/m ²	132,4	134,9	135,8	130,3
Cenizas	%	10,0	12,3	11,7	10,4
Gurley	s	19	13,0	15	18
	CV (%)	4,2	6,6	4,5	7,3
Estallido	kPa	248	373,5	396	451
	CV (%)	4,5	8,3	6,3	4,3
i _{Estallido}	kPa m ² /g	1,87	2,8	2,92	3,46
i _{SCT}	kNm/kg	19,92	24,7	25,48	29,40
	CV (%)	5,9	5,4	5,0	4,8
Humedad (Hd)	%	6,8	6,9	6,9	6,8
Espesor (Tapiro)	μm	201,0	193,4	191,8	179,2
	CV (%)	3,3	3,4	4,2	2,7
Densidad	kg/m ³	659	699	708	728
C. ROTURA	kN/m	4,24	5,79	5,98	6,86
	CV(%)	5,5	3,9	4,2	4,5
i _{Tracción}	kNm/kg	32,0	42,9	44,1	52,6
Alargamiento	%	1,7	2,5	2,5	2,9
	CV(%)	9,6	8,2	7,7	8,2
TEA	J/m ²	49,6	97,5	103,7	135,2
	CV(%)	15,7	11,9	11,6	12,6
iTEA	J/kg	374,7	722,5	765,0	1037,2
Módulo de Young	MPa	3643	4303	4424	4830

ANEXO

Tabla 6. Propiedades mecánicas obtenidas tras la incorporación de poliacrilamida catiónica (AGF).

Propiedades		Blanco promedio (AGF)	Incorporación 1%PAM(+)	Incorporación 2%PAM(+)
Formulación	Retentivo (%)	0%	0%	0%
	PAM + (%)	0%	1%	2%
	PAM - (%)	0%	0%	0%
Gramaje	g/m ²	132,4	133,4	130,3
Cenizas	%	10,0	12,4	12,1
Gurley	s	19	14	16
	CV (%)	4,2	4,7	4,3
Estallido	kPa	248	358	360
	CV (%)	4,5	5,6	5,4
i _{Estallido}	kPa m ² /g	1,87	2,68	2,76
i _{SCT}	kNm/kg	19,92	23,54	25,43
	CV (%)	5,9	5,1	5,6
Humedad (Hd)	%	6,8	7,0	6,7
Espesor (Tapio)	μm	200,9	195,8	188,0
	CV (%)	3,3	2,9	2,4
Densidad	kg/m ³	659	681	693
C. ROTURA	kN/m	4,24	5,63	5,87
	CV(%)	5,5	4,0	5,4
i _{Tracción}	kNm/kg	32,0	42,2	45,0
Alargamiento	%	1,7	2,5	2,4
	CV(%)	9,6	8,8	9,7
TEA	J/m ²	49,6	96,4	99,5
	CV(%)	15,7	13,0	15,7
i _{TEA}	J/kg	374,7	723,0	763,0
Módulo de Young	MPa	3643	4174	4486

Tabla 7. Propiedades mecánicas obtenidas tras la incorporación de Quitosano a diferentes dosis (AGF).

Propiedades		Blanco promedio (AGF)	Blanco a pH=5	Incorporación 1% Quitosano	Incorporación 3% Quitosano
Formulación	Quitosano (%)	0%	0%	1%	3%
Gramaje	g/m ²	132,4	133,9	132,6	130,7
Cenizas	%	10,0	7,2	6,3	5,5
Gurley	s	19	21	18	17
	CV (%)	4,2	5,3	3,1	3,7
Estallido	kPa	248	294	309	315
	CV (%)	4,5	3,0	5,5	4,8
i _{Estallido}	kPa m ² /g	1,87	2,19	2,33	2,41
i _{SCT}	kNm/kg	19,92	22,71	23,53	24,70
	CV (%)	5,9	6,5	5,7	4,4
Humedad (Hd)	%	6,8	6,3	7,0	6,4
Espesor (Tapio)	μm	201,0	199,3	198,9	197,8
	CV (%)	3,3	5,0	3,1	5,5
Densidad	kg/m ³	659	672	667	661
C. ROTURA	kN/m	4,24	4,95	5,32	5,10
	CV(%)	5,5	5,6	4,9	6,8
i _{Tracción}	kNm/kg	32,0	36,9	40,1	38,7
Alargamiento	%	1,7	1,9	2,0	2,0
	CV(%)	9,6	10,6	8,1	9,2
TEA	J/m ²	49,6	64,6	72,0	67,5
	CV(%)	15,7	15,5	12,3	16,5
i _{TEA}	J/kg	374,7	482,4	543,1	516,4
Módulo de Young	MPa	3643	3986	4140	3947

ANEXO

Tabla 8. Propiedades mecánicas obtenidas tras la incorporación de Quitosano al 1%, modificando los tiempos de preparación del mismo (AGF).

Propiedades		Blanco promedio (AGF)	Incorporación 1% Quitosano 2 horas de preparación	Incorporación 1% Quitosano 14 horas de preparación
Formulación	Quitosano (%)	0%	1%	1%
Gramaje	g/m ²	132,4	132,6	132,6
Cenizas	%	10,0	5,3	6,3
Gurley	s	19	18	18
	CV (%)	4,2	3,5	3,1
Estallido	kPa	248	293	309
	CV (%)	4,5	4,7	5,5
i _{Estallido}	kPa m ² /g	1,87	2,21	2,33
i _{SCT}	kNm/kg	19,92	22,81	23,53
	CV (%)	5,9	6,1	5,7
Humedad (Hd)	%	6,8	7,4	7,0
Espesor (Tapio)	μm	201,0	199,5	198,9
	CV (%)	3,3	3,3	3,1
Densidad	kg/m ³	659	665	667
C. ROTURA	kN/m	4,24	5,12	5,32
	CV (%)	5,5	2,0	4,9
i _{Tracción}	kNm/kg	32,0	38,6	40,1
Alargamiento	%	1,7	2,0	2,0
	CV(%)	9,6	5,4	8,1
TEA	J/m ²	49,6	68,4	72,0
	CV (%)	15,7	5,9	12,3
i _{TEA}	J/kg	374,7	515,8	543,1
Módulo de Young	MPa	3643	4011	4140

Tabla 9. Propiedades mecánicas obtenidas tras la incorporación de Quitosano al 1%, modificando el pH de la pasta en la incorporación (AGF).

Propiedades		Blanco promedio (AGF)	Incorporación 1% Quitosano pH=5	Incorporación 1% Quitosano pH=6,5
Formulación	Quitosano (%)	0%	1%	1%
Gramaje	g/m ²	132,4	132,6	135,1
Cenizas	%	10,0	6,3	9,3
Gurley	s	19	18	17
	CV (%)	4,2	3,1	4,4
Estallido	kPa	248	309	315
	CV (%)	4,5	5,5	6,7
i _{Estallido}	kPa m ² /g	1,87	2,33	2,33
i _{SCT}	kNm/kg	19,92	23,53	22,57
	CV (%)	5,9	5,7	6,9
Humedad (Hd)	%	6,8	7,0	6,7
Espesor (Tapio)	μm	201,0	198,9	205,9
	CV (%)	3,3	3,1	3,0
Densidad	kg/m ³	659	667	656
C. ROTURA	kN/m	4,24	5,32	5,05
	CV(%)	5,5	4,9	5,9
i _{Tracción}	kNm/kg	32,0	40,1	37,4
Alargamiento	%	1,7	2,0	2,0
	CV (%)	9,6	8,1	8,1
TEA	J/m ²	49,6	72,0	69,2
	CV (%)	15,7	12,3	14,4
i _{TEA}	J/kg	374,7	543,1	512,6
Módulo de Young	MPa	3643	4140	3692

ANEXO

Tabla 10. Propiedades mecánicas obtenidas tras la incorporación de Quitosano a diferentes dosis (AGF).

Propiedades		Blanco promedio (AGF)	Blanco a pH=5	Incorporación 1% Quitosano	Incorporación 3% Quitosano
Formulación	Quitosano (%)	0%	0%	1%	3%
Gramaje	g/m ²	132,4	133,9	132,6	130,7
Cenizas	%	10,0	7,2	6,3	5,5
Gurley	s	19	21	18	17
	CV (%)	4,2	5,3	3,1	3,7
Estallido	kPa	248	294	309	315
	CV (%)	4,5	3,0	5,5	4,8
i _{Estallido}	kPa m ² /g	1,87	2,19	2,33	2,41
i _{SCT}	kNm/kg	19,92	22,71	23,53	24,70
	CV (%)	5,9	6,5	5,7	4,4
Humedad (Hd)	%	6,8	6,3	7,0	6,4
Espesor (Tapio)	μm	201,0	199,3	198,9	197,8
	CV (%)	3,3	5,0	3,1	5,5
Densidad	kg/m ³	659	672	667	661
C. ROTURA	kN/m	4,24	4,95	5,32	5,10
	CV(%)	5,5	5,6	4,9	6,8
i _{Tracción}	kNm/kg	32,0	36,9	40,1	38,7
Alargamiento	%	1,7	1,9	2,0	2,0
	CV(%)	9,6	10,6	8,1	9,2
TEA	J/m ²	49,6	64,6	72,0	67,5
	CV(%)	15,7	15,5	12,3	16,5
i _{TEA}	J/kg	374,7	482,4	543,1	516,4
Módulo de Young	MPa	3643	3986	4140	3947

Tabla 11. Propiedades mecánicas obtenidas tras la incorporación de PEI y CMC a diferentes pH (AGF).

Propiedades		Blanco promedio (AGF)	PEI/CMC pH 10/6,4	PEI/CMC pH 7/7
Formulación	PEI (%)	0%	1%	1%
	CMC (%)	0%	1%	1%
Gramaje	g/m ²	132,4	129,0	133,6
Cenizas	%	10,0	8,5	10,0
Gurley	s	19	13	14
	CV (%)	4,2	3,3	2,0
Estallido	kPa	248	368	356
	CV (%)	4,5	10,2	4,5
i _{Estallido}	kPa m ² /g	1,87	2,85	2,66
i _{SCT}	kNm/kg	19,92	25,38	23,21
	CV (%)	5,9	7,3	6,5
Humedad (Hd)	%	6,8	7,0	6,8
Espesor (Tapio)	μm	200,9	191,8	202,4
	CV (%)	3,3	3,1	1,8
Densidad	kg/m ³	659	673	660
C. ROTURA	kN/m	4,24	5,71	5,34
	CV(%)	5,5	11,7	4,3
i _{Tracción}	kNm/kg	32,0	44,3	40,0
Alargamiento	%	1,7	2,4	2,1
	CV(%)	9,6	8,3	8,3
TEA	J/m ²	49,6	93,8	78,4
	CV(%)	15,7	17,0	12,0
i _{TEA}	J/kg	374,7	727,1	586,8
Módulo de Young	MPa	3643	4155	3980

ANEXO

Tabla 12. Propiedades mecánicas obtenidas tras la incorporación de PEI y CMC a pH 10/6,4 modificando el tiempo de incorporación de la CMC (AGF).

