

TEMA 4

QUÍMICA DEL AGUA DE LA MÁQUINA DE PAPEL

INTRODUCCIÓN

En esta unidad didáctica se pretende analizar la influencia que ejerce la calidad del agua utilizada en la fabricación de papel y las posibles reacciones que se pueden producir al mezclar las materias primas con la serie de aditivos químicos necesarios para alcanzar determinadas propiedades en el papel.

Se indica también el control al que debe estar sometido el proceso para mantener los parámetros dentro de los valores adecuados.

COMPOSICIÓN DE LAS AGUAS COLADAS

En el proceso de fabricación de papel se puede considerar que el **agua** es una de las principales materias primas, ya que se usa como medio de transporte, como solvente para materias primas y aditivos y para la construcción de puentes de hidrógeno entre las fibras.

En el sistema acuoso de una máquina de papel hay multitud de materias disueltas o en suspensión, además de sustancias dispersadas coloidalmente y la propia composición química del agua bruta filtrada y/o depurada utilizada en cada fábrica. Es prácticamente imposible llegar a conocer todas las interacciones teóricamente posibles entre todos los elementos presentes en un circuito de aguas. Sin embargo, es necesario conocer al menos las interacciones básicas que pueden tener una influencia importante en el comportamiento de la máquina y en la calidad del papel.

El cierre de los circuitos ha supuesto un aumento en la concentración de diferentes sustancias en las aguas coladas, ya que un sistema de circulación de aguas contiene polímeros disueltos y dispersados, agentes surfactantes, así como otras materias orgánicas e inorgánicas.

La **fase acuosa de una máquina de papel** se puede considerar como un gran sistema coloidal, cuya composición dependerá del tipo de máquina de papel, del tipo de papel fabricado, de las materias primas y aditivos utilizados y de la calidad del agua bruta disponible. Este complicado sistema coloidal se ve influenciado por una serie de factores desestabilizantes que implican que se produzcan coagulaciones y floculaciones no deseadas. Por consiguiente,

1. *Chlorophyll a* and *Chlorophyll b* were determined using a spectrophotometer (Shimadzu UV-1601U) at 663 nm and 646 nm, respectively. The concentrations were calculated using the following equations: $Chl\ a\ (mg\ L^{-1}) = 12.7 \times OD_{663}$ and $Chl\ b\ (mg\ L^{-1}) = 22.9 \times OD_{646}$.

Elaborado a partir de dados do Censo de 2000, do IBGE.

kg/ton del peso de la madera queda disuelto o dispersado en el agua del proceso.

Sucede algo parecido con el proceso de refino y es difícil llegar a delimitar si en ambos procesos se liberan las mismas sustancias coloidales, aunque se puede afirmar que el grado de refino no ejerce una gran influencia.

El **proceso de blanqueo con ditionita (hidrosulfito sódico)** tampoco produce un incremento significativo de coloides, mientras que la utilización de agua oxigenada (peróxido de hidrógeno) sí incrementa la liberación de sustancias coloidales.

Pastas químicas

La cantidad de sustancias coloidales que acompañan a las pastas químicas dependen esencialmente de la eficiencia del lavado. Un **lavado incompleto** significa que una serie de sustancias acompañan a la pasta y éstas podrán ser transferidas al papel.

En las fábricas de pastas químicas integradas puede haber una transferencia de aguas de la fábrica de pastas a la de papel, además del agua que acompaña a la pasta. Cuando se adquiere pasta química en balas en el mercado estos riesgos quedan minimizados por haber eliminado el agua en el secado de las hojas de pasta.

Pasta destintada

Como en el proceso de producción de la pasta destintada, ésta ha sido sometida a sucesivos procesos de lavado, la cantidad de sustancias coloidales que pudieran ser transferidas al papel es muy baja. Pero por el contrario, la heterogeneidad de la materia prima utilizada, que siempre suele adolecer de defectos en su clasificación y limpieza, hace que se presenten problemas de stickies, gomas adhesivas y otros productos pegajosos. La instalación de tratamiento de pastas recicladas deberá estar diseñada correctamente y dotada de los elementos de depuración y lavado adecuados.

Cargas

ORIGEN DE INTERACCIONES

- **AGUA FRESCA**
 - Dureza del agua
 - Acidez y alcalinidad
 - Materia orgánica
 - Sólidos en suspensión
 - Cloro residual
- **PAPEL RECICLADO**
 - Almidón
 - Adhesivos
 - Tintas
 - Cargas
 - Otros contaminantes



ORIGEN DE INTERACCIONES

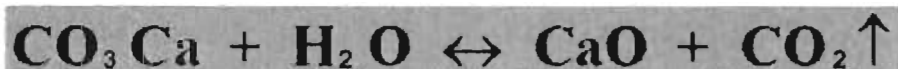
- **PASTAS CRUDAS**
 - Alcalinidad y acidez
 - Sales sódicas
 - Jabones
 - Compuestos de lignina
 - Pitch
 - Carbonato cálcico
- **PASTAS BLANQUEADAS**
 - Alcalinidad y acidez
 - Sales sódicas
 - Iones cálcicos
 - Pitch
 - Compuestos de lignina



Las **cargas propiamente dichas** son productos inorgánicos que salvo no se encuentren bien depuradas o hayan sido contaminadas en su almacenaje no

deben aportar al sistema ninguna carga orgánica. Sin embargo, el agente de dispersión usado puede proporcionar problemas ya que muy frecuentemente son electronegativos y por consiguiente interfieren con los aditivos catiónicos que hayan podido utilizarse, en particular los agentes de retención, neutralizando sus efectos.

Las **cargas y pigmentos** utilizados son habitualmente inertes e insolubles en agua, pero el carbonato cálcico representa una excepción importante ya que en medio ácido se descompone en óxido de cal y anhídrido carbónico. Al ser este último compuesto un gas se desprende a la atmósfera y al atravesar la masa líquida de agua-pasta suele producir gran cantidad de espuma que normalmente no se puede controlar simplemente con antiespumantes, sino que es preciso convertir el medio ácido en neutro o ligeramente alcalino.



La descomposición del carbonato cálcico incrementa la concentración de iones calcio en la fase acuosa y se pueden producir precipitaciones de oxalato cálcico o sulfato cálcico originando incrustaciones en diferentes partes de los circuitos.

La **utilización de papeles estucados como materia prima a reciclar** implica muchas veces la introducción de forma indirecta de carbonato cálcico en la composición del papel, por lo que habrá que tenerlo en cuenta a fin de vigilar el pH del medio y el tipo de encolado que se debe utilizar.

Productos químicos

Dado que se utiliza en forma creciente una gran cantidad de aditivos químicos para mejorar la eficiencia de la máquina de papel y la calidad del producto, es preciso conocer en qué manera pueden verse reforzados o neutralizados sus efectos como consecuencia de sus posibles interrelaciones químicas. La complejidad de estas situaciones obliga a ser muy cautos a la hora de introducir nuevos productos y sobretodo elaborar teorías de comportamiento que después deben ser constatadas en la práctica.

INFLUENCIA DE LAS SALES Y DE LA MATERIA DISUELTA EN LAS AGUAS COLADAS

Es bien conocido que las condiciones químicas de la pasta, su pH y la concentración de iones tienen una marcada influencia en el refinado de la pasta, la capacidad de desgote y las propiedades de resistencia del producto fabricado. Ha llegado a ser evidente que la presencia de determinados cationes produce un efecto importante en la capacidad de engrase de las fibras, es decir, en la capacidad de adsorción de agua e hinchazón de las mismas, lo que conduce a efectos inmediatos en la refinabilidad de la pasta y su consumo de energía en la operación de refinado.

Las fibras de celulosa tienen **grupos carboxílicos** que son ionizables bajo determinadas condiciones y por consiguiente son capaces de atraer o repeler a otros grupos ionizados, lo que se traduce en un conjunto de fuerzas de atracción y repulsión que tendrán que llegar a un equilibrio.

La **presencia de iones catiónicos** es importante para la consecución de determinadas propiedades mecánicas y se ha podido establecer la escala siguiente:



En la práctica de la fabricación de papel se conoce que la presencia de iones aluminio tiene mucha más influencia en las propiedades mecánicas del papel que el ión sodio.

Dado el incremento creciente en las concentraciones iónicas en los sistemas cerrados de las aguas de fabricación, éstos son cada vez más vulnerables a que se puedan producir coagulaciones y floculaciones que van a producir problemas en la fabricación de papel.

Cuando se produce un exceso de aniones, a los que se ha dado en llamar “**basura aniónica**”, que no ha podido ser neutralizado, éstos quedan en el sistema acuoso y producen una serie de problemas de no fácil solución.

PARTE HÚMEDA

Procesos Físico Químicos

- Retención de finos y cargas
- Desgote en la máquina de papel
- Floculación de fibras (formación de la hoja)
- Agentes de encolado
- Agentes de resistencia en húmedo
- Agentes de resistencia en seco
- Retención y fijación de colorantes
- Control de la formación de depósitos
- Control de la formación de espumas



MATERIAS HIDROFÓBICAS

- Todos los pigmentos dispersados en agua
- Finos dispersados en agua
- Resina para encolar

MATERIAS HIDROFÍLICAS

- Almidón disuelto en agua
- Gomas disueltas en agua
- Hemicelulosas
- Surfactantes, dispersantes
- Agentes de retención, desgote y formación
- Agentes para mejorar la resistencia en húmedo



LIMPIEZA DE LAS AGUAS COLADAS

El propósito de cerrar los circuitos, llegando incluso al cierre total de los mismos, ha obligado a establecer severas medidas de limpieza de las aguas

en las diferentes partes del circuito, además de establecer muchos lazos de recirculación.

