

TEMA 1

INTRODUCCIÓN A LA QUÍMICA DEL PAPEL

INTRODUCCIÓN

En esta unidad didáctica se pretende aportar los conocimientos básicos por los que se rigen las interrelaciones de las diferentes materias primas y aditivos químicos en la parte húmeda de la máquina de papel que constituyen en su conjunto la composición del papel.

El proceso de fabricación de papel ha pasado de ser considerado casi única y exclusivamente como un proceso físico, en el que intervenían la mecánica y la electricidad, a llegar a tener un componente químico que ha ido cobrando mayor protagonismo al introducir una mayor cantidad de aditivos químicos que complementan las propiedades aportadas por la celulosa y que confieren al papel en determinados casos propiedades que no sería posible alcanzar sin la ayuda de productos químicos.

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

APLICACIÓN EN LA FABRICACIÓN DEL PAPEL

Las **materias primas usadas en la fabricación de papel** son pastas celulósicas y cargas minerales acompañadas de una serie de aditivos químicos. La fabricación de pasta y papel implica siempre un consumo intensivo de materias primas y de energía. El agua también se puede considerar como una materia prima, aunque su consumo ha disminuido considerablemente con el cierre de circuitos y con el cumplimiento de los reglamentos medioambientales. De todas formas, el agua sigue circulando masivamente por los circuitos del proceso como vehículo de transporte del resto de materias primas y, en sí misma, es otro producto químico que debe interrelacionarse con los demás productos químicos.

De todo este conjunto de relaciones y reacciones químicas se debe conseguir un producto de calidad y fabricado eficientemente.

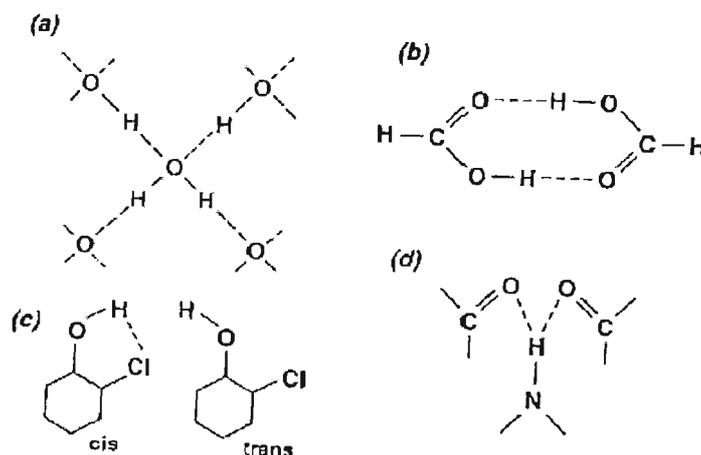
El medio acuoso utilizado en la fabricación de papel se puede considerar como un **sistema coloidal** complejo, cuya composición depende de cada proceso en particular, del tipo de pasta o papel a fabricar, de las materias y productos químicos utilizados y de la calidad del agua disponible.

Este sistema coloidal puede verse alterado por diversos factores desestabilizantes, como variaciones de pH y temperatura, concentración de electrolitos, variaciones en la consistencia de la pasta, concentración de aditivos, etc. Y se pueden producir situaciones no deseadas.

La mayor parte de las reacciones se dan lógicamente en la parte húmeda de la máquina de papel y todo el complejo sistema de relaciones que se establecen se denomina **química de la parte húmeda** que involucra el manejo del conjunto de aditivos químicos mezclados con la pasta, las cargas y el agua.

Es preciso, por tanto, comprender los fundamentos de la química coloidal para profundizar en los fenómenos y la problemática que envuelve la fabricación de pasta y papel.

UNIONES QUÍMICAS EN LA FABRICACIÓN DEL PAPEL



Diferentes tipos de puentes de hidrógeno

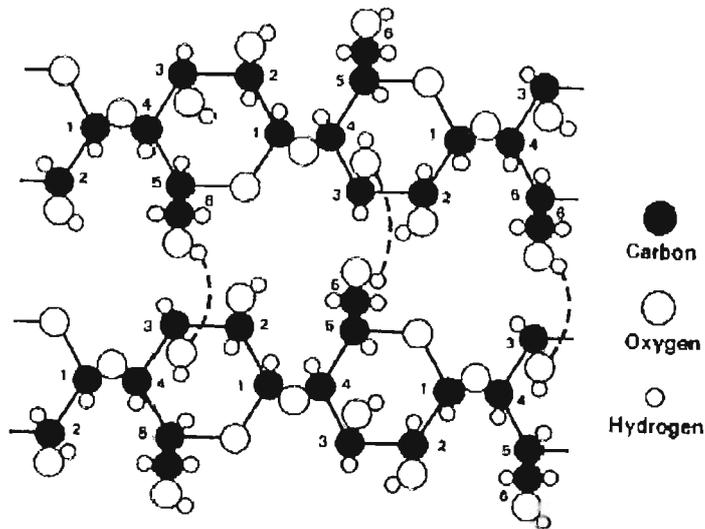


Diagrama bidimensional de los puentes en la celulosa

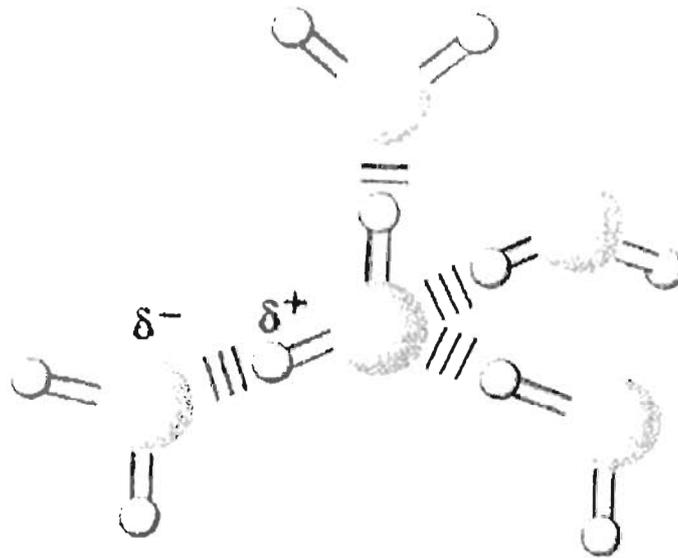
De acuerdo con la fabricación tradicional del papel en máquinas de mesa plana (tipo Fourdrinier) se creyó inicialmente que el papel estaba constituido solamente por fibras superpuestas y entrecruzadas, en todo caso aglomeradas entre sí por efecto de la cola y aplastadas en la sección de prensas y que de este modo se conseguían las propiedades físicas que las necesidades de la época exigían al papel.

La realidad es que, en la actualidad, la participación de la química en la fabricación del papel cobra un protagonismo cada vez mayor y la unión entre las fibras y las uniones de éstas con las cargas y otros aditivos químicos tienen una explicación más científica en la que los enlaces químicos se añaden a los puramente mecánicos derivados de los diferentes tipos de máquinas de papel que la tecnología papelera ha ido desarrollando.

Hay que acudir a los fundamentos básicos de las uniones químicas derivados de la estructura atómica de las moléculas de las materias que entran en la composición del papel. Los modelos de electrones girando en órbitas alrededor de un núcleo siguen siendo válidos para explicar la mayor parte de las reacciones químicas que se dan en los sistemas líquidos de la fabricación del papel.

Básicamente cabe hablar de varios **tipos de enlaces** que se consideran de aplicación en la formación de la hoja: los **enlaces covalentes**, cuyo ejemplo más conocido es el enlace que forma el átomo de oxígeno con los dos átomos

de hidrógeno para formar la molécula de agua completando la órbita exterior de ocho electrones con los seis que aporta el oxígeno y los dos que aportan los átomos de hidrógeno (un electrón cada átomo).



Puentes de hidrógeno entre moléculas de agua y disociación del hidrógeno

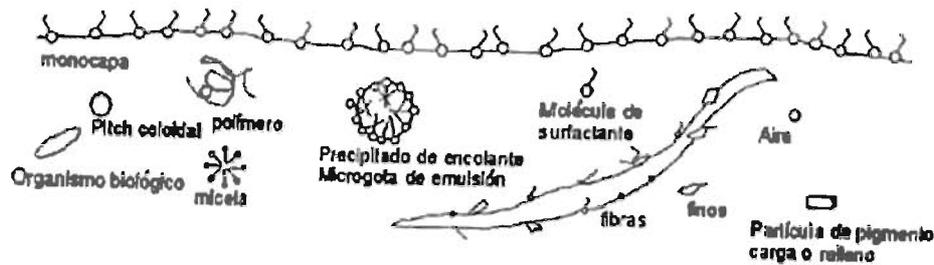
Hay que tener en cuenta también la **atracción electrocinética** que se produce al hidrolizarse una serie de elementos en contacto con el agua dejando teóricamente libres una serie de iones, unos cargados positivamente (**cationes**) y otros cargados negativamente (**aniones**), y por consiguiente iones del mismo signo se repelerán e iones de signo contrario se atraerán.

En concreto el agua se disocia en iones hidroxilo OH^- e iones H^+ . La celulosa en su superficie exterior está cargada negativamente por la aparición de grupos hidroxilo.

Esta situación permite que se produzcan los llamados **puentes de hidrógeno** que unirán a las moléculas de celulosa entre sí mediante el ión hidrógeno presente en el agua o procedente de otro producto químico.

En los circuitos de la fase húmeda del proceso de fabricación de papel llegan a encontrarse todo un conjunto de materias unas en suspensión otras en disolución parcial o total en agua, que a su vez tiene unas características propias de cada máquina. Todas estas **materias** establecen una serie de relaciones entre ellas que, en ocasiones, son favorables al proceso y en otras

pueden originar una serie de efectos secundarios que crean problemas en la fabricación de papel.



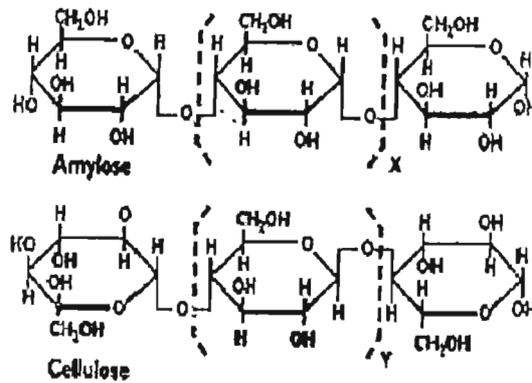
Algunos de los componentes de la suspensión fibrosa

(MATERIAS)

- Suspensión de fibras.
- Suspensión de finos.
- Suspensión de partículas de carga.
- Electrolitos disueltos.
- Agua.
- Moléculas tenso-activas (solas o agregadas):
 - Detergentes.
 - Dispersantes.
 - Antiespumantes.
- Polielectrolitos disueltos:
 - Detergentes.

Finalmente hay que mencionar las **fuerzas de Van der Waals** que actúan entre las moléculas como aplicación concreta de la ley general de atracción de masas con sus particularidades correspondientes al tratarse de masas moleculares, pero que son esenciales a la hora de considerar la adsorción de materias por parte de las fibras de celulosa.

Dada la composición química de la celulosa y la de algunos componentes como el almidón u otros productos sintéticos se forman polímeros de cadenas de mayor o menor longitud al establecer uniones intermoleculares de acuerdo con los principios explicados simplifícadamente.



Estructura química de la amilosa y de la celulosa

Nos encontramos con una gran cantidad de radicales carboxilo (R-COOH) y grupos hidroxilo (OH) que junto con el hidrógeno y sus cargas positivas y negativas dan lugar al conjunto de uniones que conformarán finalmente la hoja de papel.

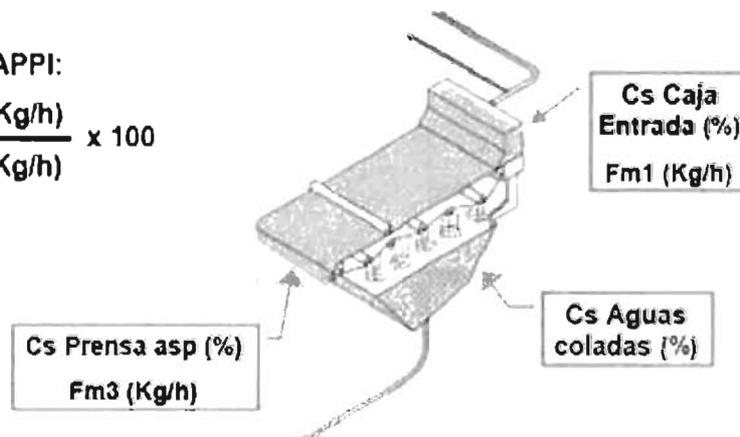
RETENCIÓN Y DRENAJE

$$\% \text{ RETENCIÓN} = \frac{\text{Consistencia Caja} - \text{Consistencia Aguas coladas}}{\text{Consistencia Caja}} \times 100$$

(Total o Cenizas)

Retención TAPPI:

$$\% R = \frac{F_{m3} \text{ (Kg/h)}}{F_{m1} \text{ (Kg/h)}} \times 100$$



Qué es retención

Mecanismos básicos de la retención

La retención se refiere a la proporción en % de fibras o cargas minerales que permanecen en la hoja de papel. La retención total (fibras, finos y cargas) se calcula mediante la siguiente fórmula

$$R (\%) = \frac{C_{CE} - C_{AB}}{C_{CE}}$$

Donde:

C_{CE} = consistencia en la caja de entrada.

