



Universitat de Girona

TENSIOACTIUS ANIÒNICS APLICATS AL
DESTINTATGE PER FLOTACIÓ DE BARREGES DE
PAPER PREMSA I REVISTA

Fabiola VILASECA MORERA

ISBN: 84-688-9870-8

Dipòsit legal: GI-471-2004

1 INTRODUCCIÓ GENERAL I OBJECTIUS.

1.1 EVOLUCIÓ DEL PAPER I DE LA SEVA RECUPERACIÓ.

El naixement del paper se situa a Xina, al segle II a. C. Originàriament, les primeres suspensions de fibres (procedents de cucs de seda) es van fer servir per a fabricar feltres protectors del fred en robes d'abric. L'ús de composts fibrosos per a l'escriptura data dels anys 150-250 d. C. quan Ts'ai Lung va descobrir que afegint un lligand a les fibres obtenia una superfície impermeable, resistent i flexible. Les fibres de seda es van anar substituint per fibres d'origen vegetal (lli, càniam...). La propagació del paper a Europa es va dur a terme des d'Espanya durant els segles X, XI i XII. Els primers molins paperers fabricaven paper a partir de deixalles tèxtils que contenien fibres cel·lulòsiques (draps de lli). Es pot dir que la indústria paperera utilitza material de recuperació ja des dels seus inicis.

El desenvolupament de la impremta, impulsada per Gutenberg l'any 1450, va accelerar la difusió de la cultura i l'augment de la qualitat de vida. La demanda creixent de paper es va incrementar amb l'aparició de noves aplicacions com l'envàs i l'embalatge.

El 1774, Justus Klaproth de Göttingen, publicava per primera vegada un procés de separació de la tinta impresa i, a finals del mateix segle, Mathias Koops aconseguia la primera patent per a la producció de paper a partir de paperot. Però la industrialització del destintatge no va ser possible fins el segle XIX amb el descobriment de la màquina de paper de taula plana (inventada per Nicolas Robert 1789, i millorada pels germans Fourdinier, 1804) que permetia la formació del full amb l'ajud d'una cinta contínua. Aquest avenç va disparar el consum de paper i la necessitat de buscar altres matèries primeres. Apareixen, llavors, les primeres pastes, mecàniques i químiques, obtingudes a partir de fusta.

Tot i que la indústria paperera fa servir una matèria primera renovable, la necessitat de preservar els recursos naturals ha promogut el desenvolupament continuat del destintage com a procediment de regeneració dels papers usats. Des del 1914, amb la patent que va aconseguir la Societat H. Wangner de Reutlingen, l'eliminació de la tinta dels papers-rebuig es va centrar en el procés de rentat. La utilització d'aquest procés es va estendre sobretot als Estats-Units, on l'any 1943 unes 20 papereries empraven al voltant de 350000 tones de pasta destintada.

L'elevat consum d'aigua que representava el rentat va afavorir el desenvolupament d'un altre procés, la flotació, ja molt aplicat pel tractament de minerals (Stark, 1982, Gessler, 1983, Berndt, 1983). Durant els anys 1933-36, J. J. Kowalewski va posar a punt una cel·la de flotació i va indicar els reactius químics necessaris per a utilitzar-la en la separació de tinta. Per un altre costat, P.R. Hines patentava una cel·la de flotació. Publicacions posteriors de J. W. Jelks parlaven de la utilització d'una cel·la Denver en una papereria nord-americana i a la cartroneria Suïssa de Niedergösgen. L'aportació decisiva la van tenir els treballs de H. Ortner i W. Müller-Rid amb les cel·les Voith que oferien les seves primeres aplicacions al 1961-62 (Ortner, 1981).

Més tard, el nombre d'instal·lacions de destintage ha anat augmentant ràpidament, sobretot passats els anys 70, i la seva capacitat de producció s'acostava als 13.4 Mt a finals del 1988. Actualment s'estima que un 20% dels papers vells són reciclats pel procés de destintage.

Les pastes destintades ofereixen una alternativa econòmica a les fibres verges i són un component ben establert en la fabricació d'alguns tipus concrets de paper: papers de diari, papers tissú, cartons i en la fabricació de papers d'impressió-escriptura.

La pasta destintada pot substituir qualsevol tipus de pasta (mecànica o química), sempre que les seves propietats estiguin d'acord amb les exigències concretes que hagi de tenir el producte final. La literatura dóna alguns exemples comparatius sobre les propietats de pastes reciclades amb pastes verges, tal com mostren les taules 1-1 i 1-2.

Taula 1-1: Comparació de característiques mecàniques entre tipus de pasta (Langstrom, 1983).

	Índex de resistència a la tracció (k Nm/kg)	Resistència a l'esquinçament (Nm ² /kg)
Pasta mecànica	26	4.4
Pasta destintada	31	7.4
Pasta química blanquejada	52	9.6

Taula 1-2: Propietats de les pastes destintades i de pastes mecàniques (Lebel, 1983).

	Pasta destintada	Pasta mecànica
Grau de degoteig (°SR)	63-65	65-68
Longitud de ruptura (km)	3.5-3.9	2.7-3.1
Càrrega de ruptura (kg)	3.6-4	2.5-3.8
Taxa de cendres (%)	9-11	-
Grau de blancor (%)	59-60	62-64
Percentatge de grumolls (%)	0.03-0.14	0.15-0.25
Percentatge de fins (%)	35-45	38-43
Consum d'energia (kWh/t)	385	1580-1650

Tot i que els casos que es presenten mostren bones qualitats per a la pasta destintada, a la pràctica les característiques finals de les pastes reciclades varien molt segons l'origen de la matèria primera i d'una instal·lació de destintatge a una altra. Però el que és cert, és que les empreses papereres han anat augmentant progressivament la taxa de reutilitzats (Doucet, 1990). Així, empreses com Leykam-Mürztaler (a Bruk, Àustria) han passat d'utilitzar un 25% de pasta destintada en la seva fabricació de paper de diari a un 55%. O bé, el cas de l'empresa de Bridgewater (a Gran-Bretanya) que produeix 400 tones/dia de pasta destintada i la destina a la fabricació de paper de diari barrejada amb pasta quimicotermomecànica (60% de pasta reciclada i un 35-40% de CTMP). Previsiblement les mesures legislatives exigiran un mínim del 30% de pasta destintada en la fabricació de paper de diari.

Aquesta utilització creixent de pastes destintades, promoguda tant per motius econòmics (costs), com ecològics (eliminació i reciclatge de residus) requereix una millora constant de la seva pròpia qualitat. En general, solament un sistema de destintatge perfeccionat i la utilització de productes químics adaptats condueixen a una pasta destintada de millor qualitat.

L'optimització tècnico-econòmica constant dels processos de fabricació del paper depèn del canvi continu de matèries primeres disponibles pels paperers que es dediquen al reciclatge. Algunes tendències actuals a les que s'han hagut d'adaptar les tècniques de tractament de papers vells són:

- taxa de càrregues creixent i utilització de carbonat càlcic en lloc de silicat d'alumini,
- augment de producció de papers i cartons estucats en la producció total d'alguns països,
- menor proporció de pasta química en favor de les pastes d'alt rendiment,
- més quantitat de substàncies perturbants (orgàniques i minerals) en els productes paperers provinents de la reducció del consum d'aigua en les papereries.

1.2 SITUACIÓ ECONÒMICA ACTUAL.

El consum de productes paperers continua essent actualment una magnitud que s'utilitza per a mesurar el desenvolupament econòmic i social. L'índex que tradueix aquest concepte és el consum aparent per càpita. La taula 1-3 mostra el consum aparent per càpita d'alguns països. Aquesta taula permet comprovar que el creixement del consum aparent per càpita entre els anys 1984 i els anys 1997 ha estat rotatable; a Espanya, en aquest període, el consum aparent per càpita ha augmentat un 72,3%.

Les dades aportades per la taula 1-3 ofereixen creixements espectaculars sobretot pels països que han experimentat un fort desenvolupament econòmic i social en els últims anys. Així, la República de Corea ha passat de consumir 54 kg per càpita a consumir-ne 151 (179.5%), Malàissia de 32 a 85 kg per càpita i Taiwan de 104 a 230 Kg consumits

per càpita (121%). Els Estats Units, en canvi, només ha experimentat un creixement del 16.5 %.

Taula 1-3: Consum aparent per càpita dels principals consumidors de productes paperers (kg).
Dades obtingudes del Pulp and Paper International (PPI) dels anys pertinents.

PAÍS	1984	1991	1993	1995	1997
Alemanya	176.3	195.7	189.7	193.7	190.2
Austràlia	142	151.1	159	186.7	180
Àustria	120	173.8	166.4	192.1	192.1
Bèlgica	161	207.7	213.7	256.9	260.8
Canadà	200.4	211.5	218.9	229.7	250.8
Dinamarca	184.1	216.6	208.4	213.9	217
Espanya	78.6	115.2	120.3	129.3	135.4
Finlàndia	180	252.4	262	304.3	292.1
França	126.1	154.7	154.4	164.4	171.5
Grècia	51.2	62.8	63.1	82	84.7
Holanda	171	214.2	206.5	201.3	209.7
Israel	81.4	102.7	118	107.9	132.2
Itàlia	92.8	123.2	127.8	139.6	156.4
Japó	169	234.7	225.4	239.1	248.3
Malàissia	32	56.5	81.8	89.7	85.2
N. Zelanda	132	177.1	165.2	212.6	201.7
Noruega	146	153.3	181.2	175.8	172.1
Portugal	49.8	79	68.8	81.8	83.7
Regne Unit	134.1	159.4	169.5	193.6	209.8
Rep. Corea	54	111.7	127.2	146.7	151.1
Singapur	124	204.7	217.9	228.2	-
Suècia	222	217.6	200.6	210.2	262.7
Suïssa	173.7	207.2	198.4	216.2	211.7
Taiwan	104.2	167.3	212.4	223.7	230.1
USA	287	299.3	317.3	332	334.4

El consum aparent per càpita a Espanya, tot i que ha crescut considerablement en aquest període, ha patit un augment molt inferior que el dels altres països europeus. Però es preveu que la tendència serà la d'igualar el seu consum al de la resta d'Europa. Per tant, a la vegada, caldrà augmentar les capacitats de producció de pasta, verge i reciclada, així com la producció de paper i cartó.

Taula 1-4: Producció de pasta verge dels principals consumidors (milers de tones). Dades obingudes del PPI.

PAÍS	1984	1991	1993	1995	1997
Alemanya	2222	2371	2042	1950	1950
Austràlia	716	1007	990	2038	2300
Àustria	1229	1480	1454	1620	1600
Bèlgica	335	465	214	443	-
Canadà	20173	23325	22897	25388	25000
Dinamarca	127	66	55	139	-
Espanya	1435	1554	1333	1577	1542
Finlàndia	8031	8486	9338	10089	11000
França	2052	2432	2540	2819	2800
Grècia	45	35	19	28	13
Holanda	156	175	119	148	125
Itàlia	822	598	470	579	420
Japó	9127	11729	10593	11120	11370
Malàissia	45	120	140	145	120
N. Zelanda	1158	1331	1368	1410	1377
Noruega	1864	2108	2169	2486	2300
Portugal	1155	1619	1520	1617	1680
Regne Unit	190	516	554	639	585
Rep. Corea	258	327	447	554	580
Suècia	9240	9768	9953	10187	10500
Suïssa	302	327	260	254	260
Taiwan	575	412	315	365	326
USA	50394	57384	57069	59682	59380
TOTALS	111651	127637	125859	135277	135228

En aquest període, els Estats Units ha passat d'una producció de 50394 a 59380 milers de tones, que representa un augment de producció del 17,8%. Espanya l'any 1984 va produir un total de 1435 milers de tones i l'any 1997 en produïa 1542, que ve a ser un augment del 7,4%, que és un creixement lògic considerant la poca disponibilitat de matèries primeres.

Referent a la producció total, l'any 1997 es produïa un 21,2% més de pasta verge que l'any 1984 (128359 front 99663 milers de tones). Però aquestes dades no reflecteixen la quantitat de paper vell reutilitzat.

Aquesta evolució es dona sobretot durant els anys anteriors al 1990, ja que de l'any 1991 a l'any 1993 s'aprecia un descens del 1,4%, i des de l'any 1993 al 1995 es produeix un augment del 7,5%, que es manté estable en el darrer període.

A partir de la taula 1-5, que presenta la producció de paper i cartó dels principals països consumidors de productes paperers, s'observa que les quantitats totals de paper i cartó produïdes són molt més grans que la producció de pasta corresponent (milers de tones):

Taula 1-5: Producció de paper i cartó dels grans consumidors (Dades obingudes del PPI).

PAÍS	1984	1991	1993	1995	1997
Alemanya	9157	12762	13034	14827	15620
Austràlia	1559	2028	2131	2294	2500
Àustria	1922	3090	3301	3599	3750
Bèlgica	858	1126	1063	1315	1340
Canadà	19231	16566	17534	18705	19050
Dinamarca	352	356	291	307	325
Espanya	2950	3426	348	3684	4016
Finlàndia	7318	8777	9990	10942	12000
França	5566	7319	7975	8615	9000
Grècia	300	323	285	387	424
Holanda	1885	2866	2855	2967	3130
Itàlia	4714	5795	6090	6802	7450
Japó	19345	29068	27762	29663	31000
Malàisia	70	293	663	631	779
N. Zelanda	762	862	836	903	876
Noruega	1562	1784	1968	2263	2120
Portugal	653	866	876	977	1050
Regne Unit	3507	4951	5204	6095	6300
Rep. Corea	2207	4922	5804	6877	8455
Suècia	6869	8342	8781	9169	9825
Suïssa	986	1259	1332	1434	1510
Taiwan	1929	3746	3907	4243	4550
USA	62307	72121	76557	81000	85800
TOTAL	156009	192648	198587	217699	230870

Aquest diferencial entre la producció de paper i cartó i la de pasta verge, és deu d'una banda a les càrregues i additius afegits en els productes acabats, però sobretot a la contribució del paper recuperat. Sabent que la concentració de càrregues i additius es mantenen més o menys constants en la producció del paper, es pot dir que la proporció en la producció de paper front la de pasta verge prové de la major reutilització del paper vell.

L'efecte creixent de l'acció del reciclatge dels principals països consumidors es posa de manifest a la taula 1-6 on s'aprecia que mentre que la producció de pasta ha experimentat un creixement moderat, el diferencial entre la producció de paper i cartó amb la producció de pasta s'ha doblat en els últims deu anys.

Taula 1-6: Diferencial entre la producció de paper i cartó i la producció de pasta dels principals països consumidors.

	Producció P&B (Mt)	Producció pasta (Mt)	Diferencial (P&B-pasta) (Mt)
1984	156009	111651	44358
1991	192648	127637	55011
1993	198587	125859	72728
1995	217699	135277	82422
1997	230870	135228	95642

Si es considera la producció de pasta a nivell mundial dels últims anys, classificada per zones geogràfiques i tipus de pasta, s'obté la taula 1-7:

Taula 1-7: Producció mundial de pastes en milers de tones (Dades obtingudes del PPI).

		PASTA			
REGIONS		QUÍMICA	MECÀNICA	ALTRES	TOTAL
1	Europa Occidental	20533	10849	618	32000
	Europa Oriental	8035	1885	500	10420
	Amèrica del Nord	63234	16458	1467	81159
	Amèrica Llatina	6366	732	756	7854
	Àsia	18111	2909	4940	25960
	Austràlia	1177	1059	102	2338
	Àfrica	2108	513	222	2843
TOTAL		119564	34405	8605	162574

1 9 9 3	Europa Occidental	20588	11295	157	32040
	Europa Oriental	5029	1131	138	6298
	Amèrica del Nord	63791	16174	1	79966
	Amèrica Llatina	8068	548	217	8833
	Àsia	20792	2456	7494	30742
	Austràlia	1087	1199	72	2358
	Àfrica	2171	513	190	2874
	TOTAL	121526	33316	8269	163111

1 9 9 5	Europa Occidental	21317	12897	361	34575
	Europa Oriental	5754	1585	294	7633
	Amèrica del Nord	67970	17100	0	85070
	Amèrica Llatina	7999	512	807	9318
	Àsia	16031	2910	12592	31533
	Austràlia	1312	1080	1056	3448
	Àfrica	2108	513	86	2707
	TOTAL	122491	36597	15196	174284

1 9 9 7	Europa Occidental	22417	12920	362	35699
	Europa Oriental	4928	1332	153	6413
	Amèrica del Nord	67418	16772	0	84190
	Amèrica Llatina	8766	520	797	10083
	Àsia	18506	2416	15644	36566
	Austràlia	1441	874	0	2315
	Àfrica	1592	648	695	2935
	TOTAL	125068	35482	17651	178201

Si s'extreu la proporció de pasta mecànica que es fabrica mundialment sobre el total de pastes, l'any 1991 la pasta mecànica representava un 21,2% del total de pastes verges fabricades, i a l'any 1997 aquesta proporció es mantenia estable al 20%. Malgrat que la pasta mecànica és una pasta de poca qualitat en comparació a la pasta de paper química, tot i ser una pasta d'alt rendiment (valors propers al 90%), aquestes dades indiquen que la producció de papers a partir de pasta mecànica no ha disminuït sinó que s'ha estabilitzat.

Pel que fa a la producció de paper i cartó a nivell mundial, la taula 1-8 mostra la important diferència productiva en aquest mateix període:

- de 241143 milers de tones l'any 1991
- a 299038 milers de tones l'any 1997, que representa un augment del 24% en la seva producció.

La producció mundial de pasta verge durant en aquest període (1991-1997) va augmentar un 9,6% passant de 162574 a 178201 (milers de tones). Dades que evidencien novament la presència del reciclatge en la producció de papers.

Per tant, la tendència a la reutilització de paper es posa de manifest per l'augment del consum aparent per càpita, per l'estabilització o lleugers increments de producció de pasta a partir de matèries primeres verges, i pel fet que la producció i consum de pastes mecàniques es manté constant tot i els majors requeriments de qualitat exigits (propietats òptiques). És previsible que la producció de pasta mecànica continui en aquest sentit gràcies a la incorporació constant dels tractaments de millora de qualitat.

La taula 1-8 mostra les dades de producció de paper i cartó a nivell mundial segons les principals zones geogràfiques durant el mateix període.

Taula 1-8: Producció mundial de paper i cartó (Mt) (Dades extretes del PPI).

		DESTINACIÓ			TOTAL
		PAPER PREMSA	IMPRESSIÓ I ESCRIPTURA	EMBALATGE I ALTRES	
1 9 9 1	Europa Occidental	8139	23273	31666	63078
	Europa Oriental	1597	1920	8894	12411
	Amèrica del Nord	15182	23402	50103	88687
	Amèrica Llatina	969	2552	7450	10971
	Àsia	5302	16309	38865	60476
	Austràlia	721	468	1701	2890
	Àfrica	369	565	1696	2630
	TOTAL	32279	68489	140375	241143

1 9 9 3	Europa Occidental	8823	24821	32786	66430
	Europa Oriental	1003	1567	5761	8331
	Amèrica del Nord	15548	25728	52815	94091
	Amèrica Llatina	928	2840	7537	11305
	Àsia	5279	20041	40499	65819
	Austràlia	775	406	1787	2968
	Àfrica	381	570	1722	2673
	TOTAL	32737	75973	142907	251617

1 9 9 5	Europa Occidental	9709	27755	36034	73498
	Europa Oriental	1787	1564	5281	8632
	Amèrica del Nord	15578	27929	56429	99936
	Amèrica Llatina	963	3070	8435	12468
	Àsia	6020	20249	50765	77034
	Austràlia	839	380	1977	3196
	Àfrica	378	624	1830	2832
	TOTAL	35274	81571	160751	277596

1 9 9 7	Europa Occidental	9839	30414	38784	79037
	Europa Oriental	1491	1788	5195	8474
	Amèrica del Nord	15764	29354	60328	105446
	Amèrica Llatina	995	3430	9180	13605
	Àsia	6744	23286	56311	86341
	Austràlia	804	376	2117	3297
	Àfrica	352	623	1863	2838
	TOTAL	35989	89271	173778	299038

La representació gràfica dels percentatges de la producció mundial de pasta i cartons per sectors, visualitza que la seva proporció en fabricació s'ha mantingut constant: la producció total augmenta però ho fa de manera semblant per a cada sector (figura 1-1).

Producció mundial de papers i cartons

(en milers de tones)

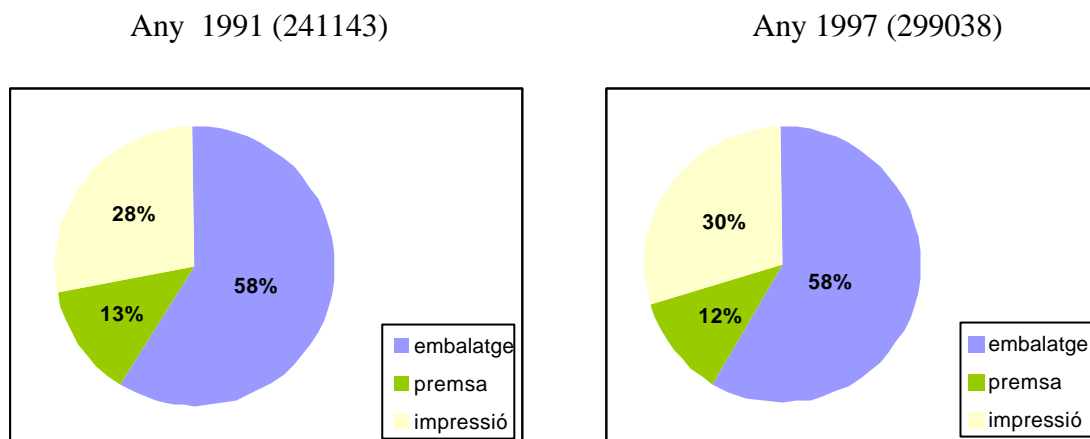


Figura 1-1: Fabricació relativa de la producció d'embalatges, papers premsa i d'impressió-escritura dels anys 1991 i 1997.

Per contra, el diferencial entre les produccions de paper-cartó i pasta a nivell mundial també ha experimentat una forta desviació en els darrers anys, tal com evidencia el gràfic de la figura 1-2:

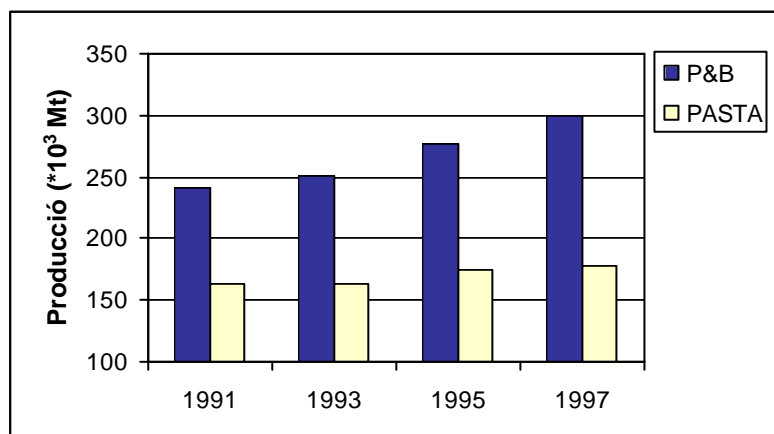


Figura 1-2: Evolució de la producció mundial de paper i cartó i de la producció mundial de pasta en els últims anys.

Que la producció de paper i cartó sigui superior a la producció de pasta (figura 1-2) s'entén pel percentatge de càrregues i additius afegits en la fabricació de paper. A més que s'observi un creixement relativament superior per aquesta producció de paper és lògic per la tendència a addicionar percentatges de càrregues elevats, tant per augmentar la rendibilitat de la pasta produïda com per la fabricació creixent de papers d'alta qualitat, papers amb una considerable capa d'estucat. Però aquest percentatge de càrregues i additius presents en la fabricació de paper no justifica la magnitud del fort creixement en la producció de paper i cartó. De manera que aquest creixement constant de la producció de paper i cartó, i considerant el fet que la producció de pasta es mantingui constant, també la producció de pasta mecànica, evidencia la tendència actual al reciclatge.

1.3 OBJECTE I JUSTIFICACIÓ DE LA TESI.

El present treball de recerca preveu el destintatge de paperot anomenat de primera classe, que engloba aquells papers procedents de paper escriptura, diaris, revistes, i que representen un paper vell de més qualitat que els embalatges i cartons (paperot de segona classe). En concret, s'escull destintat una barreja amb un 60% de paper de diari i un 40% de paper de revistes. Els papers premsa, pel fet que no estan sotmesos a elevades exigències de qualitat (blancor, opacitat...), se solen fabricar amb un fort contingut en pasta mecànica.

Destinar esforços científics al destintatge d'aquest tipus de pasta té sentit, sobretot quan les dades econòmiques actuals en mostren, encara ara, una producció constant.

Els estudis que s'han dedicat a la millora dels processos de reciclatge de paper vell han invertit molts esforços en el discerniment i optimització de l'ús de reactius químics. En una instal·lació de destintat la química de superfície està present pràcticament en totes les etapes dels procés: les condicions químiques en el púlper han de ser tals que la pel·lícula de tinta sigui alliberada eficaçment de la superfícies de les fibres i dispersades en partícules d'un diàmetre equivalent adaptat al procés d'eliminació. Tradicionalment,

els productes químics afegits en el púlper han estat la sosa, el silicat sòdic, el peròxid d'hidrogen i agents tensioactius.

L'actuació que prenen aquests reactius químics en les etapes de destintatge s'avaluarà en els capítols teòrics que segueixen. En aquest treball es durà a terme la realització del procés de destintatge a partir de sosa, per a crear l'alcalinitat necessària que afavoreix l'inflament de les fibres i l'atac químic sobre els enllaços tinta-fibra, desprenent-la, i a l'hora, fragmentant-la; de peròxid d'hidrogen, per millorar el grau de blancor i evitar l'efecte engrogidor de la sosa (sobretot quan es treballa amb pasta d'alt rendiment, com és el cas); i de tensioactius aniònics que han de facilitar el despreniment tinta-fibra i sobretot l'aglutinació de les partícules de tinta que han de ser eliminades en l'etapa de flotació.

No es realitzarà l'estudi sota l'efecte del silicat sòdic pel seu efecte dispersant, que pot ésser especialment perjudicial pel present estudi. En una impressió sobre un suport no-estucat, com és la pasta mecànica destinada a la fabricació de paper de diari, la tinta queda fixada directament a les fibres cel·lulòsiques. En els papers estucats, en canvi, la tinta s'adhereix a la superfície sense entrar en contacte directe amb les fibres. Per tant, es preveu que el despreniment de la tinta requerirà un trencament del lligam tinta-fibra, amb la possibilitat de que es dongui una elevada fragmentació de les partícules de tinta alliberades. Els possibles efectes dispersants del silicat sòdic han portat a obviar-ne el seu ús per la dificultat en l'aglutinació de la tinta que pot representar.

L'estudi pretén valorar l'efecte que les variables mecàniques, com les revolucions del motor, la consistència de treball o el temps de pulpejat, tenen sobre les propietats òptiques finals del paper tractat (blancor i tinta residual) i sobre el consum energètic del procés. L'avaluació d'aquestes variables mecàniques també implica l'anàlisi de la qualitat de la pasta desintegrada, pel que fa referència a individualització de fibra de cara a assegurar una correcta formació de paper posterior.

A més, i com a variables considerades químiques, s'estudiarà l'efecte de quatre tensioactius aniònics que difereixen, dos a dos, en la longitud de la cadena hidrocarbonada i en el tipus de grup iònic. S'analitzarà l'efecte d'allargar la cadena hidrocarbonada en 4 àtoms de carboni: 3 grups $-CH_2-$ i un grup $-CH_3$. A l'extrem

hidrofílic els dos grups iònics utilitzats seran el carboxilat (propi dels sabons) i el sulfatat. La influència d'aquestes variables s'avaluarà sobre la blancor final de les mostres de paper obtingudes i sobre la concentració de tinta residual. També es pretén visualitzar les partícules de tinta per a determinar-ne el diàmetre equivalent promig i la distribució de diàmetres trobats.

L'estudi també vol centrar l'atenció en la influència que tenen els ions calci en el procés de destintat, tant dins del púlper desintegrador com en la cel·la de flotació. Per això es proposen els experiments per duplicat, a partir d'aigua desionitzada i amb la duresa degudament ajustada a 19°HF. L'avaluació de l'eficàcia de l'eliminació de tinta per flotació es completa amb la determinació del percentatge de sòlids perduts en el procés.

El present treball consta d'una primera part teòrica que desenvolupa les dues etapes bàsiques del procés de destintatge, la desintegració i la flotació, fent especial atenció al fenomen químic que comporta el procés, sobretot pel que fa les propietats intrínseques dels tensioactius i a la seva actuació específica tant en el despreniment com en l'eliminació de la tinta. Segueix la part experimental pròpiament dita amb la presentació dels resultats obtinguts i les valoracions pertinents a cada cas. L'exposició de resultats es durà a terme valorant primerament l'efecte de les variables (mecàniques i químiques) en l'etapa de desintegració, tant pel que fa referència al despreniment i fragmentació de tinta, com del que es refereix a la qualitat de pasta (individulaització de fibra) i consum energètic associats. Llavors s'avalua l'etapa de flotació, com a procés de destintatge específic, analitzant els resultats de blancor i concentració de tinta finals. Aquests resultats finals s'analitzen en base als factors de destintabilitat, entesos com a rendiment global del procés de destintatge. La determinació per anàlisi d'imatges del diàmetre equivalent promig en cada etapa, permet analitzar la distribució de diàmetres promig en cada etapa i avaluar el procés en base a la superfície total impresa. Finalment es considera la pèrdua de sòlids que representa el procés de destintatge a les diferents condicions experimentals provades.

2 LA DESINTEGRACIÓ

2.1 INTRODUCCIÓ.

La desintegració o pulpejat de papers vells és una etapa indispensable en el procés d'obtenció de pastes a partir de papers reciclats.

Malgrat que és una etapa important, hi ha molt pocs treballs publicats sobre desintegració, segurament per la complexitat dels factors que hi intervenen, no solament en el pulpejat de papers vells sinó també en el pulpejat de pastes verges, etapa indispensable en les fàbriques de paper no integrades, és a dir, sense producció pròpia de pastes.

La desintegració, tant a nivell industrial com al laboratori, es realitza en els aparells anomenats pùlpers o desintegradors que responen a diferents configuracions geomètriques en funció del tipus de desintegració, matèria primera etc. En la desintegració de paperot es configura definitivament el tipus de pasta en quant a qualitat de les fibres utilitzades per a la fabricació de paper o a partir de papers reciclats, ja que habitualment després del pulpejat la pasta no se sotmet a cap altre tractament mecànic en etapes posteriors, d'aquí la importància que presenta en la globalitat del procés.

També és en aquesta etapa on es configura el grau de despreniment dels contaminants que acompanyen el paperot: com ara la tinta amb la que ha estat imprès i altres partícules sòlides indesitjables que s'hagin incorporat al paper durant la seva vida útil. Per tant, la desintegració també condiciona les fases de depuració i eliminació de tinta posteriors.

Un altre aspecte important a considerar en l'etapa de desintegració és el seu consum energètic. Normalment, aquesta etapa no ha rebut l'atenció que mereix malgrat que en els processos de fabricació de paper a partir de pastes verges o reciclades el pulpejat representa un consum energètic d'entre el 5-15% del total. A més, si considerem el

procés de fabricació de pasta reciclada com una unitat de fabricació, el consum energètic de la desintegració representa encara un percentatge molt més elevat sobre el consum total d'energia d'aquesta unitat de fabricació. Per tant, aquesta etapa mereix més atenció i no s'ha de considerar rutinàriament com a tràmit inevitable per a fluiditzar la suspensió. És ben comú que les pastes restin temps i temps en els púlpers esperant el seu pas a l'etapa següent.

En definitiva, en aquesta etapa cal cercar l'obtenció d'una suspensió bombejable, amb la màxima individualització de fibra possible (sense paquets fibrosos) amb el màxim despreniment de la tinta i de les impureses indesitjables, amb el mínim cost energètic i amb una distribució de diàmetres de partícula de tinta aptes per a la seva eliminació posterior, evitant la redeposició com a conseqüència de l'excessiva fragmentació. La fragmentació obtinguda no ha de dispersar massa les impureses per tal que puguin ser eliminades en una fase de depuració posterior.

Tal com es desprèn, la situació òptima a assolir és certament complicada, i finalment un bon procés de pulpejat resultarà d'un equilibri que s'acostarà al compromís entre la qualitat de la pasta desintegrada i les millors condicions d'aquesta per a que es pugui sotmetre eficaçment a un procés de destintatge.

2.2 LA POSTA EN SUSPENSÍO I LA INDIVIDUALITZACÍO DE LES FIBRES.

Ja s'ha dit abans que el primer objectiu de la desintegració és l'obtenció d'una suspensió bombejable, i per això es requereix passar d'un sistema heterogeni de paper i aigua a un sistema bifàsic aigua/fibres més homogeni. Però aquesta suspensió més homogènia ja és bombejable abans que els paquets fibrosos esdevinguin fibres individualitzades. De manera que cal, doncs, seguir les operacions d'agitació i barreja fins a assolir un bon desfibratge dels paquets fibrosos, això és, el màxim grau d'individualització i dispersió de les fibres (Roux, 1999).

Ara bé, aquestes operacions de barreja, agitació i desfibratge no es poden contemplar aïlladament quan es pulpegen papers vells, doncs l'acció tèrmica (desintegració amb

aigua calenta) i l'acció química (addició de reactius químics que faciliten el despreniment de la tinta), conjuntament amb el temps d'aplicació de les operacions mecàniques també influeixen en el desfibratge. L'efecte conjunt de les accions mecànica, tèrmica i química amb el temps s'il·lustra en la figura 2-1.

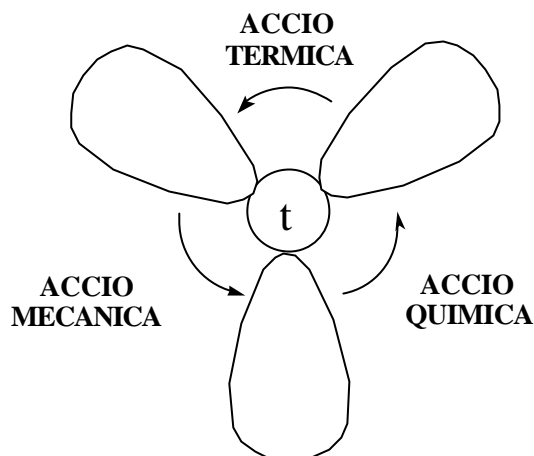


Figura 2-1: Efecte sinèrgic de les accions mecànica, tèrmica i química en l'etapa de desintegració.

Aquesta sinèrgia complexa es veurà en l'apartat 2.3 quan es faci referència al fenomen del despreniment de tinta.

L'agitació consisteix en produir moviments turbulents en la suspensió mitjançant dispositius mecànics amb una geometria determinada. La força tallant que indueix l'agitació facilitarà la transferència de matèria i la transmissió de calor (McCabe *et al.*, 1991). El consum d'energia en un procés d'agitació és funció de la geometria del sistema (tanc i agitador), de la velocitat i diàmetre de l'agitador, de les propietats físiques del líquid i de l'acceleració de la gravetat. L'anàlisi adimensional de l'operació d'agitació facilita la seva caracterització, on les interaccions que hi intervenen queden resumides per la correlació entre el Nombre de Potència i els nombres que defineixen el tipus de flux del sistema:

$$N_{po} = C \cdot Re^c \cdot Fr^e \quad (2-1)$$

essent, N_{po} el nombre de potència de la turbina, Re el nombre de Reynolds i Fr el nombre de Froude que s'expressen com:

$$N_{po} = \frac{P}{\mathbf{r} \cdot n^3 \cdot d^5} \quad (2-2)$$

$$Re = \frac{\mathbf{r} \cdot n \cdot d^2}{\mathbf{m}} \quad (2-3)$$

$$Fr = \frac{d \cdot n^2}{g} \quad (2-4)$$

i C una constant característica del sistema. De manera que la correlació del nombre de potència establerta es pot expressar a través de l'equació 2-5:

$$\frac{P}{\mathbf{r} \cdot n^3 \cdot d^5} = C \cdot \left(\frac{\mathbf{r} \cdot n \cdot d^2}{\mathbf{m}} \right)^c \cdot \left(\frac{d \cdot n^2}{g} \right)^e \quad (2-5)$$

on,

P : potència del rotor (kW)

\mathbf{r} : densitat de la suspensió (kg/m^3)

n : velocitat de rotació (rpm)

d : diàmetre del rotor (m)

\mathbf{m} : viscositat de la suspensió (Pa·s)

g : acceleració de la gravetat (m/s^2).

El nombre de Reynolds representa la relació entre les forces inercials i les forces viscoses del fluid, i el nombre de Froude resulta de la combinació entre les forces aplicades i l'acceleració de la gravetat. El tipus de dependència que s'estableixi entre els nombres de Potència i de Reynolds definirà el règim de flux dominant (laminar, turbulent o de transició).

La figura 2-2 relaciona els nombres de potència i de Reynolds per a sis geometries de rodets concretes.

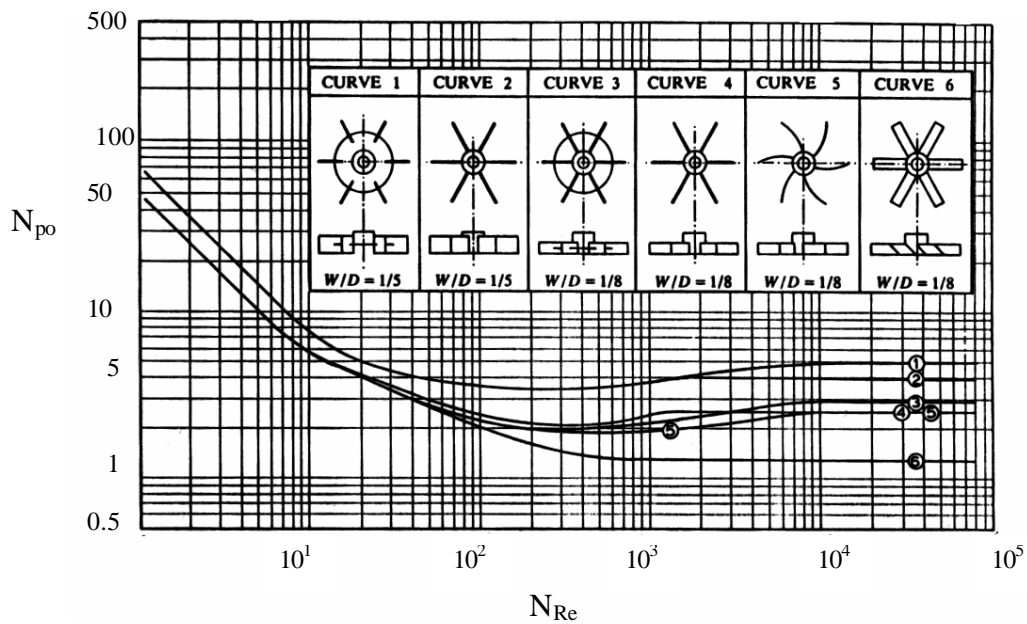


Figura 2-2: Nombre de Potència front Nombre de Reynolds (Bates *et al.*, 1960).

La barreja, segona operació que configura la desintegració, facilita l'homogeneització de la suspensió. En una suspensió sòlid-líquid, una bona mescla requereix l'existència de corrents intenses que arribin a tots els punts del sistema. Per tant, una barreja eficaç depèn tant de l'agitació que es transmet com de la consistència de treball. El fenomen de l'homogeneització s'assoleix en el moment que la consistència puntual s'iguala a la consistència promig del sistema. Es defineix la intensitat de segregació (I_s) com la raó entre el promig dels quadrats de les consistències puntuals i el quadrat de la consistència promig:

$$I_s = \frac{\overline{C^2}}{(\overline{C})^2} \quad (2-3)$$

Per altra part, el Nombre de Mescla, producte de la velocitat d'agitació (n) i del temps d'aplicació (t), relaciona la dependència de la barreja amb l'agitació del sistema.

$$N_m = n \cdot t \quad (2-4)$$

Finalment, l'operació de dispersió serà la responsable de minimitzar els tamanys dels paquets fibrosos (flocs o fibres no individualitzades) presents en la suspensió de desintegració. Si F és el contingut en flocs de la suspensió i C_R l'àrea de contacte del rotor amb els sòlids s'estableix la següent cinètica de primer ordre:

$$\frac{dF}{dC_R} = -k' \cdot F \quad (2-5)$$

on la constant cinètica k' segueix la llei d'Arrhénius:

$$k' = k'_0 \cdot e^{-\frac{T_w}{K \cdot F^b}} \quad (2-6)$$

essent,

T_w : Tensió de ruptura/m (N/m) i

F_b : força/longitud de contacte del rodet (N/m).

Així, la relació cinètica que existeix entre l'àrea de contacte del rotor i el contingut de paquets fibrosos en la suspensió de desintegració queda reflectit en el gràfic de la figura 2-3, on l'àrea de contacte entre el rotor i la suspensió augmenta de R1 a R3.

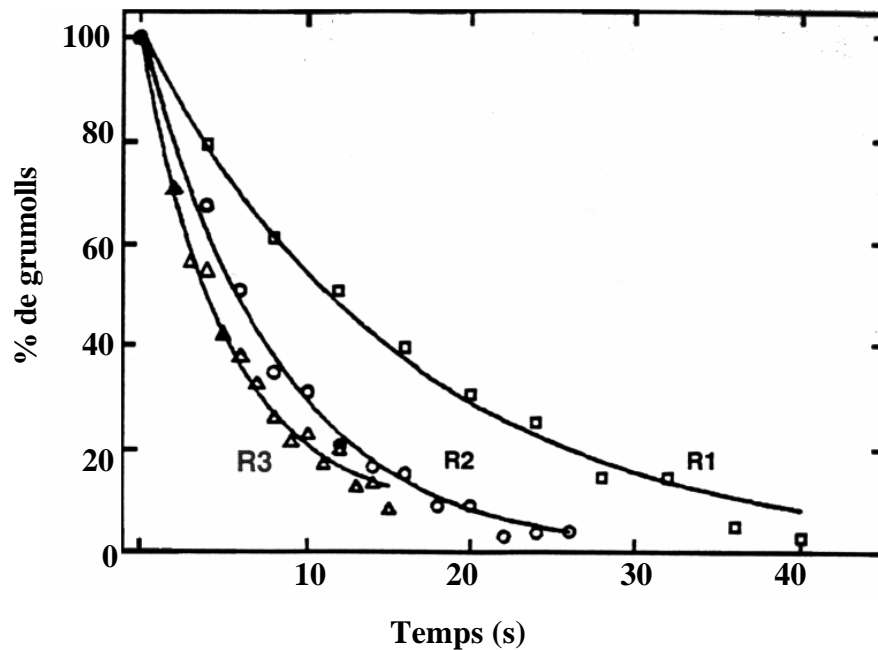


Figura 2-3: Percentatge de grumolls amb el temps de desintegració per a diferents geometries de rotor (Bennington *et al.*, 1998).

La força aplicada per unitat de longitud de contacte del rodet (F_b) es pot determinar a partir de la potència del sistema (P), de la geometria del rotor i de la velocitat d'agitació del sistema:

$$F_b = \frac{P}{H_c \cdot p \cdot n_a \cdot n \cdot d_c} \quad (2-7)$$

on,

H_c : alçada de contacte característica (m),

n_a : nombre d'aspes del rodet,

n : velocitat d'agitació (rpm) i

d_c : diàmetre de contacte característic (m).

Totes les condicions esmentades tenen com a objectiu principal el d'induir les forces que han d'aconseguir minimitzar el tamany dels grumolls presents en la suspensió de desintegració, aconseguir la individualització de les fibres i poder-ne eliminar els contaminants i partícules de tinta si es tracta d'un procés de destintatge.

Les forces que actuen en el púlper es poden caracteritzar per la seva magnitud, freqüència, naturalesa i lloc on són induïdes. Si els paquets fibrosos s'han de reduir el màxim possible, les forces de tensió s'han d'aplicar als extrems oposats del grumoll. L'aplicació d'aquestes forces es duu a terme per diferents efectes:

- força induïda per "efecte d'impacte". Es tracta d'una força de fregament mecànic, produïda entre el rotor del púlper i els deflectors localitzats per sota o al voltant de la perifèria del diàmetre exterior del rotor. Aquests dispositius mecànics propers entre ells, però sense arribar a tocar-se, provoquen que la pasta sigui hidràulicament forçada cap a aquest espai confinat on el xoc de les fibres promou l'increment de velocitat sobre la pasta per impuls hidràulic.
- força induïda per "efecte viscos". La suspensió que envolta un paquet fibrós té una velocitat relativa diferent a ell. Les forces viscoses arrossegueu el grumoll i el trenquen. La interacció entre grumolls augmenta amb la consistència a mesura que

s'allunyen de la zona de fregament d'alta turbulència degut al fregament entre els sòlids que es mouen en diferents velocitats i direccions. Les forces de viscositat actuen lluny de les parts mecàniques.

- força induïda per "efecte d'acceleració". Els diferents corrents de flux existents en la suspensió promouen fregament entre fibres. Quan una part del paquet fibrós és captat pel moviment del rotor, la resta és arrossegat per una acceleració violenta. El grumoll queda sotmès a un fort estrès (desfibratge hidràulic) que depèn de l'acceleració de la suspensió i de la inèrcia al desplaçament de la part arrossegada.

Les principals característiques d'aquests tipus de forces, que ja han estat àmpliament desenvolupades (Holick, 1988, Pèlach, 1997 i Fabry, 1999) es resumeix en la taula 2-1:

Taula 2-1: Forces induïdes al paquets fibrosos durant la desintegració (Holik, 1988)

Tipus de força induïda	Acció	Intensitat	Freqüència	Grandària mínima de les partícules
D'impacte	Sobre els grumolls més propers al rotor	≈ kN	Feble comparada amb les d'efecte viscos	En funció de l'espai entre el rotor i els elements estacionaris, així com de les seves formes (5-10 mm)
De viscositat	En la suspensió que presenta una velocitat relativa respecte els grumolls	≈ 1 N	Més freqüents que les d'impacte. Força efectiva entre partícules amb velocitats reals diferents	En funció de la resistència del grumoll i de la tensió efectiva del cisallament
D'acceleració	Reacció del paquets fibrosos sotmesos a una acceleració intensa	≈ 10 N	Equivalent a la de les forces d'impacte	Més petita que la de les forces de viscositat

Per a que actui un esforç tallant sobre un grumoll, han d'actuar dues forces de diferent magnitud. La força més feble determinarà la tensió dins del grumoll. Qualsevol combinació dels tres efectes es pot aplicar sobre un paquet de fibres cel·lulòsiques. La valoració dels tres tipus de tensions mencionades implica la consideració de la quantitat de força induïda al grumoll, de la freqüència o intensitat d'aplicació i del tamany de grumoll obtingut (Pèlach, 1997).

L'actuació relativa de les forces que es promouen en el púlper va fortament lligada a la consistència de desintegració, amb efectes divergents segons sigui el tipus de tensió que es consideri. Així, mentre que a mesura que s'incrementa la consistència de la suspensió l'efecte d'impacte mecànic perd intensitat, augmenta el fregament de les fibres amb les parets, els deflectors i el rotor del púlper. La interacció entre fibres creix amb la consistència, sobretot que ens allunyem de la zona de màxima turbulència.

Aquest fregament entre fibres es va accentuant amb l'augment de la consistència mentre no es dongui una disminució massa forta de la viscositat que iguali les velocitats locals a tots els punts de la suspensió. Per tant, en l'etapa de desintegració la consistència ha de ser suficientment elevada com per afavorir provocar forces prou intenses que proporcionen el màxim grau d'individualització de les fibres amb el mínim consum d'energia possible. La figura 2-4 engloba i resumeix aquests conceptes.

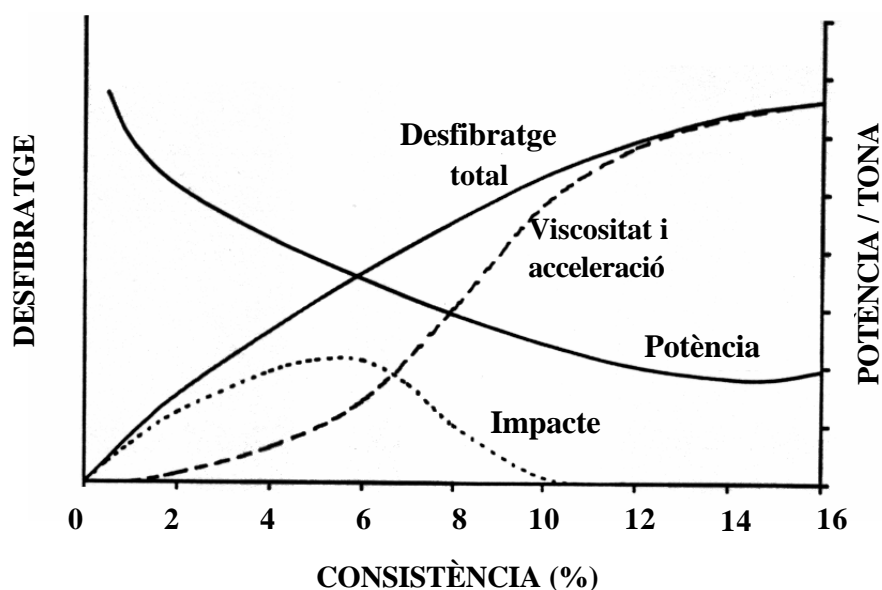


Figura 2-4: Efecte de la consistència sobre el desfibratge i el consum d'energia. (Paraskevas, 1983).

2.3 LA SEPARACIÓ DE LA TINTA.

L'altre gran objectiu que es pretén amb l'etapa de desintegració és la separació eficient de les partícules de tinta adherides ja sigui directament a les fibres o a la capa d'estucat. Sense un correcte despreniment de les partícules de tinta no serà possible la seva eliminació i la recuperació d'una pasta amb un grau de blancor acceptable.

El fenomen de separació i estabilització de la tinta combina l'acció mecànica de les operacions de barreja i dispersió implicades en la desintegració amb l'acció química promoguda per additius químics. La selecció dels productes químics utilitzats depèn de la naturalesa de la matèria primera, del tipus d'impressió aplicat i de la temperatura de treball.

El destintatge de barreges de papers premsa i revista obtinguts per impressió offset es duu a terme en medi alcalí i en presència d'agents col·lectors. Els additius més habituals en aquestes condicions de treball són l'hidròxid sòdic, el peròxid d'hidrogen, el clorur càlcic i els tensioactius escollits.

L'hidròxid sòdic afavoreix la individualització de les fibres i facilita el despreniment de les partícules de tinta. En pastes termo-mecàniques l'addició d'hidròxid sòdic provoca inflament de les fibres cel·lulòsiques (Gurnagul, 1995). La majoria dels autors accepten que la desintegració a pH bàsic ionitza el grups carboxílics de les fibres cel·lulòsiques, hidrolitza els grups ester de la tinta (provocant-ne el trencament en petites partícules) i incrementa la dispersió i repulsió entre les fibres i les partícules de tinta. El trencament de la tinta es completa amb els esforços tallants existents en el púlper.

La pèrdua de blancor que produeix el medi alcalí sobre les fibres provinents de pasta mecànica es contraresta amb l'addició de peròxid d'hidrogen.

La utilització de tensioactius o substàncies amfifíliques permetran l'estabilització i aglutinació de les partícules de tinta alliberades, per la reducció de l'energia lliure del sistema que provoquen. Els criteris d'elecció del tensioactiu més adequat per la

desintegració, com a primera etapa del procés de destintatge, inclouen un despreniment efectiu de la tinta, una aglutinació adient de les partícules de tinta cap a un tamany de partícula de tinta òptim per a ser posteriorment eliminada, uns nivells de retenció del tensioactiu sobre les fibres secundàries acceptable (per evitar problemes d'interferència amb els additius de fabricació de paper) així com una bona biodegradabilitat del tensioactiu (Pèlach, 1997).

A més, la modificació de la concentració dels ions calci presents en la suspensió (per l'addició de clorur càlcic) també pot condicionar el despreniment i/o grau de fragmentació de la tinta alliberada de les fibres, com a conseqüència tant de la seva precipitació amb alguns col·lectors (com els àcids grassos) com per la reducció de la càrrega superficial de les partícules de tinta i dels aglomerats tinta-sabó que en resulta (Johansson *et. al.*, 1996).

De manera addicional a les actuacions mecàniques i químiques, l'alliberament de les partícules de tinta també es veu condicionat per la temperatura del sistema. Les composicions fibroses amb elevat contingut en pasta mecànica es desfibren i destinten adequadament quan s'utilitzen temperatures baixes (38-71°C). En les operacions en fred (temperatures inferiors a 60°C), la viscositat de la suspensió es manté elevada i això facilita la separació de la tinta del seu suport, malgrat disminueixi la velocitat de reacció dels agents químics. La desintegració a temperatures altes només és favorable quan es pretén destintar papers resistents en humit o amb composicions fibroses d'alta qualitat. Val a dir també, que l'augment de la temperatura en l'etapa de desintegració afavoreix la formació de possibles "stickies" o materials enganxosos indesitjats.

2.4 SISTEMES D'ACTUACIÓ.

La desintegració de pastes es pot realitzar bàsicament de dues maneres diferents: en procés continu o en discontinu. Adues maneres es poden seleccionar per treballar a alta i a baixa consistència presentant diferents avantatges i inconvenients.

L'elecció d'un sistema de desintegració que actui en continu o en discontinu promou diversitat d'opinions. Els pùlpers que treballen en continu presenten una avantatge

important respecte els que ho fan en discontinu com és la major capacitat d'operació per l'eliminació dels temps de càrrega i descàrrega; per contra, impliquen un funcionament constant de tots els equipaments i una addició continuada d'additius químics. A més, en els púlpers en discontinu existeix el problema afegit de la variació constant de la qualitat de la matèria d'entrada, que pot provocar distorsions en la desintegració que caldria solucionar amb una etapa posterior de despastillatge.

2.4.1 Desintegració a baixa consistència.

Es parla de baixa consistència quan es treballa dins l'interval de concentracions del 2 al 8%. En les desintegracions a baixa consistència la major part de l'energia subministrada al sistema s'inverteix no tant per aconseguir la desfibració dels paquets fibrosos sinó per a mantenir en moviment la suspensió. En general, la major part dels autors desaconsellen el treball de desintegració a baixa consistència ja que:

- es requereix major quantitat d'energia consumida per unitat de massa per assolir uns nivells d'individualització de fibra acceptables,
- s'obtenen nivells de fragmentació de partícules de tinta i contaminants massa elevats,
- proporciona poca eficiència dels additius químics emprats degut la seva baixa velocitat de difusió.

L'única avantatge que s'atribueix al treball de desintegració a baixa consistència és el fet que facilita l'operació en continu del seu funcionament i de l'extracció de contaminants.

Els treballs a baixa consistència requereixen la utilització de púlpers adients com són els púlpers en forma de D o també anomenats de Black Clawson (figura 2-5):



Figura 2-5: Púlper de Black Clawson i sentit del corrent de flux.

La forma en D d'aquest púlper facilita un desfibrat més homogeni i ràpid i que el consum d'energia sigui inferior. Però per la suma dels desavantatges mencionats, la tendència de la indústria del destintatge ha estat la de convertir els púlpers de baixa consistència en púlpers d'alta consistència.

2.4.2 Desintegració a alta consistència.

Efectuar les desintegracions a alta consistència (del 8 al 18%) permet:

- obtenir una bona individualització de les fibres en la suspensió paperera sense fragmentar de manera excessiva els contaminants presents,
- reduir el consum específic d'energia i temps de desintegració i
- millorar l'efecte dels productes químics provocant una millor alliberació i dispersió de les tintes d'impressió.

Els beneficis que aporta elevar la consistència de treball en la desintegració es visualitza en la figura 2-6, on un determinat nivell de desfibratge (percentatge de grumolls menor) assoleix amb un cost energètic inferior si es treballa a consistències altes.

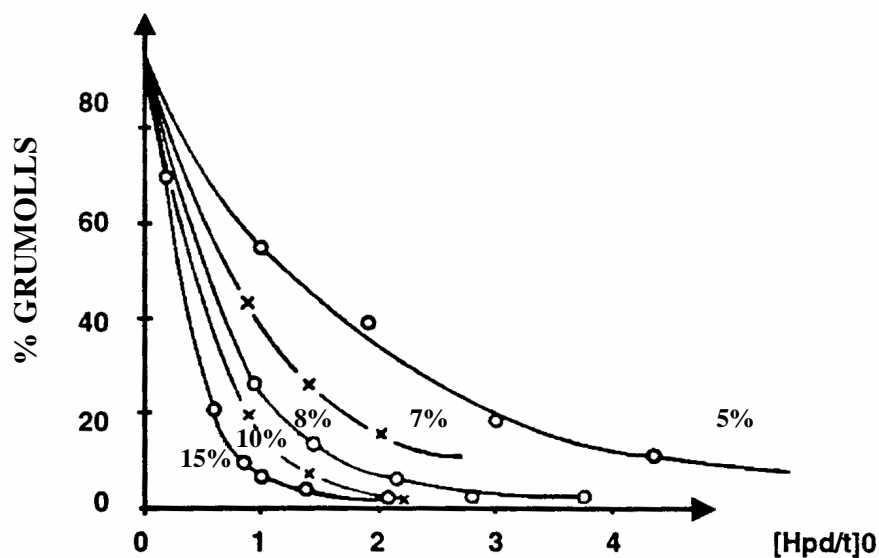


Figura 2-6: Efecte de la consistència de treball sobre el consum específic d'energia en el desfibratge (Siewert, 1983).

La desintegració a alta consistència comporta la utilització de rotors i pùlpers capaços de moure una gran massa de suspensió fibrosa. Alguns agitadors d'alta consistència són rotors tri-dentats que quan se'ls aplica una agitació elevada provoquen forts corrents de flux tallants en sentit centrífug, tal com mostra la figura 2-7.

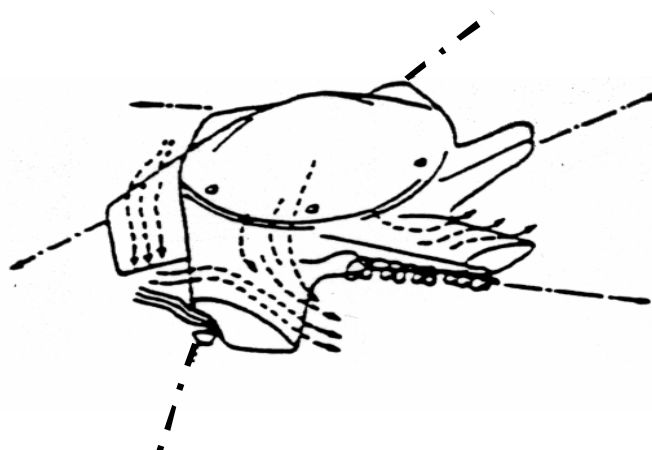


Figura 2-7: Rotor "Tri-Dyne" (BELOIT).

Altres sistemes de desintegració a alta consistència (capaços de treballar a consistències de fins al 40%) utilitzen els púlpers anomenats bétonnière, o púlper formigonera. Aquests púlpers presenten un tambó rotatori que es mou lentament i que conté al seu interior un rotor que gira en sentit contrari i a alta velocitat (Figura 2-8). Aquests tipus de púlper no han estat aplicats a la indústria del destintatge.

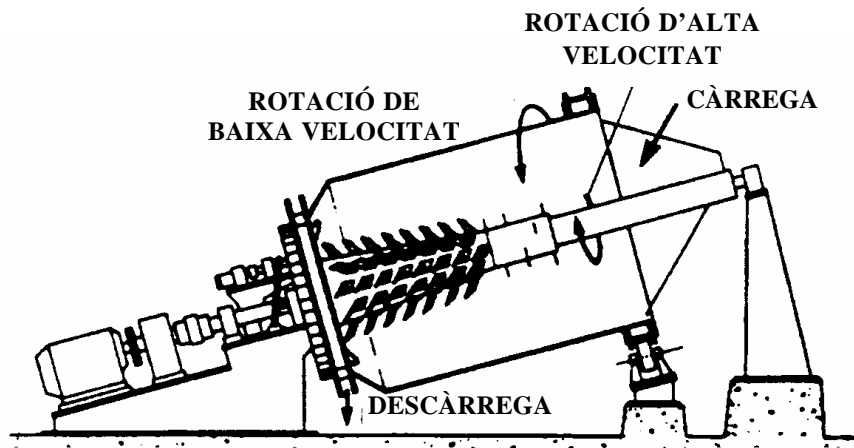


Figura 2-8: Púlper "Bétonnière" (LAMORT).

La utilització de la desintegració a alta consistència en el camp del destintatge ha evolucionat fortament gràcies als desenvolupaments dels rotors de tipus helicoidal (Figura 2-9).

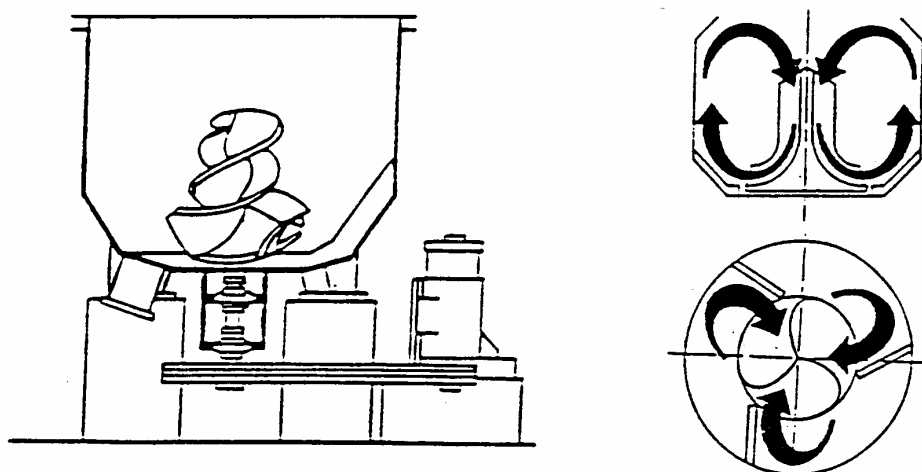


Figura 2-9: Púlper "Hélico" i línies de corrent (LAMORT).

Els principals avantatges d'aquests tipus de púlpers són:

- treball a alta consistència amb l'increment de l'esforç de cisalla o fregament entre fibres i minimització del temps necessari pel desfibratge, així com del consum específic d'energia;
- bon despreniment i posada en suspensió de les partícules de tinta de la superfície de les fibres o de l'estucat gràcies a la intensa fricció fibra-fibra;
- estalvi energètic i de reactius químics per kg de paper tractat degut a la menor utilització d'aigua en el procés;
- menor fragmentació dels contaminants per l'acció mecànica menys agressiva del rotor: una major consistència de treball disminueix la possibilitat de xoc directe entre els contaminants i el rotor.

2.5 AVALUACIÓ DE LA DESINTEGRACIÓ.

L'avaluació de la desintegració, com a etapa prèvia imprescindible en qualsevol procés de fabricació o tractament de paper, comença per analitzar la consecució dels objectius que persegueix. Si la intenció és la posada en suspensió de pastes que no s'han de sotmetre al destintage, només caldrà avaluar la magnitud del desfibratge; si es pretén destintar paperot, també s'haurà de considerar la quantitat de tinta que s'ha aconseguit alliberar (sigui de les fibres, sigui de la capa d'estucat) i quin és el tamany promig i la distribució de tamanys que proporcionen les condicions físiques i químiques de la desintegració realitzada. Tot plegat, procurant que la despesa energètica sigui mínima. Per tant, l'avaluació de la desintegració implica discernir quin ha estat el grau d'individualització de les fibres, la concentració de tinta present a la suspensió així com la distribució de diàmetres promig, i quanta energia s'ha invertit a tal fi.

L'energia emprada en la desintegració depèn de molts factors com poden ser el tipus de púlper i les seves dimensions, la geometria, el rotor, el tipus de procés (continu o

discontinuu), la temperatura, la consistència de desintegració i la quantitat de material en el púlper (Scriban, 1982).

L'energia consumida per la pasta que es desintegra, o consum específic d'energia (SEC), es pot calcular a partir de l'expressió donada per Merret (1987):

$$SEC = \frac{P \cdot t_p}{0,9 \cdot M \cdot 60} \quad (2-8)$$

on, SEC : Consum específic d'energia (kW·h/t),
 P : Potència del motor (kW),
 Tp : Temps de desintegració (min),
 M : Massa del material fibrós (tones) i
 0.9 : Factor que ajusta la humitat de la pasta.

Quan s'avalua la desintegració de pastes, l'objectiu és determinar el temps necessari i l'energia específica consumida per a arribar a un nivell de desfibratge acceptable. Aquest grau d'individualització de les fibres tradicionalment s'ha avaluat a partir de la mesura de l'Índex de Somerville (SV), o percentatge de matèria no desfibrada, que s'obté fent passar la suspensió pulpejada per un tamís amb ranures de 0,15 mm d'amplada i 45 mm de llargada (mètode Tappi UM242). Com més baix sigui l'Índex de Somerville, millor és el desfibrat i per tant aconseguim una major individualització de les fibres.

Recentment (Mutjé, et. al., 1999), s'han realitzat estudis sobre l'evolució de l'Índex de Somerville amb el temps per a desintegracions dutes a terme amb pasta mecànica amb diferents condicions de consistència, velocitat d'agitació i de geometria del rotor (R1: rotor pla i R2: rotor hel·licoïdal). L'evolució d'aquest índex es mostra a la figura 2-10.

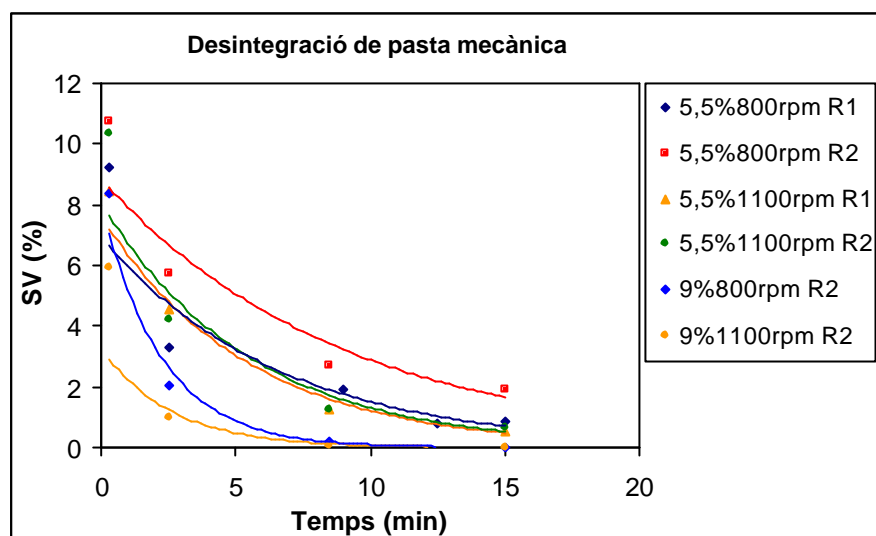


Figura 2-10: Evolució de l'Índex de Somerville amb el temps en desintegracions fetes amb pasta mecànica.

A partir dels nivells d'Índex de Somerville que es consideren industrialment acceptables, d'entre l'1-2%, es desprenen les condicions de desintegració més favorables per aquest tipus de pasta, un nivell de consistència elevat (9%), la velocitat d'agitació superior (1100 rpm) i la geometria que deriva de la utilització del rotor hel·licoïdal (R2).

Segons Bennington (1998), l'evolució de l'Índex de Somerville amb el temps respon a una llei cinètica de primer ordre, d'acord amb l'equació:

$$\frac{dF}{dt} = -\frac{1}{\delta} F \quad (2-9)$$

que si s'integra s'obté:

$$F = F_0 \cdot e^{-\frac{t}{\delta}} \quad (2-10)$$

on F és el percentatge de grumolls (com a fibres no-individualitzades) a un temps determinat, F_0 , el percentatge teòric de grumolls a temps zero i δ una constant de temps que depèn de les condicions experimentals aplicades. Aquesta constant de temps, així com la taxa de grumolls inicials, es poden determinar a partir del pendent de la recta

(equació 2-11) que s'obté si es representa el logaritme natural de la funció que expressa la taxa de grumolls en la suspensió:

$$\ln F = \ln F_0 - \frac{t}{d} \quad (2-11)$$

L'estudi de la desintegració en pasta mecànica que proposen Mutjé i col·laboradors està d'acord amb l'equació establerta tal com mostra la figura 2-11:

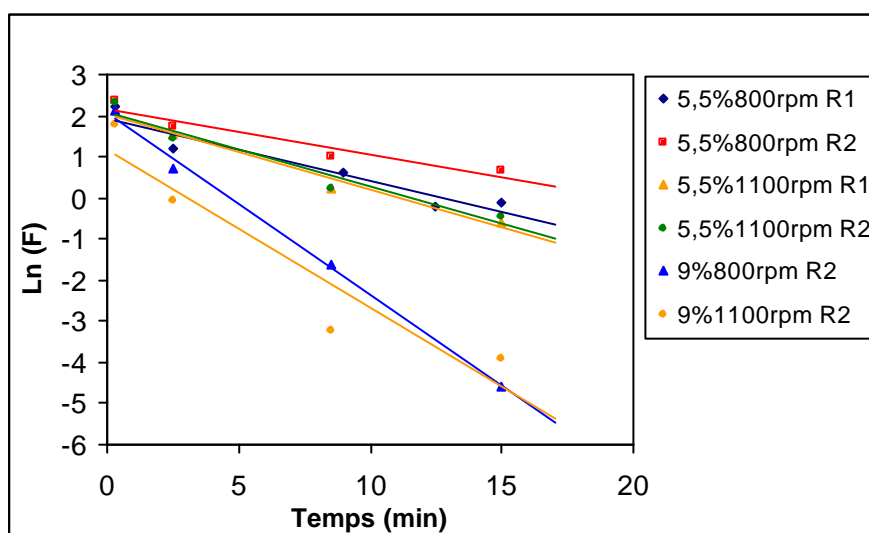


Figura 2-11: Representació del logaritme natural aplicat al percentatge de grumolls en la desintegració de pasta mecànica.

L'avaluació de l'etapa de desintegració requereix determinar el temps necessari i les condicions de treball que ofereixen un grau d'individualització de fibres acceptable amb el mínim cost energètic possible. D'aquí que cal valorar l'evolució del percentatge de grumolls obtinguts a les diferents condicions operatòries en funció de l'energia per tona de pasta consumida.

Una representació característica del percentatge de fibra no individualitzada, per a desintegracions en pasta mecànica, mesurada per Índex de Somerville vers els consum específic d'energia s'exemplifica en la figura 2-12.

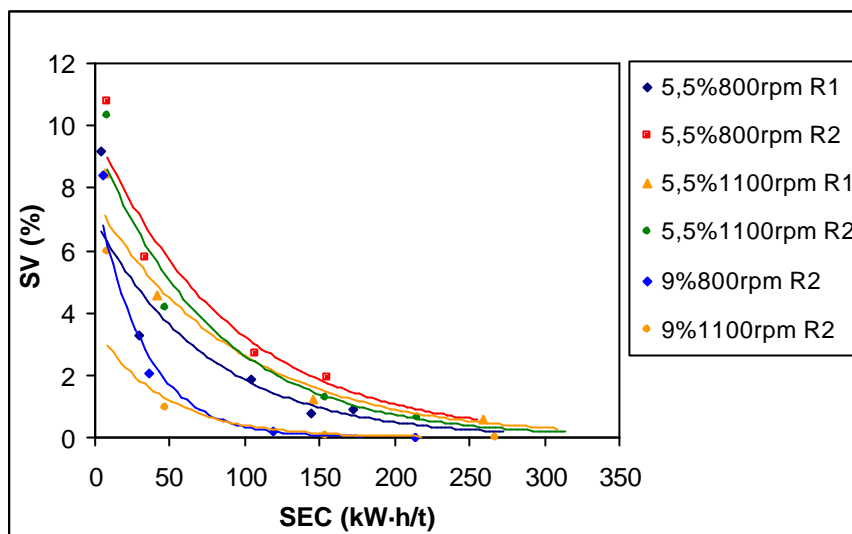


Figura 2-12: Valors d'Índex de Somerville front consum específic d'energia en desintegracions de pasta mecànica (Mutjé *et. al.*, 1999).

Però, a més de l'avaluació global dels paquets fibrosos, interessa conèixer l'evolució de la qualitat de la pasta desintegrada amb el temps. Per això, en aquest mateix treball s'incideix en l'estudi de la distribució dels tamanys de les fibres de la suspensió, entesa com a distribució de longituds de les fibres als diferents temps de desintegració.

La bibliografia consultada proposa diferents mètodes de mesura de longituds de fibra. Un dels més comunament utilitzat per a la determinació de la distribució de longituds de fibra fa servir l'aparell Bauer McNett, normalitzat segons mètode estandaritzat CPPA C.5U (Cochaux, 1999), que classifica les fibres per tamanys en diferents fraccions fent ús de 4 o 5 tamisos consecutius. El resultat s'expressa en percentatge en pes de les fibres recollides a cada fracció. L'elecció de les malles utilitzades pel fraccionament, varia segons sigui la naturalesa predominant de la pasta a analitzar; així es fan servir tamisos de:

- en pastes químiques *hardwood* (mesh): 20 (28) 48 65 150
- en pastes químiques *softwood* (mesh): 35 (48) 65 100 200
- en pastes mecàniques (mesh): 28 48 (65) 100 200

Se situa entre parèntesi la malla no-útil pel cas de classificació Bauer McNett amb 4 tamisos.

El cas concret de pasta mecànica, i per a unes condicions concretes de desintegració (rotor helicoidal, 5.5% de consistència i 1100 rpm), ofereix el següent percentatge en distribució de fibres (figura 2-13):

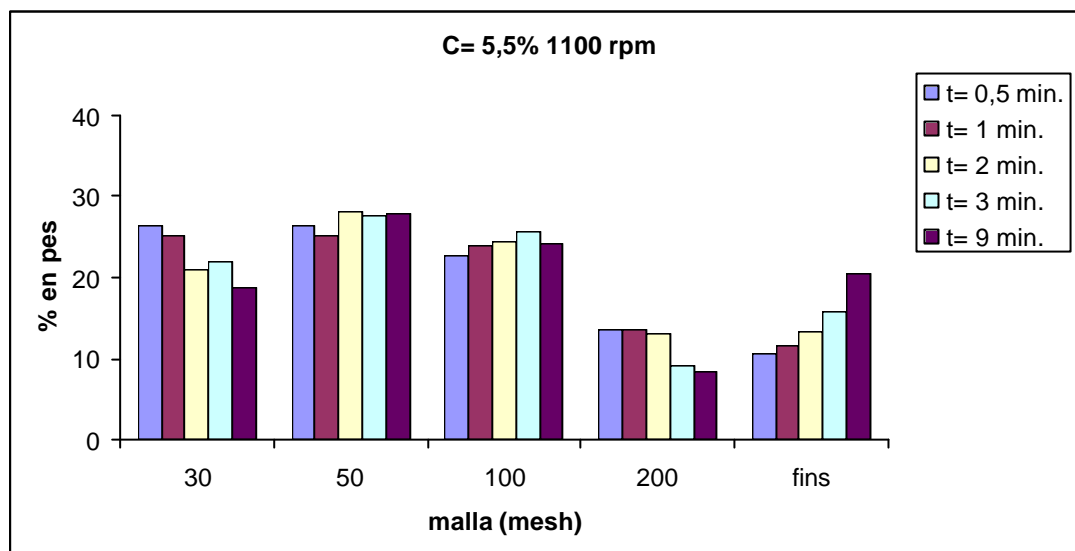
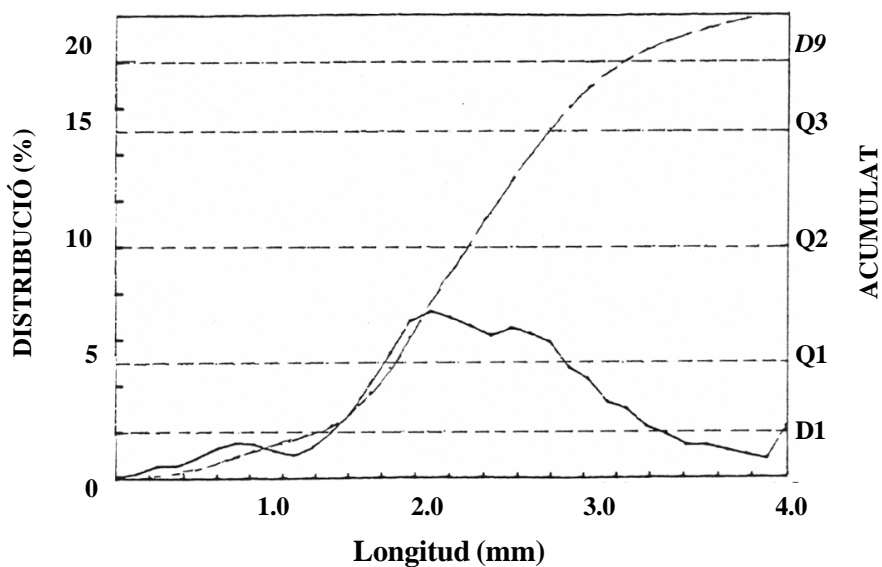


Figura 2-13: Distribució de pesos de fibres de pasta mecànica retinguts en les malles de l'aparell Bauer McNett.

Aquests tipus de distribucions són característiques del tipus de pasta tractada, però no són útils per a discernir a partir de quin moment s'obté un bon nivell d'individualització de fibra. Només s'aprecia una tendència a augmentar la quantitat de fins (fibres de longitud més petita) a mesura que s'incrementa el temps de desintegració.

Un altre mètode de mesura de distribucions de les longituds de fibra utilitza l'aparell Kajaani FS-100. El sistema es basa en fer passar un nombre finit de fibres individuals per un capil·lar sotmès a una font lluminosa que 'llegeix' la longitud real de les fibres. De totes les longituds mesurades n'esdevé una distribució i una longitud mitjana característica de la mostra d'assaig. Aquesta mesura òptica de la longitud de les fibres és un mètode d'utilització simple i de resposta ràpida: tant sols en 5-10 minuts es realitza la lectura d'unes 3000 fibres (Document T35 01.0-E, 1985).

La figura 2-14 mostra un exemple de la distribució i longitud promitjada (tant aritmètica com ponderada) que s'obtenen a partir de l'analitzador Kajaani FS-100.



FIBRES MESURADES		3121
	PONDERAT	ARITMÈTIC
D1	1.20	0.16
Q1	1.67	0.67
Q2	2.1	1.67
Q3	2.58	2.22
D9	3.03	2.70
AV	2.10	1.60
%1	0.3	9.40

Figura 2-14: Distribució de fibres obtingudes a partir de l'analitzador Kajaani FS-100.

En el treball de Mutjé, es proposa un sistema d'avaluació de la desintegració que combina la utilització conjunta dels aparells Bauer McNett i Kajaani FS-100: s'aplica la lectura (per Kajaani FS-100) de distribució i longitud mitjana de les fibres retingudes a cadascun dels estadis de l'aparell Bauer McNett. Així, mentre que l'aparell Bauer McNett ofereix el percentatge en pes de les fibres distribuïdes segons els seus tamanys, l'analitzador Kajaani FS-100 facilita la longitud promig del conjunt de fibres presents a cada distribució.

Donat que les fibres recollides a cada estadi del Bauer McNett ja han patit una distribució per tamanys, determinar la longitud promig de les fibres de cada estadi de l'aparell ($\overline{L_{mesh}}$) equival a avaluar el pas de llum dels tamisos que el configuren. De manera que, per a un tipus de pasta concret, la longitud mitjana de les fibres retingudes a cada estadi depèn només de la naturalesa de la pasta i de l'estadi analitzat, i és independent de les condicions operatòries de la desintegració. Pel cas concret de les pastes mecàniques, el conjunt de les desintegracions realitzades a diferents condicions experimentals donen sempre la següent longitud de fibra promig a cada estadi:

Taula 2-2: Longitud de fibra característica a cada estadi de l'aparell Bauer McNett per a pasta mecànica.

	Obertura de malla Bauer McNett (mesh)				
	30	50	100	200	350 (fins)
Longitud de fibra promig Kajaani FS-100 (mm)	1.59	1.26	0.64	0.28	0.16

Aquesta longitud de fibra típica per a cada estadi del Bauer McNett i segons el tipus de pasta analitzada (independent de les condicions d'assaig), combinada amb els pesos totals de pasta retinguda a cada estadi (que són funció de les condicions operatòries) permet trobar una longitud de fibra característica per a cada condició de desintegració provada; i assolir el criteri d'avaluació de les variables de pulpejat estudiades:

- determinar el temps necessari i l'energia específica consumida que ofereixen una longitud equivalent de fibra el més curta possible;
- o bé, discernir a partir de quin moment l'energia subministrada al sistema ja no s'inverteix en millorar la qualitat de la pasta (individualitzant i reduint el tamany de les fibres), sinó en mantenir la suspensió en moviment (assumint una despesa energètica inútil).

Si es transcriu el càlcul de la longitud equivalent s'obté:

$$L_E = \frac{\% pes30}{100} \times \bar{L}_{30} + \frac{\% pes50}{100} \times \bar{L}_{50} + \frac{\% pes100}{100} \times \bar{L}_{100} + \frac{\% pes200}{100} \times \bar{L}_{200} + \frac{\% pesFins}{100} \times \bar{L}_{fins}$$

(2-12)

L'evolució de la longitud equivalent de pasta mecànica desintegrada a unes condicions operatòries concretes es mostra en la figura 2-15:

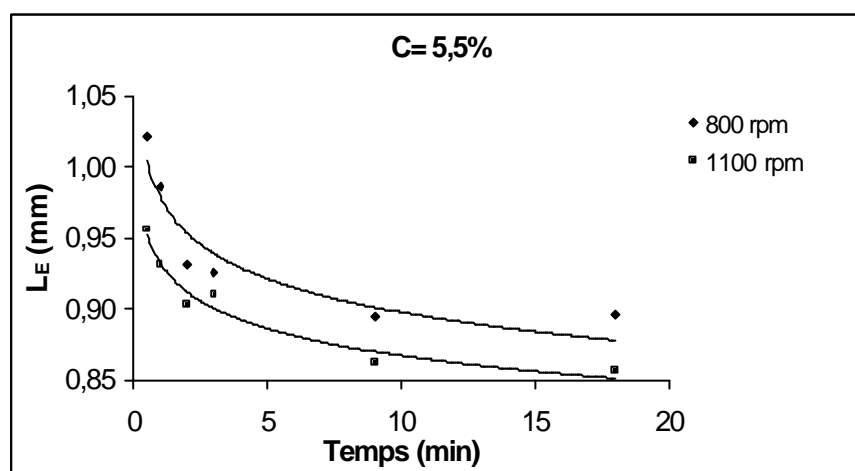


Figura 2-15: Evolució de la longitud equivalent de pasta mecànica pulpejada al 5.5% de consistència, amb un rotor de baixa consistència, i a dues velocitats d'agitació.

Un altre paràmetre que permet avaluar la qualitat de la desintegració és la mesura del grau de refí o grau Schopper, valor que assimila la qualitat de la pasta pulpejada amb la menor quantitat de grumolls presents en la suspensió. Com més elevat sigui el grau Schopper millor serà la facilitat de degoteig de la pasta i, per tant, més elevat serà el grau d'individualització dels paquets fibrosos.

Les dues mesures, grau Schopper i Longitud Equivalent (que representa la combinació dels resultats de les determinacions realitzades amb els aparells Bauer McNett i Kajaani FS-100) ofereixen la mateixa informació sobre aptitud d'unes condicions de desintegració provades, tal com mostra la figura 2-16.

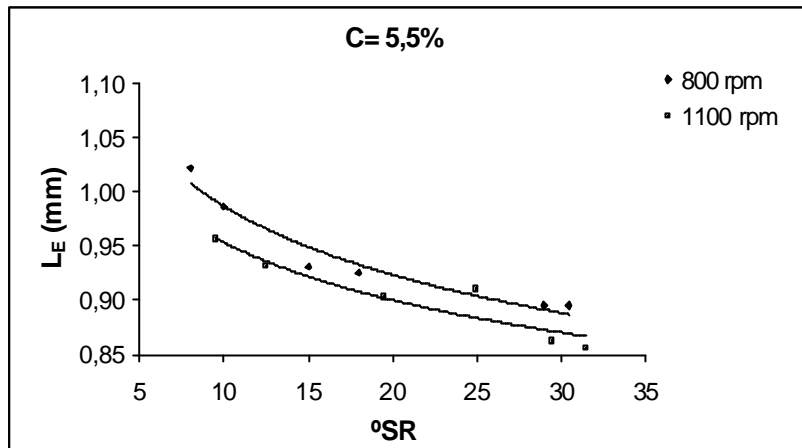


Figura 2-16: Correlació entre longitud equivalent de pasta pulpejada i mesura de grau Schopper.

Per tant, el paràmetre Longitud Equivalent junt amb la mesura del grau Schopper de pasta mecànica són representatius de la qualitat del desfibratge, entès com a grau d'individualització de les fibres, d'unes condicions experimentals de desintegració concretes. En la figura 2-17 es mostren els valors de Longitud Equivalent front el consum d'energia per kg de pasta mecànica desintegrada.

La determinació del grau d'individualització de les fibres i l'optimització del temps i consums necessaris és requisit indispensable per a fer de la desintegració un procés el màxim d'eficient i econòmic possible, ja que és l'etapa clau encarregada d'assegurar una suspensió de pasta de prou qualitat com per a que sigui utilitzada amb garanties en els nivells de fabricació posteriors.

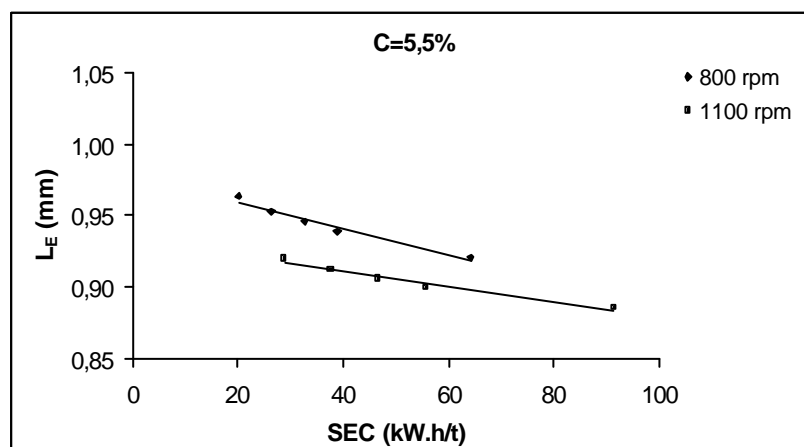


Figura 2-17: Valors de L_E front consum específic d'energia per a pasta mecànica.

Però, quan la desintegració està acoblada al procés de destintatge, no només cal avaluar la qualitat de la pasta desintegrada, sinó que es requereix determinar quin ha estat el grau de despreniment de les partícules de tinta (adherida a les fibres o la capa d'estucat), i quina és la distribució i tamany de partícula promig que obtene n les condicions de desintegració assajades. Ja que el tamany de partícula de tinta existent en la suspensió condicionarà fortament l'eficàcia del procés d'eliminació de tinta utilitzat (la flotació).

Per a determinar el grau de despreniment de la tinta es fa necessari mesurar la quantitat de tinta de la suspensió desintegrada i comparar-la amb la tinta residual un cop s'hagi eliminat tota la tinta que hi havia dispersa.

La mesura de quantitat de tinta es duu a terme detectant la resposta d'absorció d'un feix de llum, de 950 nm de longitud, que incideix sobre una mostra de paper (formeta). A aquesta longitud d'ona la resposta només és deguda a l'absorció per part de la tinta present en la formeta. L'avaluació de la quantitat de tinta present en la suspensió de desintegració, es duu a terme per la lectura de tinta residual en les mostres de paper que s'obtenen de la mateixa suspensió desintegrada. La lectura de la quantitat de tinta que queda adherida a les fibres després de la desintegració s'obté per la mesura de tinta residual en formetes que provenen de rentar la suspensió desintegrada sobre un tamís que reté les fibres i deixa passar tota la tinta alliberada durant la desintegració. El resultat s'expressa en forma de percentatge en tinta alliberada, de manera que valors més propers a 100 indiquen major quantitat de despreniment de les partícules de tinta.

Finalment, la determinació del tamany promig i distribució de tamanys de les partícules de tinta alliberades requereix un anàlisi visual a partir d'un amplificador d'imatges acoblat al software pertinent per a la seva digitalització i posterior binarització (tècnica d'anàlisi d'imatges). D'aquest recompte se n'obté una distribució i diàmetre de partícula promig característics a cada condició de desintegració.

Estudis anteriors d'avaluació de la desintegració (Pèlach, 1997) aplicaven la tècnica d'anàlisi d'imatges per analitzar l'efecte de les variables mecàniques sobre la fragmentació de partícula durant la desintegració. La figura 2-18 mostra una distribució de diàmetres de partícula associada a tres desintegracions que modifiquen la

consistència de treball mantenint el temps i la velocitat d'agitació constants. El cas escollit evidenciava la influència de la consistència sobre la distribució de diàmetres equivalents mesurats: augmentar la consistència de treball afavoreix la fragmentació de les partícules de tinta.