En una máquina de papel, el primer sistema de limpieza en el circuito de cabecera de máquina está constituido por el filtro poli-disc como elemento mecánico de filtración para recuperar la mayor cantidad posible de fibras y finos del circuito primario.

Las aguas filtradas deben ser reutilizadas en los circuitos secundario y terciario, pero para su reutilización en determinados puntos de la máquina es preciso someterlas a algún otro tratamiento aplicando **otras tecnologías de limpieza** que se enumeran a continuación:

- Floculación.
- Técnicas con membrana.

Microfiltración.

Ultrafiltración.

Osmosis inversa.

Pre-evaporación.

Membrana líquida.

Electrodialisis.

- Evaporación.
- Métodos biológicos.

No todas estas técnicas están tecnológicamente desarrolladas por completo, lo que impide llegar al teóricamente deseable cierre total de los circuitos y el correspondiente vertido cero.

PARÁMETROS CLAVE PARA CONTROLAR LA QUÍMICA DE LA FABRICACIÓN DEL PAPEL

El cierre de circuitos conduce a un crecimiento en la concentración de sustancias no deseables en el sistema de aguas blancas que termina por producir roturas en la máquina de papel y baja la calidad del producto fabricado. En la marcha normal de fabricación se producen fluctuaciones en determinadas variables como el pH, la temperatura o la concentración de finos que sería deseable tener controladas y monitorizadas de forma continua. Para ello es necesario tener sensores de campo que sean capaces de transmitir sus mediciones a un procesador central que proporcione la información adecuada y actúe en consecuencia corrigiendo las desviaciones y señalizando las alarmas correspondientes.

Ejemplo de los parámetros que pueden ser medidos en continuo en la parte húmeda de una máquina de papel

- pH.
- Conductividad.
- DQO (Demanda Química de Oxígeno).
- Almidón disuelto.
- Turbidez.
- Demanda catiónica.
- Potencial Zeta.
- Contenido en aire de las aguas o de la pasta.
- Potencial Redox

A la hora de seleccionar los sistemas de control más apropiados para cada máquina, se deben tener en cuenta los siguientes principios

- Cada máquina de papel tiene su propio sistema de circuitos al que debe adaptarse la química de la parte húmeda que haya de aplicarse.
- Todos los sistemas de regulación y control exigen un mantenimiento y calibración rigurosos.
- La selección de los puntos de toma de muestras es una de las cuestiones más difíciles a la hora de instalar un sistema de medición en continuo.
- Los sensores deben estar diseñados para soportar las condiciones de trabajo y medioambientales de una instalación papelera.

La información suministrada por los sensores de medición se podrá utilizar como simple información, para control del proceso, para la predicción de posibles desvíos en la marcha normal del proceso y para ajustar las consignas y parámetros del proceso.

Cuando se desea un control integrado del proceso, el número de variables a controlar es ciertamente elevado y su procesamiento en un ordenador a través de los algoritmos de cálculo adaptados a cada máquina no es una tarea fácil.

Sistemas basados en el uso del ordenador

Con el fin de obtener una información fácil de interpretar de todos los datos recogidos en el proceso es preciso utilizar los computadores con programas informáticos diseñados para los procesos de producción de pasta y papel. Con su ayuda es posible investigar las tendencias de los parámetros y obtener utilizando el algoritmo de cálculo correspondiente la optimización de las diferentes partes del proceso mediante la interrelación entre ellos y analizando las relaciones causa-efecto cuando se varían las consignas del proceso.

Todo ello requiere un buen conocimiento de los circuitos de una máquina de papel, un buen conocimiento de las posibles reacciones químicas en su parte

húmeda y los correspondientes conocimientos matemáticos e informáticos para la utilización correcta de los ordenadores de proceso.

La aplicación adecuada de un sistema de análisis en continuo de un proceso de producción se ha de basar en

- Un acceso fácil y rápido a los datos del proceso.
- Una estructuración de los datos del proceso que guíe a los operarios a la resolución de los problemas que surjan de un modo imprevisto.
- Análisis matemático de los datos por métodos cuyos resultados sean fácilmente interpretables y fáciles de implementar.
- Informes de la marcha del proceso de fácil manejo.
- Flexibilidad para adaptar el computador a las necesidades cambiantes de los procesos de producción.

Se deberán visualizar en la pantalla, siendo fácilmente interpretables, los análisis de tendencias, la señalización de alarmas, los *flow-sheet* del proceso, etc., con el fin de que los operadores dispongan de toda la información posible de las variaciones del proceso y actúen en consecuencia y vigilen cómo actúa la autorregulación del sistema.

Parámetros que pueden medirse en continuo

A continuación estudiaremos una serie de parámetros que pueden ser medidos en continuo

Contenido en sólidos (Retención)

Se puede monitorizar el contenido en sólidos de la caja de entrada y de las aguas blancas, para de este modo calcular la retención en el circuito primario y

controlar la dosificación adecuada de los agentes de retención. También se pueden medir consistencias y contenido en sólidos en otras partes del circuito para un mejor conocimiento y control del proceso

pH

Es una variable fácilmente controlable y regulable para mantener el rango de acidez o alcalinidad requeridos en cada parte del proceso a fin de que, por ejemplo, el encolado del papel pueda realizarse correctamente o el proceso de destintado o la acción de un determinado aditivo o colorante, etc

Conductividad

Su medida proporciona una información de la concentración de electrolitos en la fase acuosa y de este modo previenen posibles problemas de floculación de la pasta o defectos en la acción de determinados aditivos, por ejemplo, cuando se utiliza peróxido de hidrógeno en el blanqueo de pasta mecánica o de fibras destintadas.

Carga iónica

Las fibras de celulosa, las cargas y los aditivos tienen en mayor o menor medida una carga electrostática superficial cuya carga resultante surge del intercambio de aniones y cationes y que tiene una fuerte influencia en el comportamiento del sistema acuoso, en orden a predecir el comportamiento de las diferentes sustancias ante una posible coagulación, floculación, retención de finos y cargas, drenaje en la sección de formación, etc. Existen, por tanto, aparatos capaces de medir en continuo esta variable.

Concentración de iones de calcio

La descomposición del carbonato cálcico en un medio ácido puede originar un exceso de iones calcio en el circuito que pueden dar lugar a precipitaciones o

incrustaciones en las tuberías y el control de su concentración permitirá mantener el circuito en niveles tolerables de este tipo de iones.

Concentración de iones de aluminio

Es posible también el control de este tipo de iones, dado que el sulfato de alúmina se utiliza muy frecuentemente en el circuito de cabeza de máquina, y tanto su exceso como su defecto pueden originar dificultades en el encolado del papel, floculación de la pasta, repelado en las prensa, etc. Los aparatos on-line se basan en técnicas potenciométricas.

Demanda Química de Oxígeno (DQO)

Es importante el control de esta característica de las aguas tanto en la entrada del agua bruta como en el agua de los vertidos a fin de mantener sus valores dentro del rango exigido por la legislación.

Contenido en silicatos

La presencia de silicatos en concentraciones superiores a 100 mg/l puede ejercer una influencia negativa en el funcionamiento de aditivos catiónicos, en cuyo caso para neutralizar su efecto habrá que añadir otras sustancias químicas y por ello es necesario su medida en continuo.

Temperatura

Muchas reacciones químicas se desarrollan a determinadas temperaturas y es obvio que el conocimiento de su valor en las partes del circuito que se consideren adecuadas se hace imprescindible para un buen control del proceso, además de resultar muy sencillos su medida y control.

Contenido en aire de la pasta

Para evitar problemas de calidad en el papel (pinholes) por la presencia de aire en las suspensiones de pasta en la caja de entrada y también para comprobar la eficiencia de las instalaciones de desaireación de la pasta (en el caso de que

existan) es muy útil medir el contenido de aire en una solución acuosa, medida que es posible realizar en continuo.

PROBLEMAS DE PITCH Y DEPÓSITOS

El término inglés “**pitch**”, así como la palabra **precipitados**, engloba una serie muy amplia de depósitos que aparecen tanto en la propia hoja de papel como en diversas partes del circuito o en la máquina de papel y que, en muchos casos, no están muy bien definidos aunque ocasionan evidentes **problemas** en la fabricación de papel.

Estos problemas pueden aparecer del siguiente modo:

- Como partículas de suciedad en el papel o en distintas partes de la máquina.
- Como espuma.
- Deteriorando las propiedades de resistencia del papel.
- Ocasionando cambios en las propiedades químicas del papel (hidrofobicidad/hidrofilicidad).
- Dejando residuos pegajosos en las prensas o en los secadores.
- Causando problemas de olor en las aguas o en el papel.
- Causando problemas de toxicidad en los efluentes.

A continuación, estudiaremos los depósitos que podemos encontrar con más frecuencia durante la fabricación de papel.

Clasificación de los precipitados	
Término	Origen
Pitch	Aglomerados de resina o de sustancias extractivas procedentes de las pastas químicas o mecánicas.
Stickies	Materiales pegajosos procedentes del papel recuperado (hot-melts, gomas, ceras, etc.).

Partículas de suciedad	Recorte no desintegrado.
Pitch blanco	Colas sintéticas procedentes del recorte estucado.
Restos de papel roto estucado	Papel estucado insuficientemente desintegrado.

En esta clasificación, que no pretende ser exhaustiva, se agrupan los depósitos más comúnmente encontrados en el proceso de fabricación de papel y en cada uno de estos grupos cabe encontrar materiales específicos propios de cada fábrica debido a la calidad de sus aguas, a las materias primas y a los aditivos que utiliza.