Propiedades		Blanco promedio (AGF)	PEI/CMC 10 min / 20 min	PEI/CMC 10 min / 10min
Formulación	PEI (%)	0%	1%	1%
	CMC (%)	0%	1%	1%
Gramaje	g/m ²	132,4	129,0	131,6
Cenizas	%	10,0	8,5	9,0
Gurley	s	19	13	14
	CV (%)	4,2	3,3	2,6
Estallido	kPa	248	368	357
	CV (%)	4,5	10,2	4,8
i _{Estallido}	kPa m ² /g	1,87	2,85	2,72
i _{SCT}	kNm/kg	19,92	25,38	24,76
	CV (%)	5,9	7,3	4,5
Humedad (Hd)	%	6,8	7,0	6,9
Espesor (Tapio)	μm	200,9	191,8	195,2
	CV (%)	3,3	3,1	3,0
Densidad	kg/m ³	659	673	674
C. ROTURA	kN/m	4,24	5,71	5,34
	CV(%)	5,5	11,7	4,0
i _{Tracción}	kNm/kg	32,0	44,3	40,6
Alargamiento	%	1,7	2,4	2,2
	CV(%)	9,6	8,3	10,1
TEA	J/m ²	49,6	93,8	76,6
	CV(%)	15,7	17,0	13,6
i _{TEA}	J/kg	374,7	727,1	582,3
Módulo de Young	MPa	3643	4155	3697

Tabla 13. Propiedades mecánicas obtenidas tras la incorporación de PEI y CMC modificando los tiempos de preparación del PEI (AGF).

Propiedades		Blanco promedio (AGF)	PEI / CMC 30 min preparación PEI	PEI / CMC 2 horas preparación PEI	PEI / CMC toda la noche (14horas) preparación PEI
Formulación	PEI (%)	0%	1%	1%	1%
	CMC (%)	0%	1%	1%	1%
Gramaje	g/m ²	132,4	132,5	132,6	131,8
Cenizas	%	10,0	9,5	10,5	8,5
Gurley	s	19	14	16	13
	CV (%)	4,2	3,6	1,5	3,1
Estallido	kPa	248	359	330	359
	CV (%)	4,5	4,5	9,2	5,3
i _{Estallido}	kPa m ² /g	1,87	2,71	2,49	2,72
i _{SCT}	kNm/kg	19,92	23,97	24,54	24,00
	CV (%)	5,9	6,7	5,1	3,8
Humedad (Hd)	%	6,8	6,5	6,9	7,2
Espesor (Tapio)	μm	200,9	193,8	191,6	193,7
	CV (%)	3,3	2,4	3,0	2,8
Densidad	kg/m ³	659	684	692	681
C. ROTURA	kN/m	4,24	5,69	5,37	5,37
	CV(%)	5,5	6,1	4,4	4,6
i _{Tracción}	kNm/kg	32,0	42,9	40,5	40,7
Alargamiento	%	1,7	2,3	2,1	2,2
	CV(%)	9,6	8,5	8,7	6,7
TEA	J/m ²	49,6	90,0	73,1	79,1
	CV(%)	15,7	12,7	13,2	12,2
i _{TEA}	J/kg	374,7	679,4	551,4	600,2
Módulo de Young	MPa	3643	4297	4005	3840

ANEXO

Tabla 14. Propiedades mecánicas obtenidas tras la incorporación de PEI y CMC a pH 10/6,4 modificando el pH sólo en el polímero o en el polímero y en la pasta de papel (AGF).

Propiedades		Blanco promedio (AGF)	PEI / CMC pH 10/6,4 en polímero y pasta	PEI / CMC pH 10/6,4 sólo en polímero
Formulación	PEI (%)	0%	1%	1%
	CMC (%)	0%	1%	1%
Gramaje	g/m ²	132,4	131,9	132,5
Cenizas	%	10,0	8,9	9,5
Gurley	s	19	14	14
	CV (%)	4,2	2,4	3,6
Estallido	kPa	248	329	359
	CV (%)	4,5	5,2	4,5
i _{Estallido}	kPa m ² /g	1,87	2,50	2,71
i _{SCT}	kNm/kg	19,92	22,94	23,97
	CV (%)	5,9	5,5	6,7
Humedad (Hd)	%	6,8	6,3	6,5
Espesor (Tapio)	μm	200,9	199,3	193,8
	CV (%)	3,3	3,2	2,4
Densidad	kg/m ³	659	662	684
C. ROTURA	kN/m	4,24	5,45	5,69
	CV(%)	5,5	4,7	6,1
i _{Tracción}	kNm/kg	32,0	41,3	42,9
Alargamiento	%	1,7	2,1	2,3
	CV(%)	9,6	9,5	8,5
TEA	J/m ²	49,6	76,4	90,0
	CV(%)	15,7	13,4	12,7
i _{TEA}	J/kg	374,7	579,4	679,4
Módulo de Young	MPa	3643	4320	4297

Tabla 15. Propiedades mecánicas obtenidas tras la incorporación de PAH y CMC (AGF).

Propiedades		Blanco promedio (AGF)	PAH / CMC
Formulación	PAH (%)	0%	1%
	CMC (%)	0%	1%
Gramaje	g/m ²	132,4	134,9
Cenizas	%	10,0	10,0
Gurley	s	19	15
	CV (%)	4,2	1,3
Estallido	kPa	248	338
	CV (%)	4,5	3,0
iEstallido	kPa m ² /g	1,87	2,51
iSCT	kNm/kg	19,92	24,18
	CV (%)	5,9	8,8
Humedad (Hd)	%	6,8	6,3
Espesor (Tapio)	μm	200,9	199,7
	CV (%)	3,3	5,5
Densidad	kg/m ³	659	675
C. ROTURA	kN/m	4,24	5,67
	CV(%)	5,5	6,3
iTracción	kNm/kg	32,0	42,0
Alargamiento	%	1,7	2,1
	CV(%)	9,6	9,3
TEA	J/m ²	49,6	79,7
	CV(%)	15,7	12,3
iTEA	J/kg	374,7	590,8
Módulo de Young	MPa	3643	4022

ANEXO

Tabla 16. Propiedades mecánicas obtenidas tras la incorporación de PVA y CMC en capas (AGF).

Propiedades		Blanco promedio (AGF)	PVA	PVA / CMC (2 capas)	PVA / CMC (4 capas)
Formulación	PVA (%)	0%	1%	1%	2%
	CMC (%)	0%	0%	1%	2%
Gramaje	g/m ²	132,4	134,3	131,4	133,4
Cenizas	%	10,0	11,5	8,9	9,7
Gurley	s	19	14	15	14
	CV (%)	4,2	3,3	2,4	3,3
Estallido	kPa	248	347	397	432
	CV (%)	4,5	4,8	6,2	3,9
i _{Estallido}	kPa m ² /g	1,87	2,59	3,02	3,24
i _{SCT}	kNm/kg	19,92	23,71	24,74	27,35
	CV (%)	5,9	7,6	5,9	6,9
Humedad (Hd)	%	6,8	6,1	6,6	6,7
Espesor (Tapio)	μm	200,9	183,8	191,4	195,1
	CV (%)	3,3	4,1	2,7	3,3
Densidad	kg/m ³	659	731	687	684
C. ROTURA	kN/m	4,24	5,67	6,04	6,82
	CV(%)	5,5	8,8	5,7	5,3
i _{Tracción}	kNm/kg	32,0	42,2	46,0	51,1
Alargamiento	%	1,7	2,3	2,5	2,8
	CV(%)	9,6	5,3	9,0	6,8
TEA	J/m ²	49,6	90,5	101,9	130,4
	CV(%)	15,7	14,5	14,2	11,1
i _{TEA}	J/kg	374,7	673,9	775,5	977,6
Módulo de Young	MPa	3643	4271	4366	4352

Anexo II: Tablas de resultados del capítulo 5

Tabla 17. Propiedades mecánicas obtenidas tras la incorporación de PAM (+) a distintas dosis con aguas de proceso (AGP).

Propiedades		Blanco AGP	Incorporación 0,3%PAM(+)	Incorporación 0,6%PAM(+)	Incorporación 1%PAM(+)	Incorporación 1,5%PAM(+)
Formulación	retentivo	0,02%	0,02%	0,02%	0,02%	0,02%
	PAM + (%)	0,00%	0,30%	0,60%	1,00%	1,50%
Gramaje	g/m ²	132,7	131,3	131,3	132,3	130,6
Cenizas	%	20,4	25,1	23,2	23,1	21,0
Gurley	s	53	59	48	29	30
	CV (%)	8,7	6,8	6,2	7,2	7,6
Estallido	kPa	238	256	289	286	320
	CV (%)	4,3	5,6	6,3	4,5	4,6
i _{Estallido}	kPa m ² /g	1,79	1,87	2,20	2,16	2,45
i _{SCST}	kNm/kg	20,27	21,94	23,73	23,44	24,88
	CV (%)	5,3	5,8	6,0	5,2	5,5
Humedad (Hd)	%	6,4	6,1	6,4	6,3	6,7
Espesor (Tapio)	μm	179,0	175,7	164,9	167,9	162,9
	CV (%)	3,0	1,8	0,9	3,1	3,6
Densidad	kg/m ³	741	780	796	788	801
C. ROTURA	kN/m	3,97	4,44	4,53	4,56	4,82
	CV(%)	4,2	3,2	6,2	3,6	4,1
i _{Tracción}	kNm/kg	29,9	32,4	34,5	34,4	36,9
Alargamiento	%	2,0	2,0	2,2	2,2	2,5
	CV(%)	9,4	8,5	12,4	7,3	7,7
TEA	J/m ²	54,3	62,4	67,2	67,2	78,0
	CV(%)	13,4	11,5	18,4	10,7	13,1
i _{TEA}	J/kg	409,8	455,5	511,5	507,3	597,4
Módulo de Young	MPa	3508	3781	4038	3897	4429

ANEXO

Tabla 18. Propiedades mecánicas obtenidas tras la incorporación de 2 capas de PAMs a distintas dosis con aguas de proceso.