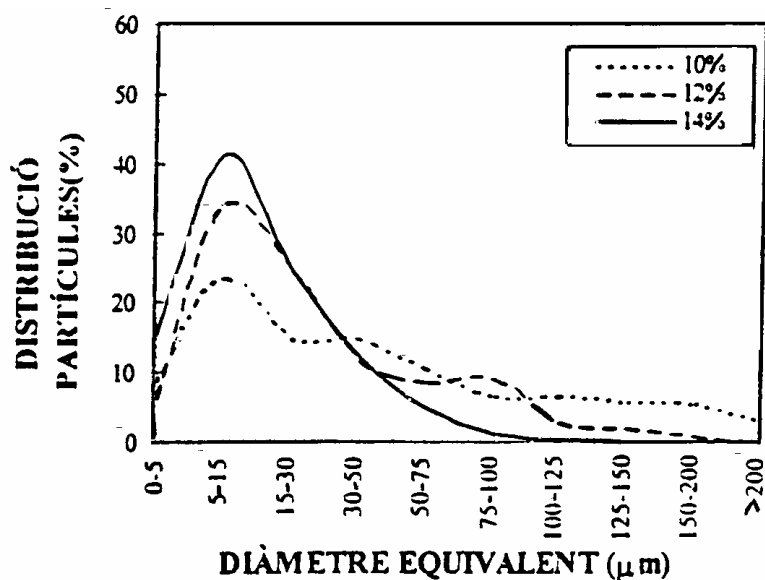


Figura 218: Distribució del percentatge de partícules de tinta en funció del diàmetre equivalent en formetes de desintegració a diferents consistències. (Pèlach, 1997).

Per tant, a l'hora d'avaluar l'etapa de la desintegració caldrà considerar d'una banda el comportament del material fibrós i mesurar quina és la seva longitud de trencament en humit, com a propietat que millor es correlaciona amb l'energia de desintegració (SEC). Aquesta anàlisi, que se solventava fins ara amb la mesura de l'índex de Somerville, també es pot obtenir tant a partir del paràmetre Longitud Equivalent (combinació de Bauer-McNett i Kajaani FS-100) com per la determinació del grau Schopper. Cal considerar però el fet que el grau Schopper serà una mesura molt més ràpida d'obtenir que la de Longitud Equivalent. Amb això s'avalua el grau d'individualització dels paquets fibrosos. Per altra part, la desintegració lligada al destintatge requereix l'avaluació del grau de despreniment de les partícules de tinta i de la seva fragmentació, a partir de la lectura de tinta residual i del comptatge per anàlisi d'imatges respectivament.

3 LA FLOTACIÓ

3.1 FONAMENTS.

S'anomena flotació l'operació de separació de dos sòlids, en base a que un d'ells sobreneda per la superfície d'un líquid. La flotació és un procés de separació físico-químic de sòlids presents en una suspensió. Aquesta separació és possible gràcies a les diferents propietats superficials de les fraccions a separar.

Donat que la intenció és separar una fracció sòlida d'una suspensió aquosa, s'aprofita la hidrofobicitat de les partícules com a factor que afavoreix la seva separació de l'aigua; i, generalment, s'incorporen additius químics que accentuin la hidrofobicitat dels sòlids sotmesos a la separació. Si les partícules a separar fossin molt menys denses que l'aigua, una flotació natural i tant sols afavorida per l'increment de la hidrofobicitat de les seves superfícies seria suficient. Però quan la diferència en les densitats és baixa, o bé els sòlids són més denses que l'aigua, aleshores cal injectar aire per la part inferior de la cel·la de flotació per promoure la flotabilitat de les partícules que s'han de separar de la suspensió. Així, un dels sòlids (les fibres en el nostre cas) adsorbeix amb més facilitat la fase aquosa, es mulla perfectament i s'enfosa en el líquid. En canvi l'altre (la tinta) s'adsorbeix preferentment a l'aire i queda recobert total o parcialment per la fase gasosa; el resultat és un conjunt amb densitat aparent inferior a la de l'aigua que sura cap a la superfície.

En concret, el procés de flotació aplicat a l'eliminació de tinta de paper recuperat se sol duu a terme per l'addició d'agents tensioactius que incrementen la hidrofobicitat superficial de les partícules de tinta que, adherides a les bomolles que es formen per injecció i agitació d'aire, suren amb l'escuma formada cap a la superfície on seran recollides i separades de la suspensió.

De manera que un procés de separació com la flotació és un sistema complex on hi intervenen tres fases (gasosa, líquida i sòlida) i es veu condicionat tant per interaccions

hidrodinàmiques com per interaccions físico-químiques, encarregades de la col·lisió entre les partícules sòlides i les bombolles d'aire, amb la seva corresponent ascensió cap a la part superior de la cel·la, i responsables de l'adhesió i estabilització d'aquestes partícules amb les bombolles d'aire.

3.2 FÍSICO-QUÍMICA DE LES INTERFASES.

3.2.1 La cohesió molecular en els materials.

La importància que presenten les propietats interfacials a l'hora de plantejar-nos un procés de separació com la flotació comporta analitzar quines són les interaccions, a nivell molecular, que originen la cohesió dels materials.

Mentre que el terme adhesió fa referència a les forces que es generen entre dues superfícies de naturaleses diferents, el concepte cohesió s'aplica a les interaccions presents a la massa d'una substància determinada. Discernir l'origen de les forces intermoleculars que estableixen la cohesió pot facilitar la comprensió de posteriors fenòmens involucrats en l'adhesió.

Un dels diferents tipus de forces encarregades de la cohesió és l'enllaç covalent. Aquest tipus d'unió resulta de la posada en comú dels electrons de valència de dos àtoms per a formar doblets electrònics. És la força en que es basen la gran majoria d'estructures moleculars i la seva energia de formació pot oscil·lar d'entre poques decenes de kJ/mol fins a més de mil kJ/mol. Un altre tipus de força amb un origen semblant al de l'enllaç covalent, és la força d'enllaç metàl·lic que esdevé en la combinació dels electrons d'àtoms de metalls. Aquesta força, que posseeix una energia molt superior a la de l'enllaç covalent, és la base tant de la cohesió en metalls com de la forta adhesió entre superfícies metàl·liques. Per altra part, l'enllaç iònic representa les interaccions electrostàtiques entre dues espècies iòniques de signe contrari. En aquest tipus de força,

L'energia d'enllaç és inversament proporcional a la distància de separació entre els ions i el seu valor és comparable al d'un enllaç covalent.

A més, hi ha altres forces d'origen intermolecular que són també responsables de la cohesió en els cossos: les interaccions de Van der Waals i les interaccions àcid-base (de Lewis). Les forces de Van der Waals es donen entre tot tipus d'àtoms i molècules i són molt més febles que les d'origen covalent, com a màxim arriben fins a algunes decenes de kJ/mol. Aquests tipus de forces poden ser de dispersió, d'orientació o bé d'inducció. Les interaccions dispersives, o forces de London, es deuen a l'aparició de moments dipolars instantanis (les molècules que hi intervenen sempre presenten un moment elèctric permanent nul) que provoquen, amb les seves intensitats oscil·lants, altres moments dipolars en molècules veïnes. Aquests tipus d'interaccions es donen d'una manera efímera però continuada en la massa d'un líquid o d'un sòlid, o bé en les interfases entre materials. A més, el grau d'interacció entre dos moments dipolars separats per una distància determinada també és funció de les seves orientacions relatives (forces d'orientació de Keeson). Finalment, aquelles molècules que presentin un dipol permanent sempre podran induir un altre dipol en molècules neutres properes, i d'aquí provenen les interaccions d'inducció o de Debye.

La força que es generi entre dues superfícies amb caràcters àcido-bàsiques diferents s'anomena interacció àcid-base. En el sentit que li donava Lewis, les interaccions àcid-base agrupen totes aquelles que converteixen les espècies implicades en acceptores o donadores de parells d'electrons. Entès així, aquesta interacció també engloba l'enllaç per pont d'hidrogen.

3.2.2 Les forces interfacials.

A escala molecular, a l'interior d'una fase líquida cada molècula suporta les interaccions de les seves molècules veïnes que, distribuïdes uniformement i 'en repòs', presenten una força resultant nul·la. Però, si considerem una molècula situada a la superfície del líquid, l'atracció que reb de les altres molècules del líquid és més forta

que la que li ve de la fase gasosa. La resultant d'aquestes interaccions superficials és una força normal a la superfície i dirigida cap a l'interior (figura 3-1):

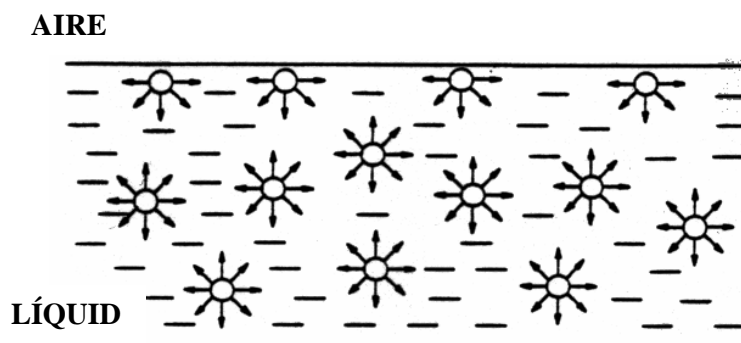


Figura 3-1: Forces intermoleculars aplicades a les molècules superficials i internes a un líquid.

L'energia de superfície d'un líquid γ es defineix com la variació d'energia lliure amb l'augment d'una unitat de superfície (àrea) a temperatura, pressió i composició química constants, equació 3-1.

$$g = \frac{\partial G}{\partial A} \quad (3-1)$$

Aquesta quantitat s'anomena tensió superficial, si ens referim a la interfase líquid/aire, o bé tensió interfacial pel cas d'interfases líquid/líquid. En el sistema internacional s'expressa en J/m^2 .

S'entén com a treball d'adhesió entre dues fases la variació d'energia lliure que prové de la separació d'una unitat d'aire d'interfase. Dupré (Dupré, 1896) definia aquest treball com la suma de les energies de superfície de cadascuna menys l'energia interfacial γ_{12} entre elles:

$$W_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12} \quad (3-2)$$

Si es considera una única fase, la variació d'energia lliure esdevé el treball de cohesió, que per tant es correspon amb dues vegades la seva energia de superfície:

$$W_{11} = 2\gamma_1 \quad (3-3)$$

L'adhesió fa referència a aquell fenomen pel que dos elements diferents es mantenen units en contacte íntim de manera que el treball mecànic pot ser transferir a través de la interfase. La bibliografia consultada descriu diferents mecanismes d'adhesió.

D'una banda s'estableix l'adhesió mecànica (McBain, 1926) que considera l'adhesió com un fenomen de fixació d'un adhesiu als porus o zones àspres de la superfície d'un sòlid. Aquest model es pot assimilar particularment a estructures poroses com el paper, teixits, fustes i algunes superfícies metàl·liques.

Un model electrostàtic es basa en la transferència de càrregues entre dos materials ensemblats. Aquest fenomen conduiria a la formació d'un doble llit elèctric a la superfície on el sistema adherent/suport es pot tractar com un condensador on l'energia de separació seria l'energia de descàrrega.

Finalment, la teoria de l'adsorció, o model termodinàmic, estima que l'adhesió entre dos materials es deu a interaccions moleculars de tipus Van der Waals i àcid-base. El principal concepte que intervé en l'explicació d'aquest fenomen és la mullabilitat, i per tant l'energia superficial dels cossos.

3.2.3 El mullat i l'angle de contacte.

La mullabilitat d'una partícula sòlida per un líquid en aire s'entén com el desplaçament d'una interfase sòlid-aire per una altra de sòlid-líquid. Es defineixen tres tipus de mullats: el mullat per exposició, el mullat per immersió i el mullat per adhesió.

El mullat per exposició es dona quan el líquid s'exten sobre el sòlid i es produeix un increment de les tensions interfacials líquid-sòlid i líquid-aire i una disminució de la tensió sòlid-aire. Es defineix un coeficient d'exposició S com a aptitud del líquid a estendre's sobre el sòlid:

$$S_{SL} = \gamma_S - \gamma_{SL} - \gamma_L \quad (3-4)$$

on γ_S , γ_L i γ_{SL} representen respectivament l'energia de superfície del sòlid en l'aire, la tensió superficial del líquid i la tensió interfacial entre el sòlid i el líquid. Així, amb valors d' S positius el mullat per exposició és espontani; si no, el treball de cohesió del líquid és més important que el treball d'adhesió amb el sòlid, i el líquid forma un àngle de contacte amb la seva superfície.

En el mullat per immersió, el sòlid inicialment en l'aire és submergit totalment en el líquid. L'energia lliure d'immersió s'expressa per unitat de superfície on la interfase líquid-aire resta invariable:

$$\Delta G_i = \gamma_S - \gamma_{SL} \quad (3-5)$$

La deposició d'una gota de líquid sobre la superfície del sòlid s'entén com el mullat per adhesió. En aquest cas la interfase líquid-aire disminueix i s'expressa l'energia d'adhesió a partir de la relació de Dupré:

$$W_{SL} = \gamma_S + \gamma_L - \gamma_{SL} \quad (3-6)$$

En aquesta deposició la gota de líquid pren la forma que configura el màxim equilibri i la mínima energia del sistema.

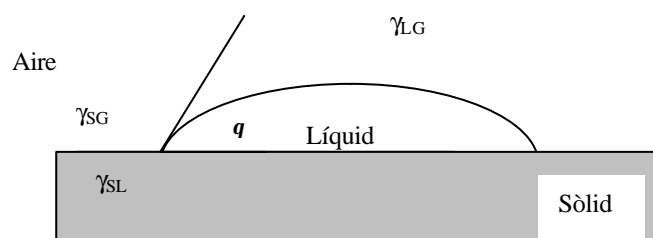


Figura 3-2: Equilibri termodinàmic d'una gota de líquid sobre un sòlid.

L'angle de contacte θ és l'angle definit en la intersecció de les interfases líquid-gas i líquid-sòlid i es correlaciona directament amb les energies interfacials per l'equació de Young:

$$\vec{\gamma}_{SG} + \vec{\gamma}_{SL} + \vec{\gamma}_{LG} = 0 \quad (3-7)$$

La projecció d'aquestes tensions sobre la superfície del sòlid dona la relació següent:

$$\gamma_{SG} + \gamma_{SL} = \gamma_{LG} \cos \theta \quad (3-8)$$

on, γ_{LG} és la tensió superficial del líquid en presència del seu vapor, γ_{SL} és l'energia interfacial sòlid-líquid i γ_{SG} la tensió superficial del sòlid en presència del vapor del líquid.

Aquesta equació és aplicable a superfícies totalment llises, homogènies, indeformables, insolubles i sense cap difusió del líquid en el sòlid ni cap reorientació molecular superficial. Aquestes condicions difícilment assolibles compliquen molt l'estudi de l'energia superficial d'un sòlid, ja que només dos valors de l'equació (3-8) són experimentalment assequibles: γ_{LG} i $\cos \theta$. Es descriuen alguns mètodes aproximats pel càlcul de la tensió superficial d'un sòlid.

La combinació de l'equació (3-6) i la (3-8) es tradueix en la relació de Young-Dupré:

$$W_{SL} = \gamma_L(1 + \cos \theta) + \gamma_S - \gamma_{SG} \quad (3-9)$$

3.3 PROPIETATS DE LES FASES PRESENTS EN LA FLOTACIÓ.

Els conceptes que s'han vist fins ara ens són útils per entendre el fenomen de la flotació. Si diem que la flotació es basa en les diferents propietats superficials dels sòlids presents en una suspensió, la separació per flotació serà més efectiva com més hidrofòbica sigui una de les parts a separar. El sòlid amb una mullabilitat més elevada, s'enfosarà en el líquid (l'aigua), mentre que el que el sòlid que presenti un angle de

contacte més elevat (mullabilitat inferior) resultarà menys afí a l'aigua i serà atrapat per les bombolles d'aire de caràcter hidrofòbic.

Les partícules presents en la suspensió tenen una energia superficial que depèn especialment de la naturalesa química de la seva superfície. Partícules amb energies superficials semblants tendeixen a mantenir-se unides. En general, i per tal de promoure la interacció superficial entre les bombolles d'aire i les partícules de tinta cal mantenir les partícules sòlides ben disperses en el sí de la suspensió. La càrrega semblant i del mateix signe que presenten les partícules de la suspensió, generen forces de repulsió que afavoreixen la dispersió i asseguren l'estabilització del medi. Considerem les propietats superficials dels principals components de la suspensió de flotació.

- D'una banda les bombolles d'aire es considera que presenten una lleugera càrrega superficial negativa (Collins i Jameson, 1976), i se'ls aplica caràcter hidrofòbic; si no fós així les bombolles es difondrien en el mateix líquid.
- Per altra part, les fibres cel·lulòsiques també adquireixen una càrrega superficial negativa, per la ionització dels grups carboxílics de la superfície (Jaycock, 1977). L'afinitat entre una partícula sòlida i un líquid es calcula en termes de mullabilitat del sòlid pel líquid. Com més hidrofílica sigui la superfície d'una substància millor serà la seva mullabilitat. L'estructura superficial química i extremadament hidrofílica de les fibres cel·lulòsiques és la responsable de la seva excel·lent mullabilitat. Cal tenir en compte que algunes fibres cel·lulòsiques (sobretot les de tamany més petit, els fins) també són eliminades per flotació. Aquesta pèrdua de fibres es veu accentuada per la presència d'ions calci, que s'enganxen a la superfícies de les fibres (de caràcter aniònic) neutralitzant la superfície, convertint-la més hidrofòbica i augmentant per tant la seva flotabilitat (Turvey 1993).
- Larson *et. al.* (Larson *et. al.* ,1984) van duu a terme la mesura de la càrrega superficial de les partícules de tinta i van evidenciar la càrrega superficial negativa que presenten. Segons sigui la naturalesa de la tinta es parla de tintes base oli (convencionals) i tintes base aigua. Les primeres són hidrofòbiques i per tant presenten una mullabilitat molt baixa. La seva eliminació natural per flotació és possible però es tendeix igualment a addicionar tensioactius que n'augmenten

l'eficàcia. Les tintes base aigua, de naturalesa hidrofílica, requereixen la presència de tensioactius que modifiquen la seva energia superficial i la tensió superficial amb l'aigua per a que puguin ser eliminades per flotació. En general, angles de contacte per a les partícules de tinta superiors a 30° són suficients per assegurar la flotació.

3.4 ASPECTES HIDRODINÀMICS DE LA FLOTACIÓ.

Tal com s'ha dit al principi del capítol l'existència de les tres fases sòlida, líquida i gasosa en un mateix sistema fa de la flotació un entremat complex entre les interaccions dinàmiques i de caràcter purament físic i les forces associades a la naturalesa superficial química de les partícules presents.

Tots els estudis basats en els fenòmens hidrodinàmics de la flotació resumeixen el procés físic en tres etapes bàsiques que són l'aireig, la mescla i la separació (Julien Saint Amand, 1999(a)). Aquests tres esglaons evidentment no es poden deslligar de les consideracions físico-químiques, però en aquest apartat només es consideraran els aspectes pertinents a la teoria física de la flotació. El tractament de les interaccions hidrodinàmiques així com la teoria física de la flotació han estat revisats extensament en un treball de tesi precedent (Pèlach, 1997), per a la qual cosa només n'exposarem una pinzellada suficient que completi els fonaments del procés de flotació.

3.4.1 L'aireig.

El terme d'aireig fa referència a la introducció d'aire d'una manera correcte i amb la proporció adient, això és, amb una distribució de tamany de bombolla i quantitat volumètrica per quantitat de pasta raonables. Les condicions normals de flotació consideren un nivell d'aire del 50% del volum total com a òptim per a mantenir la suspensió de fibres i bombolles en moviment lliure.

La bibliografia consultada proposa tres mecanismes diferents de formació de bombolla que es basen en aproximacions mecàniques, pneumàtiques i hidrodinàmiques (Serres, 1993). Aquests mecanismes d'aireació han estat desenvolupats pels diferents fabricants

de cel·les que escullen una tecnologia concreta en la que basen el propi mecanisme d'aireig. Així, els dissenys que preveuen la introducció d'aire de forma mecànica han estat adaptats per Voith i Lamort on les bombolles es formen per l'impuls de turbines amb o sense defelectors. Fabricants com Black Clawson-Ihi o Ahlstrom-kamyr prefereixen desenvolupar tecnologies d'introducció d'aire comprimit a través d'una paret a d'un eix amb cilindre perforat (aproximació pneumàtica). Els models teòrics simplificats han estat aportats per Jameson (Jameson, 1984). Finalment, l'aproximació hidrodinàmica proposa la introducció d'aire per auto-succió d'acord amb principi de Venturi. Injectors que es basen en aquest sistema han estat dissenyats per Lamort, Escher-Wyss, Voith i Shinhama (Barnscheidt-1985 i 1987).

3.4.2 La mescla.

Durant el procés de mescla, les partícules de tinta són col·lectades, adherides i estabilitzades per les bombolles d'aire fins que són eliminades.

Els aspectes hidrodinàmics de la col·lecció de les partícules de tinta en les bombolles és molt complex ja que implica la consideració d'un camp de flux turbulent i el moviment de les partícules de tinta i de les bombolles en cada remolí (Figura 3-3), on les partícules hi resideixen un temps curt i són expulsades d'acord amb les acceleracions centrípeta, gravitatòria i per les forces inercials.

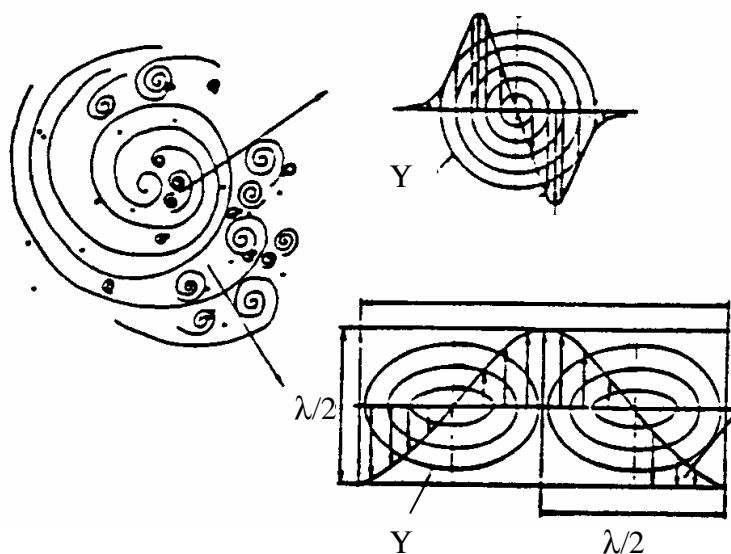


Figura (3-3): Mostra de l'actuació d'un flux turbulent (Schulze, 1992).

Una excel·lent revisió dels diferents mecanismes involucrats en la col·lecció de les partícules la proposa Schulze (1991 i 1992) que descriu els microprocessos més importants que configuren la flotació:

- l'aproximació de la partícula a la bombolla en el camp de flux,
- la formació d'una fina capa de líquid (film), la seva ruptura a l'espessor crítica, unida a la formació del contacte-tri-fàsic (three-phase-contact, tpc) i
- l'estabilització dels agregats, que lluiten contra les stressants forces externes.

El model descriu el procés de flotació a partir de consideracions cinètiques de l'eliminació de la tinta. La forma més simple de l'equació cinètica contempla la variació del nombre de partícules per unitat de temps en un volum donat. És funció del nombre de col·lisions partícula-bombolla per unitat de temps (z_c), del nombre de partícules i del de bombolles (n_p i n_b) i de les probabilitats individuals d'interacció:

$$dn_p/dt = z_c n_p n_b P_c P_a P_{tpc} P_{stab} \quad (3-10)$$

on, P_c és la probabilitat de col·lisió en el camp de flux al voltant de la bombolla,
 P_a és la probabilitat d'adhesió,
 P_{tpc} és la probabilitat de la formació del contacte-tri-fàsic i posterior trencament de film, i
 P_{stab} és la probabilitat d'estabilització.

La probabilitat de col·lisió, basada en els càlculs de les trajectòries límit de la partícula (figura 3-4), defensa probabilitats de col·lisió altes per a tamanys de partícula grans i probabilitats baixes per a tamanys de bombolla petits (Julien Saint Amand, 1997).

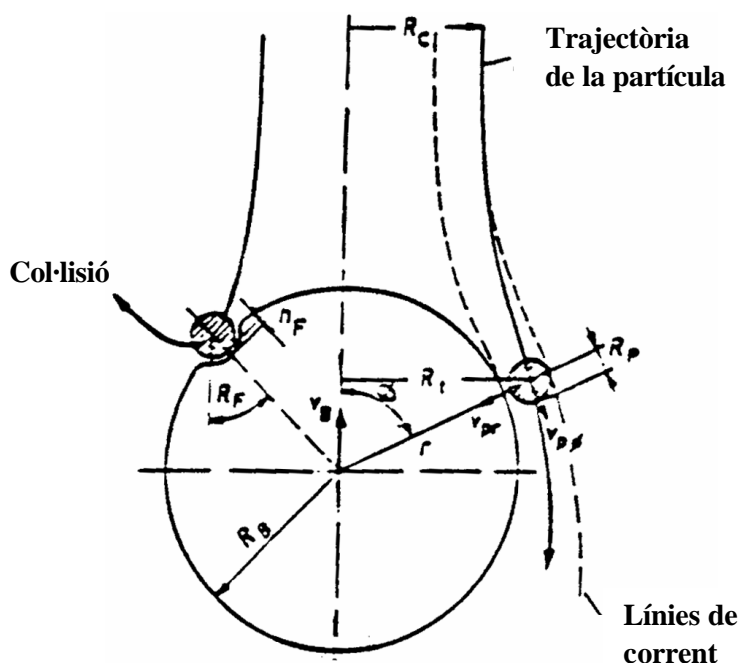


Figura 3-4: Interacció partícula-bombolla pels fenòmens de col·lisió i lliscament (Schulze, 1991).

La probabilitat d'adhesió de les partícules es basa en el càlcul del temps necessari per assegurar el drenatge de la pel·lícula de líquid existent entre la bombolla i la partícula, així com en la valoració del gruix de film crític que és funció de les propietats superficials de la partícula i de la seva relació amb la físico-química concreta de flotació.

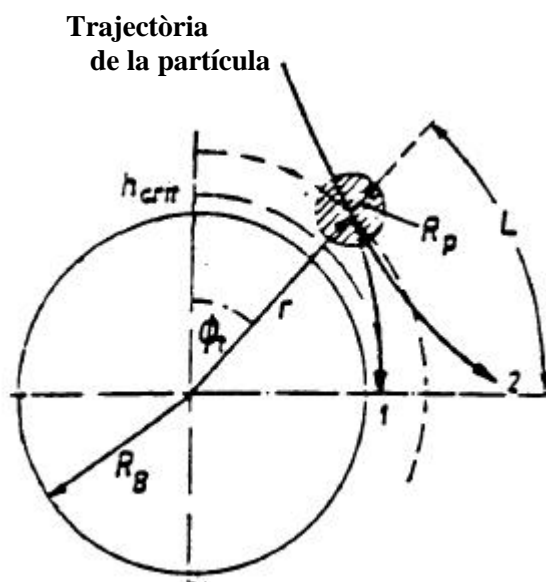


Figura 3-5: Trajectòries del lliscament d'una partícula sobre una bombolla d'aire (Schulze, 1991)

El lliscament de la partícula sobre la bombolla és gairebé circular: pot presentar dues trajectòries possibles:

1. Trajectòria en la que s'assoleix la distància crítica de ruptura (h_{crit}) de la pel·lícula de líquid existent entre la bombolla i la partícula.
2. La trajectòria de la partícula es desvia de la distància crítica h_{crit} .

Finalment, la probabilitat d'estabilització de l'agregat depèn de molts paràmetres com les acceleracions gravitatòria i centrípeta, que tendeixen a separar les partícules més pesades de les bombolles, de les forces tallants així com de les forces d'adhesió degudes a la capil·laritat present en la línia de contacte de les tres fases (Paulsen *et. al.* , 1996). Sembla que les partícules grans són més susceptibles a ser desenganxades de les bombolles d'aire, sobretot si augmenta la tubulència. L'estabilització dels agregats també es veu molt influenciada per les fibres presents en la suspensió.

Pel que fa a l'efecte de les propietats superficials, Stratton (1992) ha desenvolupat una teoria que relaciona l'eficàcia de flotació amb la força d'unió entre la bombolla d'aire i la partícula sòlida que ha de ser eliminada. Els experiments de flotació provats en aquest sentit mostren realment eficàcies superiors per a forces d'adhesió superiors (i, per tant, energies de superfície del sòlid també més grans).

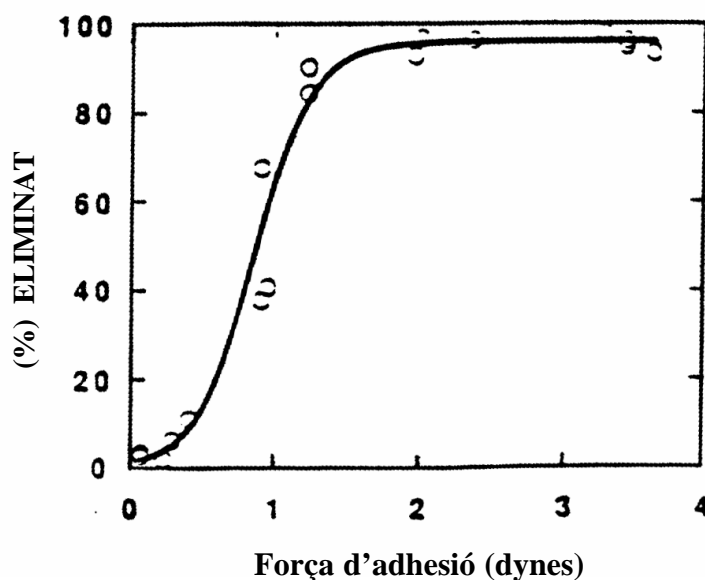


Figura 3-6: Correlació entre la força d'adhesió i l'eficàcia de flotació (Stratton, 1992).

Les investigacions més extenses en el camp dels aspectes fonamentals de la hidrodinàmica de la flotació s'han dut a terme a la Universitat de Maine. La teoria global que desenvolupen per predir les eficiències de flotació es basa en dos models que descriuen els detalls de les interaccions hidrodinàmiques partícula-bombolla i la influència de les forces hidrodinàmiques de curta distància en la desconexió de la pel·lícula de líquid (Pan *et. al.*, 1993).

En el model hidrodinàmic de l'aproximació i adhesió partícula-bombolla es consideren tres categories de forces (Pan, *et. al.*, 1992):

- interaccions hidrodinàmiques de llarga distància: basades en la llei d'Stockes i que inclouen les forces ascendents; on la presència d'una segona partícula (a més de la que pateix directament l'aproximació a la bombolla) presenta un cert efecte en la definició del radi de captura entre la bombolla i la partícula interactiva.
- interaccions hidrodinàmiques de curta distància: que reflecteixen la pressió que exerceix el flux sobre el film de líquid que separa dos cossos així com la força tangencial que s'apliquen dos objectes en el seu moviment relatiu.
- finalment, les interaccions no-hidrodinàmiques, que s'agrupen en un únic terme, representen el mínim espai crític necessari (distància o crítica) per a que pugui tenir lloc l'adhesió partícula-bombolla.

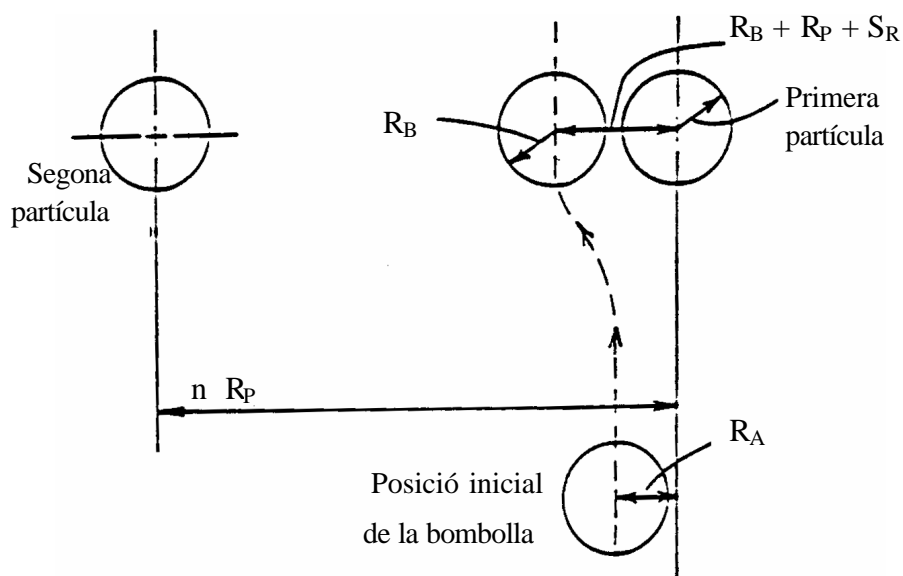


Figura 3-7: Trajectòria d'adhesió límit, definició del radi de captura límit i de la distància crítica (Pan, *et. al.*, 1992).

En el model que tracta la ruptura de la pel·lícula de líquid es descriu la distància mínima necessària per a que l'adhesió tingui èxit. Els autors (Paulsen, *et. al.*, 1993) expliquen la desconnexió de la pel·lícula per tensions superficials, interaccions dispersives de London-Van der Waals i interaccions electrostàtiques. El temps de ruptura va associat a una pertubació de la longitud d'ona característica al tamany de la partícula.

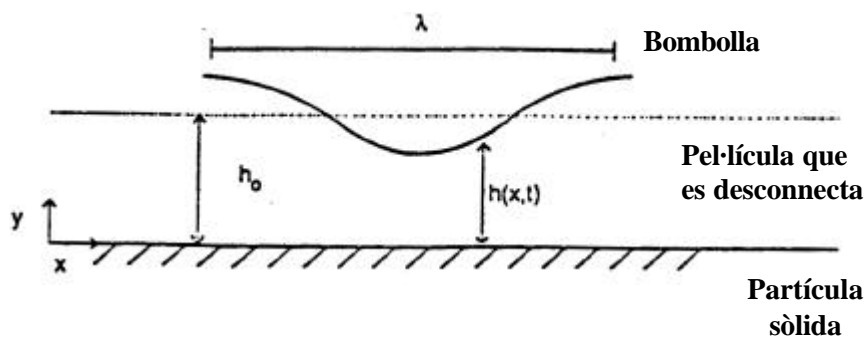


Figura 3-8: Longitud d'ona de la pertubació en la desconnexió de la pel·lícula líquida (Paulsen, *et. al.*, 1993).

3.4.3 Separació-eliminació de l'aire.

Superades les zones d'aireig i barreja, la suspensió se situa en la cel·la de flotació, zona de tubulència més baixa.

En la consecució del principal objectiu de la flotació, l'eliminació del complex tinta-bombolla, els efectes més importants que cal considerar són el tamany-forma de la bombolla, la seva velocitat ascendent, el cabal d'aire d'entrada i les condicions d'eliminació de l'escuma.

En general, les bombolles petites (amb diàmetre inferior a 1 mm) tenen una aparença esfèrica i ascendeixen traçant un moviment rectilini. Per contra, el moviment ascendent de les bombolles d'aire grosses esdevé inestable i la seva forma es distorciona i pren formes el·líptiques o aplanades. A més, en presència d'agents tensioactius la superfície

de les bombolles es torna rígida i això disminueix la seva velocitat ascendent. Per altre part, si les bombolles d'aire són massa petites, malgrat que serien molt efectives pel destintatge, són difícils d'eliminar per la pèrdua de velocitat que experimentarien amb els mateixos xocs durant l'ascensió, sobretot a consistències més altes. De manera que existeix un tamany de bombolla òptim no massa petit (inferior a 0.3 o 0.5 mm) ni massa gran.

La velocitat ascendent de la bombolla ha d'estar d'acord amb les corrents de flux presents en la suspensió de flotació. Si la velocitat d'ascensió de la bombolla és més baixa que la velocitat de les línies de flux descendents, o bé si el temps de residència és massa curt com perquè la bombolla arribi a la superfície, les bombolles d'aire seran atrapades per les corrents descendents i l'eliminació de tinta no serà efectiva.

El cabal d'aire introduït ha de ser el que mantingui constant la relació entrada d'aire-eliminació d'escuma. Pel que fa a les condicions d'escumació, en concret la seva alçada té especial influència en la velocitat d'expulsió. L'alçada de l'escuma es pot fer augmentar per a minimitzar la pèrdua de fibres, sense que això representi cap caiguda en l'eficiència de la flotació (Serres i Colin, 1996).

Com a resum es pot dir que, en general, la col·lecció de la tinta es dona principalment per mescla turbulent. Aquesta col·lecció esdevé així que l'aire entra en contacte amb la suspensió fibrosa i continua fins a la zona de separació. La col·lecció i adhesió de la tinta són processos simultanis, tot i que es dona una contribució més forta del fenomen d'adhesió quan les bombolles capten molta quantitat de tinta (això és, en la zona de separació o en la captura de partícules grans). Per tant, la turbulència en la zona de separació ha de ser baixa per a que les partícules que s'han de separar no es desenganxin de les bombolles. Les turbulències fortes són aconsellables per produir bombolles petites i en la col·lecció de partícules.

3.4.4 Últimes aportacions als aspectes hidrodinàmics de la flotació.

La recerca relacionada amb la hidrodinàmica de la flotació s'ha desenvolupat preferentment en els darrers anys, gràcies al progressiu coneixement científic des de la flotació mineral, recolzat tant per fonaments teòrics com per estudis experimentals. A més, les interaccions hidrodinàmiques que governen la flotació (etapes d'aireació, col·lecció i separació) també han estat investigades pels subministradors dels equipaments amb la finalitat de desenvolupar noves tecnologies. Però encara no hi ha massa dades disponibles sobre paràmetres hidrodinàmics tant representatius com són el nivell de turbulència i la distribució de tamanys de bombolla (Julien Saint Amand, 1999 (b)).

Estudis sobre l'efecte dels tamanys de bombolla i de partícula de tinta s'han dut a terme al Centre Technique du Papier a Grenoble, en el seu laboratori amb cel·la de flotació dissenyada per produir tamanys de bombolla variables. A grans trets han trobat que les bombolles d'aire petites són més efectives que les bombolles grans per a un determinat cabal d'aire. L'efecte del tamany de partícula sobre l'eficàcia de flotació que obtenen, està d'acord amb les que ofereixen investigacions prèvies: els tamanys de partícula de tinta òptims per a ser eliminada es troba entre 40 i 100 μm (Julien Sanint Amand, 1991).

Julien Saint Amand, en un article encara no publicat d'aquest any, proposa uns estudis cinètics de la flotació a diferents nivells d'aireació que aporten les següents conclusions pel que fa a l'efecte del tamany de bombolla i a l'efecte de la turbulència. Els resultats són obtinguts per una cinètica de flotació a partir de bombolles calibrades de tamnys entre 0.5 i 1.8 mm i partícules de tinta làser (que són partícules de baixa densitat) de diàmetres esfèrics d'entre 5 i 500 μm . Pel que fa a les condicions d'aireació, l'autor comenta que quan partícules més petites de 100 μm són captades en la zona frontal de bombolles grosses (1.8 mm), l'adhesió es dóna per a temps de lliscament superiors que el temps de drenatge del líquid. Un cop col·lectades a les bombolles, les partícules de tinta (que són petites respecte el tamany de la bombolla que les adhereix) són escombrades cap a la part posterior de la bombolla on queden protegides de possibles desprendiments posteriors (figura 3-9).

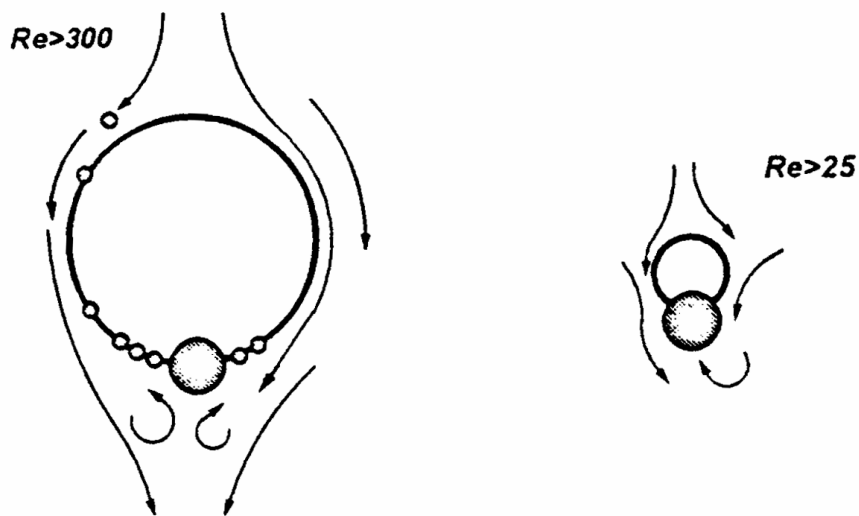


Figura 3-9: Línies de flux esquematitzades al voltant de les partícules i les bombolles 'dibuixades a escala' en un camp de flux turbulent (Julien Saint Amand, 1999 (b)).

Contràriament, quan les partícules són grans respecte la bombolla d'aire que les adhereix, el temps de contacte relatiu a les condicions de turbulència ha de ser prou baix com per assegurar la unió i estabilització de l'agregat partícula-bombolla. Tot i així les partícules en aquest cas són més susceptibles de ser desenganxades pel flux turbulent extern.

En partícules molt petites, de l'ordre d' $1 \mu\text{m}$, la pèrdua d'eficiència trobada no és tant pronunciada com la que predia la teoria o l'extrapolació dels resultats experimentals amb les partícules de tamany compresos entre 10 i $100 \mu\text{m}$.

Referent a les condicions de turbulència, observa que es requereixen turbulències altes per eliminar partícules molt petites d'una manera eficient. En les partícules grans no aprecia un efecte rellevant dels diferents nivells de turbulència probats.

3.5 ASPECTES FÍSICO-QUÍMICS DE LA FLOTACIÓ.

La separació dels contaminants lliures ha estat molt estudiada (McCool, 1987). Per a cada tipus de contaminant existeix una tècnica apropiada a la seva eliminació, segons sigui el tamany i la densitat del contaminant.

Degut a les petites dimensions de la tinta, la seva eliminació s'ha de fer per flotació, en partícules amb diàmetre entre 2 i 100 μm (Julien Saint Amand, 1991) o bé per rentat, quan el tamany de les partícules és inferior a 2 μm .

En l'eliminació de la tinta per flotació s'aprofiten les diferents energies superficials que presenten les partícules de tinta, les fibres cel·lulòsiques i fins, i els components minerals. El mètode es basa en la formació d'enllaços hidrofòbics, o hidrofobitzats, entre les partícules i les bombolles d'aire en l'aigua. La unió dels hidròfobs partícula-aire dona un agregat menys dens que l'aigua que puja cap a la superfície en forma d'escuma i que pot ser mecànicament separada.

La consistència de flotació més utilitzada per eliminar la tinta generalment és de l'ordre de l'1%. Consistències més altes redueixen l'eficàcia de la flotació (Britz i Peschl, 1994).

Tot i que les partícules de tinta offset són hidrofòbiques, aquesta hidrofobicitat no és suficient perquè la flotació sigui prou eficaç, i per tant, es necessiten agents tensioactius que l'accentuin.

De mecanismes d'actuació proposats per explicar la flotació de les tintes d'impressió, en presència de tensioactius, se'n troben a la literatura ja des del 1965; on Schweizer defensava que la molècula de sabó és adsorbida per la seva part hidròfoba a la superfície de les partícules de tinta. Aquestes partícules són col·lectades a les bombolles d'aire, arrossegades per l'escuma i eliminades. En aquest mecanisme no es té en compte el paper dels ions calci. A més, no queda clara l'adhesió del col·lector-tinta a les bombolles, pel fet que el tensioactiu deixa lliure el seu extrem hidrofílic (figura 3-10).

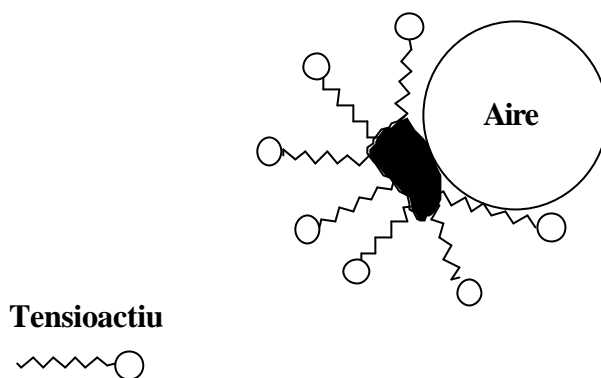


Figura 3-10: Mecanisme de flotació proposat per Schweitzer el 1965.

Més tard, Bechstein (1975) assumeix que abans de la flotació les molècules d'àcid gras precipiten amb els ions calci presents en la solució i formen escames hidrofòbiques sobre les que s'hi fixen les partícules de tinta i les bombolles d'aire. Aquests aglomerats floten ràpidament i són eliminats.

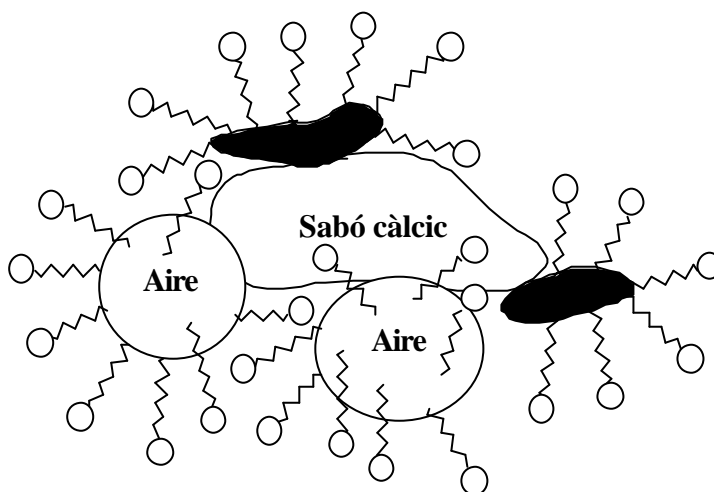


Figura 3-11: Mecanisme de flotació proposat per Bechstein, 1975.

Realment, alguns autors (Galland *et. al.*, 1977) són de l'opinió que sense una mínima concentració d'ions calci en el medi la flotació no és efectiva, es requereix precipitar tot el sabó en la seva forma càlcica. Per això, la flotació s'efectua normalment en medi alcalí i amb aigües de procés relativament carregades d'ions Ca^{2+} i Mg^{2+} .

Ortner, el 1981, va proposar un mecanisme diferent. Afirmar que durant el despreniment de la tinta, el sabó s'adsorbeix sobre les partícules de tinta i les bombolles d'aire per la

seva part hidròfoba, de manera que la part hidrofílica queda encarada cap a l'aigua. Aquest fet d'hidrofilitzar les partícules de tinta facilita el seu mateix desprendiment. L'aglomeració de la tinta i les bombolles d'aire es duu a terme per la seva part hidrofílica amb els ions Ca^{2+} fent de pont i actuant com a col·lectors. Tot i ésser un mecanisme plausible, es podrien fer certes objeccions al paper que juguen els ions calci i al comportament de les molècules de tensioactiu. Per un costat se suposa que el sabó resta en solució i no precipita amb els ions calci, de manera que el tensioactiu segueix actuant com a agent dispersant i escumant amb eficiència: només precipitant les molècules de tensioactiu que són col·lectades pels ions Ca^{2+} a les bombolles d'aire. Però realment, en la majoria dels processos industrials, les quantitats de calci són sempre suficients per a precipitar totalment el sabó de la suspensió. Per altra part, si es considera que els ions calci també es poden adsorbir sobre les superfícies de les fibres (per la seva càrrega negativa), aleshores l'orientació de les molècules de tensioactiu sobre la tinta s'hauria de dur a terme per la seva part hidrofílica.

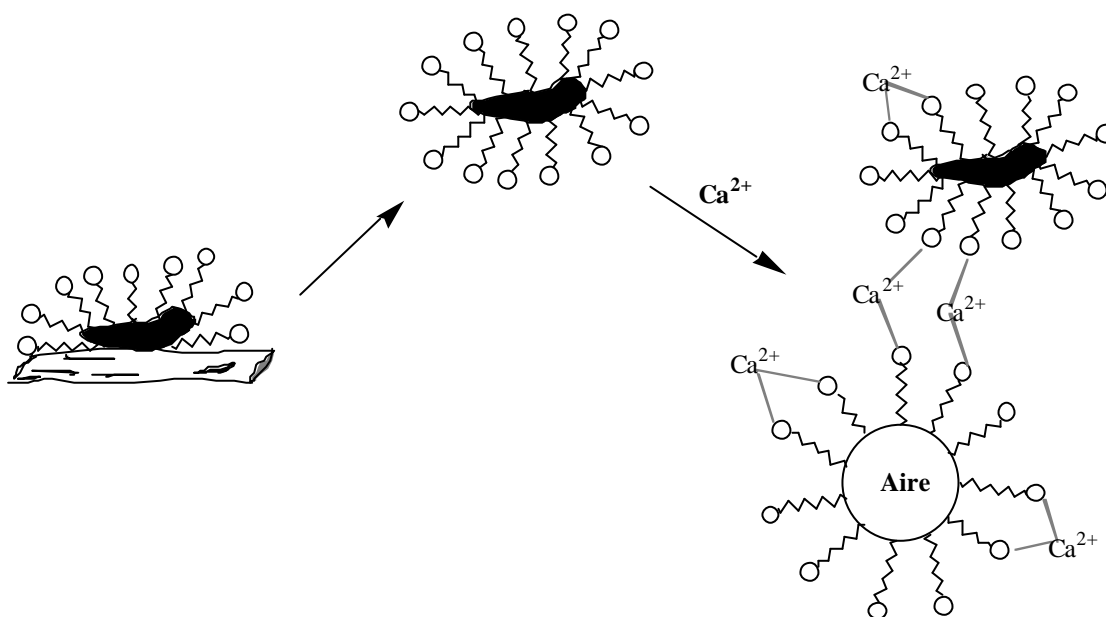


Figura 3-12: Mecanisme de flotació proposat per Ortner, 1981

L'any següent, Fischer (1982), defensava aquest mateix mecanisme incidint en el fet que el tamany del sabó càlcic era molt més gran que el tamany de les partícules de tinta. Aquesta circumstància seria vàlida suposant en absència de turbulència en el sí de la flotació.

Però el mateix 1982, Hornfeck, va presentar un mecanisme oposat. Així, les molècules de sabó serien adsorbides a la superfície de les partícules de tinta per la seva part hidrofílica. Aleshores els ions calci, adsorbits sobre la superfície de la tinta, permetran la precipitació del sabó. Les partícules de tinta esdevingudes hidrofòbiques serien fàcilment col·lectades per les bombolles d'aire i eliminades.

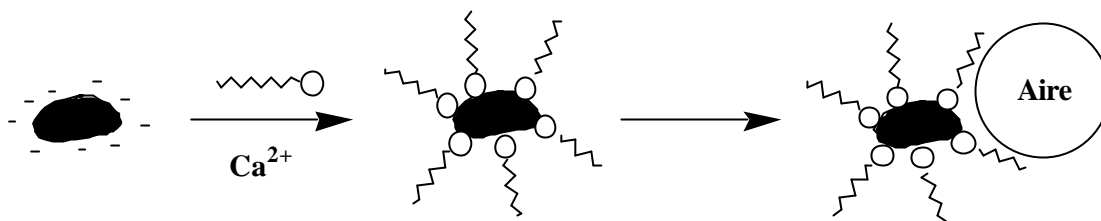


Figura 3-13: Mecanisme de flotació proposat per Hornfeck, 1982.

Un dels mecanismes més elaborats el van proposar Larsson *et al.* (1984). Van evidenciar una disminució del potencial zeta de les partícules de tinta a mesura que augmentava la concentració d'ions calci. Aleshores suposaven que els ions calci, adsorbits sobre les partícules de tinta, precipitaran les molècules de sabó del medi. L'aglomerat tinta-calci-sabó, completament hidrofòbic, s'adhereix a les bombolles d'aire i pot ser fàcilment eliminat.

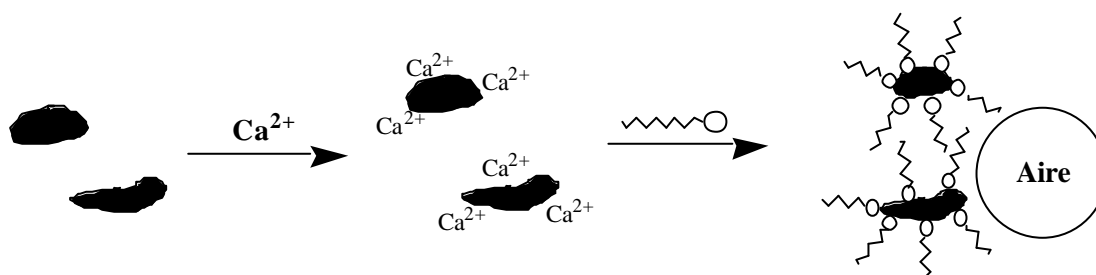


Figura 3-14: Mecanisme de flotació proposat per Larsson, 1984.

En els mecanismes proposats tant per Hornfeck com per Larsson, l'addició de tensioactius catiónics faria disminuir l'eficàcia de la flotació: ja que tant els sabons càlcics com les partícules de tinta no serien tant hidrofòbiques i disminuiria la seva atracció per les bombolles d'aigua. En tots dos casos, es deixa clar que la flotabilitat de la tinta també depèn del seu tamany.

L'última aportació als mecanismes de flotació l'han presentat Putz i els seus col·laboradors (Putz *et. al.*, 1991). A diferència dels autors anteriors, Putz proposa un sistema d'actuació pels tensioactius sintètics, no pas per sabons, i l'aplica tant a tintes base oli com a tintes base aigua (flexogràfiques).

Pels dos tipus de tintes, suposen un potencial de superfície negatiu. En el cas de les tintes amb caràcter hidrofòbic (offset), el grup iònic del tensioactiu no intervé directament en l'adsorció amb les partícules de tinta, ja que es dona per la seva part hidrofòbica. El costat hidrofílic del tensioactiu queda orientat cap a l'aigua. Per tant, les partícules de tinta queden envoltades per una sobrecapa hidrofílica amb càrrega negativa, positiva o neutre en funció del tensioactiu emprat. Aleshores, l'aproximació entre les partícules de tinta i les bombolles d'aire requereix la presència d'ions Ca^{2+} o sulfat en el medi, pel cas dels tensioactius aniònics o catiònics respectivament. Pels tensioactius no-iònics les soles forces de Van der Waals i les unions per pont d'hidrogen degudes als grups polars són suficients per facilitar la connexió entre les partícules de tinta i les bombolles d'aire.

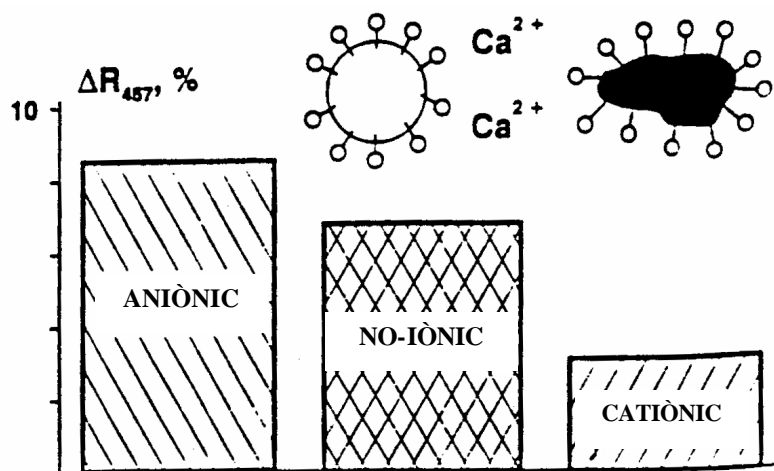


Figura 3-15: Mecanisme de flotació en tintes base oli aplicat a diferents tensioactius (Putz, *et. al.*, 1991).

A diferència de les opinions de Larsson i Hornfeck, Putz encara creu que l'adsorció de tensioactius aniònics en tintes base oli es duu a terme pel seu costat hidrofòbic i que els ions calci s'encarreguen de l'adhesió entre les partícules de tinta i d'aire així hidrofilitzades. Però recordem que Larsson *et. al.* van demostrar que les partícules de tinta, tot i essent hidròfobes, a pH bàsics presenten càrrega iònica negativa i que adsorbeixen ions calci en la seva superfície.

Pel cas de les tintes base aigua (flexogràfiques), només es podran apropar a les bombolles d'aire si se'ls confereix caràcter hidròfob. Per tant sembla lògic que l'únic camí d'unió viable del tensioactiu sigui pel seu costat hidrofílic. En aquesta situació la naturalesa del tensioactiu utilitzat juga un paper molt important; la càrrega aniónica superficial de les partícules de tinta converteix els tensioactius catiónics en els més efectius (figura 3-16):

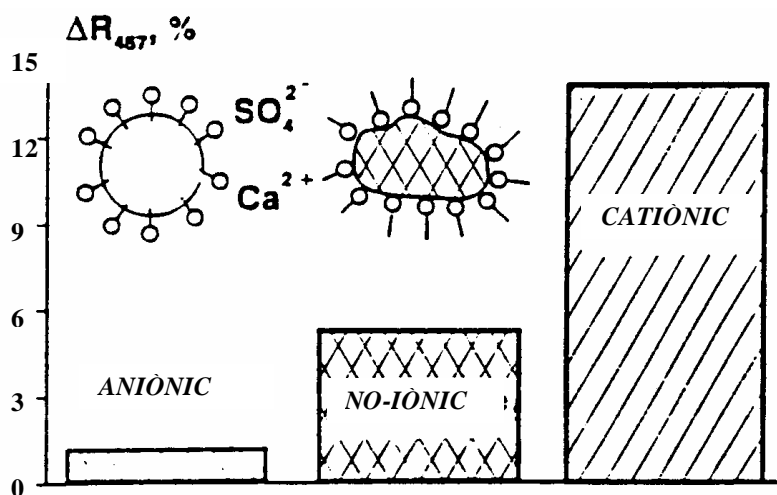


Figura 3-16: Mecanisme de flotació en tintes base aigua aplicat a diferents tensioactius (Putz, *et. al.*, 1991).

La complexitat d'un procés com la flotació es fa palès pel gran nombre de mecanismes que intenten explicar-lo. En el cas que ens interessa (cas de tintes amb caràcter hidròfob) l'últim model dóna més importància a les interaccions de caràcter hidròfob que a les interaccions electrostàtiques. Però no és pas erroni suposar que es tractin de dues interaccions complementàries.

Amb tot, el fenomen de la flotació també depèn d'aquells paràmetres difícils de controlar com són la turbulència i la naturalesa de les interaccions involucrades. Tal com s'ha mostrat en l'apartat dels aspectes hidrodinàmics de la flotació, l'any 1992 i 1993, es van presentar estudis de modelitzacions que consideren la major part de les interaccions que es poden donar en una suspensió de pasta destintada (Pan *et. al.*, 1992; Paulsen *et. al.*, 1993).

4 LA QUÍMICA DEL DESTINTATGE.

4.1 INTRODUCCIÓ.

La utilització de productes químics en el destintatge deriva de l'anàlisi del clàssic procés de detergència. El terme detergència s'utilitza per descriure l'acció efectuada pels productes químics, que consisteix en eliminar brutícia adherida a un substracte. Aplicada al destintatge, la detergència en l'etapa de desintegració ha d'aconseguir separar la tinta del teixit de cel·lulosa. En sentit global, la funció de la detergència és la d'alliberar les partícules de tinta de la superfície de les fibres, estabilitzar la suspensió de fibres i tinta, eliminar-la selectivament i tot sense perjudicar la blancor final, sobretot quan es treballa amb pasta mecànica.

De manera que per a la consecució d'aquests propòsits, el tipus d'additius químics que caldrà utilitzar hauran de ser productes humectants i penetrants (per a facilitar el despreniment de la tinta), productes dispersants (per estabilitzar la tinta alliberada), additius col·lectors (que permetin la separació selectiva de la tinta) i agents de millora de blancor (Torres, 1991).

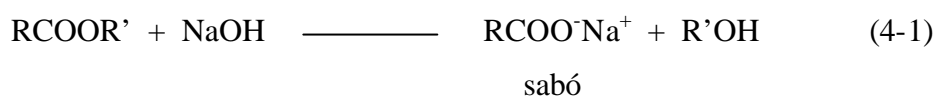
Així, els productes químics més comunment utilitzats en el destintatge són l'hidròxid sòdic, el peròxid d'hidrogen, el silicat sòdic i els tensioactius. La duresa de l'aigua s'ajusta per addició de clorur càlcic. Turvey, el 1993 va revisar detalladament la funció dels productes químics destinats al destintatge. Tot seguit se'n comenten els trets principals.

4.2 L'HIDRÒXID SÒDIC.

La principal funció de l'hidròxid sòdic és la de conduir el pH de la suspensió cap a la regió alcalina i provocar la saponificació i/o l'hidròlisi de les resines que configuren la tinta, o fase fluïda (vehicle) que uneix el pigment (generalment olis) (Ferguson, 1992).

El medi bàsic que proporciona la sosa ajuda també el desfibratge dels paquets fibrosos fent més elàstiques les fibres i afavorint així el despreniment de les partícules de tinta, tot i que pròpiament aquest fenomen és més mecànic que químic. L'ionització dels grups carboxílics de la cel·lulosa augmenta la repulsió i dispersió de les fibres i això també possibilita l'alliberament de la tinta.

La reacció de saponificació que experimenten les resines (vehicle) que uneixen la tinta genera un tensioactiu que ajuda primerament el despreniment de la tinta i tot seguit l'estabilitza en la suspensió.



Tot i que la majoria d'autors defensen que l'hidròxid sòdic hidrolitza els grups éster de les partícules de tinta, alguns opinen que realment aquesta saponificació no es dona. Ja el 1978, Mattingley suggeria que era molt improbable que el vehicle de la tinta se saponifiqués fins i tot a valors de pH superiors a 11.5. Bassemir, el 1979, comentava que la tinta que havia patit un secatge per oxidació només podia ser parcialment saponificada a valors de pH molt bàsics i a temperatures moderadament altes. Més recentment Ben i Dorris (1997) aporten resultats experimentals que mostren que una desintegració convencional (a pH 10.5 i a 50°C) no és prou severa com per hidrolitzar els grups éster dels contaminants orgànics d'una pasta reciclada.

L'efecte de l'hidròxid sòdic sobre el despreniment de la tinta es resumeix, així, per la combinació dels efectes esmentats: augmentar l'ionització dels grups carboxílics de les fibres cel·lulòsiques (repulsió), provocar l'inflament de les mateixes fibres i saponificar el vehicle de la tinta creant un tensioactiu que ajudarà a l'alliberament i estabilització de la tinta en la suspensió. Les aportacions de Carré *et. al.* (1995) confirmen que la presència d'hidròxid sòdic millora el despreniment de la tinta i en redueix la seva fragmentació.

Per contra, cal tenir en compte l'efecte d'engrogiment (pèrdua de blancor, enfosquiment) que provoca l'hidròxid sòdic en la suspensió de desintegració, sobretot quan es treballa amb papers recuperats amb un fort component en pasta mecànica, i per

tant amb un alt contingut en lignina. Aquest efecte es compensa afegint peròxid d'hidrogen a la desintegració.

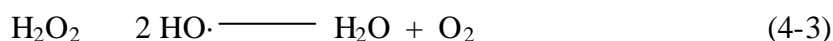
4.3 EL PERÒXID D'HIDROGEN.

Tal com s'acaba de dir, el peròxid d'hidrogen s'afegeix a la suspensió a destintat per compensar l'efecte d'enfosquiment de la pasta mecànica provocat per la presència de sosa.

L'efecte blanquejant del peròxid d'hidrogen es dona gràcies a la formació d'ions perhidroxils, activament blanquejants, promocionada pel medi bàsic de la suspensió:



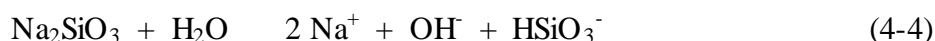
Tot i que un pH massa bàsic pot accelerar massa aquest trencament heterolític del peròxid d'hidrogen i deixar-lo inactiu. La presència de metalls pesants com el coure, el manganès, el ferro i l'alumini, també provoquen una desactivació del peròxid d'hidrogen però a partir de la seva descomposició homolítica:



A més de l'efecte de blanquejant, hi ha autors que consideren que el peròxid d'hidrogen juga un paper concret en el procés del destintatge (Blechsmidt i Ackermann, 1991). Es suggereix que el peròxid d'hidrogen participa en el trencament dels enllaços del vehicle de la tinta (Read, 1991), cosa que ajuda el despreniment de les partícules de tinta a l'hora que en provoca la seva fragmentació.

4.4 EL SILICAT SÒDIC.

Les descomposicions que pateix el peròxid d'hidrogen es poden minimitzar fent ús d'agents estabilitzants i quelants. Com a agent estabilitzant s'utilitza normalment el silicat sòdic, per la seva propietat desactivant d'ions metàl·lics. A més, el silicat sòdic provoca un efecte tampó a pH 11.3 (equació 4-4), que es correpon amb el nivell d'alcalinitat de major efectivitat del peròxid d'hidrogen.



Tanmateix, la presència de silicat sòdic durant la desintegració també contribueix al despreniment de la tinta en medi bàsic (Ferguson, 1992). Però encara no estan ben definits ni les espècies del silicat presents en la suspensió ni els seus mecanismes d'actuació a les condicions de destintatge.

Hi ha autors que al silicat sòdic li atribueixen tota una sèrie de virtuts que semblen contradictòries. Griffiths, el 1993, defensava la condició d'agent dispersant i a l'hora floculant del silicat sobre la tinta. Aquest comportament només es pot explicar entenent el comportament de la química del silicat. La figura 4-1 il·lustra la seva complexitat:

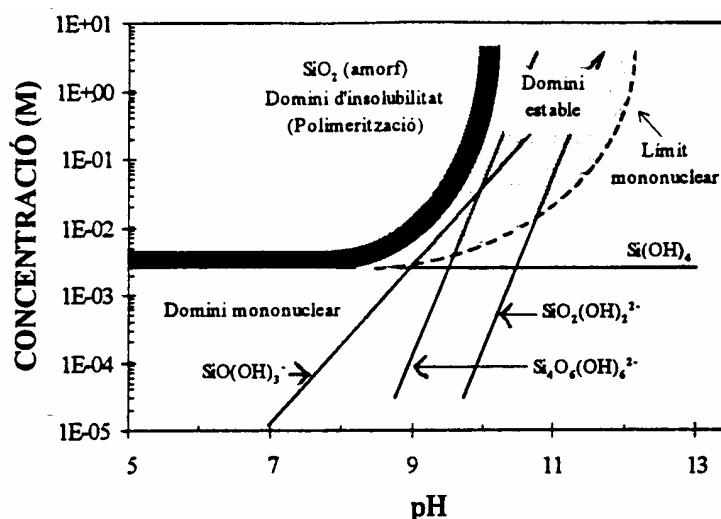


Figura 4-1: Espècies de silicat sòdic presents en funció del pH del medi i de la seva concentració (Stuum *et. al.*, 1967).

Així, donat que durant el procés de destintatge es donen canvis tant de pH com de consistència, l'estructura i les propietats del silicat es veuen certament afectades i modificades.

L'efecte dispersant del silicat s'explica pel fet que la seva càrrega aniónica augmenta la repulsió electrostàtica entre els components. A més aquesta repulsió pot ser induïda per efecte de l'estabilització estèrica de les partícules. Finalment, el seu efecte floculant es pot entendre tant per la seva química complexa com per la precipitació amb els ions calci de les aigües de destintatge.

4.5 ELS TENSIOACTIUS: DEFINICIÓ I PROPIETATS.

Els tensioactius són molècules amfifíliques que en la seva estructura contenen una part hidròfila i una part hidrofòbica (o més d'una). En general, presenten una bona solubilitat en aigua tot i les seves relativament llargues cadenes carbonades (d'entre 8 i 18 carbonis). La representació esquemàtica de l'estructura d'un tensioactiu és la següent:

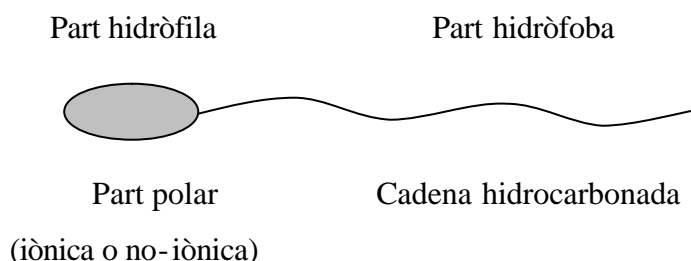


Figura 4-2: Esquema de l'estructura d'un tensioactiu.

Aquestes molècules tendeixen a posicionar-se preferentment a les interfases i a actuar en la superfície dels substrats conduint el sistema cap a la situació energèticament més favorable. Per a una part polar equivalent, l'adsorció a la superfície, això és, la disminució de la tensió superficial de la solució, serà tant més eficaç com més llarga sigui la cadena hidrofòbica.

La classificació dels tensioactius es dona segons sigui la naturalesa de la part hidrofílica. Es diferencien tres grups de tensioactius: els tensioactius iònics, els tensioactius no-iònics i els tensioactius amfòters.

Els tensioactius iònics presenten un grup iònic en la part hidròfila de la molécula, amb molt forta afinitat per l'aigua gràcies a les interaccions electrostàtiques que pot bescanviar amb els dipòls que formen les molècules d'aigua. En funció de quina sigui la càrrega de la part hidrofòbica es parla de tensioactius aniònics i de tensioactius catiònics. Són tensioactius iònics els carboxilats (sabons, RCOO^-), els alquil sulfats (ROSO_3^-) o els alquiltrimetil amonis ($\text{RN}^+(\text{CH}_3)_3$).

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

Finalment, en els tensioactius amfòters les molècules contenen dos grups funcionals: l'un amb propietats àcides i l'altre amb propietats bàsiques. Segons sigui la naturalesa d'aquests grups i, sobretot, segons sigui el pH de la solució, la molécula serà aniònica o catiònica. Es troben dins d'aquest grup de tensioactius les alquilbetaïnes ($\text{RN}^+(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{COO}^-$). Passem a fer un repàs de les principals propietats dels tensioactius.

4.5.1 La micel·lació i la temperatura krafft.

En un sistema bi o tri-fàsic, la presència de tensioactiu condueix a la disminució de l'energia lliure del sistema (energia de superfície) pel fet que el tensioactiu tendeix a concentrar-se en les interfases, s'hi adsorbeix (fins que aquestes estiguin saturades) i forma agregats de molècules termodinàmicament estables en solució. Aquest agregats reben el nom de micel·les. En les micel·les, les molècules de tensioactiu s'organitzen de

tal manera que les seves parts hidròfobes es disposen en contacte mutuament mentre que les parts hidròfiles es troben encarades cap al medi aquós.

Si es tracés la corba de la tensió superficial en funció de la concentració, s'hi podria apreciar una discontinuïtat a partir de cert valor de concentració. La concentració de tensioactiu a partir de la qual es dona el fenomen de micel·lació s'anomena *concentració micel·lar crítica* (CMC). La figura 4-3 il·lustra el fenomen de la micel·lació i les diferents agrupacions micel·lar possibles:

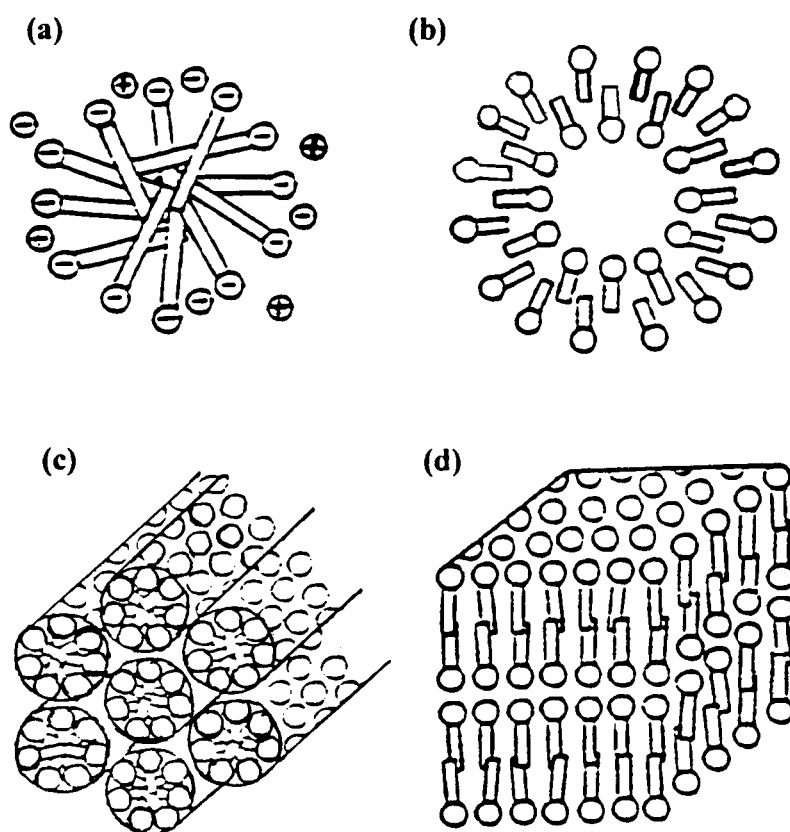


Figura 4-3: (a) micel·les esfèriques, (b) vessícules, (c) micel·les cilíndriques, (d) micel·les lamilars.

La longitud de la cadena hidrofòbica del tensioactiu és un factor determinant de la CMC. La CMC disminueix de manera logarítmica amb l'augment del nombre d'àtoms de carboni presents en la cadena carbonada, per a una sèrie homòloga de tensioactiu. Klevens (Klevens, 1953) va experimentar matemàticament la relació entre longitud de cadena hidrofòbica i CMC:

$$\log_{10} \text{CMC} = A - Bn_c \quad (4-5)$$

on A i B són constants específiques a cada sèrie homòloga a una temperatura i pressió constants i n_c és el nombre d'àtoms de carboni de la cadena carbonada. La taula següent mostra alguns valors de constants A i B pels tensioactius més habituals.

Taula 4-1: Constants de Klevens pels tensioactius més comuns.

Tensioactiu	Temperatura	A	B
Na ⁺ carboxilat (sabó)	20	1.85	0.30
K ⁺ carboxilat (sabó)	25	1.92	0.29
Na ⁺ n-alkuil-1-sulfat	45	1.45	0.30
n-Alquil-1-sulfonat	40	1.59	0.29
Clorur de n-alkuilamoni	25	1.25	0.27
Bromur de n-alkuiltrimetilamoni	25	1.72	0.30

Pel que fa a tensioactius no-iònics, i degut a l'absència de contribucions de caràcter elèctric en la micel·lació, la influència de la part hidròfoba/hidròfila sobre la CMC es dóna de diferent manera que en els tensioactius iònics. Hsiao *et al.* (Hsiao, 1956) van desenvolupar una equació empírica que relaciona la CMC amb el nombre d'unitats oxietilèniques:

$$\ln \text{cmc} = A' + B'y \quad (4-6)$$

on A' i B' són les constants per una cadena hidròfoba determinada i y és el nombre d'unitats oxietilèniques. Es presenten alguns valors tot seguit.

Taula 4-2: Constants empíriques pel càlcul de la CMC en tensioactius no-iònics (Becher, 1967)

Cadena hidrofòbica	A'	B'
C ₁₂ H ₂₅ OH	3.60	0.048
C ₁₃ H ₂₇ OH	3.59	0.091
C ₁₈ H ₃₅ OH (oleil)	3.67	0.015
C ₁₈ H ₃₇ OH (estearil)	2.97	0.070
C ₉ H ₁₉ C ₆ H ₄ OH	3.49	0.065

La naturalesa del grup hidrofílic és un factor important en la determinació de la CMC. En solució aquosa per a una mateixa cadena hidrocarbonada de 12 àtoms de carboni i amb una agrupació iònica, la CMC és de l'ordre de 0.001M mentre que en tensioactius

no-iònics l'ordre de magnitud és de 0.0001M. De manera que els tensioactius no-iònics formen micel·les més fàcilment que un tensioactiu iònic amb la mateixa cadena carbonada. Pels tensioactius no-iònics la CMC augmenta per a cada grup oxietilènic afegit.

La formació de micel·les és un fenomen molt influenciat per la presència d'ions en la solució. Així per exemple, per una longitud de cadena i un tipus de tensioactiu determinat, la CMC disminueix respectivament amb les concentracions de $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Ca}^{2+} \approx \text{Mg}^{2+}$. Una forta concentració d'ions calci afavoreix, per tant, la formació de micel·les, degut a la reducció de la repulsió electrostàtica que existeix entre les parts carregades (en els tensioactius iònics). Aquest efecte no és tant pronunciat en els tensioactius no-iònics.

Una de les propietats més importants dels tensioactius directament lligat a la formació de micel·les és la seva solubilització.

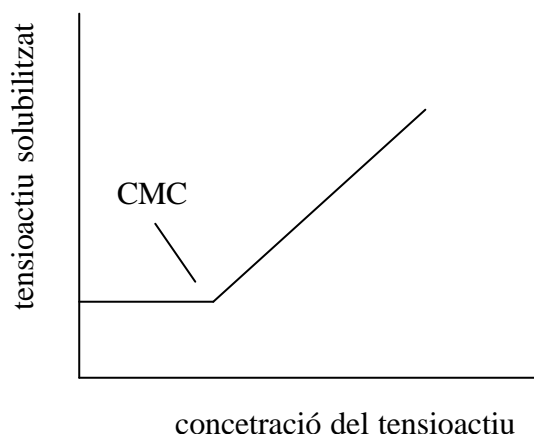


Figura 4-4: Solubilització del tensioactiu en funció de la concentració.

Per una concentració inferior a la CMC, la solubilització del tensioactiu és molt baixa però augmenta de manera significativa a una petita concentració superior. Tot i així, la solubilitat del tensioactiu varia en funció de la temperatura. Per la major part de tensioactius iònics, la seva solubilitat en aigua augmenta amb la temperatura. L'augment de la solubilització del tensioactiu amb la temperatura assoleix un valor màxim a una temperatura característica: la temperatura Krafft. La temperatura Krafft també és funció de la naturalesa de la cadena carbonada i del caràcter iònic.

Els tensioactius no iònics, degut als diferents mecanismes de solubilització, no presenten temperatura Krafft. De totes maneres, la seva solubilitat en l'aigua disminueix amb la temperatura degut a la formació de micel·les. En alguns casos s'observa una separació de fases per la formació d'una suspensió tèrbola. La temperatura a la qual es produeix aquest fenomen rep el nom punt de turbulència del tensioactiu ("cloud point").

Pel procés de flotació conèixer la temperatura Krafft del tensioactiu que es farà servir és important a l'hora de preparar solucions de tensioactius aniònics de cadena carbonada llarga ja que aquestes solucions es dispersaran correctament en la suspensió fibrosa solament per sota de la temperatura Krafft.

4.5.2 El balanç hidròfil-lipòfil: HLB.

Les actuacions respectives de les parts hidròfiles i hidròfobes de la molècula de tensioactiu es poden traduir quantitativament per l'escala HLB (Hydrophile-Lipophile Balance). En aquest sentit (Griffin, 1949) parla d'un nombre empíric entre 0 i 40 que classifica l'eficàcia dels tensioactius com agents emulsificants, detergents, mullants o solubilitzants. Les substàncies amb els valors HLB més elevats són els emulsificants d'oli en aigua i les que presenten els valors HLB més baixos són els emulsificants d'aigua en oli.

El valor HLB es pot calcular a partir de l'estructura química del tensioactiu. Davies i Rideau (1963) suggerien que el valor HLB es pot calcular a partir de les contribucions dels diferents grups de la molècula de tensioactiu d'acord amb la fórmula:

$$HLB = 7 + \Sigma(\text{nombre d'unitats hidròfiles}) - \Sigma(\text{nombre d'unitats hidròfobes}) \quad (4-7)$$

Pel que fa als tensioactius no-iònics etoxilats s'utilitza la següent fórmula:

$$HLB = (\% \text{ mols de grups etoxilats})/5 \quad (4-8)$$

En la taula 4-3 es presenten les contribucions dels grups més característics en l'estructura dels tensioactius.

Taula 4-3: Contribucions de diferents grups al càlcul del valor HLB (Davies, 1963 i Lin, 1972).

Grup		nombre HLB
Hidrofíl	-SO ₄ Na	38.7
	-COONa	21.1
	-N (amina terciària)	9.4
	-COOH	2.1
	-OH (lliure)	1.9
	-O-	1.3
Hidrofòb	-CH-	- 0.475
	-CH ₂ -	- 0.475
	-CH ₃	- 0.475
	=CH-	- 0.475
no- iònic	-(CH ₂ CH ₂ O)-	0.33
	-(CH ₂ CH ₂ CH ₂ O)-	- 0.15

4.5.3 Els tensioactius i la disminució de l'energia superficial.

L'adsorció i l'orientació dels tensioactius a interfases aigua/aire implica una disminució considerable de l'energia de superfície de l'aigua a mesura que augmenta la concentració de tensioactiu. La mesura de la tensió superficial és una de les més emprades per caracteritzar les propietats dels tensioactius en general. La figura 4-5 mostra la influència de la longitud de la cadena hidrofòbica sobre la reducció de la tensió superficial. Per una sèrie homòloga de tensioactius, la tensió superficial de la solució i la CMC disminueixen quan augmenta la longitud de la cadena hidrocarbonada.

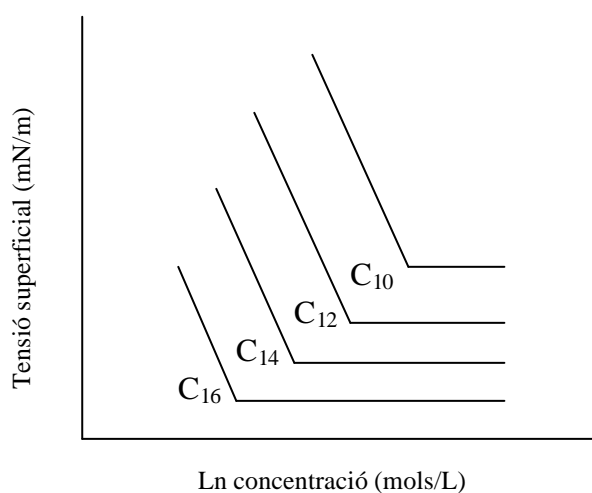


Figura 4-5: Representació esquemàtica de la influència de la longitud de cadena hidrofòbica sobre la CMC i la γ_{\min} .

4.5.4 Propietats tensioactives en el destintatge per flotació.

Els sabons d'àcid gras són els tensioactius més utilitzats en el destintatge de papers vells. En els últims anys, s'han desenvolupat tensioactius sintètics amb la intenció de desplaçar la utilització de sabons. Els motius que han originat aquest desenvolupament són molts però la raó principal ha estat el fet que els sabons precipiten amb els ions divalents presents en la suspensió fibrosa formant uns sòlids difícils d'eliminar del procés. Es formen uns depòsits enganxosos sobre els cilindres de la sequeria i als circuits d'aigües blanques.

Els sabons d'àcid gras més emprats són barreges d'àcids esteàric, olèic, palmític, entre d'altres. Alguns treballs (Read, 1991 i Marchildon, 1991) mostren la significació de les insaturacions en la cadena hidrocarbonada dels sabons. L'àcid esteàric (cadena saturada) condueix a una bona separació de la tinta de la superfície de la fibra, mentre que la presència de dobles enllaços en la molècula de tensioactiu afavoreix l'eliminació de la tinta per flotació.

El valor HLB s'associa a l'eficàcia dels tensioactius no-iònics. Turai (Turai i Williams, 1977) mostra que existeix una relació entre el balanç hidròfil-lipòfil i la blancor de la pasta desintegrada a partir de papers de diari.

Altres autors (Wood, 1982 i Suwala and Feigenbaum, 1983) expressaven els valors HLB en termes d'unitats d'òxid d'etilè i presentaven que un augment de fins a deu unitats d'òxid d'etilè (això és, un augment de la solubilitat) provoca una millora de blancor de la pasta desintegrada.

En els últims anys, Borchardt ha publicat nombrosos articles sobre la importància de tensioactius no-iònics en el destintatge. Tot i així, encara no s'ha proposat cap correlació entre l'eficàcia de flotació i les diferents propietats dels tensioactius.

El valor del balanç hidròfil-lipòfil, la longitud de cadena hidròfoba i hidròfila, el punt de terbolesa són paràmetres importants en la caracterització d'un tensioactiu. Però aquests factors no s'han de prendre com a definitius a l'hora d'escollir un tensioactiu amb aplicació industrial sinó que han d'estar en compromís amb les condicions operatòries

(pH, temperatura, duresa de l'aigua, poder emulsificant i estabilitat dels escumants, tipus de paper) del procés.

4.6 TENSIOACTIUS I DESTINTATGE.

Els tensioactius, degut a la seva capacitat col·lectora, actualment són els additius químics més utilitzats en el destintatge per flotació.

Tal com s'ha explicat anteriorment, es poden formar *in situ* per la saponificació del vehicle de la tinta en el medi alcalí. Els tensioactius afegits a la suspensió presentaran una acció de despreniment i estabilització de la tinta similar però més controlada. Quan el tensioactiu utilitzat sigui un sabó, aquest precipitarà amb els ions calci de la suspensió i actuarà com a agent col·lector durant la flotació, tal com s'ha vist en el capítol anterior.

En el púlper, les molècules de sabó o de tensioactiu en general contribuiran a l'alliberament de la tinta i a la estabilització en la fase aquosa seguint el mecanisme que es podria simplificar amb el de la figura 4-2, tot i que aquesta acció detergent no ha estat realment provada.

Recentment, Santos *et. al.* (1996), han estudiat l'efecte de sabons i de tensioactius sintètics sobre el despreniment i la fragmentació de les partícules de tinta. En aquest treball tots els tensioactius contenien 18 àtoms de carboni en la cadena hidrocarbonada i diferien en la naturalesa dels respectius grups iònics. Observaven diferents nivells de fragmentació de tinta, on el tensioactiu catiònic conduïa a la major fragmentació de les partícules de tinta; el tensioactiu no-iònic era el que donava un grau de fragmentació menor. Sobre els resultats de despreniment de la tinta el tensioactiu no-iònic era el que induïa la millor desadhesió de les partícules de tinta, el catiònic presentava una forta re-deposició de la tinta sobre les fibres i pels tensioactius aniònics l'alliberament tinta-fibra era discret.

En general sembla que la naturalesa del tensioactiu no altera massa el despreniment de les partícules de tinta, ja que tant sols els tensioactius no-iònics el milloren

lleugerament, i que la fragmentació de la tinta es veu molt accentuada quan s'apliquen tensioactius catiònics.

Pel que fa als tensioactius sintètics, els més utilitzats solen ser barreges de sabons modificats, que afavoreixin la col·lecció de la tinta, i tensioactius no-iònics, per millorar el despreniment de la tinta. Inicialment, els tensioactius sintètics es feien servir en el destintatge per rentat, que presenta un mecanisme anàleg al del rentat convencional: els tensioactius disminueixen la tensió superficial de l'aigua facilitant que penetri entre la tinta i les fibres cel·lulòsiques i afavorint el despreniment; aleshores les partícules de tinta queden envoltades en un ambient apolar amb un exterior hidrofílic que es elimina per l'abocador.

Els mecanismes d'actuació dels tensioactius en el destintatge per flotació ja han estat analitzats en el capítol anterior.

5 MATERIALS I MÈTODES.

La part experimental de la tesi s'ha dut a terme al Laboratori d'Enginyeria Paperera i Materials Polímers del Departament d'Enginyeria Química Agrària i Tecnologia Agroalimentària de la Universitat de Girona. Aquest laboratori disposa d'una planta semi-industrial de destintatge, l'equipament necessari per a l'avaluació dels assajos realitzats així com experiència referent a l'enginyeria paperera en l'àmbit del destintatge del paper.

En tot procés de destintatge el primer que cal considerar és el tipus de matèria primera que es vol tractar. Tant els additius emprats com el procediment a seguir seran funció del paperot d'entrada. L'estudi que s'enceta pretén el destintatge per flotació de paper recuperat anomenat de primera classe, que engloba aquells papers procedents de paper escriptura, diaris, revistes, i que es diferencien dels embalatges i cartons (paperot de segona classe).

5.1 COMPOSICIÓ DEL PAPER.

L'estudi preveu avaluar el destintatge de mostres de paper recuperat representatives de la producció actual. De manera que es prenen composicions inicials d'entrada del 60% de paper de diari i del 40% de paper revista.

El paper premsa destintat ha estat del diari EL PUNT de Girona, recull de les tirades dels dies 10, 11, 13 i 20 d'octubre de 1997.

El paper suport d'aquest diari està fabricat a l'empresa Stracel, SA i conté un fort component en pasta mecànica: el 90% de pasta termo-mecànica i el 10% de càrregues. El paper ha estat blanquejat amb bisulfit magnèsic. Les especificacions tècniques es resumeixen a la taula 5-1.

Taula 5-1: Característiques tècniques del paper premsa.

<i>Especificacions tècniques</i>	
Gramatge	40 g/m ²
Humitat	9%
Espessor	67 µm
Ruptura	1,9 kN/m
Allargament	1,1 %
Esquinçament	240 mN
Rugositat	147 mL/min
Porositat	400 mL/min
Blancor	59 %
Opacitat	92,5 %
Valor Y	63,5 %
Puresa	5,5 %
Longitud d'ona dominant	576 nm
pH	7

El paper revista sotmès al destintatge ha estat de la propaganda d'ofertes de la casa CONTINENTE per a la setmana del 17 al 20 d'octubre de 1997.

La revista està fabricada amb suport procedent de l'empresa finlandesa Metsä-Serla Kirkniemi Mills. La composició és d'un 40% de pasta mecànica i d'un 60% de pasta química. A diferència del paper de diari, la revista presenta un volum, opacitat i qualitat d'impressió excel·lents. En la fabricació d'aquest paper la pasta s'ha blanquejat en absència de components clorats. El paper porta un embolcall de paper laminat Kraft amb polietilè de baixa densitat reciclable. Aquest paper és subministrat en bobines d'un diàmetre de 1000-1250 mm i una amplada de 400-2600 mm. Les característiques tècniques d'aquest paper es mostren a la taula 5-2:

Taula 5-2: Característiques tècniques del paper revista.