El **Pitch** procede de las pastas dado que en la madera de la que proceden además de estar compuesta de celulosas, hemicelulosas y lignina existe un grupo de sustancias heterogéneas extraíbles con diferentes productos solventes que en el caso de permanecer en la pasta de papel y al ser productos con cierta pegajosidad se aglomeran entre sí, agrupando fibrillas y cargas y dando lugar a depósitos que pueden originar graves problemas en la marcha de la máquina de papel. Las pastas mecánicas al no tener ningún tratamiento químico son más propensas a originar este tipo de depósitos.

Cuando se utiliza papel recuperado como materia prima aparecen los **Stickies** como materia también pegajosa que a su vez aglomera fibras, finos y cargas y que ocasiona problemas de calidad en el producto fabricado y en la marcha de la máquina. Son en general residuos de papeles con adhesivos, engomados, residuos de tintas que a su vez agrupan a materias coloidales y cuya eliminación con equipos de depuración es a veces muy difícil.

Si en el papel recuperado existe una proporción apreciable de papel estucado, las capas de estuco pueden producir depósitos como consecuencia de los productos químicos utilizados en el baño de estucado y fundamentalmente con los ligantes sintéticos. A estos depósitos se les denomina **Pitch blanco**.

Orígenes de los problemas de depósitos

La fase acuosa en el sistema de circulación de una máquina de papel contiene una serie de sustancias de diferentes propiedades químicas que reaccionan entre sí hasta que el sistema alcanza el equilibrio. Las interacciones químicas dependen de varios parámetros (concentraciones, temperatura, pH, etc.). Cuanto mayor es la concentración de estas sustancias más sensible es el sistema para que se puedan producir alteraciones y ello se traduce en precipitados que dan lugar a diferentes tipos de depósitos.

Las partículas poseen en el agua una carga superficial electrocinética y se ven sometidas a las fuerzas de atracción y repulsión de acuerdo con la carga superficial de cada una de ellas. La existencia de sales que se disocian en el agua modifica las cargas existentes en la fase acuosa y se modificará también el gradiente de potencial de las cargas de tal forma que se pueden producir floculaciones no deseables cuando por ejemplo la concentración de iones aluminio es baja.

La formación de agregaciones de partículas no causa problemas siempre que las mismas puedan salir del sistema a través del agua o puedan dispersarse en el interior de la hoja de papel sin modificar su calidad. Esta es la función que a veces realizan determinados tratamientos.

Hay que prestar mucha atención a los posibles cambios de pH bien por adición de carbonato cálcico o de sulfato de alúmina, bien por la adición de determinados aditivos o colorantes que para su funcionamiento eficaz necesitan un rango de pH concreto.

Cómo luchar contra estos problemas

Los depósitos en los circuitos de una máquina de papel se suelen producir de modo sistemático y cada máquina tiene su rutina de control y limpieza para impedir que lleguen a producir graves problemas de producción.

Lo que se trata de evitar también es la producción repentina de deposiciones y para su control conviene seguir los siguientes pasos

- Definir el problema.

- Investigar cambios en el proceso.
- Determinar la composición de los depósitos.
- Analizar el sistema de circulación de agua.
- Tomar las medidas oportunas en la máquina de papel.
- Hacer un seguimiento de los resultados.

Para el control de la deposición de contaminantes se han desarrollado diversas técnicas, tales como

- Adsorción sobre minerales (uso de talco para evitar el pitch).
- Dispersión con surfactantes (aditivos iónicos o no iónicos que convierten las superficies hidrofóbicas en hidrofílicas).
- Fijación a las fibras de celulosa con sulfato de alúmina o aditivos catiónicos. - Tratamiento con aditivos no iónicos (detackificación) para reducir o evitar la pegajosidad de algunas materias.
- Pasivación de las telas, mallas, conductos de agua y pasta, caja de entrada, etc.
- Tratamiento enzimático de los contaminantes para su destrucción.

Influencia del recorte propio en la química de la parte húmeda especialmente cuando se trata de papel estucado

Las formulaciones utilizadas para componer las capas de papel estucado contienen numerosos aditivos que al ser introducidos en el circuito de la parte húmeda de una máquina de papel al repulpar los rotos de la máquina, de la bobinadora o los orillos de ésta pueden originar problemas de retención,

dificultades en el repulpado o dar origen a depósitos que al desprenderse producen roturas o manchas de suciedad en el papel.

Muchas veces se utilizan en las prensas encoladoras y en las estucadoras productos de los que se trata de huir para introducirlos en masa porque darán problemas, pero después de modo indirecto se reintroducen por medio del recorte.

Tal sucede con el **almidón** que puede ser un buen alimento para ciertos microorganismos o con los ligantes sintéticos, ceras o gomas que por ser sustancias pegajosas pueden producir aglomerados y depósitos de fibras y cargas aglutinadas. Si se utilizan también agentes para reforzar la resistencia en húmedo habrá dificultades para su repulpado y pueden originar pastillas de recorte sin desfibrar.

Los **papeles coloreados en Size-Press** también colorean el circuito de aguas blancas obligando a una buena limpieza del circuito al finalizar la producción de ese tipo de papel.

El papel estucado lleva una proporción importante de pigmentos o cargas minerales cuya reintroducción por la vía del recorte modifica la composición en masa del papel y ha de tenerse en cuenta la cantidad de carga introducida con el recorte para descontarla de la composición base o bien lavar la pasta producida con fibras recuperadas para quitarle toda o parte de la carga mineral.

CONCLUSIONES

El **agua bruta** y las **aguas de fabricación** con diferentes contenidos de fibras, cargas y aditivos químicos se pueden considerar como una primera materia de primera importancia, aunque sólo se utilice como medio de transporte de los materiales que constituyen realmente las materias primas con las que se produce el papel.

Su **composición química** se ve alterada con el conjunto de iones que aportan todas las materias primas y en particular los aditivos químicos, que no siempre pueden producir los efectos químicos favorables para el proceso porque se producen reacciones secundarias no siempre deseadas a

consecuencia de un exceso de cationicidad o anionicidad del sistema. Estas reacciones secundarias pueden producir depósitos en los circuitos o sobre la superficie del papel rebajando su calidad o incluso desclasificándolo.

El **recorte propio** y las **pastas procedentes de papel reciclado** pueden agravar más esta situación al introducir en el proceso agentes químicos y cargas ya incorporados en la composición del papel reciclado.

TEMA 5

MICROBIOLOGÍA DE LA MÁQUINA DE PAPEL

INTRODUCCIÓN

En esta unidad didáctica se pretende poner de relieve los problemas que se originan en los procesos papeleros cuando por una serie de circunstancias, a veces no controladas suficientemente, aparecen colonias de microorganismos en los circuitos papeleros.

Se analizan también los factores que contribuyen a su crecimiento y las posibles medidas de control para poder hacer compatibles la fabricación de papel y la existencia controlada de microorganismos.

MICROBIOS (BACTERIAS, ALGAS, HONGOS)

Los problemas microbiológicos en las máquinas de papel se han incrementado en gran medida desde que se ha aumentado de modo significativo el cierre de circuitos. La restricción en las medidas medioambientales han supuesto una dificultad añadida al reducir considerablemente el caudal de los vertidos y, por tanto, el consumo de agua bruta.

La recirculación de aguas blancas ha creado serios problemas de aparición de limos y lodos en los circuitos a causa del crecimiento de microbios y bacterias que se alimentan de los nutrientes acrecentados por la recirculación de las aguas. Además esta recirculación incrementa también la temperatura de las aguas creando el clima propicio para su proliferación ocasionando muchos problemas en los procesos de fabricación.

Todos estos microorganismos pertenecen a diferentes familias biológicamente bien conocidas y clasificadas, que en el lenguaje corriente se conocen como **bacterias** (Las **bacterias** son organismos unicelulares y algunas de ellas crecen en cadena, por lo que tienen forma filamentosa.), **hongos** (Los **hongos** pueden tener también forma filamentosa, sus células pueden ser de 10 a 100 veces mayor que las bacterias y crecen tanto en condiciones aeróbicas como anaeróbicas) y **algas** (Las **algas** son también organismos unicelulares que contienen clorofila y se caracterizan por su color (verde, marrón, etc.)).

Los **componentes esenciales** de todos estos microorganismos son el carbono, nitrógeno, oxígeno e hidrógeno que suponen el 90% de su peso en seco, también pueden existir cantidades mínimas de cobalto, cobre, manganeso y cinc.

PROPIEDADES METABÓLICAS DE LOS MICROBIOS

Por tratarse de organismos vivos, las **reacciones metabólicas** son reacciones químicas y, por tanto, existe una amplia gama de este tipo de reacciones.

Se puede hacer una primera clasificación, según la fuente de energía que utilicen para desencadenar estas reacciones, es decir si su fuente energética es orgánica o inorgánica. La mayor parte de los microbios necesitan un componente orgánico y se denominan **heterótrofos**.

Otra clasificación posible es la que utiliza el comportamiento de los microbios en presencia o ausencia de aire. Los organismos aeróbicos necesitan oxígeno para su desarrollo, mientras que los anaerobios crecen en ausencia de oxígeno. Sólo un pequeño grupo de microbios pueden desarrollarse en ambas condiciones.

La energía metabólica de los microbios aerobios y los anaerobios está basada en el oxígeno molecular y en los puentes químicos de oxígeno (nitratos, sulfatos y carbonatos). Los organismos fermentativos utilizan la energía procedente de las reacciones de oxidación-reducción de algún componente orgánico como el azúcar, el almidón, etc.

CONDICIONES NECESARIAS PARA EL CRECIMIENTO DE LOS MICROBIOS

Los microbios requieren de una serie de condiciones para su crecimiento:

Existencia de nutrientes

En ausencia de los nutrientes esenciales con una concentración determinada en el medio en el que se hallan los microorganismos no se inicia su desarrollo y

estas condiciones son muy variables entre las especies habituales en los circuitos de las máquinas de papel.