C_{AB} = consistencia en las aguas blancas.

El drenaje y la retención están íntimamente ligados entre sí. Con una retención baja se fabricará un papel con pocos finos y cargas, resultando un papel muy poroso y con malas propiedades de imprimabilidad, además de sobrecargar los circuitos secundarios y terciarios con finos y cargas y con posibles pérdidas de ambos que elevarían los costos.

Los dos mecanismos básicos de retención son los siguientes:

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

Los esfuerzos dedicados a la mejora de la retención en las máquinas modernas se dirigen al control de los aspectos coloidales mediante el uso de agentes químicos de retención y drenaje.

Importancia de la química coloidal y superficial

La química de la fabricación de papel lleva consigo interacciones entre las superficies de las fibras, las superficies de las partículas de cargas y las soluciones coloidales que se forman. En la pasta de alimentación a máquina se hallan presentes fibras suspendidas en agua, finos suspendidos, electrolitos disueltos, partículas de cargas minerales suspendidas, moléculas con actividad superficial (detergentes, dispersantes, restos de lignina, resinas, extractivos de la madera, detergentes, antiespumantes, etc.) y polímeros y polielectrolitos disueltos (poliacrilamidas, almidones, resinas de resistencia en húmedo, etc.), agregados de moléculas de encolante.

La **química de la parte húmeda** estudia las interacciones entre los diferentes componentes que intervienen en la fabricación del papel y su principal objetivo consiste en obtener la calidad deseada del papel incorporando los materiales necesarios y prevenir el exceso de aditivos o materiales nocivos que interfieran en la calidad y en la productividad del proceso o que provoquen depósitos de cualquier tipo o daños en los equipos.

Acciones más destacadas que se pueden producir entre las materias que componen la fase acuosa en el proceso de producción del papel.

Interacciones importantes

- **Agregación de fibras, cargas y finos.**
- **Adsorción de polímeros disueltos en fibras, finos y cargas.**
- **Agregación de moléculas de pitch y encoladoras.**
- **Adsorción de moléculas de pitch y encoladoras en fibras, finos y cargas.**
- **Neutralización de cargas negativas en materias aniónicas disueltas o en suspensión.**

- Establecimiento de equilibrio entre sales inorgánicas disueltas y productos iónicos insolubles.
- Desarrollo de formaciones compuestas por moléculas superficiales activas.
- Adsorción de agua por fibras, finos y almidones.

Todos estos componentes tienen dimensiones muy reducidas y según sus características superficiales tendrán tendencia a agregarse o desagregarse.

Una dispersión coloidal se define como aquella en la cual las partículas son demasiado pequeñas como para separarse por sedimentación por la fuerza de la gravedad, pero a su vez son grandes si se les compara con las dimensiones moleculares.

La **propiedad esencial** de los coloides es que disponen de una gran superficie específica que puede llegar a valores del orden de $100 \text{ m}^2/\text{g}$. Esta propiedad está directamente relacionada con la viscosidad y estabilidad de la dispersión.

Los sistemas coloidales se pueden desestabilizar y separarse de su fase continua o fluida si por alguna causa (cambios de temperatura, de la fuerza iónica, etc.) se reduce la afinidad entre las partículas.

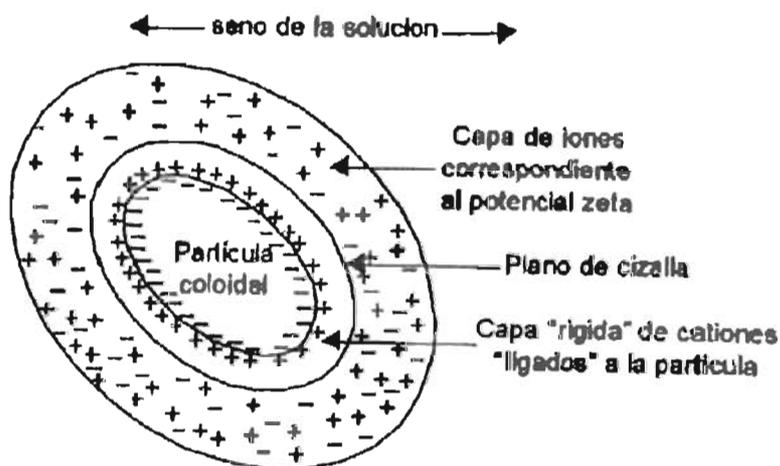
Además de las fibras, finos, cargas y aditivos químicos y funcionales utilizados en la composición total del papel, se generan en la suspensión fibrosa sustancias interferentes también conocidas como "**basura**" iónica. Su característica aniónica proviene de la carga negativa que presentan la mayoría de los hidrocoloides y materiales poliméricos de la madera. La concentración de la "basura" aniónica se relaciona directamente con la demanda de carga catiónica, si bien hay que hacer notar que no toda la demanda catiónica es creada por las sustancias interferentes. Estas sustancias pueden producir los **efectos** siguientes:

- Incrementar la formación de depósitos.
- Interferir la acción de otros aditivos químicos.

- Producir defectos en el papel (manchas, pegotes, etc.).
- Reducir la resistencia de la hoja.

Demanda catiónica de las fibras

La **demanda catiónica de la composición fibrosa** es una medida de la electronegatividad del sistema. En todo medio acuoso las superficies y las partículas cargadas generan una redistribución de los iones existentes en el medio, de forma que los iones de carga opuesta a la carga de la superficie considerada son adsorbidos por ésta y al mismo tiempo el resto de los iones se distribuyen alrededor de esta superficie a mayor o menor distancia creando un determinado gradiente de potencial eléctrico. Esto es lo que se conoce como **la doble capa eléctrica**.



Distribución de carga alrededor de una partícula coloidal

Los aditivos químicos catiónicos son consumidos, o más bien inactivados por su reacción con las sustancias coloidales disueltas formando polielectrolitos complejos.

Polímeros solubles en agua

Un **polímero** es una gran molécula construida por la repetición de pequeñas unidades químicas simples (monómero). En algunos casos, la repetición es lineal como si se formara una cadena de eslabones y en otros son cadenas ramificadas o interconectadas formando retículos tridimensionales.

En los procesos de fabricación de papel se añaden actualmente polímeros o biopolímeros, unos cargados positivamente y otros negativamente. Su misión es la de actuar como floculantes, agentes para aumentar el drenaje o la resistencia en seco o en húmedo, captadores de basura aniónica o desarrollar varias de estas funciones.

Los biopolímeros están constituidos por diferentes tipos de almidón o manogalactanos. Al estar disueltos en agua y poseer grupos ionizables se convierten en polielectrolitos y van formando capas adsorbidas a las superficies de las materias presentes también en el líquido atraídas más o menos fuertemente según el grado de ionización existente.

Una característica importante de los polielectrolitos es su **peso molecular** que si es bajo puede implicar una cadena corta y buena solubilidad pero significa también una baja eficiencia en los procesos de coagulación y floculación. Un peso molecular alto suele implicar una cadena más larga, una dilución más lenta y una mejor eficiencia en los procesos de coagulación y floculación.

Mecanismos de retención y floculación

Los mecanismos de retención y drenaje se rigen por los fenómenos físico-químicos siguientes:

Suspensiones coloidales

- **Coagulación:** desestabilización de suspensiones coloidales con sales.
- **Floculación:** desestabilización de suspensiones coloidales por la unión de partículas junto con polímeros de cadena larga.
- **Aglomeración:** desestabilización de suspensiones coloidales por polielectrolitos de bajo peso molecular y alta densidad.

Los mecanismos de retención y drenaje se rigen por los siguientes sistemas:

Neutralización de la carga

El primer agente de retención utilizado ha sido el **sulfato de alúmina** cuya misión era la de neutralizar las cargas eléctricas de los componentes de la suspensión fibrosa y en la actualidad se utilizan otros polímeros catiónicos, pero que actúan combinando otros mecanismos. En general, son polielectrolitos de bajo peso molecular y alta cationicidad. Este tipo de mecanismo tiene una franja de actuación muy estrecha porque si se incrementa la adición de floculante más allá del punto de neutralización de la carga los componentes se redispersan y no se obtiene ningún efecto positivo de retención.

Floculación tipo Parches o Mosaico

Este tipo hace referencia a la formación de “**islas**” (parches) catiónicos en la superficie del sustrato papelerero mediante la adición de polielectrolitos catiónicos. Estos parches se producen al agregar polielectrolitos de bajo peso molecular y alta densidad de carga como las poliaminas.

Aunque la carga global de la superficie quede negativa, se crean zonas (parches) de carga positiva distribuidas sobre la superficie de la fibra. Después de la adsorción, la colisión de parches positivos con áreas negativas de otras partículas produce coagulación. La resistencia de los flóculos producidos es mayor que la que obtienen los flóculos producidos por mecanismos de neutralización. Se producen agregados muy compactos que dan lugar a buena formación y drenaje.

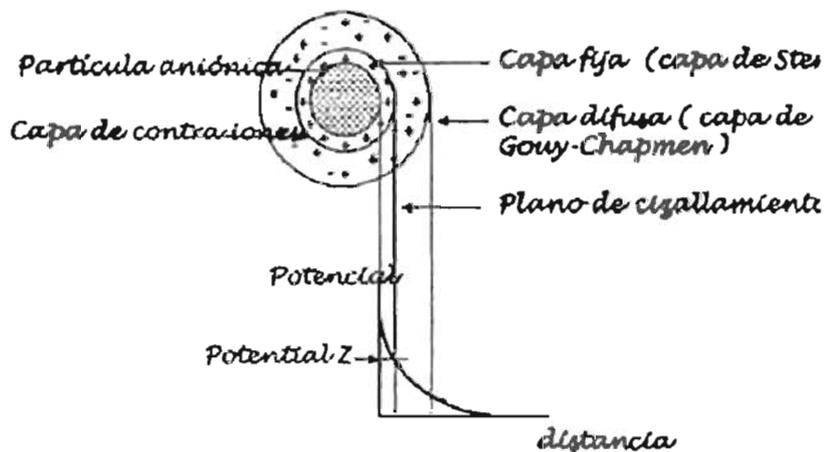
Para lograr una buena formación es preciso tener controlada la formación de partículas coloidales e impedir su coagulación, tal como se define a continuación.

Coagulación. Control de partículas coloidales orgánicas e inorgánicas.

Es la aglomeración de pequeñas partículas coloidales que previamente han sido neutralizadas por un coagulante. Consiste en una reducción de carga por neutralización y forma agregados compactos que son sensibles al cizallamiento y se reagrupan cuando éste desaparece.

Teoría Coloidal

Descripción de la doble capa



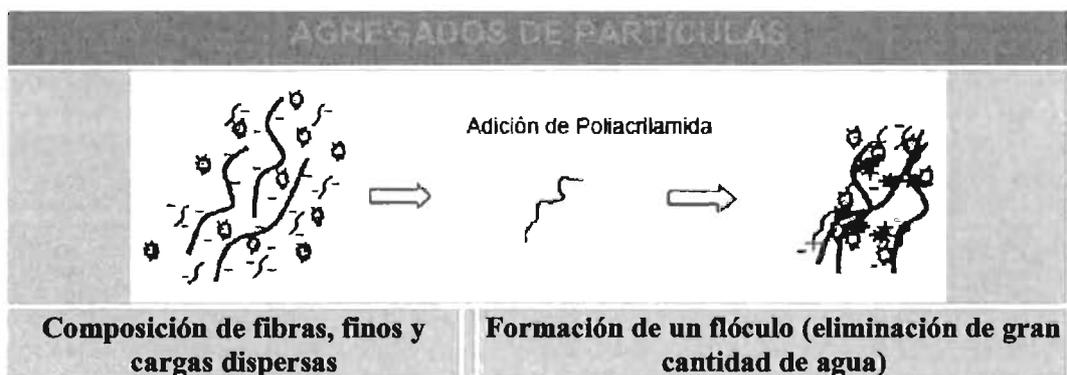
Floculación tipo Puente o Entrelazamiento

En este tipo de floculación, los polímeros actúan como puente entre las partículas, una parte del polímero se une a uno o varios sitios de adsorción sobre la partícula y la otra parte del polímero se extiende en el seno de la suspensión. Los lazos y colas de polímeros extendidos se adsorben en otras partículas y forman puentes entre éstas y para ello se utilizan polímeros de alto peso molecular y baja densidad de carga.

En la floculación tipo Puente se producen flóculos fuertes relativamente inestables al cizallamiento. Cuando se agregan secuencialmente polímeros catiónicos de bajo peso molecular y después polímeros de alto peso molecular se produce el efecto combinado de la floculación tipo parche con la floculación tipo puente y constituyen lo que se ha dado en llamar **sistemas duales de retención**.