Propiedades		Blanco AGP	Incorporación 0,3%PAM(+) + 0,15%PAM(-)	Incorporación 0,6%PAM(+) + 0,3%PAM(-)	Incorporación 1%PAM(+) + 0,5%PAM(-)	Incorporación 1,5%PAM(+) + 0,75%PAM(-)
Formulación	retentivo	0,02%	0,02%	0,02%	0,02%	0,02%
	PAM + (%)	0,00%	0,30%	0,60%	1,00%	1,50%
	PAM - (%)	0,00%	0,15%	0,30%	0,50%	0,75%
Gramaje	g/m ²	132,0	129,7	131,8	133,7	123,7
Cenizas	%	20,1	25,2	23,5	22,9	19,8
Gurley	s	48	61	35	24	18
	CV (%)	6,7	7,1	2,9	3,9	8,7
Estallido	kPa	231	269	271	265	270
	CV (%)	4,5	3,4	3,9	4,4	9,7
i _{Estallido}	kPa m ² /g	1,75	2,07	2,06	1,98	2,17
i _{SCT}	kNm/kg	20,08	23,18	22,22	22,18	22,84
	CV (%)	5,2	5,6	6,2	6,9	7,7
Humedad (Hd)	%	6,1	5,8	6,0	6,1	6,7
Espesor (Tapio)	μm	183,5	168,0	168,5	171,1	167,5
	CV (%)	3,1	3,2	3,3	3,5	2,9
Densidad	kg/m ³	720	772	782	782	739
C. ROTURA	kN/m	3,89	4,39	4,48	4,60	4,49
	CV(%)	4,0	4,6	3,8	4,5	6,6
i _{Tracción}	kNm/kg	29,5	33,9	34,0	34,4	36,2
Alargamiento	%	2,0	2,3	2,2	2,2	2,5
	CV(%)	9,4	11,2	8,5	11,0	7,3
TEA	J/m ²	53,0	69,7	66,9	70,3	71,9
	CV(%)	12,6	15,8	12,9	16,0	11,5
iTEA	J/kg	401,8	537,4	507,4	525,4	576,6
Módulo de Young	MPa	3414	3691	3933	3955	4056

Tabla 19. Propiedades mecánicas obtenidas tras la incorporación de 4 capas de PAMs a distintas dosis con aguas de proceso (AGP).

Propiedades		Blanco AGP	Incorporación 0,6%PAM(+) + 0,3%PAM(-) + 0,6%PAM(+) + 0,3%PAM(-)	Incorporación 1%PAM(+) + 0,5%PAM(-) + 1%PAM(+) + 0,5%PAM(-)
Formulación	retentivo	0,02%	0,02%	0,02%
	PAM + (%)	0,00%	0,12%	2,00%
	PAM - (%)	0,00%	0,60%	1,00%
Gramaje	g/m ²	130,6	125,8	130,4
Cenizas	%	19,5	20,5	20,8
Gurley	s	37	23	21
	CV (%)	2,6	5,0	7,0
Estallido	kPa	217	282	306
	CV (%)	5,0	4,5	5,4
i _{Estallido}	kPa m ² /g	1,66	2,24	2,35
i _{SCT}	kNm/kg	19,69	23,65	24,17
	CV (%)	5,1	6,4	5,8
Humedad (Hd)	%	5,5	6,2	5,7
Espesor (Tapiro)	μm	192,5	158,4	167,7
	CV (%)	3,3	0,4	2,6
Densidad	kg/m ³	679	794	778
C. ROTURA	kN/m	3,75	4,61	5,12
	CV(%)	3,5	4,1	3,9
i _{Tracción}	kNm/kg	28,7	36,6	39,2
Alargamiento	%	2,0	2,1	2,2
	CV(%)	9,2	8,6	7,7
TEA	J/m ²	50,4	67,1	77,8
	CV(%)	11,0	13,2	12,1
i _{TEA}	J/kg	385,8	531,6	596,5
Módulo de Young	MPa	3225	4414	4528

ANEXO

Tabla 20. Propiedades mecánicas obtenidas tras la incorporación de 1%PAM(+) con aguas frescas y con aguas de proceso (AGP).

Propiedades		Blanco AGF	Blanco AGP	Incorporación 1%PAM(+) AGF	Incorporación 1%PAM(+) AGP
Formulación	retentivo	0,00%	0,02%	0,00%	0,02%
	PAM + (%)	0,00%	0,00%	1,00%	1,00%
	PAM - (%)	0,00%	0,00%	0,00%	0,00%
Gramaje	g/m ²	132,4	134,4	133,4	132,3
Cenizas	%	10,0	21,7	12,4	23,1
Gurley	s	19	48	14	29
	CV (%)	4,2	4,9	4,7	7,2
Estallido	kPa	248	200	358	286
	CV (%)	4,5	3,1	5,6	4,5
i _{Estallido}	kPa m ² /g	1,87	1,49	2,68	2,20
i _{SCT}	kNm/kg	19,92	18,21	23,54	23,40
	CV (%)	5,9	5,9	5,1	5,1
Humedad (Hd)	%	6,8	6,1	7,0	6,3
Espesor (Tapio)	μm	200,9	195,4	195,7	167,9
	CV (%)	3,3	2,3	2,8	3,1
Densidad	kg/m ³	659	688	681	788
C. ROTURA	kN/m	4,24	3,51	5,63	4,60
	CV(%)	5,5	4,2	4,0	3,6
i _{Tracción}	kNm/kg	32,0	26,1	42,2	34,4
Alargamiento	%	1,7	1,9	2,5	2,2
	CV(%)	9,6	6,7	8,8	7,3
TEA	J/m ²	49,6	43,3	96,4	67,2
	CV(%)	15,7	10,9	13,0	10,7
i _{TEA}	J/kg	374,7	322,3	723,0	507,3
Módulo de Young	MPa	3643	3013	4174	3897

Tabla 21. Propiedades mecánicas obtenidas tras la incorporación de 1%PAM(+) + 1%PAM(-) con aguas frescas y con aguas de proceso (AGP)-

Propiedades		Blanco AGF	Blanco AGP	Incorporación 1%PAM(+) + 1% PAM(-) AGF	Incorporación 1%PAM(+) + 1% PAM(-) AGP
Formulación	retentivo	0,00%	0,02%	0,00%	0,02%
	PAM + (%)	0,00%	0,00%	1,00%	1,00%
	PAM - (%)	0,00%	0,00%	1,00%	1,00%
Gramaje	g/m ²	132,4	134,4	133,4	134,7
Cenizas	%	10,0	21,7	11,8	23,9
Gurley	s	19	48	15	29
	CV (%)	4,2	4,9	8,7	7,0
Estallido	kPa	248	200	369	267
	CV (%)	4,5	3,1	8,4	2,4
i _{Estallido}	kPa m ² /g	1,87	1,49	2,77	1,98
i _{SCT}	kNm/kg	19,92	18,21	24,00	22,22
	CV (%)	5,9	5,9	4,8	4,9
Humedad (Hd)	%	6,8	6,1	7,2	6,0
Espesor (Tapiro)	μm	200,9	195,4	192,8	178,8
	CV (%)	3,3	2,3	3,8	2,0
Densidad	kg/m ³	659	688	692	754
C. ROTURA	kN/m	4,24	3,51	5,58	4,35
	CV(%)	5,5	4,2	3,9	3,3
i _{Tracción}	kNm/kg	32,0	26,1	41,8	32,3
Alargamiento	%	1,7	1,9	2,4	2,4
	CV(%)	9,6	6,7	7,4	4,4
TEA	J/m ²	49,6	43,3	91,5	67,4
	CV(%)	15,7	10,9	11,0	7,2
iTEA	J/kg	374,7	322,3	685,5	500,3
Módulo de Young	MPa	3643	3013	4194	3746

ANEXO

Tabla 22. Propiedades mecánicas obtenidas tras la incorporación de 1%PAM(+) + 1%PAM(-) + 1%PAM(+) + 1%PAM(-) con aguas frescas y con aguas de proceso (AGP).

Propiedades		Blanco AGF	Blanco AGP	Incorporación 1%PAM(+) + 1% PAM(-) + 1% PAM(+) + 1% PAM(-) AGF	Incorporación 1%PAM(+) + 1% PAM(-) + 1% PAM(+) + 1% PAM(-) AGP
Formulación	retentivo	0,00%	0,02%	0,00%	0,02%
	PAM + (%)	0,00%	0,00%	2,00%	2,00%
	PAM - (%)	0,00%	0,00%	2,00%	2,00%
Gramaje	g/m ²	132,4	134,4	127,2	130,0
Cenizas	%	10,0	21,7	10,0	19,9
Gurley	s	19	48	11	32
	CV (%)	4,2	4,9	13,8	11,0
Estallido	kPa	248	200	410	344
	CV (%)	4,5	3,1	5,0	3,3
i _{Estallido}	kPa m ² /g	1,87	1,49	3,22	2,64
i _{SCT}	kNm/kg	19,92	18,21	27,43	26,29
	CV (%)	5,9	5,9	5,2	6,3
Humedad (Hd)	%	6,8	6,1	7,3	6,2
Espesor (Tapio)	μm	200,9	195,4	176,1	155,1
	CV (%)	3,3	2,3	1,7	4,4
Densidad	kg/m ³	659	688	722	838
C. ROTURA	kN/m	4,24	3,51	6,52	5,55
	CV(%)	5,5	4,2	3,1	3,7
i _{Tracción}	kNm/kg	32,0	26,1	51,3	42,7
Alargamiento	%	1,7	1,9	2,9	2,8
	CV(%)	9,6	6,7	6,3	8,5
TEA	J/m ²	49,6	43,3	131,2	103,1
	CV(%)	15,7	10,9	9,4	11,9
iTEA	J/kg	374,7	322,3	1031,5	793,0
Módulo de Young	MPa	3643	3013	4586	4687

Tabla 23. Propiedades mecánicas obtenidas tras la incorporación de 2 capas de PAMs con aguas de proceso cambiando el orden de incorporación de las capas (AGP).

Propiedades		Blanco AGP	Incorporación 0,3%PAM(+) + 0,15%PAM(-)	Incorporación 0,15%PAM(-) + 0,3%PAM(+)	Incorporación 0,6%PAM(+) + 0,3%PAM(-)	Incorporación 0,3%PAM(-) + 0,6%PAM(+)
Formulación	retentivo	0,02%	0,02%	0,02%	0,02%	0,02%
	PAM + (%)	0,00%	0,30%	0,30%	0,60%	0,60%
	PAM - (%)	0,00%	0,15%	0,15%	0,30%	0,30%
Gramaje	g/m ²	132,0	129,7	132,9	131,8	131,1
Cenizas	%	20,1	25,2	25,5	23,5	22,6
Gurley	s	48	61	70	35	23
	CV (%)	6,7	7,1	4,9	2,9	2,1
Estallido	kPa	231	269	257	271	256
	CV (%)	4,5	3,4	3,7	3,9	4,9
i _{Estallido}	kPa m ² /g	1,75	2,07	1,94	2,06	1,95
isct	kNm/kg	20,08	23,18	21,77	22,22	21,20
	CV (%)	5,2	5,6	5,4	6,2	4,4
Humedad (Hd)	%	6,1	5,8	5,8	6,0	5,5
Espesor (Tapio)	μm	183,4	168,0	173,4	168,5	168,7
	CV (%)	3,1	3,2	5,7	3,3	1,9
Densidad	kg/m ³	720	772	766	782	777
C. ROTURA	kN/m	3,89	4,39	4,32	4,48	4,27
	CV(%)	4,0	4,6	2,0	3,8	3,9
i _{Tracción}	kNm/kg	29,5	33,9	32,5	34,0	32,6
Alargamiento	%	2,0	2,3	2,1	2,2	2,1
	CV(%)	9,4	11,2	9,3	8,5	10,7
TEA	J/m ²	53,0	69,7	62,5	66,9	59,0
	CV(%)	12,6	15,8	12,7	12,9	16,0
iTEA	J/kg	401,8	537,4	470,3	507,4	450,1
Módulo de Young	MPa	3414	3691	3690	3933	3780

ANEXO

Tabla 24. Propiedades mecánicas obtenidas tras la incorporación de 2 capas de PAMs con aguas de proceso cambiando el orden de incorporación de las capas (AGP).