Como consecuencia del cierre de los circuitos y la utilización creciente en la mayor parte de los papeles de fibras recicladas se puede afirmar que en todos los circuitos se alcanzan los niveles de nutrientes capaces de hacer proliferar toda clase de microorganismos.

La propia actividad microbiológica produce ácidos orgánicos, vitaminas, enzimas, etc., que autoalimentan a los microbios y a esto se añade la cantidad de aditivos utilizados en la fabricación del papel que son un nutriente excelente tal como sucede con el almidón e incluso con impurezas que llevan las cargas inorgánicas como el caolín. El agua bruta de entrada a la fábrica contiene también elementos que sirven de nutrientes.

Temperatura y pH adecuados

La temperatura constituye otro factor esencial para el crecimiento de colonias de microorganismos. Algunos microbios se caracterizan por desarrollarse a temperaturas comprendidas entre 15°C y 20°C, otros entre 30°C y 40°C y finalmente hay otros cuya temperatura óptima es superior a los 5°C. Por debajo de las temperaturas mínimas los microbios pueden subsistir pero no se reproducen y por consiguiente no causan problemas y por encima de las temperaturas máximas lo más probable es que mueran.

El pH tiene también una gran influencia aunque existe una gama muy amplia de valores (de 2 a 10), para los cuales los microbios sobreviven. Cada máquina de papel según el tipo de papel que fabrique, su composición y el grado de recirculación de las aguas que tenga tendrá unas aguas coladas con una

determinada temperatura y pH que condicionarán el tipo de microorganismos que puedan subsistir en esas condiciones.

Suficiente tiempo de reproducción

Evidentemente para que las colonias de microorganismos proliferen deben contar con suficiente tiempo para su reproducción además de contar con las condiciones antes mencionadas. Por ello en los circuitos de una máquina siempre existen unos puntos (generalmente donde no hay agitación o flujo de pasta a gran velocidad) en los que puede existir el tiempo suficiente para su crecimiento

Ausencia de componentes tóxicos

Por otra parte la ausencia de elementos tóxicos (bactericidas) favorece su existencia y reproducción lo que obviamente obliga a la utilización de este tipo de productos para mantener limpios los circuitos, además de realizar periódicamente el vaciado y limpieza de los mismos con los productos químicos adecuados para cada máquina de papel.

PROBLEMAS CAUSADOS POR LOS MICROBIOS

Son ya muy conocidos los problemas que causan los microbios en los procesos de producción de pasta y papel. Podemos resumirlos en los siguientes:

Problemas ocasionados por lodos, limos y pegotes

La existencia de microorganismos que dan origen a la proliferación de colonias de los mismos no se limita exclusivamente a la existencia de estas colonias que se van desprendiendo paulatinamente, sino que estos **lodos** sirven de aglomerantes de otras materias como finos, fibras, cargas inorgánicas, aditivos, etc., que al desprenderse van a parar a la sección de formación depositándose

en la hoja de papel y causando posteriormente roturas en las prensas o en las lisas de la máquina de papel. Si su tamaño no es grande se incluyen en la propia hoja de papel deteriorando su calidad con motas de suciedad.

Problemas de eficiencia en la máquina de papel (roturas)

Cualquier variación más o menos brusca de pH o de temperatura puede ocasionar la precipitación o el desprendimiento de estos aglomerados mucilaginosos de pasta (**pegotes**) que dan lugar posteriormente a roturas creando serios problemas en el funcionamiento de la máquina de papel y obligando a parar para hacer una buena limpieza del circuito cuando la contaminación de éste alcanza valores críticos que comprometen la calidad del producto fabricado y la eficiencia de la máquina.

Problemas de corrosión

Por otra parte, determinadas bacterias y en determinados medios producen reacciones químicas que liberan iones corrosivos que atacan al sistema de tuberías aunque sean de acero inoxidable y provocando **problemas de corrosión** importantes.

Problemas con los aditivos

Hay que prestar atención al tipo de aditivos utilizados, en particular los almidones, ya que algunos constituyen unos excelentes nutrientes para algunos microorganismos.

Problemas en la calidad del producto

Finalmente ya se ha comentado que la calidad del papel fabricado puede resentirse cuando pequeñas colonias de microbios se introducen en la estructura de la hoja y producen manchas o motas que posteriormente son laminadas en las lisas y dan lugar a que el papel sea defectuoso.

CAUSAS QUE ORIGINAN EL CRECIMIENTO DE LOS MICROBIOS

Los factores más importantes que originan la aparición de colonias de bacterias, algas y hongos son, tal como se puede deducir de lo expuesto anteriormente, el incremento de temperatura en las aguas de los diferentes circuitos causado fundamentalmente por el cierre de los mismos.

El pH afecta a la solubilidad de los componentes orgánicos e inorgánicos presentes en la pasta y, por tanto, a la adsorción de los microorganismos en la superficie de las fibras y de las partículas.

El desarrollo de colonias de microbios se puede hacer presente en cualquier parte de los circuitos, tinas de almacenamiento de pasta o depósitos de agua y, por consiguiente, es necesario hacer un cuidadoso estudio de todo el sistema para planificar las acciones que será preciso llevar a cabo para mantener dentro de control la aparición de problemas.

Los aditivos químicos contribuyen, en muchos casos, al enriquecimiento de nutrientes capaces de alimentar con gran rapidez a las colonias incipientes de microorganismos que al irse desprendiendo terminan por pasar por la caja de entrada y formar parte de la hoja de papel causando posteriormente problemas principalmente en la parte húmeda de la máquina de papel.

COMO PREDECIR LOS PROBLEMAS CAUSADOS POR LOS MICROBIOS

No es fácil realizar un estudio sistemático y exhaustivo del sistema de preparación de pastas y de todos los circuitos y depósitos de una máquina de papel, pero siempre será posible intuir donde pueden reproducirse y aparecer las colonias más visibles. En esos lugares se sitúan placas de acero convencionales que servirán para realizar los tests de crecimiento convencionales y el análisis microscópico de los microorganismos para identificar a qué tipo pertenecen y efectuar posteriormente el tratamiento biocida correspondiente. Estas placas servirán de comprobación para medir la eficacia de los tratamientos de biocida realizados.

Los elementos clave que tienen una influencia decisiva para mantener los circuitos con un bajo nivel de contaminación bacteriana son los siguientes:

- Un programa de limpiezas periódicas de todos los circuitos y depósitos.
- Mejorar las condiciones de diseño de los circuitos.
- Control del crecimiento microbiano para comprobar la eficacia de los biocidas utilizados.

que tener en cuenta también los puntos del circuito donde se puede producir una mayor oxigenación que se traducirá en un posible crecimiento de los microorganismos aerobios, bien porque existe una mayor agitación de la pasta, posibles cascadas o también cuando se produce el vaciado de los circuitos por parada y no se realiza la limpieza adecuada.

Aún cuando el tratamiento generalizado es con biocidas existe la posibilidad de controlar la producción de limos aplicando otros métodos, tales como:

- Aplicación de bacteriófagos.
- Aplicación de enzimas.
- Eliminación de nutrientes.

Cabe, por tanto, la posibilidad de reducir o eliminar estos problemas aplicando técnicas biológicas. Siempre hay que tener en cuenta que actualmente la utilización de productos antimucilaginosos o biocidas no deben originar ningún problema toxicológico en el producto fabricado, en particular cuando el papel se utiliza para estar en contacto con alimentos

CONCLUSIONES

Del estudio de esta unidad didáctica cabe extraer las siguientes conclusiones:

- El agua bruta, las materias primas, los aditivos químicos y en particular la utilización de papel reciclado aportan a los circuitos papeleros un conjunto de microorganismos que en condiciones favorables se reproducen en progresión exponencial.
- Una vez que se ha producido su crecimiento, al desprenderse de los lugares donde están situadas sus colonias, causan problemas de calidad en el papel y de continuidad en la producción de la máquina de papel en forma de roturas particularmente en la Sección de Prensas.
- Para mantener controlado su crecimiento es preciso utilizar de forma continua una serie de aditivos químicos (bactericidas) cuya dosificación y puntos de adición en los circuitos debe ser estudiada en cada caso.
- Periódicamente y con la frecuencia que cada máquina de papel demande es preciso realizar limpiezas químicas en los circuitos de cabeza de máquina, la caja de entrada y en general en toda la parte húmeda para eliminar del sistema los restos de microorganismos que sin duda están presentes sin haber proliferado en exceso gracias a los tratamientos realizados en continuo.

TEMA 6

ADITIVOS PRINCIPALES

INTRODUCCIÓN

En la composición del papel intervienen las fibras de celulosa procedentes de los diferentes tipos de pastas celulósicas que la tecnología ofrece al fabricante de papel, las cargas cuando el tipo de papel lo requiere y un conjunto de aditivos químicos, comúnmente llamados “**drogas**”.

En esta unidad didáctica se exponen las características de algunos productos químicos que proporcionan al papel determinadas propiedades que no se alcanzarían sólo por medio de una selección y tratamientos adecuados de las pastas celulósicas.