La **floculación primaria** se logra a través de los polímeros catiónicos de baja densidad de carga que se mantienen adsorbidos por fuerzas relativamente débiles y la adición de un segundo polímero, normalmente aniónico, de alto peso molecular que produce la formación de enlaces mucho más fuertes a través de los sitios catiónicos y que responde a la definición siguiente:

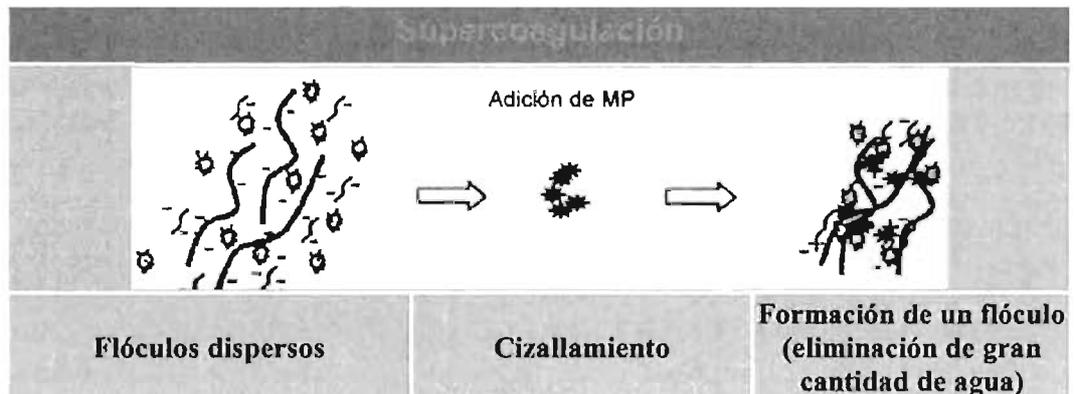
La floculación es una reacción electrostática de enlace entre el floculante y los materiales de la composición. Forma grandes aglomeraciones con los floculantes de alto peso molecular. Es sensible al cizallamiento y no se forman reagrupaciones cuando éste cesa.

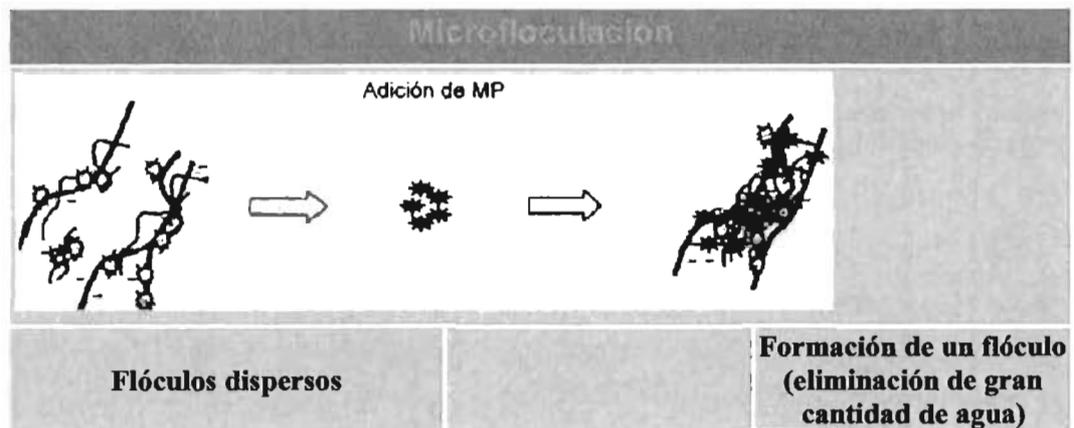


Floculaciones complejas (con dos polímeros, con micropartículas, en redes, etc.)

Cuando se agregan a la suspensión fibrosa dos polímeros de alto peso molecular, uno catiónico y otro aniónico, y además el intervalo de adición es corto, se forma una red tridimensional por entrecruzamiento de sus cadenas. La floculación tipo red incluye tanto el mecanismo tipo parche como el tipo puente como mecanismos principales para lograr altas eficiencias en programas de drenaje y retención basados en micropartículas.

En la tecnología de micropartículas, primero se añade un polímero catiónico y después micropartículas aniónicas. La red se forma con las micropartículas y cuando se produce el cizallamiento, los flóculos se rompen a lo largo de la interfase micropartícula-fibra y no a través de los polímeros como sucede en los programas duales. En este mecanismo al cesar el cizallamiento se produce la refloculación de forma eficiente.





En la práctica esta refloculación se produce cuando la hoja ya está formada y da lugar a un mejor desgote y a una buena formación. Se utilizan, por ejemplo:

- Almidón catiónico/Poliacrilamida (PAM) catiónica en combinación con sílice coloidal aniónica.
- Almidón catiónico/Poliacrilamida (PAM) catiónica en combinación con bentonita.

En la siguiente tabla encontramos un resumen de los programas de retención y mecanismos respectivos de floculación:

Polímeros y secuencia de adición	Mecanismo de floculación
Alumbre	Neutralización de carga
Polelectrolitos catiónicos	Neutralización de carga
Alumbre + PAM aniónica	Neutralización de carga + puente
Poliamina + PAM aniónica	Parche + puente
PEI + PAM aniónica	Parche + puente
PAM catiónica + PAM aniónica	Parche + puente + red
Almidón catiónico + PAM aniónica	Parche + puente + red
PAM catiónica + Sílica coloidal	Parche + puente + red/refloculación

PAM catiónica + bentonita	Parque + puente + red/refloculación
PAM catiónica + PolyFlex	Parque + puente + red/refloculación
PAM aniónica + PolyFlex	Parque + red/refloculación

Materia disuelta coloidal

La fabricación de papel que parte de una suspensión fibrosa a la que se le añaden todo un conjunto de productos químicos, algunos deliberadamente adicionados, pero otros que aparecen acompañando a determinadas materias primas como el recorte, el agua, las cargas, etc., y que terminan por constituir suspensiones coloidales que no son fácilmente controlables. Se encuentran, por tanto, sales disueltas y materias coloidales que influyen negativamente a la retención y al drenaje de la hoja y que se ha dado en llamar “**sustancias interferentes**” tales como:

- Sales inorgánicas.
- Sales orgánicas de bajo peso molecular.
- Componentes orgánicos aniónicos de peso molecular medio.
- Materia aniónica coloidal.

Sobre todas estas materias coloidales cabe hacer los comentarios siguientes:

Electrolitos

La presencia de electrolitos inorgánicos y de iones orgánicos de muy bajo peso molecular como los acetatos reducen la efectividad de los polímeros catiónicos disminuyendo sus interacciones electrostáticas con las fibras. Las sales aumentan la conductividad de las aguas blancas y protegiendo las cargas electrostáticas y cambiando la conformación de los polielectrolitos. Si se produce una distorsión en la carga electrolítica, no podrá ser compensada aumentando la cantidad de polímero, será necesario aumentar la densidad de carga

para restablecer la atracción electrostática. Los almidones catiónicos de baja carga electrolítica se verán más afectados por una alta conductividad que otros polímeros de mayor carga catiónica como los polímeros a base de polietileniminas (PEI).

Demanda catiónica en la fase acuosa

Los polímeros disueltos y las materias aniónicas coloidales constituyen lo que se ha dado en llamar la "**basura aniónica**" y en su conjunto representan una carga aniónica que debe ser contrarrestada por una carga catiónica equivalente que es lógicamente la demanda catiónica del sistema. Las sustancias que la originan proceden de la madera (pitch, carbohidratos) o de las capas de estucado que se incorporan con el papel reciclado.

Es necesario tener un cierto conocimiento de la demanda catiónica del sistema para poder entender y controlar los fenómenos que suceden en la parte húmeda de la máquina. Es igualmente importante distinguir entre la demanda catiónica de la fase acuosa y la demanda catiónica derivada de las materias sólidas (fibras y cargas).

Una demanda catiónica alta procedente de las materias sólidas es a menudo ventajoso porque permite añadir una cantidad alta de componentes funcionales catiónicos como el almidón o las resinas resistentes a la humedad.

Las sustancias coloidales tienen la habilidad de formar complejos polielectrolíticos aniónicos lo que se traduce en reducir la carga efectiva de los elementos catiónicos añadidos y por tanto se reduce su capacidad de adsorción perdiéndose parcialmente parte de la carga catiónica. pero que puede contrarrestarse añadiendo más cantidad.

Sin embargo, la demanda catiónica originada por las sustancias coloidales de la fase acuosa constituye un factor negativo porque reducen la efectividad de los polímeros catiónicos. Un hecho importante es que las materias de alto peso molecular que son retenidas por el papel, dejan de estar en el seno del agua residual reduciendo su Demanda Química de Oxígeno(DQO), siendo más difícil la retención de las materias de bajo peso molecular.

Captadores de “basura” aniónica o fijadores

El método más efectivo para minimizar los efectos negativos de las sustancias aniónicas interferentes poliméricas y coloidales es hacerle a la pasta de alimentación un pretratamiento con polímeros de elevada carga catiónica y muy bajo peso molecular como las poliaminas o las polietileniminas o con derivados inorgánicos del aluminio como los cloruros de polialuminio (PAC). Todos estos productos son denominados comúnmente como captadores o fijadores de “basura aniónica”

Influencia de las fuerzas de cizallamiento

En un régimen fluido turbulento, la frecuencia de las colisiones entre las partículas incrementará las interacciones entre las mismas y la posibilidad de formar flóculos. Sin embargo, las fuerzas de cizallamiento sobre los flóculos y los polímeros pueden aumentarse e incluso llegar a dividirlos y romper los puentes de unión. Los flóculos formados por mecanismos de puentes electrostáticos son más fuertes que los formados por mecanismos de parches y por consiguiente serán más resistentes a las fuerzas de cizallamiento. Cuando los flóculos se han formado por el mecanismo de micropartículas los flóculos son más pequeños y las fuerzas de cizallamiento no actúan con tanta intensidad. Esto significa que las partículas de cargas

unidas a las fibras son más difíciles de separarse que los finos de las fibras de celulosa por la acción de las fuerzas de cizallamiento.

Desgote

El **desgote en una máquina de papel** se define como la capacidad de eliminación de agua en la sección de formación y en la sección de prensas. En ambas secciones existen limitaciones de diseño mecánico, aunque siempre y en todas las máquinas se trata de llegar al límite de sus posibilidades, sin arriesgar la calidad del papel que se intenta producir, con el fin de alcanzar la máxima velocidad posible compatible con los "cuellos de botella" que sin duda surgirán.

Un desgote eficaz con la ayuda de un agente químico de drenaje adecuado puede contribuir a obtener las mejores prestaciones en la sección de formación y conseguir no forzar la acción de las cajas aspirantes con lo que se ahorrará energía y un desgaste excesivo de telas y cubiertas de las cajas.

En las mesas planas, el desgote debe ser progresivo y manteniendo lo más posible una cierta microturbulencia para conseguir una buena formación. Esto es válido para casi todos los papeles excepto para los papeles *tissue* en los que se desea un desgote rápido.

Un desgote excesivo provoca en el papel

- Una porosidad alta.
- Pinholes (agujeros como hechos con un alfiler).
- Una formación pobre.
- Reduce la capacidad de desgote de las cajas aspirantes a causa de la porosidad alta.
- Doble cara.
- Aumenta la distribución de las fibras en la dirección Z y, por tanto, se reducen las resistencias del papel.

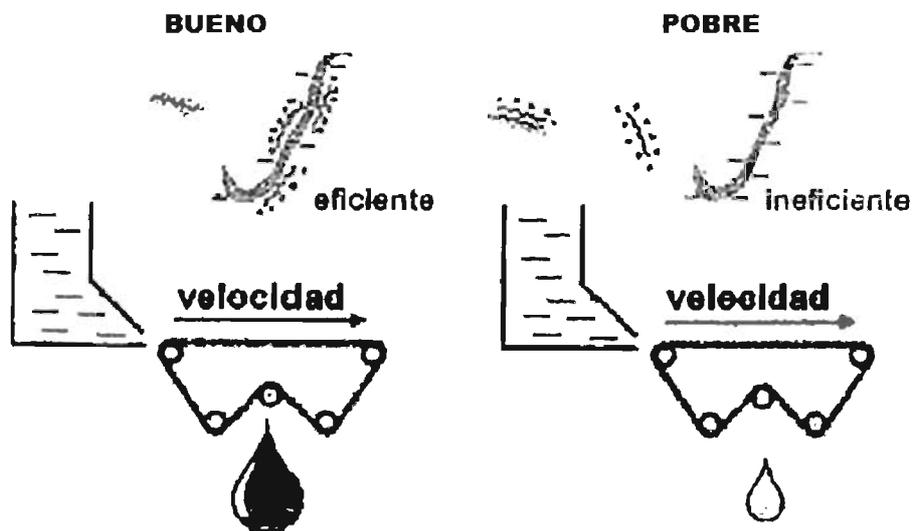
Un tratamiento químico de desgote trata de implementar eficazmente los elementos de desgote mecánico existentes en la mesa de fabricación (mármol, foils, cajas de foils, cajas de foils de bajo vacío, cajas aspirantes, cilindro aspirante, etc.).

En las máquinas de doble tela, la acción combinada de rodillos y cuchillas desgotadoras provocan un desgote muy rápido ocasionado fundamentalmente por la fuerza centrífuga debida a las altas velocidades que alcanzan las máquinas modernas. Estas fuerzas mecánicas de desgote reducen la necesidad de utilizar aditivos químicos de desgote en comparación con las secciones de formación convencionales. Sin embargo, en las máquinas de doble tela es imprescindible la utilización de aditivos de retención porque el desgote por ambos lados del papel provoca un empobrecimiento en la cantidad de finos y cargas en las caras del papel que empobrecería la calidad del papel.

En la sección de prensas se culmina la eliminación del agua por procedimientos mecánicos y la eficiencia en esta sección depende fundamentalmente de su diseño y también del trabajo previo de desgote realizado en la sección de formación.