Especificacions tècniques	
Gramatge	60 g/m ²
Volum	0,93 cm ³ /g
Opacitat	93 %
Brillantor	61 %
Blancor	72 %

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

De manera que, si s'addiciona un 60% de paper de diari i un 40% de paper revista com a paperot d'entrada, ens trobem en unes condicions experimentals que representen el destintatge de paper amb una composició promig del 70% en pasta mecànica, del 24% en pasta química i amb un contingut en càrregues del 6%. En la figura 5-1 s'hi mostra un foto dels diaris revistes sotmesos al destintatge.



Figura 5-1: Revistes i diaris preparats per a ser destintats.

5.2 LA TINTA.

El procés de destintatge que s'estudia s'engloba dins dels processos de destintatge convencional per a tintes anomenades base oli, hidròfobes, que deriven del sistema d'impressió offset.

Les tintes són suspensions líquides de viscositat molt variable (Leach, 1993), adaptables al sistema d'impressió que hagin de patir. Tot i que tenen una aparença homogènia, realment estan formades almenys per dues fases. En general, els constituents de la tinta són el pigment, una resina que fa de vincle d'unió i alguns additius.

Els pigments són substàncies colorejades i, per tant, que contenen grups cromòfors en la seva estructura molecular (dobles enllaços i grups electonegatius). El vernís o vehicle és el responsable de transportar i fixar el pigment en el suport, normalment són olis, minerals o vegetals, o dissolvents. La dificultat del destintatge recau bàsicament en el vernís, ja que és aquest component de la tinta qui determina la resistència a la desintegració i el tamany de partícula de tinta després d'aquesta etapa (Torres, 1991). Però una suspensió de pigments en un vehicle no és suficient per a tenir una tinta d'impressió amb propietats correctes. Cal afegir-hi additius tipus antioxidants, assecants, ceres, plastificants i agents antiescumants, amb la finalitat de proporcionar un bon comportament reològic, una bona resistència al fregament, un secatge accelerat i una bona durabilitat.

Les tintes utilitzades per a la impressió del paper d'assaig són les següents:

Taula 5-3: Tintes emprades en la impressió del paper.

	Negre	Blau	Vermell	Groc
Codi	39H417	33H0407	32H0417	31H0417
Pigments (Nº)	Negre de fum Triarylmethan (2)	Phtalocyanin (1)	Monoazo (1)	Diaryldisazo (2)

El sistema d'impressió utilitzat és el comunment anomenat offset. Aquest mètode es distingeix dels altres per la manera en que es dona la formació de la imatge i la discriminació entre zona imatge i zona no-imatge. Mentre que altres sistemes d'impressió són en relleu, el mètode offset (sense contacte directe) es basa en les diferents propietats de superfície de les zones a imprimir i en la incompatibilitat dels dos líquids, aigua i tinta.

Donat que el nostre paper suport no és estucat, la tinta s'adhereix directament a les fibres cel·lulòsiques durant el procés d'impressió. Aquesta és una circumstància novedosa d'estudi, ja que l'experiència anterior del grup de recerca era la de realitzar destintatges amb papers estucats d'alta qualitat, on la tinta no penetra cap a les fibres sinó que es queda enganxada a la capa d'estuc.

5.3 PRODUCTES QUÍMICS UTILITZATS.

La meitat dels experiments proposats es duen a terme amb aigua destil·lada i l'altre meitat (amb idèntiques condicions de treball) amb aigua destil·lada i una duresa ajustada a 19° HF, corresponent a l'addició de 0.21 g per litre de CaCl_2 (del 95% de riquesa, PRS de la casa PANREAC).

Dels quatre reactius químics típics emprats en el destintatge de papers offset (hidròxid sòdic, peròxid d'hidrogen, silicat sòdic i tensioactius) no es planteja la utilització de silicat sòdic. Un dels efectes que s'atribueix al silicat sòdic és el d'afavorir la dispersió de les partícules de tinta alliberades. Això facilita la fragmentació de la tinta. Pel cas particular que es tracta (paper amb un contingut elevat en pasta mecànica i tinta adherida directament a les fibres), es creu convenient no fer-hi intervenir la complexa química del silicat. De manera que els productes químics utilitzats pel procés de desintatge que s'estudia han estat:

1. L'hidròxid sòdic. NaOH en lleties, a una riquesa del 97%, qualitat PRS de la casa PANREAC.
2. El peròxid d'hidrogen. H_2O_2 a una riquesa del 33% P/V, qualitat PRS (PANREAC).

3. Tensioactius aniònics. L'estudi contempla la utilització de quatre tensioactius aniònics que modifiquen, dos a dos, el tipus de grup iònic (sulfatat o carboxilat) i la llargada de la cadena hidrocarbonada: de 12-14 àtoms de carboni, cadena curta, o bé de 16-18 àtoms de carboni, cadena llarga. Tal com especifica la taula 5-4.

Taula 5-4: Tensioactius aniònics utilitzats.

<i>Nom comercial</i>	Composició	Matèria activa	Casa comercial
-	70% de $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COONa}$ 30% de $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COONa}$	100 %	Saponificat al laboratori
OLINOR 1040	30% de $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COONa}$ 70% de $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COONa}$	50 %	PULCRA
SULFOPON 101	70% de $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na}$ 30% de $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{OSO}_3\text{Na}$	30 %	PULCRA
EMAL ACE	30% de $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{OSO}_3\text{Na}$ 70% de $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{OSO}_3\text{Na}$	32-34 %	KAO Co.

Tres dels quatre tensioactius d'estudi s'aconsegueixen via comercial i un d'ells per saponificació dels respectius àcids grassos en medi bàsic.

□ SAPONIFICACIÓ DEL TENSIOACTIU CARBOXILAT DE CADENA CURTA.

Es duu a terme la saponificació dels àcids grassos amb cadena saturada de 12 i 14 carbonis, àcids làuric i mirístic respectivament, que proporciona la casa CAILÀ&PARÉS en estat pur.

Es barreja el 70% en pes d'àcid làuric (98 g que equivalen a 0,49 mols) i el 30% d'àcid mirístic (47,88 g que equivalen a 0,21 mols) i es posen en un baló de fons rodó de 1 L de capacitat. S'addicionen 150 mL d'aigua desionitzada i es remena lleugerament. Tot seguit, i en fred (bany de gel) s'afegeixen 150 mL de NaOH al 20% en pes (1,05 equivalents). Llavors s'escalfa a reflux. Quan tot l'àcid gras s'ha dissolt es considera la saponificació completa.

Es manté el tensioactiu a una temperatura de 60-70°C per disposar-lo en estat líquid, ja que la seva solidificació presentava problemes de manipulació.

5.4 APARELLS UTILITZATS PER A LA REALITZACIÓ EXPERIMENTAL.

El procés de destintatge requereix bàsicament un desintegrador (o púlper), per posar en suspensió les fibres cel·lulòsiques, i una cel·la de flotació per a dur-hi a terme pròpiament l'eliminació de la tinta.

5.4.1 La cel·la Pulcel.

La planta pilot de destintatge semi-industrial que disposa el laboratori LEPAMAP, està formada per una cel·la anomenada Pulcel, basada en l'estructura d'una cel·la Voith, de 50 L de capacitat i dissenyada per la firma Varein (Tolosa-Guipúzcoa). Està construïda d'acer inoxidable i adquirida a través de la casa Metrotec. És una cel·la pensada per a ser operativa a les dues etapes del destintatge, la desintegració i la flotació. Els components de la cel·la són:

- Dipòsit amb un volum útil de 20 a 50 L, proveït de quatre deflectors laterals i de sortida de descàrrega per la part inferior.
- Rotor hel·licoïdal per treballar a alta consistència, equilibrada a 1500 rpm i amb rotació en sentit horari. És la turbina que s'utilitza en l'etapa de desintegració.
- Rotor pla de baixes consistències i per a l'etapa de flotació.
- Difusor d'aire, o sistema d'introducció de l'aire en l'etapa de flotació. L'aire és conduït pel difusor cap el rotor pla que, amb l'agitació, provocarà la formació de bombolles petites (< 1mm).
- Col·lector d'escumes amb sortida d'evacuació, que se situa a la part superior de la cel·la i recull les escumes de la flotació.
- Comandament elèctric de 50/60 Hz, amb motor de 3.7/4.4 kW de potència a 1500/1800 rpm, corrent alterna trifàsica de 220/440 V.

- Variador de freqüència Toshvert VF-SXN trifàsic de la casa Toshiba, de 1.5 a 7.5 kW de potència.
- Regulador de velocitat per un potenciòmetre exterior, amb una variació possible de de 0 a 1500 rpm.
- Un analitzador de xarxa situat després del variador de velocitat per mesurar consums energètics.
- Altres accessoris com són un temporitzador, termòmetre, pHmetre, rotàmetre, amperímetre i tapa de tancament.

La figura 5-2 exposa dues vistes de la cel·la Pulcel.

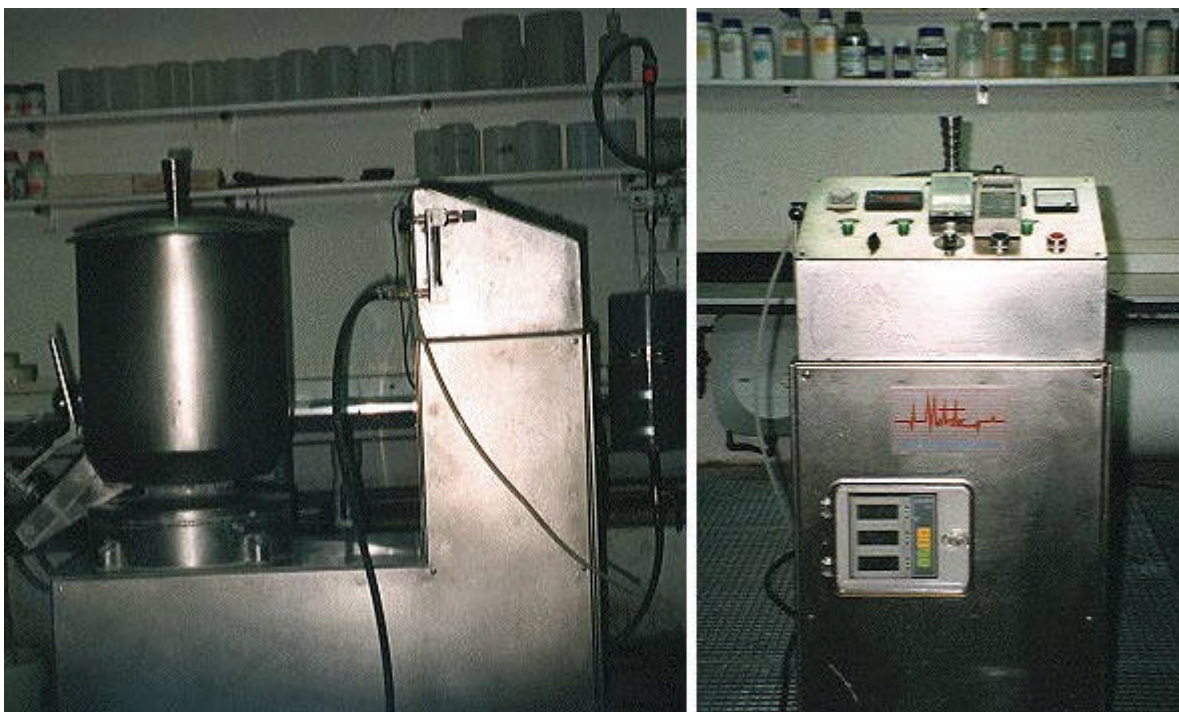


Figura 5-2: Fotografies lateral i frontal de la cel·la Pulcel.

5.4.2 L'aparell d'hiper-rentat

El rentat és el procés d'eliminació de tinta alternatiu a la flotació operatiu sobretot per a l'eliminació de partícules molt petites. La teoria del rentat es basa en el fet que les partícules petites segueixen el flux de fluid de manera que la quantitat de tinta eliminada és proporcional a la quantitat d'aigua transferida i descarregada (Julien Saint Amand, 1999). Per això, si es realitza un rentat durant un temps hipotètic infinit s'aconsegueix

eliminar tota la tinta que hi havia dispersa en el medi. Aquest és el concepte de l'hiper-
rentat.

Per tant, a partir del procés d'hiper-
rentat es pot conèixer quina seria la quantitat
màxima de tinta eliminable d'una suspensió de desintegració. La tinta residual a les
formetes d'hiper-
rentat fa referència a tinta que no estava ben dispersa, ja sigui perquè
encara estava enganxada a les fibres cel·lulòsiques (per un mal despreniment a
desintegració) o perquè s'ha redepositat a les mateixes fibres (que ha quedat retinguda a
la matriu fibrosa). De manera que, realitzar l'etapa d'hiper-
rentat permet avaluar
l'eficiència del procés de flotació: quanta tinta s'ha pogut eliminar front la màxima
realment eliminable.

El laboratori LEPAMAP ha dissenyat (Mutjé, 1996) un equip per a dur a terme el
procés d'hiper-
rentat de manera automatitzada. Es tracta d'un sistema que manté
l'entrada d'aigua i l'agitació permanent en la mostra de fibres situades sobre un tamís,
de manera que, en tot moment, es produeix entrada d'aigua fresca a l'hora que s'evacua
l'aigua utilitzada, en moviment constant. El dispositiu d'hiper-
rentat es presenta en la
figura 5-3:

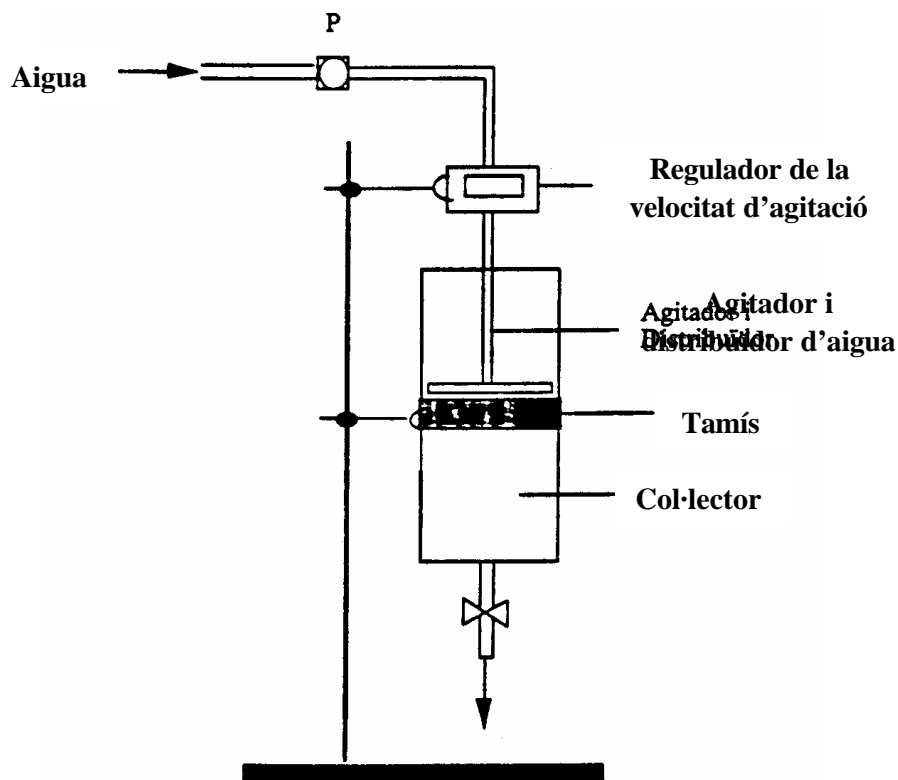


Figura 5-3: Dispositiu d'hiper-
rentat del laboratori LEPAMAP.

L'aigua arriba de la xarxa sobre la mostra de fibres per l'interior del mateix eix de l'agitador, que la distribueix per la superfície del tamís per la pala perforada de l'agitador. La pressió d'entrada d'aigua es regula abans que arribi a l'agitador mitjançant un manòmetre. Una vàlvula situada a la sortida de les aigües de rebuig permet mantenir i regular el nivell d'aigua a l'interior, per tal que les fibres estiguin sempre cobertes d'aigua i s'asseguri la màxima eficàcia del rentat i per evitar possibles obturacions de la malla.

5.4.3 Elaboració de formetes: formació de fulls, premsat i assecament.

Per a convertir les mostres d'assaig en fulls de paper (formetes) manejables i analitzables es fa servir el formador de fulls. El formador que disposa el laboratori és el model FO.02 de la casa Metrotec.

Les formetes s'obtenen per succió de l'aigua de la mostra-suspensió sobre un tamís metàl·lic 0.16 UNE 7 050, que es correspon amb un pas de llum de 0.166 mm i diàmetres de fil mínim de 0.096 i màxim de 0.125 mm. Les especificacions del dispositiu experimental es detallen en treballs anteriors realitzats al mateix laboratori (Pèlach, 1997; Boix, 1998).

Seguint el procediment operatori estandaritzat per a l'elaboració de les formetes (normes UNE 57-042-74 i Tappi T272-om92), la formeta obtinguda, amb un diàmetre de 215 mm, és recollida sobre un paper secant de 250 ± 25 g/m² de gramatge i una ascensió capil·lar de 70 ± 20 mm. L'assecament de les formetes comença per mantenir-les uns 15 minuts sota una premsa hidràulica, constituïda per una bomba d'accionament manual i un manòmetre de control de la pressió. La premsa, del model PR.03 exerceix una pressió uniforme de 5 ± 0.1 kg/cm² sobre tota la superfície de la formeta. Durant el premsat les formetes se separen entre elles mitjançant els fulls secants i per plaques metàl·liques del mateix diàmetre que la formeta.

S'acaba l'operació d'elaboració de formetes completant l'assecament a les condicions ambientals, o bé accelerant-lo per circulació d'aire tebi. Aquest aireig es duu a terme

situant les formetes (amb les plaques metàl·liques) sobre unes anelles perforades que faciliten la circulació de l'aire.

5.4.4 L'aparell Somerville.

A més de dur a terme el destintatge per flotació de paperot procedent de diari i revista, s'ha avaluat el percentatge de paquets fibrosos que romanen en la suspensió després de la desintegració (Índex de Somerville). Es tracta de determinar la fibra no-individualitzada a les condicions de pulpejat que s'estudien.

L'aparell de mesura de l'Índex de Somerville (fabricat per AB Lorentzen&Wetretre de Suècia) presenta com a part principal un tamís metàl·lic amb 765 ranures distribuïdes en 6 fileres (126 ranures per fila), cadascuna d'elles amb una longitud de 45 mm, una amplada de 0.15 mm i una separació entre elles de 2 mm. El gruix del tamís es de 0.16 mm. L'aparell medeix 450×525×530 i té una alçada de 600 mm.

Una excèntrica amb 0.25 CV de potència a 1450 rpm i connexió de 50/60 Hz de corrent alterna trifàsica dóna un moviment de vaivé (equivalent a 700 rpm) en sentit vertical de 3 mm, que orienta les fibres d'acord amb l'obertura de les seves ranures.

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

5.4.5 L'analitzador de xarxa Circutor CVMK-4C.

L'estudi es completa mesurant l'energia que consumeix l'etapa de desintegració del procés. Per això es va connectar un analitzador de xarxa elèctrica, de la marca Circutor CVMK-4C, directament al motor que acciona la turbina de la cel·la, després del variador de velocitat.

L'analitzador proporciona la lectura dels paràmetres que se li hagin establert, i en concret facilita directament la mesura del consum d'energia acumulada.

5.5 APARELLS UTILITZATS EN L'AVALUACIÓ ANALÍTICA.

Dos dels aparells esmentats en l'apartat anterior són a l'hora el dispositiu experimental i l'eina d'avaluació: l'aparell de mesura de l'Índex de Somerville i l'analitzador del consum energètic. De manera que un cop finalitzat l'experiment la mateixa mostra d'assaig conduirà al resultat final.

En canvi, les formetes obtingudes durant el destintatge (formetes de desintegració, de flotació i d'hiper-rentat) s'han de sotmetre a anàlisis concretes que requereixen la utilització d'altres aparells. En concret, per aquest estudi s'ha dut a terme l'avaluació dels paràmetres blancor, concentració efectiva de tinta residual (ERIC) i de determinació del tamany promig i la distribució de tamanyes de les partícules de tinta presents en les formetes analitzades (anàlisi d'imatges).

5.5.1 L'espectrofotòmetre Technibrite™ Micro TB-1C.

La foto de la figura 5-4 mostra l'aparença de l'espectrofotòmetre Technibrite™ Micro TB-1C de la casa Technidyne Corporation de New Albany (Indiana, USA).



Figura 5-4: Espectrofotòmetre Technibrite™ Micro TB-1C.

Aquest espectrofotòmetre és l'aparell de mesura de la blancor i de la concentració efectiva de tinta residual del conjunt de formetes obtingudes.

□ MESURES DE BLANCOR.

La blancor és la propietat òptica que es fa servir més en la valoració de pastes destintades. La blancor es defineix com la reflectància de la llum difusa intrínseca mesurada a la longitud d'ona de 457 nm (llum blava) i amb la distribució espectral que es defineix en la norma TAPPI T-452 i ISO 2469. El valor de la blancor que s'assigni a una formeta serà el promig de sis mesures concretes, tres mesures per cara.

Degut al mateix procés d'elaboració, les dues cares de la formeta ofereixen sistemàticament resultats de blancor diferents. Així, en la formació del full, i durant l'evacuació de l'aigua, a la cara inferior, que és la que està en contacte amb el tamís (cara llisa), és on s'hi acumulen més contaminants (tinta). De manera que la cara llisa de la formeta presentarà sempre una blancor inferior que la cara rugosa. Pel fet que a l'etapa de desintegració és on la concentració de contaminants és més elevada, la desviació estàndard de les mesures realitzades a cada cara també serà superior.

Malauradament, la reflectància de la llum difusa a 457 nm depèn de més d'un paràmetre, com són (Carré, 1999):

- la quantitat de tinta,
- la fragmentació de la tinta,
- la lignina residual en fibres procedents de pasta mecànica i
- les matèries colorants.

Per tant, avaluar la separació de la tinta només a partir de mesures de blancor no és el més correcte, sobretot quan es treballa amb paperot amb un fort contingut en pasta mecànica i considerant l'efecte engroguidor de l'hidròxid sòdic.

Aquesta dificultat ha estat recentment superada a partir de la metodologia de mesura de la reflectància a la zona de l'infra-roig (ERIC).

□ MESURES DE TINTA RESIDUAL (ERIC).

Existeix un sistema de mesura que permet obtenir la resposta només de la tinta present en la formeta i que es basa en la mesura de l'absorció de la llum a la zona de l'infra-roig proper (de 800 nm a 1300 nm).

Les investigacions dutes a terme en aquest sentit mostren que només la tinta absorbeix la llum a 950 nm. Així, Jordan i Popson, el 1994, van comprovar que mesurant la reflectància d'un únic full sobre fons negre en la zona de l'infra-roig proper (R_0), una reflectància a qualsevol longitud d'ona però d'una formeta opaca (R_∞ , que pot ser la matèria blanca ISO), i manipulant aquestes reflectàncies (a partir de les fórmules de Kubelca-Munk) es pot obtenir la concentració efectiva de tinta residual.

El valor ERIC és una mesura de l'efecte d'enfosquiment que ofereix la tinta present a la formeta, no de la quantitat total de la tinta. Fins i tot ara, aquest concepte encara no està molt clar, però, en general, per a una mateixa 'quantitat' de tinta com més aglomerada estigui (partícules grans) més petit serà el seu efecte d'enfosquiment (ERIC inferior); perquè la major part de la tinta no pot absorbir la llum (es troben cobertes per altres partícules de tinta). Si, en canvi, la tinta es troba més fraccionada (partícules petites) hi haurà més tinta capacitada per a respondre a la llum incident; aleshores l'efecte d'enfosquiment que es promourà serà més elevat (ERIC superior).

Per això es diu que valors d'ERIC elevats es corresponen amb més quantitat de tinta o amb una major fragmentació de les partícules de tinta (Vernac, 1999).

El sistema òptic de Technibrite Micro TB-1C està basat en una gran esfera integradora, de 150 mm de diàmetre, coberta per una capa de pintura de sulfat de bari d'alta reflectància. L'aparell Technibrite Micro TB-1C mesura la reflectància a través d'un filtre de banda ampla que permet l'arribada de molta llum, per millorar el quocient

senyal/soroll. Funciona amb una font d'il·luminació (de tungstè) que conté molt poca energia de longitud d'ona curta (ultraviolada i blava) però una gran quantitat d'energia de longitud d'ona llarga (vermell i infraroig). Per aquest motiu, per a cada feix de llum hi ha dos filtres d'absorció de calor infraroja. Amb l'opció ERIC 950, aquests dos filtres d'absorció de la llum infraroja es poden desplaçar temporalment, mesurar les reflectàncies a la regió de l'infraroig proper (NIR) i obtenir així el valor de concentració efectiva de tinta residual.

5.5.2 L'analitzador d'imatges.

L'assistència i processament per ordinador d'una imatge digitalitzada, captada des d'un amplificador (microscòpi acoblat a càmera de vídeo), permet obtenir diferents propietats de l'objecte mesurat (la tinta): el diàmetre equivalent, l'àrea, el nombre de píxels que ocupa o bé l'àrea total analitzada. Així, visualitzant i analitzant directament la tinta present a les formetes s'obté una informació molt útil, com és el tamany de les partícules de tinta i la distribució dels tamanyes trobats, de cara a complementar els conceptes de quantitat i fragmentació de tinta que deriven de les mesures de blancor i sobretot d'ERIC.

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

- El sistema d'adquisició: amb una font d'il·luminació que travessi la mostra, un grup òptic amb una magnificació apropiada per a la correcta amplificació i definició de l'objecte, i una càmera de vídeo que reculli i envii la imatge cap a la pantalla de treball.
- L'analitzador d'imatges: que no és res més que un ordinador amb el software pertinent per a la digitalització i binarització de la imatge.

En concret, el sistema utilitzat per a l'anàlisi d'imatges d'aquest estudi conté:

- un Ordinador personal AST 66/D.

- com a Software el programa WCUE-2 de la casa Olympus operatiu en l'entorn Windows.
- una Vídeo càmera DCX-107P de la casa Sony.
- un Microscopi òptic model BH2-MA-2 de la casa Olympus.

Per a l'anàlisi de partícules dins el rang microscòpic, la càmera de vídeo s'ajusta sobre el microscopi òptic equipat amb un objectiu de 20x amb un valor d'obertura numèrica (NA=0.25). L'observació de la mostra es realitza sempre amb llum reflexada.

En l'obtenció de les dades s'ha seguit el procediment esquematitzat en la figura 5-5. La selecció del nivell de magnificació depèn del tamany de l'element que es vol analitzar. En l'anàlisi d'imatges, el nivell de magnificació s'expressa com un factor de calibració en unitats de $\mu\text{m}/\text{píxel}$. El píxel és la unitat més petita de la imatge digitalitzada i es pot despreciar o il·luminar amb diferents nivells de brillantor.

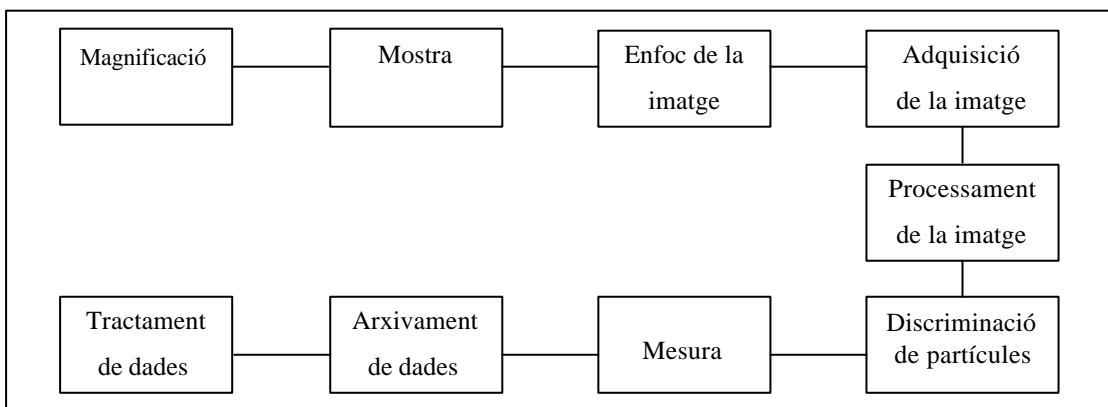


Figura 5-5: Protocol utilitzat en l'anàlisi d'imatges.

Un nombre finit de píxels defineixen les dimensions i forma de l'objecte-imatge. Els elements visualitzats a magnificacions més altes presentaran errors d'anàlisi més petits. En principi, s'accepta que els objectes que necessiten mesurar-se amb exactitud haurien de visualitzar-se per no menys de 5 píxels consecutius en cada direcció, això és, amb almenys 25 píxels il·luminats.

Un cop assolit el nivell de magnificació de treball, i amb la imatge enfocada, el sistema d'adquisició d'imatges transforma els raigs de llum reflexats per la mostra en una imatge manipulable per l'ordinador. Així a les àrees més brillants se'ls assigna un voltatge més alt. S'entén per digitalització el fenomen de transformació dels diferents voltatges captats en valors numèrics concrets. L'escala d'assignació va de 0 (voltatge baix o part fosca de la imatge) a 255 (zona més brillant, voltatge alt o part més clara de la imatge).

La imatge adquirida pot ser millorada intensificant el contorn de la imatge, reduint el soroll de fons o corregint el contrast. Per a la realització experimental del present treball, s'ha dut a terme de manera gairebé sistemàtica la reducció del soroll de fons (*noise removal*) i la correcció del contrast (*contrast enhancement*).

Llavors, es pot procedir a la discriminació dels objectes d'interés. Les partícules són discriminades del fons pel seu nivell de gris. L'operador és l'encarregat de seleccionar el mínim nivell de gris que engloba la màxima quantitat de partícules amb la major definició possible i evitant l'excessiu soroll de fons. Aquesta operació s'anomena "*thresholding*" o definició del llindar. A la pràctica s'ha d'ajustar el valor del *threshold* per a cada camp analitzat de la formeta. L'exactitud i reproduïbilitat dels resultats depèn enormement de l'encert en el llindar establert.

A partir d'aquí, la mesura d'àrees i comptatge de partícules és un procés totalment automàtic. Aleshores el que cal decidir és el nombre de camps avaluats per tal que el nombre de partícules analitzades siguin representatives de la totalitat.

Macleod i Kempf (1977), van aportar la primera aplicació de l'anàlisi d'imatge per realitzar el comptatge de tinta Tappi, obtenint desviacions estàndard altes a nivells de tinta baixos.

Sutman, va aplicar l'anàlisi estadístic a l'anàlisi d'imatge del comptatge de tinta Tappi i va obtenir la següent fórmula:

$$n = \frac{t^2 \times s^2}{E^2} \quad (5-1)$$

on, n: és el nombre de mostres que cal analitzar.

t: és el valor tabulat que depèn de l'interval de confiança amb què treballem.

s: és la variança de la mostra.

E: l'error de mesura especificat.

El comptatge de tinta en el rang de 10 ppm i una precisió de ± 3 ppm requeria una mitjana de 20 mostres, mentre que eren necessàries 200 mostres per obtenir una precisió de $\pm 0,1$ ppm ($\pm 10\%$).

Klein *et. al.* (1994) van proposar una taula (taula 5-5) de comptatge segons el nivell de confiança desitjat i l'error relatiu permès. Aquests càlculs suposen que la distribució de la funció analitzada (diàmetre equivalent o àrea) segueix una distribució de Poisson.

Taula 5-5: Comptatge de partícules necessari en funció del nivell de confiança establert.

ERROR RELATIU	NIVELL DE CONFIANÇA			
	80 %	90 %	95 %	99 %
± 1 %	16588	27326	38799	67013
± 2 %	4188	6900	9796	16919
± 5 %	690	1137	1614	2787
± 10 %	181	298	422	730
± 20 %	49	81	115	199
± 30 %	23	39	55	96
± 50 %	10	16	23	40

Altres autors que han investigat els errors associats amb l'anàlisi d'imatge, tals com Zeyer (1995), han determinat que si el *threshold* es manté constant, el mostreig inadequat és l'única font d'error apreciable. Es defineix una expressió matemàtica per trobar

l'interval de confiança de la tècnica de mostreig en funció del tamany de partícula promig i del nivell d'impureses que és la següent:

$$CI\%^2 = 12000 \times \left\{ 1 / \left[\frac{As \times (ppm)}{10^6 \times An} - 1 \right] \right\} \quad (5-2)$$

essent, CI%: l'interval de confiança.
 As: l'àrea total analitzada.
 An: l'àrea promig de les partícules de tinta.
 ppm: el contingut en tinta.

Aquest tractament estadístic és conseqüent amb el test que proposa el mètode Tappi T437om-90.

El resultat de totes les investigacions fetes sobre l'anàlisi d'imatges van ser publicades l'abril de 1996 en la formulació del nou mètode Tappi T-563 pm 93 *'Equivalent Black Area (EBA) and Count of Visible Dirt i Pulp, Paper and Paperboard by Image Analysis'*.

5.6 PLANIFICACIÓ EXPERIMENTAL.

5.6.1 Selecció de variables i intervals de treball.

En referència a l'etapa de desintegració les variables estudiades són les que segueixen. Com a matèria prima s'ha seleccionat el paper de diari i paper revista. La composició escollida ha estat de 60% de diari i 40% de revista que resulta ser una composició d'ús industrial habitual. Malgrat l'escassa implantació de la recollida selectiva de paper, en

concret, els papers de diari i revista són els de més fàcil selecció degut al recorregut des de la seva impressió fins al seu ús i reutilització. D'altra banda, aquesta barreja és de les més homogènies, tot i la seva heterogeneïtat. Cal recordar que, mentre que en el paper de diari la impressió es realitza directament sobre el suport, en el paper revista es fa sobre la capa d'estucat formada majoritàriament per càrregues minerals.

La selecció d'un pH alcalí ve donat pel fet que en aquest mitjà els grups carboxilat de la cel·lulosa es ionitzen i millora l'inflament i la flexibilitat de les fibres, amb això es produeix un efecte mecànic que afavoreix el despreniment de la tinta. A més, alguns autors són de l'opinió que el medi bàsic de la suspensió saponifica el vehicle de la tinta generant-se un sabó "in situ" que actua com a detergent facilitant el despreniment de la tinta. La presència de sosa també promou la repulsió electrostàtica entre les fibres i les partícules de tinta afavorint-se la dispersió i l'estabilització de la tinta i evitant la redeposició superficial i interna. A la bibliografia hi ha opinions contradictòries sobre l'efecte de l'hidròxid sòdic en la fragmenració de les partícules de tinta. Carré (1994, i 1995) afirma que en papers de diari la sosa càustica redueix la fragmentació de tinta, mentre que Pèlach (1997) mostra que la fragmentació de tinta augmenta quan s'utilitza paper estucat imprès com a matèria primera. A nivell de laboratori la química clàssica del destintatge aconsella introduir un 1% de NaOH sobre pes de fibra. En el pla experimental que es proposa s'ha optat per una solució de compromís, sobretot per la composició del paperot emprat (premsa i revista) i s'ha afegit un 0.6% de sosa sobre pes de fibra.

Un efecte secundari de la sosa càustica, sobretot en pastes amb un fort contingut en lignina com les mecàniques, que és el de provocar l'engrogiment de la pasta. Per corregir aquest efecte s'addiciona peròxid d'hidrogen, capaç de decolorar els grups cromòfors de la lignina que es formen en medi bàsic. La selecció d'un 0.6% de peròxid d'hidrogen sobre pes de paper sec es deu d'una banda al percentatge de sosa afegida i per la composició de paperot al púlper. Sembla que el peròxid d'hidrogen no té cap efecte sobre el despreniment i la fragmentació de la tinta (Carré 1995 i Pèlach 1997).

En aquest estudi s'ha suprimit l'ús de silicat sòdic, tot i essent un producte d'utilització clàssica en el destintatge per flotació, per la seva influència en la fragmentació de la tinta (Pèlach, 1997) i la dificultat afegida que representa aquest fenomen en l'etapa de

flotació. Es preveï que, per la composició del paperot a destintar, el constatar les mesures d'anàlisi d'imatges realitzades sobre les formetes de desintegració. Així, malgrat les propietats dispersant i anti-redeposició que s'atribueixen al silicat sòdic (Aliet, 1991), la seva possible contribució a la fragmentació van fer decidir no contemplar-lo en el pla experimental programat.

Tot i la importància que presenten els tensioactius en el procés de destintatge, sobretot en l'etapa de flotació, no s'havia publicat cap estudi sistemàtic en el moment en que es va planificar aquest estudi. Donat que un dels objectius era avaluar també l'efecte dels tensioactius en l'etapa de desintegració (despreniment de tinta, consum energètic...)

Es planteja estudiar com afecten de la longitud de cadena (capacitat hidrofòbica) i el tipus de grup iònic (capacitat hidrofílica) en tensioactius aniònics. De manera que es van escollir quatre tensioactius a dues longituds de cadena diferents i amb grup iònic sulfatat o carboxilat per estudiar la seva influència sobre el despreniment, estabilització relativa de la dispersió de les partícules de tinta en l'etapa de desintegració i la seva capacitat col·lectora a l'etapa de flotació, eliminació de tinta i rendiments en sòlids correcte.

Adicionalment, s'estudia la seva acció a nivells de duresa feble (caracteritzat per 0° HF de duresa) i a duresa mitjana (19° HF de duresa). L'estudi de l'evolució del destintatge, i del comportament dels tensioactius en particular, pot obrir una nova perspectiva davant la política de tancament de circuits per tal de minimitzar l'efluent líquid.

Pel que fa a la temperatura, s'ha treballat a 50°C. L'efecte de la temperatura és incrementar la cinètica de reacció sobre els components de la tinta i les forces d'enllaç tinta-fibra i tinta-capad'estucat. Ara bé, si d'una banda l'augment de la temperatura millora el despreniment (Carré, 1994a) beneficiant el procés de destintatge, paralel·lament incrementa la fragmentació de les partícules de tinta, fenomen negatiu sobretot en el cas que s'estudia. És per això que s'ha adoptat una temperatura de compromís entre 20 i 70°C.

Pel que fa a les variables mecàniques, entenent com a tals la consistència, la velocitat del rotor i el temps de posta en suspensió, s'ha adoptat un disseny factorial clàssic.

L'interval de consistències escollit es troba a la gama alta de baixes consistències (8%) i la gama baixa de mitjanes consistències (12%), aquesta última limitada pel propi púlper quan es treballa amb paperot amb fort contingut en pasta mecànica. Industrialment es tendeix a incrementar la consistència de treball però aquest aspecte s'ha abordat amb un dimensionament correcte de la instal·lació i una bona relació aigua-paperot, tal com es comentarà en l'apartat de desfibratge.

Pel que fa a la velocitat del rotor, s'ha escollit una gama de revolucions per minut, entre 800 i 1200 rpm, que és la recomanada per l'interval de consistències de treball. Ja que si no la freqüència de les forces d'impacte, amb el rotor i la paret del púlper, les de velocitat relativa que provoquen el fregament interfibra i les d'acceleració en funció de la proximitat de la suspensió al rotor no actuarien amb la suficient intensitat per provocar el desfibratge i el despreniment de la tinta.

El volum de treball per a tots els assajos de desintegració s'ha mantingut constant a 20L que és el volum que s'obté al cobrir l'alçada del rotor helicoidal emprat. Treballar a volums superiors d'una banda implicarien minimitzar el consum energètic aplicat al kg de pasta pulpejada però la capacitat total de la cel·la no permetia treballar a volums superiors de 30L, sobretot a la velocitat alta de 1200 rpm. Tot i que era possible treballar a volums inferiors (p.e. 15L), en aquest cas es desaprofitava l'acció desintegradora del rotor pel fet que la suspensió no assolía l'alçada total del rotor. És per això que es va escollir un volum de treball suficient per a que el consum energètic per kg de paperot no fós excessiu i que a l'hora aprofités tota la superfície d'impacte possible entre les fibres i el rotor.

Per la selecció del temps de posta en suspensió (interval de treball de 9 a 15 minuts) es realitzen formetes a diferents temps de 1, 3, 5, 7 i 8 minuts per les condicions extremes de 800 i 1200 rpm i 8 i 12% de consistència. L'observació visual de les formetes mostra l'existència de grumolls visibles, sobretot a 800 rpm, per la qual cosa es va escollir el mínim temps de 9 minuts. Probablement si s'hagués pogut disposar d'un aparell per la mesura del desfibratge, el temps mínim s'hagués pogut reduir però molt lleugerament. A l'apartat de resultats corresponent a desfibratge es mostren cinètiques de pulpejat fetes més recentment i avaluades amb un aparell Somerville que es disposa gràcies a l'amabilitat de la firma Torraspapel, SA. Aquests resultats fets amb el paperot

pràcticament envellit dos anys mostren major facilitat al desfibratge, aspecte que es comentarà en la discussió de resultats.

Pel que fa a l'etapa de flotació s'han seleccionat unes condicions constants per poder avaluar els efectes dels diferents tensioactius, així com la duresa a de l'aigua a la flotació, conjuntament amb les variables de l'etapa de desintegració. Aquestes condicions han estat àmpliament experimentades pel laboratori LEPAMAP.

La taula 5-6 resumeix les condicions de destintatge experimentals probades a l'etapa de desintegració.

Taula 5-6: Planificació de paràmetres variables i constants pel procés de destintatge.

Paràmetres	Variables	Constants
Composició paper		60 % Diari 40 % Revista
[Na OH]		0.6 %
[H ₂ O ₂]		0.6 %
Duresa (° HF)	0 i 19	
Tipus de col·lector	C ₁₆ -C ₁₈ -COO Na C ₁₂ -C ₁₄ -COO Na C ₁₆ -C ₁₈ -OSO ₃ Na C ₁₂ -C ₁₄ -OSO ₃ Na	
[Col·lector]		0.4 %
Consistència (%)	8, 10, 12	
Velocitat motor (rpm)	800, 1000, 1200	
Temps (minuts)	9, 12, 15	
Temperatura (°C)		50

Les condicions de treball per a l'etapa de flotació s'han mantingut constants a:

Consistència	1 %
Velocitat del rotor	1100 rpm
Temps	12 minuts
Pressió	1 atmosfera

Cabal d'aire	750 L/h
Temperatura	ambient

5.6.2 Descripció d'un experiment.

□ DESINTEGRACIÓ.

La desintegració es duu a terme en la cel·la Pulcel fent ús del rotor hel·licoïdal i per un volum de 20 L, que és el volum de treball apte pel rotor d'alta consistència. La desintegració es duu a terme amb aigua a $50 \pm 5^\circ\text{C}$, per tant, cal disposar d'un calentador connectat a la xarxa d'aigua destil·lada.

El procediment comença per pesar el paper diari i revista necessaris per obtenir 20L de suspensió a la consistència de treball especificada. Aquests 20L de volum inclouen l'aigua i la matèria seca (se suposa una densitat d' 1 kg/m^3), per tant cal tenir en compte la humitat del paperot d'entrada. El paper es talla en porcions de $10 \times 10 \text{ cm}$ aproximadament. El paper es pot tallar manualment, però s'ha realitzat amb l'ajut d'una guillotina semi-industrial.

S'introdueix a la cel·la el volum d'aigua destil·lada pertinent a la consistència de treball concreta. Es pesen els reactius químics que s'han d'addicionar i s'afegeixen per aquest ordre: sosa, peròxid d'hidrogen, tensioactiu i clorur càlcic (si convé). S'homogeneïtza la suspensió amb una lleugera agitació i s'hi introdueix el paper. Llavors es pren una petita mostra d'aigua i es mesura el pH inicial. També es fa una lectura de la temperatura a temps zero.

Llavors, se selecciona la velocitat d'agitació i es manté durant el temps establert. Acabada la desintegració es torna a llegir el pH la temperatura final. Sistemàticament es dilueix la suspensió al 5% per addició d'aigua freda amb la duresa degudament ajustada (si és el cas). Es procedeix a buidar la cel·la i a prendre les mostres per a realitzar les formetes de l'etapa de desintegració. Es realitzen dues formetes per desintegració.

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

□ FLOTACIÓ.

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

Primerament, es canvia el rotor hel·licoïdal pel rotor pla i s'hi acobla el difusor que s'ajusta quan se situa el recollidor d'escumes. El difusor es connecta al subministrament d'aire. S'addiciona la quantitat de pasta procedent de la desintegració necessària per a obtenir 50 L d'una suspensió de pasta a l'1% (10 L de pasta de desintegració al 5%). S'afegeix aigua freda fins als 50L de volum total. Aquesta aigua ha de ser destil·lada o bé amb la duresa ajustada segons es tracti d'un experiment realitzat a 0 o 19° HF.

Llavors es connecta l'entrada d'aire a 1 atmosfera pel difusor i s'ajusta el seu cabal fins a 750 L/h, amb l'ajut del rotàmetre que porta incorporat. A partir d'aquí s'inicia l'etapa de flotació accionant l'agitador fins a 1100 revolucions per minut. Es manté el sistema durant 12 minuts mentre es recullen les escumes en galledes a la sortida del col·lector d'escumes. Passats els 12 minuts es para tant l'agitació com l'entrada d'aire. En aquest moment es prenen ràpidament les mostres per a elaborar-ne les formetes de flotació. Calen 300 mL de suspensió de flotació a l'1% per a l'obtenció de cada formeta (dues) de flotació.

□ HIPER-RENTAT.

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

L'operació d'hiper-reatat es realitza al dispositiu d'hiper-reatat sobre un tamís amb un pas de llum de 0.250 mm (60 mesh), per la circulació constant d'aigua durant 10 minuts. Amb aquesta obertura de malla totes les partícules inferiors a 250 µm seran eliminades de la suspensió.

Es prenen 150 mL de suspensió, equivalents a 7.5 g de pasta seca, i es mantenen durant 10 minuts en agitació a l'aparell d'hiper-reatat a 1 Kp/cm² de pressió s'aigua d'entrada. Es regula la vàlvula de sortida per a que les fibres quedin cobertes d'aigua i l'agitació sigui eficient. Acabat el procés, els 7.5 g de suspensió inicial, queden reduïts a uns 3-4 g que es faran servir directament per l'elaboració de les formetes d'hiper-reatat. Sempre s'obté una única formeta per hiper-reatat.

□ ÍNDIX DE SOMERVILLE.

A més de dur a terme un assaig de desintegratge complet, es proposa l'avaluació de la qualitat de la pasta desintegrada a partir de la mesura de l'Índex de Somerville. Per tant, aquesta etapa, igual que les anteriors, deriva directament de la desintegració.

Es pren 1L de la suspensió de desintegració al 5% i es dilueix fins a un volum total de 10 L per tal de tenir una suspensió al 0.5%.

Se situa el tamís en l'aparell i s'omple d'aigua fins a vessar (aproximadament uns 100 mm per sobre la placa tamisadora). Es dosifiquen 5 L de pasta corresponents a 25 g de fibra seca i, amb el motor ja en marxa s'aboquen a la caixa de l'aparell. La pressió d'entrada d'aigua s'ha de mantenir constant a 1.22 kp/cm², que equival a una sortida d'aigua de 8.6 L/min. El tamisatge acaba al cap de 20 minuts. Passat aquest temps es para l'agitació i l'entrada d'aigua. Quan s'acaba el buidat ja es poden recollir els grumolls retinguts sobre el tamís, assecar-los, pesar-los i referir-los a la quantitat de matèria seca entrada (en percentatge).

6 PRESENTACIÓ DE RESULTATS I DISCUSSIÓ

Aquest capítol s'estructura diferenciant tot el que es refereix pròpiament a l'eficàcia del procés d'eliminació de tinta, on es realitzarà l'avaluació de les variables estudiades com són el tipus de tensioactiu utilitzat, la duresa de l'aigua i el conjunt de les variables mecàniques aplicades; i per altra part s'incidirà en la qualitat de la pasta obtinguda, o grau d'individualització de la fibra destintada per tal d'assegurar una posterior correcta formació de full. En aquest darrer apartat també s'hi inclourà el consum energètic que requereix el procés i les seves possibles optimitzacions un cop conegudes les condicions més favorables tant d'eliminació de tinta com de qualitat de pasta.

Tal com s'ha vist en el capítol de materials i mètodes el procés de destintatge implica dues etapes consecutives: la desintegració o pulpejat, que representa la posta en suspensió de les fibres cel·lulòsiques amb la consegüent separació de les partícules de tinta i dispersió d'aquestes en el medi, i la posterior flotació-eliminació de les partícules de tinta. La conjunció de l'èxit en aquestes dues etapes conduirà a la bona eficàcia del procés de destintatge. Per tant, cal contemplar cadascun dels efectes que les variables d'estudi poden presentar en una i altra etapes. No hi podrà haver una bona eliminació de tinta en flotació si prèviament no s'ha produït un bon despreniment tinta-fibra en desintegració i una estabilització adequada de les partícules de tinta cap a una grandària de partícula de tinta acceptable per ser eliminada. Per això, i per tal d'avaluar el grau de despreniment tinta-fibra, paral·lelament a la flotació es duu a terme el procés d'hiperrentat de la suspensió desintegrada. En aquest rentat a temps infinit de les fibres sobre una malla de 60 mesh s'aconsegueix eliminar tota la tinta que hagi estat alliberada de les fibres durant el pulpejat. Així, l'anàlisi de les formetes obtingudes en les etapes esmentades permetrà conèixer els nivells del grau de despreniment tinta-fibra (hiperrentat), del grau de fragmentació de la tinta a l'etapa de desintegració i del grau d'eliminació de la tinta alliberada en el procés de flotació. De manera que en aquest

apartat l'estudi de l'efecte que presenten les variables del procés sobre els resultats obtinguts es durà a terme en aquestes tres etapes. De cada etapa del procés se'n separen dues mostres per a realitzar-ne dues formetes de les que se n'analitza la blancor i la concentració efectiva de tinta residual (ERIC).

La representació gràfica dels resultats obtinguts permetrà dilucidar la seva interpretació. Prèviament, però, els valors promitjats de cada formeta s'han sotmès a un programa estadístic que dóna una primera idea de quines són les variables que més influència tenen sobre els resultats obtinguts.

Finalment, l'aplicació dels diferents factors de destintabilitat definits en la bibliografia (Vernac, 1999; Klein i Grossman 1994 i 1995) sobre els valors de blancor i d'ERIC, permetran formular conclusions globals sobre l'efecte de cada variable en el despreniment, efectivitat d'eliminació de la tinta i rendiment global del procés de destintatge.

A l'hora d'exposar els resultats s'utilitzen les abreviatures de CC (cadena curta) per expressar el conjunt de tensioactius que contenen 12 o 14 carbonis en la seva part hidrofòbica i CLL (cadena llarga) pels tensioactius amb una llargada de cadena de 16 o 18 carbonis.

Els resultats experimentals de les mesures de blancor i ERIC es troben als annexos 1 i 2, respectivament. Tot seguit es passa a presentar els resultats obtinguts a les tres etapes del procés.

6.1 ESTUDI DEL DESPRENIMENT TINTA-FIBRA.

Si es pren una mostra de la suspensió desintegrada i es renta sobre un tamís amb obertura adequada (250 μm , 60 mesh) s'eliminaran totes les partícules de tinta, de diàmetre inferior a 250 μm , que s'hagin després de la fibra en la desintegració. Aleshores, les anàlisis de blancor i, sobretot, de concentració efectiva de tinta residual de les formetes resultants donaran informació només d'aquella tinta que romangui enganxada o redepositada a les fibres de cel·lulosa. Per això l'avaluació del major o menor grau de despreniment tinta-fibra es duu a terme a partir de les formetes d'hiper-reatat.

El conjunt de dades de blancor i ERIC mesurades a aquesta etapa se sotmeten a un test d'efectes per visualitzar la importància relativa de les variables estudiades: tres variables mecàniques, consistència de treball, velocitat d'agitació i temps de desintegració, i dues variables considerades químiques, el tipus de tensioactiu utilitzat i el grau de duresa de l'aigua. A la taula 6-1 es mostra el resultat del test d'efectes sobre les mesures de blancor i d'ERIC.

Taula 6-1: Test d'efectes realitzat al conjunt de dades obtingudes de les formetes d'hiper-reatat.

	CAMP	Graus de llibertat	Suma de quadrats	F Ratio	Prob > F
ERIC	Consistència	2	9511.68	12.086	0.000
	rpm	2	10487.30	13.325	0.000
	Temps D	2	2949.93	3.748	0.025
	Duresa	1	3403.24	8.648	0.004
	Tensioactiu	3	133099.92	112.748	0.000
BLANCOR	Consistència	2	3.043	0.650	0.523
	rpm	2	3.238	0.692	0.502
	Temps D	2	10.677	2.282	0.105
	Duresa	1	58.562	25.036	0.000
	Tensioactiu	3	175.560	25.018	0.000

Per a un nivell de confiança del 95% (significància de 0.05), aquelles variables que presentin valors Prob>F inferiors a 0.05 es consideren significatives, això és, les

diferències en les mesures de blancor i ERIC obtingudes no es deu a l'atzar sinó que deriva dels canvis (nivells) que experimenten les variables significatives. El grau de significància ve donat per la raó F, de manera que valors F ratio superiors indiquen major contribució en la variabilitat dels resultats obtinguts.

La primera observació destacable de l'anàlisi dels tests defectes és el fet que la significància de les variables avaluades a partir de les mesures d'ERIC i blancor no es correspon. Així, mentre que a partir de les mesures d'ERIC les tres variables mecàniques són significatives, segons els valors de blancor la seva significància seria nul·la. Tanmateix, mentre que per les mesures de tinta residual el tipus de tensioactiu emprat és el paràmetre més significatiu, i molt més que el grau de duresa de l'aigua, a partir de les mesures de blancor les dues variables químiques serien significatives amb la mateixa intensitat.

Aquest fet es deu a que en el procés d'hiper-reatat no només s'eliminen les partícules de tinta amb diàmetre equivalent inferior a 250 μm sinó que també es perden fibres curtes (fins) i càrregues. Això afecta a la mesura de les propietats òptiques (blancor) de les formetes que se'n deriven, degut a que els valors de blancor dels fins i les càrregues són inferiors als de les fibres cel·lulòsiques. Per aquest motiu en general, però especialment en aquesta etapa, la mesura de blancor cal utilitzar-la amb precaució, considerant sempre les mesures d'ERIC que només tradueixen l'efecte degut a les partícules de tinta. Per tant, a l'etapa d'hiper-reatat es durà a terme l'estudi de l'efecte de les variables sobre el despreniment tinta-fibra a partir de les mesures de tinta efectiva residual.

Així, i segons el resultat del test d'efectes realitzat a les mesures d'ERIC (taula 6-1), la variable que més afecta el despreniment de la tinta de les fibres cel·lulòsiques és el tipus de tensioactiu utilitzat. Pel que fa a les altres variables, tant la consistència de treball com la velocitat d'agitació utilitzades durant la desintegració condicionaran el grau de despreniment de la tinta. La presència o absència d'ions calci en la suspensió es presenta també com a variable amb efecte significatiu sobre aquest despreniment. Els diferents temps de desintegració aplicats mostren una certa significància, però és la variable que menys influeix el grau de despreniment obtingut.

En el destintatge de paper recuperat, la separació dels contaminants (tinta) comença per aconseguir el despreniment de la tinta de les fibres cel·lulòsiques. I, tal com mostren les mesures de tinta residual, el fenomen de despreniment, a més de ser funció de la fricció que promuen les variables mecàniques (consistència i velocitat d'agitació), depèn fortament del tipus de tensioactiu emprat a l'etapa de desintegració. El present treball fa servir quatre tensioactius aniònics que difereixen dos a dos en longitud de cadena (de 12-14 àtoms de carboni a 16-18) i en naturalesa del grup iònic (sulfatat o carboxilat).

Per tal de separar els efectes deguts a la longitud de cadena o bé al grup iònic, s'inicia l'estudi de l'avaluació de la influència del tipus de tensioactiu agrupant els experiments realitzats de manera que permetin discernir els efectes promoguts per la part hidrofòbica o per la part hidrofílica del tensioactiu.

6.1.1 Influència de la llargada de la cadena hidrofòbica.

Per tal d'analitzar l'efecte de la longitud de la cadena hidrocarbonada, se separen les dades experimentals en dos blocs en funció del tipus de grup iònic (sulfatat o carboxilat) i es realitza el test d'efectes a la resta de variables. Les taules 6-2 i 6-3 mostren els resultats del test d'efectes sobre els valors d'ERIC de les formetes d'hiper-rentat.

Taula 6-2: Test d'efectes realitzat als experiments que utilitzen tensioactius sulfatats.

	CAMP	Graus de llibertat	Suma de quadrats	F Ratio	Prob > F
ERIC	Consistència	2	3755.730	4.461	0.014
	rpm	2	14428.194	17.139	0.000
	Temps D	2	4100.577	4.871	0.009
	Duresa	1	5665.017	13.459	0.000
	<i>Long. cadena</i>	<i>1</i>	<i>12399.443</i>	<i>29.459</i>	<i>0.000</i>

Taula 6-3: Test d'efectes realitzat als experiments que utilitzen tensioactius carboxilats.

	CAMP	Graus de llibertat	Suma de quadrats	F Ratio	Prob > F
ERIC	Consistència	2	6806.422	11.760	0.000
	rpm	2	886.838	1.532	0.221
	Temps D	2	175.321	0.302	0.739
	Duresa	1	48.500	0.167	0.683
	Long. cadena	1	99047.716	342.264	0.000

S'observa que per als dos grups iònics la variable que més afecta els resultats obtinguts és la llargada de la cadena hidrocarbonada. De manera que la longitud de cadena, en les condicions experimentals provades, serà la variable que condicionarà més fortament el major o menor despreniment tinta-fibra. Per analitzar el sentit de la tendència cal representar gràficament els resultats. L'efecte que tenen les altres variables sobre el grau de despreniment entre les partícules de tinta i les fibres es veurà més detalladament en els apartats posteriors.

A l'hora de representar gràficament els resultats, s'han promitjat tots els valors referits a aquells experiments que només modifiquin alguna variable que hagi esdevingut poc o gens significativa segons el test d'efectes i pels valors d'ERIC mesurats. La figura 6-1 presenta la tendència dels valors ERIC d'hiper-rentat pels tensioactius carboxilats per a cada longituds de cadena.

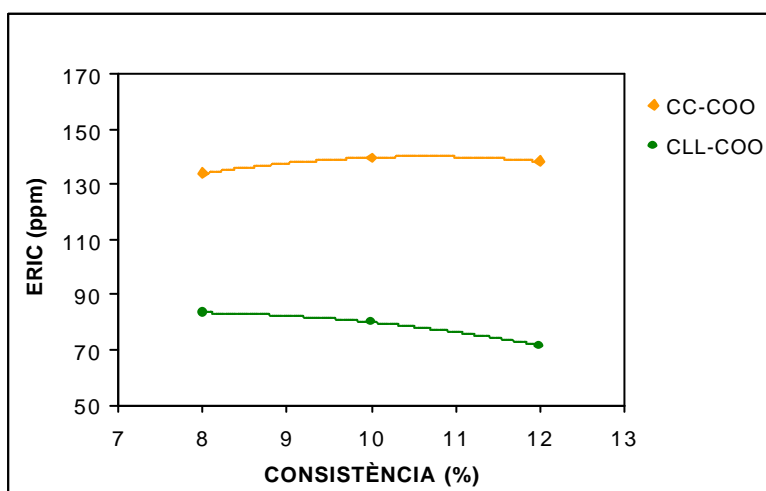


Figura 6-1: ERIC d'hiper-rentat front consistència i per cada longitud de cadena i grup iònic carboxilat.

El gràfic de la figura 6-1 mostra el diferent grau de despreniment de tinta segons s'utilitzi el tensioactiu carboxilat de cadena llarga (C_{16} - C_{18}) o bé el tensioactiu carboxilat de cadena curta (C_{12} - C_{14}). Donat que la mesura d'ERIC a l'etapa d'hiper-reatat informa sobre la quantitat de tinta present en la formeta, valors inferiors d'ERIC equivalen a menor quantitat de tinta. En l'etapa d'hiper-reatat, la tinta present en la formeta és aquella que no ha estat eliminada pel fet que roman fixada a les fibres, sigui perquè no s'ha després de les fibres durant la desintegració o bé perquè ha quedat ocluida o redepositada en el lumen de les fibres. El fenomen de la redeposició s'atribueix a aquelles partícules de tinta molt fragmentades i de diàmetre equivalent molt petit (Carré, 1999). Amb els tensioactius carboxilats la llargada de la cadena hidrocarbonada és el paràmetre que més influència té sobre el despreniment tinta-fibra essent la longitud de cadena llarga la que condueix a un major despreniment.

En general, els tensioactius carboxilats amb menys de 10 àtoms de carboni a la cadena hidrocarbonada no presenten propietats tensioactives, i quan contenen més de 20 àtoms de carboni (en cadena no-ramificada) són insolubles en medi aquós. Estudis de destintatge anteriors, on també s'estudiava l'efecte de la longitud de cadena en sabons d'àcid gras (Sousa Santos, 1997), mostraven la no-influència que la llargada de la cadena hidrocarbonada ofereix sobre el despreniment de la tinta de les fibres. En aquell estudi, però, els valors ERIC de la desintegració eren molt més elevats que en el cas que s'estudia (de l'ordre de 1200 ppm mentre que en el present treball es parteix de valors ERIC promig de 500 ppm) i obtenien ERIC d'hiper-reatat d'entre 250 i 300 ppm, on els autors consideraven no-substancials les diferències de despreniment aconseguides a les diferents longituds de cadena estudiades.

Per tant, malgrat que la bibliografia consultada no recolzi la idea de que una longitud de cadena més llarga afavoreix el despreniment de les partícules de tinta de les fibres cel·lulòsiques, l'anàlisi estadística realitzada sobre els resultats de tinta residual en les formetes d'hiper-reatat, en les condicions operatòries que s'estudien, presenta aquesta variable com la que condiciona més fortament els resultats de despreniment de tinta aconseguits. En concret, pels dos tensioactius carboxilats, la millora que la cadena de 16 a 18 àtoms de carboni ofereix sobre la de 12 a 14 carbonis és de 50.5 ppm al 8% de

consistència i de 66.8 ppm al 12% de consistència, tal com mostra la següent taula de valors:

Taula 6-4: ERIC d'hiper-reatat obtinguts amb els tensioactius carboxilats a les dues longituds de cadena.

	CLL-COO	CC-COO
8%	83.45	71.65
12%	133.95	138.44

Pel caràcter hidrofòbic atribuït a les partícules de tinta, un dels mecanismes de despreniment de tinta proposats centra l'actuació del tensioactiu per la seva part hidrofòbica, tal com mostra la figura 6-2:

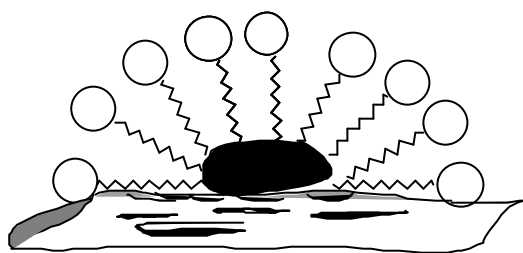


Figura 6-2: Mecanisme d'actuació del tensioactiu en el despreniment tinta-fibra.

En el fenomen de despreniment el tensioactiu actua disminuint la força d'adhesió entre la tinta i les fibres cel·lulòsiques; això ho aconsegueix intercalant-se entre la tinta i la fibra i provocant un augment de la seva tensió interfacial.

Entenent la tensió superficial d'un cos com la meitat de l'energia cohesiva entre dues unitats d'àrea en contacte (equació 6-1):

$$g = \frac{1}{2} Wc \quad (6-1)$$

on, γ és l'energia superficial en mJ/m^2 (també anomenada tensió superficial, en mN/m) i W_c és l'energia cohesiva, aleshores, per a dos sòlids que estiguin en contacte, l'energia interfacial (γ_{12}) es defineix com (equació 6-2):

$$g_{12} = \frac{1}{2}W_{11} + \frac{1}{2}W_{22} - W_{12} \quad (6-2)$$

on W_{11} i W_{22} representen les energies cohesives particulars de cada sòlid i W_{12} el treball d'adhesió entre els dos sòlids en contacte.

Les molècules de tensioactiu presents en el medi provoquen una disminució del treball d'adhesió entre la tinta i les fibres, amb el corresponen increment de la seva energia interfacial γ_{12} . De manera que valors de tensió superficials (γ_{12}) elevats indiquen poca afinitat entre les superfícies.

Els resultats de major despreniment de la tinta obtinguts pel tensioactiu amb la longitud de cadena llarga està d'acord amb el fet que longituds de cadena més llargues són més eficients a l'hora de incrementar l'energia interfacial tinta-fibra: una capacitat hidrofòbica superior implica millor afinitat per la tinta i, per tant, millor estabilització de la tinta en el medi. La major contribució hidrofòbica del tensioactiu amb la cadena més llarga i la seva major superfície de contacte afavoreixen la disminució de l'energia adhesiva que uneix la tinta a la fibra i faciliten el seu despreniment.

Si es prenen les dades d'ERIC d'hiper-reat dels tensioactius sulfatats (annex 1) i se'n realitza el test d'efectes (taula 6-2), s'observa que totes les variables estudiades són significatives (per a totes les variables els valors $\text{Prob}>F$ són inferiors a 0.05) però, semblantment al que s'observava pel cas dels tensioactius carboxilats, la variable més significativa és la longitud de cadena del tensioactiu.

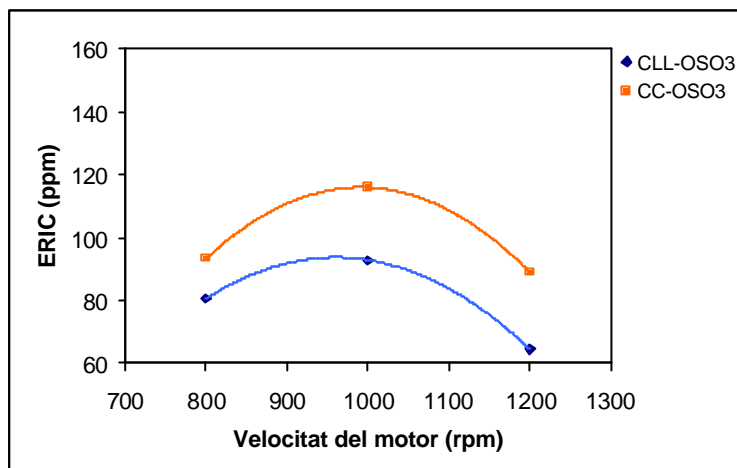


Figura 6-3: ERIC d'hiper-reatat front velocitat del motor per als tensioactius sulfatats a cada duresa de treball.

Novament, els valors d'ERIC més baixos s'aconsegueixen amb el tensioactiu de cadena llarga, que equival a un despreniment de tinta superior. Per tant, pel que fa a al grau de despreniment de la tinta, sigui quin sigui el grup iònic utilitzat i a les condicions de treball establertes, la longitud de cadena llarga afavoreix el despreniment tinta-fibra.

De la figura 6-3 es desprèn el comportament no-lineal entre els valors ERIC d'hiper-reatat i la velocitat d'agitació del rotor. La influència de les variables mecàniques es veurà en un apartat posterior.

6.1.2 Influència del tipus de grup iònic.

Un cop analitzat l'efecte que la longitud de cadena dels tensioactius presenta en l'etapa d'hiper-reatat, s'avalua la influència del fet de treballar amb dos tensioactius de la mateixa família, aniònics, però de naturaleses diferents, l'un sulfatats i l'altre carboxilat. Es realitza el test d'efectes agrupant el conjunt d'experiències de manera que permetin comparar els dos grups iònics en funció de la longitud de la cadena.

Taula 6-5: Test d'efectes realitzat als experiments que utilitzen tensioactiu de cadena llarga.

	CAMP	Graus de llibertat	Suma de quadrats	F Ratio	Prob > F
ERIC	Consistència	2	6164.672	10.091	0.000
	rpm	2	6799.391	11.130	0.000
	Temps D	2	963.471	1.577	0.021
	Duresa	1	127.314	0.416	0.520
	Grup iònic	1	91.885	0.300	0.584

Taula 6-6: Test d'efectes realitzat als experiments que utilitzen tensioactiu de cadena curta.

	CAMP	Graus de llibertat	Suma de quadrats	F Ratio	Prob > F
ERIC	Consistència	2	5141.720	6.069	0.003
	rpm	2	4381.921	5.172	0.007
	Temps D	2	2644.642	3.121	0.048
	Duresa	1	8899.201	21.010	0.000
	Grup iònic	1	42233.521	99.710	0.000

De l'observació dels test d'efectes s'aprecia que el tipus de grup iònic utilitzat només és una variable significativa pels cas dels tensioactius amb cadena hidrofòbica curta i que no ho és quan es treballa amb els tensioactius amb cadena hidrofòbica llarga. Com si el fet d'augmentar la longitud de la cadena enmascarés el comportament diferencial entre els grups iònics sulfatat i carboxilat. Aquest fet es justifica per l'augment d'impediments estèrics originats quan s'aproximen les molècules de tensioactiu a l'hora de promoure el despreniment de les partícules de tinta de les fibres. A la figura 6-4 s'il·lustra aquest fenomen:

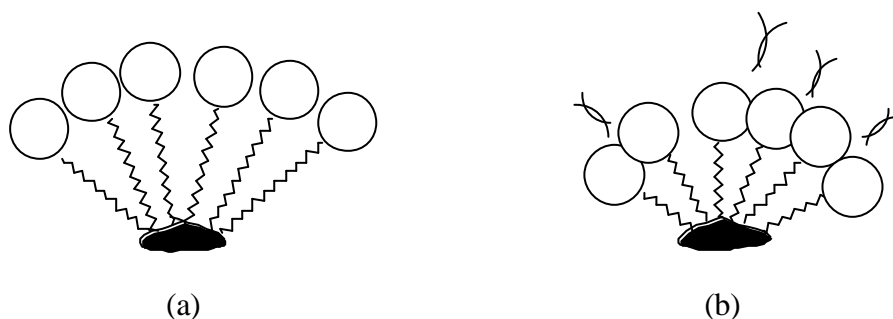


Figura 6-4: Aproximació de molècules de tensioactiu a les partícules de tinta: (a) cas de longitud de cadena llarga; (b) cas de longitud de cadena curta.

D'una manera simplificada, les molècules de tensioactiu es poden assimilar a un cap de forma esfèrica (part polar) del que hi penja un fil més o menys llarg (cadena hidrocarbonada). Tal com s'acaba de comentar, en el despreniment de la tinta, les molècules de tensioactiu es disposen situant la seva part hidròfoba orientada cap a les partícules de tinta i, per tant, encarant-se els respectius caps polars. Pels tensioactius de cadena llarga, tant si es tracta del grup iònic sulfatat com del carboxilats (caps de diferent volum), els caps polars es troben 'prou lluny' com per no interaccionar entre ells i no influir en el despreniment de tinta obtingut (figura 6-4 (a)). Així, quan es treballi amb els tensioactius de cadena llarga, la variabilitat dels valors d'ERIC obtinguts a l'etapa d'hiper-rentat no serà funció del tipus de grup iònic utilitzat. Per contra, en els tensioactius de cadena curta (figura 6-4, (b)), sí que existeix interacció entre les parts polars de les molècules de tensioactiu i això influeix en el despreniment tinta-fibra, de manera que els valors ERIC d'hiper-rentat obtinguts estaran condicionats al tipus de grup iònic utilitzat.

Per tant, per analitzar l'efecte del diferent tipus de grup iònic es representen els valors d'ERIC d'hiper-rentat dels experiments fets amb els tensioactius sulfatats i carboxilats de cadena curta. Pel fet que, per aquests tensioactius en concret (cadena curta) la duresa també és una variable significativa, es presenta l'efecte del tipus de grup iònic a cada duresa de treball (figures 6-5 i 6-6).

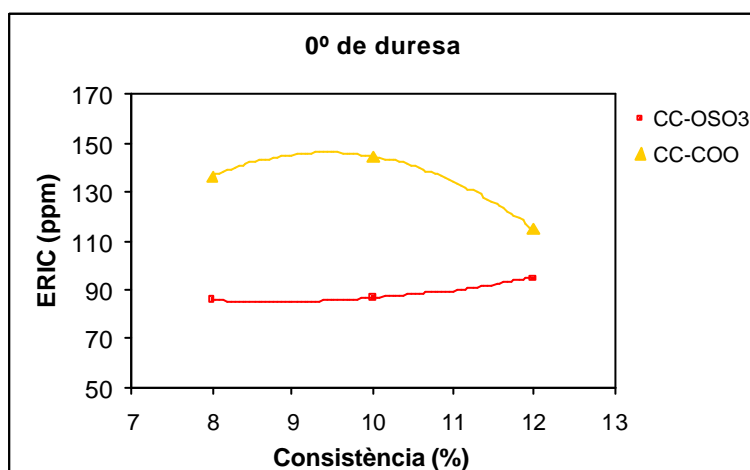


Figura 6-5: ERIC d'hiper-rentat front consistència pels tensioactius sulfatat i carboxilat de cadena curta, a 0° HF de duresa.

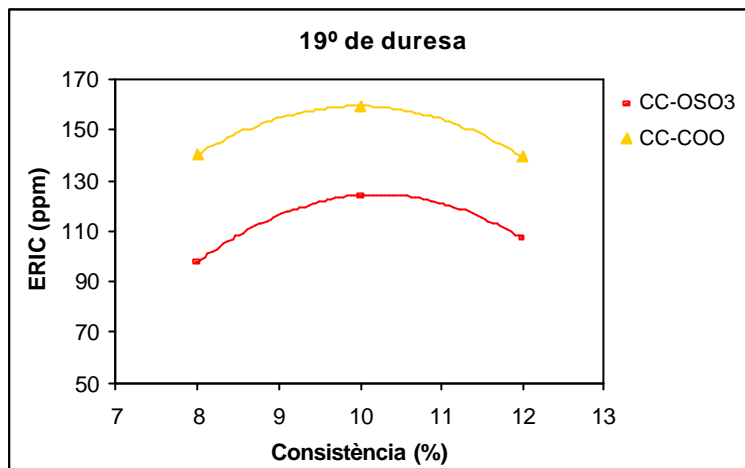


Figura 6-6: ERIC d'hiper-reatat front consistència pels tensioactius sulfatat i carboxilat de cadena curta, a 19° HF de duresa.

A les dues dureses provades, els valors ERIC obtinguts són inferiors quan es treballa amb el tensioactiu sulfatat: el grup iònic sulfatat ofereix un grau de despreniment de tinta superior que el carboxilat. Les formetes d'hiper-reatat obtingudes utilitzant el tensioactiu amb grup iònic sulfatat presenten menor quantitat de tinta residual.

La diferència intrínseca entre l'anió sulfat i el carboxilat es basa en la seva diferent polaritat. A la figura 6-7 es representen les estructures de Lewis dels anions sulfat i carboxilat :

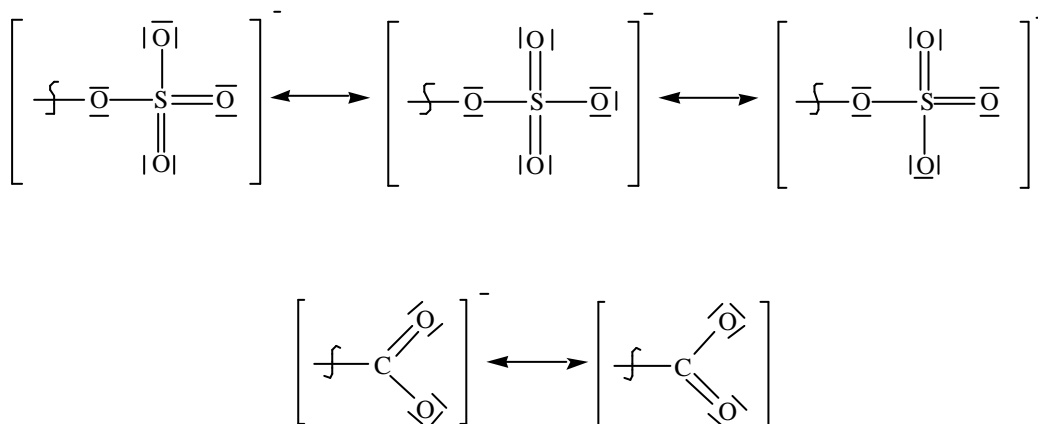


Figura 6-7: Formes ressonants de les estructures de Lewis de l'anió sulfat i del carboxilat.

La presència d'orbitals d a l'àtom central, la major quantitat d'àtoms d'oxigen i, per tant, la major quantitat de parells no-enllaçants (que es tradueix en més formes ressonants) fan que l'anió sulfat sigui més polar que l'anió carboxilat. Això es tradueix en valors HLB (balanç hidròfil-lipòfil) dels tensioactius sulfatats superiors als dels tensioactius carboxilats, tal com mostra la taula 6-6 (calculats a partir de l'equació 4-7).

Taula 6-7: Valors HLB dels quatre tensioactius utilitzats.

TENSIOACTIU	HLB
CC-COO ⁻ Na ⁺	22.59
CLL-COO ⁻ Na ⁺	20.30
CC-OSO ₃ ⁻ Na ⁺	39.71
CLL-OSO ₃ ⁻ Na ⁺	37.43

A l'escala HLB valors més elevats indiquen una molècula més polar. Si es reprèn la imatge del cap-polar dels tensioactius, una part hidrofílica més polar, per a una mateixa part hidrofòbica, indica un moment dipolar intern més marcat i, per tant, una millor capacitat d'orientació del tensioactiu en el medi polar. De manera que quan els tensioactius s'apropen a la partícula de tinta pel costat hidrofòbic orienten millor la seva part polar cap a l'aigua si presenten l'anió sulfat a l'extrem hidrofílic. Esquemàticament, la millor capacitat d'orientació de les molècules de tensioactiu vers una orientació pitjor d'aquestes cap el medi es representa en la figura 6-8:



Figura 6-8: Millor capacitat d'orientació de les molècules de tensioactiu a voltant d'una partícula de tinta front una orientació més irregular.

A més, en general, un bon despreniment de tinta va lligat a una bona estabilització de les partícules de tinta alliberades en la suspensió de desintegració. El fet que l'anió sulfat sigui més polar que el carboxilat fa que, ja en el medi, l'energia de solvatació de l'anió sulfat sigui més elevada que la de l'anió carboxilat, de manera que

termodinàmicament, és més favorable l'aglutinació de les partícules de tinta promoguda pels tensioactius sulfatats que pels carboxilats. A la figura 6-9 es mostra una partícula de tinta estabilitzada per molècules de tensioactiu en el medi aquós de la suspensió de desintegració.

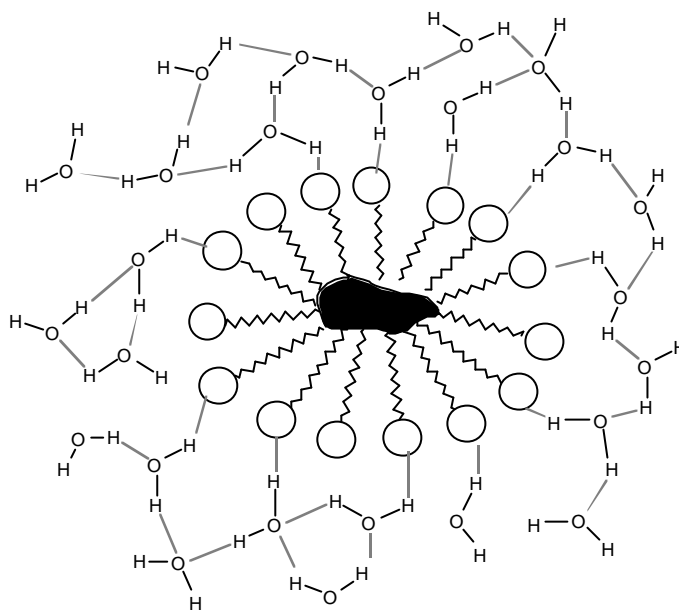


Figura 6-9: Partícula de tinta envoltada per molècules de tensioactiu i solvatada.

Tot i que aquest fenomen s'observa pels tensioactius de cadena curta, seria d'esperar el mateix comportament pels dos tensioactius de cadena llarga. El fet d'allargar la cadena hidrocarbonada en 4 carbonis ($C_{12}-C_{14} \rightarrow C_{16}-C_{18}$, tres grups $-CH_2-$ i un $-CH_3$), amb la major contribució hidrofòbica i la disminució d'impediments estèrics de les parts polars que això representa, queden enmascarades les millores que el grup sulfatat pot proporcionar front el carboxilat a l'hora d'afavorir el despreniment tinta-fibra.

Es presenten les tendències obtingudes sobre els resultats d'ERIC d'hiper-rentat per als quatre tensioactius en un mateix gràfic per valorar globalment l'efecte de la llargada de cadena i tipus de grup iònic sobre el despreniment tinta-fibra.

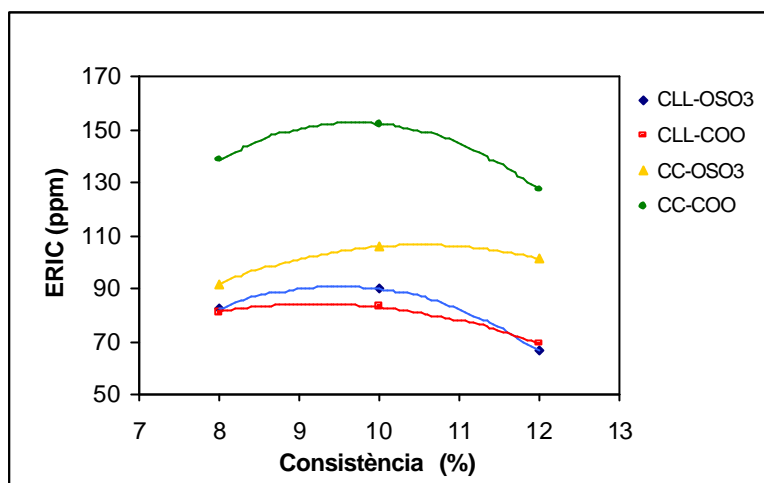


Figura 6-10: ERIC d'hiper-reatat front consistència pels quatre tensioactius.

Es pot dir, per tant, que la llargada de la cadena hidrofòbica és la variable que més condiciona els resultats d'hiper-reatat, aconseguint-se el màxim grau de despreniment de tinta quan es treballa amb la longitud de cadena llarga. Quan la longitud de cadena no sigui prou llarga, aleshores qui decidirà el grau d'alliberament de la tinta serà la naturalesa del grup iònic utilitzat; el grup iònic sulfatat condueix a valors d'ERIC en aquesta etapa més baixos que no pas el carboxilat. La valoració definitiva de l'eficàcia de cada grup iònic en el despreniment tinta-fibra es reserva per quan s'avalui el percentatge en tinta alliberada (Ink D), que té en compte també la tinta residual de la suspensió de partida.

6.1.3 Influència de la duresa de l'aigua.

Del test d'efectes realitzat sobre els resultats obtinguts a l'etapa d'hiper-reatat (taula 6-1), es desprèn la significància que presenta la duresa de l'aigua sobre el despreniment de la tinta. Però en l'anàlisi de les dades s'agrupades segons tipus de grup iònic o bé segons longitud de cadena (taules 6-2 i 6-3, i taules 6-5 i 6-6), els resultats dels respectius tests d'efectes mostren l'existència d'interferències entre la longitud de cadena i el tipus de grup iònic en l'efecte que exerceix la duresa de l'aigua sobre els resultats d'ERIC obtinguts. Així, a partir dels resultat dels test d'efectes realitzats per a cada grup iònic (taules 6-2 i 6-3), la duresa de l'aigua presenta significància només quan

es treballa amb les tensioactius sulfatats. Mentre que, a partir dels tests d'efectes realitzats segons longitud de cadena (taules 6-5 i 6-6), la significància de la duresa de l'aigua s'atribuiria a la llargada de la cadena hidrofòbica del tensioactiu: la duresa de l'aigua significància només pels tensioactius de cadena curta.

Per eliminar les interferències degudes a tipus de grup iònic i a longitud de cadena es realitza un test d'efectes a cada grup d'experiments realitzats amb un mateix tipus de tensioactiu. Es realitza el test d'efectes sobre quatre variables: les tres variables mecàniques i el grau de duresa de l'aigua, de manera que el tipus de tensioactiu passa a ser una constant en cada test. El resultat referent a la variable duresa es mostra a la taula 6-8:

Taula 68: Resultat de la variable duresa dels tests d'efectes realitzat als experiments que utilitzen un mateix tensioactiu.

	Valors Prob > F			
Camp	CLL-OSO₃	CC-OSO₃	CLL-COO	CC-COO
Duresa	0.1658	0.0007	0.0008	0.0045

S'observa que quan es treballa amb tensioactius de cadena curta la variable duresa de l'aigua sempre serà significativa pel que fa a aconseguir un major o menor grau de despreniment tinta-fibra. Però quan el tensioactiu utilitzat sigui de cadena llarga, la significància de la variable es veurà afectada pel tipus de grup iònic del tensioactiu: pels sulfatats, la duresa de l'aigua no condicionarà els resultats de despreniment de tinta obtinguts; en canvi, pels carboxilats el fet de realitzar la desintegració amb aigua dura o tova pot modificar el despreniment de tinta aconseguit.

Es podria dir que quan s'utilitza el tensioactiu que més afavoreix el despreniment de la tinta (cadena llarga i grup iònic sulfatat), la presència o absència d'ions calci ja no condiciona substancialment els resultats d'ERIC d'hiper-rentat obtinguts.

Que la presència d'ions calci sigui una condició experimental que afecti els resultats pel cas dels tensioactius carboxilats, independentment de la llargada de la cadena hidrofòbica, respon al fet que els grups carboxilats precipiten amb els ions calci de la

suspensió de desintegració. Amb la precipitació, els tensioactius carboxilats perden la seva polaritat i les interaccions electrostàtiques donen pas a les de caràcter hidrofòbic.

Els tensioactius sulfatats, per contra, no precipiten amb l'ió calci i no hi hauria d'haver un efecte marcat degut a la presència d'ions calci en el medi. Això és el que s'observa pel cas del tensioactiu sulfatat de cadena llarga, on el grau de duresa de l'aigua es presenta com una variable no-significativa. Quan la longitud de cadena del tensioactiu no és prou llarga, tot i que no es produeixi precipitació amb l'anió sulfat, els ions calci de la suspensió poden induir repulsions (impediments) estèriques durant el fenomen de despreniment de la tinta de manera que el grau de duresa de l'aigua esdevingui una variable significativa (d'acord amb la taula 6-8) en el sentit d'influir sobre el resultat final de concentració de tinta residual obtingut.

Es representen les tendències dels valors d'ERIC d'hiper-reatat obtinguts per a cada tensioactiu, en gràfics separats en funció de les longituds de cadena.

Pels tensioactius amb longitud de cadena curta, tal com s'ha comentat en l'apartat anterior, l'anió sulfatat condueix a valors d'ERIC d'hiper-reatat més baixos que l'anió carboxilat. En aquests dos tensioactius, el gràfic de la figura 6-5 mostra millors despreniments de tinta a 0° HF de duresa.

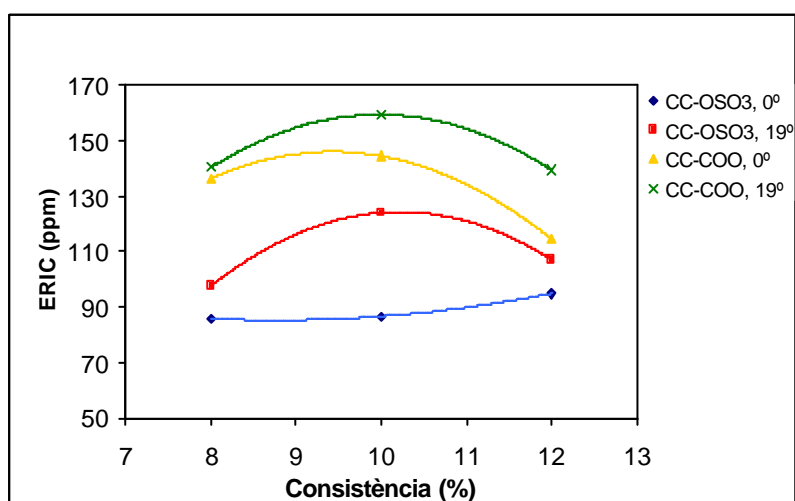


Figura 6-11: ERIC d'hiper-reatat front consistència de treball pels tensioactius de cadena curta a 0° HF i 19° HF de duresa.

Pels tensioactius carboxilats de cadena curta, la precipitació del tensioacitu amb els ions calci afecta disminuint el despreniment de les partícules de tinta. Pels tensioactius sulfatats, la presència d'ions calci, afegit a la longitud de cadena més desfavorable de cara a minimitzar els efectes deguts a impediments estèrics (cadena curta), també influeix negativament al despreniment tinta-fibra.

Pels tensioactius de cadena llarga, el test d'efectes només adjudica algun tipus d'efecte pel que fa a despreniment de tinta si s'utilitza el grup iònic carboxilat.

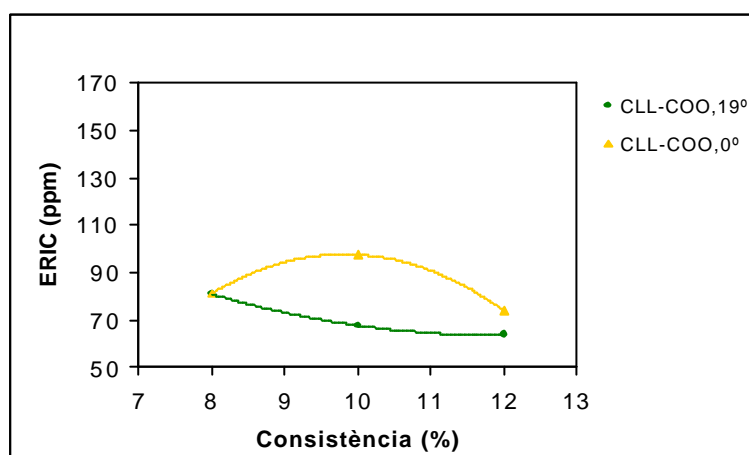


Figura 6-12: ERIC d'hiper-rentat pel tensioactiu carboxilat de cadena llarga a les dues dureses de treball.