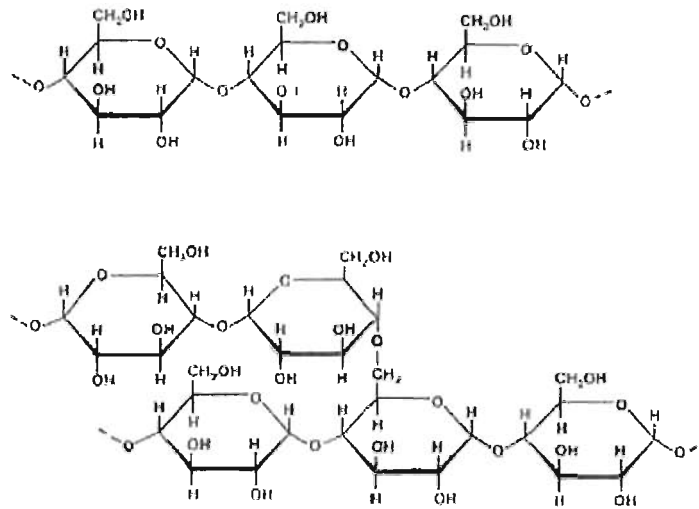
ADITIVOS PARA AUMENTAR LA RESISTENCIA EN SECO

La **resistencia en seco del papel** está ligada a un conjunto de ensayos destructivos que miden la capacidad del papel fabricado para resistir una serie de sollicitaciones mecánicas de resistencia a la tracción, al reventamiento, al aplastamiento, a la resistencia interna interfibras, a la rigidez del papel, etc.

Todos estos ensayos de laboratorio están perfectamente normalizados y permiten someter al papel a unos controles de calidad suficientemente sensibles y fiables para garantizar las prestaciones del papel durante su utilización tanto si se trata de papeles de embalaje como de impresión o papeles especiales.

La resistencia de un papel puede ser modificada cambiando su composición fibrosa, reduciendo el contenido en cargas o refinando más, pero estos cambios tienen un límite y si todavía se desea incrementar la resistencia en seco de un papel será preciso introducir en su composición algún aditivo que desempeñe esta función o bien realizar un tratamiento superficial que haga ese mismo efecto.

Almidón añadido en masa



Moléculas de almidón

El **almidón** es la sustancia de reserva alimenticia predominante en las plantas y que además tiene interesantes aplicaciones industriales. Los almidones comerciales destinados a estas aplicaciones se obtienen fundamentalmente del maíz, del trigo, del arroz y de algunos tubérculos como la patata, batata y tapioca. El almidón extraído de estos vegetales es preciso modificarlo para obtener de él todas sus propiedades como adhesivo, ligante, formador de películas superficiales, etc., y en el caso concreto del papel como mejorador de la resistencia en seco de la hoja.

El almidón se presenta en la naturaleza en forma de gránulos, relativamente densos e insolubles en agua fría, pero embebibles en agua de manera reversible, es decir, pueden hincharse ligeramente para después volver a su tamaño original una vez secos. Cuando los granos se calientan en agua se **gelatinizan** y este proceso se produce en un intervalo relativamente amplio de temperatura, siendo los gránulos más grandes los que primero se gelatinizan, generándose cadenas de amilosa de bajo peso molecular.

Se define la retrogradación como la insolubilización y precipitación espontánea de las moléculas de amilosa que se suele producir cuando se enfría rápidamente formándose un gel rígido y reversible. La habilidad del almidón para mejorar la resistencia en seco se debe al aumento de enlaces interfibra debido a la formación de puentes de hidrógeno entre los grupos hidroxilo.

El almidón es el aditivo que proporciona un incremento de la resistencia en seco más antiguo y al mismo tiempo el más usado, pero el almidón nativo es originariamente aniónico por lo que su retención por las fibras de celulosa resulta pobre. Es necesario, por tanto, mejorar su retención no sólo por razones económicas sino también por razones medioambientales. Hay que cationizar los almidones para facilitar su afinidad por las fibras de celulosa. Este proceso se puede hacer en fábrica o adquirir en el mercado **almidones catiónicos**.

La adsorción de los almidones catiónicos es esencialmente irreversible y es selectiva para ciertos componentes como los finos y las cargas, contribuyendo a un mejor desgote y retención en la mesa de fabricación.



Factores que afectan a la efectividad del almidón en masa

Para medir la eficacia de la adición de almidón será necesario acudir a valorar en el laboratorio si se alcanzan valores superiores en las resistencias a la tracción, particularmente en el sentido transversal debido a la red que protege a la superficie externa de las fibras y que se manifiesta de modo más significativo en el sentido indicado.

En los papeles de embalaje es también significativo el incremento en los valores de reventamiento y en los valores de resistencia al aplastamiento en los cartones ondulados.

El almidón resulta muy efectivo en la mejora del arranque o desprendimiento de las fibrillas superficiales y contribuye a su fijación por lo que los ensayos de IGT o Ceras Dennison han de ser mejores.

La cantidad de almidón retenida por el papel puede ser medida en el laboratorio mediante una extracción con ácido clorhídrico a la que se añade una solución de yodo para posteriormente medir por espectrofotometría el contenido de almidón.

El almidón debe ser fácilmente diluible y dispersable en agua lo que se consigue con una cocción o transformación enzimática adecuadas a fin de conseguir una mezcla lo más uniforme posible con la pasta de celulosa y para ello las soluciones de almidón se recomienda tengan una consistencia del 1%.

La utilización de **almidones aniónicos** sólo es recomendable en medios muy ácidos o en sistemas de retención duales como componente aniónico o para neutralizar un exceso de cationicidad en el sistema de agua-pasta.

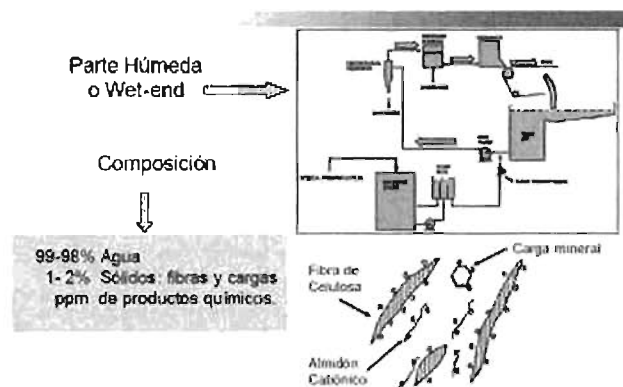
Los **almidones anfóteros** tienen un rango de aplicación con variaciones de pH amplias y se recomienda su aplicación cuando el número de aditivos en masa es grande y no es conveniente cambiar la polaridad de la carga eléctrica del conjunto de componentes.

Sin embargo, el almidón más utilizado es el **almidón catiónico** ya que su afinidad por las fibras está constatada y permite neutralizar la carga aniónica de otros aditivos sirviendo también como agente de retención de finos y cargas. Precisamente este efecto de retención que resulta favorable puede causar en ocasiones ciertos problemas al retener no sólo finos y cargas sino también "basura aniónica" que puede incorporar al papel materias no deseables.

Se ha de cuidar al máximo que la retención del almidón en el papel sea la máxima posible, no sólo por razones económicas sino también por razones medioambientales, ya que el almidón no retenido va diluido con las aguas residuales hasta la estación de tratamiento de este agua sobrecargando su carga orgánica e incrementando la DBO de las aguas residuales y por consiguiente de los vertidos.

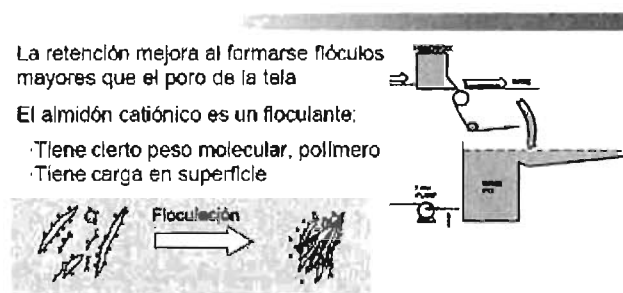
Las pautas aconsejables para la adición de los almidones en masa se pueden resumir en las siguientes:

- No añadir en puntos cercanos a la adición de otros aditivos y nunca cuando sean de carga opuesta.
- Añadir después del refinado de las pastas.
- Añadir en puntos donde se pueda producir un buen mezclado.
- Dar tiempo suficiente para que se produzca una buena adsorción.



ALMIDÓN CATIÓNICO EN MASA

Particularidades del punto de adición



Ya no se utiliza el almidón como único agente de retención
Los retentivos sintéticos lo han sustituido con mayor eficiencia

ALMIDÓN CATIÓNICO EN MASA

Mejora de la retención total y de cargas

Otros aditivos usados para aumentar la resistencia en seco

Existen otros productos, además del almidón, que pueden aumentar la resistencia en seco del papel, aunque su utilización es muy reducida y

representan en su conjunto el 5% del conjunto de estos aditivos, encontrando su aplicación en papeles muy concretos o cuando se busca además el conseguir otras propiedades complementarias.

Uno de estos productos son las **gomas** o **manogalactanos** que son polímeros carbohidratados de galactosa y manosa que habitualmente se ofrecen en el mercado cationizados para facilitar su afinidad por las fibras de celulosa. Se utilizan en masa y también en Size-Press y tienen una constitución muy pegajosa pero eficaz no sólo para reforzar la resistencia de las fibras sino también para evitar el arranque de fibrillas en la superficie del papel, mejorar el encolado, reducir la porosidad, mejorar la resistencia al aplastamiento en el papel ondulado, y mejorar también el desgote y la retención de finos. A pesar de que se utilizan dosis muy pequeñas (2-5 kg por tonelada) su precio es mucho más alto que el almidón y su utilización sólo está justificada en aquellos papeles que necesitan alcanzar otras propiedades complementarias al reforzamiento de su resistencia en seco.

Otro producto que puede aportar incrementos en la resistencia en seco del papel es la **carboximetilcelulosa (CMC)** que necesita un componente catiónico para su adsorción, pero que también se utiliza en Size-Press dado que aplicándola de este modo se garantiza su depósito sobre la superficie del papel disminuyendo su porosidad. Es también un producto caro cuyo uso queda restringido a papeles especiales.

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

AGENTES PARA AUMENTAR LA RESISTENCIA EN HÚMEDO

A algunos papeles se les exige que sean capaces de resistir en una determinada medida la acción degradante del agua y que mantengan sus características mecánicas de resistencia en una determinada proporción con relación a sus resistencias mecánicas en seco. Para ello es preciso reforzar la acción del encolado habitual añadiendo en masa o en Size-Press determinados productos cuyas características y propiedades se explican a continuación.