Retención y desgote desde un punto de vista práctico

RESULTADO EN LA PARTE HÚMEDA



Siempre se podrá establecer las tasas de retención que se deseen entre dos puntos del esquema del sistema por cociente entre las concentraciones entre los puntos elegidos y la concentración del punto de referencia. La **retención en tela o en el “primer paso”** sería:

$$R (\%) = \frac{m_s}{m_o}$$

La retención “al primer paso” o retención de tela es el parámetro más extensamente usado para medir la eficiencia de los aditivos químicos añadidos en la parte húmeda y usados como agentes de retención.

La retención total ya quedó definida anteriormente pero de acuerdo con el esquema del sistema de circuitos en la parte húmeda, la retención total respondería a la fórmula:

$$RI (\%) = \frac{m_o - m_s}{m_o}$$

La mayor parte de los aditivos que no son retenidos por el papel y entran en el sistema circulatorio pueden causar depósitos en el sistema o constituirse en nutrientes de bacterias.

Una retención elevada es un indicativo favorable pero sólo hasta cierto punto, ya que llegado a un cierto valor puede producirse una floculación excesiva que interfiera con una buena formación de la hoja. La retención y el drenaje son efectos que van asociados de tal forma que, en particular en las máquinas de doble tela, si aumenta la capacidad de drenaje permitirá trabajar con una menor consistencia en la caja de entrada que normalmente se traduce en una mejor formación, contrarrestando los efectos de que una alta retención significa peor formación por incremento de la floculación.

Una retención alta puede contribuir también a la reducción de la doble cara en los papeles muy cargados, ya que al conseguir una mayor retención de finos y cargas se consigue una distribución más uniforme de estos en el interior de la

hoja y no deja a la cara en contacto con la tela con tanto déficit de ellos. Por otra parte si se incrementa el desgote por agentes químicos se puede reducir el desgote mecánico que producen los foils con ángulo de desgote algo elevado y que colaboran en la doble cara. Si se puede reducir ese ángulo de los foils se podrá reducir también la doble cara.

Una buena retención total de la máquina es importante de cara a tener una buena calidad de las aguas y no recargar en exceso los sistemas de tratamiento de aguas residuales. Para conseguirlo es importante hacer un cuidadoso diseño de los circuitos para reutilizar fibras, finos, cargas y aditivos cerrando los circuitos y creando lazos cortos de recirculación de las diferentes clases de aguas que intervienen en el proceso de fabricación de papel.

Los circuitos de recirculación de aguas cargados de productos químicos, finos y cargas pueden originar depósitos en tinajas, depósitos, tuberías y válvulas, además de crear el exceso de finos una medida irreal del grado de refino, debilitar la resistencia de los papeles y perjudicar el desgote de la máquina.

Cuando a la composición fibrosa de un papel se le añaden las cargas y todo un conjunto de aditivos químicos se pretende que conjuntamente configuren un papel con unas determinadas características y por ello lo que se desea es que lo que se añade quede en el papel integrando su composición. Por ello hay que hablar de la retención de todos y cada uno de los componentes: fibras, cargas, colas, colorantes, almidones, agentes de resistencia en húmedo... La medida de estas retenciones parciales no siempre es fácil sobre todo en los aditivos añadidos en masa y por eso se recurre cuando es posible a realizar la adición por medio un tratamiento superficial en el que se tiene una mayor seguridad de la cantidad de producto que queda en el papel.

Estabilidad en la parte húmeda

Es esencial conseguir una estabilidad en todos los parámetros que condicionan la marcha de la parte húmeda para obtener una marcha uniforme de la máquina de papel y una regularidad en la calidad del producto fabricado. El control *on-line* de la parte húmeda y, en particular, la tendencia de los valores de retención es un medio hoy imprescindible para garantizar lo dicho anteriormente. Es frecuente encontrarse con que un incremento brusco en la retención de finos y cargas se traduce en un incremento en las roturas de la

máquina debido a que ese aumento en la retención supone también una mayor retención de materia coloidal que junto con los finos y las cargas debilitan la estructura del papel.

Se alcanza una retención estable, cuando todos los aditivos han alcanzado una densidad de carga y cuando la demanda catiónica, después de la primera retención, es estable.

No resulta demasiado difícil cumplir la primera condición, pero alcanzar la estabilidad en la demanda catiónica puede ser más problemática por los cambios que se producen al:

- Añadir más recorte propio o cambiar de calidad.
- Haber variaciones en el refino.
- Cambiar las propiedades de la pasta en las fábricas integradas por variaciones en el lavado o en el blanqueo.

Es necesario por tanto minimizar estas variaciones para estabilizar la marcha de la parte húmeda de la máquina de papel. La realidad actual es cada vez más compleja, ya que los sistemas de tratamiento químico utilizan de manera creciente más aditivos y la situación de la parte húmeda de la máquina de papel debe ser controlada lo más rigurosamente posible.

Los nuevos diseños de máquinas cada vez más veloces y con secciones de formación de doble tela impone nuevos retos para el mantenimiento de tasas de retención razonables que, a su vez, requieren el desarrollo de nuevos tratamientos químicos.

Control en el laboratorio de la retención

Con independencia de los controles *on-line* que tenga instalados cada máquina de papel es muy útil realizar estudios de laboratorio sobre la retención y el drenaje de la máquina con el fin de:

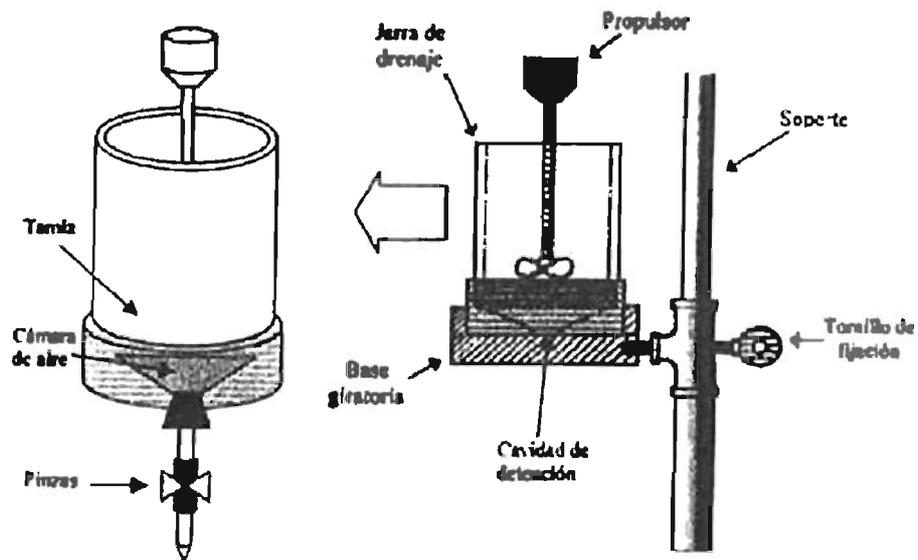
- Comprobar la compatibilidad e interacciones que se pueden producir entre los diferentes aditivos y la composición básica del papel.

- Estudiar la respuesta que se da en la retención o en el drenaje ante las modificaciones de determinadas variables (niveles de cola, alúmina, pH, cantidad de carga, etc.).
- Comprobar qué efectos se producen al cambiar alguna materia prima con referencia a la mejora de la retención de finos y cargas o al desgote.

Cuando se desea cambiar alguno de los componentes de los sistemas de retención y drenaje es muy conveniente realizar unos test de evaluación del nuevo producto en el laboratorio. A pesar de la experiencia existente en la aplicación de determinados productos y conocer resultados contrastados en otras fábricas resulta muy arriesgado realizar pruebas de tipo industrial sin un contraste previo en el laboratorio.

Para realizar todas estas pruebas el laboratorio debe tener una equipación mínima que constará al menos de:

- Un formador de hojas.
- Un medidor de grados de refino.
- Un medidor dinámico de retención (Jarra Britt).



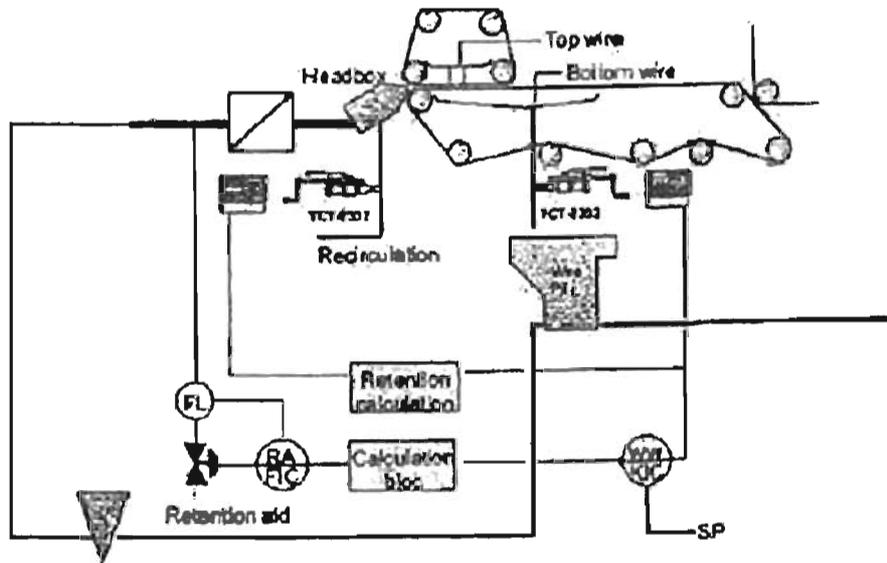
Ensamblaje de la Jarra Britt

Se pueden aplicar otros métodos indirectos para conocer el estado de floculación de una suspensión fibrosa y a tal fin se pueden realizar medidas de:

- La turbidez.
- La demanda catiónica.
- El grado de floculación.

En estos casos los equipos de laboratorio son más especializados y no es frecuente encontrarlos en laboratorios de control de procesos industriales.

El control del proceso exige la instalación de controles *on-line* que han de adaptarse al circuito de cada máquina.



Medición y control de la retención

QUÍMICA DEL ALUMINIO EN LA FABRICACIÓN DEL PAPEL

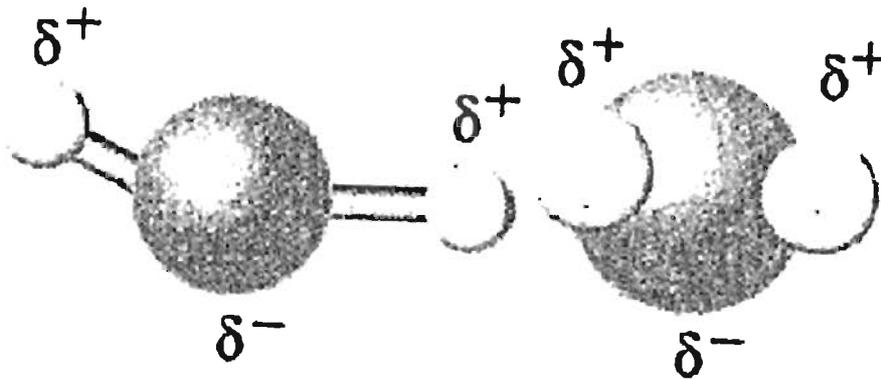
El aluminio ha jugado tradicionalmente un papel muy importante en la fabricación del papel como elemento regulador del pH para que se produzca el encolado del papel en condiciones favorables. Actualmente bien como sulfato de aluminio o a través de sus sales derivadas sigue siendo imprescindible en la fabricación de papel. Por sus características químicas y en combinación con el agua desarrolla una gama muy amplia de efectos beneficiosos para la producción de papel.

Química coordinada del agua

El agua actúa de un modo decisivo en la fabricación de papel, no sólo como medio de transporte de las fibras de celulosa y del resto de los componentes del papel, sino que constituye la fase líquida en la que todos los productos químicos y las materias primas se encuentran disueltos o en suspensión y se interrelacionan reaccionando de acuerdo con las leyes generales de la química.

El agua, de acuerdo con su estructura molecular, está compuesta por dos átomos de hidrógeno y uno de oxígeno unidos por enlaces covalentes polares constituyendo un enlace relativamente fuerte en el que los átomos de hidrógeno se encuentran con dos electrones en vez de uno y el oxígeno con ocho electrones periféricos en lugar de seis.

Este tipo de enlace da lugar a que la molécula de agua se encuentre polarizada y presente donde zonas claramente diferenciadas en función de su carga eléctrica siendo el oxígeno más electronegativo y provocando una atracción más fuerte que los átomos de hidrógeno hacia los electrones que se comparten.



Esquema molécula de agua

Se forma por consiguiente un "**momento dipolar-eléctrico**" que explica el poder disolvente del agua para determinadas sales.

Además de los enlaces covalentes existen otros enlaces llamados **puentes de hidrógeno** como consecuencia de la atracción de los dipolos del agua formándose grupos de 3 a 9 moléculas y con ello se producen agregados temporales de moléculas de agua que hacen que esta se comporte como un líquido.

Los enlaces por puentes de hidrógeno son 20 veces más débiles que los enlaces covalentes.

Química coordinada del aluminio

En la fabricación de papel se usan diferentes compuestos de aluminio, siendo el más común el sulfato de alúmina o alumbre. Se puede afirmar que, en la fabricación de productos papeleros, el aluminio siempre está presente a través de sus muy diversos compuestos.