El diferent comportament del tensioactiu carboxilat de cadena llarga a les dues dureses estudiades s'evidencia a la consistència del 10% on la presència d'ions calci en la suspensió de desintegració condueix a concentracions de tinta residual a les formetes d'hiper-rentat inferiors.

Aquesta divergència de tendències en el comportament de la variable duresa de l'aigua en cada tipus de tensioactiu sobre el despreniment de la tinta, fa pensar en una actuació dispar dels ions Ca^{2+} que es troben en el medi de desintegració. D'una banda, pels dos tensioactius de cadena curta es pot passar que l'actuació dels ions calci intervingui en el despreniment induint impediments estèrics que dificultant l'acció d'alliberament de

tinta per part del tensioactiu. Que això s'observi tant pel tensioactiu sulfatat com pel carboxilat (tot i que els carboxilats precipiten) no es estrany, perquè el tensioactiu carboxilat només precipitarà en part i un percentatge elevat del tensioactiu resta en forma iònica i pateix les conseqüències de notar la presència d'ions calci que dificulten el despreniment, degut juntament a la seva longitud de cadena curta.

En els tensioactius de cadena llarga, els impediments estèrics afecten menys i el resultat és que el sulfatat (sempre en forma no-precipitada) no-nota la presència d'ions calci en la suspensió. Pel que fa al carboxilat de cadena llarga, mentre que a 0° HF només es troba parcialment precipitat, a 19° HF de duresa la precipitació pot ser completa. Aleshores, els agregats de sabó càlcic, que també presenten acció detergent, són els responsables d'aconseguir el despreniment de la tinta de les fibres cel·lulòsiques. En aquest fenomen els aglomerats de sabó es poden situar sobre les fibres cel·lulòsiques impedit que les partícules de tinta alliberades es puguin tornar a redepositar a les fibres. Aquest seria el motiu pel que els resultats de despreniment obtinguts per aquest tensioactiu concret siguin millors a 19° HF de duresa que a 0° HF.

6.1.4 Influència de les variables mecàniques.

Tal com es desprèn del test d'efectes global (taula 6-1), comparativament a la significància del tipus de tensioactiu utilitzat, l'efecte de les variables mecàniques sobre els valors ERIC d'hiper-rentat és molt menor. De les tres variables mecàniques estudiades, la consistència i la velocitat d'agitació del motor són les més significatives i el temps de desintegració és la variable amb menor influència.

D'entrada, cal suposat que les forces d'impacte, viscositat i acceleració induïdes en el sistema de desintegració són funció bàsicament de la consistència de treball, de la velocitat d'agitació i del seu temps d'aplicació i no del tipus de tensioactiu utilitzat. Per això i per tal de dur a terme una prospecció suficient, però no carregosa, es representen les tres variables mecàniques per un tensioactiu concret, el sulfatat de cadena llarga

(figures 6-13, 614, 615). Es representen el valors ERIC obtinguts a una velocitat d'agitació concreta en funció de la consistència i per cada temps de desintegració.

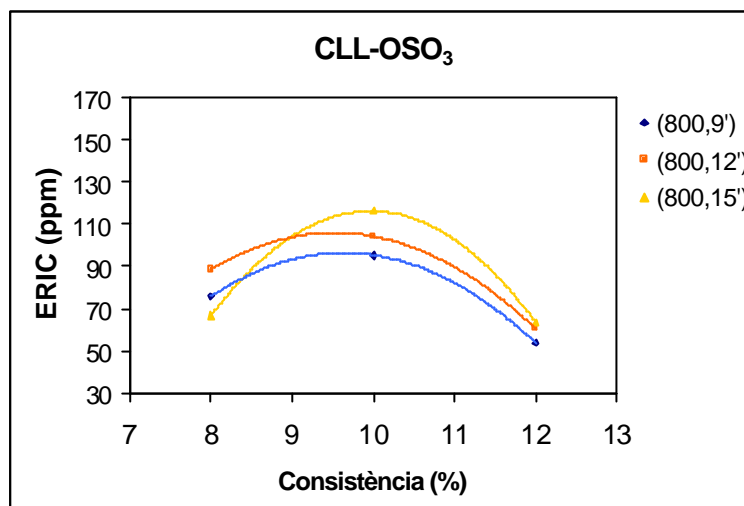


Figura 6-13: ERIC d'hiper-reatat pel tensioactiu sulfatat de cadena llarga front consistència de treball a 800 rpm i als diferents temps de desintegració.

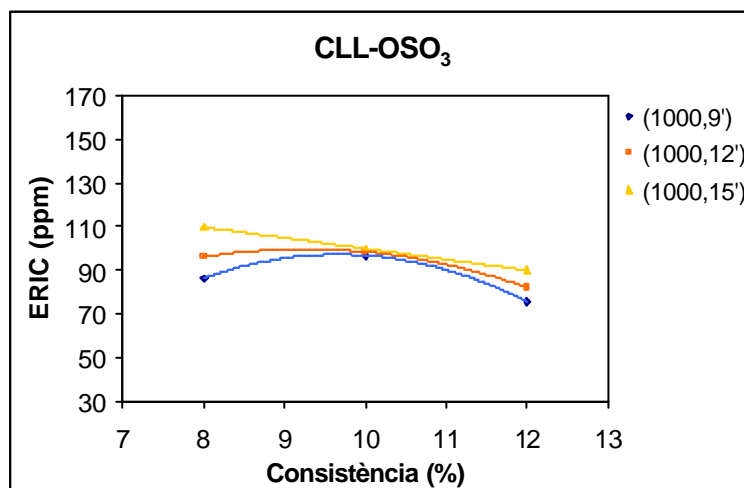


Figura 6-14: ERIC d'hiper-reatat pel tensioactiu sulfatat de cadena llarga front consistència de treball a 1000 rpm i als diferents temps de desintegració.

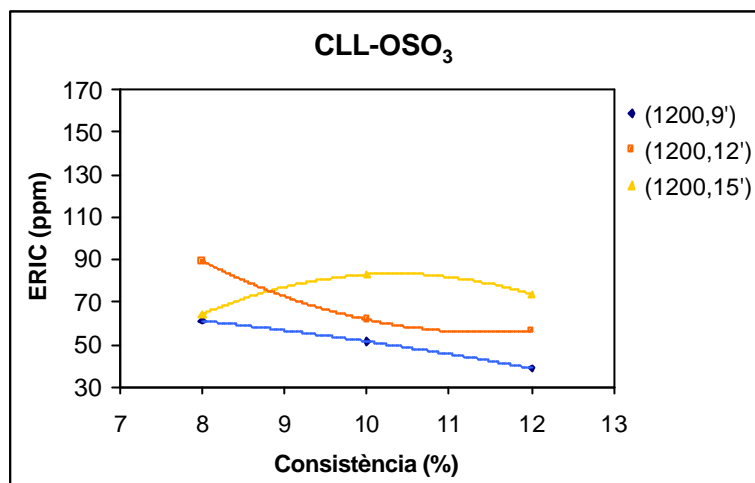


Figura 6-15: ERIC d'hyper-reatat pel tensioactiu sulfatat de cadena llarga front consistència de treball a 1200 rpm i als diferents temps de desintegració.

La primera observació important és el fet, que a les tres velocitats d'agitació estudiades, el menor temps aplicat de 9 minuts és el que ofereix els valors d'ERIC més baixos: menor quantitat de tinta a les formetes avaluades. Es pot pensar que el menor temps proposat de 9 minuts és suficient per a conduir el màxim de tinta després aconseguible i que, temps superiors només representen major possibilitat de fragmentació de les partícules de tinta. Si això fos així, temps superiors a 9 minuts representarien obtenció de diàmetres equivalents de partícules més petits i major possibilitat de redeposició de les partícules de tinta alliberades al lumen de les fibres cel·lulòsiques, conduint, per tant, a major quantitat de tinta present a les formetes d'hyper-reatat. De manera que, pel que fa a condicions operatòries assajades, el menor temps de 9 minuts és el millor de cara a aconseguir major despreniment de tinta.

Pel que fa a la consistència de treball, a la velocitat d'agitació baixa (800 rpm), la tendència és la d'aconseguir millors resultats al 12 % i a obtenir els pitjors resultats a la consistència intermitja del 10%. Si s'augmenten molt les revolucions del motor (1200 rpm), es desvirtuen aquestes tendències: el 12 % de consistència és la millor consistència de treball, sempre que el temps no sigui excessiu (a 9 i 12 minuts); la consistència del 10 % ja no es presenta clarament com la més desfavorable i s'insinua una dependència més lineal entre la consistència de treball i el despreniment de tinta.

Per avaluar l'efecte de la velocitat d'agitació, tot i que ja s'aprecien els valors d'ERIC més baixos a la velocitat d'agitació més alta (1200 rpm), es mostra un cas concret que permeti visualitzar l'efecte de les revolucions del rotor en un sol gràfic. La figura 6-16 presenta els valors ERIC d'hyper-reatat pel tensioactiu sulfatat de cadena llarga al millor temps de 9 minuts.

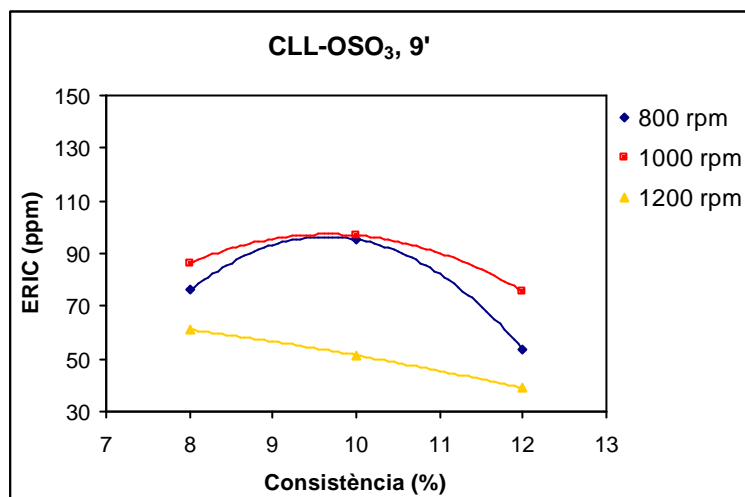


Figura 6-16: ERIC d'hyper-reatat pel tensioactiu sulfatat de cadena llarga front consistència de treball a 9 minuts de desintegració per a les tres velocitats d'agitació.

D'on s'observa la millora que representa la màxima velocitat d'agitació sobre les altres dues de cara a aconseguir en despreniment de tinta superior. Aquest mateix gràfic també evidencia que la consistència més gran del 12% millora el despreniment tinta-fibra obtingut, sobretot a la velocitat de 1200 revolucions per minut.

Que la consistència de treball afavoreix el despreniment tinta-fibra ja es troba descrit en la bibliografia, en un treball (Pèlach, 1997) on s'analitzava l'efecte de la consistència en experiències que feien servir el tensioactiu caboxilat de cadena llarga. En aquell cas, el suport de partida era paper estucat, i per tant amb les partícules de tinta no-directament enganxades a les fibres sinó a la capa d'estuc. Però dels estudis realitzats es despenia la dependència que tenen les variables mecàniques sobre els resultats de despreniment de tinta obtinguts en les condicions operatòries avaluades.

Així, de les tres variable mecàniques provades els millors resultats en quant a despreniment de tinta obtinguts s'aconsegueixen al 12% de consistència, a 1200 rpm de velocitat d'agitació i a 9 minuts de desintegració.

Per tant, de cara a afavorir el despreniment tinta-fibra, per aquelles variables mecàniques que impliquin incrementar les forces de viscositat i de fregament entre fibres (consistència) així com les forces d'impacte i d'acceleració (velocitat d'agitació) és millor treballar als nivells més alts: 12% de consistència i 1200 rpm d'agitació del rotor. En canvi, per la variable mecànica que representa temps d'aplicació d'aquestes forces, és convenient no superar els 9 minuts de desintegració, a les condicions experimentals assajades. Les forces de fregament que provoquen la desadesió de les partícules de tinta de les fibres cel·lulòsiques, un cop la tinta ha estat alliberada de les fibres, seran les responsables d'anar fragmentant la tinta de la suspensió i disminuir-ne la grandària de les seves partícules. Si el temps d'aplicació de les forces presents en el púlper durant la desintegració s'inverteixen en augmentar la fragmentació de la tinta, s'obtenen uns tamanyes de partícula massa petits. Les partícules de tinta de diàmetre equivalent petit poden patir el fenomen de la redeposició novament a les fibres cel·lulòsiques, provoquen un augment de la tinta residual present en les formetes d'hiper-ventat. Dels tres temps de pulpejat estudiats, el valor més baix de 9 minuts és el que ofereix uns millors resultats de despreniment tinta-fibra (ERIC's d'hiper-ventat inferiors).

6.1.5 Factor de destintabilitat sobre el percentatge en tinta alliberada: Ink D

Recentment (Vernac, 1999), s'ha proposat la utilització a nivell industrial d'uns índexs de destintabilitat que permeten caracteritzar d'una manera ràpida un procés de desintatge, tant pel que fa a despreniment tinta-fibra (Ink D: Ink Detachment) com referent a la seva eliminació per flotació (Ink F-R: Ink Fragmentation-Removal). El factor de destintabilitat que permet avaluar la fragmentació–eliminació de les partícules de tinta alliberades es veurà en capítol de tractament de l'etapa de flotació posterior.

En aquest apartat es farà servir el factor de destintabilitat que quantifica el grau de despreniment de les partícules de tinta i que es defineix a partir de l'equació 6-3:

$$\text{Ink D} = \frac{\text{ERIC}_D - \text{ERIC}_{HR}}{\text{ERIC}_D} \times 100 \quad (6-3)$$

on: ERIC_D : valor d'ERIC de les formetes després de la desintegració i

ERIC_{HR} : valor d'ERIC de les formetes després de l'hiper-rentat.

La utilització d'aquest índex permet avaluar el despreniment de la tinta en sentit global, això és, relativitzant els valors concrets d'ERIC d'hiper-rentat obtinguts referenciant-los als valors de la desintegració de partida; de manera que es fa possible discriminar les condicions experimentals comparativament més eficients pel que fa a alliberament de les partícules de tinta. S'ha de tenir en compte, però, que aquest índex és fruit d'un càlcul que analitza la “devallada” que experimenten els valors ERIC de desintegració a l'etapa d'hiper-rentat i que aquesta devallada, més o menys pronunciada, dóna idea de la tinta-lliure que hi havia en la suspensió de desintegració. Però no s'ha d'abandonar l'anàlisi individual dels valors absoluts d'ERIC obtinguts a l'hiper-rentat ja que, en aquesta etapa, valors superiors d'ERIC indiquen major quantitat de tinta present a la formeta i valors d'ERIC inferiors equivalen a menor quantitat de tinta residual.

En el càlcul del percentatge Ink D, la devallada que experimenten els valors ERIC de la desintegració a l'hiper-rentat reflexa com a significatives aquelles variables més influents sobre els valors d'ERIC i, en canvi, les variables menys significatives o amb un efecte condicionat veuen minvada la seva influència. Els resultats referents al càlcul d'aquest índex pel conjunt d'experiments realitzats es troba a l'annex 3.

Així, per comparar l'efecte relatiu de les diferents variables pel que fa al grau de despreniment tinta-fibra s'aplica la fórmula (6-1) als valors d'ERIC de desintegració i d'hiper-rentat del conjunt d'experiments (annex 2) i es duu a terme un test d'efectes

global per a la totalitat d'assajos provats. El resultat del test d'efectes es mostra a la taula 6-9.

Taula 6-9: Resultat del test d'efectes realitzat als valors Ink D de tots els experiments.

	CAMP	Graus de llibertat	Suma de quadrats	F Ratio	Prob > F
INK D	Consistència	2	194.270	7.436	0.000
	rpm	2	267.233	10.229	0.000
	Temps	2	64.496	2.468	0.087
	Duresa	1	0.437	0.033	0.855
	Tensioactiu	3	1321.748	33.728	0.000

La primera observació important que es deriva del càlcul de percentatge en tinta alliberada aplicat als valors d'ERIC de desintegració i d'hiper-rentat, és el fet que la duresa de l'aigua apareix com una variable no-significativa sobre el despreniment tinta-fibra. Així, l'efecte d'impediment estèric que oferien els ions calci en el depreniment assistit pels tensioactius de cadena curta, i el fet que evitin la redeposició de les partícules de tinta alliberades quan precipiten totalment amb els carboxilats de cadena llarga, són factors molt poc representatius si es comparen amb l'efecte atribuït al tipus de tensioactiu utilitzat.

La naturalesa del tensioactiu aplicat és la variable que condicionarà més el grau de despreniment de la tinta. Les variables físiques també presenten significància, sobretot la velocitat d'agitació del motor seguida de la consistència de treball. El temps de desintegració estrictament no es comporta com una variable significativa.

La visualització de les tendències per a cada variable es mostra a les figures que segueixen. La figura 6-17 presenta els valors de percentatge en tinta alliberada pel conjunt d'experiències realitzades amb cada tensioactiu.

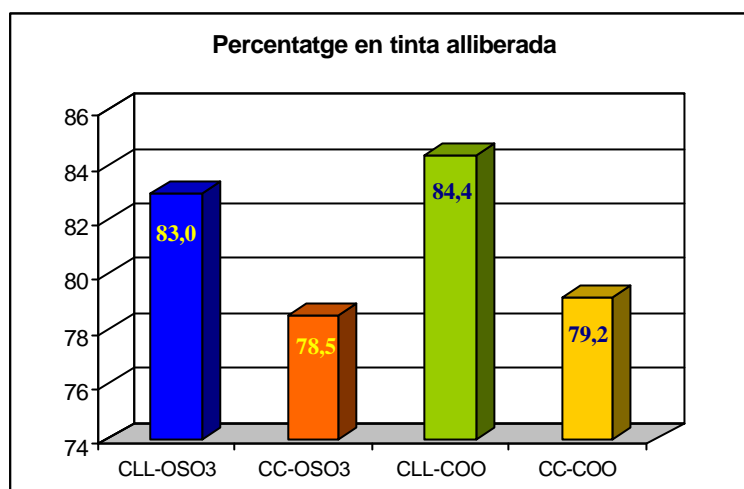


Figura 6-17: Percentatge en tinta alliberada, Ink D (%), per als quatre tensioactius utilitzats.

Si el tipus de tensioactiu és la variable que més afecta el grau de despreniment tinta-fibra, d'aquests, els dos tensioactius amb la longitud de cadena llarga són els que ofereixen els valors Ink D superiors. Per tant la llargada de la cadena hidrocarbonada del tensioactiu és el factor que més condicionarà els resultats de percentatge en tinta alliberada de les fibres durant la desintegració. Pel que fa al tipus de grup iònic del tensioactiu, s'observa que comparativament el seu efecte sobre el percentatge en tinta alliberada és molt més petit que el que implica l'augment de la cadena hidrocarbonada.

Es pot dir que, pels quatre tensioactius aniònics estudiats, la naturalesa del grup iònic (sulfatada o carboxilada) no afecta substancialment el grau de despreniment tinta-fibra però que la llargada de la cadena hidrocarbonada sí que condiciona el despreniment, obtenint-se percentatges de despreniment de tinta superiors amb la longitud de cadena llarga. Amb tensioactius aniònics, les diferències derivades de les propietats intrínseques dels tensioactius (HLB, CMC) no afecten el grau de despreniment de les partícules de tinta; en canvi aquelles condicions que impliquin facilitar l'augment de la tensió interfacial tinta-fibra (una longitud de cadena més llarga) afavoreixen el fenomen de despreniment de les partícules de tinta.

Les variables mecàniques amb efecte significatiu sobre el percentatge en tinta alliberada eren la velocitat d'agitació del motor i la consistència de treball. Semblantment, es representen diagrames que permetin comparar els tres nivells estudiats per a cada variable en sentit global, això és promitjant tots els resultats Ink D obtinguts per a tots els experiment realitzats a cada nivell.

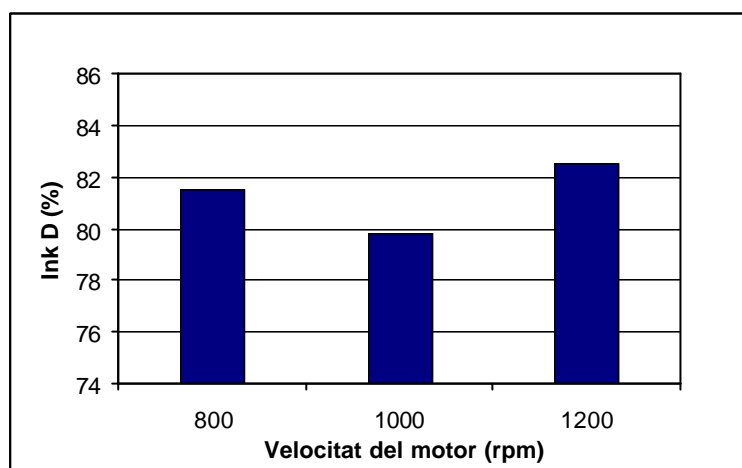


Figura 6-18: Percentatge en tinta alliberada a cadascuna de les tres velocitats d'agitació aplicades.

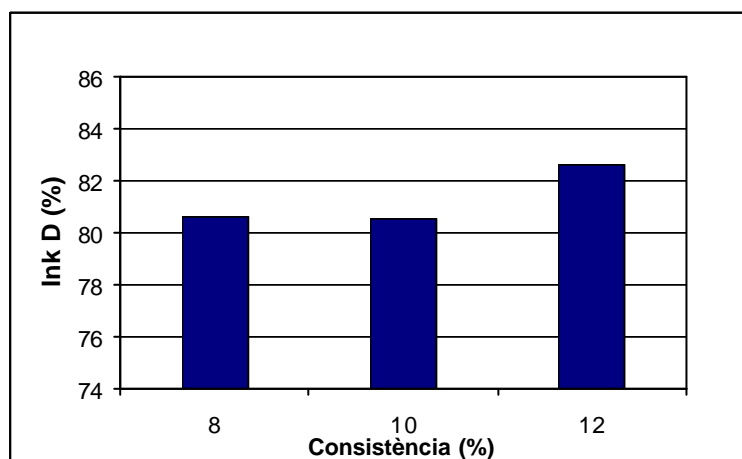


Figura 6-19: Percentatge en tinta alliberada a les tres consistències de treball.

Dels dos gràfics presentats es deriva que les condicions de velocitat i consistència de treball que més afavoreixen el despreniment tinta-fibra són la màxima velocitat d'agitació (1200 rpm) i la consistència de treball més alta (12%). La velocitat d'agitació intermitja (1000 rpm) dona el menor resultat de percentatge en tinta alliberada.

Tot i que el temps de desintegració no es pot considerar estrictament una variable significativa, pel que fa al percentatge en tinta alliberada, el gràfic de la figura 6-20, mostra que el temps de desintegració més favorable és el menor temps aplicat de 9 minuts:

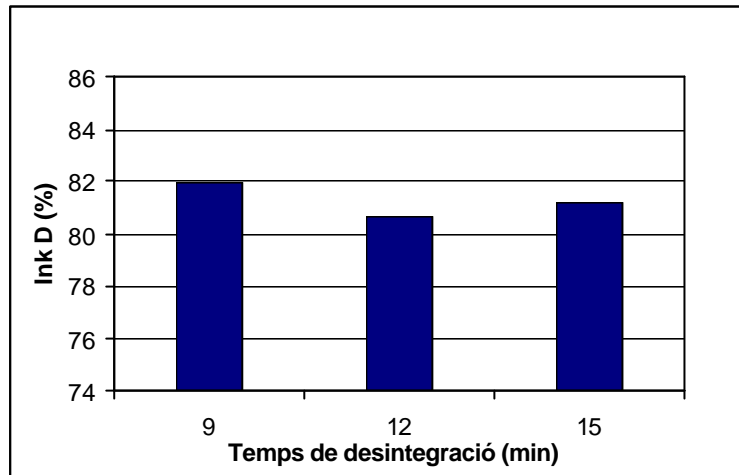


Figura 6-20: Percentatge en tinta alliberada a cadascun dels temps de desintegració aplicats.

6.2 ESTUDI DE LA FRAGMENTACIÓ DE LA TINTA.

Per avaluar el despreniment de tinta tal com s'ha estudiat en l'apartat anterior, es requereix una etapa posterior a la desintegració –l'hiper-rentat–, però l'alliberament de les partícules de tinta es dona a l'etapa de desintegració. És en la desintegració on l'acció mecànica conjuntament amb l'actuació dels agents de modificació de superfície (tensioactius) aplicats a la suspensió fibrosa alcalina conduiran les partícules de tinta despreses cap a una distribució de diàmetres equivalents de partícula de tinta concreta. El terme fragmentació és pròpiament el significat que la bibliografia (Santos i Carré, 1995) atribueix als valors d'ERIC mesurats en l'etapa de desintegració. Partint d'una mateixa quantitat i proporcions de matèria primera, caldria esperar valors de Concentració Efectiva de Tinta Residual semblants en les formetes de desintegració. Els diferents valors d'ERIC trobats a diferents condicions experimentals de desintegració, partint d'una mateixa quantitat de paper, reflecteixen diferents grandàries (diferent aglomeració) de les partícules de tinta.

De les formetes obtingudes en aquesta etapa se n'analitzen tant els valors d'ERIC com de blancor. El fet de mesurar rutinàriament la blancor de les formetes esdevé un 'costum' de la indústria paperera, donat que les qualitats òptiques del producte final són sempre una mesura exigida. En aquesta etapa del procés, on senzillament es posa a punt la suspensió de fibres per afavorir-ne la posterior eliminació de tinta, considerarem només les mesures d'ERIC. Deixarem les anàlisis de blancor per valorar-les un cop acabat el procés d'eliminació de tinta (la flotació) i per calcular el rendiment global del procés pel que fa guany de blancor (índex de destintabilitat basat en blancor).

L'estudi de la fragmentació de la tinta comença per realitzar els tests d'efectes del conjunt de valors d'ERIC mesurats de les formetes que s'obtenen directament de la desintegració. La taula 6-10 presenta el resultat del test d'efectes.

Taula 6-10: Test d'efectes realitzat als valors ERIC de les formetes de desintegració.

	CAMP	Graus de llibertat	Suma de quadrats	F Ratio	Prob > F
ERIC	Consistència	2	53471.9	6.322	0.002
	rpm	2	14708.3	1.739	0.178
	Temps D	2	27941.5	3.303	0.038
	Duresa	1	65655.6	15.524	0.000
	Tensioactiu	3	1513476.6	119.287	0.000

S'observa que, de les variables assajades el tipus de tensioactiu utilitzat, seguit de la duresa de treball són els paràmetres que més condicionaran la distribució de diàmetres de partícula obtinguts. Per contra, les variables mecàniques són comparativament molt menys influents, i només la consistència i el temps de desintegració presenten significància. Per tant, el grau de fragmentació de les partícules de tinta serà funció bàsicament de l'actuació química i, en menor proporció, de la variació de les forces de viscositat (consistència) generades en el púlper; la diferent acció mecànica de les forces d'impacte i d'acceleració promogudes per l'agitació del rotor no implicaran canvis en la distribució de diàmetres de partícula obtinguts.

Per tal d'avaluar la influència del tensioactiu sobre la fragmentació de la tinta s'agrupen les dades de manera que permetin separar els efectes deguts a la longitud de cadena i al tipus de grup iònic.

6.2.1 Influència de la llargada de la cadena.

Es duu a terme el test d'efectes del conjunt d'experiments agrupats segons tipus de grup iònic del tensioactiu, sulfatat i carboxilat. El resultat del test d'efectes es presenta a les taules 6-11 i 6-12:

Taula 6-11: Test d'efectes realitzat als experiments que utilitzen tensioactius sulfatats.

	CAMP	Graus de llibertat	Suma de quadrats	F Ratio	Prob > F
ERIC	Consistència	2	38603.86	4.225	0.017
	rpm	2	43994.40	4.815	0.010
	Temps D	2	20898.46	2.287	0.107
	<i>Duresa</i>	<i>1</i>	<i>196735.30</i>	<i>43.071</i>	<i>0.000</i>
	Long. cadena	1	8256.55	1.807	0.182

Taula 6-12: Test d'efectes realitzat als experiments que utilitzen tensioactius carboxilats.

	CAMP	Graus de llibertat	Suma de quadrats	F Ratio	Prob > F
ERIC	Consistència	2	19126.08	4.365	0.015
	rpm	2	12065.64	2.753	0.068
	Temps D	2	9076.87	2.071	0.131
	<i>Duresa</i>	<i>1</i>	<i>6981.27</i>	<i>3.186</i>	<i>0.077</i>
	<i>Long. cadena</i>	<i>1</i>	<i>763350.12</i>	<i>348.458</i>	<i>0.000</i>

Dels tests d'efectes es desprèn que, en aquesta etapa, la variable més significativa pel que fa a fragmentació de tinta és funció del tipus de grup iònic del tensioactiu utilitzat. Així, mentre que pels tensioactius carboxilats (taula 6-12) la longitud de cadena del tensioactiu és la variable que més afectarà el resultat de diàmetre equivalent de partícula obtingut, pels tensioactius sulfatats (Taula 6-11) ho és el grau de duresa de l'aigua. En concret, pels tensioactius sulfatats la llargada de la cadena hidrofòbica és el factor que menys afectarà la fragmentació de tinta en desintegració.

En canvi, en els tensioactius carboxilats la longitud de la cadena modificarà substancialment la fragmentació de les partícules de tinta trobada. S'analitza la tendència que presenta l'efecte d'aquesta variable sobre els tensioactius carboxilats representant els valors d'ERIC front la consistència.

La figura 6-21 mostra la significància de la llargada de la cadena hidrofòbica en els tensioactius carboxilats a l'hora de proporcionar major o menor fragmentació de les partícules de tinta.

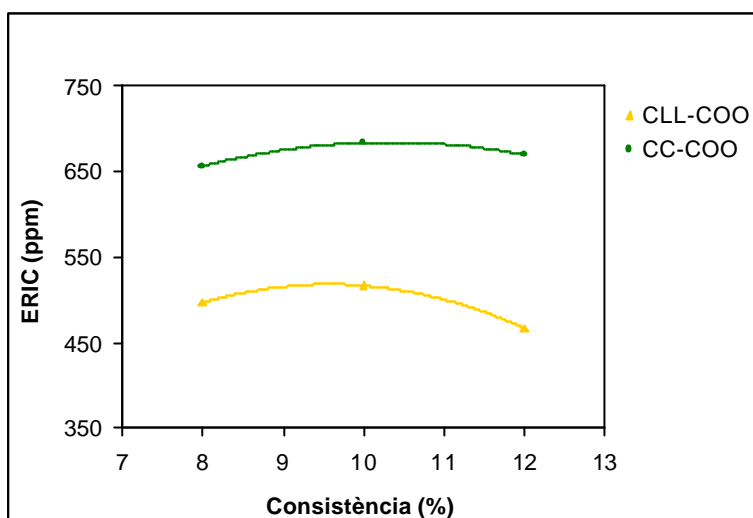


Figura 6-21: ERIC de desintegració front consistència de treball pels tensioactius carboxilats i per a cada longitud de cadena.

Tal com s'ha comentat, valors d'ERIC de desintegració elevats impliquen major fragmentació (també entesa com a dispersió) de les partícules de tinta. A les condicions experimentals estudiades, és la longitud de cadena curta la que condueix cap a un diàmetre de partícules de tinta més petit (fenomen de dispersió més pronunciat). La justificació a aquest fet cal buscar-la en les propietats intrínseques de cadascun dels tensioactius com són la seva solubilitat en el medi (HLB) i la seva capacitat de formació de micel·les (CMC), que han d'oferir diferents capacitats de detergència i, per tant, d'aglutinació de les partícules de tinta, amb la conseqüent disminució de la dispersió de la tinta i augment del diàmetre equivalent de partícula. Les propietats de concentració micel·lar crítica (CMC) i de balanç hidròfil-lipòfil (HLB) dels quatre tensioactius utilitzats es veurà un cop avaluat l'efecte del grup iònic del tensioactiu sobre la fragmentació de la tinta.

En les condicions operatòries assajades, la llargada de la cadena hidrocarbonada només afecta els resultats de diàmetre de partícula pels tensioactius carboxilats, i ho fa en el sentit d'oferir una dispersió de partícules de tinta més elevada amb la longitud de cadena curta.

6.2.2 Influència del tipus de grup iònic.

Conegudes les condicions de la influència de la llargada de la cadena hidrocarbonada sobre la grandària de les partícules de tinta, s'avalua l'efecte de tipus de grup iònic realitzant un test d'efectes a les mesures ERIC dels experiments agrupats segons longitud de cadena hidrofòbica.

Taula 6-13: Test d'efectes realitzat sobre els valors d'ERIC de desintegració del bloc d'experiments que utilitzen tensioactiu de cadena llarga.

	CAMP	Graus de llibertat	Suma de quadrats	F Ratio	Prob > F
ERIC	Consistència	2	84414.867	10.740	0.000
	rpm	2	1580.208	0.201	0.818
	Temps D	2	23358.582	2.972	0.056
	Duresa	1	24309.569	6.186	0.014
	Grup iònic	1	3738.983	0.951	0.332

Taula 6-14: Test d'efectes realitzat sobre els valors d'ERIC de desintegració del bloc d'experiments que utilitzen tensioactiu de cadena curta.

	CAMP	Graus de llibertat	Suma de quadrats	F Ratio	Prob > F
ERIC	Consistència	2	20394.4	2.489	0.088
	rpm	2	29024.8	3.543	0.032
	Temps D	2	8728.5	1.065	0.348
	Duresa	1	37340.8	9.117	0.003
	Grup iònic	1	1201062.5	293.254	0.000

Anàlogament al que s'observava en la discussió sobre el despreniment de la tinta en l'apartat anterior (6.1), el tipus de grup iònic utilitzat només és una variable significativa quan es treballa amb els tensioactius de cadena curta. Com si el fet d'allargar la cadena hidrocarbonada minimitzés els efectes de millora que un grup hidrofílic pot presentar vers l'altre. Per tant, la tendència concreta de l'efecte d'aquesta variable s'estudia pels tensioactius de cadena curta. Per a cada tipus de grup iònic, es representen els resultats d'ERIC a diferents velocitat d'agitació (figura 6-22).

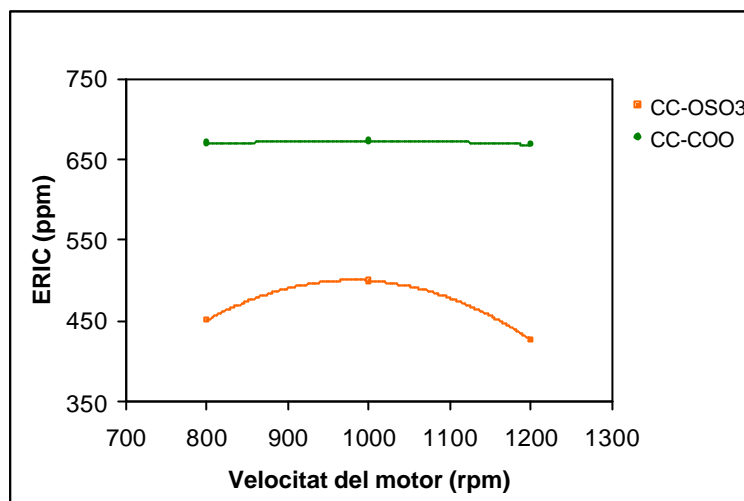


Figura 6-22: ERIC de desintegració front velocitat del motor pels tensioactius sulfatat i carboxilat de cadena curta.

Dels dos tensioactius de cadena curta, el carboxilat és el que proporciona els diàmetres de partícula més petits, i per tant valors ERIC de desintegració més elevats.

De manera que, si només la longitud de cadena curta i només el grup carboxilat donen la fragmentació de tinta més elevada, seria el tensioactiu CC-COO el que presentaria un comportament diferencial respecte els altres provocant major dispersió de partícules de tinta. La figura 6-23, on es representen els valors d'ERIC de desintegració dels quatre tensioactius utilitzats, evidencia que els valors d'ERIC obtinguts amb el tensioactiu carboxilat de cadena curta són considerablement més elevats que els obtinguts a partir dels altres tres tensioactius.

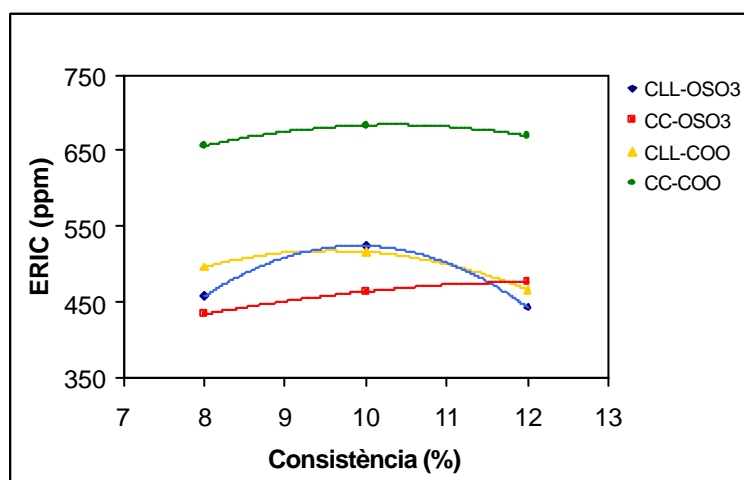


Figura 6-23: ERIC de desintegració front consistència de treball del conjunt d'experiments agrupats segons tipus de tensioactiu.

A l'hora de justificar aquest comportament diferencial es prenen en consideració les propietats intrínseques de cada tensioactiu, i en concret el valor del seu balanç hidròfil-lipòfil (HLB) i la seva concentració micel·lar crítica (CMC).

EL valor HLB és una mesura de la polaritat del tensioactiu. En els tensioactius estudiats la polaritat ve definida només per la part hidrofílica, ja que la cadena seva carbonada és totalment saturada i sense grups polars. Per tant, la justificació del comportament diferent del tensioactiu carboxilat de cadena curta, no es realitzarà a partir de la propietat HLB, ja aleshores els dos tensioactius carboxilats haurien de presentar un comportament similar. A la taula 6-7 es mostraven els valors HLB dels quatre tensioactius i s'observaven característiques diferencials entre els dos tipus de grups iònics (sulfatat o carboxilat) però no entre les dues longituds de cadena d'un mateix grup iònic.

En els capítols d'introducció teòrica, es parla de la concentració micel·lar crítica dels tensioactius (CMC) com d'una magnitud que dóna idea de la facilitat dels tensioactius per a formar micel·les. Les micel·les són estructures de molècules de tensioactiu que orienten la seva part polar cap a la solució aquosa i encaren la cadena hidrofòbica cap a l'interior de la micel·la on s'hi crea un ambient lipòfil. La CMC és defineix com la mínima concentració de tensioactiu necessària per a que es produeixi el fenomen de la micel·lació. El valor de la concentració micel·lar per a cada tensioactiu es pot calcular a partir d'unes constants A i B semi-empíriques (Klevens, 1953) i del nombre d'àtoms de carboni que conté la cadena hidrocarbonada del tensioactiu.

Si s'aplica l'expressió matemàtica del càlcul de la CMC (equació 4-5) per a cada tensioactiu s'obtenen els valors de concentració micel·lar que apareixen a la taula 6-15:

$$\log_{10} \text{CMC} = A - BNc$$

Taula 6-15: Càlcul de la concentració micel·lar crítica per a cada tensioactiu.

TENSIOACTIU	A	B	FÓRMULA	Nc	CMC (mol/L)
CC-COO ⁻ Na ⁺	1.85	0.30	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ COONa	11	3.5 10 ⁻²
			CH ₃ (CH ₂) ₁₂ COONa	13	8.9 10 ⁻³
CLL-COO ⁻ Na ⁺	1.85	0.30	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COONa	15	2.2 10 ⁻³
			CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COONa	17	5.6 10 ⁻⁴
CC-OSO ₃ ⁻ Na ⁺	1.42	0.30	CH ₃ (CH ₂) ₁₁ OSO ₃ Na	12	6.6 10 ⁻³
			CH ₃ (CH ₂) ₁₃ OSO ₃ Na	14	1.6 10 ⁻³
CLL-OSO ₃ ⁻ Na ⁺	1.42	0.30	CH ₃ (CH ₂) ₁₅ OSO ₃ Na	16	4.2 10 ⁻⁴
			CH ₃ (CH ₂) ₁₇ OSO ₃ Na	18	1.0 10 ⁻⁴

Valors de concentració micel·lar crítica més baixos indiquen major facilitat de formació de micel·les i disminució de la tensió superficial (γ) de la suspensió de tensioactiu. La magnitud de tensió superficial ve determinada pel tipus de tensioactiu (CMC) i per la concentració de tensioactiu en el medi d'acord amb la figura 6-24.

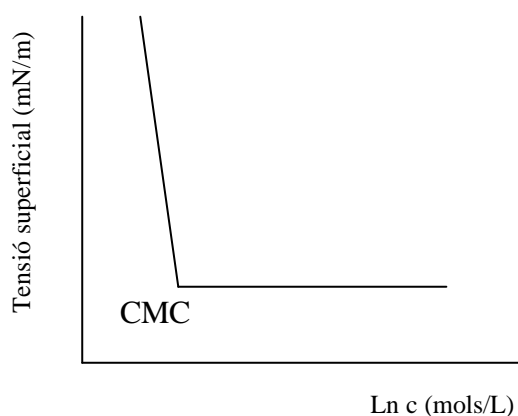


Figura 6-24: Evolució de la tensió superficial del medi amb el Ln de la concentració de tensioactiu.

Partint d'una solució sense tensioactiu, la figura 6-24 mostra que, amb l'addició d'un tensioactiu, la tensió superficial de la suspensió disminueix a mesura que la concentració de tensioactiu s'aproxima a la seva concentració micel·lar crítica. En aquest punt té lloc la micel·lació i l'energia superficial de la suspensió es fa mínima.

En referència a la situació de més o menys fragmentació de les partícules de tinta durant la desintegració, una situació de tensió superficial elevada (concentració de tensioactiu

molt per sota de la seva CMC) indica major dispersió de les partícules de tinta. Tensions superficials elevades indiquen poca afinitat entre els cossos i per tant s'afavoreix la disgregació de les partícules de tinta conduint a diàmetres de partícula més petits, valors d'ERIC més elevats. Per contra, com més baixa sigui la tensió superficial més favorable serà el fenomen d'aglutinació de les partícules de tinta.

Tal com s'ha comentat en el capítol de materials i mètodes, cada tensioactiu assajat representa una mescla de dos longituds de cadena amb dos àtoms de carboni de diferència, on la contribució de cada una és:

- pels de cadena curta (CC) : 70% de tensioactiu amb 12 àtoms de carboni
30% de tensioactiu amb 14 àtoms de carboni i
- pels de cadena llarga (CLL): 30% de tensioactiu amb 16 àtoms de carboni
70% de tensioactiu amb 18 àtoms de carboni.

Donada la dependència no-lineal entre la tensió superficial i la concentració de tensioactiu, cal avaluar individualment la contribució de cada longitud de cadena sobre la tensió superficial del medi a cada concentració de tensioactiu determinada.

Es calcula la concentració real de tensioactiu en la suspensió per a cada consistència de treball (taula 6-16).

Taula 6-16: CMC per a cada tensioactiu i concentració de tensioactiu a cada consistència.

TENSIOACTIU	FÓRMULA	m.a. (%)	CMC (mol/L)	Concentració en el púlper (M)		
				8%	10%	12%
CC-COO ⁻ Na ⁺	C ₁₂ H ₂₃ O ₂ Na	70	3.5 10⁻²	1.1 10 ⁻³	1.4 10 ⁻³	1.7 10 ⁻³
	C ₁₄ H ₂₇ O ₂ Na	30	8.9 10⁻³	4.1 10 ⁻⁴	5.3 10 ⁻⁴	6.5 10 ⁻⁴
CLL-COO ⁻ Na ⁺	C ₁₆ H ₃₁ O ₂ Na	30	2.2 10⁻³	3.7 10 ⁻⁴	4.7 10 ⁻⁴	5.9 10 ⁻⁴
	C ₁₈ H ₃₅ O ₂ Na	70	5.6 10⁻⁴	7.9 10 ⁻⁴	1.0 10 ⁻³	1.2 10 ⁻³
CC-OSO ₃ ⁻ Na ⁺	C ₁₂ H ₂₅ SO ₄ Na	70	6.6 10⁻³	8.4 10 ⁻⁴	1.1 10 ⁻³	1.4 10 ⁻³
	C ₁₄ H ₂₉ SO ₄ Na	30	1.6 10⁻³	3.3 10 ⁻⁴	4.2 10 ⁻⁴	5.1 10 ⁻⁴
CLL-OSO ₃ ⁻ Na ⁺	C ₁₆ H ₃₃ SO ₄ Na	30	4.2 10⁻⁴	2.9 10 ⁻⁴	3.9 10 ⁻⁴	4.7 10 ⁻⁴
	C ₁₈ H ₃₇ SO ₄ Na	70	1.0 10⁻⁴	6.5 10 ⁻⁴	8.3 10 ⁻⁴	1.0 10 ⁻³

En l'etapa de desintegració s'ha mantingut constant la relació entre la quantitat de tensioactiu i la de matèria seca a desintegrar (massa de paper), afegint-se sempre un 0.4% de tensioactiu pur sobre els grams totals de paper a tractar. El fet que el volum de treball sigui sempre constant (20L) fa que a cada consistència de treball la concentració de tensioactiu sigui diferent.

Si s'observen els valors de concentració micel·lar crítica de la taula 6-16 els dos tensioactius de cadena curta són els que presenten les concentracions micel·lars crítiques superiors. I concretament el tensioactiu carboxilat és el que ofereix les CMC més elevades.

D'acord amb el gràfic de la figura 6-24, per sota de la concentració micel·lar crítica, variacions en la concentració de tensioactiu provoquen canvis importants en la tensió superficial de la suspensió. En general, per tal d'optimitzar l'acció detergent dels tensioactius, interessa treballar a concentracions properes a la CMC per tal de minimitzar la tensió superficial del medi, però lleugerament inferiors al valor CMC per a que no es produeixi micel·lació i poder disposar del tensioactiu en 'estat lliure'.

En aquest sentit, si es calcula la raó entre la concentració de tensioactiu en el medi i el valor de la concentració micel·lar crítica s'observa que pels tres tensioactius que ofereixen menor dispersió de les partícules de tinta la concentració de tensioactiu en la suspensió és molt propera a la CMC, o com a màxim de l'ordre de 6 vegades inferior. Per contra, pel tensioactiu que presenta la dispersió més elevada (el carboxilat de cadena curta) la quantitat de sabó en el púlp de paper és de 15 a 30 vegades més baixa que el valor de la seva CMC. En aquestes condicions de concentració de tensioactiu, tant per sota de la concentració micel·lar crítica, la tensió superficial de la suspensió és molt elevada i s'afavoreix la dispersió de les partícules de tinta, obtenint-se, per tant, una fragmentació de les partícules de tinta superior. Es podria dir que el tensioactiu carboxilat de cadena curta és el que presenta la pitjor capacitat col·lectora i d'aglutinació de partícules de tinta.

La major fragmentació de tinta observada pel tensioactiu carboxilat de cadena curta és la responsable dels valors ERIC més elevats representats en el gràfic de la figura 6-23.

Quan s'avaluen les diferents situacions de fragmentació de tinta aconseguides per part dels tensioactius, es fa necessària la formulació dels possibles mecanismes de fragmentació/aglutinació responsables d'assolir la distribució de diàmetres de partícula obtinguda en la desintegració. Els mecanismes de fragmentació/aglutinació van lligats als mecanismes de despreniment que poden presentar les partícules de tinta, i que són funció dels productes químics presents en el púlper i de les diferents forces de tensió induïdes, però també de la formulació de la tinta i del seu procés d'assecatge, de la superfície del paper sotmès a impressió i de l'envelliment que hagi patit el paper que es pretén destintar (Galland i Doucet, 1990 i Turvey, 1991).

Així, tintes que presentin un elevat contingut en volàtils s'assequen ràpidament i no queden fixades a zones massa profundes del paper. Aquest seria el cas de les tintes rotogràfiques, que es desprenen fàcilment de la superfície del paper i, si la fragmentació no és excessiva, s'eliminen bé per flotació. Les tintes depositades sobre el paper i assecades per fusió (tintes làser i fotocopiadora) solen donar partícules de tinta grans. Les tintes offset, assecades per absorció del seu vehicle, es veuen molt afectades per l'envelliment, que accentua la seva resistència al despreniment.

A més, quan es reciclen papers estucats, pels que petites quantitats de tinta són suficients per obtenir una bona impressió, i on la tinta no es troba directament enganxada a les fibres, les partícules de tinta s'alliberen favorablement de la seva superfície. Per contra, en papers no-estucats, la tinta està fortament fixada a les fibres i la destrucció d'aquesta unió és més difícil, sobretot en papers molt envellits.

Per tant, considerant la major o menor facilitat al despreniment, tant per la superfície concreta del paper com pel tipus de tinta i sistema d'impressió emprat, es poden formular dos mecanismes de fragmentació/aglutinació extrems, l'un basat en la successiva fragmentació de les partícules de tinta desenganxades de les fibres, i un altre centrat en la major o menor aglutinació de la tinta en el mateix instant que és alliberada.

En tots dos casos es consideren les actuacions conjuntes de les forces induïdes en el púlper i del tensioactiu present un cop la tinta és alliberada de les fibres. El despreniment

de la tinta es considera que es deu a la suma de cinc processos més o menys simultanis: la tensió que provoquen les forces del sistema, l'inflament de les fibres degut al medi bàsic de la sosa, la ionització dels grups superficials tant de les fibres com de la tinta en el mateix mitjà alcalí, la descomposició dels lligands de la tinta per l'hidròlisi (saponificació) dels grups ester (responsables de l'elevat potencial-Z de la tinta un cop alliberada, Johansson, 1997) i per l'acció dispersant dels tensioactius sobre les partícules de tinta, que alhora emulsionen els olis presents en el seu vehicle.

(1) MECANISME BASAT EN LA FRAGMENTACIÓ DE LA TINTA.

Durant el despreniment la tinta és transportada de la superfície de les fibres a la suspensió de desintegració. Aquest mecanisme considera que la tinta és alliberada a un tamany més elevat del que s'obté al final del procés. L'acció mecànica seria la responsable d'anar fragmentant successivament les partícules de tinta tal com mostra la figura 6-25.

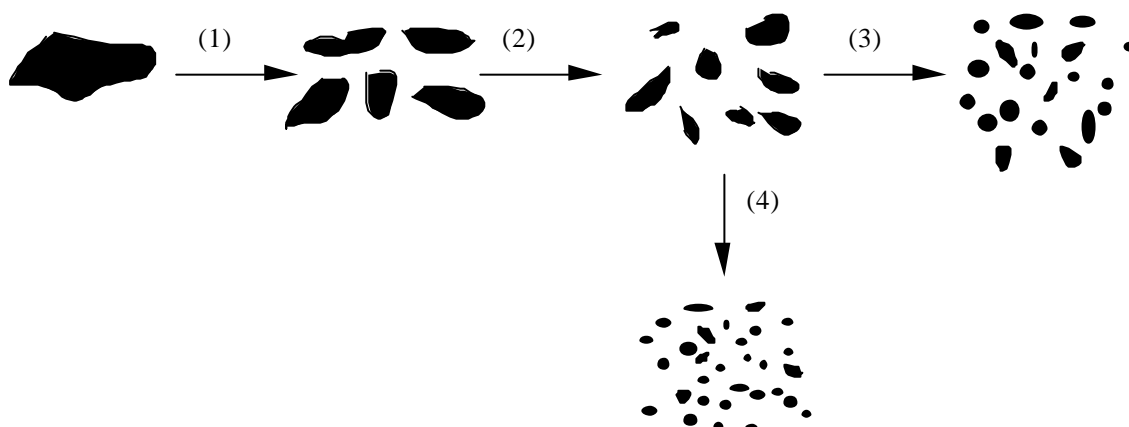


Figura 6-25: Fragmentació successiva de la tinta alliberada en partícules de diàmetre equivalent més petit.

A la figura 6-25, les etapes (1), (2) i (3) representen la fragmentació successiva promoguda per l'acció de les forces de fricció induïdes en el púlper i principals responsables de la distribució de diàmetres aconseguida. A l'etapa (4), es representen les partícules de tinta més petites. És quan les partícules assoleixen diàmetres petits on es pot començar a donar el fenomen d'aglutinació de partícules, cap a grandàries superiors, per part de les molècules de tensioactiu.

Els tensioactius sempre serien presents i envoltant les partícules de tinta del diferents diàmetres obtinguts però la seva acció col·lectora només es donaria en partícules de diàmetre molt petit per a establir el sistema cap a la distribució que defineix la tensió superficial típica d'acord amb el tipus i la concentració del tensioactiu emprat.

D'una manera més explícita el mecanisme que es postula presenta les etapes que es mostren en la figura 6-26.

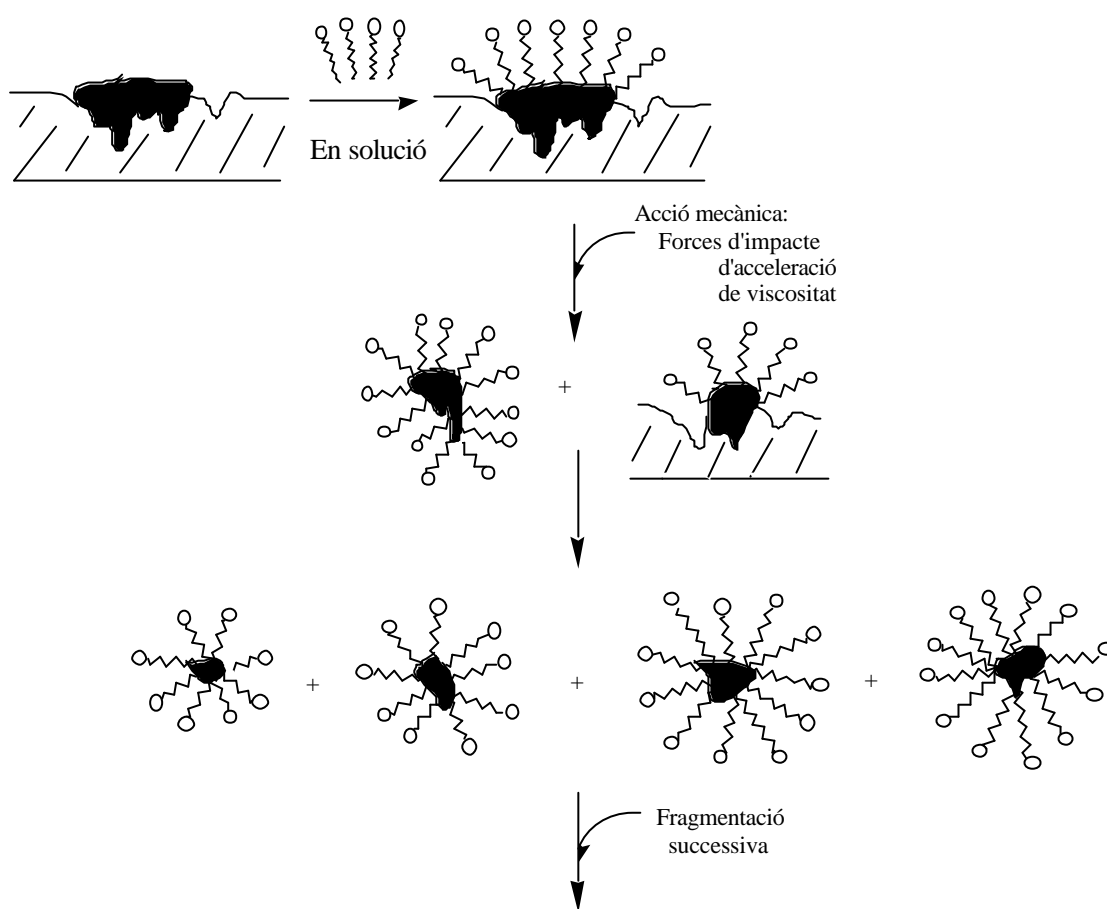


Figura 6-26: Mecanisme d'obtenció de la distribució de diàmetres de partícula basat en el procés de fragmentació.

En aquest mecanisme té lloc una fragmentació successiva de les partícules de tinta per part de les forces d'impacte, d'acceleració i de viscositat induïdes en el púlper fins a assolir l'estabilització deguda a la tensió superficial (γ) entre els cossos que defineix el tensioactiu considerat.

Segons aquest mecanisme, seria possible observar distribucions de partícula de diàmetre equivalent més gran a l'inici del procés. Els responsables de la distribució de diàmetres obtinguda al final de l'etapa serien l'acció mecànica esdedvinguda amb el temps d'aplicació, la naturalesa i concentració del tensioactiu utilitzat, així com la superfície del paper i sistema d'impressió tractats.

(2) MECANISME BASAT EN L'AGLUTINACIÓ DE LA TINTA.

Contràriament al que proposa el mecanisme basat en la fragmentació de la tinta, aquest segon mecanisme basa l'obtenció de diàmetres de partícula obtinguda en el fenomen d'aglutinació de la tinta durant el mateix desprendiment. En aquest mecanisme la tinta alliberada és portada immediatament cap a la distribució de diàmetres que determina la tensió superficial del tensioactiu utilitzat, tal com especifica la figura 6-27.

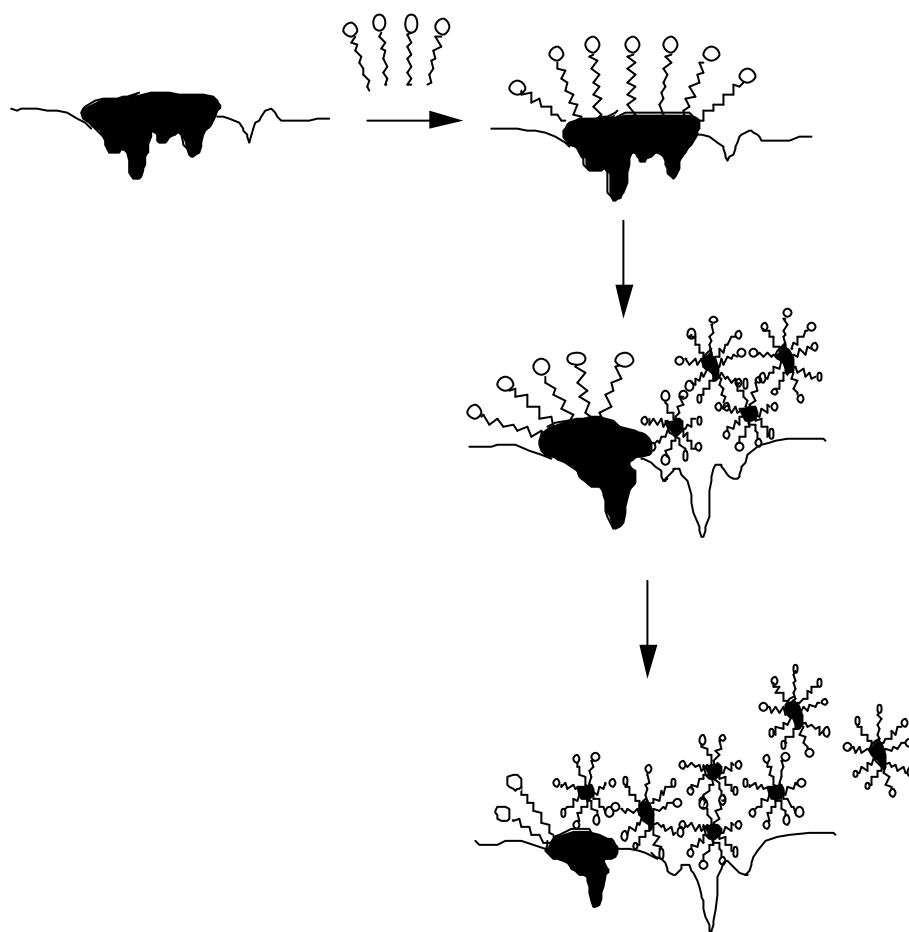


Figura 6-27: Mecanisme d'obtenció de la distribució de diàmetres de partícula basat en el procés d'aglutinació de la tinta.

D'acord amb aquest mecanisme, la tinta que s'aconsegueix alliberar ja presenta la distribució de diàmetres obtinguda al final de l'etapa. En aquesta situació, l'acció mecànica de les forces induïdes s'invertiria en aconseguir el despreniment de la tinta i els responsables de la distribució de diàmetres obtinguts serien el tipus de tensioactiu utilitzat i, com sempre, la superfície del paper i la naturalesa de la tinta i sistema d'impressió emprat. Per tant, per aquest mecanisme concret, el fenomen de la redeposició de partícules de diàmetre molt petit podria tenir lloc des del principi.

D'acord amb els mecanismes de fragmentació/aglutinació de tinta establerts, a les condicions experimentals estudiades, al mínim temps aplicat de 9 minuts, i segons les mesures de concentració efectiva de tinta residual, els dos tensioactius sulfatats i el carboxilat de cadena llarga donen una aparent distribució de partícules semblant, mentre que el tensioactiu carboxilat de cadena curta, que es troba en una concentració en el púlper molt per sota de la seva CMC (tensió superficial elevada) és el que presenta la fragmentació de tinta més elevada, valors d'ERIC de desintegració superiors.

6.2.3 Influència de la duresa de l'aigua.

En aquest apartat s'avalua l'efecte del grau de duresa sobre la fragmentació de tinta observada. Es realitza un test d'efectes al conjunt d'experiments agrupats segons tipus de tensioactiu. El resultat dels tests d'efectes Taula (6-17) mostra que la duresa de l'aigua només és una variable significativa quan es treballa amb els tensioactius sulfatats.

Taula 6-17: Test d'efectes sobre els valors d'ERIC de desintegració obtinguts amb els experiments realitzats amb un mateix tipus de tensioactiu.

	Valors Prob > F			
Camp	CLL-OSO₃	CC-OSO₃	CLL-COO	CC-COO
Duresa	0.000	0.000	0.212	0.156

La figura 6-28 mostra els ERIC de desintegració dels tensioactius sulfatats a les dues dureses de treball.

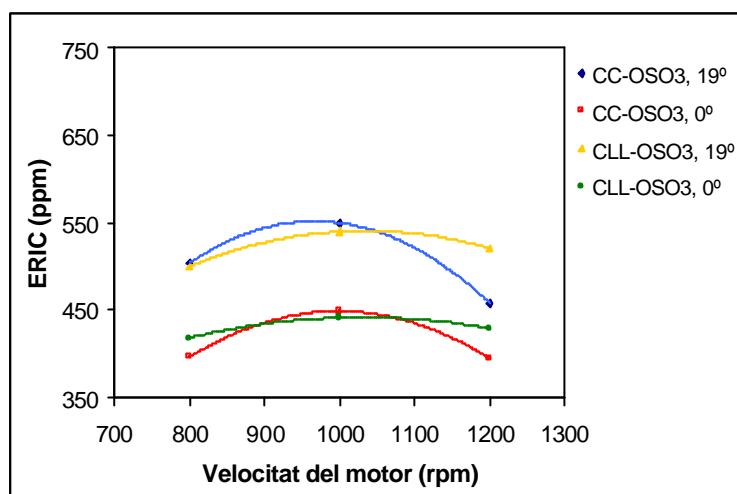


Figura 6-28: ERIC de desintegració fronts velocitat d'agitació pels tensioactius sulfatats i a cada duresa de treball.

S'observa que pels tensioactius sulfatats la presència o absència d'ions calci en el medi condiciona molt el grau de fragmentació de les partícules de tinta obtingut. A les dues longituds de cadena, els valors d'ERIC obtinguts a 19° HF de duresa són més elevats que a 0° HF. Sembla que, en els tensioactius sulfatats la presència d'ions calci condueix les partícules de tinta cap a un grau de fragmentació superior.

En canvi, tal com mostra el gràfic de la figura 6-29, quan es treballa amb els tensioactius carboxilats, les dues dureses de l'aigua provades no modifiquen substancialment els valors ERIC de desintegració mesurats.

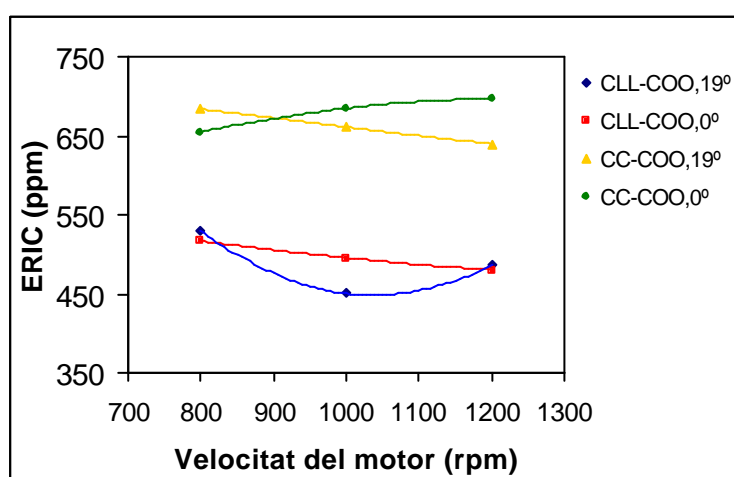


Figura 6-29: ERIC de desintegració fronts velocitat d'agitació pels tensioactius carboxilats i a cada duresa de treball.

En els tensioactius carboxilats, la diferent fragmentació promoguda a les dues dureses és menys significativa que la que proporcionen cada longitud de cadena.

La bibliografia consultada (Santos, 1997) constata el fet que un augment en la taxa d'ions calci en el medi de desintegració augmenta la fragmentació de tinta, en absència de sabó. L'autor, a mesura que incrementava la taxa de sabó (sal d'àcid gras) veia enmascarat l'efecte dispersant dels ions calci. Aquest fenomen estaria d'acord amb l'observació experimental de que, en presència de tensioactiu carboxilat, un augment en la duresa de treball no representa una major fragmentació de les partícules de tinta. Els tensioactius carboxilats, que precipiten en presència d'ions calci en el medi 'no noten' l'efecte dispersant del ions calci.

En presència de tensioactiu sulfatat, i a les condicions experimentals assajades, sí que s'observa la major fragmentació que representa l'increment d'ions calci a 19° HF de duresa. De manera que els tensioactius sulfatats, que no precipiten amb els ions calci, sí que 'noten' l'efecte dispersant dels ions calci, ja que la fragmentació observada a 19° HF de duresa, és més elevada que l'observada a 0° HF de duresa.

Abans de justificar aquest fet, s'avalua la quantitat de calci present en la suspensió de desintegració a les dues dureses de treball. Treballar amb aigua desionitzada no representa absència d'ions calci. La barreja diari/revista que es destina conté càrregues que enriqueixen lleugerament la suspensió de desintegració en ions divalents. La mesura de la concentració d'ions calci d'una suspensió desintegrada concreta l'existència d'un promig d'entre 2 i 3 graus de duresa. El límit superior de 3° HF de duresa, representaria una concentració de $1.99 \cdot 10^{-4}$ mols de Ca^{2+} , que poden precipitar del 20 al 30% de tensioactiu carboxilat, considerant les concentracions de tensioactiu a cada consistència de treball segons la taula 6-16. Una duresa ajustada de 19° HF (0.21 g/L de CaCl_2) pot conduir sobradament a la precipitació total d'un tensioactiu carboxilat.

El fet que els tensioactius sulfatats i carboxilats responguin diferentment a la presència d'ions calci en el medi fa pensar en l'existència de diferents mecanismes d'actuació en cada cas. En el fenomen d'aglomeració de tensioactius sulfatats hi haurà un predomini des forces electrostàtiques ja que el tensioactiu conserva sempre el seu estat iònic, capaç

d'interaccionar amb els ions de la suspensió. Els tensioactius carboxilats, en canvi, un cop precipitats amb els ions calci formen alomerats sense càrrega que es veuran més fàcilment involucrats en mecanismes d'aglomeració basats en interaccions hidrofòbiques.

□ CAS D'AGLOMERACIÓ PELS TENSIOACTIUS SULFATATS.

Es planteja la situació de tinta dispersa en la suspensió tal com es proposava en els mecanismes exposats anteriorment. Cal afegir, aleshores, la presència d'ions calci que es disposaran encarats als extrems hidrofílics de les molècules de tensioactiu (figura 6-30).

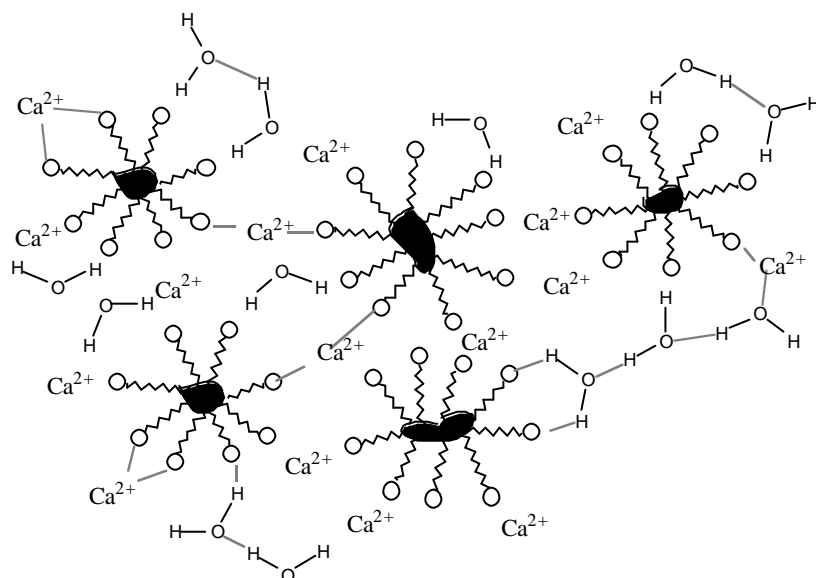


Figura 6-30: Partícules de tinta envoltades de molècules de tensioactiu sulfatat disperses en el medi polar (aigua) que conté ions calci.

Tant els ions calci com les molècules d'aigua configuren l'entorn polar que envolta i solvata les molècules de tensioactiu que amaguen les partícules de tinta. Així, a 19° HF de duresa els aglomerats tinta-tensioactiu podran formar interaccions tant amb les molècules d'aigua com amb la gran quantitat d'ions calci presents en la suspensió. En absència d'ions calci (a 0° HF de duresa) la solvatació tindrà lloc majoritàriament amb les molècules d'aigua.

El fenomen de dispersió que indueixen els ions calci del medi quan es treballa amb els tensioactius sulfatats pot ser degut a que, en aquestes condicions, és més estable la presència de “moltes” petites partícules envoltades de tensioactiu interaccionant amb el mitjà polar (aigua i ions calci) que no pas l'existència de partícules lleugerament més grans que representin menor quantitat d'interaccions entre el tensioactiu i l'envolvent polar. Com si, en presència d'ions calci, la tendència fós la d'augmentar la “superfície específica” de partícules de tinta envoltades de tensioactiu.

Es diria que, pel cas de tensioactius sulfatats, l'addició d'un electròlit (com és el clorur càlcic) afavoreix l'augment del nombre de solvatació. A 0° HF de duresa, en canvi, la solvatació predominant amb les molècules d'aigua és més estable amb unan superfície específica de solvatació menor.

□ CAS D'AGLOMERACIÓ PELS TENSIOACTIUS CARBOXILATS.

El fet experimental mostra que els tensioactius carboxilats no es veuen afectats per l'augment d'ions calci en la suspensió de desintegració. Es comentava anteriorment que aquesta dada està d'acord amb els resultats obtinguts per Santos de que l'acció aglomerant del sabó predomina sobre l'acció dispersant dels ions calci.

D'una banda, pels tensioactius carboxilats, la situació a 0 i a 19° HF de duresa no és exactament la mateixa. Així, mentre que a 19° HF la precipitació de sabó pot ser completa, a 0° HF de duresa coexisteixen les formes precipitada i iònica del tensioactiu carboxilat. Pel que fa al tensioactiu carboxilat en la seva forma iònica, es pot pensar que es comporta de manera anàloga a com ho feien els tensioactius sulfatats (amb predomini d'interaccions electroestàtiques amb l'envolvent polar).

Quan els tensioactius carboxilats es trobin en forma precipitada l'aglutinació de les partícules de tinta per part de les molècules de tensioactiu s'ha de plantejar basada en interaccions hidrofòbiques, tal com presenta la figura 6-31.

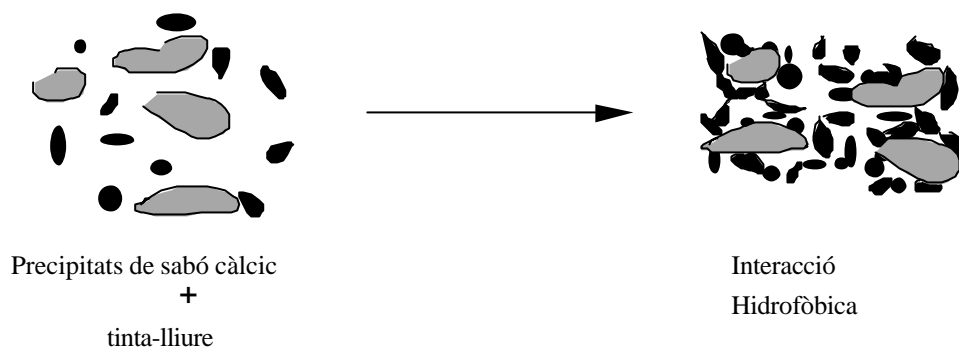


Figura 6-31: Mecanisme d'aglutinació de partícules de tinta basat en interaccions hidrofòbiques.

Aquest mecanisme d'aglutinació es donarà majoritàriament a 19° HF de duresa, i de forma parcial (del 20 al 30% de precipitació màxima) a 0° HF de duresa.

Així, quan es treballi a 19° HF de duresa, el predomini de les interaccions hidrofòbiques anul·laria l'efecte dispersant dels ions calci que es manifesta quan l'aglomeració té lloc a partir d'interaccions electrostàtiques (com en cas dels tensioactius sulfatats). A 0° HF de duresa, un cop precipitats els ions calci amb una part dels tensioactius carboxilats, els altres que quedin en forma iònica es comportarien semblantment a com ho fan els sulfatats en un ambient poc concentrat en ions calci: conduint a la superfície de solvatació més favorable amb les molècules d'aigua.

6.2.4 Influència de les variables mecàniques.

Del test d'efectes realitzat als valors d'ERIC de les formetes de desintegració (taula 6-10) es desprenia la poca influència que les variables mecàniques presenten sobre el resultat de fragmentació de tinta obtingut, quan es compara amb l'efecte marcat del tipus de tensioactiu o, fins i tot de grau de duresa, utilitzat.

El test d'efectes mostra que la velocitat d'agitació del rotor no influeix la fragmentació de les partícules de tinta, i que només la consistència de treball i el temps de desintegració tenen alguna influència. Es representen els valors ERIC de desintegració

obtinguts, per a cada tensioactiu, en funció d'aquestes dues variables (figures 6-32 a 6-35).

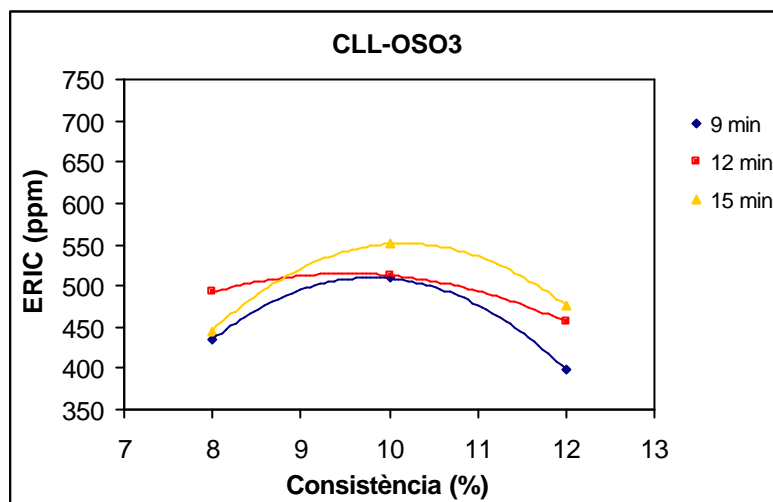


Figura 6-32: ERIC de desintegració front consistència per a cada temps de desintegració pel tensioactiu sulfatat de cadena llarga.

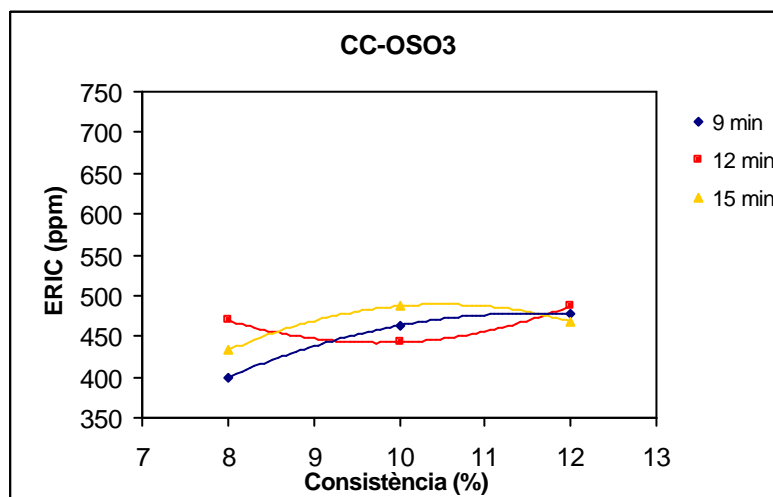


Figura 6-33: ERIC de desintegració front consistència per a cada temps de desintegració pel tensioactiu sulfatat de cadena curta.

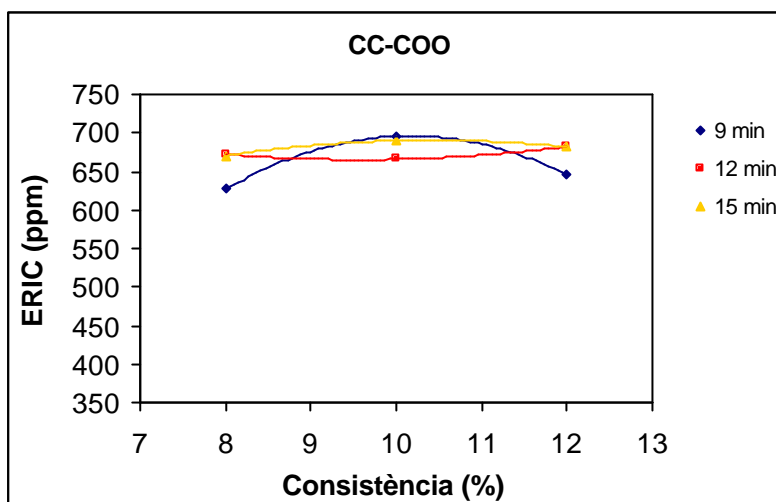


Figura 6-34: ERIC de desintegració front consistència per a cada temps de desintegració pel tensioactiu carboxilat de cadena llarga.

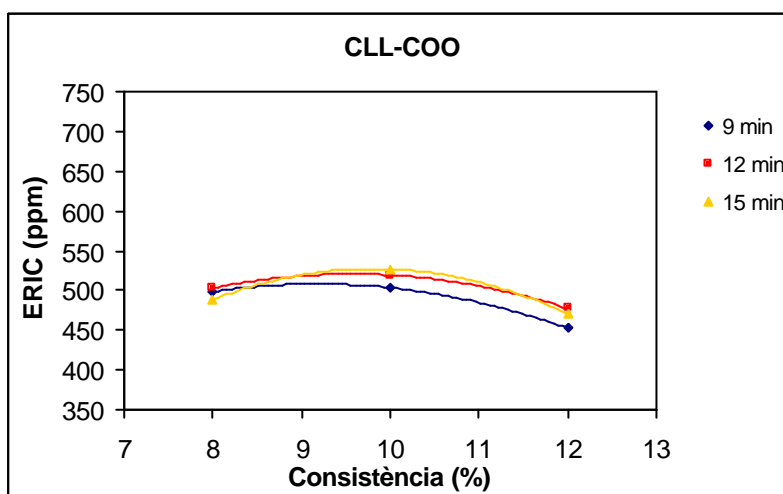


Figura 6-35: ERIC de desintegració front consistència per a cada temps de desintegració pel tensioactiu carboxilat de cadena curta.

Les gràfiques evidencien la poca influència de les variables mecàniques, ja que fins i tot les dues més significatives ofereixen molt poca variabilitat sobre els resultats d'ERIC obtinguts.

El fet que totes les variables mecàniques condueixin a una situació de fragmentació de tinta similar, per a cada tensioactiu, implica que l'acció mecànica generada en el púlper als nivells d'aplicació més baixos per a cada variable (8% de consistència, 800 rpm i 9

minuts de desintegració) dona la distribució de diàmetres de partícula que s'obté a qualsevol altre nivell assajat. Les diferents forces de viscositat que representen les tres consistències de treball, la variació en les forces d'impacte i acceleració de les tres velocitats aplicades al mínim temps de 9 minuts, no alteren la distribució de diàmetres de partícula obtinguts.

6.2.5 Diàmetre equivalent promig de partícula a l'etapa de desintegració.

L'etapa de desintegració, com a etapa prèvia a la flotació, és la responsable d'acondicionar la suspensió que s'ha de sotmetre al destintatge. Un dels paràmetres que afectaran l'eficàcia de la flotació és la grandària (diàmetre equivalent) de les partícules de tinta que s'hagin després de les fibres durant la desintegració.

Per tal de visualitzar i determinar el diàmetre equivalent promig de les partícules de tinta i obtenir-ne la seva distribució es duu a terme el comptatge dels diàmetres de les partícules de tinta, presents a les formetes de desintegració, mitjançant l'assistència i processament per ordinador d'una imatge digitalitzada, captada des d'un microscopi acoblat a una càmera de vídeo (aparell d'anàlisi d'imatges).

Tal com s'ha comentat al capítol de materials i mètodes, s'avalua un nombre mínim de camps que asseguri l'avaluació d'una població de partícules de tinta representativa de la totalitat. Per això, s'analitzen 10 camps a les formetes de desintegració (200-250 partícules) per assegurar un nivell de confiança del 90% (precisió de $\pm 0.1 \mu\text{m}$).

Els resultats de les distribucions de diàmetres equivalents trobats a les formetes de desintegració dels experiments sotmesos a l'anàlisi d'imatges es mostren a l'annex 11.

A partir de les mesures d'ERIC de les formetes de desintegració s'obté que, de les cinc variables estudiades, el tipus de tensioactiu utilitzat seguit de la consistència de treball són els factors que més influeixen el resultat de fragmentació de tinta obtingut. L'efecte de les variables mecàniques, a les condicions operatòries aplicades, és molt menys significatiu. De manera que es representen les distribucions de diàmetre equivalent de partícula de les formetes de desintegració per a cada tensioactiu i a les dues dureses de treball (figures 6-36 i 6-37).

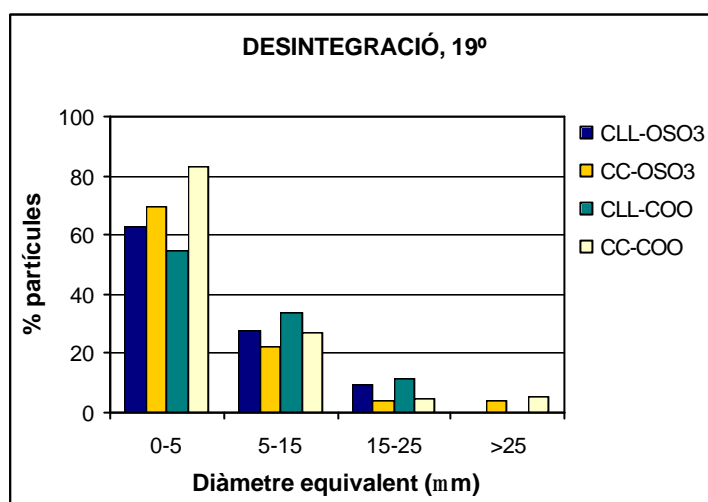


Figura 6-36: Distribucions de diàmetres equivalents de partícula obtingudes a l'etapa de desintegració per a cada tensioactiu i a 19° de duresa.

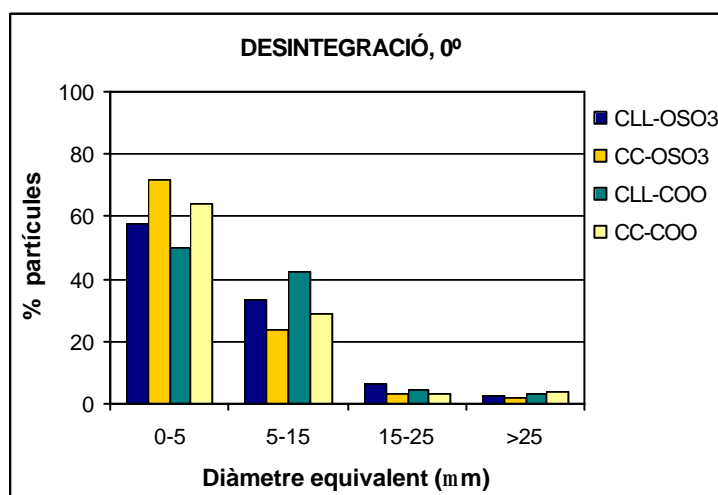


Figura 6-37: Distribucions de diàmetres equivalents de partícula obtingudes a l'etapa de desintegració per a cada tensioactiu i a 0° de duresa.

A partir dels gràfics de les figures 6-36 i 6-37 s'observa que les distribucions de diàmetres de partícula obtingudes per als quatre tensioactius utilitzats són molt semblants entre elles, assolint-se un diàmetre equivalent de partícula promig que es troba, per a tots els cassos, entre 5 i 10 μm . Aquest fet no està d'acord amb el que aparentaven les dades de concentració efectiva de tinta residual que nostraven uns valors ERIC considerablement més elevats (uns 200 ppm més) pel tensioactiu carboxilat de cadena curta que pels altres tensioactius aplicats. Si els valors d'ERIC de desintegració, segons la bibliografia consultada, es tradueixen en major fragmentació/dispersió de les partícules de tinta, aleshores, la visualització de les partícules per anàlisi d'imatges hauria de reflexar un diàmetre equivalent promig per a les partícules de tinta avaluades per aquest tensioactiu més petit (major dispersió) que en els altres tres cassos.

Així, mentre que a 19° HF de duresa sí que es pot parlar d'una contribució superior de partícules petites en la distribució obtinguda amb el tensioactiu carboxilat de cadena curta, aquest fet no es conserva a 0° HF de duresa; i en canvi, les mesures d'ERIC mostraven major fragmentació de tinta per aquest tensioactiu a les dues dureses de treball.

Val a dir, que mentre que les mesures d'ERIC reflecteixen la quantitat de partícules de tinta contingudes en la formeta en tot el seu volum, l'anàlisi d'imatges només permet avaluar les partícules de tinta més superficials i de la cara llisa de la formeta. Però certament, els resultats que s'obtenen a partir de les mesures d'anàlisi d'imatges i de les mesures d'ERIC no condueixen a les mateixes conclusions pel que fa a grau de fragmentació de les partícules de tinta a l'etapa de desintegració.

De manera que, la suspensió que serà sotmesa a la flotació, per a totes les desintegracions realitzades, presentarà una distribució de diàmetres de partícula massa petits per a que la tinta sigui eficaçment eliminada per flotació. A la literatura es parla que el diàmetre equivalent de partícula òptim per a ser eliminada per flotació es troba entre 40 i 100 μm , tot i que Julien Saint Amand (1991) descriu el procés de flotació com el procés per a separar les partícules de tinta que presenten diàmetres equivalents entre 2 i 100 μm . Per tant, les condicions experimentals assajades porten les partícules de tinta

de la suspensió de desintegració cap a diàmetres que es troben en el límit inferior dels aptes per a que les partícules de tinta puguin ser eliminades per flotació.

Per tal de visualitzar quina és l'evolució de la distribució de diàmetres de partícula obtingudes entre les dues etapes de desintegració i d'hiper-reatat, es representen les distribucions de diàmetres de les partícules de tinta analitzades en formetes d'hiper-reatat. A les figures 6-38 i 6-39 es presenten les distribucions de diàmetres equivalents per a cada tipus de tensioactiu, i a 19° HF i a 0° HF de duresa respectivament.

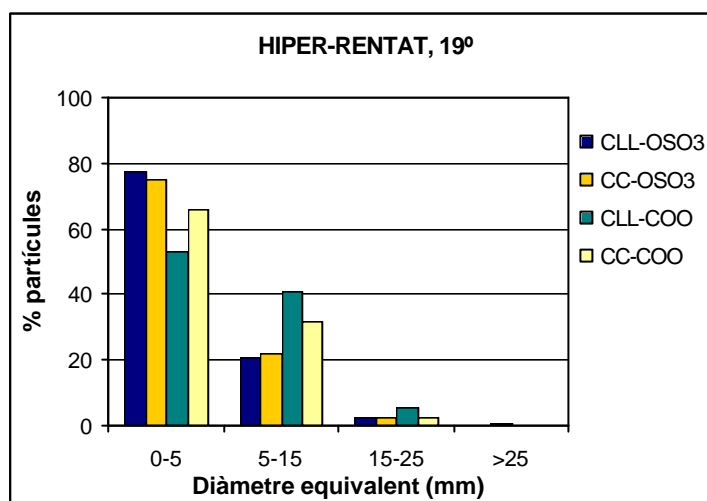


Figura 6-38: Distribucions de diàmetres equivalents de partícula obtingudes a l'etapa d'hiper-reatat per a cada tensioactiu i a 19° de duresa.

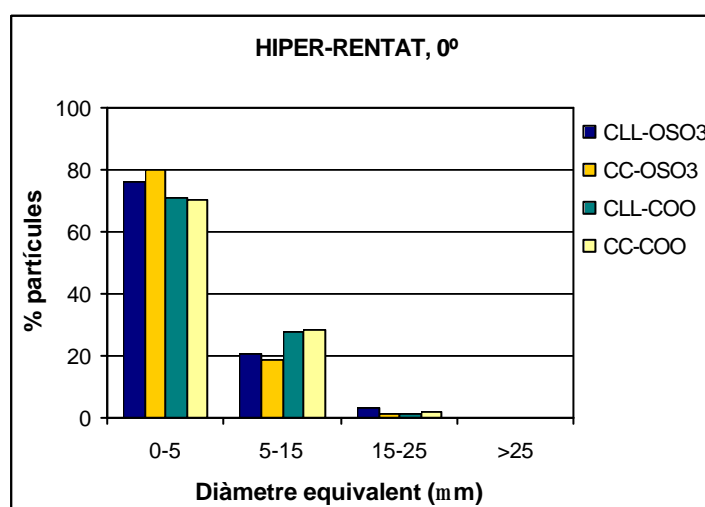


Figura 6-39: Distribucions de diàmetres equivalents de partícula obtingudes a l'etapa d'hiper-reatat per a cada tensioactiu i a 0° de duresa.