Propiedades		Blanco AGP	Incorporación 1%PAM(+) + 0,5%PAM(-)	Incorporación 0,5%PAM(-) + 1%PAM(+)	Incorporación 1,5%PAM(+) + 0,75%PAM(-)	Incorporación 0,75%PAM(-) + 1,5%PAM(+)
Formulación	retentivo	0,02%	0,02%	0,02%	0,02%	0,02%
	PAM + (%)	0,00%	1,00%	1,00%	1,50%	1,50%
	PAM - (%)	0,00%	0,50%	0,50%	0,75%	0,75%
Gramaje	g/m ²	132,0	133,7	130,1	123,7	114,5
Cenizas	%	20,1	22,9	24,8	19,8	18,2
Gurley	s	48	24	48	18	24
	CV (%)	6,7	3,9	3,2	8,7	5,5
Estallido	kPa	231	265	269	270	253
	CV (%)	4,5	4,4	5,2	9,7	3,1
i _{Estallido}	kPa m ² /g	1,75	1,98	2,07	2,17	2,21
isct	kNm/kg	20,08	22,18	24,16	22,84	23,51
	CV (%)	5,2	6,9	5,9	7,7	5,5
Humedad (Hd)	%	6,1	6,1	5,8	6,7	7,3
Espesor (Tapio)	μm	183,4	171,1	170,0	167,5	143,4
	CV (%)	3,1	3,5	3,3	2,9	0,3
Densidad	kg/m ³	720	782	765	739	799
C. ROTURA	kN/m	3,89	4,60	4,23	4,49	4,17
	CV(%)	4,0	4,5	2,5	6,6	3,9
i _{Tracción}	kNm/kg	29,5	34,4	32,5	36,2	36,4
Alargamiento	%	2,0	2,2	1,9	2,5	2,0
	CV(%)	9,4	11,0	12,0	7,3	5,5
TEA	J/m ²	53,0	70,3	52,9	71,9	57,5
	CV(%)	12,6	16,0	16,0	11,5	9,7
iTEA	J/kg	401,8	525,4	406,6	576,6	502,0
Módulo de Young	MPa	3414	3955	3673	4056	4362

Tabla 25. Comparación de las propiedades mecánicas obtenidas tras la incorporación de 2 capas de PAMs con las distintas poliacrilamidas catiónicas (AGP).

Propiedades		Blanco AGP	1%PAM 1(+) + 1%PAM(-)	1%PAM 2(+) + 1%PAM(-)	1%PAM 3(+) + 1%PAM(-)	1%PAM 4(+) + 1%PAM(-)	1%PAM 5(+) + 1%PAM(-)
Formulación	retentivo	0,02%	0,02%	0,02%	0,02%	0,02%	0,02%
	PAM + (%)	0,00%	1,00%	1,00%	1,00%	1,00%	1,00%
	PAM - (%)	0,00%	1,00%	1,00%	1,00%	1,00%	1,00%
Gramaje	g/m ²	131,9	132,6	132,5	132,2	132,8	131,3
Cenizas	%	20,6	17,4	21,9	22,2	23,7	17,8
Gurley	s	46	37	29	27	18	40
	CV (%)	7,0	3,3	6,2	5,0	8,2	6,5
Estallido	kPa	213	308	271	237	181	300
	CV (%)	4,7	6,3	4,8	4,5	4,4	8,0
i _{Estallido}	kPa m ² /g	1,62	2,32	2,05	1,80	1,36	2,30
i _{SCT}	kNm/kg	18,04	23,05	21,63	20,32	19,41	24,00
	CV (%)	7,2	6,5	6,2	5,3	9,9	4,5
Humedad (Hd)	%	6,8	7,0	6,7	6,6	6,6	6,8
Espesor (Tapio)	μm	184,8	179,5	177,9	180,6	185,7	182,0
	CV (%)	2,9	3,4	2,5	4,0	3,2	4,1
Densidad	kg/m ³	713	739	745	733	716	721
C. ROTURA	kN/m	3,60	5,03	4,46	4,01	3,47	5,10
	CV(%)	4,6	5,8	3,9	5,8	6,3	4,4
i _{Tracción}	kNm/kg	27,4	37,9	33,7	30,4	26,1	38,6
Alargamiento	%	1,7	2,4	2,0	1,9	1,4	2,3
	CV(%)	12,3	9,7	7,9	12,9	10,1	10,6
TEA	J/m ²	41,5	77,2	60,9	51,9	32,0	80,6
	CV(%)	17,9	15,9	13,0	19,8	18,0	15,3
i _{TEA}	J/kg	315,2	582,1	459,3	392,8	241,1	613,7
Módulo de Young	MPa	3340	4209	3908	3574	3517	3646

ANEXO

Tabla 26. Comparación de las propiedades mecánicas obtenidas tras la incorporación de 4 capas de PAMs con las distintas poliacrilamidas catiónicas (AGP).

Propiedades		Blanco AGP	1%PAM 1(+) + 1%PAM(-) + 1%PAM 1(+) + 1%PAM(-)	1%PAM 5(+) + 1%PAM(-) + 1%PAM 5(+) + 1%PAM(-)
Formulación	retentivo	0,02%	0,02%	0,02%
	PAM + (%)	0,00%	2,00%	2,00%
	PAM - (%)	0,00%	2,00%	2,00%
Gramaje	g/m ²	131,9	129,9	127,5
Cenizas	%	20,6	14,5	14,6
Gurley	s	46	33	30
	CV (%)	7,0	6,6	3,8
Estallido	kPa	213	335	322
	CV (%)	4,7	5,8	10,3
i _{Estallido}	kPa m ² /g	1,62	2,60	2,50
i _{SCT}	kNm/kg	18,04	26,20	26,40
	CV (%)	7,2	5,5	7,6
Humedad (Hd)	%	6,8	7,0	7,0
Espesor (Tapio)	μm	184,8	183,6	182,1
	CV (%)	2,9	3,3	5,3
Densidad	kg/m ³	713	708	700
C. ROTURA	kN/m	3,60	5,40	5,40
	CV(%)	4,6	4,7	4,0
i _{Tracción}	kNm/kg	27,4	41,5	42,4
Alargamiento	%	1,7	2,2	2,2
	CV(%)	12,3	13,0	13,7
TEA	J/m ²	41,5	79,8	80,8
	CV(%)	17,9	16,9	19,8
i _{TEA}	J/kg	315,2	614,9	632,5
Módulo de Young	MPa	3340	3902	3973

Tabla 27. Experimentos realizados durante el DOE, para el estudio de las condiciones de agitación, orden y tiempo de incorporación del 1%PAM(+)5 + 1%PAM(-).

Ejecución	Bloque	Orden	Tiempo (min)	Agitación (rpm)	Incremento del i_{SCT} (kNm/kg)	Incremento del $i_{Traccion}$ (kNm/kg)
1	1	Directo	10	1250	3,7	8,7
2	1	Inverso	5	1250	2,4	4,6
3	1	Inverso	2	900	2,5	2,0
4	1	Inverso	0	1250	1,0	1,7
5	1	Inverso	5	900	2,4	2,1
6	1	Inverso	0	900	1,6	1,1
7	1	Directo	5	1250	5,8	9,7
8	1	Directo	2	1250	3,9	0,3
9	1	Directo	5	900	4,2	6,6
10	1	Inverso	10	1250	2,5	2,9
11	1	Inverso	10	900	2,1	4,1
12	1	Directo	10	900	5,7	10,0
13	1	Directo	0	1250	3,02	11,7
14	1	Directo	2	900	4,9	8,5
15	1	Directo	0	900	3,03	3,4
16	1	Inverso	2	1250	2,3	4,3
17	2	Inverso	0	900	2,6	3,3
18	2	Directo	0	900	3,0	3,4
19	2	Directo	0	1250	3,0	3,1
20	2	Inverso	5	900	4,2	6,6
21	2	Inverso	2	900	2,7	4,6
22	2	Directo	10	900	5,9	10
23	2	Inverso	2	1250	3,4	7,6
24	2	Directo	5	1250	5,4	7,0
25	2	Directo	10	1250	5,1	6,9
26	2	Directo	2	900	6,9	8,1
27	2	Inverso	10	1250	2,4	4,3
28	2	Inverso	5	1250	3,0	5,9
29	2	Inverso	10	900	3,6	5,9
30	2	Directo	2	1250	5,2	9,9
31	2	Directo	5	900	6,1	10,1
32	2	Inverso	0	1250	3,8	5,0
33	3	Inverso	5	900	3,5	8,4
34	3	Directo	5	1250	6,0	14,3
35	3	Directo	2	1250	6,9	11,3
36	3	Directo	0	1250	6,3	10,0
37	3	Inverso	0	1250	4,4	4,4
38	3	Directo	5	900	6,1	9,0
39	3	Directo	10	1250	5,2	12,6
40	3	Inverso	0	900	3,5	5,8
41	3	Inverso	10	900	3,0	6,6
42	3	Directo	10	900	5,5	9,6
43	3	Inverso	2	900	3,8	6,9

ANEXO

Tabla 27. Experimentos realizados durante el DOE, para el estudio de las condiciones de agitación, orden y tiempo de incorporación del 1%PAM(+)5 + 1%PAM(-).

Ejecución	Bloque	Orden	Tiempo (min)	Agitación (rpm)	Incremento del i_{SCT} (kNm/kg)	Incremento del $i_{Traccion}$ (kNm/kg)
44	3	Directo	2	900	5,8	11,1
45	3	Inverso	2	1250	3,4	7,6
46	3	Inverso	5	1250	3,5	8,8
47	3	Inverso	10	1250	3,6	10,2
48	3	Directo	0	900	3,3	4,3

Tabla 28. Resultados de la incorporación del 1%PAM(+)5 + 1%PAM(-) durante el DOE, para el estudio de las condiciones de agitación, orden y tiempo de incorporación con AGP. Condiciones: Orden directo(OD) y 1250rpm de agitación.