Entre los múltiples efectos que produce la utilización de sulfato de aluminio en la fabricación de papel, cabe señalar los siguientes:

- Agente de retención (cargas, finos, pigmentos...).
- Aditivo en drenaje.
- Aditivo en formación.
- Neutralizador de basura aniónica.
- Agente de control de pH.
- Flocculador en estaciones de depuración de aguas.
- Agente en el control del pitch.
- Absorbedor de contaminantes en el encolado alcalino.
- Agente en el encolado con resina en medio ácido.
- Catalizador ácido en el curado de resinas para la resistencia en húmedo.

Además del sulfato de alúmina que produce algunos efectos negativos, existen otros compuestos alternativos de aluminio que se utilizan con cierta frecuencia como el Aluminato Sódico (AS) y el Cloruro de Polialuminio (PAC) que minimizan esos efectos negativos del alumbre y que se pueden resumir en:

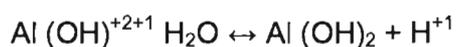
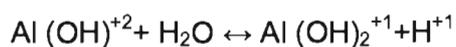
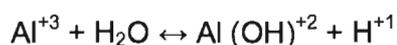
- Que es corrosivo.
- Puede degradar la resistencia del papel si se usa en exceso.
- Produce papeles que resisten peor el envejecimiento.
- No se puede usar fácilmente el carbonato cálcico como carga.
- Los depósitos de alumbre en la parte húmeda son un problema serio.

La actividad de los compuestos de aluminio se explica por el comportamiento químico de sus soluciones acuosas.

Hidrólisis acuosa

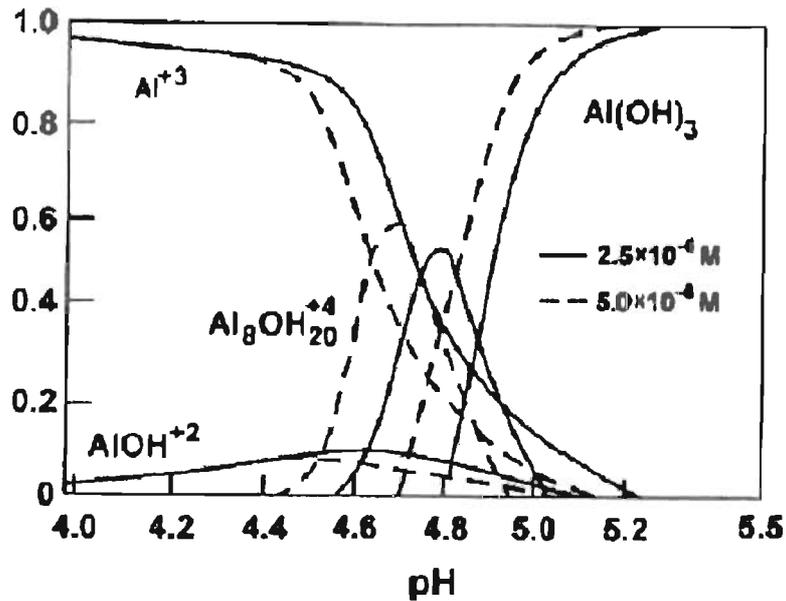
La alta carga de los iones aluminio hace que sea un excelente coagulante de materia coloidal. Las sustancias ligantes en las reacciones con aluminio son moléculas de agua o iones OH. Estas reacciones explican la naturaleza ácida de compuestos de sulfato de alúmina en medio acuoso. Cuando sales de aluminio de aniones que no forman complejos como el Cl⁻ se disuelven en agua a pH < 3 la forma predominante del aluminio es [Al(H₂O)₆]⁺³.

Si el pH del medio se incrementa suceden las siguientes **reacciones** que simplificadaamente se resumen en:



El aluminio forma diferentes especies en equilibrio y la concentración de estas especies depende del pH de la solución.

Distribución de los tipos de aluminio en función del pH



Curvas de equilibrio de distintas especies de aluminio

Experimentalmente se han podido representar las curvas de equilibrio o de existencia de los diferentes tipos de aluminio en función del pH, existiendo diferentes familias de curvas según el rango de pH y la concentración de Cloruro de Aluminio que se esté analizando.

Estas curvas ponen de manifiesto que según el pH habrá especies con mayor o menor carga y ayudan a explicar por qué los procesos de fabricación de papel en medio ácido tienen lugar en un rango de pH donde los compuestos de aluminio tienen una mayor cationicidad.

En los rangos de pH intermedios los tipos mononucleares de aluminio tienden a asociarse, en un proceso que se llama "**olación**". Este proceso da lugar a la formación de especies polinucleares que producen una mayor carga catiónica.

Adsorción de aluminio

A bajo pH, la adsorción de las diferentes especies de aluminio por las fibras de celulosa tiene lugar por intercambio iónico con los grupos carboxilo. Un aumento en la adsorción se produce en el rango de pHs donde se forman tipos polinucleares, muy probablemente porque se formen puentes de hidrógeno.

También es posible que se produzca reversión de la carga de la celulosa precisamente cuando existen especies polinucleares.

A pHs bajos no es posible la reversión porque sólo tiene lugar un intercambio iónico y a pHs altos las especies de Aluminio tienen carga negativa. Por consiguiente sólo a pHs intermedios puede ocurrir la reversión de la carga de la celulosa.

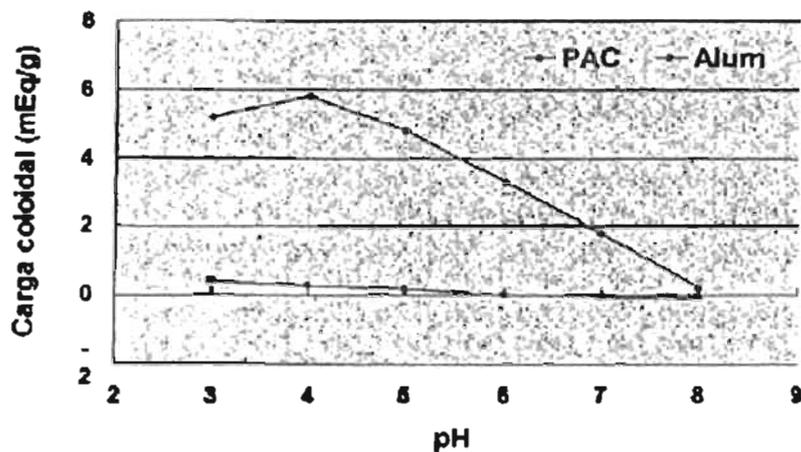
Otro aspecto esencial es que el aluminio es un coagulante efectivo para los finos y existe una adsorción preferencial lo que conlleva una influencia muy favorable para el drenaje y la formación de la hoja.

Función de la sal de aluminio en el encolado con resina

⑥ Agente de retención

⑥ Ligante de la resina a la superficie de la fibra

Carga coloidal y pH de las sales de aluminio



Utilización de PAC

El clorhidróxido de aluminio conocido comúnmente como **Cloruro de Polialuminio** o por las siglas **PAC** es un producto que se presenta en el mercado bajo diferentes formulaciones químicas como sucede con todos los compuestos del aluminio. Responde a una fórmula genérica $Al_n(OH)_mCl_{(3n-m)}$ en la que $0 < m < 3n$ en la que una serie de polihidroxiclورو de aluminio sustituye todos o parte de los iones OH por iones cloruro.

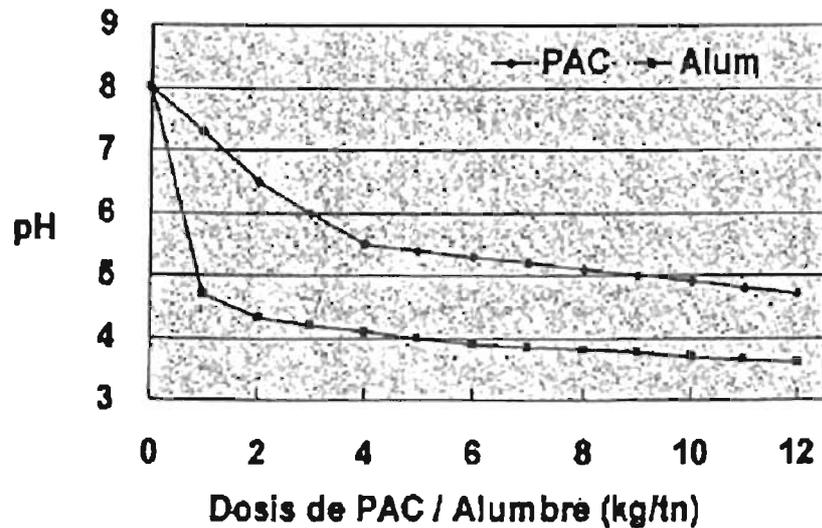
No están del todo definidas las reacciones de polimerización de estos compuestos que dependen fundamentalmente de la concentración de los iones Hidroxilo (OH). La reactividad del PAC se caracteriza específicamente por la relación Al/Cl o porcentaje de basicidad que hace referencia al grado de neutralización del producto.

Según este parámetro, los productos PAC se pueden agrupar en tres categorías:

- Baja basicidad (entre 0 y 16,67%).
- Basicidad moderada (entre 16,67 y 50%).
- Alta basicidad (entre 50 y 83,3%).

Las dos primeras categorías se utilizan en aplicaciones papeleras y la tercera se usa como coagulante en depuración de aguas.

pH de las sales de aluminio



Comparación de PAC y alúmina

- ⑥ El PAC retiene la carga coloidal a mayor pH
- ⑥ El PAC reduce menos el pH que el alumbre, en igualdad de dosis
- ⑥ El carbonato y la alúmina forman sulfato cálcico insoluble
- ⑥ El carbonato y el PAC forman cloruro cálcico soluble

La utilización de PAC respecto al sulfato de alúmina tiene determinadas ventajas como:

- No acidificar el sistema de aguas tanto como el sulfato de alúmina.
- Actuar en el encolado tanto en condiciones alcalinas como ácidas.
- Ayudar al control del pitch.
- Mejorar la retención de finos y cargas.
- Ayudar en la reducción de depósitos.
- Permitir la neutralización de sustancias interferentes.

También el PAC presenta ciertas desventajas como:

- Ser más caro que el sulfato de alúmina comparado a igual concentración de Al_2O_3 .
- Introducir polímeros de hidroxialuminio.
- Ser sensible a las condiciones de pH y alcalinidad.
- No se debe diluir con agua fresca.
- Hidrolizarse rápidamente a hidróxido de aluminio insoluble.

Aluminato sódico

Hace unos años el **Aluminato Sódico (AS)** tuvo un importante desarrollo comercial como aditivo en la fabricación de papel como ayuda en la retención de finos y cargas, para estabilizar y ajustar el pH de las aguas coladas, para evitar el deterioro de la resistencia del papel por exceso de acidez, y para incrementar la opacidad del papel.

Estas aplicaciones han caído en desuso en los últimos años por la aparición de otros aditivos con mejores resultados económicos y en la actualidad el

Aluminato Sódico se utiliza en el tratamiento de aguas por su capacidad floculante en competencia con otros productos químicos.

Ocasionalmente, en fábricas que tienen dificultades con el encolado con resina pueden corregir esta situación dosificando aluminato sódico en un punto conveniente del circuito corto de aguas coladas, como solución alternativa de emergencia.

La adición de aluminato sódico en el sistema de aguas coladas permite enriquecer el sistema en iones aluminio sin introducir aniones sulfato como sucedería si se deseara aumentar la dosis de sulfato de alúmina.

CONCLUSIONES

Se han expuesto los principios generales en los que se basan las relaciones intermoleculares de los diferentes materiales que componen el papel e intervienen en el proceso de producción.

El control de los parámetros en la parte húmeda es esencial para optimizar la acción de los aditivos químicos usados para mejorar la retención, el drenaje y la formación de la hoja. La dosificación de estos productos y los puntos de adición son esenciales para obtener la máxima efectividad.

Finalmente el Aluminio (Al) ha estado siempre presente en toda la historia de la fabricación de papel bajo diferentes composiciones químicas mostrando siempre la necesidad de su utilización para mantener el pH en los niveles adecuados para lograr un buen encolado del papel cualquiera que sea el tipo de encolante utilizado, natural o sintético.

TEMA 2

CARGAS Y PIGMENTOS EN LA FABRICACIÓN DEL PAPEL

INTRODUCCIÓN

En la composición de la mayor parte de los papeles se encuentran productos no celulósicos que confieren al papel determinadas propiedades complementarias de las que se pueden obtener las fibras de celulosa convenientemente tratadas. Entre estos productos destacan las cargas inorgánicas y las sintéticas, que de acuerdo con su composición química y sus características físicas se comportan de diferente manera cuando intervienen en la composición de un papel. Esta unidad didáctica se dedicará al estudio de estos productos, analizando sus propiedades y el objetivo que se persigue con su utilización

CARGAS Y PIGMENTOS

Las cargas utilizadas como materia prima en la fabricación de la mayor parte de los papeles son polvos finos de blancura elevada. Pueden ser minerales naturales o bien estar formados sintéticamente de varios materiales.