Se sap, a partir de les mesures d'ERIC, que a l'etapa d'hiper-rentat s'elimina la major part de la tinta present en la suspensió de desintegració i que la tinta residual a les formetes d'hiper-rentat és només aquella que no s'ha pogut separar perquè encara està enganxada a les fibres o bé perquè s'ha redepositat a la superfície o bé al lumen de les fibres cel·lulòsiques.

La distribució dels diàmetres de partícula de tinta residual a les formetes d'hiper-rentat (figures 6-38 i 6-39) és molt semblant a la que s'observava a la desintegració, només amb el fet que les partícules de diàmetre equivalent més gran han estat totalment eliminades. El diàmetre equivalent promig de les partícules de tinta residuals a les formetes d'hiper-rentat es troba també entre 5 i 10 μm .

6.3 DESFIBRATGE.

El desfibratge, o individualització de les fibres, durant l'etapa anomenada globalment de desintegració, és una operació fonamental per a que posteriorment s'obtingui un paper de bona qualitat. Això és així tant si es tracta de desintegració de pastes verges com de paperot.

El paper, quan es mulla, experimenta una forta pèrdua de resistència. Holik (1988) va demostrar que un 90% aquesta pèrdua de resistència es produeix al cap de 5 minuts de contacte amb l'aigua i que s'estabilitza al cap de 15 minuts. Aquesta pèrdua de resistència es pot accelerar augmentant la velocitat de penetració de l'aigua augmentant la temperatura, les forces de cisallament i per la utilització de productes químics.

Amb l'actuació total o parcial d'aquestes condicions s'aconsegueix augmentar la capacitat de mullabilitat de la xarxa fibrosa del paper, trencant el enllaços d'hidrogen entre fibres cel·lulòsiques, per convertir-se en enllaços d'hidrogen cel·lulosa-aigua. Mullant les fibres es redueix la intensitat de les forces de tracció que el rotor ha de transmetre a la suspensió per aconseguir un desfibrat efectiu.

La quantitat d'aigua present en el desfibratge ha de ser optimitzada, ja que a baixes consistències les pèrdues energètiques són excessives, per la velocitat de circulació, formació de remolins etc. A consistències entre el 2 i 6% es pot perdre més del 60% de l'energia consumida pel púlper. Per contra, si la quantitat d'aigua és massa baixa, la reducció de resistència a la xarxa fibrosa serà insuficient o molt lenta, també com a conseqüència de la baixa velocitat de circulació. Aquesta baixa velocitat de circulació pot produir que les forces d'impacte sobre els elements metàl·lics del púlper tinguin una baixa freqüència, igualment per les forces de fregament, i que les forces d'acceleració es produeixin només en zones molt properes al rotor i no es transmetin a tot el volum del desintegrador. Tot això representa un consum energètic excessiu comparativament a l'eficàcia del desfibratge.

En el present estudi s'han utilitzat consistències mitjanes (10 i 12%) i baixes consistències però en la seva gama alta (8%). El 12% és pràcticament la consistència límit pel púlper que es disposa i per la composició del paper tractat. El paperot és introduït directament en el púlper sense haver estat prèviament en remull.

La temperatura de 50°C és una de les més utilitzades tant a nivell industrial com al laboratori. Pel que fa als productes químics s'ha aplicat una dosificació clàssica prescindint de silicat sòdic per no incrementar la fragmentació de la tinta, malgrat una possible pèrdua d'estabilització de la tinta despresa. El temps de desintegració i posta en suspensió s'ha escollit de forma que s'obtingui un bon desfibratge i un bon despreniment de tinta, intentant que la fragmentació de tinta no fós excessiva i evitant la redeposició, sobretot la interna pel fet que és irreversible.

Per l'avaluació del desfibratge s'ha escollit la mesura de l'índex de Somerville que proporciona el percentatge en pes de material no desfibrat en la suspensió desintegrada. Aquest valor s'obté com a resultat de fer passar la suspensió desintegrada per un tamís amb ranures de 0.15 mm i 45 mm de llargada, segons mètode Tappi UM242. Com més baix sigui l'Índex de Somerville millor serà el grau d'individualització de les fibres. En les desintegracions en discontinu es consideren acceptables valors d'Índex de Somerville del 1-2%.

Recentment (Mutjé *et. al.*, 1999), s'ha proposat l'avaluació de la desintegració mitjançant l'aparell Bauer-McNett conjuntament amb l'aparell Kajaani FS-100, tal com s'ha comentat en el capítol teòric sobre la desintegració.

S'avalua l'Índex de Somerville del conjunt d'experiències que modifiquen les variables mecàniques, consistència de treball, velocitat d'agitació i temps de desintegració als 3 nivells probats per a cada variable. Els resultats experimentals es donen a la taula 6-18.

Taula 6-18: Valors dels Índex de Somerville trobats a les diferents condicions mecàniques.

	Índex de Somerville (%)			
	9'	12'	15'	
8%	0,17	0,12	0,09	800 rpm
	0,11	0,13	0,18	1000 rpm
	0,18	0,22	0,13	1200 rpm
10%	0,10	0,23	0,19	800 rpm
	0,28	0,17	0,21	1000 rpm
	0,11	0,17	0,21	1200 rpm
12%	0,08	0,12	0,13	800 rpm
	0,11	0,08	0,18	1000 rpm
	0,20	0,18	0,12	1200 rpm

La taula 6-18 mostra que tots els resultats d'Índex de Somerville obtinguts es troben per sota del 0.3% de fibra no-individualitzada. Això indica que les condicions mecàniques de treball ofereixen un bon grau d'individualització de les fibres. Si s'aplica una anàlisi estadística als valors de SV (taula 6-19) es pot dir que, als nivells estudiats, cap de les variables físiques condiciona substancialment els resultats d'Índex de Somerville obtinguts.

Taula 6-19: Resultat del test d'efectes realitzat sobre els valors d'Índex de Somerville.

	CAMP	Graus de llibertat	Suma de quadrats	F Ratio	Prob > F
SV	Consistència	2	0.0009	0.348	0.560
	rpm	2	0.0046	1.736	0.200
	Temps D	2	0.0005	0.206	0.653

Per tant, qualsevol dels nivells escollits per a les variables mecàniques assajades proporciona pasta de bona qualitat de cara a una fabricació de paper posterior. Considerant que els nivells industrialment acceptats es troben a Índex de Somerville de l'1-2%, es pot dir que la qualitat del desfibratge aconseguit no seria necessària per a un procés industrial. Això és, en un procés reall de fabricació de paper no seria rendible invertir l'energia que requereix un desfibratge amb valors d'Índex de Somerville del 0.3%, sinó que es pulpejaria el paperot fins assolir Índexs de Somerville superiors, de

fins a l'1-2%. Si quan s'avalua la desintegració de paperot l'objectiu és determinar el temps necessari i l'energia específica consumida per arribar a un nivell de desfibratge correcte, en l'estudi que es presenta, el consum energètic invertit en individualitzar les fibres ha estat excessiu: amb temps de pulpejat inferiors, i per tant amb consums energètics inferiors, també s'obtidria pasta prou ben desfibrada com per ser considerada apta per a ser sotmesa a processos posteriors de fabricació de paper. Restaria considerar si a aquets temps de pulpejat inferiors existeix un bon despreniment tinta-fibra, necessari per un destintatge eficient. Pel que fa a fragmentació de partícula de tinta, ja s'ha vist que els tamanys de partícula trobats han estat molt petits. Considerant el mecanisme de fragmentació successiva de les partícules de tinta, a temps d'aplicació inferiors s'obtidrien tamanys de partícula més grans, però no es descarta el mecanisme de despreniment-fragmentació de tinta que preveu una distribució de diàmetres de partícula petits ja des de la mateixa posta en suspensió de la tinta.

El principal perill del fet d'excedir-se en el temps d'aplicació de les forces induïdes en el púlper és la possibilitat que es dongui redeposició de les partícules de tinta molt petites, tant a les cavitats de les fibres (mecànica-reversible) com a l'interior del lumen de les fibres (irreversible). El fenomen de la redeposició empitjora el procés de destintatge pel fet disminueix el rendiment global en tinta eliminada d'una banda i pot provocar pèrdues en sòlids superiors, ja que la presència de tinta a l'exterior de les fibres (sobretot en els fins) augmenta la seva hidrofobicitat i les fa més flotables. El fenomen de la redeposició es fa evident quan s'avalua la influència del temps de desintegració sobre els resultats de tinta present a les formetes d'hiper-rentat. Així, concentracions superiors de tinta (considerablement superiors) amb el temps indiquen que la tinta que s'havia conseguit desprendre a un temps determinat s'ha redepositat a les fibres posteriorment.

Les condicions assajades en el present estudi, que han conduït a una molt bona qualitat de pasta desfibrada i a una fragmentació de tinta elevada, no mostren l'existència del fenomen de la redeposició, tal com es pot veure en la figura 6-40.

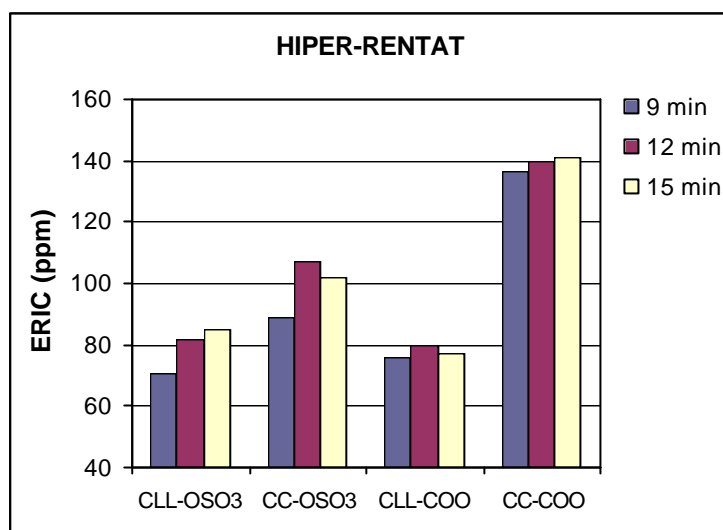


Figura 6-40: ERIC d'hiper-rentat per als experiments realitzats amb cada tipus de tensioactiu als diferents temps de desintegració.

Les diferències que s'observen en els valors d'ERIC obtinguts per a cada conjunt d'experiments realitzat amb un tipus concret de tensioactiu no es poden considerar significatives per a que siguin degudes al fenomen de la redeposició.

La disposició d'un aparell Somerville, a part d'haver fet possible la mesura de la qualitat del desfibratge de les condicions experimentals provades, ha permès avaluar la cinètica del desfibratge, això sí, amb el paper molt més envellit, com s'ha pogut constatar en la comparació visual de la qualitat d'una formeta desintegrada recentment a 5-7 minuts amb les que es van obtenir per als mateixos temps a partir de paper poc envellit. A la taula 6-20 es mostren els resultats obtinguts.

Taula 6-20: Cinètiques d'Índex de Somerville a les condicions de d'agitació i consistència extremes.

Temps (min)	800 rpm		1200 rpm	
	8 %	12 %	8 %	12 %
1	27.1	22	19.9	18.6
2	18.1	12.2	7	6
3	15.5	5	2.4	2
5	10.5	2.5	0.3	0.2
7	3.8	1.1	0.01	0.01
9	2	-	-	-

La representació gràfica dels valors d'Índex de Somerville avaluats als diferents temps de pulpejat es presenta a la figura 6-41.

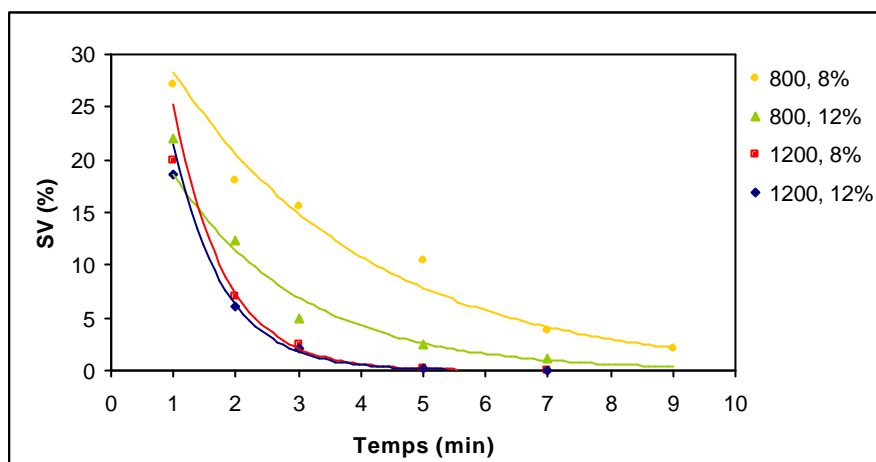


Figura 6-41: Índexs de Somerville avaluats a diferents temps de desintegració i per a les condicions d'agitació i consistència extremes.

La gràfica mostra la influència de la consistència a la velocitat d'agitació més baixa (800 rpm), on la consistència més alta, amb l'augment de les forces de fregament entre fibres que representa, millora considerablement la qualitat del desfibratge. A la velocitat d'agitació elevada (1200 rpm) la incidència de la consistència és poc apreciable.

La cinètica trobada per als valors d'Índex de Somerville respon a una llei cinètica de primer ordre, d'acord amb la que ofereix Bennington (1998) pel procés de desfibratge desenvolupat en un púlp per Helico per a consistències de l'1 al 8%. Aquesta llei descriu l'evolució del percentatge de grumolls amb el temps segons l'equació 6-4:

$$\frac{dF}{dt} = -\frac{1}{d} F \quad (6-4)$$

que un cop integrada s'expressa com:

$$F = F_0 \cdot e^{-\frac{t}{d}} \quad (6-5)$$

on, F : taxa de grumolls a un temps determinat (%),
 t : el temps (min),
 δ : constant de temps (min),
 F_0 : percentatge de grumolls inicial a $t = 0$ (%).

De manera que la representació gràfica del $\ln(F)$ amb el temps equival a una recta de pendent δ que es representa a la figura 6-42:

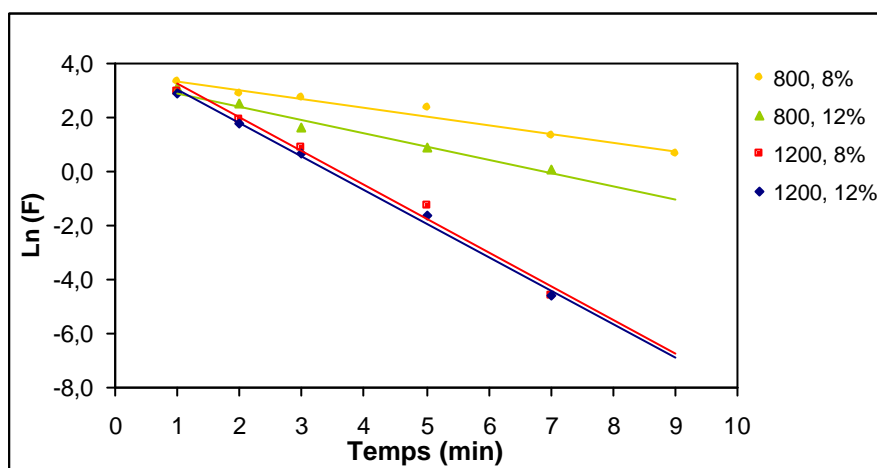


Figura 6-42: Representació dels valors del logaritme natural de la cinètica dels Índexs de Somerville.

L'ordenada a l'origen (F_0) de les rectes ajustades representa el percentatge de grumolls a temps zero, i el valor de la constant de temps (δ) s'obté a partir del pendent de cada recta. Els valors F_0 i δ per a les condicions provades es mostra a la taula 6-21:

Taula 6-21: Valors F_0 i δ per a les condicions cinètiques provades.

Condicions		F_0	d
800 rpm	8 %	39.09	3.11
	12 %	30.40	2.03
1200 rpm	8 %	87.32	0.80
	12 %	74.10	0.81

D'entrada, el percentatge de grumolls a temps zero (F_0) hauria de ser del 100%. La diferència experimental trobada es pot explicar per la diferència de temps existent entre

el temps real de càrrega del paper i revolució del motor fins assolir la velocitat predeterminada i el temps zero descomptat a partir del moment en que es comença a cronometrar el temps d'assaig. A cada velocitat d'agitació provada el percentatge teòric de grumolls a temps zero (F_0) és del mateix ordre, fet que sembla lògic donada la força d'acceleració equivalent que representa el fet d'assolir un mateix nivell d'agitació.

De manera que d'acord amb l'establert, les condicions mecàniques de desintegració escollides aconsegueixen un bon nivell de desfibratge i la seva cinètica respon a la llei cinètica de primer ordre proposada pels processos de desfibratge desenvolupats en pùlpers Hèlico com el d'assaig. Per tant, el procés de destintatge estudiat condueix a una pasta de qualitat per a ser introduïda en posteriors processos de fabricació. Tot seguit es procedeix a desenvolupar els aspectes energètics de la desintegració i a avaluar l'etapa d'eliminació de tinta que se li associa.

6.4 ASPECTES ENERGÈTICS.

6.4.1 Introducció.

Ja s'ha dit que al pulpejat en general i al de paper vell en particular no se'ls havia donat l'atenció necessària tant des d'un punt de vista industrial com científic, i en aquest sentit, tampoc l'energia consumida associada al procés de desintegració.

Paraksevas indicava que entre un 5 i un 15% de l'energia consumida en un procés no integrat de fabricació de paper, sigui a partir de pasta verge o de paperot es consumia en l'operació de desintegració, posta en suspensió, desfibratge i alliberament de la tinta en el cas de papers vells. Si es considera el procés d'obtenció de pasta a partir de paperot com una operació única, el percentatge d'energia emprat en la desintegració respecte el total encara és molt superior.

També s'ha dit que aquesta energia, en el cas de la desintegració de paperot, es fa servir per l'agitació, barreja, desfibratge i alliberament de la tinta. Encara que és difícil de mesurar quin percentatge d'energia es dissipa en cada una de les sub-operacions simultànies esmentades amb tota seguretat el desfibratge, entenent com a tal l'alliberament de les fibres, i la barreja, com a procés que converteix el sistema en el màxim d'homogeni possible, són les sub-operacions que més consumeixen.

L'alliberament de la tinta ve com a conseqüència de l'acció de desfibratge, amb un consum específic superior del paperot respecte a la pasta verge, no perquè el paperot tingui tinta per alliberar, sinó com a conseqüència de la seva major resistència en humit respecte a la pasta verge.

Per tant, el despreniment de tinta es produeix per l'acció de les forces que indueix el desfibratge, de viscositat, impacte i acceleració, amb un paper important dels reactius químics: sosa càustica i tensioactius. L'energia consumida per les forces que indueixen el despreniment i desfibratge també poden fomentar el fraccionament quan la tinta

dispersada està sota la seva acció, efecte poc desitjable en el nostre cas pel perill de redeposició que, si és extern (superficial) és un fenomen reversible, però que si és intern, en els porus i lumen de les fibres és irreversible i perjudica tant la qualitat de pasta com el rendiment en sòlids en la flotació, pel fet que s'han d'augmentar les condicions de flotació per millorar l'eliminació de tinta.

Per tant, el consum energètic, que té un cost directe en la fabricació de pasta a partir de paperot, i que depèn del temps emprat com es veurà a continuació, pot condicionar el cos i la qualitat de la pasta obtinguda.

El sistema de desintegració emprat va equipat amb un mesurador de xarxa que permet avaluar la potència mitjana utilitzada i l'energia total consumida. En el present treball es faran servir els paràmetres potència dissipada i energia dissipada, entenent com a tals l'energia resultant restar a l'energia mesurada, l'energia consumida en buit.

D'aquests valors se'n pot deduir la potència dissipada per unitat de volum de la suspensió (o també energia dissipada per unitat de volum i de temps), i el consum específic d'energia (SEC) a partir de l'energia total consumida i els quilos de pasta pulpejats.

S'ha de ser conscient que part d'aquesta energia dissipada s'inverteix en augmentar la temperatura de la suspensió i la cubeta del desintegrador i que aquest mateix efecte també contribueix al desfibratge i despreniment de tinta, a més de representar una pèrdua d'energia calorífica.

L'objectiu, des d'un punt de vista energètic seria el de tenir un mínim consum i, amb aquest, la millor individualització, el màxim despreniment i la fragmentació de tinta adequada a la flotació, evitant la redeposició, sobretot interna.

6.4.2 Consums energètics mesurats.

A les condicions habituals de desintegració, i pel tensioactiu sulfatat de cadena curta a 19° HF de duresa s'ha realitzat un estudi cinètic mesurant l'energia total consumida a diferents temps, i a les consistències i velocitats del rotor extremes. Els resultats obtinguts es reflexen a la taula 6-22:

Taula 6-22: Cinètica de l'energia total consumida a les consistències i velocitats d'agitació extremes.

Temps (min)	ENERGIA (kW·h)			
	8%		12%	
	800 rpm	1200 rpm	800 rpm	1200 rpm
1	0,017	0,026	0,023	0,033
2	0,036	0,051	0,046	0,060
3	0,050	0,072	0,070	0,087
5	0,082	0,124	0,117	0,143
7	0,114	0,173	0,163	0,202
9	0,149	0,226	0,209	0,264
12	0,195	0,288	0,280	0,332
15	0,240	0,360	0,351	0,400

La representació gràfica d'aquests resultats dona la gràfica de la figura 6-43:

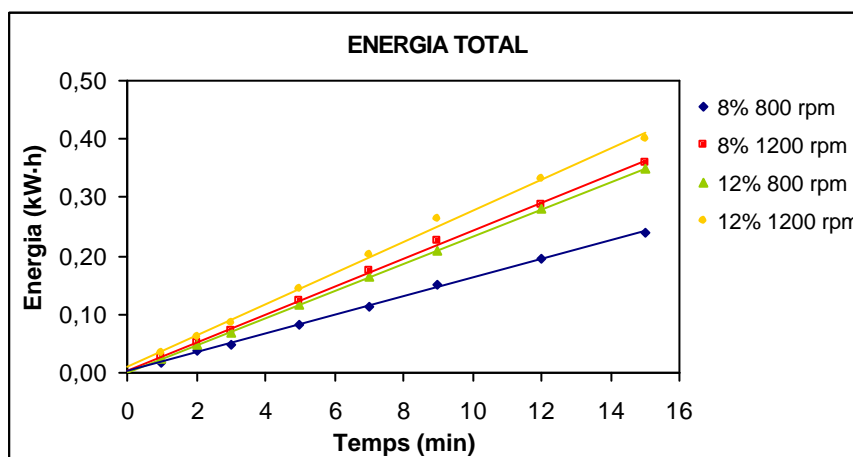


Figura 6-43: Consum energètic a diferents temps de desintegració per a les consistències i velocitats d'agitació extremes.

Els resultats obtinguts mostren que el consum d'energia en el procés de desintegració experimenta una variació lineal amb el temps, i això es compleix per a totes les consistències i velocitats d'agitació provades, almenys per l'interval de temps estudiat

de 0 a 15 minuts. Així mateix, també s'observa dependència lineal del consum energètic amb l'augment de la consistència i de la velocitat d'agitació del motor.

Aquest fet també ha estat observat en el procés de desintegració de pasta mecànica (Mutjé *et. al.*, en premsa) on es desprèn que el consum energètic és funció de les variables esmentades i de la geometria del púlper (tipus de rotor, deflectors...).

L'energia total dissipada a la suspensió es pot conèixer de manera aproximada mesurant primer l'energia consumida pel sistema quan treballa en buit, equivalent a l'energia que absorbeixen les friccions mecàniques internes del rotor en cada condició de treball. Es diu que el càlcul de l'energia que consumeix la suspensió és aproximada perquè, com es pot observar als annexos, la suspensió experimenta un augment de temperatura entre els instants inicial i final de la desintegració, amb la conseqüent dissipació de calor que es produeix a través de la suspensió, que repercuteix en un escalfament de l'estructura metàl·lica del púlper, i aquest fet no s'observa quan el sistema treballa en buit.

Les dades de consum energètic en buit a les diferents velocitats del rotor es mostren a l'annex (complet). Tal com reflexa la figura 6-44 el consum energètic en buit també varia linealment amb el temps i és funció de la velocitat d'agitació del rotor.

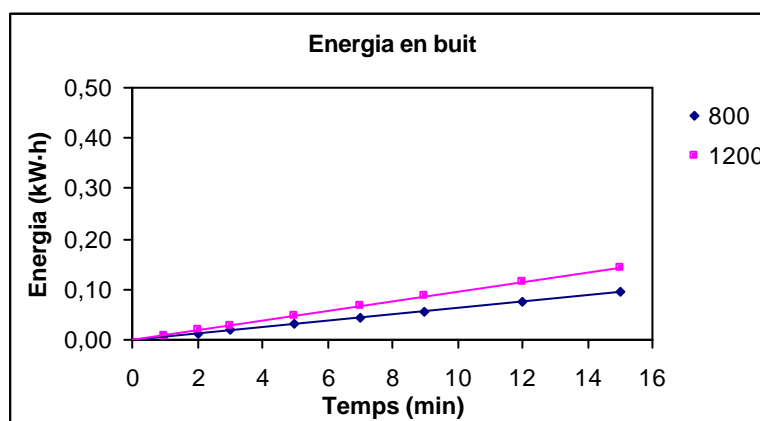


Figura 6-44: Consum energètic del púlper en buit a 800 i 1200 rpm

Si es calcula l'energia dissipada (aproximada) a la suspensió, per diferència entre l'energia total i el consum energètic en buit, per a les dues consistències i velocitats del rotor esmentades s'obté la taula 6-23:

Taula 6-23: Energia dissipada a la suspensió a les dues consistències i velocitats d'agitació extremes.

Temps (min)	ENERGIA DISSIPADA (kW·h)			
	8%		12%	
	800	1200	800	1200
1	0,010	0,017	0,015	0,024
2	0,022	0,032	0,033	0,042
3	0,030	0,044	0,050	0,059
5	0,050	0,076	0,084	0,095
7	0,069	0,106	0,119	0,135
9	0,092	0,140	0,152	0,177
12	0,119	0,172	0,204	0,216
15	0,146	0,215	0,257	0,255

I la seva representació gràfica condueix a la figura 6-45:

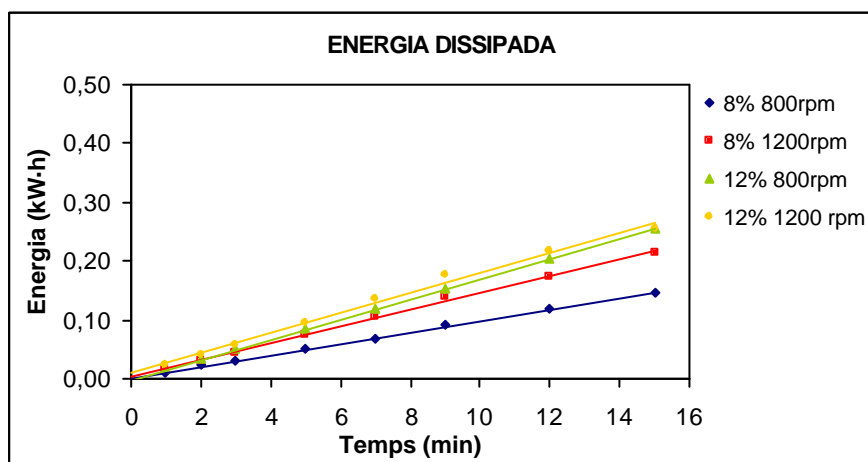


Figura 6-45: Energia dissipada a la suspensió a les dues consistències i velocitats d'agitació extremes.

La gràfica de la figura 6-45 mostra que l'energia dissipada aproximada segueix la mateixa tendència qualitativa que l'energia total. És a dir, que la consistència i la velocitat d'agitació del rotor determinen, a part del temps, l'energia consumida per la suspensió, on en el cas que es contempla, es treballa amb una geometria del púlpers fixa.

Pel que fa a consistència, aquests resultats trobats són lògics ja que, si es prescindeix de les pèrdues calòriques, la consistència de treball és la responsable de les forces de viscositat. En aquest sentit Bennington i Kerekes (1996) van determinar que per una suspensió amb consistències d'entre l'1 i el 12% la viscositat aparent era directament proporcional a la consistència:

$$\mu_a = k C \quad (6-6)$$

D'altra banda, la velocitat del rotor determina el nivell d'agitació del púlper, que condiciona la freqüència d'impactes de la pasta amb el rotor i les parets laterals, sabent que la velocitat de desplaçament de la suspensió disminueix a mesura que augmenta la seva distància al rotor i que, per tant, també serà responsable de les acceleracions relatives i, en conseqüència de la intensitat del fregament entre fibres.

La major o menor intensitat d'aquestes forces provoca l'existència d'una energia dissipada proporcional a elles.

Recentment, (Fabry i Roux, 1999) s'ha establert una relació entre l'energia dissipada i les variables esmentades que permet caracteritzar les forces de cisalla d'un determinat púlper en funció del tipus de matèria primera que es desintegra:

$$E_{\text{dissipada}} = k \cdot C^x \cdot n^y \cdot \lambda^z \cdot t \quad (6-7)$$

On k , x , y i z són constants característiques del púlper, C és la consistència, n la velocitat del rotor, t el temps de pulpejat i λ el paràmetre que engloba les forces de cisalla i d'impacte, funció del tipus de matèria primera present a la desintegració.

Industrialment, i també a nivell de laboratori, l'energia consumida se sol referir a la quantitat de pasta produïda per un determinat nivell de desfibratge i es coneix com el consum específic d'energia (SEC).

La taula 6-24 mostra els consums específics d'energia per a les consistències i velocitats d'agitació abans esmentades:

Taula 6-24: Consum específic d'energia a les dues consistències i velocitats d'agitació extremes.

Temps (min)	CONSUM ESPECÍFIC D'ENERGIA (kW·h)			
	8%		12%	
	800 rpm	1200 rpm	800 rpm	1200 rpm
1	0,011	0,016	0,010	0,014
2	0,023	0,032	0,019	0,025
3	0,031	0,045	0,029	0,036
5	0,051	0,078	0,049	0,060
7	0,071	0,108	0,068	0,084
9	0,093	0,141	0,087	0,110
12	0,122	0,180	0,117	0,138
15	0,150	0,225	0,146	0,167

Que si es representen gràficament s'obté la figura 6-46:

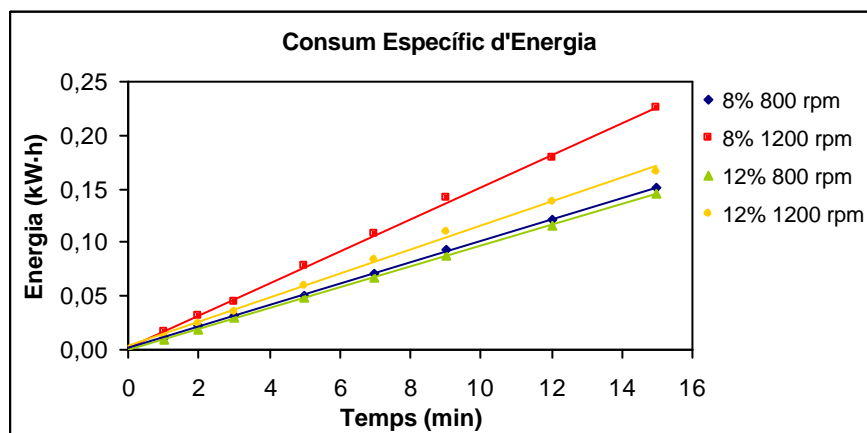


Figura 6-46: Consums específics d'energia en funció del temps a les consistències i velocitats d'agitació extremes.

Si es comparen els consums específics d'energia amb els d'energia total dissipada al sistema (figura 6-45) el fet més destacable és que la consistència de treball més baixa (8%) representa un major cost energètic que la consistència més alta del 12%. I aquest fet s'observa a les dues velocitats d'agitació estudiades, però d'una manera més accentuada

a la velocitat d'agitació superior de 1200 rpm. De manera que resulta més rendible treballar a la consistència del 12% que fer-ho al 8%, això és, el major cost energètic global que implica un augment de la consistència (del 8 al 12%) compensa per la major quantitat de pasta tractada a la consistència més alta.

Està clar que parlar de consums específics d'energia sense referir-los a un determinat objectiu, sigui qualitat de desfibratge, o despreniment de tinta, o nivell d'eliminació global de tinta, fa difícil seleccionar quines són les condicions energètiques més favorables. A títol d'exemple, a la gràfica de la figura 6-47 es representa l'índex de Somerville aconseguit a les condicions experimentals assajades front els respectius consums específics d'energia (SEC).

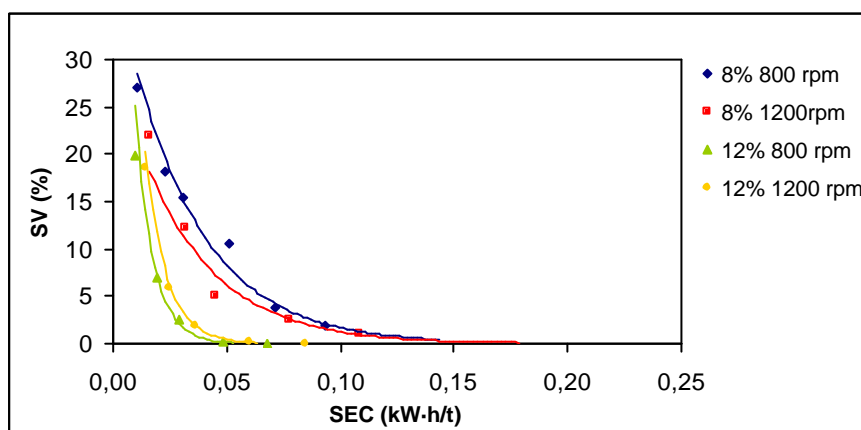


Figura 6-47: Valors d'Índex de Somerville als diferents consums específics d'energia.

A partir d'aquest gràfic es pot determinar quines són les millors condicions de consistència i velocitat per assolir un nivell de desfibratge de terminat (per exemple del 2%) amb el mínim cost energètic. Així, per al cas que es presenta el mínim consum específic d'energia que condueix a un nivell de desfibratge del 2% es troba quan es treballa al 12% de consistència a qualsevol de les velocitats d'agitació aplicades.

Anteriorment s'ha comentat la importància de valorar la potència dissipada (o l'energia dissipada) per unitat de volum. Se sap que la potència consumida augmenta a mesura que s'incrementa el volum de la suspensió a tractar. Però la relació potència per unitat de volum disminueix quan aquest darrer augmenta. Hi ha d'haver, però un relació

òptima consum/volum que permeti d'una banda aprofitar tota l'àrea de contacte que pot oferir el rotor (no volums massas baixos) i a la vegada augmentar la capacitat de treball tot conduint cap a un bon nivell de desfibratge de la suspensió tractada. En el present estudi no s'ha pogut incidir en aquest aspecte però és una proposta que queda oberta, sobretot pel fet que fins al moment no hi ha hagut aportacions bibliogràfiques en aquest sentit.

Es passa ara a avaluar el conjunt de dades experimentals sobre consum energètic trobades per a les condicions experimentals específiques d'aquest estudi. A l'annex 4 es mostren els consums energètics totals i a la taula 6-25 es dóna el resultat del test d'efectes aplicats a aquests consums:

Taula 6-25: Resultat del test d'efectes realitzat sobre el consum energètic del conjunt d'experiments realitzats.

	CAMP	Graus de llibertat	Suma de quadrats	F Ratio	Prob > F
ENERGIA	Consistència	2	0.288	180.318	0.000
	rpm	2	0.515	321.443	0.000
	Temps D	2	0.759	474.051	0.000
	Duresa	1	0.005	6.396	0.001
	Tensioactiu	3	0.024	10.146	0.000

El test d'efectes mostra que l'energia consumida en la desintegració depèn sobretot de les variables mecàniques (consistència, velocitat d'agitació i temps), tal com era d'esperar, però que el tipus de tensioactiu i la duresa de l'aigua també afecten el consum energètic global.

L'efecte de les variables mecàniques sobre el consum energètic total s'expressa per a cada tensioactiu particular. Per tal de maximitzar les tendències es representen els valors d'una variable concreta als nivells més alts per a les altres dues variables. Així la influència del temps sobre el consum energètic per a cada tensioactiu es visualitza al

12% de consistència i a 1200 rpm de velocitat d'agitació i s'obté el gràfic de la figura 6-48.

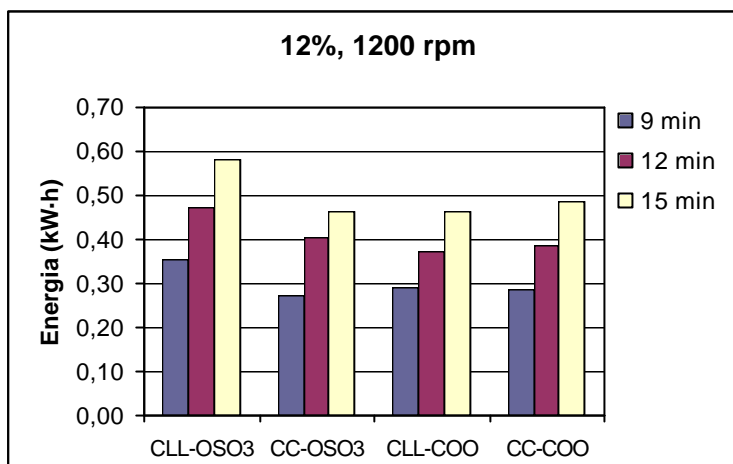


Figura 6-48: Efecte del temps de desintegració sobre el consum energètic per a cada tensioactiu.

Evidentment, l'energia consumida per a cada tensioactiu augmenta proporcionalment amb el temps d'aplicació. En l'apartat anterior s'ha vist que aquesta dependència era lineal. Aquesta tendència es conserva pel que fa a les diferents velocitats d'agitació i consistències de treball provades, tal com mostren les figures 6-49 i 6-50.

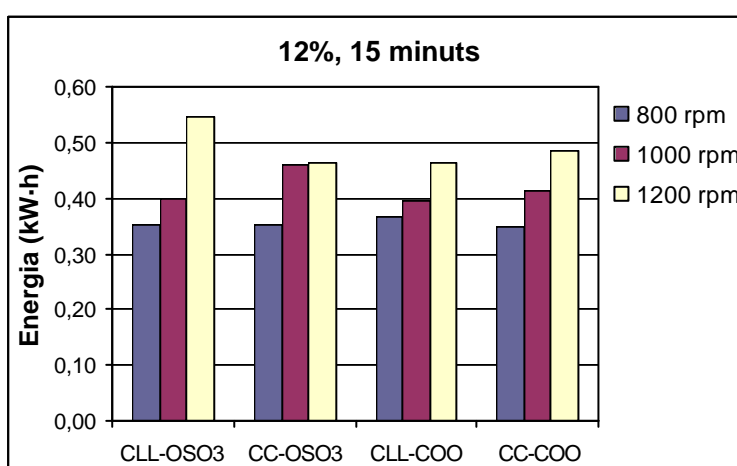


Figura 6-49: Efecte de la velocitat d'agitació del rotor sobre el consum energètic per a cada tensioactiu.

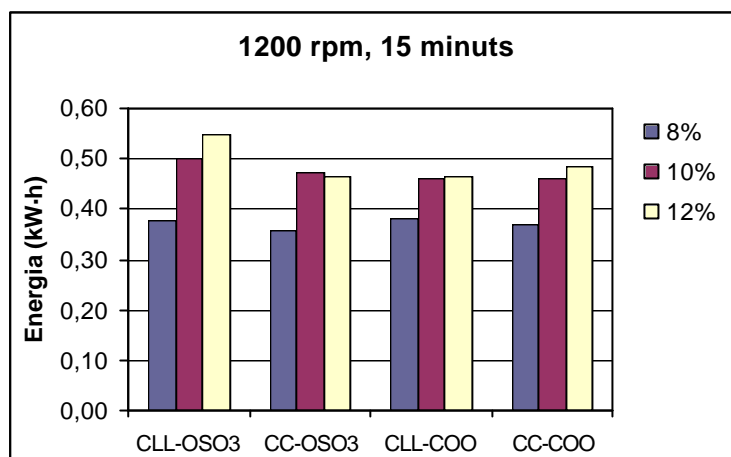


Figura 6-50: Efecte de la consistència de treball sobre el consum energètic per a cada tensioactiu.

Pel que fa a energia consumida per a cada tensioactiu, de l'observació d'aquests tres gràfics es desprèn les desintegracions que fan servir el tensioactiu sulfatat de cadena llarga impliquen consums energètics superiors, sobretot als nivells de temps, consistència i revolucions superiors. Aquest fet es posa de manifest si es representen els valors d'energia consumida promig, a un temps determinat per a cada tensioactiu (figura 6-51):

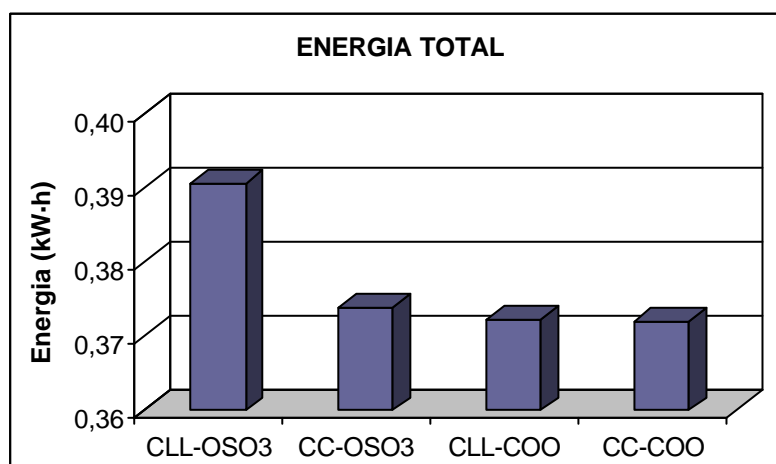


Figura 6-51: Energia consumida promig per a cada tipus de tensioactiu a 15 minuts de desintegració.

D'aquí el fet que el test d'efectes realitzat presentés el tipus de tensioactiu com a variable que també afecta significativament l'energia total consumida. Per a justificar aquest fet es mesuren les potències instantànies que promouen el tensioactiu sulfatat de

cadena llarga i el de cadena curta, representatiu dels altres tres tensioactius amb consums anàlegs. La lectura de les potències instantànies es realitza per la consistència del 12% i a 1200 rpm de velocitat, per ser les condicions que afavoreixen millor la discriminació dels diferents consums per a cada tensioactiu, i a 19° HF de duresa. La mesura de la potència instantània es duu a terme cada 15 segons els primers cinc minuts i cada 30 segons després fins a un temps total de 15 minuts. La representació gràfica de les potències instantànies pels tensioactiu sulfatat de cadena llarga i curta es mostren a les figures 6-52 i 6-53, respectivament.

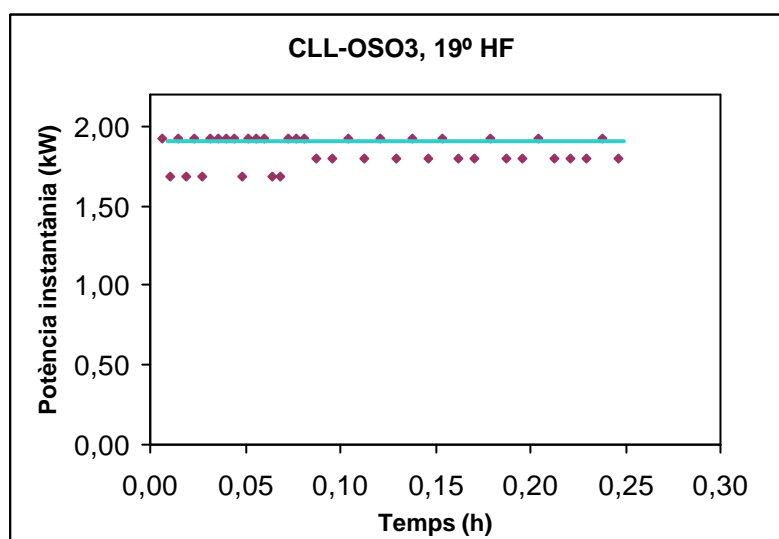


Figura 6-52: Potència instantània mesurada en funció del temps pel tensioactiu sulfatat de cadena llarga.

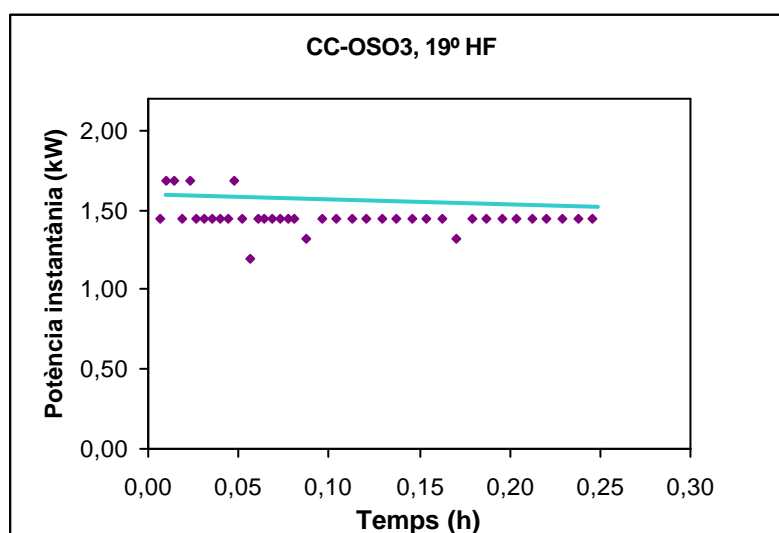


Figura 6-53: Potència instantània mesurada en funció del temps pel tensioactiu sulfatat de cadena curta.

Les gràfiques mostren que la potència instantània en el sí de la desintegració quan es treballa amb el tensioactiu sulfatat de cadena llarga és lleugerament superior que amb el de cadena curta (que es pot fer extensible al comportament dels altres tres tensioactius). Una potència instantània superior indica que el treball que s'ha d'aplicar a la suspensió en cada moment per a dur a terme les operacions d'agitació, barreja i dispersió de la pasta pulpejada és més elevat, i això és així quan s'utilitza el tensioactiu sulfatat de cadena llarga. El treball requerit o la potència invertida es relacionen amb la viscositat aparent de la suspensió. Per tant, davant l'observació d'aquest fet, es pot dir que la viscositat aparent que promou el tensioactiu sulfatat de cadena llarga és lleugerament superior que la que es deriva de la utilització dels altres tres tensioactius.

Finalment, el test d'efectes mostra que la duresa de treball també presenta certa influència sobre el consum energètic global. Si es representen els consums energètics promig dels experiments realitzat amb els diferents tensioactius i a les dues dureses de treball s'obté el gràfic de la figura 6-54:

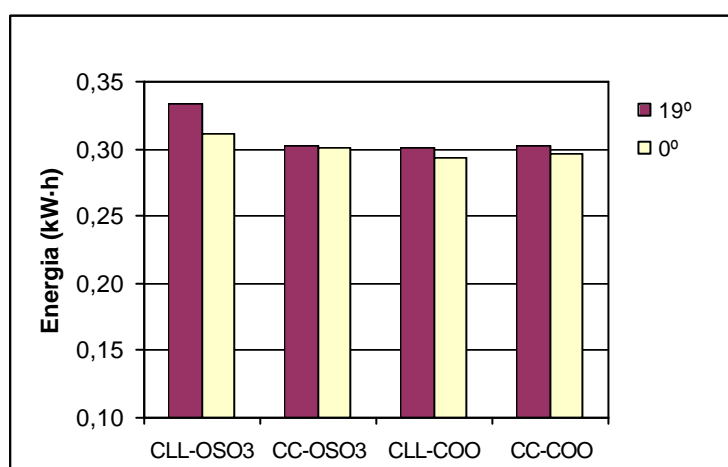


Figura 6-54: Efecte de la duresa de l'aigua sobre el consum energètic per a cada tensioactiu.

La influència que tradueix el test d'efectes es deu al major consum energètic que s'observa amb el tensioactiu sulfatat de cadena llarga a 19° HF de duresa. En general, consums energètics superiors a 19° HF poden ser deguts al fet que la introducció de calci en la suspensió modifica el potencial electrocinètic de la suspensió, disminueix el potencial zeta sobre les partícules (tant de les fibres com dels contaminants) i, per tant,

les forces de repulsió entre elles perden intensitat, i això aminora la dispersió de les partícules. Encara que a una intensitat baixa, aquest fenomen pot provocar un augment de la viscositat aparent de la suspensió que va lligada a consums energètics superiors. De totes maneres els consums energètics més elevats a 19° HF que a 0° HF de duresa s'observen pràcticament només pel tensioactiu sulfatat de cadena llarga, que és justament el que provoca per sí sol un consum energètic lleugerament més elevat que els altres.

Un cop avaluada la influència les variables estudiades a la desintegració sobre el consum energètic en aquesta etapa, cal valorar com afecta una aportació energètica superior als fenòmens de despreniment i fragmentació de tinta a la desintegració, i si s'observa redeposició de tinta a algun nivell energètic.

Donat que temps de desintegració superiors, que equivalent a major aplicació de les forces d'impacte, viscositat i d'acceleració induïdes en el púlper, representen consums energètics també més elevats, cal avaluar l'evolució del despreniment i fragmentació de les partícules de tinta al llarg del temps.

Pel que fa al despreniment de tinta, que es determina a partir de les mesures d'ERIC a l'etapa d'hiper-reatat, a l'apartat anterior sobre el desfibratge ja s'ha mostrat un gràfic on es presentaven els ERIC's d'hiper-reatat per a cada tipus de tensioactiu als diferents temps de desintegració (figura 6-40). De l'anàlisi del gràfic esmentat es pot dir que la major contribució energètica que representa l'augment del temps de desintegració no es tradueix en despreniments de tinta superiors, sinó que els diferents graus de despreniment obtinguts són funció del tipus de tensioactiu utilitzat, però no del temps aplicat. Per tant, a les condicions experimentals estudiades, a partir del mínim nivell energètic subministrat, pel que fa al temps de desintegració, és suficient per obtenir el despreniment de tinta que promou cada tensioactiu en particular. D'aquest mateix gràfic es deia que no es podia parlar de l'existència de redeposició a les condicions experimentals assajades, ja que les variacions d'ERIC d'hiper-reatat amb el temps no eren substancialment significatives. Per tant, també el temps mínim de 9 minuts seria el millor de cara a evitar possibles redeposicions de partícules de tinta a les fibres: si els

tres temps de pulpejat ofereixen despreniments similars és millor no augmentar la possibilitat de que existeixi la redeposició.

Per avaluar l'evolució de la fragmentació amb els temps de desintegració, i per tant a contribucions energètiques superiors, es visualitzen els valors d'ERIC de desintegració pel conjunt d'experiments realitzats amb cada tensioactiu als diferents temps d'aplicació. Això es mostra a la figura 6-55:

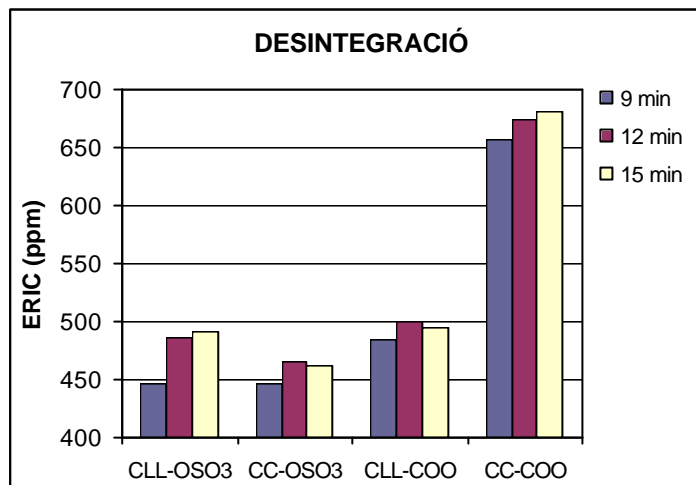


Figura 6-55: Evolució dels ERIC de desintegració per a cada tipus de tensioactiu als diferents temps de desintegració.

El gràfic mostra nivells de fragmentació similars, amb una lleugera tendència a augmentar amb el temps de desintegració aplicats. Per aquest petit creixement amb el temps, no es pot dir que la contribució energètica superior que representa pulpejar al temps de desintegració més elevat impliqui una fragmentació de les partícules de tinta substancialment més gran. El nivell de fragmentació assolit també és funció de la naturalesa del tensioactiu emprat, en concret, s'observa una fragmentació diferencial pel tensioactiu carboxilat de cadena curta, tal com s'ha avaluat anteriorment. De totes maneres, i anàlogament al que s'observava pel despreniment, la tendència seria la d'obtenir ERIC's lleugerament més elevats amb el temps i això seria perjudicial pel procés que s'estudia. Per tant, pel que fa al grau de fragmentació obtingut, és més interessant que l'energia subministrada al sistema no superi a l'equivalent a 9 minuts d'aplicació, que és la que mostra la distribució determinada al tipus de tensioactiu utilitzat, ja que temps superiors augmenten la possibilitat de fragmentacions de partícula superiors.

Tal com s'ha comentat en l'estudi cinètic de l'apartat anterior, pròpiament, l'energia aproximada que rep la suspensió és l'energia total consumida menys aquella que es perd per les friccions mecàniques del mateix sistema i en forma d'energia calorífica augmentant lleugerament la temperatura de la suspensió i de l'equip, això sempre d'una manera aproximada. Aquesta energia, que s'entén com energia dissipada a la suspensió es calcula per diferència entre l'energia total i l'energia consumida pel púlper a les mateixes condicions mecàniques experimentals però en buit. Els valors d'energia consumida en buit per les 9 condicions mecàniques aplicades (3 temps i 3 velocitats d'agitació), així com l'energia dissipada a la suspensió es troben a l'annex 5.

Sobre aquests valors d'energia se'ls aplica també un test d'efectes que es mostra a la taula 6-26:

Taula 6-26: Resultat del test d'efectes realitzat sobre l'energia dissipada pel total d'experiments realitzats.

	CAMP	Graus de llibertat	Suma de quadrats	F Ratio	Prob > F
E dissipada	Consistència	2	18538.756	71.069	0.000
	rpm	2	16077.423	61.634	0.000
	Temps D	2	25104.714	96.241	0.000
	Duresa	1	968.521	7.4258	0.007
	Tensioactiu	3	4383.833	11.2039	0.000

La significància de les variables sobre l'energia dissipada és anàloga a l'observada per a l'energia total acumulada, on les variables mecàniques aplicades són el factor més determinant però el tipus de tensioactiu i la duresa de l'aigua també presenten significància.

Semblantment al que s'ha fet pel consum energètic total, es representen les tendències del temps, velocitat d'agitació i consistència de treball per a cada tensioactiu per una variable determinada i als nivells més alts per a les altres dues. Amb això s'obtenen els gràfics de les figures 6-56, 6-57, i 6-58.

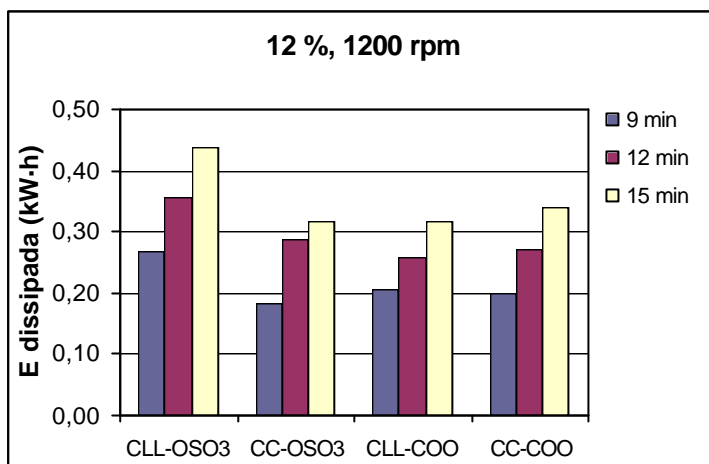


Figura 6-56: Efecte del temps de desintegració sobre l'energia dissipada a la suspensió per a cada tensioactiu.

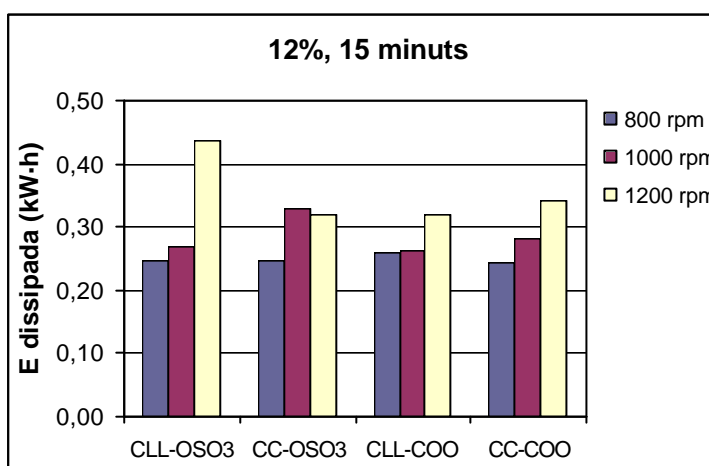


Figura 6-57: Efecte de la velocitat d'agitació sobre l'energia dissipada a la suspensió per a cada tensioactiu.

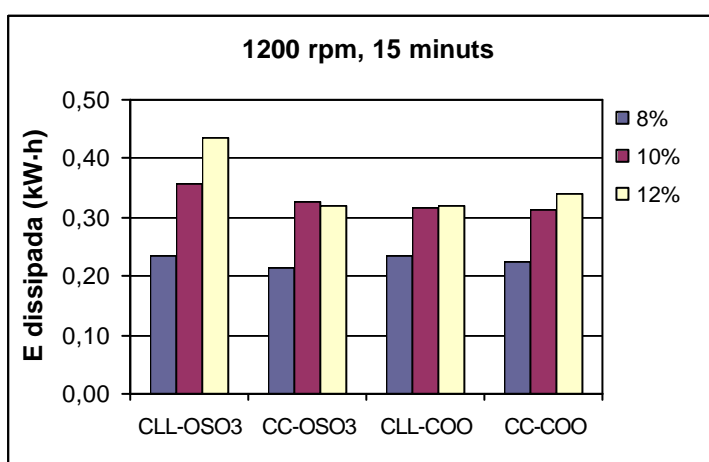


Figura 6-58: Efecte de la consistència de treball sobre l'energia dissipada a la suspensió per a cada tensioactiu.

La influència de les variables mecàniques sobre l'energia dissipada a la suspensió és la de promoure consums superiors als nivells més alts. Val a dir que, mentre que l'energia dissipada a la suspensió és directament proporcional al temps de desintegració (figura 6-56) no conserva la mateixa proporcionalitat regular a les tres velocitats d'agitació (figura 6-57) i a les tres consistències de treball (figura 6-58), i això s'observa per a cada tensioactiu aplicat. Aquest fet es deu al mateix concepte establert per l'energia dissipada com a diferència entre l'energia total i l'energia consumida en buit. Així mentre que augmentar el temps de desintegració quan es treballa en buit, el consum energètic és comparable al que es pugui donar en presència de la suspensió, consums energètics deguts a increments en la velocitat d'agitació o en la consistència de treball no són comparables als consums que experimenta el rotor a les diferents velocitats en buit, això és, en absència de suspensió.

Pel que fa a la significància del tipus de tensioactiu i de la duresa de treball en l'energia dissipada a la suspensió, la tendència observada és anàloga a la que presentaven per l'energia total acumulada, es troben consums energètics lleugerament superiors amb el tensioactiu sulfatat de cadena llarga i a 19° HF de duresa. L'augment de la viscositat aparent que provoca el tensioactiu sulfatat de cadena llarga i la disminució del potencial electrocinètic que experimenta la suspensió en presència d'ions calci serien la causa a aquest fet.

Tal com s'ha comentat en l'estudi cinètic sobre el consum energètic, l'energia consumida se sol referir a la quantitat de pasta tractada en un procés determinat i a aquest valor se li assigna el concepte de consum específic d'energia, mesurat en kW·h per tona de pasta produïda.

De manera que un cop calculats els consums d'energia per tona de pasta (annex 6), se sotmeten els valors a l'anàlisi estadística que avalua la significància de les diferents variables. El resultat del test d'efectes es mostra a la taula 6-27.

Taula 6-27: Resultat del test d'efectes realitzat sobre el consum específic d'energia del total d'experiments realitzats.

	CAMP	Graus de llibertat	Suma de quadrats	F Ratio	Prob > F
SEC	Consistència	2	0.017	53.646	0.000
	rpm	2	0.131	393.649	0.000
	Temps D	2	0.188	564.626	0.000
	Duresa	1	0.001	8.357	0.004
	Tensioactiu	3	0.006	11.910	0.000

Novament, les variables més significatives són les mecàniques però també cal considerar l'efecte tant del tipus de tensioactiu com de la duresa de l'aigua. Semblantent, es presenten els efectes de les tres variables mecàniques per a cada tensioactiu i de manera independent al nivell més alt de la variable mecànica no avaluada, per tal de maximitzar les diferències, i d'aquí esdevenen les figures 6-59, 6-60, i 6-61

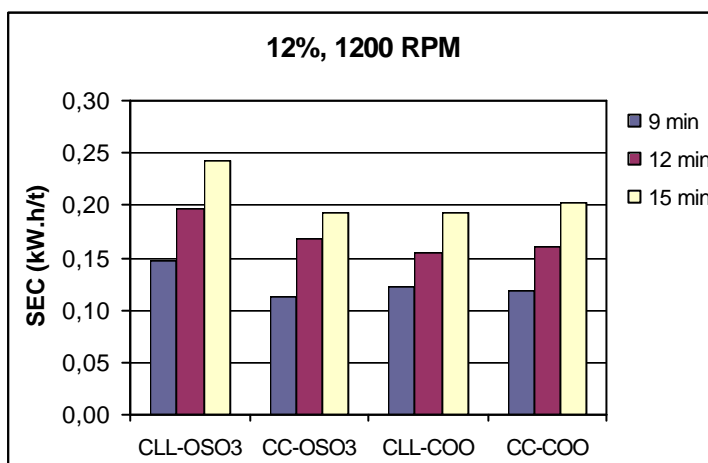


Figura 6-59: Efecte del temps de desintegració sobre el consum específic d'energia per a cada tensioactiu.

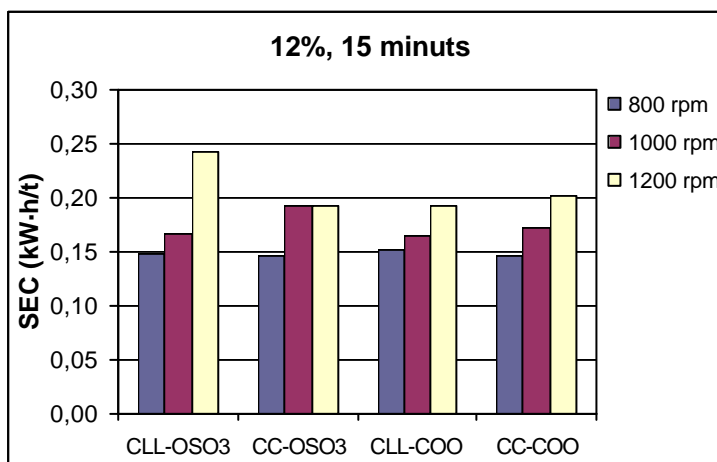


Figura 6-60: Efecte de la velocitat d'agitació sobre el consum específic d'energia per a cada tensioactiu.

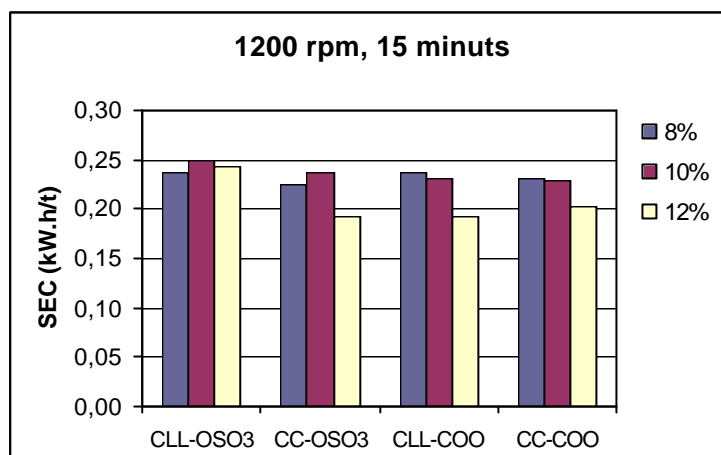


Figura 6-61: Efecte de la consistència de treball sobre el consum específic d'energia per a cada tensioactiu.

Mentre que les tendències tant del temps de desintegració com de la velocitat d'agitació del rotor no mostren diferències respecte les energies anteriorment esmentades, l'efecte de la consistència de treball sobre el consum específic d'energia sí que experimenta un comportament diferencial al que presentava sobre l'energia total acumulada o l'energia dissipada a la suspensió. Així per a tots els tensioactius utilitzats els consums energètics per tona de pasta tractada es donen a la consistència més elevada del 12%. Es pot dir, doncs, que la major contribució energètica que representa el fet de treballar a una consistència més elevada compensa per la major quantitat de pasta tractada en una pulpejada, globalment l'energia invertida per tona de pasta produïda és inferior si es treballa a la consistència més alta del 12%.

Així, les condicions mecàniques experimentals que representen el mínim cost energètic són les de pulpejar al mínim temps (9 minuts), a la mínima velocitat d'agitació (800 rpm) i a la màxima consistència de treball (12%), sempre que la qualitat de la pasta (desfibratge, despreniment de tinta i fragmentació de tinta) ho permeti, com és el cas que s'estudia.

Donat que ja s'ha vist que cap de les condicions mecàniques proposades modificava substancialment ni el despreniment ni la fragmentació de les partícules de tinta, i donat que el fenomen de la redeposició, tot i que no s'observa, és millor prevenir-lo

minimitzant-ne les possibilitats a la seva existència, es poden establir també les condicions de treball que optimitzen el procés, mínim consum i màxima qualitat, que equivalen a les anteriorment esmentades de: 9 minuts de desintegració, 800 rpm de velocitat d'agitació i 12% de consistència.

El comportament diferencial que presentaven el tensioactiu sulfatat de cadena llarga i la duresa de treball sobre el consum energètic és la causa de la seva significància també sobre el consum específic d'energia que mostra el test d'efectes, i els motius ja s'ha esmentat anteriorment.

Només resta visualitzar els resultats d'Índex de Somerville, com a mesura de la qualitat del desfibratge, front el consum específic d'energia, que es presenta en la figura 6-62.

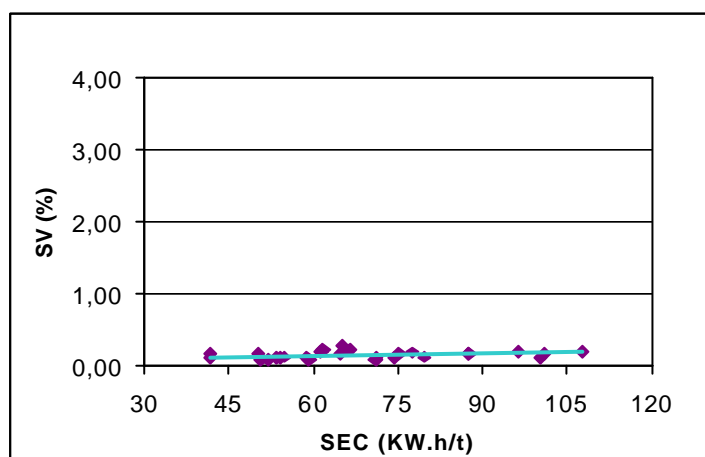


Figura 6-62: Valors d'Índex de Somerville front Consum Específic d'Energia.

Tal com ja s'havia constatat en l'estudi cinètic sobre el consum energètic, a 9 minuts de desintegració, que és el mínim temps escollit en el pla experimental proposat, el grau de desfibratge obtingut era molt bo, per sota del 0.3% a qualsevol de les velocitats i consistències provades.

6.5 ESTUDI DE L'ELIMINACIÓ DE LA TINTA PER FLOTACIÓ.

Una bona eliminació de partícules de tinta pel procés de flotació exigeix un bon despreniment tinta-fibra durant la desintegració, ja que només així és possible el procés físic de separació tinta-fibra i aconseguir una suspensió de fibres cel·lulòsiques *netes* de tinta i una fragmentació adequada de les partícules de tinta, per tal d'obtenir una distribució de diàmetres de partícula òptims per a ser eliminades per adhesió i ascensió amb les bombolles d'aire en la flotació, i la mínima redeposició de partícules de tinta tant al lumen de les fibres (irreversible) com a les seves concavitats (reversible).

Si el procés d'eliminació que s'aplica és el rentat, només serà necessari escollir un tamís amb un pas de llum superior al diàmetre esperat per a les partícules de tinta, i en general, el mínim tamís necessari per a retenir les fibres serà suficientment obert com per deixar passar les partícules de tinta i el fins (Horack i Jarrehult, 1989). Però si el procés d'eliminació que es duu a terme és la flotació, aleshores el diàmetre promig de partícula de tinta obtingut en desintegració és un factor important de cara a una evolució satisfactòria del procés global de destintatge. La bibliografia parla d'un diàmetre promig òptim de partícula de tinta que oscil·la entre 40 i 100 μm , tot i que Julien Saint Amand (1991) centra entre 2 i 100 μm els diàmetres de tinta que permeten adherir-se bé a les bombolles d'aire i flotar cap a la superfície; l'estudi teòric probabilístic de la col·lisió, adhesió i estabilització partícula-bombolla amb les aportacions respectives dels diferents autors ja ha estat àmpliament desglossat a la bibliografia (Pèlach, 1997). Tal com s'ha vist en l'anàlisi sobre la fragmentació de tinta, les condicions operatòries aplicades aquest estudi en la desintegració, condueixen a un diàmetre promig de partícula entre 5 i 10 μm . Per tant, d'entrada les condicions de partida del procés de flotació són poc favorables, ja que la distribució de diàmetres de partícula obtinguts es troba al límit inferior dels diàmetres de partícula aptes per a ser eliminats pel procés de flotació.

Les interaccions hidrodinàmiques induïdes en l'etapa de flotació seran les que promouran la col·lisió entre les partícules sòlides i les bombolles d'aire amb la seva

corresponent adhesió, ascensió i eliminació per la part superior de la cel·la de flotació. En l'estudi que es proposa, aquestes interaccions hidrodinàmiques s'han mantingut constants per a totes les experiències realitzades i s'ha dut a terme l'etapa de flotació a les mateixes condicions de consistència (1%), de velocitat d'agitació del rotor (1100 rpm) així com de cabal i pressió d'aire (750 L/h i 1 atmosfera, respectivament). S'han seleccionat aquestes condicions, d'acord amb la bibliografia publicada, i s'han mantingut constants a totes les flotacions per tal de visualitzar l'actuació dels quatre tensioactius sota un mateix efecte hidrodinàmic, així com per centrar l'atenció en les diferències que infereixen la resta de variables provades a la desintegració sobre el procés de flotació.

Els mecanismes basats en interaccions físico-químiques seran els encarregats d'aconseguir l'adhesió entre les bombolles d'aire i les partícules de tinta per tal de ser igualment eliminades. És en aquest punt on la utilització d'un tipus de tensioactiu concret i la presència o absència d'ions calci en el medi poden condicionar el grau de disminució de l'energia de superfície que cada tensioactiu proporciona a les interfases aire/aigua, així com els mecanismes d'eliminació de les partícules hidròfobes (tinta), amb la major o menor eficàcia global aconseguida per cada condició particular.

La complexitat d'un mètode de separació com és la flotació esdevé del fet que és un procés que combina la conjunció de moltes interaccions diferents tant a nivell macroscòpic com microscòpic. La mateixa coexistència de fases sòlida, líquida i gasosa en un únic sistema és suficient per deixar entreveure la quantitat de microprocessos que es poden donar d'una manera simultània i successiva en l'espai i en el temps.

Tal com s'ha comentat en els apartats anteriors, de les anàlisis realitzades sobre les formetes per avaluar el despreniment de la tinta i la seva fragmentació (en hiper-reatat i desintegració respectivament), la mesura més útil ha estat la concentració efectiva de tinta residual (ERIC) ja que la blancor podia distorsionar la interpretació dels resultats (en hiper-reatat) o bé no aportar cap informació addicional (en desintegració). En canvi, quan el procés de destintatge ha finalitzat (flotació) i tenim una suspensió fibrosa més o menys *neteja* de tinta, és interessant saber quina és la blancor final de les mostres de paper que se n'obtinguin.

Sempre caldrà mesurar l'ERIC per conèixer la quantitat de tinta que no s'ha pogut eliminar i calcular quin ha estat el rendiment en tinta eliminada pel nostre procés de destintatge. Podria haver-hi condicions on la tinta globalment eliminada fós superior en un cas que en un altre (mateixos valors d'ERIC en flotació) però amb l'aparença final de les formetes (blancor) diferent; com si el guany de blancor fós millor en unes condicions que en d'altres.

Es prenen les dades de concentració efectiva de tinta residual i de blancor de l'etapa de flotació i se'n realitza un anàlisi test d'efectes per discriminar la significància de les variables del procés. El resultat es mostra en la taula 6-28. Les variables de consistència, velocitat d'agitació i temps de desintegració són les variables modificades durant la desintegració. Es consideren com a variables que també afecten l'etapa de flotació perquè influeixen sobre les condicions de partida (despreniment de tinta i grau de fragmentació) de cada flotació realitzada.

Taula 6-28: Test d'efectes realitzat sobre les dades d'ERIC i blancor obtingudes a l'etapa de flotació.

	CAMP	Graus de llibertat	Suma de quadrats	F Ratio	Prob > F
ERIC	Consistència	2	23799.96	3.813	0.024
	rpm	2	48.433.18	6.891	0.001
	Temps D	2	42.865.22	6.099	0.003
	Duresa	1	93432.67	26.589	0.000
	Tensioactiu	3	836031.28	79.308	0.000
Blancor	Consistència	2	6.787	1.606	0.203
	rpm	2	10.026	2.368	0.096
	Temps D	2	26.616	6.287	0.002
	Duresa	1	4.318	2.040	0.155
	Tensioactiu	3	665.038	104.734	0.000

Tant a partir dels resultats d'ERIC com de blancor obtinguts, el tipus de tensioactiu utilitzat serà la variable que condicionarà més fortament l'èxit del procés de flotació. Pel que fa al nivell duresa de l'aigua, el test d'efectes global la presenta com a variable significativa quan s'avalua la tinta residual de les formetes i gens significativa segons les mesures de blancor realitzades. Les variables mecàniques són comparativament molt

menys significatives que el tipus de tensioactiu emprat però caldrà avaluar la seva influència tant sobre els resultats d'ERIC com de blancor. De manera que es fa necessària una avaluació individual de cada variable per tal de discernir la seva influència sobre la quantitat de tinta i l'aparença final de les formetes obtingudes al final del procés de destintatge.

6.5.1 Influència de la llargada de la cadena.

Es prenen les dades del total d'experiències realitzades i s'agrupen en funció del grup iònic per tal d'avaluar-ne la llargada de la cadena hidrofòbica.

□ AVALUACIÓ DELS RESULTATS D'ERIC

Les taules 6-12 i 6-30 mostren els resultats del test d'efectes realitzats sobre les mesures d'ERIC de les formetes de flotació.

Taula 6-29: Test d'efectes sobre les dades de flotació realitzat als experiments que utilitzen tensioactius sulfatats.

	CAMP	Graus de llibertat	Suma de quadrats	F Ratio	Prob > F
ERIC	Consistència	2	26113.405	4.105	0.019
	rpm	2	81373.963	12.792	0.000
	Temps D	2	21986.801	3.456	0.035
	Duresa	1	2630.694	0.827	0.365
	Long. cadena	1	65247.788	20.514	0.000

Taula 6-30: Test d'efectes sobre les dades de flotació realitzat als experiments que utilitzen tensioactius carboxilats.

	CAMP	Graus de llibertat	Suma de quadrats	F Ratio	Prob > F
ERIC	Consistència	2	4423.86	1.064	0.349
	rpm	2	1539.73	0.370	0.691
	Temps D	2	23246.85	5.592	0.005
	Duresa	1	238088.87	114.548	0.000
	Long. cadena	1	124306.83	59.805	0.000

S'observa que la llargada de la cadena hidrocarbonada, tot i essent una variable significativa per als dos grups iònics estudiats, no ho és amb la mateixa intensitat en cada cas. Pels tensioactius amb grup iònic sulfatat es presenta com la variable més influent. En canvi, pels tensioactius carboxilats la longitud de cadena serà una variable que condicionarà molt els resultats de flotació però no tant la duresa d'aigua.

Per tal de separar els efectes de les variables longitud de cadena i duresa de l'aigua i es realitza un test d'efectes parcial de les dades agrupan els resultats obtinguts a cada duresa de treball:

Taula 6-31: Resultat del test d'efectes sobre la variable longitud de cadena pels tensioactius sulfatats a cada duresa de treball.

OSO ₃ -CC-CLL	Valors Prob > F	
	0° HF	19° HF
Long. cadena	0.1822	0.0000

Taula 6-32: Resultat del test d'efectes sobre la variable longitud de cadena pels tensioactius carboxilats a cada duresa de treball.

COO-CC-CLL	Valors Prob > F	
	0° HF	19° HF
Long. cadena	0.0000	0.0026

Així, mentre que pels tensioactius carboxilats la llargada de la cadena hidrocarbonada ens condicionarà sempre els resultats finals obtinguts, tot i que per aquests tensioactius el més significatiu és la duresa de l'aigua (tal com mostra el test d'efectes global per aquest tensioactiu, taula 6-30), pels tensioactius sulfatats el tamany de la cadena hidrofòbica només modificarà els resultats obtinguts quan es treballi amb aigua dura.

A la figura 6-63 s'analitza la tendència de la influència de la longitud de cadena per als tensioactius sulfatats.

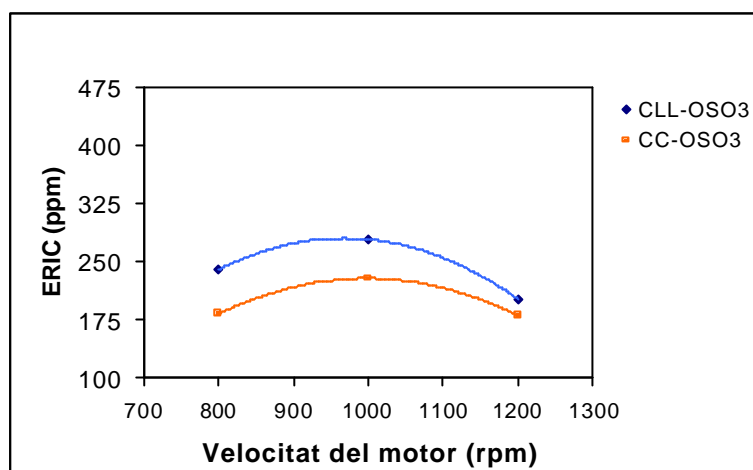


Figura 6-63: ERIC de flotació front velocitat d'agitació del motor pels tensioactius sulfatats.

Els valors inferiors d'ERIC impliquen menor concentració de tinta present en la formeta, o bé major proporció de tinta eliminada per flotació. De manera que el tensioactiu sulfatat de cadena curta ofereix una suspensió fibrosa més neta de tinta un cop finalitzat el procés de desintatge. De manera que quan es treballi amb un tensioactiu sulfatat, de cara a aconseguir eliminar més quantitat de tinta, una longitud de cadena de 12 a 14 àtoms de carboni és més favorable que no pas una de 16 a 18 àtoms de carboni.

L'efecte de la llargada de la cadena pels tensioactius carboxilats es mostra en la figura 6-64.

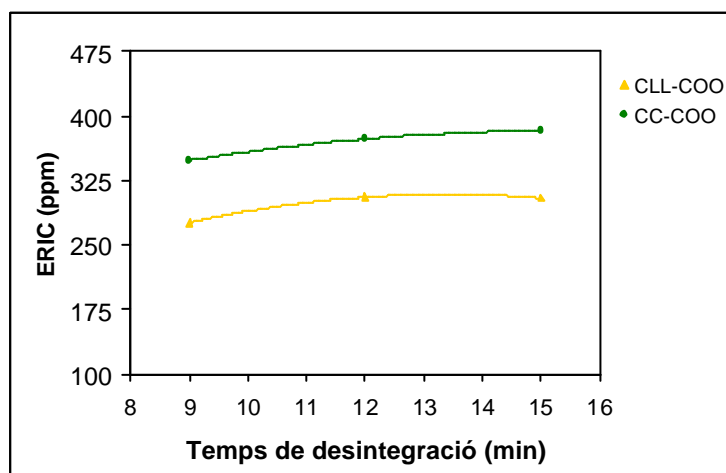


Figura 6-64: ERIC de flotació front velocitat d'agitació del motor pels tensioactius sulfatats.

Pels tensioactius carboxilats, en canvi, els resultats d'ERIC de flotació més baixos s'aconsegueixen amb la longitud de cadena llarga. Aquest fet podria ser degut, d'una banda a un millor comportament col·lector del tensioactiu carboxilat de cadena llarga sobre el de cadena curta, i d'altra a la major fragmentació que promou el tensioactiu carboxilat de cadena curta, amb la pitjor flotabilitat que transfereix a les partícules de tinta aquest fet.

L'avaluació de l'actuació col·lectora d'un tensioactiu s'ha de realitzar sempre considerant l'estat de la suspensió de partida. Per això la valoració definitiva es durà a terme a partir del càlcul dels índexs de destintabilitat, que s'utilitzen com a rendiments d'eficiència del procés de destintatge.

Segons els resultats avaluats fins ara es pot dir que, l'efecte de la longitud de la cadena hidrofòbica pel que fa a tinta residual en les formetes de flotació canvia totalment en funció de si es treballa amb un tensioactiu sulfatat o bé carboxilat:

- pels tensioactius sulfatats la longitud de cadena curta condueix a una major eliminació de tinta per flotació,
- pels tensioactius carboxilats la longitud de cadena llarga és la que afavoreix més l'eliminació de tinta per flotació.

□ AVALUACIÓ DELS RESULTATS DE BLANCOR.

S'aplica el mateix tractament estadístic a les mesures de blancor obtingudes de les formetes de flotació. El resultat del test d'efectes es mostra en les taules 6-33 i 6-34.

Taula 6-33: Test d'efectes realitzat als experiments que utilitzen tensioactius sulfatats.

	CAMP	Graus de llibertat	Suma de quadrats	F Ratio	Prob > F
BLANCOR	Consistència	2	9.200	3.245	0.043
	rpm	2	11.971	4.223	0.017
	Temps D	2	16.310	5.753	0.004
	Duresa	1	48.978	34.555	0.000
	Long. cadena	1	77.436	54.633	0.000

Taula 6-34: Test d'efectes realitzat als experiments que utilitzen tensioactius carboxilats.

	CAMP	Graus de llibertat	Suma de quadrats	F Ratio	Prob > F
BLANCOR	Consistència	2	0.645	0.265	0.767
	rpm	2	12.803	5.270	0.006
	Temps D	2	13.920	5.730	0.004
	Duresa	1	104.288	85.856	0.000
	Long. cadena	1	138.513	114.032	0.000

Comparan les taules 6-33 i 6-34 amb les taules 6-29 i 6-30 se n'extreuen les següents diferències:

- pels tensioactius sulfatats: la llargada de la cadena és la variable que explica millor els resultats de blancor obtinguts en flotació (semblantment que per a les mesures d'ERIC); seguida de la duresa de l'aigua, que no presentava significància en la variació de les mesures de tinta residual;
- pels tensioactius carboxilats: el tamany de la cadena hidrocarbonada és la variable més significativa per davant de la duresa de l'aigua, que era la més rellevant en el test d'efectes sobre els valors d'ERIC.

De manera que, pel que fa a dades de blancor de les formetes de flotació, la longitud de la cadena és la variable que més condiciona el resultat final obtingut sigui quin sigui el grup iònic emprat. La figura 6-65 avalua el comportament de la blancor quan es treballa amb els tensioactius sulfatats.

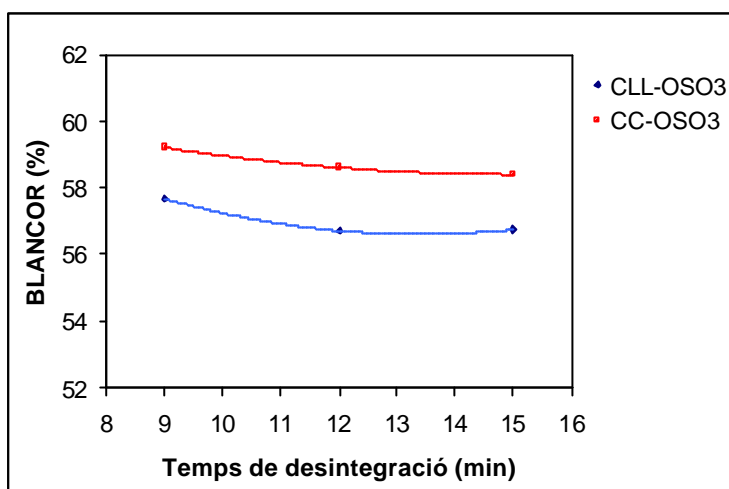


Figura 6-65: Blancor de flotació front velocitat del motor pels tensioactius sulfatats.

Les diferències en quan a punts de blancor obtinguts sempre són molt menors que les que hi pugui haver entre valors d'ERIC, però, pels dos casos presentats en el gràfic es pot dir que les blancors aconseguides en flotació per a les dues longituds de cadena són realment diferents i, en particular, que és millor utilitzar la cadena hidrocarbonada curta que no pas la llarga quan es treballa amb els tensioactius sulfatats.

Els valors de blancor mesurats en les formetes de flotació obtingudes a partir dels tensioactius carboxilats es mostren en la figura 6-66.

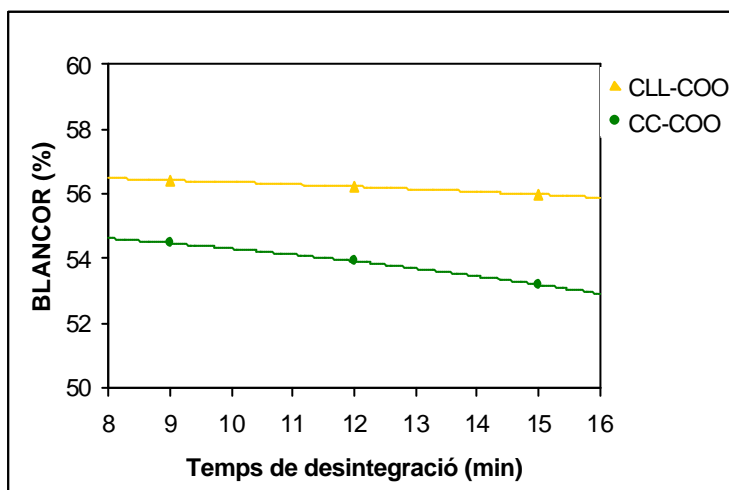


Figura 6-66: Blancor de flotació front velocitat del motor pels tensioactius carboxilats.

Si el tensioactiu utilitzat és un sabó sòdic, aleshores s'obtenen valors de blancor més elevats a partir de la longitud de cadena.

Pel que fa a la influència que presenta la llargada de la cadena sobre els resultats obtinguts, les dades de blancor i ERIC de flotació es corresponen i donen la mateixa informació.

6.5.2 Influència del tipus de grup iònic.

S'agrupen els experiments realitzats amb els tensioactius que presenten la mateixa longitud de cadea per tal de comparar la influència de cada grup iònic.

□ AVALUACIÓ DELS RESULTATS D'ERIC.

El resultat del test d'efectes sobre els resultats d'ERIC dels experiments realitzats amb els tensioactius de cadena llarga i curta es mostren a les taules 6-35 i 6-36 respectivament.

Taula 6-35: Test d'efectes realitzat sobre els valors d'ERIC de flotació del bloc d'experiments que utilitzen tensioactiu de cadena llarga.

	CAMP	Graus de llibertat	Suma de quadrats	F Ratio	Prob > F
ERIC	Consistència	2	44945.646	5.818	0.004
	rpm	2	36640.862	4.743	0.011
	Temps D	2	19693.035	2.549	0.083
	Duresa	1	1599.303	0.414	0.521
	Grup iònic	1	40862.650	10.580	0.001

Taula 6-36: Test d'efectes realitzat sobre els valors d'ERIC de flotació del bloc d'experiments que utilitzen tensioactiu de cadena curta.

	CAMP	Graus de llibertat	Suma de quadrats	F Ratio	Prob > F
ERIC	Consistència	2	14093.83	2.833	0.063
	rpm	2	22166.29	4.457	0.014
	Temps D	2	19670.90	3.955	0.022
	Duresa	1	139579.58	56.131	0.000
	Grup iònic	1	784081.62	315.314	0.000

Per a les dues longituds de cadena estudiades, el tipus de grup iònic utilitzat és la variable que més condicionarà els resultats finals de concentració de tinta en les formetes de flotació. Si es representen en un mateix gràfic els valors ERIC de flotació per als experiments realitzats amb una mateix tipus de tensioactiu obtenim la figura 6-67.