Papeles resistentes en estado húmedo

Los papeles sin tratamiento con agentes de resistencia en húmedo cuando son sumergidos en agua pierden casi por completo sus características de resistencia y tan sólo conservan menos del 10% de su resistencia en seco (habitualmente el 2%-5%). Por consiguiente se define un **papel como resistente en húmedo** como aquel que a través del adecuado tratamiento conserva entre el 10% y el 30% de su resistencia original. Esta resistencia en húmedo puede ser temporal, cuando la resistencia se degrada con cierta rapidez después de sumergir el papel en agua o permanente cuando esencialmente no cambian los valores de resistencia una vez mojado el papel.

El **concepto de resistencia en húmedo** se refiere a la resistencia que tiene el papel terminado y seco cuando se le rehumedece sumergiéndolo en agua, sin confundirlo con la resistencia que debe tener el papel cuando todavía está húmedo dentro de la máquina de papel bien al salir del cilindro aspirante, en las prensas húmedas o dentro de la batería de secadores.

Los aditivos que refuerzan la resistencia en húmedo se usan en papeles que directa o indirectamente van a tener un contacto con agua o con soluciones acuosas. Por ello se utilizan en papeles que van a tener contacto con alimentos, papeles de embalaje que deben resistir el agua de lluvia o almacenajes en lugares húmedos. También se utiliza en determinadas calidades de papeles absorbentes o tisúes.

PAPEL RESISTENTE EN HÚMEDO

Papel que retiene al menos el 15% de su resistencia en seco cuando se satura con agua.

ENCOLADO Y RESISTENCIA EN HÚMEDO

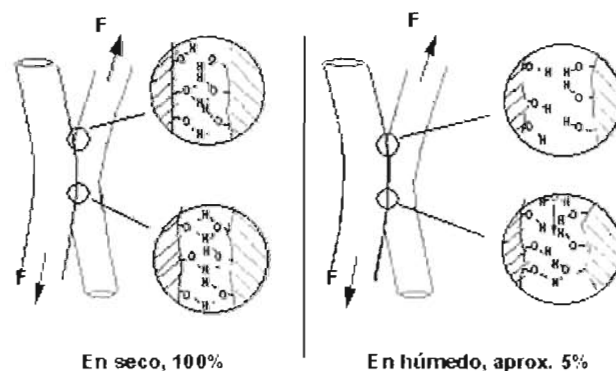
No es lo mismo el papel encolado que el papel resistente en húmedo, pero puede responder como si lo fuese en algunos ensayos.

Mecanismos de desarrollo de la resistencia en húmedo

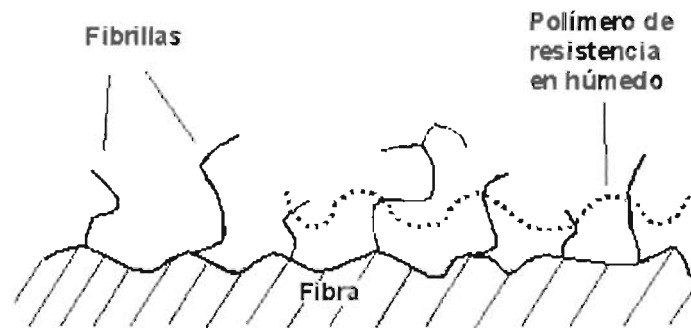
La **acción de los aditivos de resistencia en húmedo** se basa en que actúan como refuerzo o protección de los enlaces existentes en la estructura fibrosa del papel. Estos agentes de resistencia en húmedo crean una red que se entrecruza con las fibras protegiendo y reforzando los enlaces formados. Esta red inhibe la absorción de agua y retarda el hinchamiento de las fibras que debilitaría la resistencia del papel.

La formación de esta red protectora requiere por parte de algunos aditivos un determinado tiempo de "curado" o maduración del aditivo en el interior del papel y además unas determinadas condiciones de temperatura en el proceso de secado del papel.

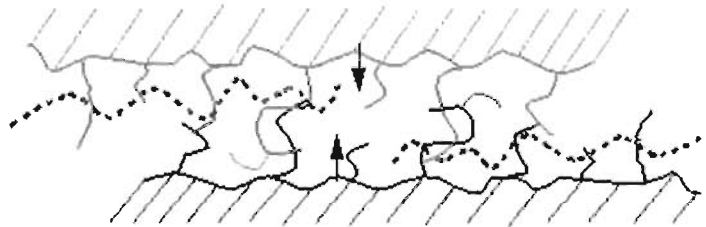
La reutilización de papel recuperado con tratamientos de resistencia en húmedo puede presentar serias dificultades para su reutilización, requiriendo según el tipo de resina utilizado que se produzca la hidrólisis del producto. Si se utilizan resinas UK o MF será necesario un medio ácido y alta temperatura, además de necesitar de 10 a 20 minutos para conseguir un repulpado completo. Si se utilizan resinas PANAM se necesita un medio básico (se añade sosa) y si se adiciona hipoclorito sódico se acelera la hidrolización.



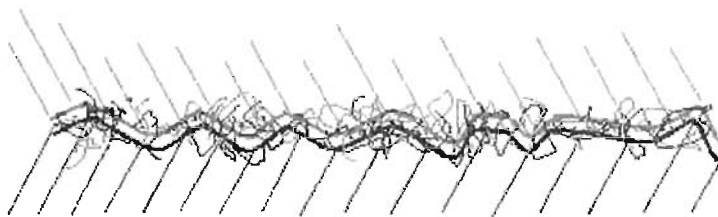
Enlaces entre fibras



La superficie de las fibras no es uniforme



Formación de la hoja a partir de las fibras



Material compuesto a partir de polímero de resistencia en húmedo, fibras, fibrillas, finos, cargas, etc.

Papel ya formado

Los rotos del papel recién fabricado no suelen presentar graves inconvenientes para su reintroducción en el circuito de pastas por no haber desarrollado todo su potencial de protección de las fibras, es decir, por no haber madurado la acción de las resinas en el papel.

Existe una amplia gama de resinas que se usan comercialmente para producir estos efectos:

Resinas de urea-formaldehído y de melamina-formaldehído

Los aditivos para promover la resistencia en húmedo son habitualmente resinas o materias poliméricas solubles o dispersables en agua y cationicas. De entre ellas las más comunes son las **resinas de urea-formaldehído (UF)** y las de **melamina-formaldehído (MF)**. Fueron las primeras resinas utilizadas como agentes de resistencia en húmedo y para facilitar su aplicación se introducen en su fórmula grupos funcionales catiónicos y aniónicos que lo hacen más soluble y le proporcionan mayor afinidad por la celulosa. El proceso de curado de estas resinas se facilita con el calentamiento, pero aún necesitan una o dos semanas para que el papel alcance sus propiedades óptimas.

Las **resinas MF** son en su acción similares a las resinas UF y necesitan un ambiente ácido y tiempo decurado para desarrollar la resistencia en húmedo y su acción en el papel es más duradera que la obtenida con las resinas UF pero son más costosas.

Tipos de agentes de resistencia en húmedo

Los más comunes son:

Resinas de Urea Formaldehído (UF)

Resinas de Poliamidoamina Epiclorhidrina (PAAE)

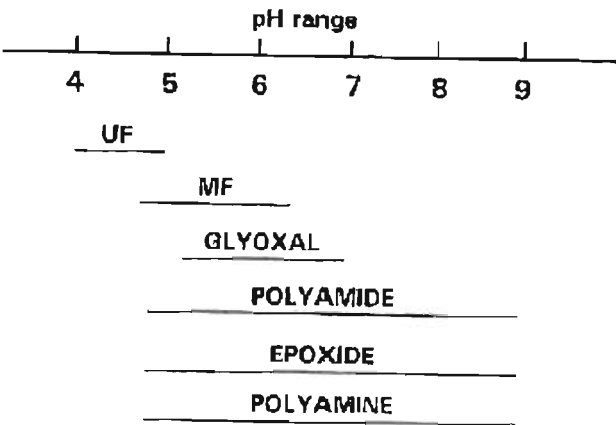
Resinas de Melamina Formaldehído (MF)

Resinas de poli-epiclorhidrina

Las **resinas PANAM-EPI** tal como son conocidas se desarrollaron por la necesidad de encontrar agentes de resistencia en húmedo que pudieran desarrollar su acción en medio neutro o ligeramente básico, ya que las resinas UF y MF requieren para su desarrollo un medio ácido.

Estas resinas se producen por reacción entre la epiclorhidrina con poliamidas básicas y poliaminas. El producto obtenido es una resina catiónica con grupos reactivos que inducen reacciones de entrecruzamiento.

El tiempo de reacción para este grupo de resinas al igual que en las anteriores depende de las condiciones de secado de la máquina de papel desarrollando sólo el 50% de su potencial en el momento de la fabricación del papel, necesitando del orden de tres semanas para la maduración completa de la resina en el papel. Se utilizan fundamentalmente para papeles laminados, papeles tissue, fotográficos y en contacto con alimentos.



pH de trabajo de los agentes de resistencia en húmedo

Resinas de polietilenimina

Las **resinas PEI** se obtienen por polimerización de la etilenimina con la ayuda de un catalizador ácido. Las resinas PEI actúan como un polielectrolito de carga catiónica elevada que se deposita directamente sobre la fibra cuya carga superficial es aniónica. Si además esta carga negativa de las fibras celulósicas se incrementa por la adición de carboximetilcelulosa (CMC), se producen entonces incrementos notables en la resistencia en húmedo.