Propiedades		Blanco (DOE) AGP	OD	OD	OD	OD
			1250 rpm	1250 rpm	1250 rpm	1250 rpm
			0 min	2 min	5 min	10 min
Formulación	retentivo	0,02%	0,02%	0,02%	0,02%	0,02%
	PAM + (%)	0,00%	1,00%	1,00%	1,00%	1,00%
	PAM - (%)	0,00%	1,00%	1,00%	1,00%	1,00%
Gramaje	g/m ²	133,4	133,3	132,8	132,5	130,4
Cenizas	%	20,4	22,5	22,1	21,6	18,5
Gurley	s	51	49	57	67	49
	CV (%)	5,7	11,3	5,9	7,7	5,1
Estallido	kPa	235	260	313	329	333
	CV (%)	7,7	12,7	9,1	9,7	6,7
i _{Estallido}	kPa m ² /g	1,76	1,95	2,35	2,48	2,56
i _{SCT}	kNm/kg	19,74	23,97	25,21	25,58	24,51
	CV (%)	6,7	7,8	6,8	5,0	6,0
Humedad (Hd)	%	6,5	6,4	6,3	6,5	6,7
Espesor (Tapio)	μm	182,6	161,3	166,3	167,0	175,5
	CV (%)	3,3	4,1	4,8	5,5	3,3
Densidad	kg/m ³	731	827	799	793	743
C. Rotura	kN/m	3,95	4,94	5,10	5,21	5,00
	CV(%)	3,6	9,9	4,4	3,6	4,8
i _{Tracción}	kNm/kg	29,6	37,2	38,4	39,3	38,3
Alargamiento	%	1,9	1,8	2,1	2,1	2,2
	CV(%)	9,6	14,6	8,7	8,2	9,1
TEA	J/m ²	53,7	56,1	73,4	75,7	75,7
	CV(%)	13,3	19,3	13,2	11,5	14,3
iTEA	J/kg	402,7	420,4	551,6	570,1	580,5
Módulo de Young	MPa	3643	4622	4820	4817	4377

(*) Cada grupo es el promedio de 3 réplicas en días diferentes. El blanco es promedio de 6 réplicas.

ANEXO

Tabla 29. Resultados experimentos de incorporación del 1%PAM(+)5 + 1%PAM(-) durante el DOE, para el estudio de las condiciones de agitación, orden y tiempo de incorporación con AGP. Condiciones: Orden directo (OD) y 900rpm de agitación.

Propiedades		Blanco (DOE) AGP	OD	OD	OD	OD
			900 rpm	900 rpm	900 rpm	900 rpm
			0 min	2 min	5 min	10 min
Formulación	retentivo	0,02%	0,02%	0,02%	0,02%	0,02%
	PAM + (%)	0,00%	1,00%	1,00%	1,00%	1,00%
	PAM - (%)	0,00%	1,00%	1,00%	1,00%	1,00%
Gramaje	g/m ²	133,4	131,4	132,0	133,4	129,9
Cenizas	%	20,4	24,0	21,5	21,4	20,2
Gurley	s	51	48	46	50	47
	CV (%)	5,7	8,8	11,6	9,0	7,2
Estallido	kPa	235	236	311	323	334
	CV (%)	7,7	9,6	9,1	11,0	9,2
i _{Estallido}	kPa m ² /g	1,76	1,80	2,35	2,43	2,57
i _{ScT}	kNm/kg	19,74	22,83	25,49	25,06	25,30
	CV (%)	6,7	7,9	7,8	6,6	5,9
Humedad (Hd)	%	6,5	6,3	6,4	6,5	6,5
Espesor (Tapio)	μm	182,6	167,1	169,2	170,2	171,8
	CV (%)	3,3	5,5	3,5	2,5	2,0
Densidad	kg/m ³	731	786	780	784	756
C. Rotura	kN/m	3,95	4,30	5,13	5,10	5,13
	CV(%)	3,6	5,2	5,0	5,1	5,1
i _{Tracción}	kNm/kg	29,6	32,7	38,9	38,2	39,5
Alargamiento	%	1,9	1,7	2,1	2,2	2,4
	CV(%)	9,6	10,9	7,6	13,1	6,9
TEA	J/m ²	53,7	50,0	74,5	76,5	86,9
	CV(%)	13,3	17,5	9,5	18,6	10,9
iTEA	J/kg	402,7	380,2	564,9	573,4	668,7
Módulo de Young	MPa	3643	3951	4446	4349	4186

(*) Cada grupo es el promedio de 3 réplicas en días diferentes. El blanco es promedio de 6 réplicas.

Tabla 30. Resultados experimentos de incorporación del 1%PAM(+)5 + 1%PAM(-) durante el DOE, para el estudio de las condiciones de agitación, orden y tiempo de incorporación con AGP. Condiciones: Orden inverso (OI) y 1250rpm de agitación.

Propiedades		Blanco (DOE) AGP	OI	OI	OI	OI
			1250 rpm	1250 rpm	1250 rpm	1250 rpm
			0 min	2 min	5 min	10 min
Formulación	retentivo	0,02%	0,02%	0,02%	0,02%	0,02%
	PAM + (%)	0,00%	1,00%	1,00%	1,00%	1,00%
	PAM - (%)	0,00%	1,00%	1,00%	1,00%	1,00%
Gramaje	g/m ²	133,4	132,0	130,2	129,1	130,8
Cenizas	%	20,4	21,5	20,9	19,6	18,7
Gurley	s	51	44	47	43	48
	CV (%)	5,7	5,8	7,4	5,5	7,8
Estallido	kPa	235	274	279	292	300
	CV (%)	7,7	8,9	6,9	8,2	7,7
i _{Estallido}	kPa m ² /g	1,76	2,08	2,14	2,26	2,30
i _{SCT}	kNm/kg	19,74	22,93	21,77	22,83	22,71
	CV (%)	6,7	5,2	5,7	5,7	5,0
Humedad (Hd)	%	6,5	6,3	6,4	6,4	6,5
Espesor (Tapio)	μm	182,6	173,4	176,8	173,6	178,7
	CV (%)	3,3	4,1	3,4	3,4	3,8
Densidad	kg/m ³	731	761	738	744	732
C. Rotura	kN/m	3,95	4,33	5,06	3,89	4,70
	CV(%)	3,6	66,4	72,5	67,7	70,7
i _{Tracción}	kNm/kg	29,6	22,4	24,6	25,5	25,3
Alargamiento	%	1,9	259,8	236,8	252,7	236,2
	CV(%)	9,6	232,5	215,2	220,1	214,5
TEA	J/m ²	53,7	37,1	47,3	47,9	48,6
	CV(%)	13,3	7,8	11,3	9,1	5,5
iTEA	J/kg	402,7	281,3	364,8	368,1	371,1
Módulo de Young	MPa	3643	2465	2697	2831	2821

(*) Cada grupo es el promedio de 3 réplicas en días diferentes. El blanco es promedio de 6 réplicas.

ANEXO

Tabla 31. Resultados experimentos de incorporación del 1%PAM(+)5 + 1%PAM(-) durante el DOE, para el estudio de las condiciones de agitación, orden y tiempo de incorporación con AGP. Condiciones: Orden inverso (OI) y 900rpm de agitación.

Propiedades		Blanco (DOE) AGP	OI	OI	OI	OI
			900 rpm	900 rpm	900 rpm	900 rpm
			0 min	2 min	5 min	10 min
Formulación	retentivo	0,02%	0,02%	0,02%	0,02%	0,02%
	PAM + (%)	0,00%	1,00%	1,00%	1,00%	1,00%
	PAM - (%)	0,00%	1,00%	1,00%	1,00%	1,00%
Gramaje	g/m ²	133,4	132,1	130,8	132,9	133,2
Cenizas	%	20,4	21,5	20,8	20,2	19,8
Gurley	s	51	43	43	50	51
	CV (%)	5,7	6,8	11,2	3,7	6,4
Estallido	kPa	235	247	269	290	301
	CV (%)	7,7	8,4	7,3	5,6	5,4
i _{Estallido}	kPa m ² /g	1,76	1,87	2,06	2,18	2,26
i _{SCT}	kNm/kg	19,74	22,15	22,58	22,96	22,47
	CV (%)	6,7	5,8	6,1	7,1	5,4
Humedad (Hd)	%	6,5	6,4	6,3	6,5	6,4
Espesor (Tapio)	μm	182,6	176,2	174,8	177,0	173,3
	CV (%)	3,3	3,1	4,0	5,5	3,3
Densidad	kg/m ³	731	750	749	751	769
C. Rotura	kN/m	3,95	4,44	4,54	4,78	4,77
	CV(%)	3,6	3,8	3,8	3,9	3,2
i _{Tracción}	kNm/kg	29,6	33,7	34,7	36,0	35,8
Alargamiento	%	1,9	1,9	2,1	2,2	2,1
	CV(%)	9,6	6,2	7,2	7,6	10,0
TEA	J/m ²	53,7	58,3	66,2	72,2	70,7
	CV(%)	13,3	9,6	11,6	11,2	13,8
iTEA	J/kg	402,7	442,0	506,5	543,1	530,0
Módulo de Young	MPa	3643	3949	3992	4099	4386

(*) Cada grupo es el promedio de 3 réplicas en días diferentes. El blanco es promedio de 6 réplicas.

Tabla 32. Propiedades mecánicas obtenidas con la incorporación de dos capas de poliacrilamida al 0,2% en peso (AGP).

Propiedades		Blanco AGP	0,2%PAM 1(+) + 0,2%PAM(-)
Formulación	retentivo	0,02%	0,02%
	PAM + (%)	0,00%	0,20%
	PAM - (%)	0,00%	0,20%
Gramaje	g/m ²	127,3	132,4
Cenizas	%	20,7	22,9
Gurley	s	41	39
	CV (%)	3,3	5,6
Estallido	kPa	227	236
	CV (%)	6,3	8,0
i _{Estallido}	kPa m ² /g	1,78	1,80
i _{SCT}	kNm/kg	19,03	20,10
	CV (%)	5,8	5,1
Humedad (Hd)	%	6,2	6,2
Espesor (Tapio)	μm	180,5	179,2
	CV (%)	5,1	4,2
Densidad	kg/m ³	705	739
C. ROTURA	kN/m	3,41	3,90
	CV(%)	6,6	4,1
i _{Tracción}	kNm/kg	26,8	29,3
Alargamiento	%	1,7	2,0
	CV(%)	16,7	10,1
TEA	J/m ²	40,4	53,9
	CV(%)	25,9	13,1
i _{TEA}	J/kg	317,4	407,4
Módulo de Young	MPa	3442	3654

ANEXO

Tabla 33. Propiedades mecánicas obtenidas con la incorporación de quitosano con aguas de proceso (AGP).