El objeto de su utilización obedece a:

- Rellenar los espacios interfibrilares y hacer la superficie del papel más suave y uniforme mejorando su imprimabilidad, aumentando su opacidad, mejorando su estabilidad dimensional y el brillo. En ocasiones, se mejora también la blancura.
- Reducir los costos de composición del papel ya que, salvo excepciones, el precio de las cargas minerales es menor que el precio de la celulosa. La utilización de cargas con precio superior al precio de la celulosa sólo se contempla cuando esa carga (normalmente es el bióxido de titanio) aporta al papel unas propiedades que de otro modo no se pueden conseguir.

En la utilización de cargas en la composición de los papeles no todo son ventajas, ya que aportan una relativa pérdida en la unión entre las fibras y, por consiguiente, disminuyen las resistencias mecánicas del papel y de su rigidez, pudiendo incrementar el posible desprendimiento de polvillo. También puede incrementar el efecto de doble cara si no se consigue una buena distribución de las cargas entre ambas caras del papel.

Un aspecto muy importante cuando se utilizan cargas en la masa del papel es la **retención** de las mismas cuando se forma la hoja y es preciso conseguir la máxima retención posible usando agentes de retención para ello. No obstante si las propiedades más apreciadas que aportan las cargas al papel son las propiedades superficiales, si las cargas se adicionaran al papel en superficie mediante prensas de tratamiento superficial o mediante las estucadoras se conseguirían los mejores efectos y además prácticamente el 100% de retención. Éste es el motivo por el que se utilizan cargas en las formulaciones de los baños usados en los tratamientos superficiales, conociéndose en estos casos bajo la denominación de **pigmentos** y llamando **baños pigmentados** a los que los contienen.

Por consiguiente, si hablamos de **cargas** nos referimos a su utilización en masa y cuando se habla de **pigmentos** a su utilización en tratamientos superficiales. En ambos casos, se utilizan los mismos minerales y tan sólo se pueden diferenciar en el grado de finura de los mismos utilizando las calidades superiores para los baños pigmentados.

Cargas minerales habitualmente utilizadas en la composición de los papeles



PROPIEDADES DE LAS CARGAS

A continuación se describen las propiedades que caracterizan a estas materias y que hacen referencia directa a lo que pueden aportar al papel, teniendo también en cuenta que para una utilización eficiente de las mismas habrá que conocer:

- La capacidad de dispersión al mezclarlos con agua.
- La retención en la parte húmeda de la máquina de papel.
- Los efectos positivos y negativos que pueden aportar al tipo de papel que se desea fabricar.

Propiedades físicas y químicas de las principales cargas utilizadas, que tienen una relación directa con las propiedades que se desean obtener en determinadas clases de papel

CARGAS MINERALES

Propiedades Físicas y Químicas

1. Índice de refracción
2. Tamaño de partículas (retención)
3. Distribución de partículas
4. Forma de las partículas (blancura-brillo)
Esféricas = Mejores propiedades ópticas
5. Capacidad de agregación (opacidad)
6. Superficie específica

A mayor superficie - Menor resistencia

- Adsorción
- Encolado
- Doble carga
- Agentes de retención



7. Peso específico
8. Capacidad absorción de tinta
9. Blancura
10. Brillo
11. Carga Eléctrica superficial
(-20mv/+20mv)
12. Composición química
13. Abrasividad



PROPIEDADES OPTICAS

Las propiedades ópticas tales como blancura, color, opacidad y brillo están directamente relacionadas con la composición química, el índice de refracción, la distribución del tamaño de las partículas y su forma exterior que se relaciona con la superficie específica de las partículas.

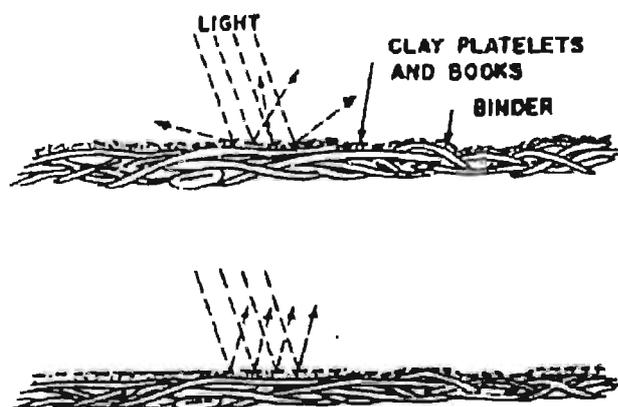
Cada carga mineral tiene sus propias características que transmite al papel en la medida que participe porcentualmente en su composición.

La blancura depende del tipo de carga que se utilice, de su pureza y de la depuración a la que haya podido ser sometida. El caolín y el carbonato cálcico precipitado son particularmente apreciados por su blancura.

La opacidad depende del índice de refracción y del tamaño y forma de las partículas. Cuanto mayor sea el índice de refracción así lo será la opacidad a obtener. En este sentido el bióxido de titanio supera al resto de las cargas aunque su precio también es muy alto.

TAMAÑO Y FORMA DE LA PARTÍCULA

La forma y el tamaño de las partículas de carga mineral tienen influencia en las propiedades ópticas transmitidas al papel. El caolín que se presenta con una forma exterior en forma de plaquetas planas es el más adecuado para conseguir buenas prestaciones de brillo una vez supercalandrado el papel, tal y como se muestra en la figura siguiente:



Comportamiento superficial del papel

En los cuadros siguientes se indican los valores de blancura y de los índices de refracción de una serie de cargas que pueden permitir adquirir un criterio de selección entre las mismas comparando estas propiedades ópticas entre sí.

BLANCURA EN SECO

	%
CAOLÍN	
• Hídrico	78 - 90
• Calcinado	90 - 95
CARBONATO CÁLCICO	
• Molido	80 - 95
• Precipitado	95 - 100
BIÓXIDO DE TITANIO	98 - 100
TALCO	85 - 90
SÍLICE, SILICATOS	93 - 99
HIDRÓXIDO DE ALUMINIO	97 - 100



ÍNDICES DE REFRACCIÓN

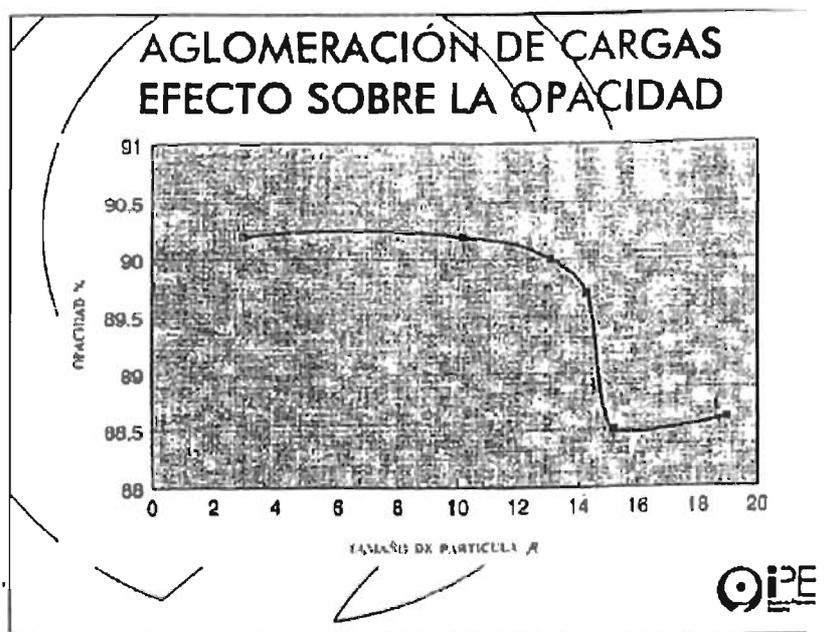
Caolín hídrico	1,57
Caolín calcinado	1,60
Carbonato cálcico	
• Molido	1,59
• Precipitado	1,59
Bióxido de titanio	
• Anatasa	2,55
• Rutilo	2,76
Sílice	1,45
Silicatos	1,55
Celulosa	1,55
Aire	1



Se consigue obtener una superficie muy plana y cerrada del papel que permite una buena reflexión de la luz. Las partículas de formas redondeadas o esféricas aportan menos brillo al papel y se utilizan para papeles mate (carbonato cálcico).

El tamaño de las partículas es importante con relación a la opacidad y, en general, se puede afirmar que a mayor tamaño mayor opacidad, pero esta afirmación es válida hasta un determinado tamaño a partir del cual se produce una disminución del efecto que se quiere alcanzar.

Se pueden producir además aglomeración de partículas por efecto de su unión entre sí y con la colaboración de agentes de retención y tal como se ilustra a continuación.



A partir de un cierto tamaño, la opacidad decrece y con la consecución de una mayor retención se produce un colapso en la aglomeración de las partículas y desciende la opacidad.

Salvo en el bióxido de titanio cuyas partículas tiene forma esférica, el resto de las cargas tiene diferentes formas (plaquetas, prismática, romboédrica, etc.) Para hacer comparables sus tamaños se acude al diámetro de una esfera equivalente en volumen.

El tamaño medio de las partículas y su distribución estadística afectan a una serie de propiedades a adquirir por el papel y a la capacidad de retención de las cargas. Los datos que se indican a continuación ilustran sobre los diferentes tamaños que habitualmente tienen las diferentes cargas que se utilizan.

CARGAS MINERALES
Tamaño medio de partículas

	Tamaño medio μ	% entre 0,2 μ y 8 μ
Pigmentos plásticos	0.37	85
Bióxido de titanio	0.37	85
Caolín	0.60	33
Carbonato cálcico precipitado	0.80	43
Carbonato cálcico Molido	0.95	33
Hidrato de aluminio	1.0	26
Caolín calcinado	1.1	34
Talco	1.2	27
Sulfato aluminico cálcico	2.1	6
Silicato aluminico cálcico	0.82	29



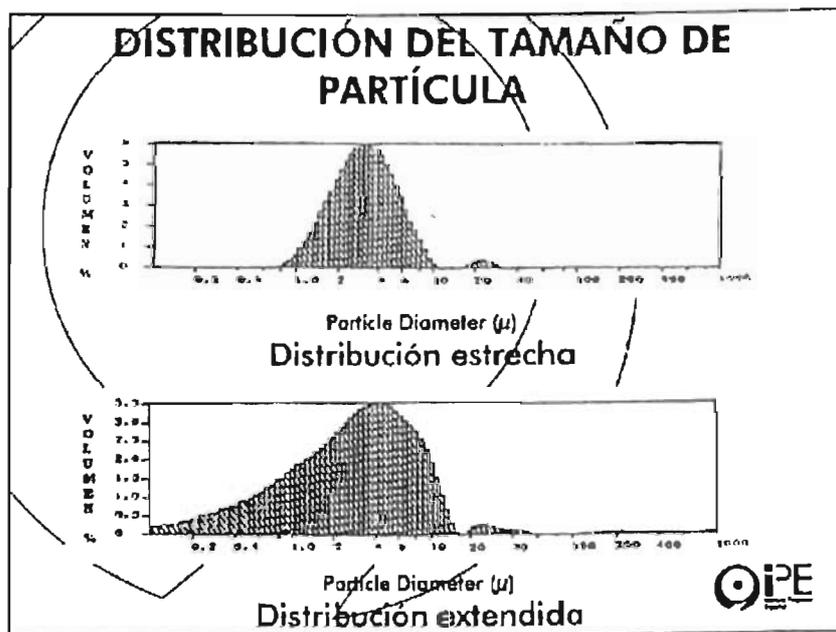
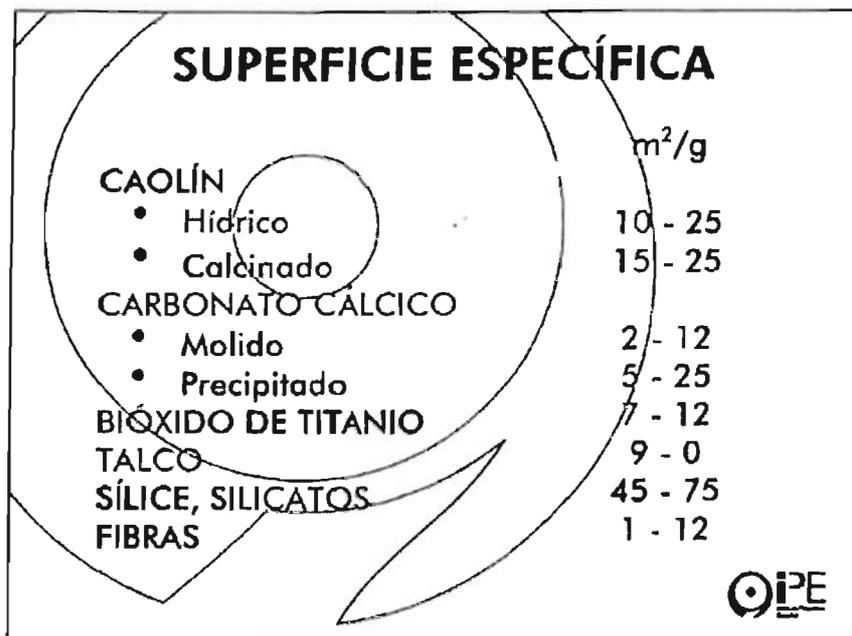
La forma y tamaño de las partículas también afecta a las propiedades mecánicas del papel y a su imprimabilidad.