La resistencia de la hoja se incrementa al aumentar el pH debido a que la carga catiónica disminuye si el pH lo hace también

Una de las **ventajas** de las resinas PEI es que no necesitan curado desarrollando todo su potencial de resistencia preferiblemente en medio neutro o básico.

Factores de la fabricación que afectan a la eficiencia de las resinas

Papeles en los que la resistencia en húmedo es un requisito o mejora la calidad	
Papeles absorbentes	Rollo de cocina, toallas de papel, pañuelos, bayetas.
Papeles expuestos a la intemperie	Cajas de embalaje, sacos de papel, bolsas, mapas, pósters.
Embalajes de líquidos o materiales húmedos	Cartones de leche, envoltorios de carne, bandejas de fruta, bolsas de basura.
Papel expuesto a líquidos en procesos	Papel fotográfico, papel decorativo, papel mural, papel de filtro, bolsas de té, etiquetas.
Papel absorbente en productos sanitarios	Diapers, toallas sanitarias.
4-5% de toda la producción de papel es resistente a la humedad.	

Se deben estudiar las condiciones más favorables para que se produzca la **adsorción** máxima posible de los agentes de resistencia en húmedo atendiendo a las condiciones particulares de cada máquina. Para ello, dada la cationicidad de las resinas será interesante reforzar la anionicidad de las fibras de celulosa para que la atracción electrostática entre ambos materiales sea lo más elevada posible. Si hay un exceso de carga aniónica toda la resina será adsorbida, pero quizá se pierde posibilidades de obtener mayores resistencias en húmedo añadiendo más resina. Por el contrario, si hay un exceso de cationicidad se está desperdiciando resina porque las fibras no tienen capacidad para su adsorción.

La resina debe ser diluida al 1% antes de ser añadida a la pasta para evitar altas concentraciones de cargas iónicas que perjudicarían a la formación del papel. Es preferible utilizar agua fresca para realizar la dilución de este tipo de resinas dado que las aguas blancas estarán cargadas de iones que podrían perturbar el buen funcionamiento de los aditivos que proporcionan la resistencia en húmedo.

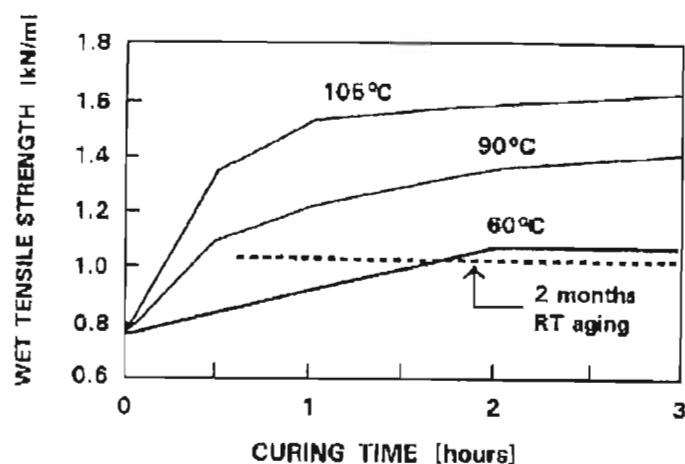
El pH desempeña un papel importante para el buen funcionamiento de los diferentes tipos de resinas y en el gráfico correspondiente se pone de manifiesto el rango de los pH en los que cada una resulta más efectiva.

Las temperaturas por encima de los 50° C no son recomendables ya que pueden reducir la eficiencia en la acción de las resinas.

La presencia de sales minerales, tanto si son catiónicas como aniónicas, perturbarán el desarrollo normal de actuación de las resinas favoreciendo en algunos casos y siendo perjudiciales en otros. Sin embargo, el contenido de iones en la pasta de fabricación no suele ser posible tenerlos totalmente controlados y además varía mucho de unas máquinas a otras, por lo que en cada caso habrá que actuar de acuerdo con la presencia en las aguas de calcio, carbonatos, alúmina, etc.

El grado de refino de la pasta tiene también influencia sobre la actuación de las resinas ya que a mayor grado de refino más se reforzará su acción. El refino aumenta la superficie específica de las fibras debido al incremento de su fibrilación que refuerza la unión de las fibras entre sí y la unión con la red creada por las resinas de refuerzo de la resistencia en húmedo.

Control en el laboratorio de la resistencia en húmedo



Variación de la resistencia con el tiempo de curado

Cuando se fabrica un papel que debe tener una determinada resistencia en húmedo es preciso mantener un control en el laboratorio de fabricación sobre el comportamiento de la resina utilizada como agente inductor de este tipo de resistencia a la acción del agua sobre el papel.

Existen Normas ISO que permiten seguir las pautas de operación en el laboratorio para determinar la resistencia en húmedo de los papeles y sus resultados se expresan siempre como un porcentaje sobre la resistencia en seco. También determinan estas normas el tiempo que las muestras de papel deben estar sumergidas en agua.

La dificultad se presenta a la hora de determinar el grado de curado de un papel recién fabricado y la evolución de su resistencia en húmedo a lo largo de las semanas siguientes. Para ello se trata de simular el envejecimiento del papel en una estufa sometiendo las muestras de papel a diferentes tiempos y temperaturas para de este modo tratar de predecir el comportamiento futuro del papel. Cada fábrica de acuerdo con el tipo de papel que fabrique y el tipo de resina que utilice deberá establecer su protocolo de pruebas que le garantice un control de calidad adecuado y que establezca la correlación existente entre el envejecimiento natural y el acelerado para determinar el tiempo en estufa y su temperatura.

En algunos papeles tissue existe otra dificultad añadida por la aparente contradicción que se da al tratar de hacer un papel absorbente y que sea resistente al agua, ya que lo que se pretende es retardar la acción de autodestrucción rápida por absorción de agua en un papel destinado a un sólo uso. Existen también Normas ISO que regulan las pruebas de laboratorio para este tipo de papeles.

COLORANTES Y BLANQUEANTES ÓPTICOS

La **utilización de los colorantes** se inicia con su disolución en agua tanto si se presentan en forma de polvo como si son líquidos con una concentración determinada. Se debe evitar la formación de grumos logrando una buena dispersión.

El **colorante**, una vez en contacto con la fibra, debe fijarse a la misma actuando para ello fuerzas electrostáticas y la adsorción de la superficie de las fibras.

COLORANTES:

- Pigmentos
- Ácidos
- Básicos
- Directos
- Fluorescentes

Diferentes tipos de colorantes

En la tintura del papel se utilizan cuatro tipos de colorantes:

Colorantes básicos

Son de naturaleza catiónica y no tienen afinidad por la celulosa, teniendo sin embargo afinidad por materias acídicas como la lignina. Estos colorantes presentan valores de teñido y brillo elevados, pero son poco estables a la luz y baja resistencia a los ácidos, bases y compuestos clorados.

Colorantes ácidos

Poseen alta solubilidad en agua, formando soluciones neutras o ligeramente alcalinas, pero al tener poca afinidad por la celulosa debe utilizarse un aditivo combinado que actúe como "mordiente" o agente de retención. Las aguas blancas se colorean y en el papel suele ser muy destacada la doble cara. Los colorantes ácidos son muy sensibles al calor.

Colorantes directos

Tienen gran afinidad por la celulosa y su retención se consigue con facilidad utilizando sulfato de alúmina u otros agentes de retención, admitiendo una gama amplia de los pH. Son resistentes a la luz, pero sólo se consiguen tonos de color poco intensos.

Colorantes pigmentarios

Se comportan como las cargas y no tienen afinidad alguna con las fibras de celulosa, necesitando un agente fijador para incorporarse a la composición del papel. Proporcionan colores brillantes y resisten temperaturas elevadas, por lo que se utilizan en papeles decorativos y papeles especiales como los laminados plásticos. También se utilizan en baños de estucado y hay que tener en cuenta que su precio es más elevado que los otros tipos de colorantes.

Blanqueantes ópticos

Los **blanqueantes ópticos** absorben la luz ultravioleta y proporcionan un efecto óptico de luz azulescente. El resultado es que el papel parece más blanco cuando se mira bajo una luz que contenga rayos ultravioleta.

Los blanqueantes ópticos se parecen en muchas de sus propiedades a los colorantes directos y se usan para que produzcan un efecto adicional de

blancura que resulta más efectivo en la gama de papeles de elevada blancura.

El **mecanismo de su acción** consiste en la absorción de luz en el rango de los rayos ultravioleta y la reemisión de luz en el rango del azul visible contrarrestando el efecto de amarilleamiento de las pastas blanqueadas. Cualquier materia que absorba luz ultravioleta, como la lignina o el bióxido de titanio, reduce la eficiencia de los blanqueantes ópticos por lo que no se utilizan en papeles con contenido en pasta mecánica. Por el contrario materias como el carbonato cálcico o el trihidrato de aluminio refuerzan la acción de los blanqueantes ópticos en el papel.

Los valores de pH superiores a 5,5 contribuyen también a mejorar el rendimiento de estos blanqueantes que pueden ser adicionados no sólo en masa sino también en las prensas de tratamiento superficial.