Propiedades		Blanco AGP	1% quitosano
Formulación	retentivo	0,02%	0,02%
	quitosano (%)	0,00%	1,00%
Gramaje	g/m ²	128,5	131,0
Cenizas	%	13,5	5,7
Gurley	s	23	35
	CV (%)	4,7	9,2
Estallido	kPa	231	358
	CV (%)	6,1	8,4
i _{Estallido}	kPa m ² /g	1,80	2,74
i _{SCT}	kNm/kg	19,81	26,48
	CV (%)	7,1	6,7
Humedad (Hd)	%	6,1	6,6
Espesor (Tapio)	μm	194,9	197,3
	CV (%)	3,1	4,6
Densidad	kg/m ³	659	663
C. ROTURA	kN/m	3,80	5,31
	CV(%)	7,9	9,4
i _{Tracción}	kNm/kg	29,6	40,6
Alargamiento	%	1,6	1,9
	CV(%)	16,1	17,9
TEA	J/m ²	41,0	69,9
	CV(%)	24,9	28,5
i _{TEA}	J/kg	319,0	534,5
Módulo de Young	MPa	3284	3994

Tabla 34. Comparación de las propiedades mecánicas obtenidas con la incorporación de quitosano y almidón catiónico con aguas de proceso (AGP).

Propiedades		Blanco AGP	1% quitosano	1% Almidón catiónico	5% Almidón catiónico
Formulación	retentivo	0,02%	0,02%	0,02%	0,02%
	quitosano (%)	0,00%	1,00%	0,00%	0,00%
	Almidón catiónico (%)	0,00%	0,00%	1,00%	5,00%
Gramaje	g/m ²	127,3	131,0	135,0	129,0
Cenizas	%	17,1	5,7	20,6	19,2
Gurley	s	34	35	59	94
	CV (%)	12,8	9,2	3,5	12,2
Estallido	kPa	231	358	281	334
	CV (%)	7,2	8,4	5,8	9,4
i _{Estallido}	kPa m ² /g	1,74	2,74	2,08	2,58
i _{SCT}	kNm/kg	19,11	26,48	21,21	25,53
	CV (%)	6,6	6,7	6,8	6,8
Humedad (Hd)	%	6,3	6,6	6,6	6,6
Espesor (Tapio)	μm	187,7	197,3	183,4	167,1
	CV (%)	3,9	4,6	3,0	2,6
Densidad	kg/m ³	679	663	736	776
C. ROTURA	kN/m	3,73	5,31	4,26	4,99
	CV(%)	7,1	9,4	5,8	5,2
i _{Tracción}	kNm/kg	29,3	40,6	31,6	38,5
Alargamiento	%	1,9	26,9	2,3	2,6
	CV(%)	13,7	1,9	12,1	13,5
TEA	J/m ²	47,1	17,9	64,0	82,9
	CV(%)	21,5	69,9	18,5	19,3
i _{TEA}	J/kg	369,2	28,5	473,7	641,4
Módulo de Young	MPa	3359	3994	3749	4454

ANEXO

Tabla 35. Propiedades mecánicas obtenidas con la incorporación de PVA VT (AGP).

Propiedades		Blanco AGP	0,25% PVA VT	0,50% PVA VT	0,75% PVA VT	1% PVA VT
Formulación	retentivo	0,02%	0,02%	0,02%	0,02%	0,02%
	PVA VT (%)	0,00%	0,25%	0,50%	0,75%	1,00%
Gramaje	g/m ²	128,0	124,4	134,8	130,1	127,0
Cenizas	%	14,8	18,8	19,4	18,6	21,3
Gurley	s	27	36	36	38	35
	CV (%)	5,5	7,3	6,5	12,4	8,8
Estallido	kPa	196	184	190	220	240
	CV (%)	5,1	4,8	9,9	4,2	4,6
i _{Estallido}	kPa m ² /g	1,53	1,48	1,41	1,69	1,89
i _{SCT}	kNm/kg	17,01	16,40	16,86	18,05	20,57
	CV (%)	5,7	10,8	6,5	3,2	6,5
Humedad (Hd)	%	7,0	6,7	6,9	6,4	6,3
Espesor (Tapio)	μm	193,1	179,6	196,1	179,9	175,4
	CV (%)	3,9	0,6	6,6	2,7	3,2
Densidad	kg/m ³	663	693	688	723	727
C. ROTURA	kN/m	3,45	3,21	3,45	3,64	3,92
	CV(%)	5,1	4,8	3,5	5,4	3,5
i _{Tracción}	kNm/kg	26,9	25,8	25,6	28,0	30,8
Alargamiento	%	1,8	1,9	2,0	2,2	2,1
	CV(%)	8,3	5,9	8,8	10,8	7,9
TEA	J/m ²	42,4	41,5	46,0	55,4	57,0
	CV(%)	14,0	10,8	11,9	17,3	11,5
iTEA	J/kg	331,5	333,6	341,2	425,8	448,0
Módulo de Young	MPa	3000	3062	2839	3200	3505

Tabla 36. Propiedades mecánicas obtenidas con la incorporación de distintas CMCs con aguas de proceso.

Propiedades		Blanco	CMC Carbocel	CMC Calexis	CMC Finnfix 300	CMC Finnfix 150
Formulación	retentivo	0,00%	0,02%	0,00%	0,02%	0,02%
	CMC (%)	0,00%	1,00%	1,00%	1,00%	1,00%
Gramaje	g/m ²	129,3	127,8	129,8	131,0	131,2
Cenizas	%	20,4	19,7	17,5	19,2	19,6
Gurley	s	56	64	99	99	82
	CV (%)	5,5	7,4	8,1	10,0	5,1
Estallido	kPa	228	239	294	277	263
	CV (%)	5,9	4,5	4,9	5,1	4,4
i _{Estallido}	kPa m ² /g	1,80	1,90	2,30	2,10	2,00
i _{SCT}	kNm/kg	20,10	20,80	24,20	23,20	22,90
	CV (%)	6,6	5,8	4,7	5,6	6,0
Humedad (Hd)	%	6,1	6,1	6,2	5,9	5,8
Espesor (Tapio)	μm	183,4	183,7	176,1	176,6	179,1
	CV (%)	3,8	5,4	3,0	3,0	2,9
Densidad	kg/m ³	705	696	737	742	733
C. ROTURA	kN/m	3,80	4,00	4,80	4,60	4,30
	CV(%)	5,4	4,8	5,4	4,9	4,6
i _{Tracción}	kNm/kg	29,7	31,6	37,1	34,9	32,6
Alargamiento	%	1,9	2,0	2,1	2,1	1,9
	CV(%)	7,4	6,6	10,9	10,1	11,2
TEA	J/m ²	50,4	55,8	71,5	66,9	56,5
	CV(%)	12,4	11,0	16,6	15,1	17,3
iTEA	J/kg	389,3	436,7	550,8	511,0	431,0
Módulo de Young	MPa	3540	3618	4254	4081	3921

ANEXO

Tabla 37. Propiedades mecánicas obtenidas con la incorporación de CMC Calexis con aguas de proceso (AGP).

Propiedades		Blanco	0,25 % CMC Calexis	0,5 % CMC Calexis	1 % CMC Calexis	2% CMC Calexis
Formulación	retentivo	0,00%	0,02%	0,00%	0,02%	0,02%
	CMC (%)	0,00%	0,25%	0,50%	1,00%	2,00%
Gramaje	g/m ²	131,7	130,4	130,5	129,0	129,2
Cenizas	%	21,1	20,9	19,9	18,2	17,9
Gurley	s	56	66	69	76	92
	CV (%)	7,0	9,9	6,3	9,5	7,6
Estallido	kPa	231	242	257	278	297
	CV (%)	4,4	4,5	4,4	4,9	4,5
i _{Estallido}	kPa m ² /g	1,80	1,90	2,00	2,20	2,30
i _{SCT}	kNm/kg	19,90	20,50	21,10	22,40	23,40
	CV (%)	6,3	5,7	6,5	6,6	5,6
Humedad (Hd)	%	6,3	6,2	6,4	6,2	6,4
Espesor (Tapio)	μm	181,1	178,6	178,2	177,5	175,7
	CV (%)	3,4	4,6	1,9	2,4	2,9
Densidad	kg/m ³	728	730	732	727	735
C. ROTURA	kN/m	4,00	4,10	4,30	4,70	4,80
	CV(%)	4,5	4,4	4,4	4,5	4,3
i _{Tracción}	kNm/kg	30,4	31,8	32,8	36,2	37,5
Alargamiento	%	2,0	2,1	2,1	2,2	2,3
	CV(%)	8,6	7,3	8,0	7,1	8,4
TEA	J/m ²	53,6	59,9	59,9	70,3	76,0
	CV(%)	13,8	11,6	13,3	11,8	12,6
i _{TEA}	J/kg	407,7	459,5	459,3	544,8	588,3
Módulo de Young	MPa	3661	3650	3722	4020	4077

Tabla 38. Propiedades mecánicas obtenidas con la incorporación de CMC Carbocel con aguas de proceso (AGP).

Propiedades		Blanco	0,25 % CMC Carbocel	0,5 % CMC Carbocel	1 % CMC Carbocel	2% CMC Carbocel
Formulación	retentivo	0,00%	0,02%	0,00%	0,02%	0,02%
	CMC (%)	0,00%	0,25%	0,50%	1,00%	2,00%
Gramaje	g/m ²	131,6	130,7	128,8	129,7	130,6
Cenizas	%	20,5	20,5	20,9	18,6	18,5
Gurley	s	42	47	49	51	59
	CV (%)	7,8	5,8	11,0	8,2	9,0
Estallido	kPa	204	215	217	232	254
	CV (%)	5,2	4,6	3,4	4,1	4,4
i _{Estallido}	kPa m ² /g	1,50	1,60	1,70	1,80	1,90
i _{SCT}	kNm/kg	17,40	18,90	19,20	19,40	20,40
	CV (%)	6,0	4,7	7,2	6,6	9,0
Humedad (Hd)	%	6,5	6,5	6,5	6,6	6,5
Espesor (Tapio)	μm	185,1	184,0	181,6	183,8	180,0
	CV (%)	3,5	3,2	2,6	3,6	3,3
Densidad	kg/m ³	711	711	709	706	726
C. ROTURA	kN/m	3,50	3,60	3,70	4,00	4,20
	CV(%)	5,3	3,7	4,7	7,0	3,8
i _{Tracción}	kNm/kg	26,8	27,2	29,0	30,4	31,7
Alargamiento	%	1,9	1,8	1,9	2,0	2,0
	CV(%)	9,0	8,7	9,1	9,8	8,3
TEA	J/m ²	41,7	41,1	45,7	51,8	54,2
	CV(%)	14,7	13,6	12,6	14,5	12,3
iTEA	J/kg	316,7	314,7	355,3	396,7	412,6
Módulo de Young	MPa	3416	3292	3371	3579	3721

Anexo III: Tablas de resultados del capítulo 6

Tabla 39. Medida espesor de la pared de la fibra mediante métodos ópticos (apartado 3.5.5).