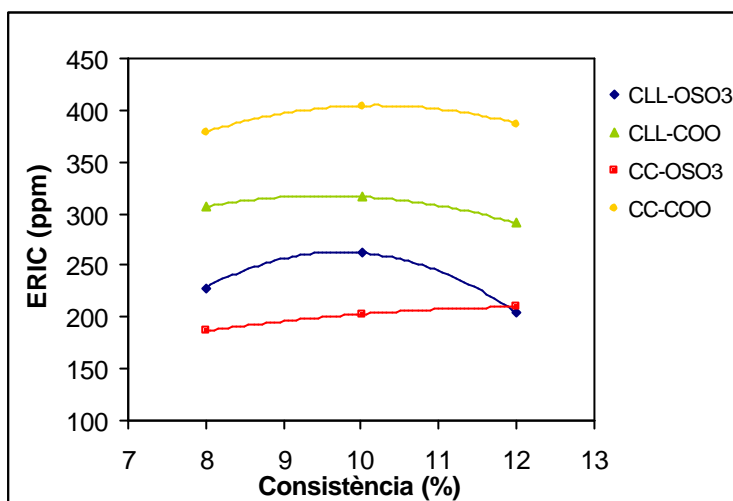


Figura 6-67: ERIC de flotació pels tensioactius sulfatat i carboxilat a les dues longituds de cadena estudiades.

On s'observa que, independentment de la llargada de la cadena del tensioactiu, el grup iònic sulfatat proporciona una eliminació de tinta per flotació superior (valors d'ERIC inferiors). El fet que el grup iònic sulfatat actui com a millor col·lector que el carboxilat s'accentua quan es treballa amb la longitud de cadena curta, sigui pel major grau de feagmentació de tinta que ofereix el tensioactiu carboxilat de cadena curta o bé pel fet que augmentar la contribució hidròfoba en el tensioactiu pot minimitzar els efectes de millora que un grup iònic pugui presentar vers l'altre.

□ AVALUACIÓ DELS RESULTATS DE BLANCOR.

El resultat dels tests d'efectes realitzat sobre les dades de blancor agrupades segons els exèriments que utilitzen tensioactius amb la mateixa longitud de cadena es mostra en les taules 6-37 i 6-38.

Taula 6-37: Test d'efectes realitzat sobre els valors d'ERIC de flotació del bloc d'experiments que utilitzen tensioactiu de cadena llarga.

	CAMP	Graus de llibertat	Suma de quadrats	F Ratio	Prob > F
BLANCOR	Consistència	2	10.896	1.946	0.148
	rpm	2	5.785	1.033	0.359
	Temps D	2	8.295	1.482	0.232
	Duresa	1	1.659	0.593	0.443
	Tensioactiu	1	14.281	5.103	0.026

Taula 6-38: Test d'efectes realitzat sobre els valors d'ERIC de flotació del bloc d'experiments que utilitzen tensioactiu de cadena curta.

	CAMP	Graus de llibertat	Suma de quadrats	F Ratio	Prob > F
BLANCOR	Consistència	2	1.503	0.536	0.586
	rpm	2	4.105	1.465	0.235
	Temps D	2	16.340	5.832	0.004
	Duresa	1	1.632	1.165	0.282
	Tensioactiu	1	624.124	445.533	0.000

Clarament, la variable que més afecta el resultat final de blancor és el tipus de grup iònic utilitzat per a cadascuna de les longituds de cadena estudiades.

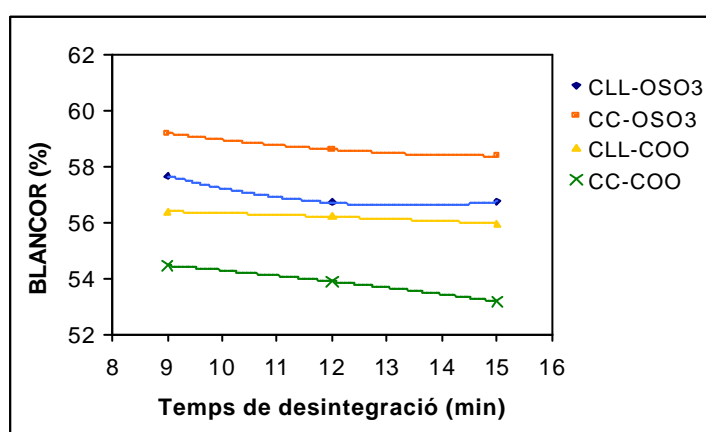
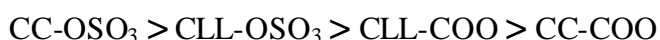


Figura 6-68: Blancor de flotació front temps de desintegració pels quatre tensioactiu utilitzats.

El gràfic de la figura 6-68 permet visualitzar les blancors de flotació obtingudes segons el tipus de tensioactiu utilitzat. S'obtenen blancors més altes amb els tensioactius sulfatats. A les dues longituds de cadena, el grup iònic sulfatat actua com a millor col·lector en flotació que el grup iònic carboxilat.

Pel que fa a eliminació de tinta per flotació, i com a conclusió del que s'ha avaluat en els dos últims apartats tant a partir de les dades de blancor com d'ERIC, es pot dir que la classificació dels quatre tensioactius estudiats segons la seva actuació col·lectora és:



6.5.3 Influència de la duresa de l'aigua.

□ AVALUACIÓ DELS RESULTATS D'ERIC.

Si s'avalua l'efecte d'aquesta variable per a cada tensioactiu particular (taula 6-29), s'observa que la duresa de l'aigua sempre es presenta com una variable molt significativa quan s'utilitzen els tensioactius carboxilats. En els tensioactius sulfatats la presència d'ions calci no serà un factor rellevant quan es tracti del tensioactiu sulfatat de cadena curta però sí que condicionarà una mica els resultats si treballem amb el tensioactiu sulfatat de cadena llarga.

Taula 6-39: Resultat dels tests d'efectes sobre els valors d'ERIC de flotació obtinguts amb els experiments realitzats amb un mateix tipus de tensioactiu.

	Valors Prob > F			
Camp	CLL-OSO₃	CC-OSO₃	CLL-COO	CC-COO
Duresa	0.047	0.196	0.000	0.000

La representació gràfica dels resultats visualitza el sentit de la tendència en cada cas. A la figura 6-69 es mostra l'efecte de la duresa pel tensioactiu sulfatat de cadena llarga i es compara amb els resultats d'ERIC del tensioactiu sulfatat de cadena curta, promitjant els resultats a les dues dureses, pel fet que la duresa esdevé no significativa per aquest tensioactiu concret.

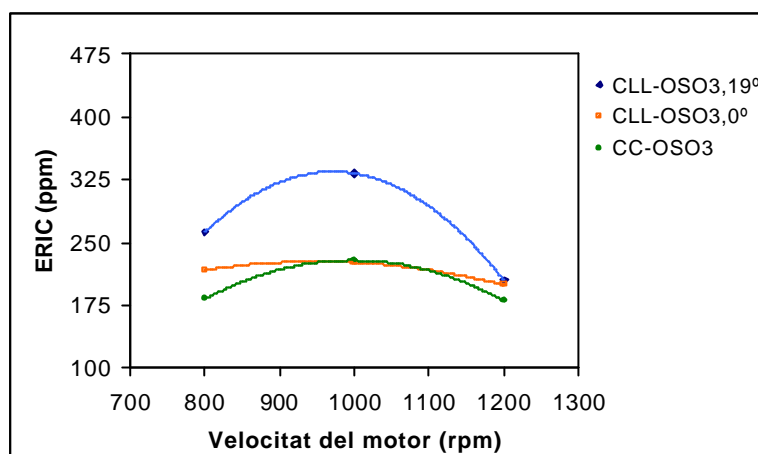


Figura 6-69: ERIC de flotació front velocitat d'agitació del motor pels tensioactius sulfatats a cada duresa de treball.

En concret, la presència d'ions calci en el medi, quan s'utilitza el tensioactiu sulfatat de cadena llarga, actua desfavorint l'eliminació de la tinta per flotació.

Els resultats de flotació quan el tensioactiu utilitzat és el carboxilat s'expressa en el gràfic de la figura 6-70.

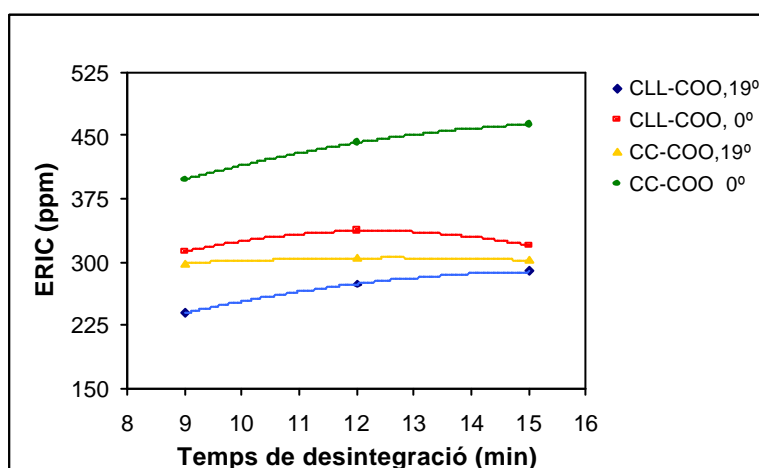


Figura 6-70: ERIC de flotació front velocitat d'agitació del motor pels tensioactius carboxilats a cada duresa de treball.

En canvi, pels tensioactius carboxilats, la presència d'ions calci en el medi modifica el resultat final en el sentit d'afavorir l'eliminació de la tinta per flotació (a 19° HF de duresa valors d'ERIC inferiors per a cada longitud de cadena).

La superioritat del tensioactiu CC-OSO₃ sobre els altres tensioactius, a qualsevol duresa de treball, es fa palesa en que els seus pitjors resultats d'eliminació (a 1000 rpm, valor d'ERIC de 228.62 ppm; figura 6-69) són millors que els que aconseguixen els tensioactius carboxilats fins i tot en presència d'ions calci (CLL-COO, a 19° HF i a 9 minuts, valor d'ERIC de 239.79 ppm; figura 6-70).

□ AVALUACIÓ DELS RESULTATS DE BLANCOR.

Pel que fa a la blancor final de les formetes de flotació, tant si es comparen els resultats obtinguts per als dos tipus de grups iònics com si es fa per a cada tensioactiu particular, la duresa de l'aigua es comporta com una variable significativa del procés.

Taula 6-40: Resultat dels tests d'efectes sobre els valors de blancor de flotació obtinguts amb els experiments realitzats amb un mateix tipus de tensioactiu.

Camp	Valors Prob > F			
	CLL-OSO ₃	CC-OSO ₃	CLL-COO	CC-COO
Duresa	0.001	0.000	0.000	0.000

Si es representen els resultats obtinguts en funció del grup iònic s'obtenen les gràfiques de les figures 6-71 i 6-72.

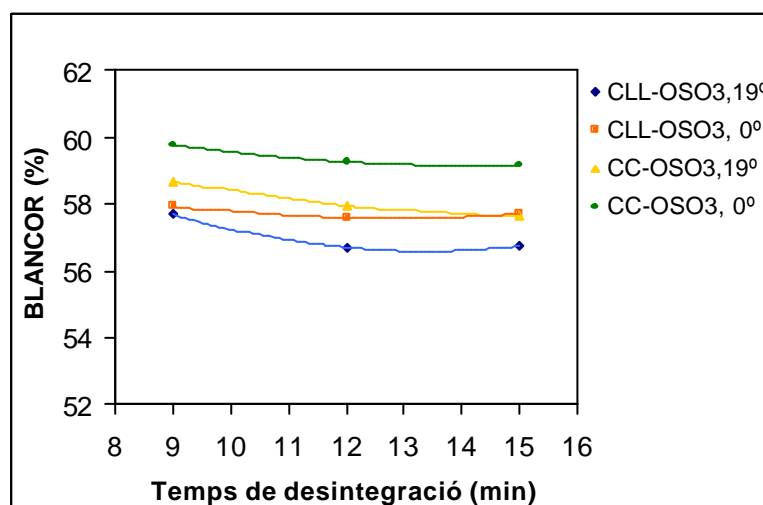


Figura 6-71: Blancor de flotació pels tensioactius sulfatats a les dues dureses de treball.

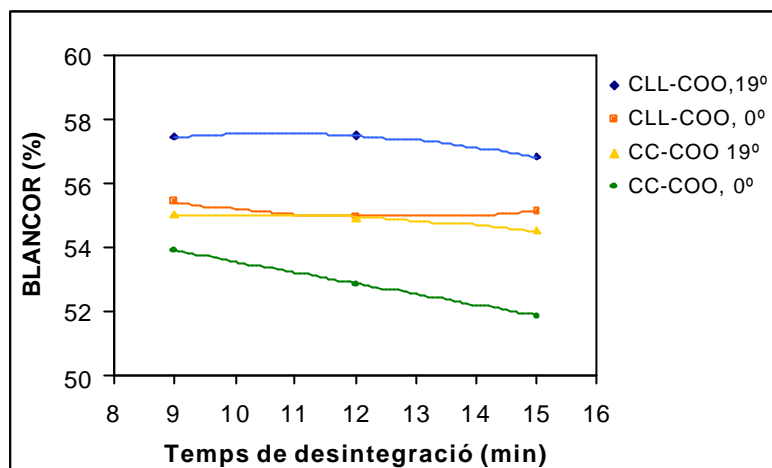


Figura 6-72: Blancor de flotació pels tensioactius carboxilats a les dues dureses de treball.

Tant pels tensioactius sulfatats com pels carboxilats la duresa de l'aigua és una variable significativa del procés ja que es pot menysprear el seu efecte sobre els resultats de blancor obtinguts en flotació. Però el seu comportament és oposat en cada grup iònic. Així, mentre que pels tensioactius sulfatats la presència d'ions calci en el medi desfavoreix la blancor final obtinguda (millors resultats a 0° HF que a 19° HF de duresa), en els tensioactius carboxilats s'aconsegueixen blancors més elevades en presència d'ions calci (millors resultats a 19° HF que a 0° HF de duresa). Caldrà discernir quina és actuació dels ions calci durant la flotació en cada cas que fa modificar tant radicalment els resultats segons sigui la naturalesa la part polar del tensioactiu.

Els valors de blancor de flotació també reflecteixen el fet que els tensioactius sulfatats condueixen cap a millors resultats que els carboxilats ja que, si es comparen els gràfics de les figures 6-71 i 6-72 s'aprecia clarament que les condicions més favorables pels tensioactius carboxilats (CLL-COO, 19° HF) es troben a la frontera dels pitjors resultats de blancor obtinguts a partir de les condicions més desfavorables pels tensioactius sulfatats (CLL-OSO₃, 19° HF), tal com explicita la taula 6-41:

Taula 6-41: Blancor de flotació obtingudes amb les condicions més favorables pels tensioactius carboxilats i les més desfavorables pels tensioactius sulfatats.

	CLL-COO, 19°	CLL-OSO ₃ , 19°
9'	57.43	57.67
12'	57.47	56.71
15'	56.82	56.75

L'ordenació dels tensioactius a les dues dureses de treball segons valors d'ERIC obtinguts en flotació seria:

$$\text{CC-OSO}_3, 0^\circ > \text{CC-OSO}_3, 19^\circ > \text{CLL-OSO}_3, 0^\circ > \text{CLL-OSO}_3, 19^\circ \gg$$

$$\text{CLL-COO}, 19^\circ > \text{CLL-COO}, 0^\circ > \text{CC-COO}, 19^\circ > \text{CC-COO}, 0^\circ$$

O bé, el que és el mateix: en termes de tinta residual a les formetes de flotació es podria establir que:

$$\left. \begin{array}{ll} \text{en } -\text{OSO}_3: & \text{en } -\text{COO}: \\ \text{CC} > \text{CLL} & \text{CLL} > \text{CC} \\ 0^\circ > 19^\circ & 19^\circ > 0^\circ \end{array} \right\} \text{ i sempre } \text{OSO}_3 > \text{COO}$$

on el símbol $>$ implica “millor que”, això és, oferir “menor quantitat de tinta residual”.

6.5.4 Determinació de les condicions més favorables a la flotació.

Tot procés de destintatge pretén aconseguir una suspensió de fibres cel·lulòsiques el més neta de contaminants (tinta) i amb la millor aparença visual (blancor) possible. D'aquí que l'interès cerca aquelles condicions de flotació que condueixin a formetes amb poca concentració efectiva de tinta residual (valors d'ERIC baixos) i amb la blancor més elevada possible (punts de blancor superiors, en percentatge).

Tal com s'ha comentat per a totes les experiències de flotació realitzades, s'han mantingut constants aquells paràmetres que modifiquen les condicions hidrodinàmiques del sistema com són la consistència de treball, la velocitat d'agitació del rotor, i la pressió i cabal d'aire d'entrada. Per tant, cal considerar que s'han realitzat totes les flotacions amb la mateixa quantitat d'aire, amb unes bombolles d'aire de diàmetres comparativament semblants (definides per la pressió i cabal d'aire així com per la velocitat d'agitació del sistema) i sota l'acció del mateix temps d'aplicació (constant a 12 minuts). De manera que, les inevitables diferències hidrodinàmiques entre flotacions d'experiments diferents, derivessin majoritàriament de les característiques pròpies del tensioactiu emprat, com és la tensió superficial a la bombolla determinada per la

naturalesa i concentració del tensioactiu. Donat que la consistència de flotació s'ha mantingut constant a l'1%, la concentració de tensioactiu durant la flotació també ha estat constant a cada tensioactiu i pren el valor que mostra la taula 6-42:

Taula 6-42: Concentració de tensioactiu a flotació per a cada tensioactiu.

TENSIOACITU	Concentració en flotació (mol/L)
CC-COO ⁻ Na ⁺	1.734 10 ⁻⁴
CLL-COO ⁻ Na ⁺	1.342 10 ⁻⁴
CC-OSO ₃ ⁻ Na ⁺	1.348 10 ⁻⁴
CLL-OSO ₃ ⁻ Na ⁺	1.098 10 ⁻⁴

Així, tant les variacions hidrodinàmiques com les variacions físico-químiques que experimenten les flotacions realitzades es deuen a la naturalesa del tensioactiu aplicat i a la presència o absència d'ions calci en el medi; la duresa de l'aigua és també una variable a flotació.

Per tal de discernir les condicions més favorables de l'etapa de flotació (tipus de tensioactiu i grau de duresa de l'aigua utilitzats), es representen els valors de concentració efectiva de tinta residual i de blancor de les formetes de flotació obtingudes. La figura 6-73 presenta els valors ERIC promig de les flotacions realitzades amb cada tensioactiu i a les dues dureses de treball.

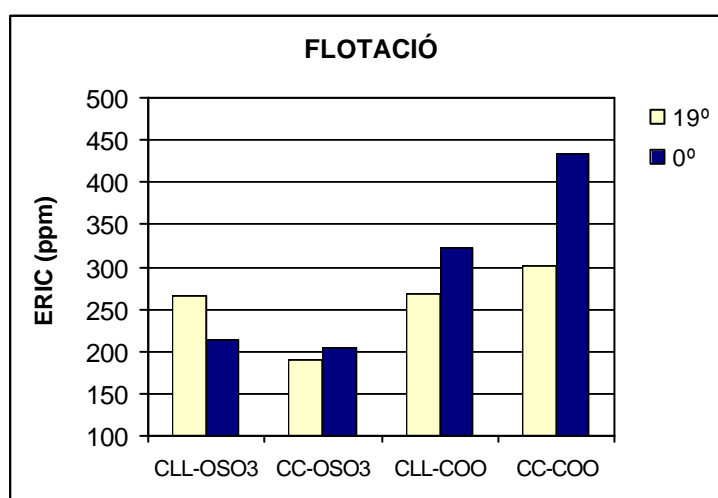


Figura 6-73: ERIC de flotació per a cada tensioactiu i a les dues dureses de treball.

La situació de màxima eliminació de tinta, això és, de mínima concentració de tinta residual a les formetes de flotació, s'aconsegueix amb els tensioactius sulfatats. El sulfatat de cadena curta, 19° HF de duresa, és el que ofereix les millors condicions d'ERIC obtingudes a flotació. Per aquest tensioactiu no s'aprecien diferències entre els resultats de concentració de tinta trobats a les dues dureses, de manera que es pot dir que és el que condueix als valors d'ERIC de flotació més baixos. Els dos tensioactius carboxilats presenten els valors d'ERIC més elevats, sobretot el carboxilat de cadena curta a 0° HF de duresa.

La presència d'ions calci en el medi millora sempre i d'una manera considerable l'eliminació de tinta quan es treballa amb els tensioactius carboxilats. En canvi, amb els tensioactius sulfatats, la presència d'ions calci, millora poc sensiblement l'eliminació de la tinta (cas del de cadena curta) o, fins i tot, provoca una disminució de l'eliminació total de la tinta present (cas del de cadena llarga).

Si s'avalua la 'devallada' que experimenten els valors absoluts d'ERIC trobats entre l'etapa de desintegració i la de flotació s'obté el gràfic de la figura 6-74:

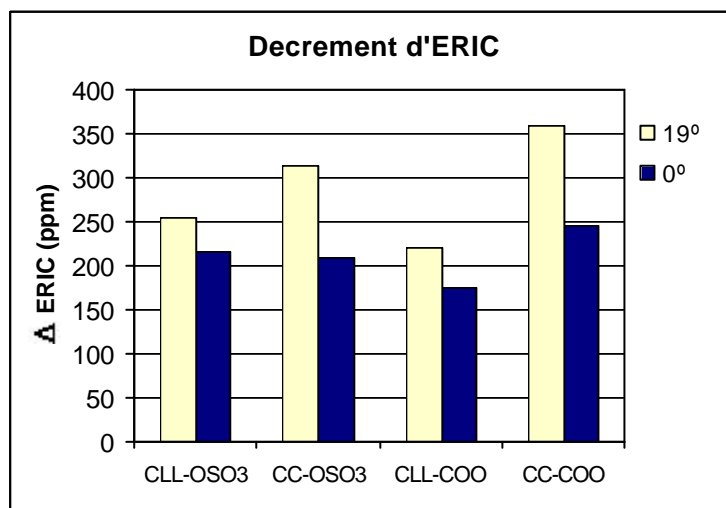


Figura 6-74: Decrement que experimenten els valors d'ERIC entre les etapes de desintegració i flotació per a cada tipus de tensioactiu i a cada duresa de treball.

El decrement d'ERIC, que indica la diferència entre les mesures d'ERIC realitzades a desintegració i a flotació, reflexa la millora (en quant a menor quantitat final de tinta) que

el procés de flotació representa per a cada situació de destintatge provada. Del gràfic 6-74 es dedueix que el decrement d'ERIC sempre és superior a 19° HF de duresa que no pas a 0° HF de duresa i que el tensioactiu que experimenta la devallada més pronunciada, a cada duresa de treball, és el carboxilat de cadena curta. Però aquest fet no implica un millor comportament del tensioactiu carboxilat de cadena curta en flotació que els altres, ja que al final (ERIC's finals de flotació) les formetes obtingudes a partir d'aquest tensioactiu mostren major quantitat de tinta residual que en les obtingudes amb els altres tensioactius, i en concret, amb el tensioactiu sulfatat de cadena curta.

Per tal d'explicar aquests fets, caldrà desxifrar els possibles mecanismes que poden intervenir en la flotació així com avaluar l'efecte de les condicions experimentals assajades en l'etapa prèvia (desintegració) que configuren unes condicions de partida (despreniment i fragmentació de tinta) concretes per a cada cas.

Les dades de blancor de flotació obtingudes per a cada tensioactiu i a les dues dureses de treball es representen en el gràfic de la figura 6-75.

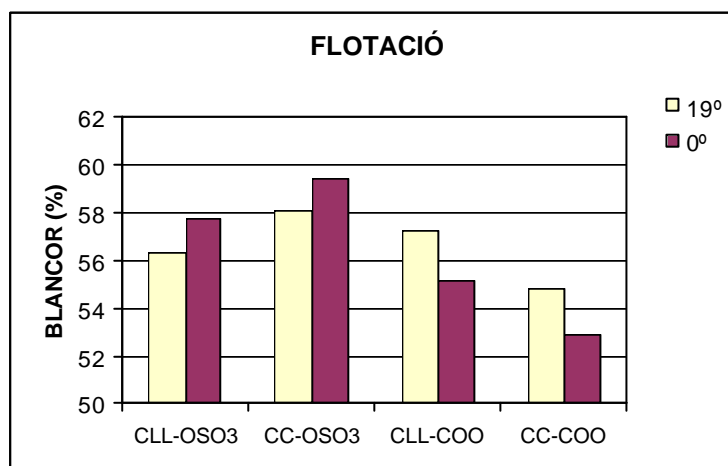


Figura 6-75: Blancor de les fometes de flotació obtingudes per a cada tensioactiu i a les dues dureses de treball.

En termes de blancor aconseguida, el millor tensioactiu aplicat també és el tensioactiu sulfatat de cadena curta i el que presenta els pitjors resultats és el carboxilat de cadena curta. El grup iònic sulfatat, en general ofereix blancors més altes que el carboxilat. Pel que fa a blancor final obtinguda el fet més destacable és el diferent comportament

davant la presència d'ions calci en la flotació que experimenten els tensioactius carboxilats i els sulfatats. Mentre que pels tensioactius carboxilats la presència d'ions calci millora considerablement la blancor aconseguida, pels tensioactius sulfatats les blancors més elevades s'obtenen a 0° HF de duresa. Això fa pensar en l'existència de mecanismes d'eliminació de tinta per flotació diferents per a cada tipus de grup iònic, i, en concret, més eficients amb els tensioactius sulfatats que amb els carboxilats.

Així, a partir de les dades de blancor el tensioactiu que condueix a les condicions de flotació més favorables és el tensioactiu sulfatat de cadena curta. Per aquest tensioactiu, treballar a 0° HF de duresa ofereix una millora de 1.5 punts de blancor per sobre la blancor obtinguda a 19° HF.

Si s'analitza l'increment de blancor aconseguida per a cada tensioactiu i a cada duresa de treball, i es realitza la diferència entre els punts de blancor obtinguts a flotació front la blancor mesurada a la desintegració, s'obté el gràfic de la figura 6-76:

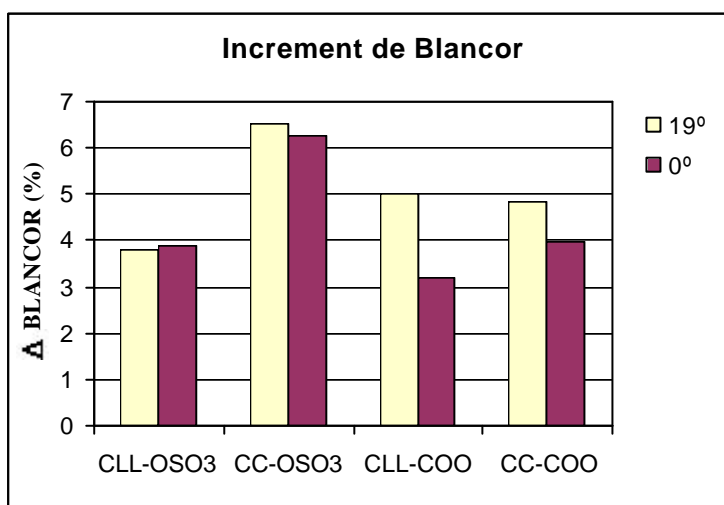


Figura 6-76: Increment que experimenten els valors d'ERIC entre les etapes de desintegració i flotació per a cada tensioactiu i a cada duresa de treball.

En termes de millora de blancor promoguda, el tensioactiu sulfatat de cadena curta és el més eficient aconseguint augmentar la blancor de 6 punts per sobre la blancor de partida. La presència d'ions calci en el medi només millora el guany de blancor obtingut amb els tensioactius carboxilats.

Tal com s'ha comentat, l'eficàcia del procés de flotació va lligada a les condicions de despreniment de tinta i de fragmentació que han tingut lloc durant la desintegració. De manera que primerament, i abans de proposar els possibles mecanismes d'actuació per a cada tipus concret de tensioactiu, es visualitzen els valors ERIC de les 8 condicions diferencials a flotació (els 4 tensioactius i les dues dureses) de les etapes d'hiper-reatat (despreniment) i de desintegració (fragmentació) per analitzar-ne la seva influència sobre els resultats de flotació obtinguts, i en concret sobre la millor condició de flotació establerta.

La figura 6-77 mostra els ERIC d'hiper-reatat per als quatre tensioactius i a les dues dureses de treball:

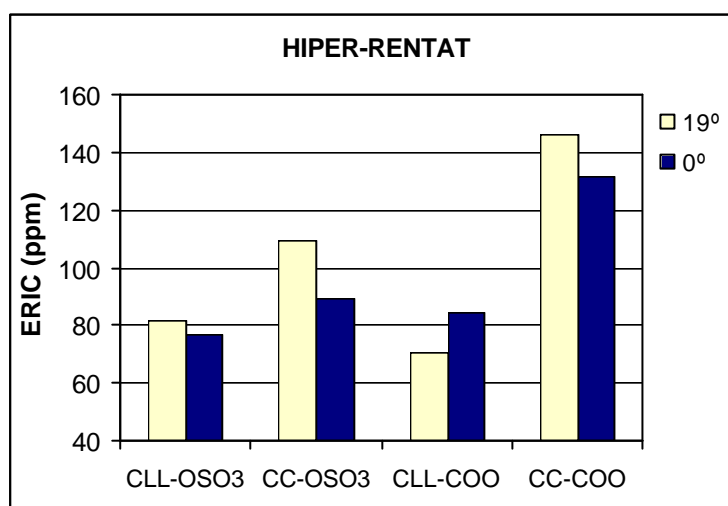


Figura 6-77: ERIC d'hiper-reatat obtinguts per a cada tensioactiu a les dues dureses de treball.

Tal com es comentava a l'estudi realitzat a l'etapa d'hiper-reatat, els tensioactius que conduïen al major despreniment eren els dos tensioactius de cadena llarga. Per tant, el tensioactiu que ofereix els millors resultats en quant a eliminació de tinta a flotació, el sulfatat de cadena curta, no és el que presenta el major despreniment tinta-fibra. A més, per aquest mateix tensioactiu, les dues dureses de treball, que donen diferents valors de despreniment (millor despreniment a 0° HF HF), mostren el mateix grau d'eliminació a flotació.

Els nivells de fragmentació aconseguits per a cada tensioactiu, segons les mesures d'ERIC, es manifesten en la figura 6-78.

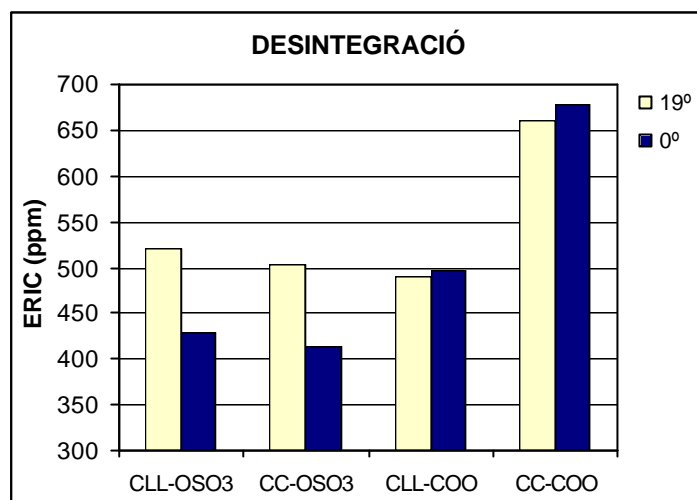


Figura 6-78: ERIC de desintegració dels quatre tensioactius a les dues dureses de treball.

El gràfic de la figura 6-78 evidencia les conclusions obtingudes a l'apartat sobre estudi de fragmentació de la tinta: els tensioactiu carboxilats no es veuen afectats per la presència d'ions calci en la suspensió i, el de cadena curta, presenta el grau de fragmentació més elevat. Els dos tensioactius sulfatats sí que es veuen influenciats pel nivell de duresa de l'aigua, on els ions calci (19° HF de duresa) contribueixen a la dispersió de partícules de tinta. Entre els dos tensioactius sulfatats no s'observen diferències de comportament apreciables.

De manera que, centrant l'atenció amb el tensioactiu que ofereix les millors condicions de flotació, els sulfatats de cadena curta: no és el que presenta el grau de despreniment superior i ofereix un nivell de fragmentació més favorable que els dos tensioactius carboxilats (menor dispersió, sobretot a 0° HF) però equiparable al del sulfatats de cadena llarga.

6.5.5 Mecanismes d'actuació dels tensioactius durant la flotació.

Conegudes les situacions de partida en quant a nivells de despreniment i fragmentació de partícula per a cada tensioactiu i duresa aplicats, i havent establert les condicions més favorables al final de la flotació, es proposen els mecanismes de flotació que més s'ajustin als resultats experimentals trobats en cada cas.

El diferent comportament dels tensioactius sulfatats i carboxilats davant la presència o absència d'ions calci en el medi, i el fet que els tensioactius carboxilats precipitin amb l'ió calci mentre que els sulfatats no hi precipitin, fa pensar en l'existència de mecanismes d'actuació diferents en funció del tipus de grup iònic que presenti el tensioactiu.

□ MECANISME PELS TENSIOACTIUS SULFATATS EN FLOTACIÓ.

Tal com s'ha comentat en els capítols anteriors, el despreniment de les partícules de tinta adherides a les fibres es dona per l'actuació de la cadena hidrofòbica del tensioactiu, i una cadena hidrofòbica més llarga millora el grau de despreniment obtingut. Quan la tinta ja es troba en el medi, les molècules dels tensioactius sulfatats l'envolten i l'estabilitzen interaccionant amb el medi polar (solvatació) situat al costat hidrofílic de les molècules de tensioactiu. Tant les dades experimentals trobades com la bibliografia consultada, recolza el fet que la presència d'ions calci té un efecte dispersant (si el tensioactiu de treball no és carboxilat) que es tradueix en un grau de fragmentació de les partícules de tinta superior a desintegració (valors ERIC de desintegració més elevats a 19° HF).

Donat que els tensioactius sulfatats no precipiten amb els ions calci, cal pensar en mecanismes d'actuació per aquests tensioactius basats en interaccions electrostàtiques.

Admeten el caràcter hidròfob tant de les partícules de tinta com de les bombolles d'aire, les molècules de tensioactiu envoltarien la tinta i les bombolles per la cadena hidrocarbonada encarant el costat hidrofílic cap el medi. Aleshores es pot pensar en interaccions a través de ponts calci de manera semblant a com ho proposava Ortnier

(1981) per als sabons d'àcid gras. La figura 6-79 il·lustra aquestes interaccions electrostàtiques responsables de l'adhesió de les partícules de tinta a les bombolles d'aire, mitjançant les molècules de tensioactiu i els ions calci de la suspensió.

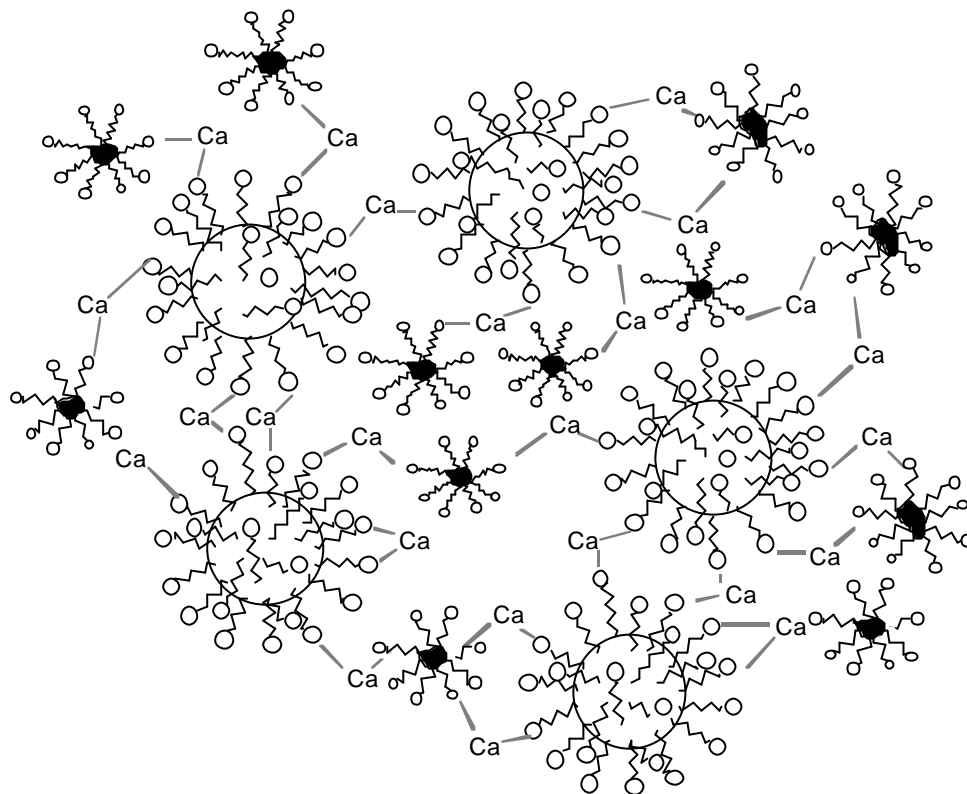


Figura 6-79: Vincle d'unió entre les partícules de tinta i les bombolles d'aire pels tensioactius sulfatats.

Pel que fa a la possibilitat de l'existència dels ponts calci quan es treballa a 0° HF HF, se sap que treballar amb aigua tova implica una concentració mínima d'ions calci. Mesures de les aigües de la suspensió prèvia a la flotació mostraven una concentració de carbonat càlcic equivalent a 3° HF de duresa, això és $2.98 \cdot 10^{-4}$ mols de Ca^{2+} per litre d'aigua a flotació. Si es compara aquest valor amb el de les concentracions de cada tensioactiu a la flotació (taula 6-42), s'observa que pels quatre tensioactius utilitzats, la concentració d'ions calci en el medi supera la de tensioactiu, fins i tot quan es treballa amb aigua tova.

Per tant, en concret pels tensioactius sulfatats, és possible que es puguin formar els ponts Ca^{2+} necessaris per facilitar les interaccions tinta-aire a través de les molècules de tensioactiu: cal considerar que cada ió calci interaccionaria amb dues molècules de

tensioactiu. Treballar a 19° HF de duresa, tot i que representa augmentar la possibilitat de formació de ponts calci, el comportament dispersant dels ions calci durant la desintegració empitjora els resultats de flotació obtinguts, almenys amb el tensioactiu sulfatat de cadena llarga. La millora que presenta el tensioactiu sulfatat de cadena curta sobre el de cadena llarga, en aquest cas, pot ser deguda a una velocitat de difusió del tensioactiu de cadena curta més elevada que el de cadena llarga.

A més, a part de les consideracions mecanístiques, a l'hora de plantejar la millora que el tensioactiu sulfatat de cadena curta presenta sobre els altres, i concretament sobre el respectiu de cadena llarga, cal mencionar la gran quantitat d'escuma que presentava el tensioactiu sulfatat de cadena curta: molta més que qualsevol dels altres. Aquest fet es traduirà en una pèrdua de sòlids considerable per a aquest tensioactiu en concret, tal com es veurà en el capítol corresponent, una pèrdua unes 5 vegades superiors al de les del tensioactiu de cadena llarga. Aquest pot ser el motiu principal de que el tensioactiu presenti tant bona eliminació de tinta i que, a més, es comporti igual de bon col·lector a 0° HF que a 19° HF de duresa.

Els resultats globals de flotació reflexen que l'anió sulfatat, amb un mecanisme d'interacció electrostàtic, es comporta com a millor col·lector que el carboxilat, a les dues longituds de cadena.

□ MECANISME PELS TENSIOACTIUS CARBOXILATS EN FLOTACIÓ.

Pel que fa als tensioactius carboxilats, els resultats, tant de concentració de tinta com de blancor, manifesten que el de cadena curta és el que dóna els pitjors resultats de flotació. D'una banda això està d'acord amb el fet que aquest tensioactiu és el que presenta el pitjor grau de despreniment i la fragmentació de partícula més elevada. El tensioactiu carboxilat de cadena llarga dóna despreniments de tinta superiors i un grau

de fragmentació menor que el de cadena curta, de manera que és lògic obtenir una eliminació de tinta superior que amb el de cadena curta.

Per la seva mateixa naturalesa, ambdós tensioactius carboxilats s'han de veure involucrats en mecanismes similars. Ja s'ha comentat que, a flotació, fins i tot treballant amb aigua tova, la quantitat d'ions calci és superior a la de tensioactiu. Per tant, a les dues dureses de treball, els dos tensioactius carboxilats podran precipitar totalment en forma de sabó càlcic.

Si es considera la precipitació completa dels tensioactius carboxilats, el mecanisme d'eliminació proposat no es pot basar en interaccions electrostàtiques sinó en interaccions hidrofòbiques. Ja a la revisió bibliogràfica desenvolupada en els capítols teòrics apareixen exemples de mecanismes que involucren la interacció entre les partícules de tinta i els aglomerats de sabó càlcic (Larsson, 1984) i una unió de caràcter hidrofòbic tinta-sabó-bombolla.

Més recentment, Johansson (1997) proposa un mecanisme d'aglomeració de la tinta amb els sabons precipitats i d'aquests aglomerats amb les bombolles d'aire centrat en la precipitació total de tensioactius carboxilats i amb la seva interacció amb partícules de tinta. D'entrada, l'autor descarta el mecanisme proposat per Ortner pels tensioactius carboxilats, amb l'ió calci fent de pont entre molècules de tensioactiu enganxades a la tinta o bé a bombolles d'aire. Així, segons Johansson, els tensioactius carboxilats precipitarien amb els ions calci per formar petites partícules de sabó que es coaglomeraria amb les partícules de tinta. L'aglomeració del sabó amb les partícules de tinta seria facilitada per intervenció de repulsions electrostàtiques induïdes per la presència en excés d'ions Ca^{2+} i Cl^- en el medi. En aquest mecanisme es formarien grans aglomerats derivats de la unió d'altres aglomerats més petits, que a la vegada consistirien en la unió d'entitats més petites (partícules). Les partícules que quedessin com a tals, no-aglomerades, no serien eliminades per flotació.

La figura 6-80 proposa un mecanisme d'unió tinta-sabó-bombolla d'aire basat en interaccions hidrofòbiques.

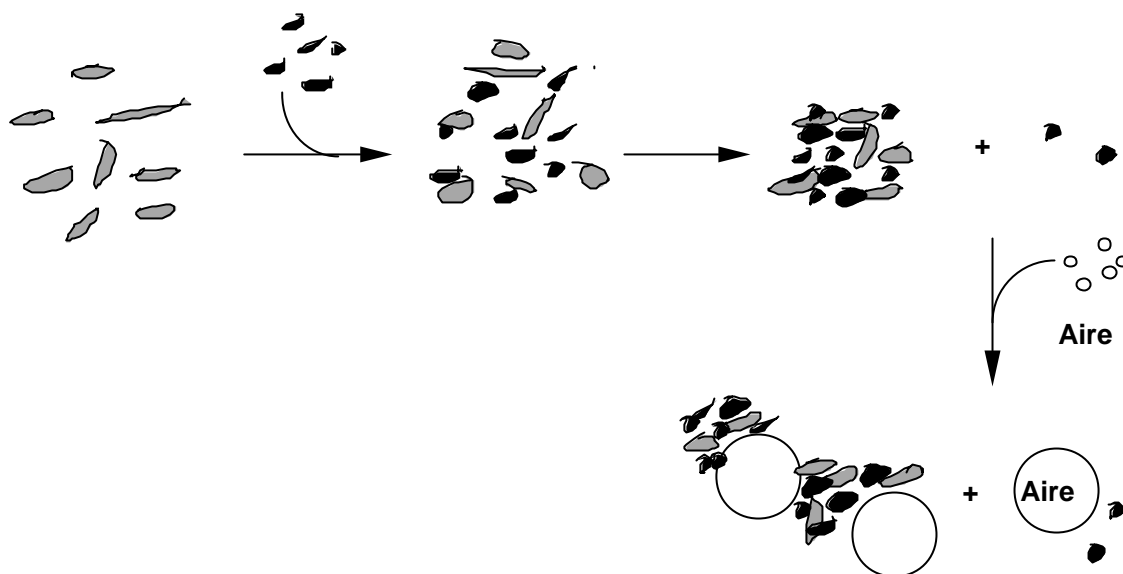


Figura 6-80: Mecanisme de flotació basat en interaccions hidrofòbiques.

D'entrada, i en aquest sentit, es podria pensar que els precipitats de sabó càlcic formats s'uneixen a les partícules de tinta i que, aquest complex hidròfob, és capaç d'interaccionar amb les bombolles d'aire, flotar cap a la superfície i ser eliminades. Les partícules de tinta que no s'aglomeressin no podrien ser eliminades per les bombolles d'aire.

La justificació als millors resultats d'eliminació obtinguts amb el tensioactiu de cadena llarga que amb el de cadena curta es deu a les diferents situacions de partida esmentades de pitjor despreniment i major fragmentació de partícules de tinta amb el tensioactiu carboxilat de cadena curta que amb el de cadena llarga, però no a un millor comportament del tensioactiu carboxilat degut a la diferent longitud de cadena.

Els ions calci i clorurs, afegits com a CaCl_2 per ajustar la duresa de l'aigua quan es treballa a 19° HF, poden actuar en el sentit que proposa Johansson de que l'addició d'un electòlit promou l'aglomeració entre la tinta i els precipitats de sabó càlcic. Aquest fet explicaria els millors resultats, tant de concentració de tinta com de blancor obtinguts a 19° HF de duresa. Per tal que es produeixi una aglomeració correcta cal una suficient força iònica en el medi que es pot veure incrementada amb l'addició de CaCl_2 . De manera que les repulsions electrostàtiques dels ions calci i clorurs en excés en la

suspensió afavoreixin la unió hidrofòbica entre les partícules de tinta i les molècules de sabó.

En sentit global, els resultats experimentals, tant de concentració de tinta residual com de blancor, donen idea que el mecanisme d'actuació del tensioactius carboxilats, durant la flotació i ja en la desintegració, centrat en interaccions hidrofòbiques és menys eficient que el mecanisme basat en interaccions electrostàtiques que presenten els tensioactius sulfatats. Aquesta tendència s'observa també pel tensioactiu carboxilat de cadena llarga, que presenta un bon despreniment de tinta (figura 6-77) i una fragmentació comparable a la dels tensioactius sulfatats a 19° HF de duresa (figura 6-78).

6.5.6 Influència de les variables mecàniques.

Per avaluar l'efecte que presenten les variables mecàniques estudiades sobre els resultats d'ERIC i blancor obtinguts a flotació es realitza un test d'efectes específic a les tres variables físiques i per a cada tensioactiu concret.

□ AVALUACIÓ DELS RESULTATS D'ERIC.

La taula 6-43 expressa el valor Prob > F del resultat dels test d'efectes realitzats.

Taula 6-43: Resultat dels tests d'efectes sobre els valors d'ERIC de flotació obtinguts amb els experiments realitzats amb un mateix tipus de tensioactiu.

Camp	Valors Prob > F			
	CLL-OSO ₃	CC-OSO ₃	CLL-COO	CC-COO
Consistència	0.001	0.182	0.661	0.583
Velocitat	0.000	0.002	0.911	0.829
Temps D	0.177	0.088	0.334	0.406

El test d'efectes mostra que la influència de les variables mecàniques sobre els resultats d'ERIC obtinguts en l'etapa de flotació depèn bàsicament del grup iònic del tensioactiu, sulfatat o carboxilat.

Pels dos tensioactius carboxilats cap de les variables físiques estudiades presenta un efecte rellevant sobre els resultats d'ERIC de flotació. Es podria dir que, almenys als tres nivells estudiats, ni la consistència de treball, ni la velocitat d'agitació del motor ni el temps de durada de la desintegració modifiquen la quantitat de tinta final existent en les formetes de les flotació, realitzades a partir dels tensioactius carboxilats a les dues longituds de cadena estudiades.

Per contra, pels tensioactius sulfatats les tres velocitats d'agitació del rotor aplicades durant la desintegració condueixen a graus d'eliminació de tinta per flotació diferents. La velocitat del motor es presenta com la variable física més significativa en flotació pels tensioactius sulfatats i a les dues longituds de cadena.

Pel que fa a les altres dues variables mecàniques, pel tensioactiu sulfatat amb longitud de cadena llarga només la consistència de treball condicionarà els resultats d'ERIC de flotació, mentre que pel tensioactiu sulfatat de longitud de cadena curta només el temps de desintegració podria modificar lleugerament els valors ERIC de flotació, tot i que no es pot considerar estrictament que sigui una variable significativa de l'etapa (valor $\text{Prob} > F = 0.088$, superior a 0.05).

Es visualitza la tendència que presenten les variables mecàniques només sobre els tensioactius sulfatats. Les dades pel tensioactiu de cadena llarga es desglossaran per a cada duresa de treball, mentre que pel tensioactiu de cadena curta es promitgen els valors obtinguts a cada duresa, pel fet que aquesta no ha esdevingut significativa en aquestes condicions experimentals. La figura 6-81 mostra l'efecte de les variables mecàniques significatives pel tensioactiu sulfatat de cadena curta.

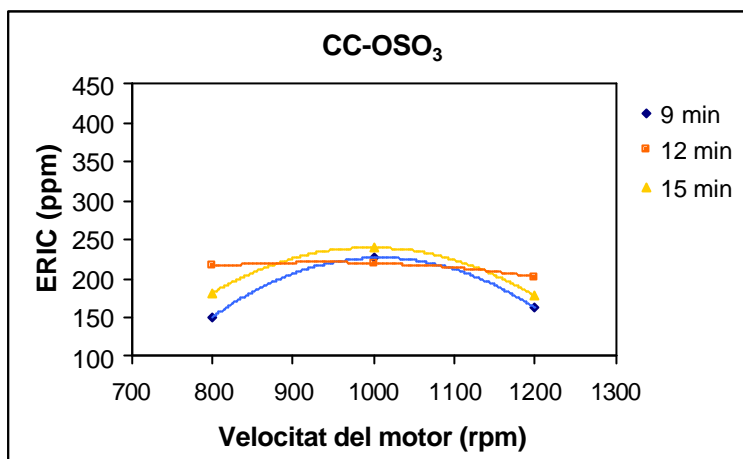


Figura 6-81: ERIC de flotació pel tensioactiu sulfatat de cadena curta segons velocitat d'agitació a cada temps de desintegració.

Per aquest tensioactiu concret, tot i que les diferències no són molt marcades, el menor temps de desintegració (9 min) és on s'obté la major quantitat d'eliminació de tinta per flotació. Aquest fet es dona a les dues velocitats d'agitació extremes: 800 i 1200 rpm. Les condicions intermitges tant de velocitat d'agitació com de temps de desintegració serien les més desfavorables pel que fa a eliminació de tinta en l'etapa de flotació.

Les tendències que presenten les variables mecàniques significatives sobre els resultats d'ERIC de flotació pel tensioactiu sulfatat de cadena llarga a les dues dureses probades es poden observar a la figura 6-82.

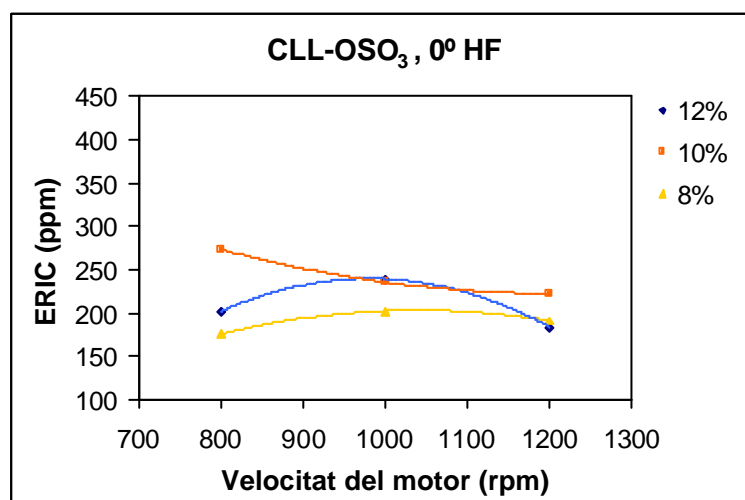


Figura 6-82: ERIC de flotació front velocitat del motor pel tensioactiu sulfatat de cadena llarga a cada consistència de treball a 0° de duresa.

Pel tensioactiu sulfatat de cadena llarga i a 0° HF de duresa, la consistència de treball que condueix a uns valors de tinta residual inferior és la del 8 %, seguida de la del 12 %. Les condicions d'agitació més favorables serien a 800 i a 1200 revolucions per minut. Novament les condicions experimentals intermitges, 1000 rpm i al 10% de consistència és on s'hi obtenen els pitjors resultats d'ERIC de flotació.

El comportament del mateix tensioactiu sulfatat de cadena llarga a 19° HF de duresa es mostra en la figura 6-83, que representa els valors ERIC de flotació en funció de les dues variables mecàniques significatives.

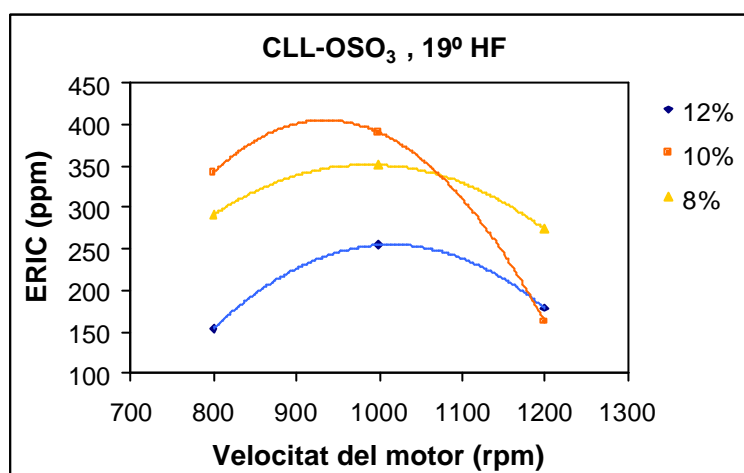


Figura 6-83: ERIC de flotació front velocitat d'agitació pel tensioactiu sulfatat de cadena llarga per a cada consistència de treball i a 19° de duresa.

En aquestes condicions experimentals, és a la consistència superior del 12% on s'aconsegueixen els millors resultats d'eliminació de tinta. Pel que fa a les revolucions de treball del motor, novament les més favorables seiren a 800 i a 1200 rpm. La velocitat mitjana de 1000 revolucions seria la més desfavorable. La consistència intermitja també conduiria als pitjors resultats d'ERIC de flotació, malgrat que a la velocitat de 1200 rpm en concret la tendència sigui la d'igualar els bons resultats obtinguts al 12%.

Pel que fa a l'efecte de les variables físiques sobre els valors d'ERIC obtinguts en flotació es pot dir que els resultats estan d'acord amb la influència que les mateixes condicions mecàniques oferien tant al despreniment com a la fragmentació de la tinta.

Així, els pitjors resultats d'eliminació de tinta es donen en aquelles condicions experimentals que conduïen a la major fragmentació de tinta durant la desintegració: 10% de consistència i velocitat d'agitació de 1000 revolucions per minut. I els millors resultats d'eliminació de tinta per flotació s'obtenen a les condicions físiques que oferien major despreniment de tinta: al 12% de consistència (puntualment millor al 8%), a 1200 rpm d'agitació i a 9 minuts de desintegració.

□ AVALUACIÓ DELS RESULTATS DE BLANCOR.

El resultat dels tests d'efectes per a les variables mecàniques realitzat per a cada tipus de tensioactiu i sobre les dades de blancor de flotació s'ofereix en la taula 6-44.

Taula 644: Resultat dels tests d'efectes sobre els valors de blancor de flotació obtinguts amb els experiments realitzats amb un mateix tipus de tensioactiu.

Camp	Valors Prob > F			
	CLL-OSO ₃	CC-OSO ₃	CLL-COO	CC-COO
Consistència	0.069	0.814	0.826	0.424
Velocitat	0.156	0.309	0.435	0.177
Temps D	0.149	0.078	0.654	0.029

Si per a les mesures d'ERIC clarament es podia parlar d'una influència marcada de la velocitat d'agitació del motor sobre els resultats de flotació en els tensioactius sulfatats, pel que fa a les mesures de blancor, estrictament, no hi ha cap variable física amb un efecte significatiu per a cap dels dos tensioactius sulfatats. Només es podria buscar algun tipus de tendència de la consistència sobre els resultats de blancor de flotació pel tensioactiu sulfatat de cadena llarga, i un lleuger efecte del temps de desintegració quan es treballa amb el tensioactiu sulfatat de cadena curta.

Pel que fa als tensioactius carboxilats, només el temps de desintegració pot oferir alguna influència sobre els resultats de blancor pel cas del de cadena curta.

A la figura 6-84 es mostra l'efecte de la consistència sobre el tensioactiu sulfatat de cadena llarga. Es mostra la tendència a les dues dureses estudiades, pel fet que la duresa és variable significativa quan es treballa amb aquest tensioactiu concret.

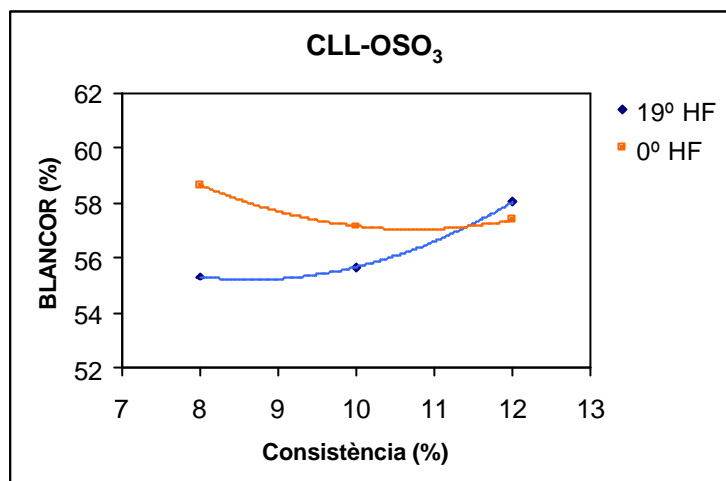


Figura 6-84: Blancor de flotació front consistència pel tensioactiu sulfatat de cadena llarga a les dues dureses de treball.

L'efecte de la consistència sobre els resultats de blancor de flotació obtinguts, quan s'utilitza el tensioactiu sulfatat de cadena llarga, és oposat en funció de duresa de l'aigua utilitzada. En presència d'ions calci, augmentar la consistència de treball millora considerablement els resultats de blancor, ja que es passa de 55.4 punts de blancor al 8% de consistència a 58 punts quan es treballa al 12%. Per contra, si es fa servir aigua destil·lada, un augment de la consistència provoca una disminució de la blancor aconseguida en flotació (de 58.6 al 8% a 57.4 al 12%).

Pel tensioactiu sulfatat de cadena curta, la dependència de la blancor de flotació amb el temps de desintegració és petita, tal com mostra el gràfic de la figura 6-85, però la tendència és la d'oferir blancors superiors al menor temps de desintegració de 9 minuts.

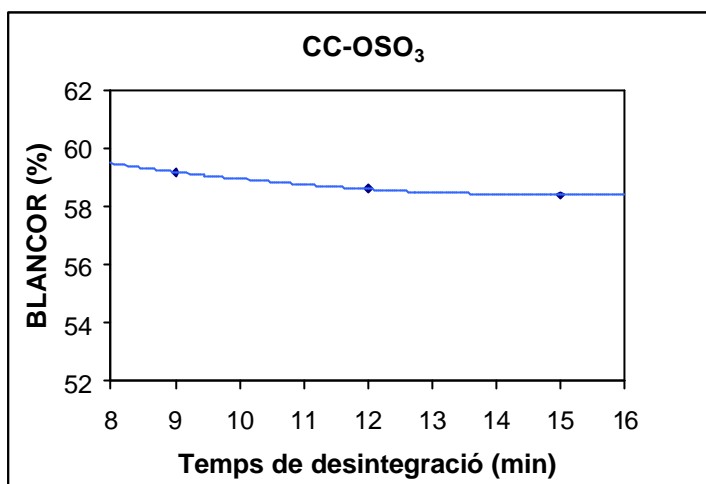


Figura 6-85: Blancor de flotació front temps de desintegració pel tensioactiu sulfatat de cadena curta.

Finalment, l'efecte del temps de desintegració sobre els resultats de blancor de flotació quan es treballa amb el tensioactiu carboxilat de cadena curta ve donada en la figura 6-86:

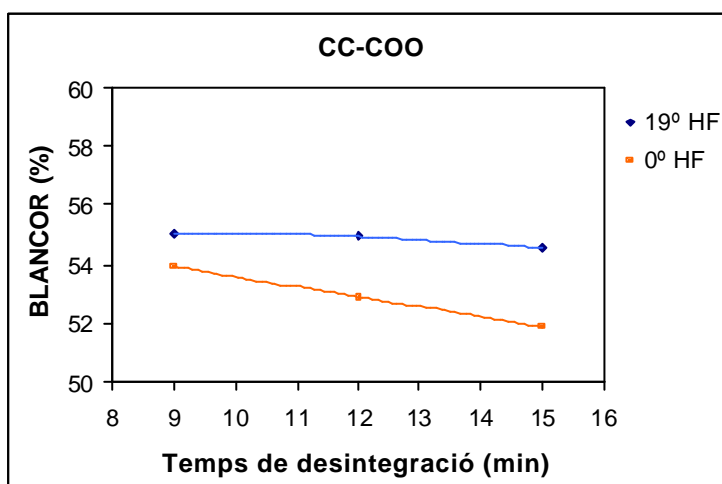


Figura 6-86: Blancor de flotació front temps de desintegració pel tensioactiu CC-COO i segons duresa.

La influència més marcada del temps de desintegració s'obté en absència d'ions calci (quan la flotació es veu més desafavorida si el tensioactiu de treball és de tipus

carboxilat) aconseguint-se els millors resultats al temps de desintegració més baix de 9 minuts.

Com a resum, l'efecte de les variables mecàniques sobre els valors obtinguts en flotació, tant per a mesures de tinta residual com de blancor de les formetes és el següent:

	el millor	el pitjor
Temps de desintegració:	9 minuts	12 minuts
Velocitat d'agitació:	1200 rpm	1000 rpm
Consistència de treball: a 0° HF:	8% > 12%	} sempre 10%
a 19° HF:	12% > 8%	

6.6 FACTORS DE DESTINTABILITAT.

En la presentació dels resultats específics al procés de destintatge, s'ha intentat discernir la influència de les variables estudiades en cadascuna de les etapes del procés i, concretament, s'ha valorat la seva incidència en el despreniment tinta-fibra (hiper-*rentat*), en el grau de fragmentació de la tinta (*desintegració*) i en la seva eliminació (*flotació*). Tant les variables mecàniques assajades com les fisico-químiques poden tenir efectes dispars en cada etapa i per a cada concepte analitzat. Així, mentre que la longitud de cadena llarga afavoreix el despreniment de la tinta de les fibres cel·lulòsiques, els millors resultats d'eliminació de tint per *flotació* s'aconsegueixen amb el tensioactiu sulfatat de cadena curta.

Es fa necessària una anàlisi global del procés que agrupi els conceptes de despreniment, fragmentació i eliminació de tinta per tal d'obtenir rendiments que donguin idea de quines són les condicions experimentals que condueixen cap a una eliminació de tinta comparativament més eficaç. En aquest sentit s'apliquen uns factors de destintabilitat, definits en la bibliografia, que permeten l'avaluació del percentatge de tinta despresada durant la *desintegració* (*Ink D*), el percentatge en tinta eliminada per *flotació* (*Ink F-R*) així com el càlcul del rendiment global del procés segons els valors mesurats d'*ERIC* i blancor en les etapes de *desintegració*, *flotació* i *hiper-*rentat** (EF_{ERIC} i $EF_{Blancor}$).

El percentatge en tinta eliminada, *Ink D*, ja s'ha desenvolupat a l'apartat sobre l'estudi del despreniment de tinta. Tant el factor *Ink D* com el percentatge en tinta eliminada, *Ink F-R*, són índexs molt utilitzats a nivell industrial per dur a terme una caracterització ràpida del procés (Vernac, 1999):

$$\text{Ink D} = \frac{ERIC_D - ERIC_{HR}}{ERIC_D} \times 100 \quad (6-3)$$

$$\text{Ink F-R} = \frac{ERIC_D - ERIC_F}{ERIC_D} \times 100 \quad (6-8)$$

Els altres dos factors, EF_{ERIC} i $EB_{Blancor}$, representen un càlcul sobre el rendiment del procés. Amb l'eficàcia de flotació basada en ERIC (EF_{ERIC}) s'obté informació sobre el total de tinta que s'ha eliminat per flotació front la màxima quantitat de tinta que s'hagués pogut eliminar partint d'una mateixa desintegració. L'eficàcia de flotació determinada a partir de les mesures de blancor ($EB_{Blancor}$) tradueix el guany de blancor que promou el procés de destintatge, a unes condicions de desintegració concretes, comparada amb la que presentava el paper suport sense imprimir.

$$EF_{ERIC} = \frac{ERIC_D - ERIC_F}{ERIC_D - ERIC_{HR}} \times 100 \quad (6-9)$$

$$EF_{Blancor} = \frac{Blanc_F - Blanc_D}{Blanc_{BL} - Blanc_D} \times 100 \quad (6-10)$$

- on:
- $ERIC_D$: valor d'ERIC de les formetes després de la desintegració.
 - $ERIC_F$: valor d'ERIC de les formetes després de la flotació.
 - $ERIC_{HR}$: valor d'ERIC de les formetes després de l'hiper-rentat.
 - $Blanc_D$: valor de blancor de les formetes després de la desintegració.
 - $Blanc_F$: valor de blancor de les formetes després de la flotació.
 - $Blanc_{BL}$: valor de blancor de les formetes obtingudes després de la flotació d'un experiment realitzar a partir de paper no-imprès.

6.6.1 Percentatge en tinta eliminada: Ink F-R

Pròpiament la finalitat del procés de flotació és aconseguir baixar el nivell de concentració de tinta lliure present a la suspensió de paperot desintegrada. L'efectivitat d'aquesta disminució en concentració de tinta no depèn només del valor final mesurat a flotació sinó que és funció de la quantitat i fragmentació de tinta per eliminar després de la desintegració. Es proposa el càlcul del factor Ink F-R (annex 7) com a índex que permet comparar les condicions experimentals segons el percentatge en tinta eliminada per flotació a partir de les respectives condicions de desintegració. Aquest índex, igual

que Ink D, es defineix només pels valors d'ERIC i contempla la tinta que s'ha pogut eliminar per flotació del total de tinta present en desintegració.

Per valorar la significància de les variables estudiades sobre el càlcul del percentatge en tinta eliminada, es realitza un test d'efectes als valors Ink F-R calculats per a cada experiment, el resultat es mostra a la taula 6-45.

Taula 6-45: Resultat del test d'efectes realitzat als valors Ink F-R de tots els experiments.

	CAMP	Graus de llibertat	Suma de quadrats	F Ratio	Prob > F
INK F-R	Consistència	2	60.844	0.377	0.685
	rpm	2	1187.863	7.377	0.000
	Temps	2	520.428	3.232	0.041
	Duresa	1	5237.343	65.053	0.000
	Tensioactiu	3	8351.968	34.580	0.000

El càlcul d'aquest índex de destintabilitat presenta la variable duresa de l'aigua com la més significativa sobre els diferents percentatges Ink F-R obtinguts. L'altre variable amb significància considerable és la naturalesa del tensioactiu utilitzat. Pel que fa a les variables mecàniques del procés, comparativament a les dos més rellevants són molt menys decisives. Només les revolucions del motor i lleugerament el temps de desintegració presenten alguna influència. La consistència de treball, que era una variable significativa en referència al despreniment de les partícules de tinta, no té cap influència representativa sobre l'eliminació de tinta per flotació, en les condicions de treball establertes.

Si es representen els percentatges d'eliminació de tinta (Ink F-R) per als conjunts d'experiments que agrupen les dues variables més significatives, això és, per a cada tensioactiu i a les dues dureses de treball, s'obté el gràfic de la figura 6-87.

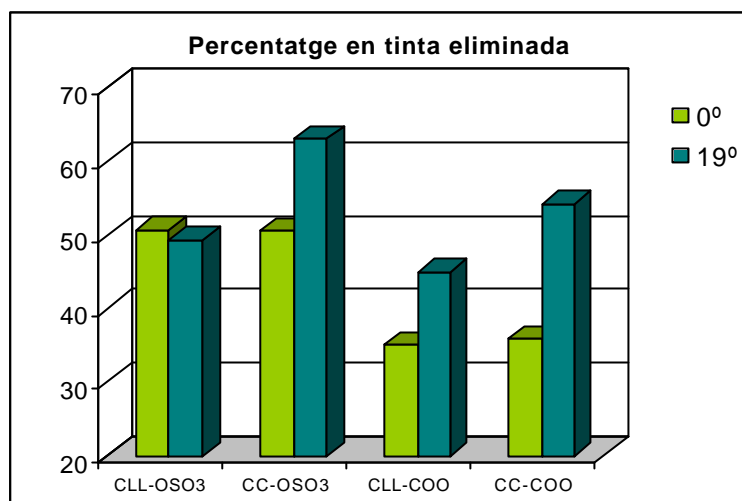


Figura 6-87: Percentatge en tinta eliminada pels quatre tensioactiu utilitzats i a cada duresa de treball.

Quan s'avalua l'efecte de la duresa, s'observa que la tendència general és la de conduir a percentatges de tinta eliminada superiors a 19° HF. Només un tensioactiu, el tensioactiu sulfatat de cadena llarga, dóna un percentatge d'eliminació de tinta lleugerament superior a 0° HF. Donat que el percentatge en tinta eliminada és un càlcul que engloba les mesures d'ERIC avaluades a les etapes de flotació i desintegració conjuntament (equació 6-2) cal buscar l'explicació a aquest als resultats particulars en aquestes dues etapes.

Així, avaluant el diferent comportament en quan a percentatge d'eliminació de tinta que presenten els dos tensioactius sulfatats, es pot dir que el resultat obtingut és conseqüència lògica de l'aplicació del càlcul del factor Ink F-R sobre els valors d'ERIC mesurats a desintegració i a flotació, valors que reflexaven el comportament de cada tensioactiu sulfatat a cada longitud de cadena i per a cada duresa de treball. D'una banda, els dos tensioactius sulfatats mostraven major dispersió de tinta en desintegració a 19° HF que a 0° HF de duresa. Però per altra part, en flotació, mentre que el tensioactiu de cadena llarga oferia lleugerament millors resultats a 0° HF de duresa, el de cadena curta era igualment efectiu a les dues dureses de treball, cosa que s'explicava per la possible major velocitat de difusió del tensioactiu de cadena curta respecte el de cadena llarga i, sobretot, per la gran quantitat d'escumes que generava aquest tensioactiu a les dues dureses de treball, tal com es mostrarà més endavant en l'avaluació de la pèrdua de sòlids obtinguda a les diferents condicions experimentals.

Per tant, en l'avaluació global del percentatge de tinta eliminada pels dos tensioactius sulfatats, la condició experimental més eficient és la de treballar amb el tensioactiu sulfatat de cadena curta a 19° HF de duresa, tot i que la presència d'ions calci presenti un efecte dispersant en desintegració per aquest tensioactiu. Comparant aquesta condició més favorable amb els valors absoluts d'ERIC obtinguts a la desintegració, resulta que en desintegració els valors més baixos també es corresponen als d'aquesta mateixa situació experimental, fet que podria no complir-se estrictament al realitzar el càlcul Ink F-R.

L'avantatge de realitzar el càlcul del factor sobre el percentatge en tinta eliminada deriva pel fet que, d'una manera senzilla, proporciona una idea de les condicions més eficient de cara a l'eliminació de tinta. Però aquesta facilitat no ha de conduir a abandonar l'estudi individual de cada etapa, ja que és a partir de l'anàlisi dels valors absoluts mesurats en cada etapa que es discerneix el per què sobre el comportament de cada situació concreta. El valor Ink F-R, igual que pels altres factors o rendiments calculats, engloba els efectes particulars a cada etapa i, en tot cas, ajuda a avaluar el procés conjuntament.

Pel que fa als tensioactius carboxilats, la figura 6-87 mostra que treballar a 19° HF de duresa millora el percentatge en tinta eliminada a les dues longituds de cadena. Que la presència d'ions calci millora l'eliminació de tinta per aquest tipus concret de tensioactius s'ha explicat perquè el clorur càlcic afegit pot actuar com electròlit que afavoreix l'aglomeració de les partícules hidròfobes tinta-sabó-bombolla. Aquesta millora és més pronunciada pel tensioactiu de cadena curta que pel tensioactiu de cadena llarga tot i que, en valors absoluts, amb el tensioactiu de cadena curta s'obtenien ERIC's de flotació pitjors (més elevats, figura 6-73). Aquest fet es deu a la major fragmentació (segons les mesures d'ERIC) que presentava en desintegració el tensioactiu de cadena curta, respecte el de cadena llarga, que conduïa cap partícules més difícils de flotar. Aleshores, l'aglomeració que promouen els ions calci i clorur en la flotació implica una millora més apreciable pel tensioactiu de cadena curta que pels de cadena llarga, tal com mostraven les mesures d'ERIC de flotació a 19° HF de duresa. De manera que, a 19° HF de duresa, el guany que representa l'eliminació de tinta aconseguida amb el tensioactiu de cadena curta és comparativament més elevat que el

que proporciona el de cadena llarga. Aquest fet evidencia un cas on un valor Ink F-R millor no es correspon amb uns valors d'ERIC finals de flotació més baixos.

A 0° HF de duresa, el grup iònic sulfatat dona clarament uns percentatges d'eliminació de tinta més elevats (un 15% més) que no pas el grup iònic carboxilat. Els ERIC's de flotació ja evidenciaven que el mecanisme d'actuació dels tensioactius sulfatats era més eficient que el dels carboxilats eliminant la tinta de la suspensió desintegrada. Que la longitud de cadena sembli no influenciar els resultats de percentatge en tinta eliminada és fruit del mateix càlcul Ink F-R ja que les mesures absolutes sí que posaven en evidència diferent grau de fragmentació a desintegració (sobretot pel tensioactiu carboxilat de cadena curta) i resultats d'eliminació de tinta en flotació també lleugerament diferents. Retornant al gràfic que compara els valors ERIC de flotació (6-73), pròpiament les diferències en quant a longitud de cadena més marcades es donen per aquest tensioactiu carboxilat de cadena curta, tot i que aquetes diferències s'escursen molt quan s'addiciona CaCl_2 al medi. Pels altres tensioactius, amb valors d'ERIC a les diferents longituds de cadena no superiors a 50 ppm tampoc es poden considerar significatives.

Si es compara l'eficàcia dels quatre tensioactius utilitzats pel que fa al despreniment de tinta i a la seva fragmentació-eliminació i es representen en un mateix gràfic els factors Ink D i Ink F-R, s'obté la figura 6-88.

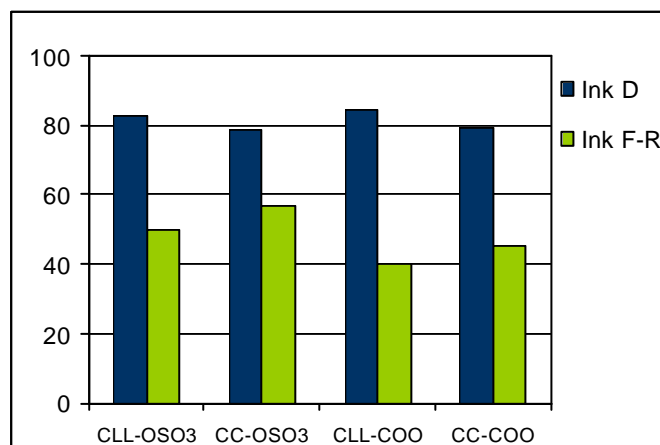


Figura 6-88: Valors Ink D i Ink F-R promig per als quatre tensioactius utilitzats.

La presentació dels valors Ink D i Ink F-R dóna idea de l'efecte que té el tipus de grup iònic del tensioactiu sobre el despreniment (Ink D) i sobre l'eliminació de tinta (Ink F-R). Així, mentre el grup iònic no té pràcticament influència sobre el percentatge en tinta eliminada, sí que és un factor significatiu pel que fa a quantitat de tinta eliminada per flotació. Aquest fet s'ha justificat pels mecanismes específics pels que actuen els tensioactius en el despreniment de tinta i en la seva eliminació. Així, mentre que el despreniment de tinta es duu a terme a través del costat hidrofòbic del tensioactiu (amb percentatges de tinta eliminada superiors a la longitud de cadena llarga), en l'eliminació de tinta per és el tipus de grup iònic del tensioactiu qui determina el mecanisme d'actuació, basat en interaccions electrostàtiques pels tensioactius sulfatats i de caràcter hidrofòbic pels carboxilats.

Un cop vist com afecten les dues variables més rellevants al percentatge en tinta eliminada (Ink F-R), s'avalua la influència de les variables mecàniques amb certa significància com són la velocitat d'agitació del rotor i el temps de desintegració. La figura 6-89 mostra els percentatge en tinta eliminada dels experiments realitzats a cadascuna de les velocitats aplicades.

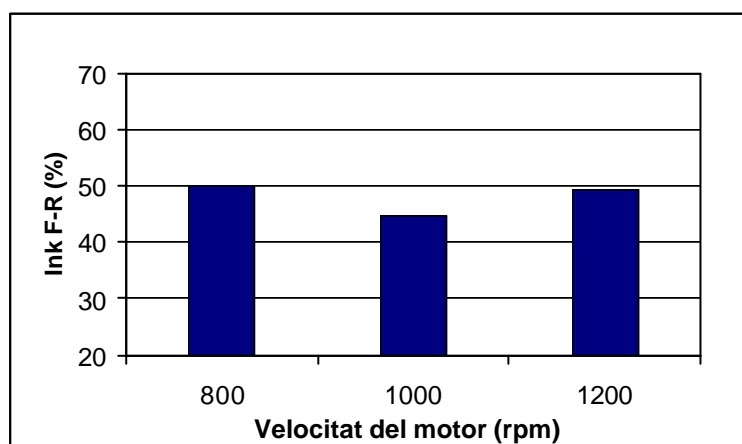


Figura 6-89: Percentatge en tinta eliminada a cadascuna de les tres velocitats d'agitació aplicades.

La influència de la velocitat d'agitació aplicada en la desintegració sobre el percentatge d'eliminació de tinta per flotació, comparada amb la que oferien la duresa de l'aigua o el tipus de tensioactiu, és molt menor, en tot cas, la velocitat d'agitació intermitja de

1000 rpm és la que tendeix a oferir els pitjors resultats, tal com passava amb el percentatge en tinta alliberada Ink D.

Els valors Ink F-R promitjats als diferents temps d'aplicació es presenten en la figura 6-90.

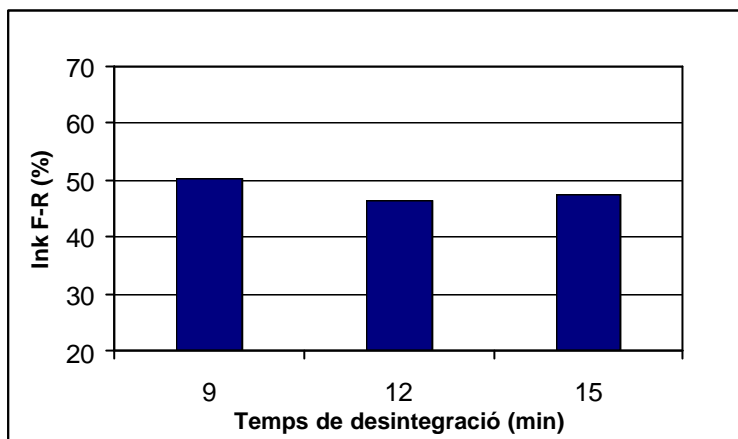


Figura 6-90: Percentatge en tinta eliminada a cadascun dels temps de desintegració aplicats.

L'efecte del temps de desintegració no és tampoc és massa representatiu, i novament el temps de desintegració de 9 minuts és el que presenta els millors resultats de percentatge d'eliminació de tinta. Es diria que el mínim temps proposat és suficient per assolir els percentatges d'eliminació de tinta que es poden aconseguir amb unes condicions de tensioactiu i duresa de l'aigua. L'anàlisi individual de cada etapa no mostra millores tant de despreniment a temps superiors, i, si el despreniment no pot millorar, augmentar el temps d'aplicació, un cop assolides unes condicions de despreniment i fragmentació, només pot augmentar la possibilitat de fragmentacions de tinta superiors i que es dongui redeposició de les petites partícules de tinta, tot i que el present estudi no presenta incidències de l'existència d'aquest fenomen.

6.6.2 Rendiment global del procés basat en ERIC.

Si s'avalua la quantitat de tinta eliminada per flotació i s'enfronta a la màxima quantitat de tinta que s'hagués pogut eliminar des de la mateixa desintegració s'obté l'eficàcia del procés de destintatge o rendiment global del procés basat en ERIC, EF_{ERIC} , definit a partir de l'expressió:

$$EF_{ERIC} = \frac{ERIC_D - ERIC_F}{ERIC_D - ERIC_{HR}} \times 100$$

Els rendiments globals expressats en forma d'eficàcia de flotació a partir de les mesures d'ERIC es troben a l'annex 8. Aleshores, es pot aplicar un test d'efectes als rendiments sobre tinta eliminada en cada experiència. El resultat d'aquest test d'efectes es mostra en la taula 6-46:

Taula 6-46: Resultat del test d'efectes realitzat als valors EF_{ERIC} de tots els experiments.

	CAMP	Graus de llibertat	Suma de quadrats	F Ratio	Prob > F
EF_{ERIC}	Consistència	2	52.609	0.296	0.743
	rpm	2	1356.083	7.644	0.000
	Temps D	2	463.039	2.610	0.076
	Duresa	1	9890.752	111.505	0.000
	Tensioactiu	3	16645.381	62.551	0.000

Les significàncies relatives que s'obtenen a partir del càlcul del rendiment global del procés són anàlogues a les que oferien els percentatges en tinta eliminada Ink F-R. Així la variable que més condiciona la quantitat de tinta que s'elimina per flotació és l'absència o presència d'ions calci en el medi, seguida del tipus de tensioactiu utilitzat en les etapes de desintegració i flotació. Les variables mecàniques, comparativament, es mostren molt menys significatives i només la velocitat del motor i el temps de desintegració presenten algun tipus d'efecte. En el gràfic de la figura 6-91 es visualitzen les tendències de les dues variables que més afecten el rendiment global del procés, el tipus de tensioactiu i la duresa de l'aigua.

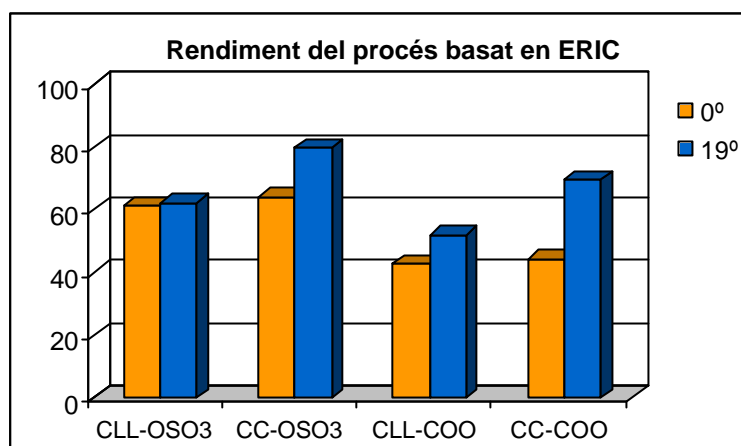


Figura 6-91: Eficàcia de flotació basada en ERIC pels quatre tensioactiu utilitzats i a cada duresa de treball.

Quan s'avalua el rendiment global del procés, s'observa que per a tots els tensioactius utilitzats treballar amb presència d'ions calci en el medi afavoreix l'eliminació de tinta per flotació. Pel tensioactiu sulfatat de cadena llarga, que a partir dels valors de percentatge en tinta eliminada (Ink F-R) semblava que conduïa a rendiments superiors a 0° HF de duresa, es pot dir que pràcticament ofereix la mateixa eliminació de tinta a duresa alta o baixa.

La resta de conclusions que es deriven del càlcul d'aquest índex de destintabilitat són les mateixes que les trobades pels valors Ink F-R: a 0° HF de duresa, la longitud de cadena no modifica els resultats en tinta eliminada i el grup iònic sulfatat és preferit al carboxilat; i a 19° HF de duresa, per a cada grup iònic s'obtenen rendiments superiors amb la longitud de cadena curta i, a cada llargada de cadena concreta, són més favorables els resultats amb el grup iònic sulfatat que amb el carboxilat.

L'efecte de les dues variables físiques significatives, tal com mostren els gràfics de les figures 6-92 i 6-93, és molt més petit que el que presenten la duresa de l'aigua i el tipus de tensioactiu utilitzat i el que s'observa és: pitjor velocitat d'agitació a 1000 rpm i temps de desintegració lleugerament més favorable a 9 minuts d'aplicació.

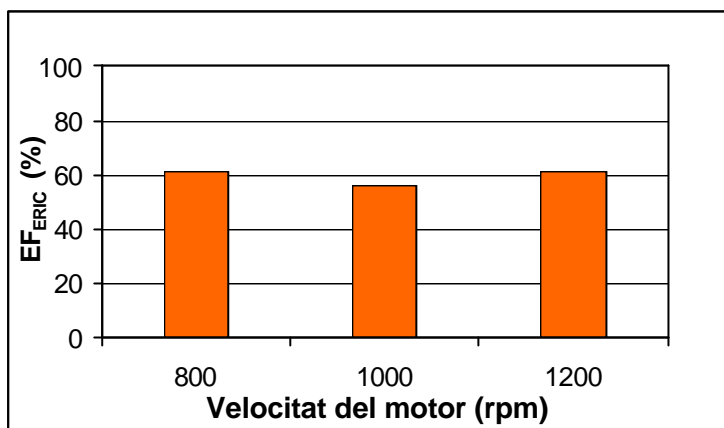


Figura 6-92: Eficàcia de flotació basada en ERIC a cadascuna de les tres velocitats d'agitació aplicades.

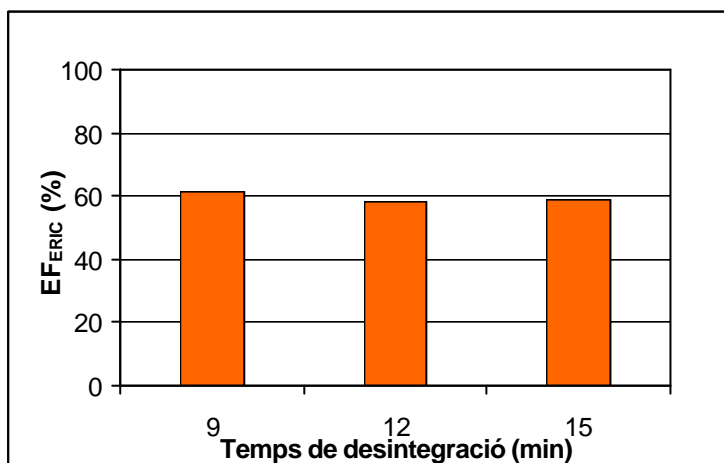
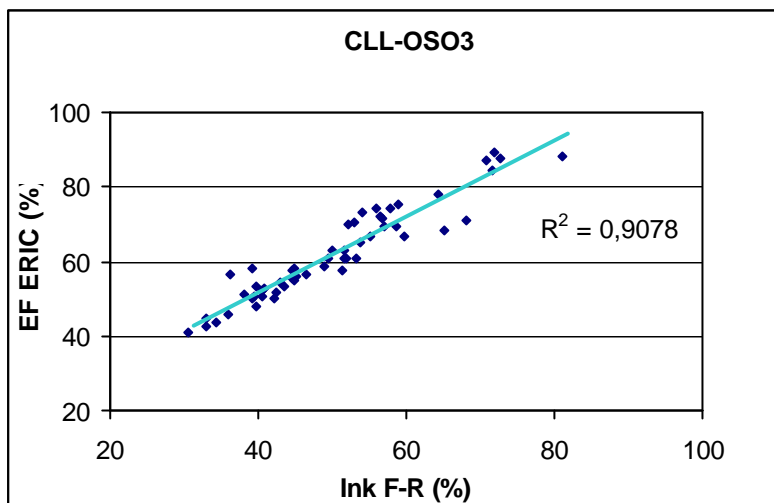
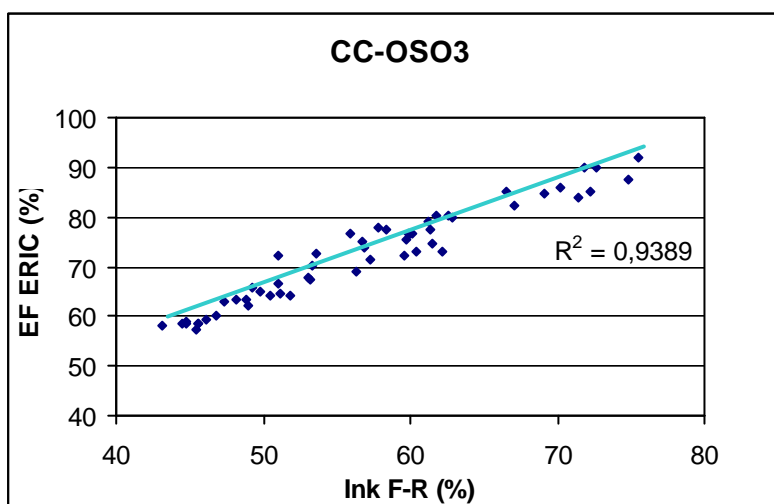
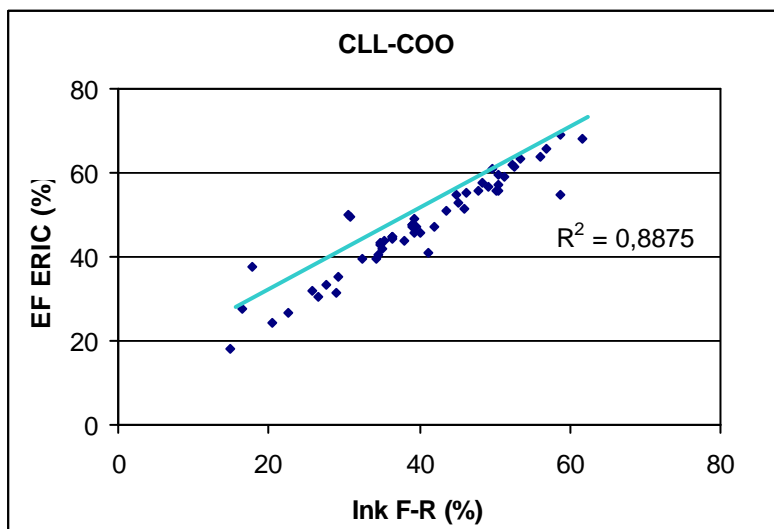


Figura 6-93: Eficàcia de flotació basada en ERIC a cadascun dels temps de desintegració aplicats.