Factores que afectan a la coloración

COLORACIÓN	
Problemas operativos	
•	Absorción del color tintura
•	Intensidad de color
•	Tintura interna y/o superficial
•	Teñido de las aguas
•	Dosificación del color
•	Dosificación del recorte
•	Afinidad diferente del color:
○	Fibras
○	Fino
○	Cargas
•	Secuencia en la adición de productos

• Control pH
• Doble cara
• Jaspeado

RENDIMIENTO DE LOS COLORES	
Variables significativas	
1	Composición fibrosa
2	Tipo y cantidad de cargas
3	Grado y tipo de refino
4	Tiempo de contacto antes de formar la hoja
5	Tipo y cantidad de encolante
6	Concentración de alúmina
7	pH
8	Tipo y cantidad de almidones y resinas

Hay numerosos factores que influyen en el comportamiento de los colorantes cuando se añaden en masa en una máquina de papel cuyo circuito de aguas en la parte húmeda condiciona en gran medida la acción de los mismos. El fabricante de papel debe conocer todos estos mecanismos por los que se rigen los colorantes para tratar de tenerlos controlados, aun sabiendo que cualquier variación puede afectar al resultado final de la coloración. Estos **factores o mecanismos** son los siguientes:

Las pastas

Las pastas tienen una gran influencia en la acción de los colorantes y en particular su contenido en lignina. Los colorantes básicos son los más apropiados para los papeles con contenido en pasta mecánica, mientras que los directos son los mejores para colorear las pastas químicas blanqueadas. La superficie específica de las fibras de celulosa juega un papel importante en la

adsorción de los colorantes y se conseguirán efectos de color más brillantes y de mayor intensidad y nitidez cuanto mayor sea la blancura original de las pastas. Las fibras procedentes de papel reciclado pueden causar de adsorción selectiva del color debido a la heterogeneidad de las fibras que componen estas pastas.

El grado de refino

Los papeles con pasta muy refinada tienen mayor densidad que los de bajo refino y la unión entre sus fibras es mayor, lo que contribuye a que se produzcan cambios en la reflexión, refracción y absorción de la luz y el efecto final es la obtención de un papel de color de mayor intensidad.

Las cargas

Las cargas tienen una marcada influencia en el coloreado del papel ya que consumen mayor proporción de colorante que las fibras y su retención en el papel juega una baza importante para la obtención de la intensidad de color que se desea. En general, los papeles muy cargados necesitan más dosis de colorante que los que tienen menos carga. La superficie específica de las diferentes cargas condiciona el mayor o menor rendimiento en la utilización de un determinado colorante, puesto que modifica la afinidad del colorante por la carga. Una regla aproximada indica que por cada 1% de incremento en la carga hace falta aumentar un 4% la dosis de colorante.

El pH

Para evitar variaciones en la coloración es preciso mantener constante los valores del pH. Los colorantes directos se retienen muy aceptablemente en el rango de pH entre 4,5 y 8. Otros colorantes necesitan para su fijación la utilización de otro producto como mordiente o fijador del colorante que lo que hace es modificar transitoriamente el pH de la pasta para fijar el colorante para posteriormente regresar al pH de fabricación.

La dureza del agua

El aumento de la dureza del agua tiene un efecto positivo en la coloración del papel, si bien éste debe ser moderado ya que una dureza elevada afecta negativamente a otras características del papel como el encolado.

Los aditivos químicos

Entre los aditivos químicos cabe considerar al sulfato de alúmina que acidifica la pasta y que produce un cierto debilitamiento en la intensidad del color.

Los agentes de retención

Los agentes de retención afectan lógicamente a la retención de los colorantes no sólo directamente sino indirectamente al retener finos y cargas que pueden modificar la afinidad de los colorantes. En particular los agentes catiónicos así como los fijadores de colorantes actúan favorablemente en la consecución del color del papel limitando sus variaciones.

Los biocidas y antiespumantes

Los biocidas y antiespumantes pueden alterar la actuación de los colorantes produciendo precipitaciones o aglomeraciones del color o incluso destruyendo su efecto.

Las variaciones y el orden de adición de los colorantes

Las variaciones y orden de adición de los colorantes son causas evidentes de alteración en sus efectos de coloración. Se considera una buena práctica añadir el colorante antes de la introducción de la cola y del sulfato de alúmina.

El tiempo de contacto entre el colorante y las fibras de celulosa

El aumento en el tiempo de contacto entre el colorante y las fibras de celulosa mejora la efectividad de la coloración.

Las condiciones del proceso en la máquina de papel

Las condiciones del proceso en la máquina de papel suponen un factor a tener siempre en cuenta a la hora de evaluar la efectividad en la actuación de un colorante.

El desgote y la retención

El desgote y la retención afectan muy directamente a la posibilidad de que se agudice la doble cara en el papel.

La temperatura en el secado

Un exceso de temperatura en el secado puede producir alteraciones en el color en particular cuando se utilizan colorantes ácidos.

El Size-Press

El Size-Press puede modificar la tonalidad del color añadido en masa o también puede optarse por efectuar la operación de colorear el papel utilizando colorantes junto con el tratamiento superficial del papel.

El calandrado

El calandrado al incrementar la densidad del papel aumenta la intensidad del color.

La influencia de los rotos

La influencia de los rotos tanto si provienen de las roturas del papel como si se utiliza recorte coloreado es notoria si se producen variaciones en la incorporación del recorte en la composición fibrosa del papel. Cualquier variación en la proporción de recorte utilizado se traduce en posibles

variaciones en la tonalidad del papel fabricado si no se modifica adecuadamente la dosificación de colorante.

El punto de adición

Se aconseja que el punto de adición del colorante sea en la pasta espesa a fin de evitar en lo posible colorear las aguas coladas. Sin embargo, si la dosificación del color se hace de modo continuo entonces se ha de añadir en la pasta diluida.

La temperatura del papel

La temperatura del papel puede influir en algunos colorantes que son muy sensibles al calor y los tests de color en el laboratorio se pueden ver influenciados por esta circunstancia.

La humedad

La humedad también influye en el matiz que alcanza un papel sobre todo porque puede ser alterado por la lisa de la máquina o en la supercalandra, por lo que un buen perfil de humedad es importante.

El contenido en cloro residual de las pastas

El contenido en cloro residual de las pastas puede afectar al efecto de determinados colorantes sensibles al cloro.

En la siguiente tabla se resumen las **características y propiedades de los diferentes tipos de colorantes** y por consiguiente se podrá deducir la conveniencia de utilizar un determinado colorante de acuerdo con la calidad del papel que se desea fabricar.

COLORANTES DIRECTOS

Características

- Fuerte afinidad por la celulosa:
 - Retención mejorada por alúmina y otros agentes de retención
 - La retención puede mejorarse calentando la pasta después de añadir el colorante
 - La retención puede mejorarse añadiendo un grupo catiónico a la molécula ácida del colorante
- Buena luminosidad
- Valores de tintura intermedios
- Tendencia al "jaspeado" si no se utiliza correctamente
- Compatible con un amplio rango de pH

COLORANTES BÁSICOS

Propiedades

- Catiónico por naturaleza
- Poca afinidad por la pasta blanqueada
- Alta afinidad por materias ácidas como la lignina
- Requiere agentes de retención sobre pastas blanqueadas
- Altos valores de tintura
- El más brillante de todos los colorantes
- Poca estabilidad frente a la luz

COLORANTES ÁCIDOS

Propiedades

- Alta solubilidad en agua
- Buena luminosidad

- Baja afinidad con la pasta mecánica
- Deben utilizarse agentes de retención
- El agua blanca se colorea
- Contribuye a la doble cara
- Sensible al calor (emigra en los secadores)

Otros aspectos relacionados con la coloración

La utilización de colorantes no está exenta de producir determinados defectos o merma en la calidad del papel fabricado, tal y como se comenta a continuación.

La doble cara

Es un problema en todos los papeles en general y muy particularmente en los papeles de color fabricados en mesa plana. La desigual distribución de finos y cargas entre ambas caras del papel puede provocar, si no se selecciona el colorante adecuado, una diferencia de color muy apreciable entre las dos caras del papel. Existe en determinados colorantes una afinidad diferente para las cargas y las fibras y dentro de las fibras pueden existir también diferencias entre los finos y el resto de las fibras, lo que acentúa el efecto de las dos caras del papel.

CONTROL DOBLE CARA

- Selección de colorantes
- Variación % cargas
- Cambio en orden de adición componentes composición
- Uso de mordientes o fijadores de color

COLORACIÓN EN SIZE-PRESS	
Ventajas	Corrección doble cara
	Rapidez en cambios de color
	Menor contaminación circuitos aguas
Inconvenientes	Control-rodillos prensas SP
	Dureza
	Estado de la superficie
Características papel antes de prensas	Porosidad
	Colaje interno

El jaspeado del papel

Se produce, en algunos casos intencionadamente, cuando el colorante tiene diferente afinidad por determinadas fibras de celulosa que intervienen en la composición del papel. Esto es relativamente frecuente cuando se utiliza papel reciclado no correctamente clasificado y provoca una mezcla de fibras de muy diferente procedencia y origen vegetal que termina por afectar a la desigual afinidad del colorante por las diferentes fibras.

La decoloración del papel

Si el colorante no se encuentra bien fijado a las fibras, durante su utilización puede colorear los materiales o la piel de las personas que lo manipulan. Se produce, por consiguiente, una transmisión de color de lo que se pone en contacto con el papel y simultáneamente una decoloración de la cara del papel que ha estado en contacto con el manipulador. Para fijar bien el color a las fibras es preciso utilizar un aditivo denominado “**mordiente**” cuya misión es facilitar la coloración de las fibras por una modificación del pH antes y después de producirse la adhesión del color a las fibras de celulosa.

Las **propiedades toxicológicas** de estos productos son de gran importancia para los papeles que han de estar en contacto con alimentos y también si se utilizan en los papeles tissue.

CONCLUSIONES

En esta unidad didáctica se han analizado tres grupos de aditivos químicos muy utilizados en la fabricación de papel:

- Aditivos para aumentar la resistencia en seco.
- Aditivos para aumentar la resistencia en húmedo.
- Agentes de coloración y blanqueantes ópticos.

Se han expuesto sus características físicas y químicas y las condiciones particulares que requiere su utilización, así como las propiedades específicas que confieren al papel y los posibles efectos secundarios que pueden causar problemas de calidad en el producto fabricado.