Muestra	Espesor pared de la fibra (μm)	Desviación estándar	Fibra	Espesor pared de la fibra (μm)	Desviación estándar	Fibra
Fibra reciclada de papel SM75	1,94	0,54	1	2,73	0,21	36
	2,94	0,55	2	3,45	0,78	37
	3,94	0,44	3	3,14	0,84	38
	4,94	0,37	4	2,02	0,61	39
	5,94	0,35	5	2,75	0,42	40
	6,94	0,75	6	2,14	0,48	41
	7,94	0,73	7	2,20	0,78	42
	8,94	1,49	8	1,18	0,17	43
	9,94	0,77	9	2,26	0,48	44
	10,94	0,69	10	2,20	0,93	45
	11,94	0,26	11	2,55	0,52	46
	12,94	0,69	12	2,34	0,78	47
	13,94	0,55	13	2,19	0,80	48
	14,94	1,01	14	1,53	0,26	49
	15,94	0,39	15	2,29	0,47	50
	16,94	0,57	16	2,47	0,84	51
	17,94	0,34	17	1,49	0,36	52
	18,94	0,43	18	3,29	0,81	53
	19,94	0,26	19	1,25	0,21	54
	20,94	0,63	20	2,92	1,16	55
	21,94	1,06	21	1,70	0,50	56
	22,94	0,54	22	2,14	0,37	57
	23,94	0,51	23	1,87	0,73	58
	24,94	0,44	24	1,87	0,41	59
	25,94	0,27	25	2,16	0,31	60
	26,94	0,52	26	1,96	0,59	61
	27,94	0,63	27	2,01	0,46	62
	28,94	0,46	28	1,86	0,28	63
	29,94	0,31	29	2,49	0,74	64
	30,94	0,42	30			
	31,94	0,79	31			
	32,94	0,57	32			
	33,94	0,47	33			
	34,94	0,91	34			
	35,94	0,61	35			

Tabla 40. Distribución estándar asociada al espesor pared de la fibra reciclada de papel SM75.

Espesor pared (mm)	Suma de probabilidad	Espesor pared (mm)	Suma de probabilidad	Espesor pared (mm)	Suma de probabilidad
0	0,178	4	3,738	8	0,005
0,1	0,250	4,1	3,219	8,1	0,004
0,2	0,350	4,2	2,766	8,2	0,003
0,3	0,491	4,3	2,370	8,3	0,002
0,4	0,693	4,4	2,023	8,4	0,002
0,5	0,993	4,5	1,720	8,5	0,002
0,6	1,453	4,6	1,456	8,6	0,001
0,7	2,186	4,7	1,228	8,7	0,001
0,8	3,397	4,8	1,031	8,8	0,001
0,9	5,357	4,9	0,864	8,9	0,001
1	8,167	5	0,722	9	0,001
1,1	11,388	5,1	0,603	9,1	0,000
1,2	14,154	5,2	0,503	9,2	0,000
1,3	15,990	5,3	0,420	9,3	0,000
1,4	17,277	5,4	0,351	9,4	0,000
1,5	18,703	5,5	0,293	9,5	0,000
1,6	20,576	5,6	0,246	9,6	0,000
1,7	22,759	5,7	0,207	9,7	0,000
1,8	24,919	5,8	0,175	9,8	0,000
1,9	26,718	5,9	0,148	9,9	0,000
2	27,903	6	0,125	10	0,000
2,1	28,376	6,1	0,107		
2,2	28,216	6,2	0,091		
2,3	27,637	6,3	0,078		
2,4	26,877	6,4	0,066		
2,5	26,052	6,5	0,057		
2,6	25,071	6,6	0,049		
2,7	23,692	6,7	0,042		
2,8	21,755	6,8	0,036		
2,9	19,366	6,9	0,031		
3	16,850	7	0,026		
3,1	14,506	7,1	0,022		
3,2	12,464	7,2	0,019		
3,3	10,717	7,3	0,016		
3,4	9,215	7,4	0,013		
3,5	7,920	7,5	0,011		
3,6	6,805	7,6	0,010		
3,7	5,850	7,7	0,008		
3,8	5,035	7,8	0,007		
3,9	4,338	7,9	0,005		

ANEXO

Tabla 41. Estimación de la anchura de fibras colapsadas-

Población	Anchura de fibra promedio (μm)	Porcentaje de población (%)
0	0,00	0%
0	2,50	0%
0	5,00	0%
1	7,50	1%
3	10,00	3%
10	12,50	11%
10	15,00	11%
11	17,50	12%
4	20,00	4%
6	22,50	6%
12	25,00	13%
8	27,50	9%
6	30,00	6%
4	32,50	4%
4	35,00	4%
0	37,50	0%
3	40,00	3%
0	42,50	0%
6	45,00	6%
1	47,50	1%
4	50,00	4%
0	52,50	0%

Tabla 42. Gramaje, espesor y densidad aparente. Formetas con aguas frescas.

Grupo / Modificación realizada	Presión	Gramaje (g/m²)	Espesor (mm)	Densidad aparente (kg/m³)
Blanco (sin modificar)	P0	63,3	0,098	6467
	P1	62,2	0,114	546
	P2	62,2	0,144	432
1% PAM(+) + 1% PAM(-)	P0	62,3	0,092	668
	P1	61,1	0,099	618
	P2	61,7	0,136	453
1% PAM(+) + 1% PAM(-) + 1% PAM(+) + 1% PAM(-)	P0	58,7	0,081	722
	P1	56,8	0,089	638
	P2	58,2	0,119	489
1% Quitosano	P0	64,4	0,101	638
	P1	65,2	0,124	525
	P2	61,7	0,147	420
1% PVA + 1% CMC	P0	60,8	0,092	663
	P1	59,8	0,114	526
	P2	61,0	0,142	430
1% PVA + 1% CMC + 1% PVA + 1% CMC	P0	61,0	0,088	697
	P1	59,3	0,110	540
	P2	59,2	0,132	449

ANEXO

Tabla 43. Gramaje, espesor y densidad aparente, Formetas con aguas de proceso.

Grupo / Modificación realizada	Presión	Gramaje (g/m ²)	Espesor (mm)	Densidad aparente (kg/m ³)
Blanco (sin modificar)	P0	60,7	0,090	675
	P1	60,3	0,107	566
	P2	61,2	0,133	460
1% PAM(+) + 1% PAM(-)	P0	57,5	0,084	685
	P1	56,4	0,096	589
	P2	56,3	0,121	468
1% PAM(+) + 1% PAM(-) + 1% PAM(+) + 1% PAM(-)	P0	57,7	0,079	727
	P1	56,1	0,083	675
	P2	56,4	0,117	481
1% Quitosano	P0	56,6	0,087	651
	P1	60,3	0,102	541
	P2	55,2	0,129	441
1% PVA + 1% CMC	P0	59,1	0,087	678
	P1	56,1	0,101	554
	P2	56,9	0,127	447
1% PVA + 1% CMC + 1% PVA + 1% CMC	P0	53,0	0,078	678
	P1	55,8	0,099	561
	P2	52,9	0,113	466

Tabla 44. Valores de dispersión de luz (S) para formetas con aguas frescas.

Muestra		S promedio (m ² /g)
Blanco	P0	37,60 ± 1,83
	P1	39,65 ± 2,25
	P2	42,55 ± 1,47
PAM (+) + PAM (-)	P0	35,15 ± 1,99
	P1	37,05 ± 1,49
	P2	40,28 ± 1,22
PAM (+) + PAM (-) + PAM (+) + PAM (-)	P0	32,20 ± 1,35
	P1	34,33 ± 1,05
	P2	35,48 ± 1,57
1% Quitosano	P0	34,97 ± 0,61
	P1	36,57 ± 2,54
	P2	39,92 ± 0,89
PVA + CMC	P0	36,54 ± 0,80
	P1	39,63 ± 1,55
	P2	40,75 ± 1,03
PVA + CMC + PVA + CMC	P0	35,37 ± 1,99
	P1	37,73 ± 1,68
	P2	38,03 ± 0,68

ANEXO

Tabla 45. Valores de dispersión de luz (S) para formetas con aguas de proceso.

Muestra		S promedio (m ² /g)
Blanco	P0	41,89 ± 0,55
	P1	45,94 ± 2,07
	P2	46,57 ± 0,48
PAM (+) + PAM (-)	P0	33,07 ± 1,16
	P1	34,97 ± 2,03
	P2	36,08 ± 0,54
PAM (+) + PAM (-) + PAM (+) + PAM (-)	P0	29,64 ± 1,14
	P1	31,60 ± 1,02
	P2	33,73 ± 1,44
1% Quitosano	P0	34,73 ± 0,66
	P1	38,38 ± 1,86
	P2	41,53 ± 1,28
PVA + CMC	P0	36,66 ± 0,78
	P1	38,13 ± 0,58
	P2	38,84 ± 0,73
PVA + CMC + PVA + CMC	P0	33,81 ± 0,68
	P1	35,49 ± 0,92
	P2	36,69 ± 2,32

Tabla 46. Propiedades de tracción de las formetas con aguas frescas.

Grupo / Modificación realizada	Presión	Resistencia a tracción (kN/m)	Alargamiento (%)	Módulo de elasticidad (MPa)	Índice de tracción (Nm/g)
Blanco	P0	1,75 ± 0,1	1,56 ± 0,08 %	3000 ± 200	28,2 ± 1,6
	P1	1,51 ± 0,08	1,27 ± 0,07 %	2100 ± 200	24,0 ± 1,4
	P2	1,35 ± 0,04	1,31 ± 0,09 %	1500 ± 100	21,9 ± 0,5
1% PAM(+) + 1% PAM(-)	P0	2,30 ± 0,12	2,02 ± 0,08 %	2900 ± 300	37,5 ± 1,9
	P1	2,06 ± 0,12	1,77 ± 0,15 %	2700 ± 100	33,8 ± 1,9
	P2	1,74 ± 0,11	1,94 ± 0,13 %	1500 ± 100	28,1 ± 1,7
1% PAM(+) + 1% PAM(-) + 1% PAM(+) + 1% PAM(-)	P0	2,35 ± 0,16	2,21 ± 0,21 %	3200 ± 400	40,0 ± 2,8
	P1	1,93 ± 0,21	1,75 ± 0,35 %	2500 ± 200	35,1 ± 2,3
	P2	1,89 ± 0,06	2,14 ± 0,14 %	1700 ± 200	31,8 ± 1,0
1% Quitosano	P0	2,46 ± 0,19	1,81 ± 0,11 %	3300 ± 200	38,2 ± 3
	P1	2,17 ± 0,18	1,67 ± 0,19 %	2600 ± 100	34,1 ± 2,4
	P2	1,77 ± 0,07	1,72 ± 0,1 %	1800 ± 200	28,6 ± 1
1% PVA + 1% CMC	P0	2,44 ± 0,1	1,97 ± 0,1 %	3700 ± 300	39,1 ± 1,5
	P1	1,79 ± 0,04	1,86 ± 0,36 %	2000 ± 100	29,9 ± 0,7
	P2	1,61 ± 0,08	1,94 ± 0,21 %	1400 ± 100	26,3 ± 1,4
1% PVA + 1% CMC + 1% PVA + 1% CMC	P0	2,97 ± 0,09	2,46 ± 0,18 %	3800 ± 200	48,7 ± 1,5
	P1	2,26 ± 0,26	2,17 ± 0,35 %	2200 ± 400	38,8 ± 2,6
	P2	2,13 ± 0,14	2,48 ± 0,26 %	1700 ± 100	35,9 ± 2,3

ANEXO

Tabla 47. Propiedades de tracción de las formetas con aguas de proceso AGP.