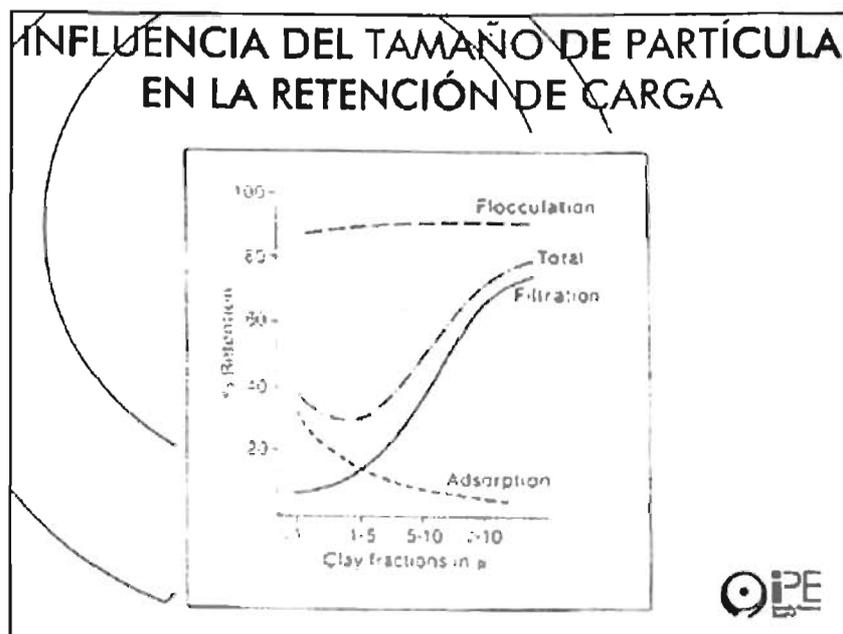
SUPERFICIE ESPECÍFICA

El tamaño de las partículas, su distribución estadística y su forma tienen efecto directo en la superficie específica de cada carga. En general, a mayor área específica, mejor imprimabilidad pero menores resistencias mecánicas al debilitar las relaciones interfibras y más dificultad para el encolado.

La superficie específica también influye en el consumo de aditivos químicos, ya que aumentará la adsorción superficial de productos químicos con el aumento de la superficie específica.

A continuación podemos apreciar los valores que tienen las superficies específicas de las diferentes cargas que se utilizan.





ABRASIVIDAD

La utilización de cargas en masa supone siempre la posibilidad de que se produzca una cierta abrasividad en las partes metálicas de la máquina de papel y, sobre todo, en las telas de plástico de la sección de formación. Hay que evitar de modo absoluto que las cargas minerales vayan mezcladas con trazas de algún material silíceo (arena) y es conveniente hacer análisis periódicos de abrasividad como control de calidad en el suministro de este tipo de materias primas.

Una carga determinada puede comportarse de modo diferente frente a distintas superficies. Por ejemplo: el carbonato cálcico molido puede gastar más las telas de plástico que las metálicas en comparación con el caolín.

SOLUBILIDAD

La solubilidad en agua de los caolines naturales es muy limitada alrededor del 0,1% y no se ve afectada por el pH. La solubilidad del talco es también muy baja, pero con pH ácido puede llegar al 3% o 4%.

El carbonato cálcico se disuelve en medio ácido descomponiéndose en óxido de calcio y anhídrido carbónico, y decrece su solubilidad aumentando la temperatura.

El agua pura que contenga carbonato cálcico tendrá un pH básico comprendido entre 8,4 y 9,9 dependiendo del anhídrido carbónico disuelto.

pH

El pH de las cargas dispersadas depende de los componentes disueltos con el mineral, pero en general puede afirmarse que el caolín tiene un pH ligeramente ácido entre 4,5 y 5, mientras que el talco y el carbonato cálcico es alcalino.

ENERGÍA SUPERFICIAL

La energía superficial o tensión superficial de un sólido es una característica perfectamente determinable y que mide el ángulo de contacto interfacial entre el agua y algunos líquidos orgánicos (yoduro de metileno, tetrabromoetano, etc.). La hidrofilia o hidrofobia de un sólido como una carga mineral está relacionada con la energía superficial. En la práctica es un indicativo de la facilidad o dificultad para ser mojado por un líquido (agua o tinta de impresión). Por definición, una superficie es mojada por agua cuando el ángulo de contacto es inferior a 90°.

TIPOS DE CARGAS

Una vez estudiadas las propiedades generales de las cargas que van a afectar a las propiedades del papel, se pueden analizar las propiedades concretas de las cargas más usadas

Cargas minerales (caolines, carbonatos cálcicos, talco, etc)

El **caolín** es un mineral natural con diferentes formulaciones químicas que básicamente son silicatos hidratados de aluminio y cuyas minas se localizan en diferentes países de todo el mundo. Para su comercialización como carga del papel es preciso depurarlo previamente y en el mercado existen fundamentalmente dos **tipos de caolín**: primario y secundario. Ambos difieren algo en su composición, pero, sobre todo, en la forma y tamaño de la partícula, el secundario es menos plano y más fino. Las plaquetas de caolín

son hexagonales y esta forma es la causante de que los papeles que contienen caolín al ser calandrados puedan alcanzar mucho brillo. Estas plaquetas se presentan habitualmente formando dos capas unidas entre sí por puentes de hidrógeno.

Esta estructura ideal, a veces, se distorsiona por sustitución isomórfica del aluminio por hierro u otros metales. Las capas tienen una carga negativa y en los bordes una carga positiva. Esta polaridad explica la tendencia a poder aglomerarse con cierta facilidad el caolín y la necesidad de utilizar dispersantes para su mezcla con el agua y obtener dispersiones con alto contenido en sólidos.

El caolín se utiliza como carga en masa y como pigmento en baños de estucado para fabricar una gran variedad de papeles a los que proporciona la mejora de las propiedades ópticas generales de las cargas inorgánicas.

El **talco** es un silicato hidratado de magnesio con estructura laminar de tres capas que no se encuentra en la naturaleza en estado muy puro, por lo que para refinarlo es preciso triturarlo, lavarlo por flotación y micronizarlo a diferentes tamaños de partículas. Su superficie es muy suave e hidrofóbica que le proporcionan sus propiedades más características como la de reducir la pegajosidad de las partículas de resina (pitch) de las pastas celulósicas o la de los stickies que acompañan a las pastas hechas con papel reciclado. Actúa, por consiguiente, como dispersante de este tipo de materias untuosas y pegajosas.

Para su utilización, se debe dispersar muy bien y adicionarlo en los puntos del proceso que presenten mayores problemas, preferiblemente en la cabecera del proceso y donde haya buena agitación para asegurarse una buena mezcla con la pasta a tratar. Para mejorar su retención en el circuito de cabeza de máquina es conveniente utilizar un agente de retención.

El **carbonato cálcico** se presenta ahora en el mercado bajo dos tipos diferentes, como carbonato cálcico molido y como carbonato cálcico precipitado. Es un mineral muy abundante en la naturaleza, siendo los minerales más abundantes: la calcita, el aragonito y la vaterita. El cristal tipo del carbonato cálcico es romboédrico, formando dobles pirámides de tipo acicular.

El carbonato cálcico molido se utiliza como carga en masa, mientras que el precipitado se usa más como pigmento en los baños de estucado por poseer una mayor pureza y finura de partículas.

En general, es una carga de bajo costo y alta blancura que es poco soluble en medio alcalino, siendo cada vez más utilizada al haberse extendido la tecnología de encolado en medio neutro o ligeramente alcalino, desplazando en muchos casos la utilización de caolín.

En medio ácido se descompone en óxido de cal y dióxido de carbono que al ser gas se desprende de la masa acuosa de pasta dando lugar a gran cantidad de espuma muy difícil de controlar. El incremento de iones calcio puede provocar precipitados de sulfato cálcico u oxalato cálcico que se traducirán en la aparición de incrustaciones en tuberías y válvulas.

Los carbonatos molido y precipitado proporcionan al papel buena blancura, buena opacidad y lisura superficial, siendo ligeramente superiores las prestaciones del carbonato precipitado.

Sin embargo, no proporciona mucho brillo, por lo que se utiliza sólo o mezclado con caolín cuando se pretende fabricar papeles mates o semimates supercalandrado.

Pigmentos especiales (caolín calcinado, silicato sintético, dióxido de titanio, etc)

En este apartado se incluyen las cargas y pigmentos de consumo más restringidos y que tienen alguna propiedad singular además de las propiedades comunes al conjunto de cargas; se incluyen por tanto el dióxido de titanio, los caolines modificados, y otros pigmentos sintéticos.

El **dióxido de titanio**, que se usa en la fabricación de papel, es un pigmento formado por partículas semiesféricas que proporciona altas propiedades ópticas al papel.

El TiO_2 se obtiene del rutilo que tiene un 90% de riqueza y de la ilmenita que contiene entre el 40% y el 60% y se cristaliza de dos formas diferentes con las que se oferta al mercado papeler, la anatasa y el rutilo. En ambos casos, su densidad es elevada y su índice de refracción alto. Esta última propiedad unida al tamaño idóneo de sus partículas dan origen a la alta opacidad que se

consigue con esta carga por lo que se utiliza en la fabricación de papeles laminados, etiquetas especiales, papeles decorativos y como pigmento en papeles estucados de alta calidad. Su elevado precio reduce las posibilidades de utilización en otros papeles de menor valor añadido.

El dióxido de titanio debe utilizarse muy bien dispersado y con un agente de dispersión ya que su retención resulta dificultosa dada su alta densidad y por otra parte su precio.

Los **caolines modificados** se pueden obtener mediante una calcinación controlada a altas temperaturas o mediante un tratamiento químico. En el primer caso, el caolín se tritura finamente y después se calcina a 1000 °C en condiciones muy estrictas de control. De este modo, se consiguen unas plaquetas de caolín que se pueden agregar entre sí muy fácilmente y por ello conseguir en el papel un mayor brillo, lisura y blancura además de obtener una superficie en el papel muy cerrada y con una microporosidad que mejora las condiciones de imprimabilidad del papel.

La modificación química del caolín es una tecnología más reciente que permite obtener un caolín menos abrasivo, más voluminoso y con una mayor afinidad por las fibras de celulosa al tener una cierta cationicidad.

El **hidróxido de aluminio (trihidrato)** es un producto sintético fabricado a partir de la bauxita y la sosa caustica que se usa como carga en masa y como pigmento mejorando la blancura, la lisura y la imprimabilidad de los papeles de alta calidad. La blancura de esta carga es muy elevada, sus partículas tienen un tamaño pequeño con forma de plaquetas. En algunas aplicaciones se puede considerar como sustitutivo del dióxido de titanio.

Existen también **pigmentos orgánicos** hechos a partir de aldehidos de urea-formol que se caracterizan por su buena opacidad superior incluso al dióxido de titanio. Tiene una excelente estructura porosa y baja densidad, pero su precio es muy alto.

Se han desarrollado otros pigmentos plásticos de partículas esferoidales derivados de co-polímeros de poliestireno y acrilatos de estireno con altas prestaciones de opacidad pero su precio no ha permitido la expansión de su consumo.

El **sulfato cálcico** es una carga obtenida partiendo de la gypsonita, que posee una alta blancura y se utiliza sólo o mezclado con caolín o carbonato. Tiene una cierta solubilidad en agua con la que hay que contar a efectos de conocer la retención real en el papel. A igualdad de porcentaje de carga incorporada al papel sus resistencias mecánicas permanecen más altas que con otras cargas.

EFFECTOS DE LAS CARGAS EN LAS PROPIEDADES DEL PAPEL

La utilización de cargas minerales en la composición de los papeles obedece a la necesidad de conseguir determinadas propiedades que se enumeran a continuación.



La utilización de cargas tanto en masa como en superficie tiene ventajas y desventajas en relación con la modificación que introducen en las propiedades del papel. La elevada proporción de finos, la forma diferente de sus partículas, su alta densidad y dureza y sus mejores cualidades ópticas en relación con las fibras, así como su incapacidad de formar puentes de hidrógeno son los **factores decisivos que afectan a las propiedades del papel.**

La estructura de la red de fibras en la hoja de papel es relativamente esponjosa y deja mucho espacio libre, permitiendo que las partículas de carga

rellenen esos huecos y modificando las resistencias mecánicas de la hoja e interactuando con la luz u otros factores externos.

El tamaño, la distribución y la forma de las partículas y su introducción en la red fibrosa tienen una gran influencia en las propiedades finales del producto fabricado, además de los aditivos químicos que puedan acompañarles.

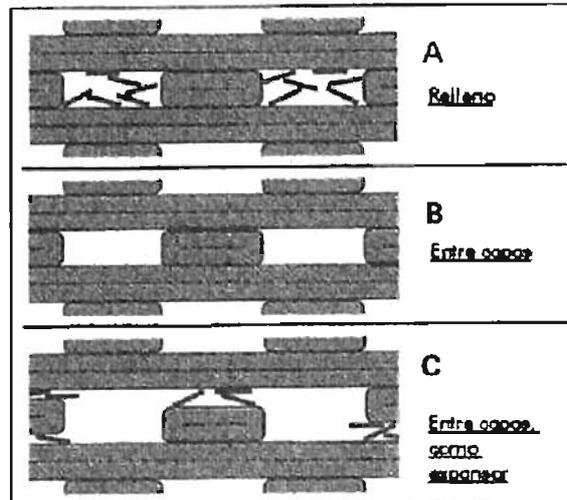
Las partículas de carga deben situarse, una vez retenidas por la hoja de papel, en el interior de la misma y según su posicionamiento afectará de modo diferente al cambio de propiedades del papel, tal como se explica a continuación.