Els dos índexs de destintabilitat que avaluen l'etapa de flotació segons les mesures d'ERIC, Ink F-R i EF_{ERIC} , expressen l'efectivitat del procés d'eliminació de tinta sigui a partir de la quantitat i fragmentació de la tinta de partida (Ink F-R) sigui considerant la màxima quantitat de tinta que es podria eliminar partint d'una situació de desintegració concreta (EF_{ERIC}). Donat que no tota la tinta present a la desintegració és eliminable (com ara aquella tinta que roman enganxada a les fibres), els valors de percentatge en tinta eliminada (Ink F-R) sempre són inferiors als valors corresponents al rendiment global de procés (EF_{ERIC}). Les gràfiques 6-94, 6-95, 6-96 i 6-97 relacionen l'eficàcia de flotació basada en ERIC amb els percentatges en tinta eliminada a l'etapa de flotació per a cada tensioactiu utilitzat.

Figura 6-94: EF_{ERIC} front Ink F-R pel tensioactiu sulfatat de cadena llarga.Figura 6-94: EF_{ERIC} front Ink F-R pel tensioactiu sulfatat de cadena curta.Figura 6-94: EF_{ERIC} front Ink F-R pel tensioactiu carboxilat de cadena llarga.

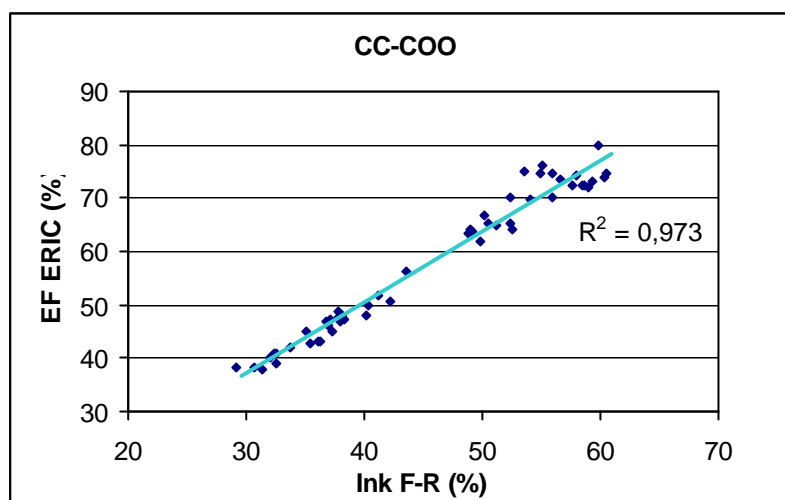
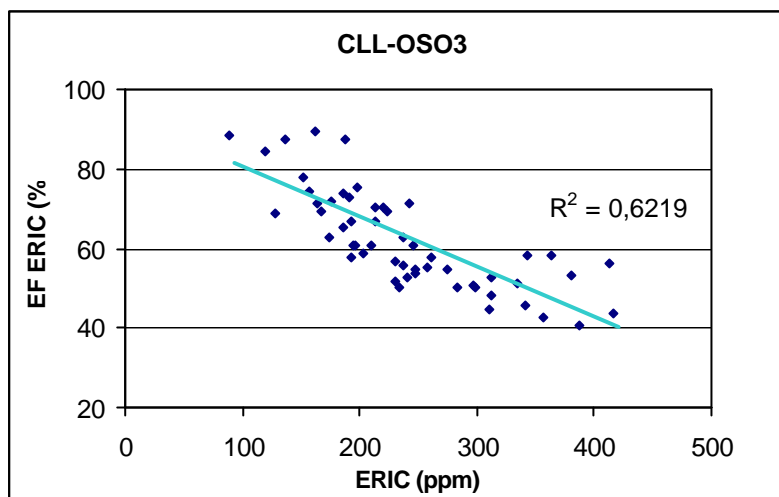
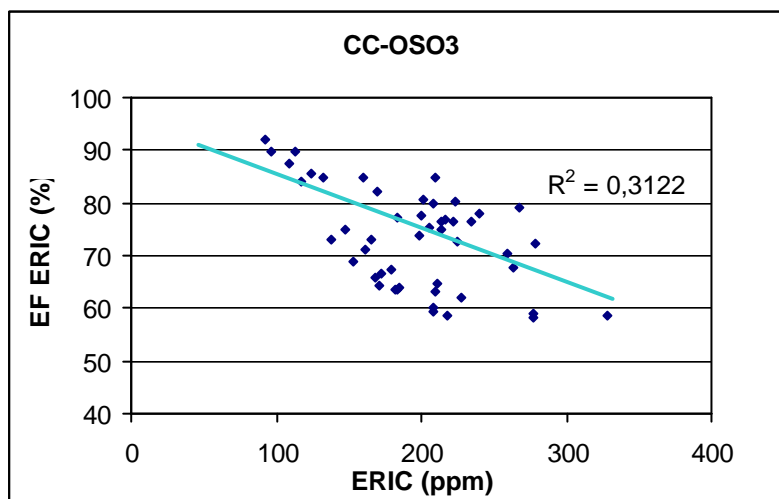
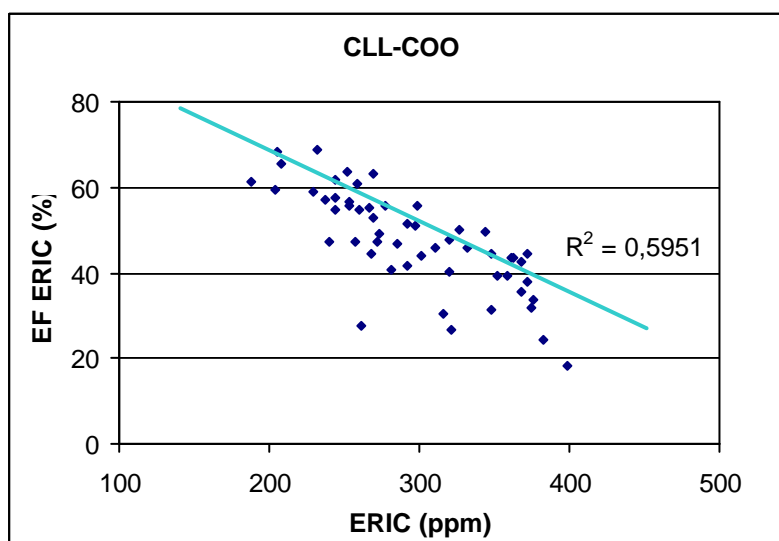


Figura 6-94: EF_{ERIC} front Ink F-R pel tensioactiu carboxilat de cadena curta.

Pel conjunt d'experiments realitzats es pot dir que l'avaluació de l'etapa de desintegració a partir dels dos índex de destintabilitat proposats condueix a les mateixes observacions bàsiques, pel que fa a la significància de les diferents variables i que la correlació entre ells és correcta, de manera que es poden utilitzar indiscriminadament, sempre considerant que el percentatge en tinta eliminada no s'aplica només a la tinta eliminable sinó a tota la que es troba present a la desintegració.

Però, la utilització d'aquests índexs no supleix l'anàlisi dels valors d'ERIC absoluts obtinguts a l'etapa de flotació en cada condició experimental provada, ja que un percentatge en tinta eliminada elevat, no sempre es correspon amb ERIC de flotació menor. Els gràfics de les figures 6-95, 6-96, 6-97 i 6-98 expressen les eficàcies de flotació front els valors ERIC de flotació dels experiments realitzats amb cada tensioactiu. La correlació, molt baixa en alguns casos, entre l'eficàcia de flotació basada en ERIC i els valors absoluts d'ERIC mesurats a l'etapa de flotació, evidencia la importància d'analitzar l'etapa de flotació aïlladament, això és, de determinar les condicions que ofereixen la menor quantitat de tinta final, independentment de quina sigui la situació de partida (desintegració) i la tinta que resta enganxada a les fibres (hiper-rentat).

Figura 6-95: EF_{ERIC} front ERIC de flotació pel tensioactiu sulfatat de cadena llarga.Figura 6-96: EF_{ERIC} front ERIC de flotació pel tensioactiu sulfatat de cadena curta.Figura 6-97: EF_{ERIC} front ERIC de flotació pel tensioactiu carboxilat de cadena llarga.

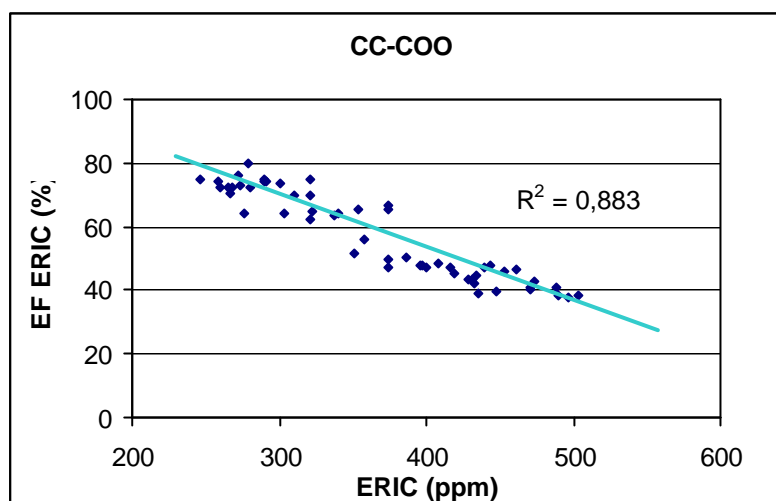


Figura 6-98: EF_{ERIC} front ERIC de flotació pel tensioactiu carboxilat de cadena curta.

6.6.3 Rendiment global del procés basat en blancor.

Tal com s'ha comentat en apartats anteriors, la blancor de les formetes realitzades en cada etapa ha estat calculada de manera rutinària per a tots els experiments. Però aquesta mesura no s'ha fet servir a l'hora de valorar l'actuació de les diferents variables ni en desintegració ni en hiper-rentat. En desintegració, la mesura de blancor no aporta cap informació addicional que no es pugui deduir a partir de la concentració efectiva de tinta residual, a més, d'alguna manera la blancor és un paràmetre útil de cara al producte acabat: el paper reciclat. En hiper-rentat, la mesura de blancor es veu enmascarada per la pèrdua de fins i càrregues amb blancor inferior a les fibres cel·lulòsiques. El que sí és interessant és conèixer quin ha estat el guany de blancor que promou el procés de destintatge d'estudi: avaluar la millora en blancor que aconseguix el procés de flotació front el màxim que es podria aconseguir, partint de paper sense imprimir, tal com mostra la fórmula que defineix l'índex de destintabilitat $EF_{Blancor}$:

$$EF_{blancor} = \frac{\text{Blanc}_F - \text{Blanc}_D}{\text{Blanc}_{BL} - \text{Blanc}_D} \times 100$$

Es calculen els valors EF_{Blancor} (annex 9) per a cadascun dels experiments provats i se'ls aplica un test d'efectes estadístic; el resultat obtingut es mostra en la taula 6-47:

Taula 6-47: Resultat del test d'efectes realitzat als vabrs EF_{Blancor} de tots els experiments.

	CAMP	Graus de llibertat	Suma de quadrats	F Ratio	Prob > F
EF Blancor	Consistència	2	116.559	0.989	0.373
	rpm	2	226.984	1.926	0.148
	Temps D	2	459.653	3.901	0.021
	Duresa	1	5296.897	89.914	0.000
	Tensioactiu	3	10165.212	57.517	0.000

Novament, de totes les variables estudiades, les variables mecàniques són les que menys influència tenen sobre el rendiment global del procés i només la duresa de l'aigua i el tipus de tensioactiu utilitzat condicionen els resultats finals obtinguts.

Els guanys de blancor obtinguts en funció del tipus de tensioactiu i de la duresa de l'aigua es preseten en la figura 6-99.

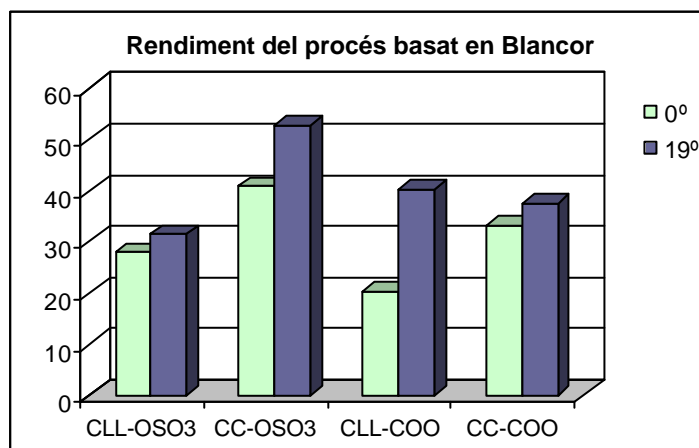


Figura 6-99: Eficàcia de flotació basada en blancor pels quatre tensioactiu utilitzats i a cada duresa de treball.

Pel que fa al rendiment global basat en blancor que s'aconsegueix per als experiments que modifiquen les variables més significatives del procés (duresa i tipus de tensioactiu) les conclusions que se'n deriven són en part iguals i en part diferents a les que es deduen del rendiment basat en les mesures d'ERIC. La primera observació important és

el fet que els rendiments basats en blancor (aproximadament del 20 al 50%) són molt inferiors als que s'aconsegueixen a partir de les mesures d'ERIC (del 40 al 80%). Semblantment al que passava amb l'índex d'eficiència basat en tinta residual, tots els rendiments dels experiments a partir d'aigua dura són superiors als anàlegs realitzats a 0° HF de duresa. També igual que per l'índex d'eficiència basat en ERIC a cada longitud de cadena, el grup iònic sulfatat ofereix un guany de blancor superior que el grup iònic carboxilat; i per a cada grup iònic es prefereix la longitud de cadena curta que la llarga.

Contràriament al que s'observava pels valors d'EF_{ERIC}, a 0° HF de duresa sí que s'aprecien diferències en guany de blancor per a les diferents llargades de cadena hidrocarbonada dins de cada grup iònic, i en concret, la longitud de cadena curta (de 12 a 14 carbonis) sempre aconseguix un rendiment més elevat que la longitud de cadena llarga (de 16 a 18 carbonis). En canvi, i també diferentment del trobat pels rendiments en ERIC, a 19° HF de duresa i pels tensioactius carboxilats les dues longituds de cadena condueixen a resultats semblants en guany de blancor promoguda, com si per aquest tipus de tensioactius la presència d'ions calci en el medi fós el factor determinant de cara a aconseguir una major o menor eliminació de tinta per flotació.

La taula 6-48 compara les conclusions trobades a partir de cadascun dels rendiments del procés segons les mesures d'ERIC i de blancor.

Taula 6-48: Trets comparatius entre els índexs d'eficiència basats en ERIC i blancor.

EF_{ERIC}		EF_{Blancor}	
19° HF > 0° HF		19° HF > 0° HF	
0° HF	CC ≈ CLL en cada grup iònic.	0° HF	CC > CLL en cada grup iònic.
	OSO ₃ > COO a tota longitud de cadena.		OSO ₃ > COO en cada longitud de cadena.
19° HF	CC > CLL per tot grup iònic.	19° HF	CC > CLL pels sulfatats; CC ≈ CLL pels carboxilats.
	OSO ₃ > COO a cada longitud de cadena.		OSO ₃ > COO només en CC CCOSO ₃ > CLLCOO = CLLCOO > CLLOSO ₃

L'efecte del temps de desintegració sobre el rendiment basat en blancor, posa en evidència que les variables mecàniques d'estudi, als nivells assajats, no presenten cap influència rellevant sobre els resultats de blancor obtinguts, tal com mostra el gràfic de la figura 6-100.

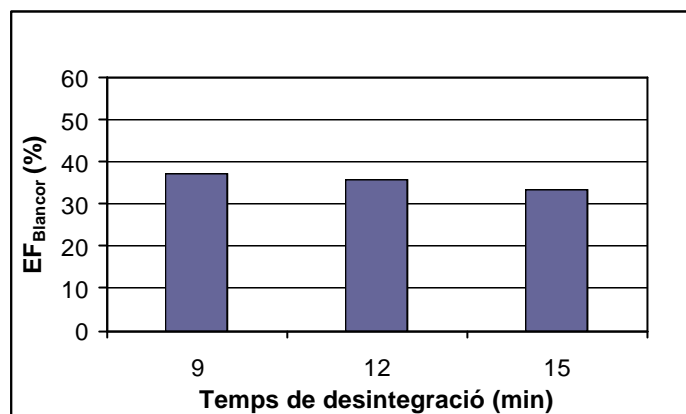


Figura 6-100: Eficàcia de flotació basada en blancor a cadascun dels temps de desintegració aplicats.

Semblantment al que s'observava a l'hora d'analitzar l'eficàcia de flotació a partir de les mesures d'ERIC, el criteri d'avaluar el rendiment del procés segons el guany de blancor obtingut, no ha de menysprear en absolut l'estudi de la determinació de les condicions més favorables a la flotació en sí mateixa, a partir de les mesures de blancor. Per il·lustrar aquesta consideració es representen els valors d'eficàcia de flotació basada en blancor front la blancor final obtinguda a l'etapa de desintegració i per a cada tensioactiu utilitzat, figures 6-101, 6-102, 6-103 i 6-104.

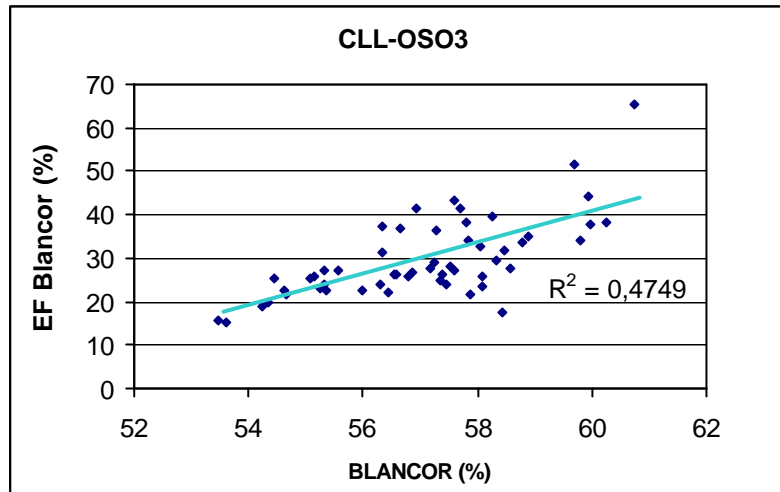


Figura 6-101: EF Blancor front blancor de flotació pel tensioactiu sulfatat de cadena llarga.

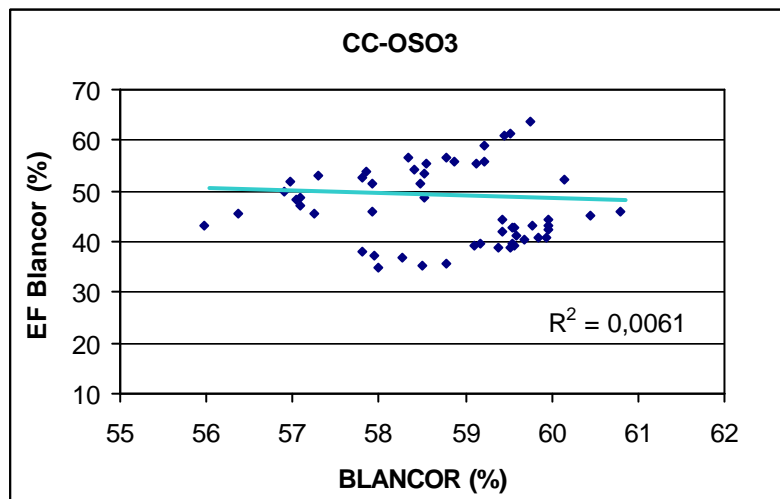


Figura 6-102: EF Blancor front blancor de flotació pel tensioactiu sulfatat de cadena curta.

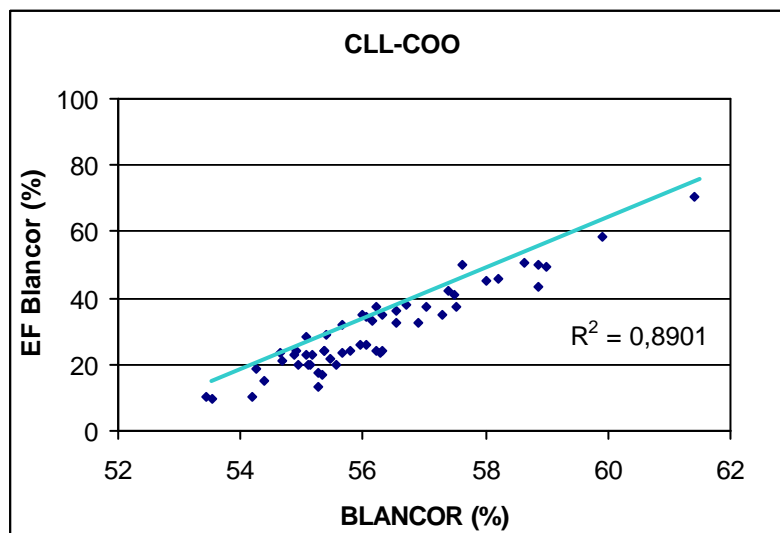
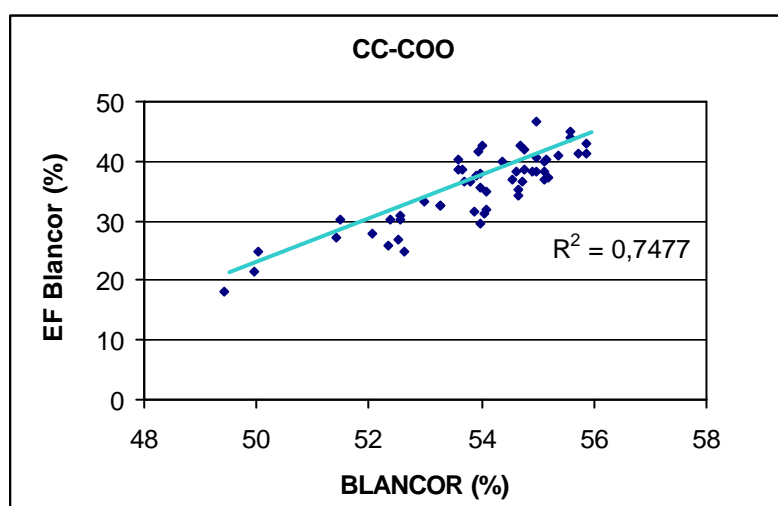


Figura 6-103: EF Blancor front blancor de flotació pel tensioactiu carboxilat de cadena llarga.

Figura 6-104: EF Blancor front blancor de flotació pel tensioactiu carboxilat de cadena curta.

Val a dir que la correlació entre l'eficàcia de flotació basada en blancor amb els valors absoluts de blancor obtinguts és molt més bona quan es fa servir els tensioactiu carboxilats que els sulfatats. Cal tenir en compte que el càlcul del rendiment del procés basat en les mesures de blancor considera la blancor final aconseguida a partir de la blancor que s'obté a partir de la flotació que deriva d'una desintegració realitzada amb el suport sense imprimir. Les diferents capacitats d'escumació dels tensioactius, amb les diferents pèrdues de sòlids que promouen, fan que la blancor final teòrica aconseguible per a cada tensioactiu sigui diferent, i fins i tot funció de la presència o absència d'ions calci en el medi. La taula 6-49 resumeix els valors de blancor de flotació (B_{BL} , Blanc de



blancs), dels experiments realitzats amb paper suport sense imprimir, per a cada tensioactiu i a cada duresa de treball.

Taula 6-49: Blanc de blancs obtinguts a flotació pe a cada tensioactiu i a cada duresa de treball.

B_{BL} (%)	CLL-OSO ₃	CC-OSO ₃	CLL-COO	CC-COO
19° HF	64.5	63.9	65.2	62.8
0° HF	67.7	68.5	66.8	60.9

Les diferències de 3 i 4 punts de blancor entre els valors blanc de blancs obtinguts a les dues dureses amb els tensioactius sulfatats, i la projecció d'això al càlcul de l'eficàcia de flotació basada en blancor, contribueixen a que la correlació establerta pels tensioactius sulfatats, a les figures 6-101 i 6-102, sigui tant baixa.

6.7 DISTRIBUCIÓ DE DIÀMETRES EQUIVALENTS DE PARTÍCULA.

Tal com s'ha dit en el capítol teòric de la flotació, els diàmetres de les partícules de tinta també determina els resultats de flotació obtinguts. Així es parla que el diàmetre equivalent òptim per a flotar partícules de tinta es troba entre les 40 i 100 μm , tot i que Julien Saint Amand descriu la flotació com a procés per separar les partícules de tinta que es troben entre 2 i 100 μm (Julien Saint Amand, 1991).

La quantitat d'energia mecànica generada en el púlper és important en la determinació del desfibratge dels paquets fibrosos i del percentatge de despreniment de la tinta. Aquesta energia mecànica depèn de la configuració del púlper, de la velocitat del rotor, del temps d'aplicació i de la consistència de treball. L'energia aplicada junt amb els agents químics afegits són els principals condicionants del nivell de dispersió de la tinta, i per tant de la distribució de tamanys de les seves partícules.

Per tant, l'avaluació de l'eficàcia del procés de destintatge requereix l'estudi per anàlisi d'imatges de les formetes obtingudes a les tres etapes de desintegració, flotació i hiper-reatat. A partir del conjunt total d'experiments, se n'han estat escollit 62 que s'han sotmès a l'avaluació de la distribució i diàmetres promig de partícula. Les experiències extretes de la planificació global pretenien avaluar l'efecte de les variables mecàniques per a un tipus de tensioactiu concret i discernir l'efecte de les variables químiques (longitud de cadena, tipus de grup iònic i duresa de l'aigua) per al paquet global (pla experimental a l'annex 10). I d'aquesta manera completar la informació que proporcionen les mesures d'ERIC i blancor pel que fa a fragmentació (desintegració), despreniment (hiper-reatat) i eliminació de la tinta (flotació).

Es duu a terme l'anàlisi de la manera més sistemàtica possible per minimitzar l'efecte de subjectivitat que porta implícit. Per això es proposa un 'recorregut estàndard' per a totes les formetes i es decideix avaluar un nombre concret de camps que aculli la quantitat de partícules necessària per assegurar un nivell de confiança del 90%, això és, per obtenir una precissió de $\pm 0,1 \mu\text{m}$ en el comptatge de partícules de tinta de l'ordre de 10 μm (equivalent a 200-250 partícules): 10 camps a desintegració, 15 camps a flotació i 25 camps a hiper-reatat.

6.7.1 Resultats de distribució de diàmetres de partícula.

A les figures 6-105, 6-106 i 6-107 es presenten les imatges característiques de la visualització per anàlisi d'imatges de formetes de desintegració, flotació i hiper-rentat, respectivament.

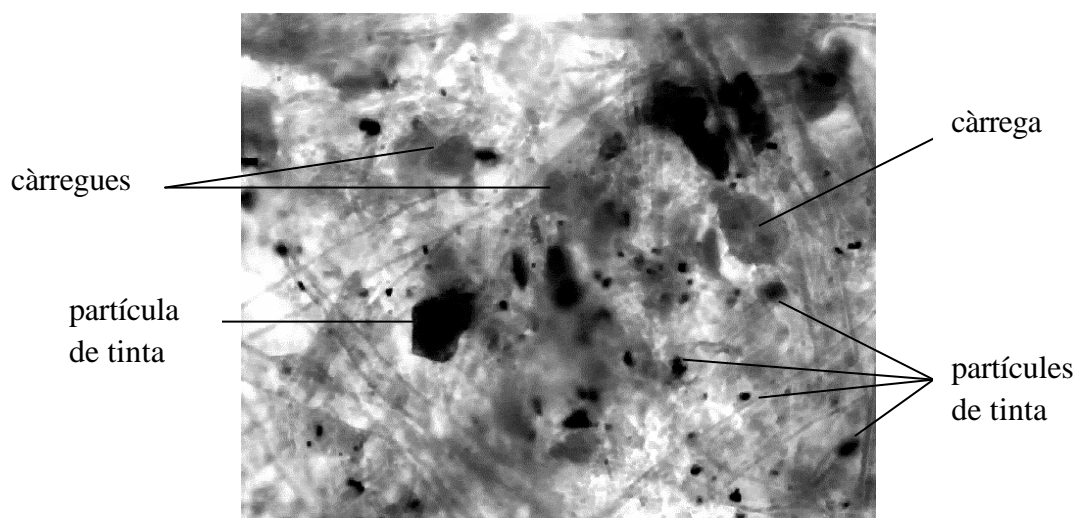


Figura 6-105: Imatge típica de les partícules de tinta presents en una formeta de desintegració.

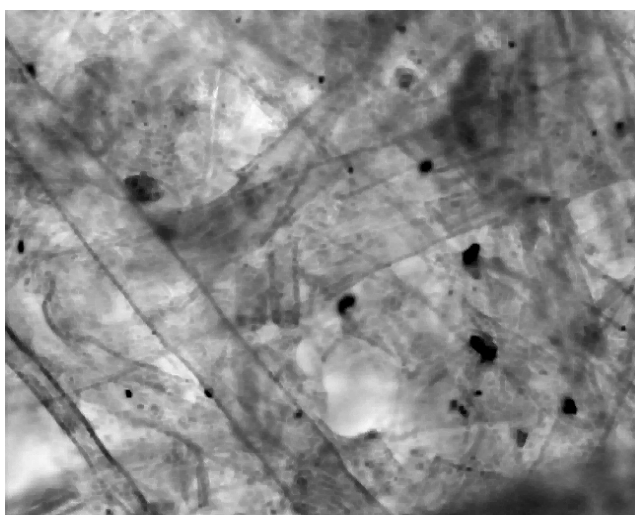


Figura 6-106: Imatge típica de les partícules de tinta presents en una formeta de flotació.

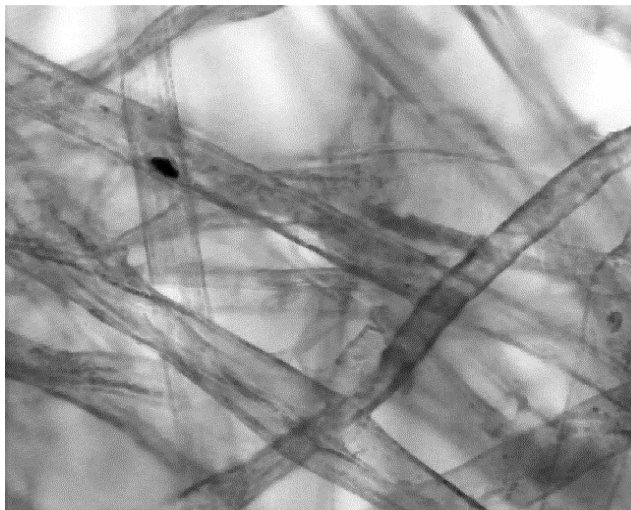


Figura 6-107: Imatge típica de les partícules de tinta presents en una formeta d'hiper-reatat.

A les formetes de desintegració s'hi observa una quantitat de partícules de tinta de grandàries disperses, i també s'hi pot diferenciar la presència de càrregues (figura 6-105). En les formetes de flotació (figura 6-106) s'hi aprecien moltes menys de partícules de tinta (sobretot de diàmetres superiors) però no s'ha eliminat tota la tinta de la suspensió. Les formetes més netes són les d'hiper-reatat (figura 6-107), on només s'hi observen les partícules de tinta que romanen enganxades a les fibres cel·lulòsiques. Per això té sentit considerar l'etapa d'hiper-reatat com la que representa la màxima eliminació de tinta aconseguible. Val a dir, que molts dels camps avaluats en l'etapa d'hiper-reatat eren totalment absents de partícules de tinta.

Per tant es pot dir, tant sols visualment, que durant el procés de destintatge a l'etapa de desintegració s'hi dona un correcte desprendiment de les partícules de tinta de les fibres cel·lulòsiques i que una part d'aquestes són eliminades durant la flotació. Però la distribució de diàmetres de les partícules analitzades a cada etapa (taula 6-50), són molt semblants entre elles: per a les tres etapes del procés s'obté un diàmetre equivalent promig que oscil·la entre les 5 i 10 μm (corresponent al 60% de diàmetres equivalents compresos entre 0-5 μm i al 30% de diàmetres que es troben entre 5-15 μm).

Taula 6-50: Distribució de diàmetres equivalents de partícula trobats després de cada etapa del procés.

Diàmetre equivalent (mm)	% de partícules		
	Desintegració	Flotació	Hiper-rentat
0-5	61.26	68.93	69.77
5-15	30	28.14	27.24
>15	8.74	2.93	2.99

Per tant les condicions experimentals provades condueixen a un tamany de partícula promig que es troba al límit inferior del tamany de partícula apta per a ser flotada, segons l'article mencionat de Julien Saint Amand (1991). Aquest fet es pot pensar que es degut tant a una aplicació excessiva de les forces de cisalla durant l'etapa de desintegració com al tipus de tinta del paper suport i per l'efecte dels tensioactius concrets utilitzats.

La similitud en la distribució de tamany de les partícules de tinta de cada etapa es reflecteix també en el gràfic de la figura 6-108.

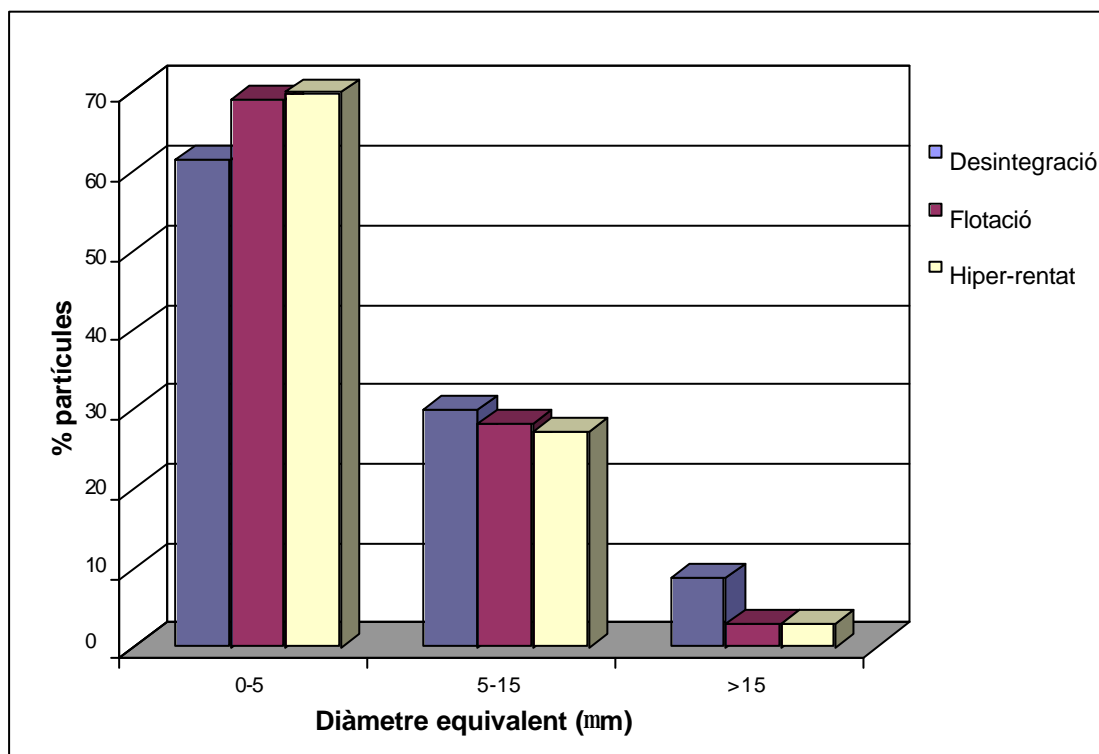


Figura 6-108: Distributions dels diàmetres equivalents de partícula a les etapes de desintegració, flotació i hiper-rentat.

Però, tot i que per a les tres etapes del procés la distribució dels tamanys de partícula trobats és molt semblant, les mesures de tinta residual realitzades (ERIC) motren que hi ha hagut despreniment i eliminació de tinta real. La figura 6-109, que contempla la quantitat de tinta promig trobada a cada etapa del procés amb el corresponent percentatge de diàmetres de partícula, il·lustrar aquest fet.

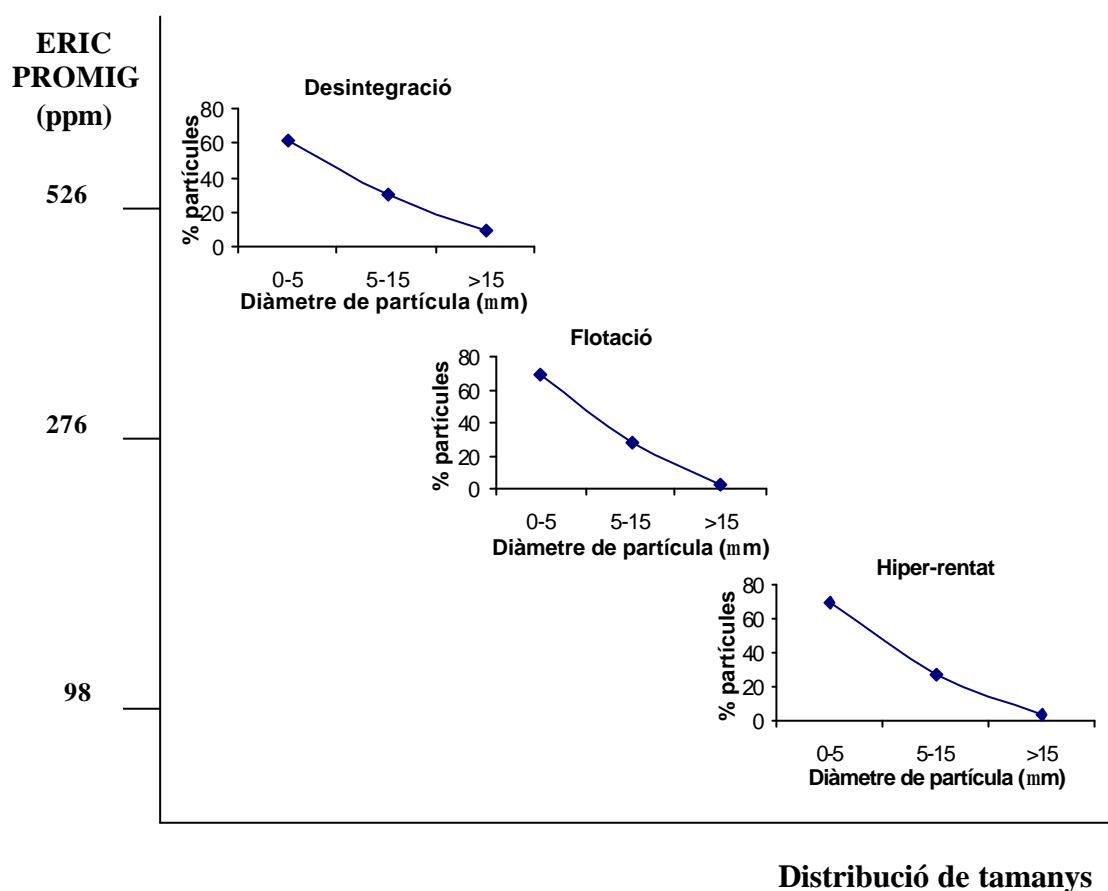


Figura 6-109: Relació entre els valors d'ERIC promig i les distribucions de tamanys de partícula trobats a les tres etapes del procés.

De l'observació de les distribucions del diàmetres equivalents de partícula a l'etapa de desintegració es pot dir que, pel que fa a les variables mecàniques del procés, ni un augment de la consistència, ni l'increment de la velocitat d'agitació del motor ni un major temps d'aplicació modifica el diàmetre equivalent promig de partícula de tinta trobat a les nostres condicions experimentals. De manera que l'aportació energètica

addicional que representa treballar a consistències, velocitats o temps superiors, en les condicions experimentals estudiades, no comporta un major fraccionament de les partícules de tinta alliberades de les fibres.

Per tractar-se d'una distribució centrada entre 5 i 10 μm és lògic que aquesta mateixa distribució sigui la que es trobi a les altres dues etapes de flotació i hiper-rentat; ja que a flotació s'eliminaran totalment les partícules amb diàmetre superior a 15 μm , però només el 8% de les partícules mesurades presenten aquest diàmetre equivalent. Pels altres intervals de diàmetres determinats (entre 0-5 μm i entre 5-15 μm) l'eliminació de les partícules es duu a terme de manera proporcional, això és, conservant-se la relació que presenten en la distribució. En l'hiper-rentat, la poca quantitat de partícules de tinta que resten presents a les formetes, sigui perquè estan realment enganxades a les fibres o perquè han quedat ocluides i no s'han pogut eliminar en el rentat, segueixen la mateixa distribució de tamanys: amb el 90% del total de partícules mesurades dins l'interval de 0 a 15 μm . A l'annex 11 es mostren els diàmetres equivalents trobats a cada etapa i per a tots els experiments avaluats.

A partir de la determinació del diàmetre equivalent de partícula també s'obté l'àrea de cada partícula analitzada i per tant la superfície total ocupada per partícules de tinta (mm^2 d'àrea impresa). Aquest paràmetre, semblantment a les mesures d'ERIC, permet quantificar la tinta present a les formetes. Cal tenir en compte, però, que a partir de l'anàlisi d'imatges només s'analitza tinta superficial mentre que els valors d'ERIC representen l'efecte de la tinta present a tot el volum de la mostra estudiada. A més, a partir del nombre de camps avaluats i de l'àrea llegida a cada camp es coneix l'àrea total mesurada.

Amb la mesura de quantitat de tinta avaluada a cada etapa es pot calcular un índex de destintabilitat basat en la superfície ocupada per la tinta (EF_{SI}), anàlogament als índexs aplicats a les mesures d'ERIC i blancor.

$$EF_{SI} = \frac{SI_D - SI_F}{SI_D - SI_{HR}} \times 100 \quad (6-11)$$

on, SI_D , és la superfície ocupada per la tinta a les formetes de desintegració (ppm),
 SI_F , és la superfície ocupada per la tinta a les formetes de flotació (ppm) i
 SI_{HR} , la superfície ocupada per la tinta a les formetes d'hiper-rentat (ppm).

Tant les dades de superfície impresa en cada etapa com els índexs de destintabilitat basats en àrea impresa es troben a l'annex 12.

Si, malgrat que les distribucions de diàmetres equivalents de partícula són les mateixes a les tres etapes estudiades, existeix despreniment i eliminació de tinta reals, 'quantificar' la tinta avaluada per anàlisi d'imatges (àrea impresa) pot permetre esbrinar l'efecte de les variables estudiades sobre els resultats obtinguts per anàlisi d'imatges, a partir del càlcul de rendiment global basat en superfície impresa.

6.7.2 Efecte de les variables estudiades sobre els resultats de superfície impresa.

La influència que tenen les diferents variables sobre la quantitat de tinta mesurada a partir de l'anàlisi d'imatges s'avalua pel càlcul del rendiment del procés considerant l'àrea ocupada per tinta a cada etapa, referida a l'àrea total analitzada.

A l'hora de valorar les condicions d'assaig a partir del resultats obtinguts, cal tenir la precaució de que no tots els experiments realitzats han estat avaluats per anàlisi d'imatges. A més, en la tècnica d'anàlisi d'imatges, la quantitat de tinta mesurada és en superfície i només de la cara llisa de les formetes. No es pot oblidar la contribució del factor 'subjectivitat de l'operador' en l'obtenció de les dades, que la dificultat de la mesura de partícules tant petites com les s'han obtingut fa encara més present.

Per tal de pal·liar aquest fet es duu a terme l'estudi de l'efecte de les variables sobre els resultats d'anàlisi d'imatges de manera comparativament a les mesures d'ERIC del pla experimental global. D'entrada si es representen els índexs de destintabilitat basats en superfície impresa i en la concentració efectiva de tinta residual s'obté el gràfic de la figura 6-110:

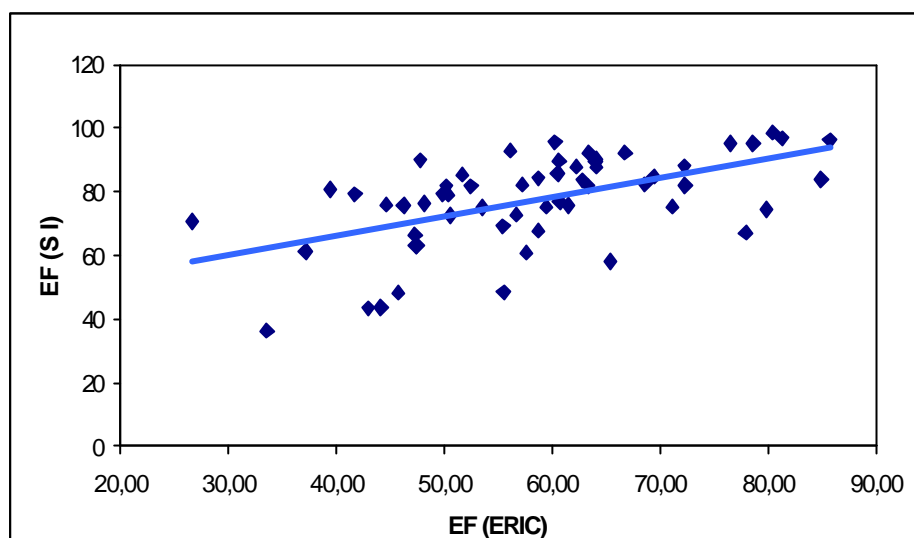


Figura 6-110: Índex de destintabilitat basat en superfície impresa front eficàcia de flotació basada en ERIC.

La gràfica evidencia una correlació baixa entre els dos factors de destintabilitat avaluats, malgrat que la tendència sigui la d'augmentar linealment l'un amb l'altre. A més, destaca el fet que els valors d'índex de destintabilitat basats en superfície impresa són sempre superiors als valors trobats a partir d'ERIC. Una possible causa pot ser la influència que té el fet de mesurar, per anàlisi d'imatges, moltes o poques partícules de tinta gran (de diàmetre equivalent superior a $15 \mu\text{m}$) en el càlcul de l'àrea impresa. Així, per exemple,

- per a una partícula de $50 \mu\text{m}$ de diàmetre equivalent mesurada, se'n necessiten 100 de diàmetre equivalent igual a $5 \mu\text{m}$ per obtenir la mateixa superfície impresa.

Les partícules grans es troben majoritàriament a desintegració i, per poques que se n'analitzessin, la seva aportació a l'àrea total impresa és considerable. Per això, quan s'aplica la fórmula del càlcul d'índex de destintabilitat basat en àrea impresa (equació (6-5)), la superfície impresa a desintegració sempre serà molt més elevada que a les altres dues etapes. De manera que el numerador i el denominador es veuran poc modificats per les àrees impreses obtingudes a flotació i hiper-rentat respectivament i el resultat serà un número que proper a 1.

De manera que quan es comparen els valors promig dels índexs d'eficiència calculats en base a superfície impresa o a partir de les mesures d'ERIC:

	Valor promig (%)
EF (àrea impresa)	77.4
EF (ERIC)	58.5

s'observen 20 punts de diferència, a favor de l'índex basat en àrea impresa, deguts al pes que tenen les partícules grans trobades a desintegració en el càlcul del mateix índex.

L'estudi de les variables assajades comença, doncs, per sotmetre els valors d'índexs de destintabilitat basats en àrea impresa al test d'efectes estadístic que permet relativitzar la influència de cada variable. El resultat es mostra en la taula 6-51.

Taula 6-51: Resultat del test d'efectes aplicat als índexs d'eficiència basats en superfície impresa.

	CAMP	Graus de llibertat	Suma de quadrats	F ratio	Prob > F	EF_{ERIC} Prob>F
EF_{SI}	Consistència	2	105.911	0.253	0.777	0.743
	rpm	2	1702.658	4.073	0.022	0.000
	Temps D	2	950.323	2.273	0.113	0.076
	Duresa	1	0.936	0.004	0.946	0.000
	Tensioactiu	3	1494.651	2.383	0.080	0.000

A més de transcriure el resultat del test d'efectes realitzat sobre els factors de destintabilitat aplicats a la superfície impresa, a la taula 6-36 s'hi inclouen els valors Prob>F del test d'efectes sobre els índexs de destintabilitat basats en ERIC.

A partir de l'eficàcia de flotació basada en ERIC s'obtenia que les variables que condicionaven més el rendiment global del procés eren, per ordre d'importància, la duresa de l'aigua i el tipus de tensioactiu emprat. Referent a les variables mecàniques no es podia parlar que tinguessin pràcticament cap efecte sobre el resultat final, ni tant sols la velocitat d'agitació del motor, que apareixia com a variable significativa en el seu test d'efectes.

En la valoració del test d'efectes realitzat sobre els resultats obtinguts per anàlisi d'imatges es prenen com a variables significatives aquelles que presentin un valor $\text{Prob}>F$ inferior a 0.1, pel fet que el nombre de partícules analitzades es tal que assumeix només un nivell del 90% confiança (significància del 0.1%).

Per tant, del test d'efectes realitzat sobre els valors d'índex de destintabilitat basat en àrea impresa (taula 6-36) es dedueix que només la velocitat d'agitació del motor i el tipus de tensioactiu són les variables que presenten influència sobre els resultats d'anàlisi d'imatges obtinguts. Les discrepàncies que presenten la significació de les variables valorades a partir de l'anàlisi d'imatges o bé a partir d'ERIC, sobretot el fet que la duresa de l'aigua aparegui com a variable no-significativa, es deu sobretot a la tria dels experiments prèviament escollits per a ser sotmesos a l'anàlisi d'imatges. Això a més del fet que la tècnica d'anàlisi d'imatges mesuri només en superfície, i per les altres objeccions operacionals que ja s'han nomenat.

□ INFLUÈNCIA DEL TIPUS DE TENSIOACTIU.

Un cop calculats els índexs de destintabilitat basats en superfície impresa, es prenen aquells que deriven d'experiments realitzats amb un mateix tipus de tensioactiu i es representen de manera que permetin avaluar l'efecte tant de la llargada de cadena hidrocarbonada com de tipus de grup iònic. A la figura 6-111 es mostren els índexs de destintabilitat basats en superfície impresa per a cada longitud de cadena i en funció del grup iònic.

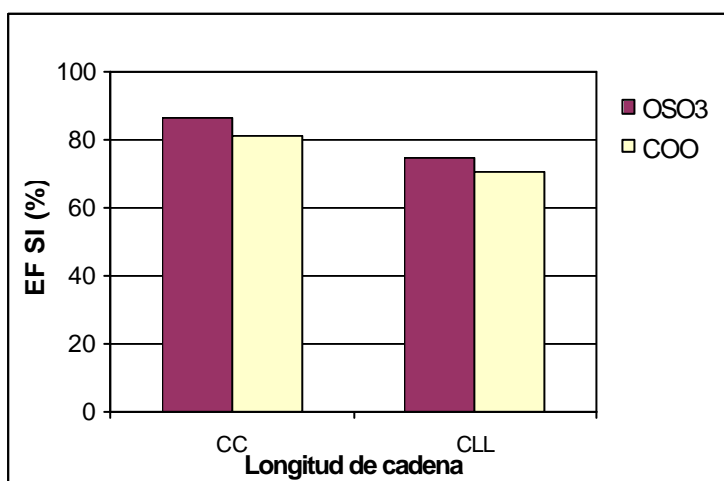


Figura 6-111: EF_{SI} (%) segons longitud de cadena i per a cada tipus de grup iònic.

El gràfic de la figura 6-111 mostra una major eficàcia de procés, basada en determinació d'àrea impresa, pels tensioactius amb longitud de cadena curta tant pel tensioactiu sulfatat com pel carboxilat. I dins de cada llargada de cadena, el grup iònic sulfatat condueix a valors d'índex d'eficiència superiors. Si es representen de manera anàloga els índexs de destintabilitat trobats pels valors d'ERIC de la totalitat dels experiments obtenim el gràfic de la figura 6-112.

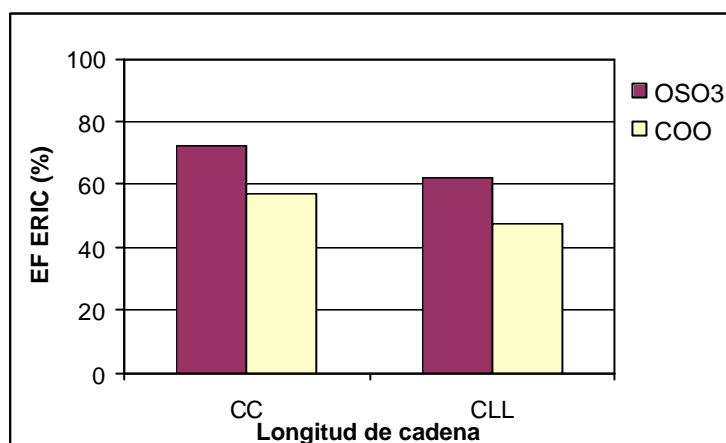


Figura 6-112: EF_{ERIC} (%) segons longitud de cadena i per a cada tipus de grup iònic.

A partir de les dades d'ERIC el que s'obté són rendiments del procés superiors pels tensioactius amb longitud de cadena curta però no d'una manera absoluta sinó per a cada tipus de grup iònic. També a cada llargada de cadena concreta el grup iònic sulfatat dóna valors d'índex de destintabilitat superiors que el carboxilat.

□ INFLUÈNCIA DE VELOCITAT D'AGITACIÓ DEL MOTOR.

De les variables mecàniques estudiades, a partir dels índex de destintabilitat basats en àrea impresa només la velocitat d'agitació del motor n'és variable significativa del procés, ni la consistència de treball ni el temps de desintegració afecten el rendiment del procés, considerant la superfície ocupada per tinta i mesurada per anàlisi d'imatges. Aquest fet està d'acord amb el rendiment global basat en ERIC. La representació gràfica dels índex promitjats per cada velocitat d'agitació assajada dóna la figura 6-113:

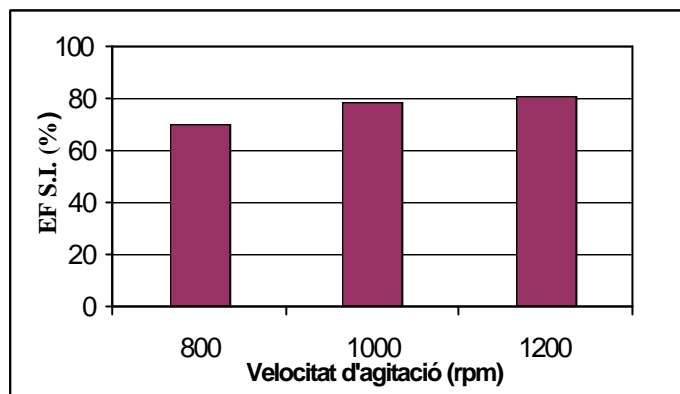


Figura 6-113: EF_{S.I.} (%) a cadascuna de les tres velocitats d'agitació aplicades.

Tot i que l'efecte de la velocitat d'agitació sobre el rendiment del procés basat en superfície impresa no és molt marcat, augmentar les revolucions del motor afavoreix el factor de destintabilitat basat en l'àrea ocupada per partícules de tinta.

L'eficàcia de flotació sobre els valors d'ERIC oferia molt poca variabilitat de resultats per a les tres velocitats probades, i en tot cas pitjors rendiments a la velocitat de 1000 rpm.

6.8 PÈRDUA DE SÒLIDS DURANT LA FLOTACIÓ.

En l'etapa de flotació, a més de considerar els resultats de blancor i concentració efectiva de tinta residual de les formetes obtingudes, cal avaluar la pèrdua de sòlids que implica el procés d'eliminació de tinta. Les escumes, que arrossegueu i eliminen la tinta de la suspensió, també s'emporten fibres curtes i les partícules sòlides que pesin relativament poc. La taula de l'annex 13 resumeix el percentatge en sòlids perduts per a tots els experiments realitzats. L'anàlisi estadística de la influència de les variables experimentals sobre el rendiment en sòlids s'expressa en la taula 6-52:

Taula 6-52: Resultat del test d'efectes realitzat sobre els valors de percentatge en sòlids perduts.

	CAMP	Graus de llibertat	Suma de quadrats	F Ratio	Prob > F
% Sòlids	Consistència	2	15.370	1.533	0.218
	rpm	2	19.704	1.965	0.142
	Temps D	2	29.283	2.921	0.056
	Duresa	1	408.072	81.415	0.000
	Tensioactiu	3	8818.111	586.440	0.000

El test d'efectes mostra clarament que les úniques variables que afecten significativament la pèrdua de sòlids durant la flotació són el tipus de tensioactiu utilitzat i la duresa de l'aigua. La tendència observada per a cada tensioactiu i a les dues dureses de treball es mostra en la figura 6-114.

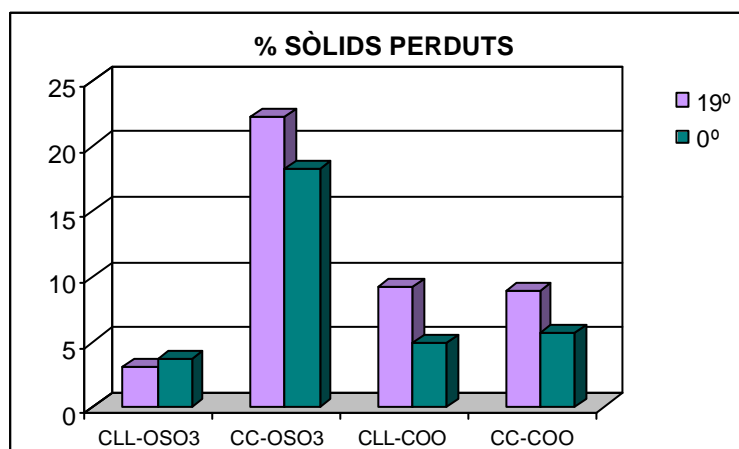


Figura 6-114: Percentatge en sòlids perduts durant la flotació en funció del tipus de tensioactiu i per a cada duresa de treball.

De l'observació del gràfic de la figura 6-114 es pot dir que les condicions que promouen la pèrdua de sòlids més elevada es corresponen amb el tipus de tensioactiu i la duresa de treball que ofereixen els millors resultats d'eliminació de tinta. Així, el tensioactiu que s'ha comportat com a millor col·lector en flotació (CC-OSO₃) és el que provoca una major pèrdua de fibres i sòlids en suspensió. La pèrdua de sòlids industrialment acceptada és de l'ordre del 15%. El tensioactiu sulfatat de cadena curta resulta ser el més efectiu pel que fa a eliminació de tinta per flotació, però la pèrdua de fibres i sòlids en suspensió que implica supera l'acceptat a nivell industrial.

Els dos tensioactius carboxilats presenten els mateixos percentatges en sòlids eliminats, quan pel tensioactiu carboxilat de cadena curta s'obtenien millors resultats d'eliminació de tinta. Val a dir que, pel tensioactiu sulfatat de cadena llarga, tot i oferir rendiments globals d'eliminació de tinta de l'ordre del 60% provoca una pèrdua de sòlids per flotació molt baixa (sempre per sota del 5%).

L'efecte de les variables mecàniques sobre la pèrdua de sòlids per flotació és pràcticament nul (taula 6-52). Només el temps de desintegració presenta alguna influència, però no se'n mostra el gràfic de la tendència per ser molt poc significativa.

En general, els paràmetres que afecten la pèrdua de sòlids durant la flotació poden ser tant hidrodinàmics (diàmetre de bombolla) com físico-químics. Pel que fa al tamany de bombolla, ja s'ha comentat en els capítols teòrics que les bombolles petites provoquen un augment de fibres perdudes (Julien Saint Amand and Perrin, 1991). Sembla que les forces hidràuliques del procés d'escumació són el principal mecanisme de pèrdua de fibres, minerals i partícules petites per flotació (Ajersch and Pelton, 1997). El tipus de fibra, l'envolvent hidràulic i el diàmetre promig de bombolla afecten el grau d'atrapament hidràulic de les fibres. Per contra, les fibres i flocs que configuren flocs són massa grans per situar-se en l'espai inter-bombolla i no són atrepats per l'escuma.

Algunes fibres tenen més tendència a ser arrossegades per l'escuma que altres:

- com les fibres amb tinta adherida (Turvey, 1991), producte d'un mal despreniment tinta-fibra en la desintegració;

- o bé les fibres procedents de pasta mecànica que contenen encara fragments hidrofòbics de lignina. Fibres derivades de pasta termomecànica floten a qualsevol concentració de calci present en el medi; mentre que les fibres que provenen de pasta quimico-termomecànica augmenten la seva flotabilitat amb la concentració d'ions calci.

La menor pèrdua de sòlids que s'observa quan es treballa a 19° HF de duresa és un fet experimental que recolzen autors com Schwinger i Dobias en els respectius treballs publicats el 1991. Altres autors com Turvey (Turvey, 1990 i 1993) afirmen que els ions calci formen complexos amb els components de les tintes (principalment amb el pigment negre de carbó) i s'adhereixen a les superfícies de les fibres. Aleshores, la superfície d'aquestes fibres esdevé més hidròfoba i s'incrementa la seva flotabilitat.

Semblantment, els treballs de Santos *et al.* 1996 també mostren pèrdues de sòlids més pronunciades en presència d'ions en la cel·la de flotació. En aquest darrer treball els tensioactius aniònics probats eren de tipus carboxilat i sulfonat.

Per tant, els resultats obtinguts a partir dels tensioactius carboxilats està d'acord amb el resultats trobats en la bibliografia. El resultats que ofereix el tensioactiu sulfatat de cadena llarga es desvien d'aquests supòsits, ja que s'obtenen pèrdues lleugerament superiors a 0° HF de duresa.

7 RESUM DEL TREBALL REALITZAT.

7.1 RESUM.

7.1.1 Part teòrica.

El primer capítol de la tesi presenta el tema del reciclatge tant en el seu sentit històric, des dels orígens del paper fins a la industrialització de la seva fabricació i reutilització, com pel que fa a la situació actual de la producció de pastes i papers. Primerament les dades de consum aparent per càpita mostren un creixement important d'aquest consum en aquells països que han experimentat un desenvolupament important els últims anys (el creixement a Espanya encara no s'igualava al de la resta d'Europa). Llavors, l'anàlisi de la producció de pasta i paper, tant dels principals països consumidors com de les seves produccions a nivell mundial, evidencien que l'augment en la producció de paper i cartó dels últims anys no es pot justificar només per la tendència actual a la major incorporació de càrregues en la fabricació de paper, per la via de papers estucats, i que, per tant, es deu a l'increment en la utilització de papers reciclats.

En aquest mateix capítol es proposen els objectius de la tesi d'acord amb la situació econòmica anteriorment descrita.

Segueixen dos capítols d'introducció teòrica a les etapes de desintegració i de flotació, com a operacions íntimament vinculades del procés de destintatge estudiat.

Després de situar la desintegració en el context de les funcions i aspectes que li són associats, el capítol que tracta la desintegració comença per avaluar les operacions responsables de la posta en suspensió de la xarxa fibrosa i de la individualització de les fibres cel·lulòsiques, com a objectiu bàsic de l'etapa considerada independentment. Les operacions de barreja, agitació i desfibratge indueixen les forces d'impacte, viscositat i acceleració que regeixen les tensions que actuen sobre els paquets fibrosos. Quan la desintegració es vincula al procés de destintatge, aquestes mateixes forces, junt amb

l'actuació dels additius químics i de la temperatura, han d'alliberar les partícules de tinta enganxades a les fibres i fragmentar-les fins a obtenir el diàmetre adequat al procés d'eliminació posterior.

Al final del capítol es mostra com es duu a terme l'avaluació de la desintegració, fent referència als estudis més recents sobre desintegració de pasta mecànica. Avaluar l'etapa de desintegració implica l'anàlisi dels objectius que persegueix (tant sobre individualització de fibra com pel que fa a despreniment i fragmentació de tinta) referit al cost energètic en funció de la quantitat de pasta tractada (SEC). Els paràmetres que permeten avaluar el grau d'individualització dels paquets fibrosos són l'Índex de Somerville, com a percentatge de grumolls presents a la suspensió, el paràmetre Longitud Equivalent de fibra (L_E) a un temps determinat, avaluada a partir de la distribució de fibres mitjançant l'aparell Bauer-McNett seguit de l'analitzador Kajaani FS-100, i la mesura del grau Schopper a un temps determinat. La determinació del consum energètic total referit a quantitat de pasta desintegrada (SEC) permet avaluar les condicions de desintegració més favorables. Finalment, l'avaluació de la desintegració com a primera etapa del procés de destintatge, requereix quantificar la tinta present en el medi i determinar-ne el grau de despreniment, de fragmentació i la distribució de diàmetres equivalents.

El capítol tercer es dedica a les consideracions teòriques de l'etapa de flotació. Primerament se situa el procés de flotació com a fenomen de separació física de sòlids en un medi líquid, facilitada per l'actuació d'agents tensioactius i per la introducció d'aire al sistema. Llavors es realitza una breu visió dels aspectes físico-químics presents a les interfases, com les forces interfacials i els conceptes de mullabilitat i angle de contacte. Se segueix amb l'avaluació de les interfases presents en la cel·la de flotació i s'exposen els aspectes hidrodinàmics i físico-químics (amb la presentació dels mecanismes trobats a la literatura) que expliquen el fenomen de flotació de sòlids en una suspensió.

Tot seguit es dedica tot un capítol (quart) a presentar les consideracions químiques del destintatge, amb el tractament de l'hidròxid sòdic, el peròxid d'hidrogen, el silicat sòdic i els agents tensioactius. Referent als tensioactius, i per tractar-se d'un dels principals punts d'interès en aquesta tesi, primerament es plantegen la definició i propietats

tensioactives en general i llavors s'explicita l'actuació dels tensioactius durant la flotació.

7.1.2 Part experimental.

En el capítol de materials i mètodes es presenten les composicions dels productes de partida, tant dels papers impresos com dels additius químics, es mostren els aparells utilitzats, tant per a la realització experimental com en l'avaluació analítica, i finalment es justifica la planificació experimental escollida (selecció de variables i intervals de treball) d'acord amb els criteris més adients tant pel tipus de matèria primera a tractar com per les consideracions realitzades a partir de l'estudi bibliogràfic. S'exposa la manera de dur a terme una realització experimental completa en les etapes de desintegració, flotació, hiper-reatat i Índex de Somerville que la configuren.

El capítol dedicat a la presentació de resultats i discussió s'estructura de manera que permeti analitzar independentment les etapes de desintegració i flotació. De l'etapa de desintegració s'analitzen primerament els aspectes relacionats amb el destintatge, com són el despreniment i la fragmentació de tinta, i es completa amb l'avaluació del grau de desfibratge que aconseguixen les condicions planificades i el consum energètic associat. Llavors s'avalua l'etapa de flotació amb l'estudi de l'eliminació de tinta, a partir de les dades de concentració efectiva de tinta residual i de blancor, i la determinació dels rendiments globals del procés. També es presenta l'avaluació de la distribució de diàmetres equivalents de partícula a les tres etapes del procés i el rendiment del procés basat en percentatge de superfície impresa (a partir de l'anàlisi d'imatges). També s'avalua la pèrdua de sòlids implícita al procés de destintatge estudiat i sota les condicions experimentals assajades.

Així, en l'aparat que avalua el despreniment tinta-fibra s'estudien l'efecte de la longitud de cadena i tipus de gru iònic del tensioactiu, l'efecte de la duresa de l'aigua i de les variables mecàniques assajades (consistència de treball, velocitat d'agitació i temps de desintegració). Cada observació experimental es justifica d'acord amb el mecanisme de despreniment de tinta establert, a través de la cadena hidrofòbica del tensioactiu, i

segons les dades de concentració de tinta residual a les formetes d'hiper-rentat. L'estudi del despreniment de tinta acaba amb el càlcul d'un factor de destintabilitat proposat recentment per a l'avaluació del percentatge en tinta alliberada, Ink D.

L'estudi de la fragmentació de tinta també es desenvolupa analitzant la influència de la longitud de cadena i tipus de grup iònic del tensioactiu, la de la duresa de l'aigua i de les variables mecàniques provades. En aquest apartat es justifica l'elevada fragmentació que presenta el tensioactiu carboxilat de cadena curta (segons les mesures d'ERIC) a per l'elevada concentració micel·lar crítica d'aquest tensioactiu. Tanmateix es proposen mecanismes de fragmentació de tinta, l'un basat pròpiament en la fragmentació successiva de partícules de tinta i l'altre basat en una dispersió i posterior aglutinació de partícules de tinta. El diferent comportament que experimenten els tensioactius sulfatats i carboxilats davant la presència d'ions calci fa pensar en mecanismes d'actuació diferents en cada cas, l'un basat en interaccions electrostàtiques (pels sulfatats) i l'altre centrat en interaccions hidrofòbiques (pels carboxilats). Al final de l'apartat es presenta la determinació dels diàmetres equivalents de partícula a l'etapa de desintegració i per a les diferents condicions d'anàlisi planificades, que no ha permès corroborar la major fragmentació de tinta promoguda pel tensioactiu carboxilat de cadena curta.

L'apartat que estudia el desfibratge aconseguit a l'etapa de desintegració mostra primerament els resultats d'Índex de Somerville que aconsegueixen les diferents condicions experimentals assajades, que mostren el bon grau de desfibratge aconseguir en cada cas. Aquests resultats es comparen amb els referents al grau de despreniment (ERIC d'hiper-rentat) per a determinar la possible existència del fenomen de redeposició, es conclou que el seu efecte és menyspreable. Es completa l'avaluació del desfibratge presentant els resultats d'un estudi cinètic d'Índex de Somerville de la matèria primera, ja envellida, a les condicions de consistència i velocitat d'agitació extremes. L'estudi mostra que les tendències estan d'acord amb la llei cinètica de primer ordre que proposa la literatura per a situacions de pulpejat anàlogues.

L'apartat següent tracta els aspectes energètics estudiats en base al consum energètic total, a l'energia dissipada a la suspensió (com energia total menys energia consumida pel sistema en buit), i a l'energia referida a quantitat de pasta tractada, o consum específic d'energia. L'avaluació del consum energètic associat a l'estudi cinètic de

l'apartat anterior, permet determinar les millors més favorables a la desintegració, pel que fa a individualització de fibra aconseguida amb el menor consum energètic possible. Llavors s'avalua el consum energètic de les diferents condicions assajades en la planificació global i s'estudia l'efecte tant de les variables mecàniques com químiques sobre el consum energètic total, sobre l'energia dissipada a la suspensió i sobre el consum específic d'energia. Finalment també es mostra l'evolució de l'Índex de Somerville per a les diferents condicions de consum específic d'energia.

Acabada l'avaluació de la desintegració es passa a analitzar l'eliminació de tinta, que es duu a terme a partir de les mesures d'ERIC i blancor sobre les formetes de flotació. Aquesta avaluació centra l'atenció de la determinació de les condicions més favorables, pel que fa a qualitat del producte final obtingut. Es duu a terme una anàlisi dels valors absoluts d'ERIC i blancor mesurats a flotació, així com de la millora que promou el procés. Per justificar diferent actuació dels tensioactius sulfatats i carboxilats es proposen dos mecanismes de flotació adaptats a cada tipus de tensioactiu, basats en interaccions electrostàtiques i hidrofòbiques, respectivament.

L'estudi de l'eliminació de tinta per flotació es completa avaluant els índexs de destintabilitat que proposa la literatura per determinar el rendiment global del procés.

Els dos últims apartats es dediquen a la determinació dels diàmetres equivalents de partícula avaluats per anàlisi d'imatges en cada etapa del procés, amb els resultats de l'estudi de l'efecte de les variables assajades a partir el percentatge de superfície impresa, i a l'anàlisi dels sòlids perduts durant la flotació realitzada d'acord amb el pla experimental establert.

La presentació i discussió dels resultats avaluats condueix a la formulació de les conclusions que s'expliciten al capítol següent.

7.2 VISIÓ GLOBAL DEL TREBALL REALITZAT.-

El treball presentat s'emmarca dins l'estudi del destintatge de papers vells amb un fort contingut en pasta mecànica i amb una composició de partida que resulta habitual a nivell industrial, 60% paper de diari i 40% de paper revista.

Se sotmet el paper al procés de destintatge més utilitzat a Europa des de principis de segle, el destintatge per flotació. L'èxit en la consecució de l'eliminació de tinta per flotació està íntimament lligada a la qualitat de la posta en suspensió que deriva de l'etapa prèvia de desintegració, i que ha d'aconseguir un desfibratge o individualització de paquets fibrosos acceptable, el màxim grau de despreniment de tinta amb una fragmentació de partícula adient al procés de flotació, evitant-se el possible fenomen de redeposició de les partícules de tinta, i tot amb el menor consum energètic possible.

Per aquests motius, el present treball centra part de l'atenció en l'avaluació de l'etapa de desintegració tant pel que fa als conceptes vinculats al destintatge (despreniment de tinta i la seva fragmentació-redeposició) com pel que es refereix a la individualització de les fibres i al consum energètic associat.

En aquest sentit s'estudia el grau d'individualització de paquets fibrosos que obtenen les variables mecàniques aplicades durant la desintegració a partir de la mesura d'Índex de Somerville i es compara amb el consum energètic mesurat a l'etapa. Es conclou que qualsevol de les condicions mecàniques provades assoleixen un nivell de desfibratge molt bo, i que la seva evolució cinètica respon a la llei establerta per Bennington. de manera que, per tal de minimitzar el consum energètic, els nivells més baixos de velocitat de rotació (800 rpm) i de temps de desintegració aplicats (9 minuts) són suficients. La determinació del consum d'energia per tona de pasta tractada (consum específic d'energia, SEC) condueix a establir la màxima consistència del 12% com la aprofita al màxim l'energia dissipada a la suspensió, i per tant, on les forces de viscositat es fan més efectives. En l'acció del desfibratge, les mateixes forces mecàniques també provoquen el despreniment i possible fragmentació de les partícules de tinta (d'acord amb el mecanisme de fragmentació successiva establert).

Aleshores, i pel que fa als conceptes estrictament vinculats al destintatge, partint de la determinació dels paràmetres mecànics òptims de cara a assolir un bon desfibratge amb el menor consum energètic, s'aborda l'avaluació de l'actuació dels quatre tensioactius utilitzats en el present estudi i la seva actuació com a agents responsables del despreniment, fragmentació i posterior eliminació de tinta per flotació.

Els fenòmens de despreniment i fragmentació de partícules de tinta es donen a l'etapa de desintegració, on s'observa que el màxim grau de despreniment de tinta s'obté amb els tensioactius que presenten la cadena hidrofòbica més llarga. La presència d'ions calci en la suspensió de desintegració en tot cas empitjora el despreniment obtingut, sobretot amb els tensioactius de cadena curta. Pel que fa a la dispersió de les partícules de tinta, tot i que a partir de les mesures d'ERIC sembla que un tensioactiu (el de CC-COO) fragmenta considerablement més que els altres, la distribució de diàmetres avaluada per la tècnica d'anàlisi d'imatges mostra que totes les condicions provades condueixen a una distribució de diàmetres de partícula centrada entre 0 i 15 µm, diàmetre molt petit per a sotmetre les partícules a l'eliminació per flotació. Malgrat això, les mesures d'ERIC d'hiper-reatat constaten que no s'observa el fenomen de la redeposició, o que en tot cas seria molt incipient. Motiu que s'afegeix a la preferència pel menor de temps de desintegració aplicat com al més apte pel procés de desintegració estudiat.

L'estudi sobre l'efectivitat dels tensioactius aplicats en l'eliminació de la tinta per flotació posa de manifest que els tensioactius que condueixen al major grau de despreniment de la tinta no es corresponen amb el tensioactiu més efectiu en flotació: el tensioactiu sulfatat de cadena curta. Aquest tensioactiu, a més, no es veu afectat per la presència o absència d'ions calci en el medi, que sí millora considerablement l'acció col·lectora dels tensioactius carboxilats. Aquests fets experimentals s'expliquen proposant mecanismes d'actuació diferents segons sigui la naturalesa del grup iònic del tensioactiu: basat en interaccions electrostàtiques pels tensioactius sulfatats i basat en interaccions hidrofòbiques pels tensioactius carboxilats.

Per tot l'establert, les condicions experimentals que s'ajustarien més a un destintatge econòmic i eficient serien realitzar la desintegració a la velocitat de rotació de 800 rpm,

al 12% de consistència, amb el tensioactiu sulfatat de cadena curta i amb aigua de l'aixeta (aigua dura), durant 9 minuts de desintegració. El procés de flotació aplicat a les condicions provades en aquest estudi donen un rendiment d'eliminació de tinta (EF_{ERIC}) sempre superior al 70%. Essent aquestes condicions experimentals les determinades a partir de la valoració que engloba l'anàlisi conjunta de les etapes de desintegració, hiper-rentat i flotació del procés de destintatge estudiat.

8 CONCLUSIONS.

De l'estudi realitzat i pel que fa a eficàcia del procés d'eliminació de tinta per flotació sobre una barreja 60% paper de diari i 40% de paper revista amb les variables assajades es conclou que:

A desintegració.-

- A partir de les mesures d'ERIC es pot dir que la llargada de la cadena del tensioactiu condiona el grau de despreniment de tinta obtingut essent la longitud de cadena llarga la que ofereix el grau de despreniment més elevat pels dos grups iònics estudiats. L'anàlisi segons el percentatge en tinta alliberada (Ink D) confirma que la longitud de cadena del tensioactiu és la variable que més condiona el despreniment de la tinta.
- A partir de les mesures d'ERIC el grup iònic sulfatat ofereix despreniments de tinta superiors que el carboxilat, sobretot pels tensioactius amb longitud de cadena curta. L'anàlisi segons el percentatge en tinta alliberada (Ink D) no diferencia l'efecte dels grups iònics sulfatat i carboxilat.
- La duresa de l'aigua afecta significativament al despreniment de tinta només quan es treballa amb els tensioactius de cadena curta, obtenint-se un pitjor grau de despreniment en presència d'ions calci en el medi.
- En l'interval estudiat, el temps de desintegració no millora el grau de despreniment de tinta aconseguit. S'aprecia una lleugera tendència a obtenir millors resultats al temps inferior de 9 minuts. Això indicaria l'existència d'una feble redeposició interna però poc significativa.
- A aquest millor temps de 9 minuts, les condicions de consistència i velocitat de rotació que condueixen al grau de despreniment superior són els nivells més alts de 12% i 1200 rpm.

- Pel que fa al grau de fragmentació obtingut, a partir de les mesures d'ERIC, només el tensioactiu carboxilat de cadena curta presenta un comportament diferencial respecte els altres oferint un grau de fragmentació més elevat. La utilització de la tècnica d'anàlisi d'imatges no ha permès corroborar aquest fet.
- També segons les mesures d'ERIC, la duresa de l'aigua afecta el grau de despreniment només quan s'utilitzen els tensioactius sulfatats i ho fa provocant major dispersió de les partícules de tinta a 19° HF.
- Les mesures d'anàlisi d'imatges realitzades sobre les formetes de desintegració no mostren influències significatives entre les diferents variables aplicades, pel que fa al diàmetre equivalent promig de les partícules de tinta despreses. El diàmetre equivalent promig per a tots els assatjos realitzats es torba entre 0 i 15 µm.
- Als intervals estudiats, les tres variables mecàniques no modifiquen substancialment el grau de fragmentació obtingut: només, a partir de les mesures d'ERIC, s'apreciava una tendència a ERIC's més elevats al 10% de consistència.

Sobre el desfibratge.-

- Ja a partir de 9 minuts de desintegració el grau de desfibratge aconseguit és molt bo, per sota el 0.3% de fibra no-individualitzada. Estudis cinètics realitzats amb el paper d'assaig, ja envellit, recomanarien temps de desintegració inferior, però la impossibilitat d'avaluar-ne els ERIC's obtinguts a temps inferiors a 7 minuts (determinació del grau de despreniment i de fragmentació de tinta) no ha permès dilucidar l'oportunitat de reduir els temps d'aplicació pel procés de destintatge. En tot cas, les desintegracions de paper s'han dut a terme als nivells que són habituals a la indústria, entre 9 i 15 minuts.

Sobre el consum energètic.-

- L'energia total consumida pel sistema sempre és directament proporcional al temps de desintegració, a la velocitat del rotor i a la consistència de treball.
- L'avaluació del consum específic d'energia atribueix el mínim consum energètic a 9 minuts de desintegració, a 800 rpm de velocitat i al 12% de consistència. Donat el bon nivell de desfibratge, de despreniment de tinta, de grau de fragmentació, i pel fet que no s'aprecia el fenomen de redeposició, les condicions esmentades esdevenen les condicions mecàniques òptimes del procés de destintatge estudiat.
- El consum específic d'energia presenta la consistència de treball del 10% com la que implica un consum energètic per tona de pasta més elevat, fet que està d'acord amb la major fragmentació de partícula que ofereix aquesta consistència en l'etapa de desintegració.
- A partir de la mesura de l'energia acumulada s'insinua un possible efecte del tipus de tensioactiu sobre el consum energètic total, amb una tendència del tensioactiu sulfatat de cadena llarga a consumir més energia que els altres. Així mateix, les desintegracions realitzades a 19° HF de duresa presenten una certa tendència a consumir més energia que les realitzades a 0° HF. Es proposa l'estudi més aprofundit de l'efecte dels additius químics sobre el consum energètic (a través del càlcul de la viscositat aparent de la suspensió) com a perspectiva possible per a treballs posteriors.

Sobre l'eliminació de tinta.-

- El tensioactiu sulfatat de cadena curta és el que actua com a millor col·lector a l'etapa de flotació. El seu comportament no depèn del nivell de duresa de l'aigua.

- La presència d'ions calci en la suspensió millora l'eficàcia dels tensioactius carboxilats. En canvi, pel tensioactiu sulfatat de cadena llarga els ions calci empitjoren lleugerament la seva eliminació de tinta per flotació.
- Les variables mecàniques assajades a la desintegració condicionen molt poc l'eliminació de tinta per flotació.

Sobre el rendiment global del procés.-

L'avaluació conjunta de les tres etapes del procés en base als anàlisis de blancor, de concentració efectiva de tinta residual i de diàmetre de partícula de tinta mostren que:

- A partir de les dades d'ERIC, els millors rendiments del procés (de l'ordre del 80%) s'obtenen amb el tensioactiu sulfatat de cadena curta i a 19° HF de duresa, i els rendiments més baixos s'obtenen amb qualsevol dels tensioactius carboxilats en absència d'ions calci (rendiments del 40%).
- Existeix una bona correlació entre el percentatge en tinta eliminada (Ink F-R) i l'eficàcia de flotació basada en ERIC (EF_{ERIC}). La seva aplicació, a nivell industrial, no pot evadir l'anàlisi individual de les mesures d'ERIC de l'etapa de flotació.
- A partir de les dades de blancor, les millors condicions de flotació es donen amb el tensioactiu sulfatat de cadena curta a 19° HF de duresa, i les pitjors condicions de flotació es presenten amb el tensioactiu carboxilat de cadena llarga i a 0° HF de duresa.
- L'avaluació de la flotació a partir de l'eficàcia de flotació basada en blancor no substitueix l'estudi de la blancor total aconseguida a flotació a nivell individual.
- L'eficàcia del procés calculada a partir de l'àrea impresa també presenta el tensioactiu sulfatat de cadena curta i el tensioactiu carboxilat de cadena llarga com els més i menys eficients, respectivament, en el procés de flotació estudiat.

- Els experiments avaluats per anàlisi d'imatges no permeten discernir la influència de la duresa de l'aigua sobre l'àrea total impresa.
- Les tres tècniques utilitzades atribueixen a les variables mecàniques un efecte menor sobre el resultat final que el que representen el tipus de tensioactiu o la duresa de l'aigua.

Sobre el rendiment en sòlids del procés.-

- Només el tipus de tensioactiu utilitzat i la duresa de l'aigua són les variables que afecten el percentatge de sòlids perduts durant la flotació, pels que el tensioactiu sulfatat de cadena curta i a 19° HF de duresa s'obtenen les pèrdues de sòlids més elevades.
- Els dos tensioactius carboxilats presenten els mateixos rendiments en sòlids, conduint a pèrdues superiors a 19° HF de duresa
- El tensioactiu sulfatat de cadena llarga és el que proporciona les pèrdues en sòlids més baixes.

Valoració final.-

Finalment, cal posar de manifest que la bondat de l'eliminació de tinta per flotació, això és, la qualitat de la pasta final obtinguda (pasta amb un nivell d'ERIC baix) és un fet que no depèn exclusivament del rendiment aconseguit en aquesta etapa, ja que sempre es parteix d'un producte semi-elaborat que és la pasta desintegrada que condiciona enormement l'èxit de la flotació. S'ha vist que dels tensioactius utilitzats els que millor es comporten en desintegració (major grau de despreniment per a una mateixa distribució de partícula obtinguda) són els dos tensioactius de cadena llarga, mentre que els tensioactius que ofereixen el decrement d'ERIC més pronunciat són els de cadena curta.

A més, i referent al tipus de grup iònic emprat, tant pel que fa a blancor final aconseguida com a ERIC final mesurat es confirma la preferència pel grup iònic sulfatat sobre el carboxilat.

Per tant, des d'un punt de vista industrial, cal dedicar atenció a la posta en suspensió que facilita la desintegració, doncs aquesta etapa condiciona molt els objectius de mínim consum energètic, de major despreniment, de fragmentació de partícula adequada així com d'individualització de fibra correcte, ja que l'optimització d'aquests factors permet realitzar un procés de destintatge per flotació amb un cost acceptable i una qualitat de pasta raonable.