Grupo / Modificación realizada	Presión	Resistencia a tracción (kN/m)	Alargamiento (%)	Módulo de elasticidad (MPa)	Índice de tracción (Nm/g)
Blanco	P0	1,82 ± 0,12	1,44 ± 0,1 %	3200 ± 200	29,4 ± 1,2
	P1	1,48 ± 0,12	1,37 ± 0,13 %	2300 ± 300	24,8 ± 1,7
	P2	1,38 ± 0,06	1,53 ± 0,09 %	1600 ± 100	22,5 ± 1
1% PAM(+) + 1% PAM(-)	P0	2,06 ± 0,05	1,69 ± 0,12 %	3400 ± 100	35,9 ± 1
	P1	1,64 ± 0,05	1,42 ± 0,07 %	2600 ± 100	29,1 ± 0,9
	P2	1,51 ± 0,08	1,6 ± 0,11 %	1800 ± 100	25,6 ± 1,2
1% PAM(+) + 1% PAM(-) + 1% PAM(+) + 1% PAM(-)	P0	2,20 ± 0,34	1,62 ± 0,13 %	3700 ± 200	38,5 ± 3,4
	P1	1,84 ± 0,21	1,49 ± 0,43 %	3000 ± 400	33,2 ± 3,1
	P2	1,53 ± 0,2	1,47 ± 0,3 %	1900 ± 100	27,0 ± 2,7
1% Quitosano	P0	1,84 ± 0,31	1,55 ± 0,17 %	2400 ± 2500	34,3 ± 3,5
	P1	1,65 ± 0,19	1,69 ± 0,23 %	2300 ± 400	30,1 ± 3,2
	P2	1,42 ± 0,28	1,45 ± 0,25 %	1700 ± 200	25,1 ± 3,9
1% PVA + 1% CMC	P0	2,10 ± 0,05	1,75 ± 0,11 %	3300 ± 100	35,6 ± 0,9
	P1	1,74 ± 0,08	1,65 ± 0,13 %	2400 ± 100	30,9 ± 1,5
	P2	1,55 ± 0,06	1,83 ± 0,13 %	1700 ± 0	27,2 ± 1
1% PVA + 1% CMC + 1% PVA + 1% CMC	P0	2,04 ± 0,07	1,89 ± 0,11 %	3300 ± 200	38,6 ± 1,4
	P1	1,88 ± 0,15	1,68 ± 0,13 %	2600 ± 100	32,5 ± 1,0
	P2	1,57 ± 0,08	1,93 ± 0,19 %	1800 ± 100	29,7 ± 1,6

Tabla 48. Valores de RBA_{Scattering} para los grupos con aguas frescas (AGF).

Muestra		RBA
Blanco	P0	0,339 ± 0,027
	P1	0,303 ± 0,028
	P2	0,252 ± 0,023
PAM (+) + PAM (-)	P0	0,378 ± 0,021
	P1	0,342 ± 0,048
	P2	0,283 ± 0,027
PAM (+) + PAM (-) + PAM (+) + PAM (-)	P0	0,434 ± 0,024
	P1	0,396 ± 0,018
	P2	0,376 ± 0,028
1% Quitosano	P0	0,385 ± 0,011
	P1	0,357 ± 0,037
	P2	0,298 ± 0,016
PVA + CMC	P0	0,351 ± 0,020
	P1	0,303 ± 0,027
	P2	0,283 ± 0,018
PVA + CMC + PVA + CMC	P0	0,371 ± 0,032
	P1	0,334 ± 0,030
	P2	0,320 ± 0,023

ANEXO

Tabla 49. Valores de RBA_{Scattering} para los grupos con aguas de proceso.

Muestra		RBA
Blanco	P0	0,263 ± 0,01
	P1	0,192 ± 0,036
	P2	0,181 ± 0,008
PAM (+) + PAM (-)	P0	0,408 ± 0,02
	P1	0,385 ± 0,036
	P2	0,366 ± 0,010
PAM (+) + PAM (-) + PAM (+) + PAM (-)	P0	0,479 ± 0,020
	P1	0,444 ± 0,018
	P2	0,407 ± 0,025
1% Quitosano	P0	0,389 ± 0,012
	P1	0,325 ± 0,033
	P2	0,270 ± 0,022
PVA + CMC	P0	0,355 ± 0,014
	P1	0,329 ± 0,010
	P2	0,317 ± 0,013
PVA + CMC + PVA + CMC	P0	0,405 ± 0,012
	P1	0,376 ± 0,016
	P2	0,355 ± 0,029

Tabla 50. Valores de RBA_{Batchelor} para los grupos con aguas frescas.

Muestra		RBA _{Batchelor}
Blanco	P0	0,358 ± 0,008
	P1	0,303 ± 0,016
	P2	0,240 ± 0,005
PAM (+) + PAM (-)	P0	0,387 ± 0,004
	P1	0,358 ± 0,009
	P2	0,262 ± 0,005
PAM (+) + PAM (-) + PAM (+) + PAM (-)	P0	0,405 ± 0,006
	P1	0,367 ± 0,016
	P2	0,275 ± 0,009
1% Quitosano	P0	0,357 ± 0,006
	P1	0,294 ± 0,003
	P2	0,235 ± 0,007
PVA + CMC	P0	0,371 ± 0,005
	P1	0,294 ± 0,021
	P2	0,241 ± 0,005
PVA + CMC + PVA + CMC	P0	0,387 ± 0,010
	P1	0,300 ± 0,011
	P2	0,249 ± 0,003

Tabla 51. Valores de RBA_{Batchelor} para los grupos con aguas de proceso.

Muestra		RBA _{Batchelor}
Blanco	P0	0,369 ± 0,002
	P1	0,309 ± 0,017
	P2	0,251 ± 0,006
PAM (+) + PAM (-)	P0	0,393 ± 0,007
	P1	0,338 ± 0,014
	P2	0,268 ± 0,015
PAM (+) + PAM (-) + PAM (+) + PAM (-)	P0	0,403 ± 0,007
	P1	0,375 ± 0,009
	P2	0,267 ± 0,001
1% Quitosano	P0	0,350 ± 0,019
	P1	0,293 ± 0,011
	P2	0,238 ± 0,011
PVA + CMC	P0	0,376 ± 0,019
	P1	0,307 ± 0,015
	P2	0,248 ± 0,008
PVA + CMC + PVA + CMC	P0	0,371 ± 0,008
	P1	0,307 ± 0,013
	P2	0,255 ± 0,010

Tabla 52. Valores de $i_{\text{Tracción}}$ calculados con la ecuación de Page con RBA_{Scattering..}

Muestra		$i_{\text{Tracción}} \text{ ecuación de Page (kNm/kg)}$	
		AGF	AGP
Blanco	P0	$27,2 \pm 1,2$	$30,2 \pm 0,6$
	P1	$25,0 \pm 1,4$	$25,0 \pm 4,7$
	P2	$20,8 \pm 0,3$	$20,8 \pm 1,3$
PAM (+) + PAM (-)	P0	$36,4 \pm 1,5$	$31,8 \pm 1,5$
	P1	$34,0 \pm 2,2$	$30,5 \pm 2,2$
	P2	$29,7 \pm 2,2$	$29,4 \pm 2,2$
PAM (+) + PAM (-) + PAM (+) + PAM (-)	P0	$37,8 \pm 2,1$	$35,2 \pm 3,1$
	P1	$35,6 \pm 1,8$	$33,4 \pm 2,9$
	P2	$34,3 \pm 2,4$	$31,4 \pm 3,3$
1% Quitosano	P0	$36,5 \pm 1,6$	$34,0 \pm 3,0$
	P1	$34,7 \pm 3,4$	$29,9 \pm 4,2$
	P2	$30,5 \pm 1,9$	$26,0 \pm 3,5$
PVA + CMC	P0	$35,5 \pm 1,3$	$32,9 \pm 1,2$
	P1	$32,1 \pm 2,0$	$31,2 \pm 1,0$
	P2	$30,5 \pm 1,3$	$30,3 \pm 1,2$
PVA + CMC + PVA + CMC	P0	$44,0 \pm 2,2$	$35,5 \pm 0,8$
	P1	$41,3 \pm 2,2$	$33,7 \pm 1,1$
	P2	$40,2 \pm 1,7$	$32,4 \pm 2,0$

ANEXO

Tabla 53. Valores de $i_{\text{Tracción}}$ calculados con la ecuación de Page con RBA_{Batchelor}.

Muestra		$i_{\text{Tracción}} \text{ ecuación de Page (kNm/kg)}$	
		AGF	AGP
Blanco	P0	$28,1 \pm 1,2$	$29,3 \pm 1,0$
	P1	$24,7 \pm 1,6$	$25,6 \pm 1,8$
	P2	$20,5 \pm 0,9$	$21,8 \pm 1,1$
PAM (+) + PAM (-)	P0	$36,7 \pm 1,8$	$34,4 \pm 0,7$
	P1	$34,9 \pm 2,1$	$30,9 \pm 1,1$
	P2	$27,9 \pm 1,7$	$26,0 \pm 1,3$
PAM (+) + PAM (-) + PAM (+) + PAM (-)	P0	$39,4 \pm 1,9$	$36,8 \pm 3,3$
	P1	$36,9 \pm 2,6$	$35,0 \pm 3,4$
	P2	$30,2 \pm 2,0$	$27,4 \pm 2,4$
1% Quitosano	P0	$38,5 \pm 2,5$	$34,0 \pm 3,3$
	P1	$33,3 \pm 2,1$	$30,0 \pm 2,7$
	P2	$28,7 \pm 2,3$	$25,7 \pm 2,6$
PVA + CMC	P0	$37,3 \pm 0,9$	$35,8 \pm 0,9$
	P1	$31,8 \pm 2,1$	$31,1 \pm 1,3$
	P2	$27,4 \pm 0,8$	$26,6 \pm 1,1$
PVA + CMC + PVA + CMC	P0	$47,5 \pm 2,1$	$38,1 \pm 1,1$
	P1	$40,7 \pm 2,2$	$33,5 \pm 1,5$
	P2	$36,1 \pm 1,4$	$29,3 \pm 1,3$