ANNEX 1: RESULTATS ANALÍTICS DE BLANCOR

CLL – OSO ₃		DESINTEGRACIÓ		FLOTACIÓ		HIPER-RENTAT			
		0°		19°		0°		19°	
		0°	19°	0°	19°	0°	19°	0°	19°
8 %	800 rpm	9'	55.6 ± 0.7	54.1 ± 0.5	60.2 ± 0.3	58.3 ± 0.4	58.8 ± 0.1	57.4 ± 0.1	
		12'	54.7 ± 0.5	51.9 ± 0.6	58.1 ± 0.2	54.7 ± 0.3	59.8 ± 0.1	59.8 ± 0.3	
		15'	55.1 ± 0.6	51.9 ± 0.6	58.1 ± 0.4	55.1 ± 0.4	60.3 ± 0.2	56.2 ± 0.1	
	1000 rpm	9'	54.3 ± 0.6	52.7 ± 0.5	58.3 ± 0.3	55.3 ± 0.4	60.4 ± 0.1	57.9 ± 0.1	
		12'	54.1 ± 0.6	51.6 ± 0.5	58.9 ± 0.3	53.6 ± 0.4	60.9 ± 0.1	56.5 ± 0.1	
		15'	54.1 ± 0.4	51.9 ± 0.5	58.5 ± 0.2	54.4 ± 0.4	59.8 ± 0.1	56.9 ± 0.0	
	1200 rpm	9'	56.5 ± 0.9	53.6 ± 0.4	58.4 ± 0.5	57.8 ± 0.2	61.1 ± 0.3	56.4 ± 0.1	
		12'	54.3 ± 0.4	51.4 ± 0.7	58.8 ± 0.3	53.5 ± 0.6	60.6 ± 0.0	55.1 ± 0.1	
		15'	55.1 ± 0.8	51.9 ± 0.7	58.6 ± 0.3	55.3 ± 0.5	61.9 ± 0.1	55.5 ± 0.2	
10 %	800 rpm	9'	53.8 ± 0.6	52.6 ± 0.7	59.9 ± 0.2	56.3 ± 0.3	60.5 ± 0.1	58.5 ± 0.1	
		12'	53.2 ± 0.6	52.2 ± 0.7	56.4 ± 0.3	55.6 ± 0.5	58.1 ± 0.1	57.9 ± 0.1	
		15'	52.9 ± 0.7	51.0 ± 0.9	56.8 ± 0.3	54.4 ± 0.5	58.7 ± 0.1	56.7 ± 0.0	
	1000 rpm	9'	52.5 ± 0.7	51.8 ± 0.8	56.6 ± 0.3	54.2 ± 0.6	57.4 ± 0.1	58.5 ± 0.1	
		12'	53.3 ± 0.6	51.7 ± 0.9	58.0 ± 0.2	54.6 ± 0.6	60.0 ± 0.1	57.9 ± 0.1	
		15'	52.6 ± 0.7	51.8 ± 0.8	56.3 ± 0.3	55.1 ± 0.4	58.0 ± 0.2	57.3 ± 0.1	
	1200 rpm	9'	53.2 ± 0.7	52.5 ± 0.7	57.3 ± 0.4	57.6 ± 0.3	58.8 ± 0.2	55.8 ± 0.2	
		12'	54.0 ± 1.6	51.5 ± 0.9	57.4 ± 0.4	56.9 ± 0.3	55.1 ± 0.1	55.5 ± 0.2	
		15'	52.6 ± 0.8	51.4 ± 0.9	57.8 ± 0.2	56.3 ± 0.3	59.4 ± 0.0	54.0 ± 0.1	
12 %	800 rpm	9'	54.3 ± 0.7	55.6 ± 0.9	54.4 ± 0.3	59.0 ± 0.3	58.9 ± 0.1	59.4 ± 0.3	
		12'	53.7 ± 0.7	53.5 ± 1.0	57.4 ± 0.3	60.7 ± 0.2	59.2 ± 0.2	58.7 ± 0.5	
		15'	52.5 ± 0.9	54.6 ± 1.0	56.0 ± 1.2	59.7 ± 0.3	57.6 ± 0.2	59.7 ± 0.1	
	1000 rpm	9'	53.5 ± 0.7	52.8 ± 0.7	57.5 ± 0.3	56.8 ± 0.3	58.3 ± 0.1	58.5 ± 0.1	
		12'	53.0 ± 0.8	52.5 ± 0.8	56.8 ± 0.4	55.2 ± 0.5	57.9 ± 0.1	56.0 ± 0.1	
		15'	52.6 ± 0.8	52.4 ± 0.8	56.6 ± 0.4	55.3 ± 0.4	57.6 ± 0.1	56.1 ± 0.1	
	1200 rpm	9'	53.8 ± 0.7	53.1 ± 0.8	57.6 ± 0.4	57.2 ± 0.2	58.5 ± 0.2	55.6 ± 0.1	
		12'	52.9 ± 0.9	52.9 ± 0.9	57.2 ± 0.3	57.7 ± 0.3	58.7 ± 0.0	56.4 ± 0.1	
		15'	53.8 ± 1.0	52.0 ± 0.8	59.9 ± 0.4	56.6 ± 0.3	60.5 ± 0.1	55.3 ± 0.1	

CC - OSO ₃		DESINTEGRACIÓ		FLOTACIÓ		HIPER-RENTAT			
		0°	19°	0°	19°	0°	19°		
8 %	800 rpm	9'	54.2 ± 0.4	53.4 ± 0.6	60.7 ± 0.2	58.5 ± 0.1	60.1 ± 0.0	58.5 ± 0.1	
		12'	53.1 ± 0.5	50.0 ± 0.5	59.7 ± 0.2	53.4 ± 0.4	60.1 ± 0.1	55.9 ± 0.2	
		15'	53.7 ± 0.5	51.6 ± 0.7	60.3 ± 0.1	57.2 ± 0.1	59.6 ± 0.1	56.5 ± 0.1	
	1000 rpm	9'	53.8 ± 0.4	49.8 ± 0.6	59.8 ± 0.2	57.3 ± 0.3	59.9 ± 0.1	56.6 ± 0.1	
		12'	52.8 ± 0.7	49.4 ± 0.6	59.5 ± 0.2	57.0 ± 0.3	61.3 ± 0.1	56.2 ± 0.2	
		15'	51.9 ± 0.6	49.9 ± 0.6	59.1 ± 0.3	56.0 ± 0.3	61.7 ± 0.1	55.6 ± 0.1	
	1200 rpm	9'	50.8 ± 0.8	53.2 ± 0.5	59.8 ± 0.2	59.2 ± 0.1	59.4 ± 0.1	58.3 ± 0.1	
		12'	53.2 ± 0.5	49.8 ± 0.7	59.6 ± 0.2	56.9 ± 0.3	60.2 ± 0.1	56.2 ± 0.1	
		15'	52.1 ± 0.8	52.4 ± 0.7	57.2 ± 0.6	58.9 ± 0.2	58.8 ± 0.1	57.5 ± 0.1	
	10 %	800 rpm	9'	54.1 ± 0.8	52.4 ± 0.6	60.1 ± 0.2	59.5 ± 0.2	59.7 ± 0.1	60.7 ± 0.1
			12'	53.8 ± 0.5	51.8 ± 0.6	59.7 ± 0.2	58.5 ± 0.2	59.1 ± 0.1	58.6 ± 0.1
			15'	52.8 ± 0.6	50.7 ± 0.8	59.4 ± 0.2	57.8 ± 0.3	59.3 ± 0.1	58.1 ± 0.0
		1000 rpm	9'	53.3 ± 0.5	51.0 ± 0.5	59.9 ± 0.5	58.3 ± 0.1	60.3 ± 0.1	58.0 ± 0.1
			12'	53.8 ± 0.5	50.5 ± 0.6	59.7 ± 0.1	57.0 ± 0.1	59.3 ± 0.1	56.1 ± 0.0
			15'	53.9 ± 0.5	50.6 ± 0.6	59.8 ± 0.1	57.1 ± 0.3	59.0 ± 0.0	56.7 ± 0.1
1200 rpm		9'	53.0 ± 0.7	51.8 ± 0.6	59.7 ± 0.3	58.4 ± 0.3	61.0 ± 0.1	58.8 ± 0.1	
		12'	53.2 ± 0.6	50.9 ± 0.5	59.2 ± 0.2	57.8 ± 0.2	59.2 ± 0.1	57.2 ± 0.1	
		15'	53.1 ± 0.6	50.9 ± 0.7	59.2 ± 0.2	57.1 ± 0.3	58.9 ± 0.1	57.6 ± 0.1	
12 %		800 rpm	9'	53.8 ± 0.7	52.6 ± 0.7	59.5 ± 0.2	58.5 ± 0.1	59.2 ± 0.1	57.6 ± 0.1
			12'	53.1 ± 0.5	52.5 ± 0.7	58.5 ± 0.3	59.5 ± 0.2	59.4 ± 0.1	60.6 ± 0.1
			15'	53.5 ± 0.7	51.5 ± 0.8	58.8 ± 0.1	57.9 ± 0.3	58.3 ± 0.0	56.6 ± 0.1
		1000 rpm	9'	52.3 ± 0.7	52.4 ± 0.8	58.3 ± 0.4	59.2 ± 0.3	59.4 ± 0.1	60.3 ± 0.1
			12'	52.4 ± 0.7	52.0 ± 0.9	58.0 ± 0.3	58.8 ± 0.3	58.3 ± 0.1	59.7 ± 0.1
			15'	51.8 ± 0.7	52.3 ± 0.7	58.0 ± 0.3	58.5 ± 0.3	58.0 ± 0.2	59.3 ± 0.1
	1200 rpm	9'	53.9 ± 0.7	53.1 ± 0.7	59.8 ± 0.2	59.1 ± 0.1	58.7 ± 0.1	58.3 ± 0.2	
		12'	53.6 ± 0.6	52.3 ± 0.5	59.8 ± 0.1	59.7 ± 0.2	60.2 ± 0.0	60.7 ± 0.1	
		15'	54.1 ± 0.7	52.8 ± 0.9	60.0 ± 0.2	57.9 ± 0.2	59.6 ± 0.0	57.5 ± 0.1	

CLL - COO		DESINTEGRACIÓ		FLOTACIÓ		HIPER-RENTAT		
		0°	19°	0°	19°	0°	19°	
8 %	800 rpm	9'	53.2 ± 0.5	51.3 ± 0.4	55.3 ± 0.4	55.4 ± 0.2	58.0 ± 0.1	55.4 ± 0.2
		12'	53.0 ± 0.4	51.7 ± 0.5	55.5 ± 0.4	56.7 ± 0.3	56.4 ± 0.2	54.9 ± 0.6
		15'	52.5 ± 0.7	52.2 ± 0.7	56.3 ± 0.4	57.5 ± 0.4	56.4 ± 0.1	58.5 ± 0.2
	1000 rpm	9'	52.5 ± 0.6	52.2 ± 0.5	54.2 ± 0.4	58.6 ± 0.4	58.0 ± 0.1	60.2 ± 0.3
		12'	51.7 ± 0.7	53.0 ± 0.6	53.4 ± 0.5	58.0 ± 0.4	57.9 ± 0.1	59.7 ± 0.1
		15'	51.9 ± 0.7	52.8 ± 0.5	53.5 ± 0.5	58.9 ± 0.4	58.2 ± 0.1	60.3 ± 0.2
	1200 rpm	9'	52.3 ± 0.4	52.3 ± 0.6	55.5 ± 0.4	58.0 ± 0.4	54.9 ± 0.4	60.3 ± 0.2
		12'	51.9 ± 0.7	52.3 ± 0.6	54.4 ± 0.5	57.0 ± 0.5	58.1 ± 0.1	60.5 ± 0.5
		15'	51.8 ± 0.7	53.1 ± 0.6	55.1 ± 0.3	57.5 ± 0.4	58.5 ± 0.2	59.9 ± 0.2
10 %	800 rpm	9'	51.1 ± 0.6	52.8 ± 0.6	55.2 ± 0.4	59.9 ± 0.3	59.5 ± 0.1	59.0 ± 0.1
		12'	51.2 ± 0.7	52.4 ± 0.6	55.3 ± 0.5	58.2 ± 0.3	60.6 ± 0.1	57.1 ± 0.1
		15'	51.6 ± 0.8	51.0 ± 0.7	56.0 ± 0.5	56.2 ± 0.3	60.1 ± 0.0	56.1 ± 0.2
	1000 rpm	9'	52.6 ± 0.8	51.8 ± 0.6	55.3 ± 0.4	56.5 ± 0.3	59.3 ± 0.1	56.5 ± 0.6
		12'	51.7 ± 0.9	52.5 ± 0.6	56.1 ± 0.5	56.5 ± 0.3	60.6 ± 0.0	56.5 ± 0.1
		15'	50.6 ± 0.8	51.7 ± 0.8	54.9 ± 0.6	56.3 ± 0.3	59.4 ± 0.1	56.3 ± 0.3
	1200 rpm	9'	51.6 ± 0.8	51.1 ± 0.7	55.6 ± 0.4	56.0 ± 0.3	59.3 ± 0.1	56.4 ± 0.3
		12'	52.2 ± 0.4	51.5 ± 0.7	54.9 ± 0.4	54.7 ± 0.4	56.7 ± 0.1	56.1 ± 0.1
		15'	52.4 ± 0.5	51.1 ± 0.7	54.9 ± 0.5	55.7 ± 0.4	57.1 ± 0.1	56.2 ± 0.1
12 %	800 rpm	9'	52.4 ± 0.7	51.9 ± 0.5	56.3 ± 0.3	57.4 ± 0.4	55.7 ± 0.1	56.9 ± 0.2
		12'	52.6 ± 0.7	52.8 ± 0.7	55.3 ± 0.4	57.6 ± 0.3	56.4 ± 0.1	59.5 ± 0.4
		15'	51.8 ± 0.8	53.0 ± 0.8	55.8 ± 0.4	56.9 ± 0.6	56.5 ± 0.1	60.4 ± 0.2
	1000 rpm	9'	51.6 ± 0.6	53.9 ± 0.5	54.9 ± 0.4	58.9 ± 0.3	57.0 ± 0.1	59.7 ± 0.1
		12'	51.0 ± 0.7	53.3 ± 0.7	54.7 ± 0.4	59.0 ± 0.3	56.4 ± 0.1	60.0 ± 0.2
		15'	51.0 ± 0.7	53.2 ± 0.8	54.3 ± 0.4	57.3 ± 0.5	55.9 ± 0.1	59.7 ± 0.2
	1200 rpm	9'	52.3 ± 0.6	51.8 ± 0.5	56.2 ± 0.3	56.1 ± 0.2	54.9 ± 0.1	56.7 ± 0.1
		12'	52.8 ± 0.4	51.4 ± 0.7	55.1 ± 0.6	56.0 ± 0.4	58.2 ± 0.1	56.5 ± 0.4
		15'	52.4 ± 0.8	51.1 ± 0.7	55.3 ± 0.3	55.1 ± 0.3	59.2 ± 0.1	55.1 ± 0.3

CC - COO		DESINTEGRACIÓ		FLOTACIÓ		HIPER-RENTAT			
		0°	19°	0°	19°	0°	19°		
8 %	800 rpm	9'	49.6 ± 0.2	50.4 ± 0.5	54.7 ± 0.2	54.6 ± 0.2	55.7 ± 0.1	55.7 ± 0.1	
		12'	48.9 ± 0.4	49.8 ± 0.7	53.4 ± 0.3	55.6 ± 0.2	55.4 ± 0.1	55.7 ± 0.3	
		15'	49.3 ± 0.3	50.0 ± 0.6	52.3 ± 0.4	54.1 ± 0.4	54.9 ± 0.1	55.7 ± 0.1	
	1000 rpm	9'	49.6 ± 0.2	50.0 ± 0.4	53.7 ± 0.3	55.2 ± 0.2	55.2 ± 0.1	55.6 ± 0.3	
		12'	48.6 ± 0.4	50.2 ± 0.4	52.3 ± 0.5	55.4 ± 0.3	57.0 ± 0.1	56.2 ± 0.2	
		15'	46.5 ± 0.4	49.6 ± 0.5	49.6 ± 0.4	55.0 ± 0.3	53.2 ± 0.1	55.6 ± 0.1	
	1200 rpm	9'	47.2 ± 0.3	50.7 ± 0.4	51.7 ± 0.3	55.2 ± 0.3	54.1 ± 0.1	56.4 ± 0.1	
		12'	46.8 ± 0.4	50.7 ± 0.5	50.4 ± 0.3	55.7 ± 0.3	53.6 ± 0.1	56.9 ± 0.1	
		15'	47.3 ± 0.4	49.4 ± 0.6	49.9 ± 0.4	54.1 ± 0.4	53.7 ± 0.1	55.9 ± 0.1	
	10 %	800 rpm	9'	50.1 ± 0.5	49.5 ± 0.5	54.5 ± 0.4	54.6 ± 0.3	57.4 ± 0.1	56.1 ± 0.1
			12'	50.0 ± 0.6	50.6 ± 0.6	54.7 ± 0.4	55.1 ± 0.4	57.7 ± 0.0	56.4 ± 0.1
			15'	49.0 ± 0.7	50.0 ± 0.6	53.7 ± 0.5	54.9 ± 0.4	57.2 ± 0.1	56.4 ± 0.1
		1000 rpm	9'	49.1 ± 0.6	50.1 ± 0.6	54.2 ± 0.4	54.7 ± 0.4	57.6 ± 0.1	56.4 ± 0.2
			12'	48.8 ± 0.6	49.9 ± 0.7	53.9 ± 0.4	55.1 ± 0.3	57.9 ± 0.1	56.7 ± 0.1
			15'	48.9 ± 0.5	50.3 ± 0.7	52.4 ± 0.5	54.0 ± 0.5	56.8 ± 0.1	56.9 ± 0.1
1200 rpm		9'	48.9 ± 0.6	49.7 ± 0.6	53.7 ± 0.4	54.6 ± 0.4	57.6 ± 0.1	57.8 ± 0.2	
		12'	48.9 ± 0.6	50.1 ± 0.7	52.5 ± 0.5	54.1 ± 0.5	56.6 ± 0.1	58.2 ± 0.1	
		15'	47.8 ± 0.6	51.0 ± 0.6	51.2 ± 0.5	55.9 ± 0.5	55.6 ± 0.1	58.1 ± 0.1	
12 %		800 rpm	9'	50.6 ± 0.6	49.6 ± 0.3	55.2 ± 0.3	55.6 ± 0.3	58.4 ± 0.1	57.3 ± 0.1
			12'	50.1 ± 0.9	48.6 ± 0.6	53.8 ± 0.5	53.8 ± 0.4	57.7 ± 0.1	57.0 ± 0.1
			15'	49.6 ± 0.7	49.1 ± 0.7	53.6 ± 0.5	54.0 ± 0.4	57.5 ± 0.1	55.8 ± 0.1
		1000 rpm	9'	49.8 ± 0.6	50.7 ± 0.6	54.0 ± 0.5	55.9 ± 0.3	57.0 ± 0.1	56.7 ± 0.1
			12'	49.7 ± 0.7	50.3 ± 0.7	53.4 ± 0.5	55.1 ± 0.3	57.2 ± 0.1	55.5 ± 0.1
			15'	50.0 ± 0.7	49.7 ± 0.7	52.8 ± 0.5	53.9 ± 0.4	57.7 ± 0.1	54.1 ± 0.1
	1200 rpm	9'	49.8 ± 0.6	50.1 ± 0.5	54.0 ± 0.4	55.0 ± 0.2	57.2 ± 0.1	55.6 ± 0.1	
		12'	49.1 ± 0.7	50.2 ± 0.6	52.9 ± 0.6	54.6 ± 0.3	56.9 ± 0.1	55.8 ± 0.1	
		15'	49.4 ± 0.7	49.7 ± 0.8	52.4 ± 0.6	54.8 ± 0.3	57.4 ± 0.1	55.0 ± 0.1	

ANNEX 2: RESULTATS ANALÍTICS D'ERIC

CLL – OSO ₃		DESINTEGRACIÓ		FLOTACIÓ		HIPER-RENTAT		
		0°	19°	0°	19°	0°	19°	
8 %	800 rpm	9'	402.6 ± 16.7	473.5 ± 21.5	166.9 ± 3.3	263.9 ± 3.4	62.9 ± 1.1	89.1 ± 0.9
		12'	374.13 ± 11.3	532.8 ± 23.7	157.3 ± 10.8	340.7 ± 10.9	82.1 ± 11.6	95.4 ± 0.5
		15'	398.4 ± 21.0	488.7 ± 23.5	203.3 ± 23.0	296.1 ± 23.1	66.0 ± 0.6	67.9 ± 1.1
	1000 rpm	9'	401.8 ± 15.7	463.8 ± 18.0	175.3 ± 12.7	310.9 ± 8.5	86.6 ± 11.2	86.1 ± 1.0
		12'	406.4 ± 25.3	558.4 ± 21.5	541.4 ± 9.6	388.2 ± 9.1	92.0 ± 5.5	100.3 ± 1.1
		15'	414.3 ± 11.7	531.8 ± 19.6	190.5 ± 9.0	355.8 ± 8.6	107.6 ± 12.1	111.7 ± 1.0
1200 rpm	9'	417.5 ± 25.5	446.9 ± 24.9	195.1 ± 3.0	213.7 ± 23.7	50.6 ± 1.2	71.7 ± 2.1	
	12'	421.4 ± 10.7	660.2 ± 37.2	185.3 ± 11.4	363.9 ± 29.1	102.1 ± 12.7	76.2 ± 1.2	
	15'	478.0 ± 19.2	563.1 ± 40.0	192.9 ± 3.1	243.1 ± 26.9	51.0 ± 0.9	77.5 ± 1.2	
10 %	800 rpm	9'	476.0 ± 19.4	525.7 ± 22.0	283.6 ± 12.8	311.4 ± 10.8	94.4 ± 1.7	96.3 ± 2.1
		12'	482.5 ± 22.9	541.5 ± 22.4	275.2 ± 13.3	335.2 ± 11.6	101.9 ± 1.3	106.6 ± 2.4
		15'	472.5 ± 34.3	632.0 ± 27.9	261.9 ± 13.2	380.4 ± 13.2	107.3 ± 0.8	125.2 ± 3.0
	1000 rpm	9'	486.7 ± 23.1	633.5 ± 28.7	245.5 ± 14.1	416.4 ± 12.4	91.0 ± 1.7	102.6 ± 1.0
		12'	439.1 ± 31.2	648.1 ± 42.3	248.0 ± 13.4	413.1 ± 13.3	81.7 ± 1.0	115.3 ± 0.8
		15'	475.1 ± 21.0	563.2 ± 21.6	213.3 ± 2.4	342.6 ± 14.4	83.2 ± 0.5	116.7 ± 1.0
1200 rpm	9'	434.1 ± 17.1	498.3 ± 43.6	209.9 ± 4.5	136.4 ± 25.6	64.9 ± 0.9	37.8 ± 0.5	
	12'	385.7 ± 68.5	577.6 ± 45.7	234.2 ± 3.8	162.4 ± 29.2	84.3 ± 0.7	39.0 ± 1.0	
	15'	519.5 ± 23.1	642.4 ± 50.6	223.2 ± 2.8	187.1 ± 32.7	91.78 ± 0.6	73.9 ± 1.9	
12 %	800 rpm	9'	397.0 ± 9.2	361.2 ± 54.9	193.3 ± 2.2	174.6 ± 4.9	43.1 ± 0.5	64.3 ± 3.5
		12'	448.8 ± 25.8	465.3 ± 26.0	247.2 ± 13.4	88.6 ± 2.2	81.9 ± 1.5	39.0 ± 1.5
		15'	512.2 ± 36.0	481.5 ± 16.4	164.0 ± 27.3	197.9 ± 1.9	22.4 ± 0.9	105.0 ± 1.3
	1000 rpm	9'	432.6 ± 18.7	424.4 ± 34.7	231.0 ± 12.6	151.6 ± 23.8	76.9 ± 1.0	74.2 ± 9.2
		12'	451.6 ± 21.2	517.4 ± 27.6	260.0 ± 11.3	299.9 ± 12.3	80.6 ± 1.7	83.7 ± 0.9
		15'	465.2 ± 28.6	520.3 ± 23.7	257.3 ± 12.4	313.0 ± 13.3	90.5 ± 1.3	89.4 ± 0.6
1200 rpm	9'	367.4 ± 32.2	407.0 ± 31.4	128.0 ± 20.3	196.2 ± 20.8	18.4 ± 0.2	59.3 ± 1.0	
	12'	430.3 ± 22.0	420.6 ± 42.6	236.5 ± 13.9	119.6 ± 23.1	83.5 ± 1.2	29.5 ± 3.1	
15'	405.0 ± 13.0	468.6 ± 18.3	186.7 ± 2.7	219.9 ± 26.2	70.8 ± 0.9	76.5 ± 1.0		

CC – OSO ₃		DESINTEGRACIÓ		FLOTACIÓ		HIPER-RENTAT			
		0°		19°		0°		19°	
8 %	800 rpm	9'	348.7 ± 23.0	379.1 ± 21.6	137.9 ± 18.9	92.6 ± 5.6	60.8 ± 0.5	67.5 ± 11.9	
		12'	398.1 ± 22.8	516.0 ± 25.1	209.7 ± 18.5	199.5 ± 6.4	99.1 ± 2.3	107.4 ± 6.7	
		15'	383.4 ± 27.0	414.5 ± 33.8	147.9 ± 20.0	113.1 ± 1.9	67.8 ± 0.5	78.9 ± 11.2	
	1000 rpm	9'	350.8 ± 22.5	559.1 ± 27.5	181.6 ± 15.5	207.7 ± 7.5	83.8 ± 1.3	118.9 ± 8.7	
		12'	450.0 ± 25.6	533.5 ± 42.6	244.6 ± 15.8	213.2 ± 3.4	99.9 ± 0.7	115.2 ± 6.6	
		15'	493.3 ± 26.4	483.3 ± 40.0	268.9 ± 16.4	224.6 ± 7.9	103.0 ± 1.6	127.8 ± 7.8	
	1200 rpm	9'	417.9 ± 33.4	343.7 ± 25.3	169.2 ± 17.9	96.8 ± 1.3	73.1 ± 1.0	69.0 ± 10.4	
		12'	379.5 ± 22.5	539.8 ± 35.5	215.6 ± 15.6	216.9 ± 8.3	98.3 ± 1.9	119.1 ± 8.1	
		15'	404.4 ± 26.3	415.5 ± 23.7	200.1 ± 17.4	123.8 ± 3.2	85.4 ± 0.6	75.2 ± 6.4	
	10 %	800 rpm	9'	349.5 ± 23.1	509.6 ± 25.3	170.8 ± 15.4	205.1 ± 10.2	72.5 ± 0.5	105.1 ± 8.6
			12'	352.0 ± 23.5	597.2 ± 17.5	172.6 ± 16.3	223.6 ± 1.8	82.6 ± 0.7	131.0 ± 8.6
			15'	420.2 ± 25.9	690.4 ± 22.2	210.9 ± 19.9	267.5 ± 9.4	97.5 ± 0.9	156.8 ± 7.8
		1000 rpm	9'	387.4 ± 25.8	627.5 ± 30.5	208.6 ± 18.2	210.1 ± 20.0	86.8 ± 1.4	135.9 ± 7.3
			12'	359.1 ± 26.8	517.3 ± 39.4	183.8 ± 16.0	159.9 ± 6.7	83.1 ± 1.3	96.2 ± 7.3
			15'	330.2 ± 20.2	530.9 ± 29.3	167.6 ± 16.7	234.0 ± 8.0	28.6 ± 0.5	143.5 ± 13.3
1200 rpm		9'	446.0 ± 24.8	459.8 ± 29.7	227.6 ± 16.2	198.3 ± 8.3	94.4 ± 1.5	105.2 ± 6.6	
		12'	392.4 ± 23.8	437.3 ± 30.9	209.0 ± 17.4	183.3 ± 5.3	88.1 ± 1.0	108.8 ± 6.6	
		15'	395.1 ± 21.8	555.0 ± 35.1	218.2 ± 14.8	259.3 ± 7.1	92.3 ± 1.0	134.1 ± 7.6	
12 %		800 rpm	9'	388.2 ± 31.9	475.8 ± 26.4	164.9 ± 17.5	132.1 ± 6.5	64.7 ± 1.7	71.2 ± 6.5
			12'	498.8 ± 20.1	493.3 ± 27.9	277.1 ± 13.8	213.1 ± 4.7	122.0 ± 1.8	119.2 ± 8.6
			15'	381.3 ± 25.1	516.2 ± 24.4	178.7 ± 15.4	170.2 ± 2.1	80.4 ± 0.4	95.9 ± 5.4
		1000 rpm	9'	601.9 ± 26.0	558.3 ± 42.1	327.8 ± 14.3	222.5 ± 9.1	134.3 ± 2.0	119.0 ± 9.0
			12'	502.5 ± 29.1	569.0 ± 16.0	277.6 ± 13.2	239.6 ± 3.9	120.5 ± 0.9	145.6 ± 7.4
			15'	561.0 ± 26.3	570.5 ± 43.8	263.8 ± 19.4	279.2 ± 3.8	121.7 ± 0.9	167.5 ± 5.6
	1200 rpm	9'	379.2 ± 29.9	408.7 ± 21.1	162.0 ± 15.6	116.8 ± 6.4	74.4 ± 0.6	60.7 ± 6.2	
		12'	386.7 ± 24.0	527.6 ± 12.9	185.0 ± 15.9	201.9 ± 5.1	72.9 ± 0.9	122.8 ± 8.6	
		15'	349.7 ± 24.2	431.5 ± 28.5	152.6 ± 16.9	108.5 ± 2.9	63.2 ± 0.5	62.1 ± 5.7	

CLL - COO		DESINTEGRACIÓ		FLOTACIÓ		HIPER-RENTAT		
		0°	19°	0°	19°	0°	19°	
		8 %	800 rpm	9'	467.8 ± 10.0	599.2 ± 34.5	398.5 ± 16.9	298.4 ± 4.3
		12'	477.4 ± 5.4	561.9 ± 14.1	281.0 ± 19.6	232.2 ± 21.5	94.2 ± 4.0	82.9 ± 10.9
		15'	494.5 ± 16.9	576.1 ± 16.7	266.2 ± 4.2	268.9 ± 5.1	81.8 ± 0.7	94.2 ± 2.4
	1000 rpm	9'	469.3 ± 18.4	514.8 ± 19.3	248.0 ± 8.0	258.5 ± 13.1	81.6 ± 0.4	94.3 ± 11.4
		12'	521.0 ± 19.8	448.4 ± 19.0	376.5 ± 7.1	271.6 ± 13.5	90.3 ± 1.5	89.8 ± 6.7
		15'	505.8 ± 20.3	491.6 ± 9.2	375.1 ± 9.8	269.3 ± 5.6	94.8 ± 1.4	71.2 ± 1.2
	1200 rpm	9'	486.5 ± 10.7	472.9 ± 14.4	253.2 ± 4.9	260.4 ± 8.2	68.1 ± 0.5	84.0 ± 2.3
		12'	520.9 ± 22.8	488.4 ± 21.3	368.0 ± 9.5	320.1 ± 8.3	89.4 ± 1.4	70.3 ± 1.6
		15'	415.4 ± 20.1	449.1 ± 9.9	240.5 ± 3.0	291.5 ± 18.4	46.0 ± 0.8	71.4 ± 0.7
	800 rpm	9'	584.7 ± 21.7	395.1 ± 10.3	372.1 ± 12.8	187.5 ± 5.0	104.7 ± 0.7	57.5 ± 0.8
		12'	563.8 ± 34.3	485.0 ± 12.3	367.6 ± 12.0	208.6 ± 4.3	103.8 ± 1.0	63.6 ± 1.1
		15'	554.4 ± 28.6	574.4 ± 26.5	360.7 ± 13.5	252.0 ± 5.9	107.3 ± 1.8	67.4 ± 3.0
	1000 rpm	9'	522.5 ± 23.3	480.8 ± 11.6	352.5 ± 11.7	238.0 ± 4.1	90.6 ± 1.5	56.4 ± 2.7
		12'	546.1 ± 28.1	475.4 ± 11.4	347.8 ± 10.1	244.2 ± 5.9	101.9 ± 1.5	54.7 ± 1.2
		15'	561.4 ± 23.6	471.6 ± 19.4	363.0 ± 14.3	244.1 ± 9.5	106.4 ± 1.2	76.8 ± 3.9
	1200 rpm	9'	523.9 ± 32.0	513.2 ± 37.4	319.3 ± 14.4	244.4 ± 16.2	94.3 ± 1.0	77.4 ± 2.8
		12'	498.2 ± 35.2	546.7 ± 11.3	344.6 ± 8.9	332.3 ± 22.3	86.1 ± 4.4	79.6 ± 7.9
		15'	470.1 ± 16.7	559.6 ± 23.9	327.0 ± 21.3	277.4 ± 16.2	83.4 ± 2.9	76.1 ± 4.6
	800 rpm	9'	497.0 ± 16.5	535.2 ± 12.2	253.1 ± 4.1	205.8 ± 32.0	66.3 ± 1.1	52.9 ± 3.5
		12'	484.6 ± 18.8	519.1 ± 14.4	300.8 ± 7.7	310.4 ± 6.7	86.0 ± 1.7	63.7 ± 3.3
		15'	527.4 ± 15.4	546.4 ± 30.2	297.4 ± 5.5	359.2 ± 6.1	75.4 ± 0.5	72.7 ± 0.9
	1000 rpm	9'	469.4 ± 26.0	312.6 ± 42.0	285.5 ± 9.9	261.1 ± 9.4	78.2 ± 0.7	82.6 ± 1.5
		12'	444.9 ± 19.2	424.8 ± 17.1	271.4 ± 12.0	257.1 ± 14.2	79.3 ± 1.3	70.2 ± 0.8
		15'	419.8 ± 19.6	415.8 ± 17.5	267.5 ± 10.7	321.5 ± 7.3	78.0 ± 1.4	59.9 ± 1.1
	1200 rpm	9'	471.7 ± 14.8	412.0 ± 5.4	229.8 ± 4.8	203.4 ± 2.3	62.4 ± 1.4	60.3 ± 0.4
		12'	451.8 ± 20.1	540.5 ± 12.6	271.6 ± 12.8	291.4 ± 5.7	68.15 ± 2.0	57.7 ± 1.6
		15'	481.6 ± 14.8	430.8 ± 16.4	382.5 ± 8.1	316.0 ± 6.4	72.3 ± 0.8	55.13 ± 1.1

CC - COO		DESINTEGRACIÓ		FLOTACIÓ		HIPER-RENTAT		
		0°	19°	0°	19°	0°	19°	
8 %	800 rpm	9'	596.4 ± 16.2	652.3 ± 19.2	350.6 ± 19.4	259.0 ± 22.5	120.6 ± 2.2	121.0 ± 1.2
		12'	656.3 ± 20.8	647.5 ± 21.4	407.9 ± 15.2	265.4 ± 16.6	146.0 ± 1.4	117.7 ± 9.6
		15'	651.4 ± 16.5	638.5 ± 26.0	432.1 ± 13.3	320.6 ± 17.6	129.8 ± 1.1	125.8 ± 14.9
8 %	1000 rpm	9'	606.6 ± 16.2	631.6 ± 32.3	374.5 ± 13.2	267.5 ± 10.2	114.9 ± 0.9	127.8 ± 16.6
		12'	706.2 ± 22.4	693.7 ± 22.9	489.7 ± 13.7	300.8 ± 16.5	140.8 ± 1.5	160.3 ± 4.9
		15'	720.7 ± 15.8	689.2 ± 17.9	487.8 ± 15.5	289.8 ± 9.7	151.9 ± 0.6	151.9 ± 7.5
8 %	1200 rpm	9'	669.1 ± 19.9	605.5 ± 7.7	416.3 ± 16.1	271.6 ± 12.0	136.9 ± 2.0	166.5 ± 4.7
		12'	669.8 ± 19.6	660.1 ± 15.2	434.5 ± 15.7	290.7 ± 7.1	145.7 ± 1.3	163.9 ± 6.8
		15'	648.4 ± 19.3	676.0 ± 18.1	448.2 ± 11.5	280.0 ± 12.7	141.2 ± 1.5	128.1 ± 7.0
10 %	800 rpm	9'	645.2 ± 20.6	696.1 ± 20.2	399.9 ± 15.6	279.4 ± 12.2	122.5 ± 1.0	174.8 ± 16.0
		12'	640.1 ± 25.0	625.5 ± 40.8	396.0 ± 13.2	290.0 ± 11.1	131.2 ± 2.1	178.3 ± 9.1
		15'	730.0 ± 26.9	711.4 ± 14.1	461.2 ± 11.6	320.4 ± 9.3	155.6 ± 1.4	188.8 ± 11.5
10 %	1000 rpm	9'	715.7 ± 24.4	674.3 ± 15.6	443.4 ± 13.6	320.8 ± 17.8	146.0 ± 1.4	170.0 ± 12.2
		12'	717.1 ± 25.3	659.2 ± 42.1	452.5 ± 12.9	337.6 ± 9.6	143.5 ± 1.2	152.2 ± 13.2
		15'	712.2 ± 23.9	669.4 ± 14.0	504.0 ± 12.7	340.5 ± 23.8	167.2 ± 3.2	154.8 ± 8.0
10 %	1200 rpm	9'	700.2 ± 26.6	742.4 ± 13.6	439.8 ± 17.5	353.7 ± 25.0	149.1 ± 1.5	147.6 ± 9.6
		12'	691.6 ± 22.7	661.3 ± 20.2	470.6 ± 13.5	322.7 ± 20.9	142.8 ± 1.6	139.7 ± 6.6
		15'	774.8 ± 27.7	541.7 ± 39.3	522.1 ± 16.9	276.7 ± 19.7	154.6 ± 1.8	129.3 ± 12.5
12 %	800 rpm	9'	625.9 ± 18.0	677.5 ± 37.1	373.8 ± 13.2	310.6 ± 27.3	121.1 ± 1.6	151.7 ± 7.4
		12'	668.6 ± 29.8	755.7 ± 20.9	419.1 ± 14.7	374.4 ± 19.1	115.2 ± 1.8	170.9 ± 6.0
		15'	675.4 ± 37.6	750.1 ± 23.3	431.9 ± 13.7	374.3 ± 20.4	113.2 ± 1.3	186.5 ± 13.7
12 %	1000 rpm	9'	667.6 ± 22.1	634.4 ± 31.6	385.9 ± 19.5	358.1 ± 17.3	110.9 ± 1.1	141.7 ± 4.9
		12'	671.9 ± 24.6	626.3 ± 32.3	428.4 ± 15.5	260.4 ± 13.6	106.9 ± 1.2	120.4 ± 6.7
		15'	645.5 ± 27.3	671.0 ± 22.3	435.5 ± 13.4	273.1 ± 19.2	108.8 ± 0.6	126.6 ± 14.2
12 %	1200 rpm	9'	664.4 ± 26.1	606.4 ± 30.2	397.0 ± 13.1	267.3 ± 14.2	105.3 ± 1.5	123.3 ± 12.6
		12'	732.5 ± 26.9	637.9 ± 18.9	472.8 ± 17.3	303.0 ± 17.6	127.3 ± 1.8	115.2 ± 13.7
		15'	724.1 ± 23.7	624.4 ± 26.0	498.3 ± 17.3	246.3 ± 19.0	122.2 ± 1.5	118.1 ± 13.2

ANNEX 3: PERCENTATGE EN TINTA ALLIBERADA: INK D

Ink D (%)		0° HF					
		CC-OSO ₃	CLL-OSO ₃	CC-COO	CLL-COO		
8 %	800 rpm	9'	82.57	84.39	79.78	81.87	
		12'	75.11	78.06	77.76	80.26	
		15'	82.32	83.45	80.09	83.46	
	1000 rpm	9'	76.10	78.45	81.06	82.61	
		12'	77.79	77.37	80.08	82.66	
		15'	79.11	74.02	78.91	81.26	
	1200 rpm	9'	82.51	87.89	79.52	86.01	
		12'	74.10	75.76	78.26	82.83	
		15'	78.88	89.33	78.23	88.93	
	10 %	800 rpm	9'	79.27	80.17	81.02	82.10
			12'	76.53	78.89	79.51	81.60
			15'	76.79	77.30	78.68	80.65
1000 rpm		9'	77.58	81.30	79.60	82.66	
		12'	76.85	81.39	79.99	91.33	
		15'	75.00	82.49	76.52	81.04	
1200 rpm		9'	78.84	85.05	78.68	81.99	
		12'	77.54	78.15	79.39	82.73	
		15'	76.63	82.33	80.04	82.25	
12 %		800 rpm	9'	85.17	89.13	80.64	86.65
			12'	75.54	81.75	82.77	82.26
			15'	78.91	95.62	83.24	85.71
	1000 rpm	9'	77.70	82.22	83.39	83.33	
		12'	76.01	82.16	84.09	82.17	
		15'	78.33	80.55	83.15	81.43	
	1200 rpm	9'	80.38	94.99	84.16	86.76	
		12'	81.03	80.58	82.62	84.92	
		15'	81.93	82.51	83.13	84.98	

Ink D (%)		19° HF					
		CC-OSO ₃		CLL-OSO ₃		CC-COO	
8 %	800 rpm	9'	82.19	81.18	81.45	87.78	
		12'	79.18	82.10	81.82	85.24	
		15'	80.97	86.10	80.29	83.66	
	1000 rpm	9'	78.73	81.43	79.77	81.68	
		12'	78.40	61.90	76.89	79.98	
		15'	73.56	78.99	77.95	85.52	
	1200 rpm	9'	79.93	83.95	72.50	82.24	
		12'	77.93	88.46	75.17	85.61	
		15'	81.89	86.24	81.04	84.11	
10 %	800 rpm	9'	79.38	81.68	74.90	85.46	
		12'	78.06	80.32	71.49	86.89	
		15'	77.29	80.19	73.46	88.27	
	1000 rpm	9'	78.34	83.80	74.79	88.26	
		12'	81.40	82.21	76.91	88.50	
		15'	72.96	79.29	76.87	83.70	
	1200 rpm	9'	77.12	92.42	80.11	84.91	
		12'	74.79	93.25	78.94	85.44	
		15'	75.83	88.50	76.14	86.39	
12 %	800 rpm	9'	85.03	82.18	77.61	90.12	
		12'	75.82	91.61	77.38	87.72	
		15'	81.43	78.20	75.14	86.69	
	1000 rpm	9'	78.68	82.51	77.66	73.58	
		12'	74.41	83.83	80.78	83.48	
		15'	70.65	82.81	81.14	85.59	
	1200 rpm	9'	85.14	85.44	79.66	85.38	
		12'	76.72	92.98	81.95	89.32	
		15'	85.61	83.68	81.08	87.20	

ANNEX 4: ENERGIA TOTAL CONSUMIDA A LA DESINTEGRACIÓ.

E total (kW·h)		CLL-OSO ₃			CC-OSO ₃			CLL-COO			CC-COO		
		19°	0°	19°	19°	0°	19°	19°	0°	19°	0°	19°	0°
8%	800 rpm	9'	0,174	0,172	0,151	0,147	0,155	0,155	0,155	0,156	0,150		
		12'	0,196	0,209	0,190	0,195	0,232	0,183	0,204	0,188			
		15'	0,275	0,245	0,242	0,250	0,282	0,253	0,276	0,247			
	1000 rpm	9'	0,196	0,229	0,192	0,195	0,214	0,200	0,193	0,194			
		12'	0,256	0,293	0,244	0,240	0,254	0,251	0,269	0,238			
		15'	0,330	0,325	0,299	0,282	0,312	0,310	0,328	0,298			
	1200 rpm	9'	0,246	0,230	0,226	0,226	0,244	0,232	0,242	0,219			
		12'	0,328	0,338	0,288	0,274	0,323	0,302	0,300	0,289			
		15'	0,396	0,362	0,360	0,359	0,378	0,382	0,378	0,359			
10%	800 rpm	9'	0,202	0,198	0,179	0,195	0,193	0,195	0,201	0,197			
		12'	0,262	0,255	0,262	0,247	0,252	0,250	0,262	0,262			
		15'	0,341	0,322	0,317	0,315	0,315	0,317	0,318	0,307			
	1000 rpm	9'	0,254	0,269	0,243	0,238	0,244	0,246	0,244	0,232			
		12'	0,335	0,304	0,334	0,321	0,312	0,315	0,321	0,305			
		15'	0,415	0,420	0,398	0,408	0,393	0,392	0,400	0,370			
	1200 rpm	9'	0,409	0,304	0,292	0,273	0,288	0,284	0,285	0,278			
		12'	0,570	0,394	0,400	0,368	0,385	0,353	0,368	0,369			
		15'	0,500	0,501	0,484	0,461	0,485	0,437	0,456	0,462			
12%	800 rpm	9'	0,203	0,217	0,219	0,221	0,212	0,214	0,207	0,209			
		12'	0,291	0,273	0,258	0,275	0,223	0,224	0,284	0,276			
		15'	0,355	0,352	0,361	0,344	0,365	0,366	0,346	0,352			
	1000 rpm	9'	0,247	0,243	0,305	0,278	0,236	0,238	0,261	0,251			
		12'	0,313	0,333	0,358	0,372	0,315	0,317	0,345	0,355			
		15'	0,383	0,417	0,454	0,469	0,392	0,395	0,409	0,420			
	1200 rpm	9'	0,410	0,297	0,264	0,277	0,293	0,290	0,272	0,299			
		12'	0,528	0,417	0,400	0,408	0,374	0,372	0,373	0,400			
		15'	0,670	0,493	0,437	0,490	0,462	0,465	0,477	0,494			

ANNEX 5: ENERGIA CONSUMIDA EN BUIT I ENERGIA DISSIPADA A LA DESINTEGRACIÓ.

E buit (kW·h)		
800 rpm	9'	0,063
	12'	0,085
	15'	0,106
1000 rpm	9'	0,077
	12'	0,103
	15'	0,132
1200 rpm	9'	0,087
	12'	0,116
	15'	0,145

E Dissipada (kW·h)		CLL-OSO ₃		CC-OSO ₃		CLL-COO		CC-COO		
		19°	0°	19°	0°	19°	0°	19°	0°	
8%	800 rpm	9'	0,111	0,109	0,088	0,084	0,092	0,092	0,093	0,087
		12'	0,111	0,124	0,105	0,110	0,147	0,098	0,119	0,103
		15'	0,169	0,139	0,136	0,144	0,176	0,147	0,170	0,141
	1000 rpm	9'	0,119	0,152	0,115	0,118	0,137	0,123	0,116	0,117
		12'	0,153	0,190	0,141	0,137	0,151	0,148	0,166	0,135
		15'	0,198	0,193	0,167	0,150	0,180	0,178	0,196	0,166
	1200 rpm	9'	0,159	0,143	0,139	0,139	0,157	0,145	0,155	0,132
		12'	0,212	0,222	0,172	0,158	0,207	0,186	0,184	0,173
		15'	0,251	0,217	0,215	0,214	0,233	0,237	0,233	0,214
10%	800 rpm	9'	0,139	0,135	0,116	0,132	0,130	0,132	0,138	0,134
		12'	0,177	0,170	0,177	0,162	0,167	0,165	0,177	0,177
		15'	0,235	0,216	0,211	0,209	0,209	0,211	0,212	0,201
	1000 rpm	9'	0,177	0,192	0,166	0,161	0,167	0,169	0,167	0,155
		12'	0,232	0,201	0,231	0,218	0,209	0,212	0,218	0,202
		15'	0,283	0,288	0,266	0,276	0,261	0,260	0,268	0,238
	1200 rpm	9'	0,322	0,217	0,205	0,186	0,201	0,197	0,198	0,191
		12'	0,454	0,278	0,284	0,252	0,269	0,237	0,252	0,253
		15'	0,355	0,356	0,339	0,316	0,340	0,292	0,311	0,317
12%	800 rpm	9'	0,140	0,154	0,156	0,158	0,149	0,151	0,144	0,146
		12'	0,206	0,188	0,173	0,190	0,138	0,139	0,199	0,191
		15'	0,249	0,246	0,255	0,238	0,259	0,260	0,240	0,246
	1000 rpm	9'	0,170	0,166	0,228	0,201	0,159	0,161	0,184	0,174
		12'	0,210	0,230	0,255	0,269	0,212	0,214	0,242	0,252
		15'	0,251	0,285	0,322	0,337	0,260	0,263	0,277	0,288
	1200 rpm	9'	0,323	0,210	0,177	0,190	0,206	0,203	0,185	0,212
		12'	0,412	0,301	0,284	0,292	0,258	0,256	0,257	0,284
		15'	0,525	0,348	0,292	0,345	0,317	0,320	0,332	0,349

ANNEX 6: CONSUM ESPECÍFIC D'ENERGIA

SEC (kW·h/t)		CLL-OSO ₃		CC-OSO ₃		CLL-COO		CC-COO		
		19°	0°	19°	0°	19°	0°	19°	0°	
8%	800 rpm	9'	0,109	0,108	0,094	0,092	0,097	0,097	0,098	0,094
		12'	0,123	0,131	0,119	0,122	0,145	0,114	0,128	0,118
		15'	0,172	0,153	0,151	0,156	0,176	0,158	0,173	0,154
	1000 rpm	9'	0,123	0,143	0,120	0,122	0,134	0,125	0,121	0,121
		12'	0,160	0,183	0,153	0,150	0,159	0,157	0,168	0,149
		15'	0,206	0,203	0,187	0,176	0,195	0,194	0,205	0,186
	1200 rpm	9'	0,154	0,144	0,141	0,141	0,153	0,145	0,151	0,137
		12'	0,205	0,211	0,180	0,171	0,202	0,189	0,188	0,181
		15'	0,248	0,226	0,225	0,224	0,236	0,239	0,236	0,224
10%	800 rpm	9'	0,101	0,099	0,090	0,098	0,097	0,098	0,101	0,099
		12'	0,131	0,128	0,131	0,124	0,126	0,125	0,131	0,131
		15'	0,171	0,161	0,159	0,158	0,158	0,159	0,159	0,154
	1000 rpm	9'	0,127	0,135	0,122	0,119	0,122	0,123	0,122	0,116
		12'	0,168	0,152	0,167	0,161	0,156	0,158	0,161	0,153
		15'	0,208	0,210	0,199	0,204	0,197	0,196	0,200	0,185
	1200 rpm	9'	0,205	0,152	0,146	0,137	0,144	0,142	0,143	0,139
		12'	0,285	0,197	0,200	0,184	0,193	0,177	0,184	0,185
		15'	0,250	0,251	0,242	0,231	0,243	0,219	0,228	0,231
12%	800 rpm	9'	0,085	0,090	0,091	0,092	0,088	0,089	0,086	0,087
		12'	0,121	0,114	0,108	0,115	0,093	0,093	0,118	0,115
		15'	0,148	0,147	0,150	0,143	0,152	0,153	0,144	0,147
	1000 rpm	9'	0,103	0,101	0,127	0,116	0,098	0,099	0,109	0,105
		12'	0,130	0,139	0,149	0,155	0,131	0,132	0,144	0,148
		15'	0,160	0,174	0,189	0,195	0,163	0,165	0,170	0,175
	1200 rpm	9'	0,171	0,124	0,110	0,115	0,122	0,121	0,113	0,125
		12'	0,220	0,174	0,167	0,170	0,156	0,155	0,155	0,167
		15'	0,279	0,205	0,182	0,204	0,193	0,194	0,199	0,206

ANNEX 7: PERCENTATGE EN TINTA ELIMINADA

Ink F-R (%)		0° HF				
		CC-OSO ₃	CLL-OSO ₃	CC-COO	CLL-COO	
8 %	800 rpm	9'	60.45	58.54	41.20	14.82
		12'	47.32	57.95	37.82	41.14
		15'	61.54	48.98	33.68	46.17
	1000 rpm	9'	48.22	56.36	38.26	28.85
		12'	45.64	40.59	30.70	27.74
		15'	45.50	54.03	32.29	25.83
	1200 rpm	9'	59.53	53.31	37.75	47.97
		12'	43.18	56.03	35.15	29.36
		15'	50.51	59.65	30.87	42.11
10 %	800 rpm	9'	51.12	40.41	38.02	36.36
		12'	50.96	42.97	38.15	34.80
		15'	49.81	44.57	36.83	34.95
	1000 rpm	9'	46.16	49.55	38.04	32.52
		12'	48.82	43.53	36.89	36.30
		15'	49.24	55.10	29.23	35.35
	1200 rpm	9'	48.96	51.64	37.15	39.05
		12'	46.75	39.28	31.95	30.84
		15'	44.76	57.04	32.60	30.44
12 %	800 rpm	9'	62.17	51.32	40.26	49.07
		12'	44.44	44.91	37.35	37.92
		15'	53.14	67.98	36.02	43.60
	1000 rpm	9'	45.57	46.61	42.16	39.17
		12'	44.75	42.42	36.26	38.99
		15'	53.01	44.68	32.53	36.29
	1200 rpm	9'	57.27	65.15	40.25	51.28
		12'	51.87	45.04	35.46	17.77
		15'	56.37	53.91	31.38	20.58

Ink F-R (%)		19° HF				
		CC-OSO ₃	CLL-OSO ₃	CC-COO	CLL-COO	
8 %	800 rpm	9'	75.57	49.96	60.29	50.20
		12'	61.34	36.05	59.01	58.67
		15'	72.71	39.40	49.79	53.33
	1000 rpm	9'	62.84	32.95	57.65	49.79
		12'	60.03	30.49	56.64	39.44
		15'	53.54	33.09	57.95	45.23
	1200 rpm	9'	71.82	52.17	55.15	44.93
		12'	59.82	44.88	55.96	34.47
		15'	70.20	56.82	58.58	35.09
10 %	800 rpm	9'	59.75	40.75	59.86	52.55
		12'	62.56	38.11	53.64	56.98
		15'	61.25	39.82	54.95	56.13
	1000 rpm	9'	66.53	34.28	52.43	50.51
		12'	69.09	36.26	48.79	58.64
		15'	55.92	39.16	49.13	48.24
	1200 rpm	9'	56.87	72.63	52.36	52.37
		12'	58.30	71.88	51.20	39.22
		15'	53.28	70.87	48.92	50.43
12 %	800 rpm	9'	72.24	51.67	54.15	61.54
		12'	56.80	80.96	50.45	40.20
		15'	67.03	58.91	50.10	34.25
	1000 rpm	9'	60.15	64.29	43.55	16.46
		12'	57.89	42.03	58.42	39.49
		15'	51.07	39.85	59.30	22.69
	1200 rpm	9'	71.43	51.79	55.92	50.63
		12'	61.72	71.55	52.49	46.08
		15'	74.85	53.07	60.56	26.65

ANNEX 8: RENDIMENT GLOBAL DEL PROCÉS BASAT EN ERIC

EF ERIC (%)		0° HF				
		CC-OSO ₃	CLL-OSO ₃	CC-COO	CLL-COO	
8 %	800 rpm	9'	73.20	69.37	51.65	18.11
		12'	63.00	74.23	48.67	40.85
		15'	74.64	58.69	42.04	55.31
	1000 rpm	9'	63.37	71.85	47.21	31.29
		12'	58.68	52.47	38.28	33.56
		15'	57.51	72.99	40.96	31.79
	1200 rpm	9'	72.14	60.66	47.50	55.77
		12'	58.27	73.96	44.89	35.44
		15'	64.03	66.77	39.47	47.35
10 %	800 rpm	9'	64.49	50.40	46.92	44.29
		12'	66.60	54.47	47.97	42.65
		15'	64.86	57.67	46.80	43.34
	1000 rpm	9'	59.49	60.95	47.79	39.34
		12'	63.54	53.48	46.12	44.64
		15'	65.65	66.79	38.20	43.61
	1200 rpm	9'	62.09	60.72	47.25	47.62
		12'	60.29	50.27	40.28	49.65
		15'	58.42	69.28	40.74	49.96
12 %	800 rpm	9'	69.04	57.58	49.94	56.63
		12'	58.83	54.94	45.08	43.91
		15'	67.36	71.10	43.31	50.86
	1000 rpm	9'	58.61	56.69	50.60	47.01
		12'	58.87	51.63	43.11	47.45
		15'	67.65	55.47	39.13	44.57
	1200 rpm	9'	71.24	68.59	47.82	59.11
		12'	64.28	55.89	42.91	37.71
		15'	68.80	65.34	37.52	24.22

EF _{ERIC} (%)		19° HF				
		CC-OSO ₃	CLL-OSO ₃	CC-COO	CLL-COO	
8 %	800 rpm	9'	91.95	62.70	74.02	57.18
		12'	77.47	45.67	72.12	68.82
		15'	89.80	50.55	62.02	63.74
	1000 rpm	9'	79.81	44.55	72.27	60.96
		12'	76.57	40.84	73.66	49.31
		15'	72.78	42.67	74.34	52.89
	1200 rpm	9'	89.85	70.09	76.06	54.63
		12'	76.76	58.08	74.45	40.26
		15'	85.72	71.49	72.28	41.72
10 %	800 rpm	9'	75.28	52.93	79.92	61.49
		12'	80.15	51.19	75.02	65.58
		15'	79.25	53.43	74.81	63.59
	1000 rpm	9'	84.92	43.67	70.10	57.23
		12'	84.88	56.28	63.44	54.97
		15'	76.64	58.11	63.92	57.63
	1200 rpm	9'	73.75	87.61	65.36	61.68
		12'	77.33	89.25	64.86	45.9
		15'	70.26	87.38	64.25	58.38
12 %	800 rpm	9'	84.95	62.87	69.78	68.28
		12'	74.90	88.38	65.21	45.83
		15'	82.32	75.33	66.68	39.52
	1000 rpm	9'	76.45	77.91	56.08	22.38
		12'	77.80	50.14	72.32	47.30
		15'	72.29	48.12	73.08	26.51
	1200 rpm	9'	83.89	60.62	70.20	59.30
		12'	80.45	84.41	64.06	51.59
		15'	87.43	70.55	74.69	30.56

ANNEX 9: RENDIMENT GLOBAL DEL PROCÉS BASAT EN BLANCOR

EF Blancor (%)		0° HF				
		CC-OSO ₃	CLL-OSO ₃	CC-COO	CLL-COO	
8 %	800 rpm	9'	46.22	38.31	46.12	13.25
		12'	43.28	25.95	37.94	21.60
		15'	45.45	23.68	26.66	23.52
	1000 rpm	9'	40.94	29.61	37.33	10.33
		12'	43.03	34.96	30.83	10.12
		15'	44.16	31.83	21.63	9.62
	1200 rpm	9'	51.32	17.40	33.50	19.75
		12'	42.68	33.40	26.15	14.94
		15'	31.37	27.67	19.71	20.16
10 %	800 rpm	9'	42.75	22.28	41.72	23.12
		12'	40.63	26.57	44.16	23.84
		15'	42.59	26.45	40.03	25.87
	1000 rpm	9'	44.45	32.81	44.42	16.97
		12'	40.57	24.11	42.46	25.84
		15'	41.43	27.79	29.51	24.16
	1200 rpm	9'	44.05	24.65	40.93	23.71
		12'	40.01	21.87	30.80	23.12
		15'	40.02	34.25	26.87	23.10
12 %	800 rpm	9'	39.44	23.73	45.49	24.25
		12'	35.60	26.34	35.12	23.88
		15'	36.22	22.67	36.21	23.84
	1000 rpm	9'	37.19	28.06	38.95	19.63
		12'	35.77	25.90	33.43	21.17
		15'	37.97	26.16	35.58	18.57
	1200 rpm	9'	40.82	27.14	39.51	23.88
		12'	42.32	29.20	33.05	19.84
		15'	41.78	44.04	26.51	17.70

EF Blancor (%)		19° HF				
		CC-OSO ₃	CLL-OSO ₃	CC-COO	CLL-COO	
8 %	800 rpm	9'	48.52	39.70	34.20	30.01
		12'	45.52	21.87	44.02	37.85
		15'	45.53	25.78	31.76	41.20
	1000 rpm	9'	52.94	22.38	40.18	50.49
		12'	51.81	15.42	41.05	42.01
		15'	43.15	19.63	40.66	50.11
	1200 rpm	9'	55.95	38.40	37.17	45.18
		12'	49.93	15.65	41.43	37.50
		15'	55.83	26.98	34.91	37.14
10 %	800 rpm	9'	61.04	31.22	38.35	58.35
		12'	55.38	27.18	36.81	45.98
		15'	53.67	25.30	38.33	37.43
	1000 rpm	9'	56.53	18.81	36.53	36.17
		12'	48.37	22.71	40.10	32.33
		15'	48.62	25.44	29.61	34.81
	1200 rpm	9'	54.23	42.32	36.94	35.17
		12'	52.64	41.52	31.28	23.64
		15'	47.30	37.39	41.27	33.18
12 %	800 rpm	9'	51.50	37.81	45.12	42.33
		12'	61.24	65.58	36.44	39.78
		15'	51.61	51.42	35.61	32.40
	1000 rpm	9'	59.02	34.13	42.85	45.09
		12'	56.45	22.82	38.14	49.19
		15'	53.28	23.84	31.70	35.10
	1200 rpm	9'	55.37	36.46	38.25	32.25
		12'	63.62	41.27	35.12	34.18
		15'	45.79	36.86	38.60	28.47

ANNEX 10: PLA EXPERIMENTAL PER L'ANÀLISI D'IMATGES.

Nº experiment	Consistència (%)	Velocitat (rpm)	Temps (minuts)	Duresa (º HF)	Longitud de cadena	Grup iònic
1	12	800	9	19	CLL	OSO ₃ ⁻
2	12	800	15	19	CLL	OSO ₃ ⁻
3	12	1000	9	19	CLL	OSO ₃ ⁻
4	12	1000	12	19	CLL	OSO ₃ ⁻
5	12	1000	15	19	CLL	OSO ₃ ⁻
6	12	1200	9	19	CLL	OSO ₃ ⁻
7	12	1200	15	19	CLL	OSO ₃ ⁻
8	10	800	9	19	CLL	OSO ₃ ⁻
9	10	1000	12	19	CLL	OSO ₃ ⁻
10	10	1200	9	19	CLL	OSO ₃ ⁻
11	8	800	9	19	CLL	OSO ₃ ⁻
12	8	800	15	19	CLL	OSO ₃ ⁻
13	8	1000	12	19	CLL	OSO ₃ ⁻
14	8	1200	9	19	CLL	OSO ₃ ⁻
15	8	1200	15	19	CLL	OSO ₃ ⁻
16	12	800	9	0	CLL	OSO ₃ ⁻
17	12	800	15	0	CLL	OSO ₃ ⁻
18	12	1000	9	0	CLL	OSO ₃ ⁻
19	12	1000	12	0	CLL	OSO ₃ ⁻
20	12	1000	15	0	CLL	OSO ₃ ⁻
21	12	1200	9	0	CLL	OSO ₃ ⁻
22	12	1200	15	0	CLL	OSO ₃ ⁻
23	10	800	9	0	CLL	OSO ₃ ⁻
24	10	1000	12	0	CLL	OSO ₃ ⁻
25	10	1200	9	0	CLL	OSO ₃ ⁻
26	8	800	9	0	CLL	OSO ₃ ⁻
27	8	800	15	0	CLL	OSO ₃ ⁻
28	8	1000	12	0	CLL	OSO ₃ ⁻

29	8	1000	9	0	CLL	OSO ₃ ⁻
30	8	1200	15	0	CLL	OSO ₃ ⁻
31	12	1000	9	19	CC	OSO ₃ ⁻
32	12	1200	12	19	CC	OSO ₃ ⁻
33	10	1000	9	19	CC	OSO ₃ ⁻
34	8	1200	9	19	CC	OSO ₃ ⁻
35	8	1200	15	19	CC	OSO ₃ ⁻
36	12	1000	9	0	CC	OSO ₃ ⁻
37	12	1200	12	0	CC	OSO ₃ ⁻
38	10	1000	9	0	CC	OSO ₃ ⁻
39	10	1200	12	0	CC	OSO ₃ ⁻
40	8	1000	9	0	CC	OSO ₃ ⁻
41	8	1200	15	0	CC	OSO ₃ ⁻
42	12	1000	9	19	CLL	COO ⁻
43	12	1000	12	19	CLL	COO ⁻
44	12	1000	15	19	CLL	COO ⁻
45	10	1000	9	19	CLL	COO ⁻
46	8	800	9	19	CLL	COO ⁻
47	8	1200	15	19	CLL	COO ⁻
48	12	1000	12	0	CLL	COO ⁻
49	12	1200	12	0	CLL	COO ⁻
50	10	1000	12	0	CLL	COO ⁻
51	8	1000	12	0	CLL	COO ⁻
52	8	1200	15	0	CLL	COO ⁻
53	12	1000	9	19	CC	COO ⁻
54	12	1200	12	19	CC	COO ⁻
55	10	1000	9	19	CC	COO ⁻
56	8	1000	9	19	CC	COO ⁻
57	8	1200	15	19	CC	COO ⁻
58	12	1000	9	0	CC	COO ⁻
59	12	1200	12	0	CC	COO ⁻
60	10	1000	9	0	CC	COO ⁻
61	8	1000	9	0	CC	COO ⁻
62	8	1200	15	0	CC	COO ⁻

**ANNEX 11: DISTRIBUCIÓ DELS DIÀMETRES EQUIVALENTS DE PARTÍCULA
A LES TRES ETAPES DEL PROCÉS.**

Nº experiment	Desintegració			Flotació			Hiper-reatat		
	0-5 mm (%)	5-15 mm (%)	>15 mm (%)	0-5 mm (%)	5-15 mm (%)	>15 mm (%)	0-5 mm (%)	5-15 mm (%)	>15 mm (%)
1	57,1	34,4	8,5	68,4	30,3	1,3	68,7	25,3	6
2	64,9	27,8	7,3	77,1	21,6	1,3	80	18,3	1,7
3	62,7	27,9	9,4	67,7	30	2,3	77,2	20,6	2,2
4	66	24,5	9,5	69,5	28,5	2	86,4	12,3	1,3
5	61	32,9	6,1	71,8	26	2,2	64,4	33,3	2,3
6	47,8	42	10,2	63,9	34,6	1,5	61,7	35,3	3
7	48,3	42,1	9,6	76,4	22,5	1,1	68,9	27	4,1
8	74,5	18	7,5	70,8	24,3	4,9	69,8	28,1	2,1
9	65	26,3	8,7	69,4	25,3	5,3	76	22,9	1,1
10	55,2	32,5	12,3	70,2	28,4	1,4	74,4	25,6	0
11	57,6	35,2	7,2	70,4	24,8	4,8	78,3	18,5	3,2
12	60,8	27,9	11,3	65,7	27,7	6,6	72	22,6	5,4
13	63,3	29,8	6,9	60,7	31,1	8,2	82,6	15,7	1,7
14	54,6	32	13,4	66,1	30,7	3,2	69,1	27,1	3,8
15	66	24,8	9,2	56,5	37,6	5,9	71	27,1	1,9
16	55,3	36,9	7,8	65,3	33	1,7	79,6	20,4	0
17	55,8	37,7	6,5	59,4	38,6	2	73,2	25	1,8
18	54,1	35,5	10,4	65,3	30,3	4,4	60,9	37,7	1,4
19	57,4	33,3	9,3	73,3	25,3	1,4	76,3	20,3	3,4
20	59,8	34,2	6	70,7	27,8	1,5	70,5	28,9	0,6
21	48,2	39,5	12,3	63,5	34,7	1,8	73,3	24,4	2,3
22	69,5	25,2	5,3	78	21,8	0,2	71,4	26,5	2,1
23	60,7	30,5	8,8	64,4	31,9	3,7	70,4	27	2,6
24	59,8	29,1	11,1	65,5	31,3	3,2	71,3	24,1	4,6
25	58,3	33,7	8	64,2	34	1,8	67,8	30	2,2
26	50,3	34,3	15,4	63,2	33,3	3,5	78,9	21	0,1
27	62,8	26,4	10,8	69,5	27,4	3,1	73,6	23,6	2,8
28	65,2	28,5	6,3	76,7	22	1,3	74,8	23,4	1,8
29	66,9	24,2	8,9	80,6	17,3	2,1	74	23	3

30	69,9	21,8	8,3	81,6	17,9	0,5	81,4	16,8	1,8
31	69,7	22	8,3	79	18,6	2,4	70,4	25,5	4,1
32	72	19,9	8,1	82,2	15,8	2	83,5	14,1	2,4
33	70,1	22,6	7,3	71,3	25,3	3,4	75,4	23,4	1,2
34	69,7	22,2	8,1	66,3	29,2	4,5	65,2	31,9	2,9
35	63,7	24,6	11,7	67,6	30,6	1,8	65,6	31,1	3,3
36	71,8	23,4	4,8	74,1	23,5	2,4	79,9	18,7	1,4
37	53,3	36,2	10,5	78	20,7	1,3	77,9	18,6	3,5
38	56,7	32,2	11,1	70,9	24,7	4,4	73,3	25,7	1
39	57,6	30,5	11,9	81	18,2	0,8	75,4	22,9	1,7
40	56,5	35,1	8,4	67,8	28,2	4	73,6	25,3	1,1
41	54,8	36,1	9,1	77	22	1	67	30	3
42	54,7	33,5	11,8	65,6	32,2	2,2	53,3	40,9	5,8
43	61,2	32,1	6,7	65	31,4	3,6	64,5	30,1	5,4
44	55,3	32,8	11,9	60,4	35,4	4,2	71,7	27,2	1,1
45	58,7	28,9	12,4	50,1	45,7	4,2	67,2	29,1	3,7
46	47,9	44,1	8	50,4	44,2	5,4	54,8	38,5	6,7
47	59,2	32,2	8,6	65,2	32,8	2	53,9	42,7	3,4
48	50	42	8	56,9	39,6	3,5	70,8	27,8	1,4
49	71,3	21,4	7,3	76,2	22,4	1,4	69,6	26,9	3,5
50	70,3	24	5,7	74,3	22,7	3	76	20	4
51	57,9	37,5	4,6	62,5	33	4,5	56,9	37,5	5,6
52	57,6	32,7	9,7	58,9	34,7	6,4	46	41,3	12,7
53	69,2	22,7	8,1	78,3	19,4	2,3	61,7	35,7	2,6
54	62,8	30,5	6,7	63,3	35,5	1,2	64,9	33,1	2
55	63,4	28	8,6	74,5	24	1,5	61,1	32,5	6,4
56	70,4	20,8	8,8	63,9	34,2	1,9	58,6	34,3	7,1
57	61	30,3	8,7	64,3	32,3	3,4	56,2	40,3	3,5
58	64,1	28,5	7,4	71,7	24	4,3	70,2	28,1	1,7
59	68,5	26,3	5,2	72,9	23,4	3,7	71,6	25,4	3
60	65,4	27,4	7,2	77	20,1	2,9	66,8	31,3	1,9
61	66,8	25,1	8,1	69,2	27,5	3,3	58,5	35,8	5,7
62	67,8	25,2	7	71,8	23,2	5	66,8	31,4	1,8

ANNEX 12: ÀREA IMPRESA I ÍNDIX DE DESTINTABILITAT SOBRE ÀREA IMPRESA.

Nº experiment	Àrea impresa Desintegració (%)	Àrea impresa Flotació (%)	Àrea impresa Hiper-rentat (%)	E.F. Àrea impresa (%)
1	0,87	0,2	0,07	83,8
2	1,03	0,72	0,19	36,9
3	1,05	0,38	0,05	67,0
4	1,72	0,35	0,043	81,7
5	1,21	0,32	0,046	76,5
6	1,28	0,22	0,043	85,7
7	1,49	0,16	0,047	92,2
8	1,78	0,43	0,074	79,1
9	1,29	0,76	0,071	43,5
10	2,37	0,15	0,041	95,3
11	1,36	0,39	0,079	75,7
12	1,03	0,56	0,055	48,2
13	1,82	0,73	0,044	61,4
14	1,67	0,27	0,078	87,9
15	0,97	0,54	0,043	46,4
16	0,87	0,35	0,015	60,8
17	1,32	0,35	0,033	75,4
18	1,32	0,39	0,042	72,8
19	1,29	0,24	0,06	85,4
20	0,92	0,32	0,052	69,1
21	1,78	0,33	0,022	82,5
22	0,92	0,41	0,041	58,0
23	1,49	0,4	0,11	79,0
24	1,22	0,35	0,059	74,9
25	1,29	0,34	0,049	76,6
26	1,96	0,32	0,029	84,9
27	1,82	0,31	0,031	84,4
28	1,14	0,24	0,041	81,9
29	2,15	0,27	0,056	89,8

30	2,03	0,19	0,034	92,2
31	1,53	0,35	0,29	95,2
32	1,32	0,14	0,123	98,6
33	2,16	0,4	0,061	83,8
34	2,61	0,75	0,119	74,7
35	2,77	0,21	0,109	96,2
36	1,24	0,45	0,075	67,8
37	1,51	0,18	0,038	90,4
38	1,66	0,44	0,037	75,2
39	1,71	0,13	0,055	95,5
40	2	0,39	0,034	81,9
41	1,55	0,24	0,083	89,3
42	2,23	0,27	0,082	91,2
43	1,03	0,41	0,096	66,4
44	1,64	0,51	0,04	70,6
45	2,98	0,6	0,087	82,3
46	1,31	0,72	0,095	48,6
47	1,52	0,38	0,083	79,3
48	1,39	0,53	0,029	63,2
49	1,73	0,3	0,21	94,1
50	1,83	0,53	0,118	75,9
51	0,92	0,64	0,15	36,4
52	1,95	0,78	0,097	63,1
53	2,13	0,28	0,14	93,0
54	1,99	0,31	0,075	87,7
55	1,61	0,32	0,28	97,0
56	1,95	0,38	0,167	88,1
57	2,55	0,6	0,173	82,0
58	1,66	0,53	0,099	72,4
59	1,21	0,73	0,102	43,3
60	2,35	0,36	0,14	90,0
61	1,84	0,59	0,19	75,8
62	2,38	0,68	0,28	81,0

ANNEX 13: PERCENTATGE EN SÒLIDS PERDUTS.

SÒLIDS PERDUTS (%)		0° HF				
		CC-OSO ₃	CLL-OSO ₃	CC-COO	CLL-COO	
12 %	800 rpm	9'	13,0	3,0	7,1	4,8
		12'	19,9	3,8	5,2	9,7
		15'	12,7	3,5	4,7	3,8
	1000 rpm	9'	18,1	3,5	6,2	4,0
		12'	15,8	3,5	5,1	4,7
		15'	17,9	3,6	4,6	4,8
	1200 rpm	9'	16,4	2,4	5,1	5,2
		12'	17,1	4,7	4,2	9,4
		15'	16,8	1,0	3,5	4,4
10 %	800 rpm	9'	20,6	3,1	7,1	4,2
		12'	19,7	3,7	7,3	5,1
		15'	17,8	3,9	7,6	5,2
	1000 rpm	9'	19,5	4,2	7,8	3,9
		12'	19,4	3,7	7,8	5,9
		15'	17,0	3,7	4,6	5,7
	1200 rpm	9'	23,3	3,2	6,2	5,9
		12'	16,4	4,1	4,8	5,0
		15'	18,2	5,2	4,2	9,1
8 %	800 rpm	9'	17,4	3,5	7,5	3,2
		12'	16,9	3,3	5,8	9,5
		15'	20,6	3,2	3,6	3,8
	1000 rpm	9'	23,1	4,1	5,9	1,8
		12'	21,8	4,3	4,1	1,7
		15'	20,7	3,9	4,5	1,4
	1200 rpm	9'	17,5	2,7	7,6	5,1
		12'	19,1	6,2	5,5	1,8
		15'	14,7	4,7	4,5	4,9

SÒLIDS PERDUTS (%)		19° HF				
		CC-OSO ₃	CLL-OSO ₃	CC-COO	CLL-COO	
12 %	800 rpm	9'	18,8	3,7	10,9	6,7
		12'	23,7	2,9	9,6	10,8
		15'	14,8	3,5	8,6	9,6
	1000 rpm	9'	26,6	6,1	11,2	10,0
		12'	26,8	2,5	9,5	8,9
		15'	25,7	3,6	8,7	7,7
	1200 rpm	9'	17,3	2,5	9,9	7,2
		12'	26,9	4,0	7,3	8,9
		15'	16,2	2,7	8,6	7,2
10 %	800 rpm	9'	25,2	4,0	9,8	7,9
		12'	21,2	4,3	9,8	7,6
		15'	24,2	3,7	9,7	8,1
	1000 rpm	9'	24,2	1,8	8,4	10,6
		12'	20,6	3,1	7,3	11,7
		15'	22,5	4,1	6,8	12,5
	1200 rpm	9'	24,3	3,5	6,8	9,1
		12'	22,3	3,2	7,4	7,0
		15'	24,6	1,8	6,9	8,2
8 %	800 rpm	9'	18,0	1,4	10,4	7,1
		12'	23,6	2,6	6,9	8,8
		15'	17,9	2,4	7,5	10,6
	1000 rpm	9'	25,6	1,8	10,7	9,2
		12'	27,5	1,0	11,3	9,7
		15'	22,5	2,7	8,6	9,8
	1200 rpm	9'	20,3	3,2	10,1	11,7
		12'	22,1	2,9	9,0	10,4
		15'	17,1	4,7	8,8	11,0

10 BIBLIOGRAFIA

- Ajersch and Pelton (1997)**, “Characterizing flocculants in pulp suspensions from both flotation and pulp sedimentation experiments”, Proceedings of the CPPA 4th Research Forum on Recycling, p 17-32, Quebec, November.
- Ali, T., McLellan, F., Adiwinata, J., May, M., Evans, T. (1991)**, “Functional and performance characteristics of soluble silicates in deinking. Part I: alkaline deinking of newsprint/magazine” 1st Research Forum on Recycling CPPA, p29-31, Toronto, 29-31 octobre.
- Annual Review (1985)**, Pulp and Paper International, August, p82-83.
- Annual Review (1993)**, Pulp and Paper International, July, p23-27.
- Annual Review (1994)**, Pulp and Paper International, July, p17-21.
- Annual Review (1996)**, Pulp and Paper International, July, p22-25.
- Annual Review (1998)**, Pulp and Paper International, June, p16-20.
- Aurenty, P (1996)**, Tesis doctoral de l’Institut National Polytechnique de Grenoble.
- Barscheidt, W. (1985)**, “Die Weiterentwicklung des Verticell Verfahrens”, Wochenblatt für Papierfabrikation: vol. 113, n° 13, p484-485.
- Barscheidt, W. (1987)**, “Überlegungen zur Auslegung eines Deinkinginjektors”, PTS, Deinking Symposium, Munich.
- Bassemir, R. W. (1979)**, Tappi Journal, 62, 7, 25-26.
- Bates et. al. (1960)**, “Mixing Theory and Practice, vol.1, Uhl and Gray, Academic Press, New York.
- Ben, Y., Dorris, G. M. (1997)**, “Chemical changes in linseed oil under repulping and flotation conditions”, Proceedings of the CPPA, 4th Research Forum on Recycling, pp 269-275, Quebec, November.
- Bennington, C. P. J., Smith, J. D., Sui, O. S. (1998)**, “Characterization of repulper operation for newsprint deinking”, Tappi Pulping Conference, vol 3, p25-29, Montréal, 25-29 octobre.
- Berg, J. C. (1993)**, Nordic Pulp and Paper Research Journal, 1, p75-85.
- Berndt, W. (1983)**, Der Papiermacher, v 33, n° 9, p 133-136.
- Birkeman, J. J. (1968)**, The Science of Adhesive Joints, 2nd Edition, New York, Academic Press.

- Bleschschmidt, J., Ackermann, C. (1991)**, Wochenblatt für Paperfabrikation, 119, 17, 659-661.
- Boix, M. (1998)**, “Estudi del pulpejat i destintat per flotació d’una barreja de paper premsa i revista: Influència de la longitud de cadena del col·lector quan es treballa a baixes dureses”, Projecte final de carrera, Departament EQATA de la Universitat de Girona, Juny.
- Borchardt, J.K. (1993)**, “An introduction to deinking surfactants” Recycling Symposium.
- Britz, H. i Peschl, A. (1994)**, “Flotation deinking at increased consistencies”, Proceedings of the 6th PTS Symposium, München.
- Brown, G. G. (1965)**, “Operaciones básicas de la Ingeniería Química” p106-116, Ed. Marín, SA, Barcelona.
- Carré, B., Vernac, Y., Crémon, P., Guilmoit, C., Rousset, X., (1994)**, “Influence des conditions de désintégration (alcalinité, concentration, température) sur le décrochage de l’encre pour divers types d’impression”, document CTP, CR n° 3242, octobre.
- Carré, B., Galland, G., Julien Saint Amand, F., (1994)**, “Estimation of ink detachment and removal”, 6th PTS Symposium, München, i, Progress i Paper Recycling vol. 4, n° 1, p80-87, novembre.
- Carré, B., Galland, G., Vernac, Y., Suty, H., (1995)**, “The effect of hydrogen peroxide bleaching on ink detachment during pulping and kneading”, Tappi Recycling Symposium, p189-198, New Orleans, 20-23 Febrer.
- Carré, B. (1999)**, “Physico-chemical aspects of deinking”, The 4th Advanced training course on deinking technology”, CTP, Grenoble, March.
- Carré, B., Galland, G., Vernac, Y., Suty, H. (1996)**, “The effect of hydrogen peroxide bleaching on ink detachment”, Proceedings of the 49th ATIP Congress, Grenoble, October.
- Cochaux, A., (1999)**, “Characterization of deinked pulp properties”, The 4th Advanced training course on deinking technology, 23-26 March, Grenoble.
- Collins, G.L, Jameson, G. (1976)**, “Experiments on the flotation of fines particles. The influence of particles size and charge”, Chemical Engineering Science, 31, 985-991.
- Davies, J. T., Rideal, E. K. (1963)**, Interfacial Phenomena, 2nd edition, Academic Press, London,.
- Document T35 01.0-E (1985)**, Kajaani FS-100 Standard Procedure of Analysis, Kajaani Electronics Ltd., Finland, September.

- Doucet, M., Galland, G. (1990)**, “Le point sur le Désencrage”, Centre Technique du Papier, n° 1493, Mai.
- Dupré, A. (1869)**, Gauthiers Villars, Paris, p369.
- Fabry, B., Roux, J. C., (1999)** “Etude de la rhéologie des suspensions fibreuses concentrées dans le but d’améliorer le recyclage des papiers”, These, Ecole Française de Papeterie et des Industries Graphiques de Grenoble, France, Décembre.
- Ferguson, L. D. (1992)**, “Deinking Chemistry, Part 1”, Tappi Journal, 75-83, July.
- Fischer, S. (1982)**, C. R. n° 2486, Centre Technique du Papier, Grenoble, France.
- Fowkes, F. M. (1964)**, Journal of Physical Chemistry, 67:2538.
- Galland, G., Bernard, E., Sauret, G. (1977)**, “Aspects physico-chimiques du désencrage”, revue ATIP, 31 (10), 364-378, December.
- Gessler, H. (1983)**, Der Papiermacher, v 33, n° 10 p 152-153.
- Griffin, W. C. (1949)**, Journal of Society Cosmetic Chemistry, 1, p311.
- Griffits, T. (1993)**, “Silicates—present and future role in paper bleaching and deinking”, Proceedings of the Developments in wastepaper technology, Conference, PIRA.
- Gurnagul, N. (1995)**, “Sodium hydroxide addition during recycling: effects on fibre swelling and sheet strength”, Tappi Journal, 78(12), 119-124.
- Holik, H. (1988)**, “Towards a better understanding of the defibering process”, Tappi Engineering Conference, Chicago, 19-22 settembre, p 223-232.
- Horacek, R. G., Jarrehult, B. (1989)**, Pulp and Paper, 97-99, March.
- Hornfeck, K(1982)**, Wochenblatt für Papierfabrikation, 110, 15, 542-544.
- Hsiao, L., Dunning, H. N., Lorenz, P. B. (1956)**, Journal of Physical Chemistry, 60, p657.
- Jameson , G. J. (1984)**, “Physics and hydrodynamics of bubbles”, The Scientific Basis of Flotation, Martinus Nijhoff Publishers, The Hague/Boston/Lancaster, NATO ASI Series.
- Jaycock, M. L. (1977)**, Preprints of the first International Seminar on Paper Mill Chemistry, Amsterdam.
- Johansson, B., Wickman, M., Ström, G. (1997)**, “The mechanism of offset ink particles agglomeration in a calcium-fatty acid collector sistem”, Journal of Pulp and Paper Science, 22(10), J381-J385.

- Jordan, B. D., Popson, S. J. (1994)**, "Measuring the concentration of residual ink in recycled newsprint", *Journal of Pulp and Papier Science*, 20(6), J161-J167.
- Julien Saint Amand F. i Perrin, B. (1991)**, First Research Forum on Recycling, Conference Proceedings, Toronto.
- Julien Saint Amand, F. (1997)**, "Hydrodynamics of flotation: Experimental studies and theoretical analysis", TAPPI Recycling Symposium, Chicago, 14-16 April.
- Julien Saint Amand, F. (1999a)**, "Ink removal by flotation & washing: hydrodynamic & technological aspects", The 4th advanced training course on deinking technology, Centre Technique du Papier, Grenoble, march.
- Julien Saint Amand, F. (1999b)**, "Hydrodynamics of Deinking Flotation" , *International Journal of Mineral Processing*, to be published,
- Julien Saint Amand, F., Perrin, B. (1991)**, "The effect of particle size on ink and speck removal efficiency of the deinking steps", 1st Research Forum on Recycling, Toronto, 29-31 October.
- Kerekes, R. J., (1996)**, "Characterising fibre suspensions", Tappi Engineering Conference, vol 1, Chicago, 16-19 Setembre, p21-28.
- Klein, R., Grossmann, H., (1994)**, "Bildanalytische bewertung der optischen inhomogenitäten vo deinkten altpaperstoffen", *Wochenblatt für Paperfabrikation*, 122(5), 182.
- Klevens, H. B. (1953)**, *Journal of the American Oil Chemistry Society*, 30, 70.
- Langstrom, H. (1983)**, *Wochenblatt für Papierfabrikation*, v 111, n° 16, p 570-572.
- Larson, A., Stenius, P., Ödberg, L. (1984)**, "Surface chemistry in flotation deinking. Part I: The floatability of model ink particles", *Svensk Papperstidning*, n° 18, R158-R164.
- Larsson, A., Stenius, P., Odberg, L.,** *Svensk Papperstidning*, n° 18, R158-R164.
- Leach, R. H., Pierce, R. J., Hickman, E. P., Mackenzie, M., J., Smith, H., G. (1993)**, "The Printing Ink Manual", 5th Ed. Blueprint, London.
- Lebel, R. (1983)**, *Wochenblatt für Papierfabrikation*, v 111, n° 14, p503-506.
- Lin, I. J. (1972)**, *Journal of Physicl Chemistry*, 76, 2019.
- MacBain, J. M., Hopking, D. G., (1926)**, 2nd. re. Adh. Research Comit. HSMO, London.
- Marchildon, L., Bonnelly, B., Zapoinate, M. (1991)**, 77th Annual Meeting of the Technical Section, Montreal.

- Mattingley, J. T. (1978)**, Tappi Journal, 67, 6, 74-77.
- McCabe et al. (1991)**, “Fenómenos de Flujo de Fluidos”, Operaciones Unitarias en Ingeniería Química, Mc Graw-Hill, Inc., 4ª Edició, Capítol 3, 41-51.
- McCool, M. A., Silveri, L. (1987)**, Proceedings of the TAPPI Pulping Conference, Washington, vol. 1, 33-40, 1-5 Novembre.
- McLeod, M. M., Kempf, A.W. (1977)**, “Image analyser counts and measures dirt in pulp and paper”, Tappi Journal, 60(5), 118-120.
- Merret, K. J. (1987)**, “Repulping at high consistencies”, Appita, 40(3), 185-188.
- Mutjé, P., (1996)**, “Disseny del dispositiu d’hiper-rentat”, comunicació particular.
- Mutjé, P., Vilseca, F., Llop, M., Pèlach, M. A. (1999)**, “Desintegración de pasta mecánica”, en premsa.
- Ortner, H. E. (1981)**, Tappi Press, Recycling of Paper making fibres, Flotation deinking, 33.
- Ortner, H. (1981)**, TAPPI Monograph on Recycling, 3rd Edition, Chapter on Flotation Deinking.
- Owens, D. K., Wendt, R. C. (1969)**, Journal of Applied Polymer Science, 13, p1741-1747.
- Pan, R, Paulsen, F. G., Johnson, D. A., Bousfield, D. W., Thompson, E. V. (1993)**, “A global model for predicting flotation efficiencies: Model results and experimental studies”, Tappi Pulping Conference Proceedings:1155-1164.
- Pan, R., Bousfield, D. W., Thompson, E. V. (1992)**, “Modeling particle-bubble dynamics and adhesion in air bubble/solid particle/liquid systems”, Tappi Pulping Conference Proceedings: 941-956.
- Paulsen, F.G., Pan, R., Bousfield, D. W., Thompson, E. V. (1993)**, “The dynamics of bubble/particle approach and attachment during flotation and the influence of short-range nonhydrodynamic forces on dijoining film rupture”, CPPA 2nd Research Forum on Recycling: 1-12.
- Paulsen, F. G., Bousfield, D. W., Thompson, E. V. (1996)**, “Measurement of long-range hydrophobic attraction forces and their relationship to deinking flotation” Tappi Pulping Conference, Nashville, TN (EUA), 145-155.
- Pèlach, M.A. (1997)**, “Procés de desintatge del paper per flotació. Avaluació de l’eficàcia d’eliminació de tinta”, Tesi doctoral, Departament d’Enginyeria Química Agrària i Tecnologia Agroalimentària, Universitat de Girona, desembre.

- Paraskevas, S., (1983)**, “Hight consistency repulping benefits & drawbacks” Pulping Conference Proceedings, Tappi Press, Atlanta (EUA), 129-132.
- Putz, H. J., Schaffrath, H. J., Göttching, L. (1991)**, “Deinking of oil- and water-born Printeng Inks- a new flotation deinking model” First Research Forum on Recycling, Toronte, 183-190, Conference Proceedings.
- Read, B. R. (1991)**, Proceedings of the TAPPI Pulping Conference, Book 2, 851-856.
- Read, B. R. (1991)**, TAPPI Pulping Conference, Book 2, 851-856.
- Roux, J.C., (1999)**, “How to Characterize Operation of Disintegration?”, Visión Actual de las Tecnologías Relacionadas con el Destintado del Papel, Terrassa, 22-24 de Septiembre.
- Santos, A., Carré, B. (1996)**, “Influence de certaines caracteristiques de tensio-actifs sur l’efficacité de flottation”, Centre Technique du Papier, CR n° 3379.
- Santos, A. (1997)**, “Le role des tensioactives dans la flottation des encres offset lors du desencrage des fibres cellulosiques”, These, Institut National Polytechnique de Grenoble, mars.
- Santos, A., Carré, B., Röning, A. (1996)**, “Contribution to a better understanding of the basic mechanisms involved in the pulping flotation of offset ink particles”, Proceedings of the TAPPI Recycling Symposium, New Orleans.
- Savolainen, A., Jussila, T., Nikula, S. (1991)**, “Defibering and specific consumption in bale pulpers”, Tappi Journal, 74(11), 147-153.
- Schulze, H. J. (1991)**, “The fundamentals of flotation deinking in comparison to mineral flotation” First Research Forum on Recycling, 161-167, Toronto, 29-31 October.
- Schulze, H. J. (1992)**, “Zur Hydrodynamik der Flotations-Elecmentarvogänge”, PTS Deinking Sumposium, Munich, 5-8 May.
- Schwinger, G. (1965)**, Wochenblatt für Papierfabrikation, 93, 19, 823-830.
- Schwinger, K., Dobias, B. (1991)**, 1st Research Forum on Recycling, Conference Proceedings, Toronto.
- Scriban, R. (1982)**, Biotechnologie, capítol 4, 228-239, Ed. Lavoisier.
- Serres, A. (1993)**, “Current technological trends in flotation deinking”, 1st Advanced Training Course on Deinking Technology, CTP, Grenoble (França).
- Serres, A., Colin, P. (1996)**, “The new ‘MAC’ flotation deinking cell from LAMORT”, Wochenbl. Paperfabr., vol 124, n° 16, Agost.

- Siewert, W. H. (1983)**, "Hight consistency pulping. New Technology development and future aspects" Pulping Conference Proceedings. Tappi Press, Atlanta, EUA, 145-150.
- Stark, H. (1982)**, Wochenblatt für Papierfabrikation, v 110 n° 7, p223-224, 226-228.
- Stratton, R. A. (1992)**, "The flotation of sticky contaminants from Recycled Fiber Streams", Progres in Paper Recycling, vol 1, n° 4, 31-37.
- Stuum, W., Hüper, H., Chaplin, R. L. (1967)**, Environmental Science and Technology, 1(3), 221-227.
- Sutman, F. J. (1994)**, "Sampling statistics applied to automated Tappi dirt counting", Tappi Kournal, 77(5), 179-182.
- Suwala, D. W., Feigenbaum, H. N. (1983)**, TAPPI Pulping Conference Proceeidngs, Atlanta, TAPPI PRESS, Book 2, p533-541.
- Torres-López A.L., Colom Pastor, J.F. (1991)**, "El destintado del papel" Cap. Destintado del papel. Aspectos generales p49-72, ediciones de la UPC, Terrassa, ISBN: 84-7653-114-1.
- Turai, L. L., Williams, L. D. (1977)**, Tappi Journal, 60(11), p167.
- Turvey, R. W. (1990)**, "The role of calcium ions in flotation deinking", Proceedings of PITA Conference, Manchester (UK).
- Turvey, R. W. (1991)** "Why do fibres float?" 1st Research Forum on Recycling, Conference Proceedings, 123-131, Toronto.
- Turvey, R. W. (1993)**, "Chemical use in recycling" in Paper Recycling Technology, Edited by McKinney, R. W. J., Blackie Academic and Professional Publishing.
- Van Oss, C. J. (1993)**, Polymer Surface and Interfaces, cap11, Feast W. J., Munro H. S., Richards R. W.Eds. John Willey and Sons, New York.
- Vernac, Y. (1999)**, "Test of deinkability", The 4th Advanced training course on deinking technology, Grenoble, March.
- Wood, D. L. (1982)**, TAPPI Pulping Conference Proceedings, Atlanta: TAPPI PRESS, Book 1: 435-446.
- Zisman, W. A. (1964)**, Advances in Chemistry Series, 43, p1.