En las características físicas

Las cargas se ubican en el interior de la red de fibras de tres modos diferentes:

- Puede simplemente rellenar los huecos interfibrilares siendo capaz de mejorar la opacidad (Caso A).
- Puede incrustarse como una capa muy fina entre las fibras, sobre todo, si las partículas son en forma de plaquetas en cuyo caso las propiedades mecánicas y las ópticas no se verán afectadas, aunque esta posibilidad se presenta excepcionalmente (Caso B).
- Puede introducirse en la red de fibras (Caso C) distanciando a las fibras entre sí, expansionándolas, rompiendo algunos puentes de hidrógeno y debilitando mecánicamente la hoja, si bien mejorando la opacidad. Esta situación es la más frecuente y por ello los papeles muy cargados pierden resistencia a la tracción tanto en sentido longitudinal como transversal y también disminuyen la resistencia al desgarro (aunque es menos sensible la pérdida) y la rigidez del papel o cartón.

Como la densidad de las cargas es superior a las de las fibras el espesor del papel decrecerá.



Posición de las cargas en el interior de la hoja

En el encolado

Las cargas pueden influenciar en el encolado interno del papel de dos modos diferentes:

- Adsorbiendo agentes de encolado y evitando su acción sobre las fibras y debilitando, por tanto, la acción encolante.
- Reaccionando químicamente con los componentes esenciales del encolado, como sucede con el carbonato cálcico y el sulfato de alúmina.

El resultado global es que las cargas reducen el grado de encolado. La adición de un almidón catiónico puede mejorar la retención de la resina encolante y paliar los efectos negativos de las cargas con relación al encolado.

Distribución de las cargas en sentido perpendicular al papel

En las máquinas de mesa plana, es conocida la diferencia de caras que se produce entre las dos caras del papel, diferencia que es más acusada cuando

los papeles llevan un contenido de carga mayor. Este defecto se produce por el desgote asimétrico que se produce entre ambas caras y da lugar a una distribución también asimétrica en la dirección perpendicular a las caras del papel de la carga en masa retenida por la hoja y la proporción de finos. En la cara superior las partículas de carga y los finos no llegan a establecer uniones fuertes y pueden desprenderse con facilidad produciendo polvillo y desprendimiento de fibrillas.

La diferencia estructural entre ambas caras conduce a diferencias de blancura, color, lisura, brillo y absorción de tinta entre una superficie y otra del papel. La doble cara puede ser corregida al menos parcialmente aplicando técnicas correctas de calandrado. También puede ser corregida parcialmente cuidando el desgote en la mesa de fabricación o disponiendo de secciones de formación de doble tela aunque estos puedan generar otros efectos secundarios.

En las máquinas de doble tela en las que el desgote se hace en ambas direcciones, el contenido en cargas es mayor en las caras que en el centro de la hoja, lo que redonda en una mejor imprimabilidad y una cierta mayor rigidez del papel, si bien el desprendimiento de polvillo puede llegar a ser un problema.

En las propiedades ópticas

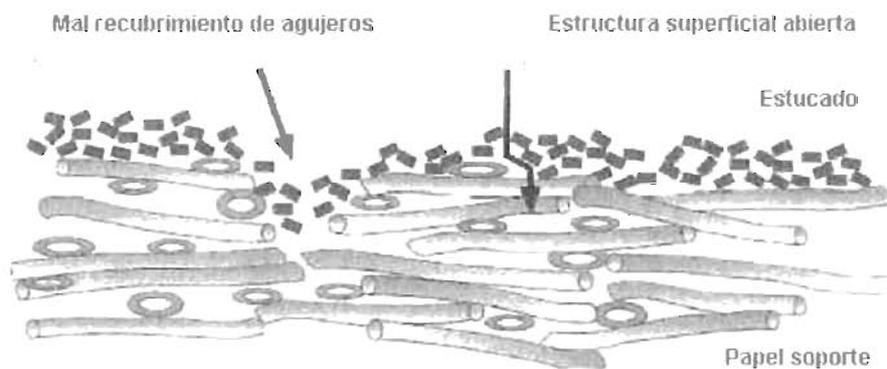
Las cargas se han utilizado tradicionalmente para mejorar las propiedades ópticas del papel debido a que su blancura y opacidad eran superiores a la que se obtenía con las redes de fibras que forman la hoja de papel. Actualmente, el **efecto blancura** ha perdido eficacia en muchos casos dado que muchas pastas químicas alcanzan niveles de blancura muy altos. Por otra parte, algunas pastas mecánicas tienen valores de opacidad casi tan altos como las cargas en cuyo caso hay que recurrir a pigmentos especiales cuando se quiere superar las cifras que pueden ofrecer las propias fibras.

A pesar de las mejoras conseguidas en las pastas, tanto químicas como mecánicas, en orden a conseguir altas blancuras y opacidades, se continua recurriendo a las cargas para mejorar estas propiedades en particular a cargas especiales como los silicatos hidratados por su blancura o el dióxido de titanio por su blancura y opacidad.

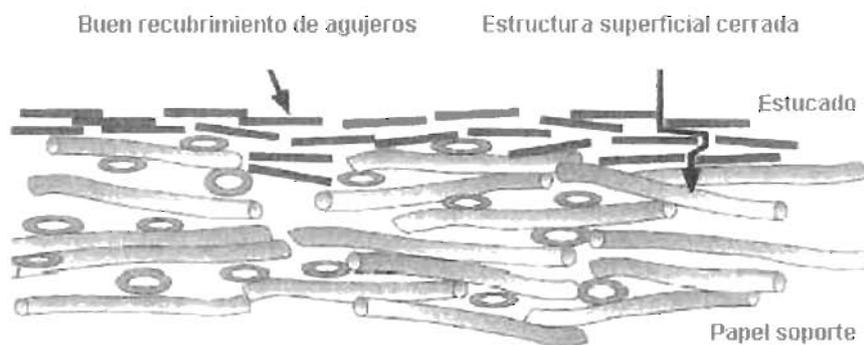
En determinadas clases de papel en los que se requiere un alto brillo es preciso recurrir a la utilización de altos porcentajes de carga, particularmente caolín, para una vez supercalandrados obtener los valores de brillo deseados gracias a la forma de plaquetas de las partículas de carga utilizadas.

En las secciones microscópicas del papel se puede apreciar la colocación de las partículas de caolín retenidas en la hoja, su posicionamiento en la estructura de la hoja y su realineamiento después de calandrar el papel y que explica el brillo que puede alcanzar el papel una vez supercalandrado debido a que las partículas de caolín tienen forma de plaquetas.

Caolín standard en bloque



Caolín modificado en su forma



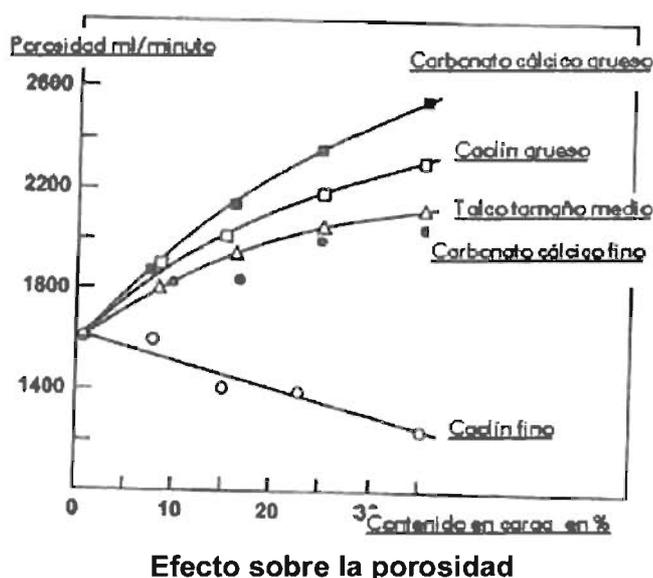
En los papeles de menor gramaje tanto estucados como no estucados la utilización de cargas es determinante para obtener buenas cualidades ópticas en los papeles fabricados.

Las cargas reducen el amarilleamiento de los papeles con pasta mecánica y, en este aspecto, el carbonato cálcico es más efectivo que el caolín o el talco. Sin embargo, el caolín utilizado como pigmento en baños de estucado proporciona una capa suficientemente protectora contra el amarilleamiento.

En las características superficiales

Es ya conocida la importancia que tiene la superficie de los papeles para obtener una buena impresión y para conseguir una mejor calidad en los procesos de estucado. Se ha comentado también la influencia que tienen las cargas para la consecución de brillo en los papeles cargados y supercalandrados.

El tamaño de las partículas de la carga y su contenido porcentual en el papel influye en su porosidad y tal como se aprecia en el gráfico siguiente:



Las partículas finas de caolín reducen la porosidad a medida que aumenta la carga mientras que si se utiliza carbonato cálcico se produce un aumento de la porosidad.

Al imprimir los papeles se desea que la tinta quede en la superficie para tener impresiones brillantes y se distribuya por igual sobre la superficie del papel y a mejorar estas características contribuyen las cargas en particular si se utilizan como pigmento en los baños de estucado.

Aunque desde el punto de vista de la imprimabilidad de los papeles no hay gran diferencia entre el caolín y el talco, éste proporciona un mayor brillo pero con caolín la porosidad es más baja y se consiguen mejores resistencias.

En los papeles supercalandrados el talco tiene una fuerte desventaja ya que aunque produce un mayor brillo y lisura se desprende fácilmente de la superficie de los papeles, ensuciando las prensas de impresión. En estos casos, es preciso utilizar un ligante que fije el talco al papel y el mejor método es dar un baño de almidón en unas prensas de tratamiento superficial

ACCIÓN DE LAS CARGAS EN EL PROCESO DE FABRICACIÓN DEL PAPEL

La utilización de cargas en la fabricación de papel no sólo afecta a las propiedades que se obtienen en la hoja de papel, sino que a lo largo del proceso y desde su punto de adición los sistemas circulatorios de agua-pasta ven modificado su comportamiento en función del tipo de carga añadida y de su cantidad.

En las aguas de proceso

Aunque las cargas son prácticamente inertes pueden causar un cierto impacto en las aguas de fabricación, ya que son algunas parcialmente solubles y, por tanto, modificar la composición iónica y el pH de las aguas de proceso.

El resultado se puede apreciar por la aparición de espuma o por la existencia de depósitos. En otros casos, las cargas como el talco pueden ejercer un efecto favorable al captar sustancias oleofílicas como la resina y dispersarlas en el conjunto de las aguas.

En la retención

Las cargas en determinados papeles representan una proporción muy importante en su composición y el conseguir una buena retención es un

aspecto esencial no sólo desde el punto de vista técnico sino también en el económico.

Las partículas de carga pueden ser capturadas en la masa del papel, bien mecánicamente o bien químicamente con la utilización de un aditivo químico que actúe como agente de retención. Una retención deficiente significa una utilización ineficiente de las cargas en masa, y hay muchos parámetros que influyen en la consecución de una buena retención como son: la composición del papel, el gramaje, la constitución y diseño de la sección de formación, la caja de entrada, la velocidad de la máquina, el régimen de turbulencias, etc.

La retención mecánica de las cargas no se produce en la mesa de formación hasta que se ha formado una primera capa de fibras sobre la tela formadora que actúa como capa filtrante sobre la que se depositan otras fibras, finos y partículas de carga. Cuanto mayor sea el tamaño de las partículas, mayor será la porción de carga retenida, pero evidentemente habrá una cantidad de finos y cargas que se irán con las aguas coladas.

Mediante la introducción de aditivos químicos se logran mejoras notables en la retención, ya que estos productos propician la aglomeración de partículas que luego son retenidas mecánicamente en la red fibrosa.

La primera acción de estos agentes retentivos es provocar su adsorción por parte de los componentes sólidos de la composición del papel para que posteriormente se produzca la retención mecánica de las cargas.

En el desgote

El uso de cargas mejora el desgote en la sección de formación y en las prensas reduciendo en cierta medida el consumo de energía. Los aditivos usados como agentes de retención son del mismo tipo que los usados como agentes de drenaje y al retener las partículas más finas de las cargas ayudan al drenaje de la hoja de papel.

El agua adherida a las partículas de carga y que permanece en las mismas en la sección de secado de la máquina de papel se evapora más fácilmente que el agua retenida por las fibras observándose una reducción en el consumo de energía térmica en los papeles muy cargados.

Abrasión creada por las cargas

El uso de cargas incrementa la erosión en diferentes partes de la máquina de papel y en particular en las telas de la sección de formación. Una retención pobre aumenta las posibilidades erosivas de las aguas coladas ya que éstas irán más cargadas.

Para reducir el impacto negativo de la erosión, no cabe otra medida que la de seleccionar la calidad de las cargas utilizadas evitando que tengan impurezas abrasivas.

Los **carbonatos cálcicos** se caracterizan por ser poco abrasivos y los **caolines** de buena calidad también tiene un contenido bajo de impurezas con capacidad erosiva; sin embargo con el talco hay que extremar los controles de abrasividad porque es más fácil que se presenten con impurezas.

La utilización de cargas con cierta abrasividad puede reducir la vida de las telas formadoras hasta un 75% y el efecto combinado del vacío en las cajas aspirantes y las impurezas causan un impacto muy negativo en la duración de las tela y de las cubiertas de las cajas aspirantes en las que se ha llegado a utilizar materiales de gran dureza (cerámica) para evitar su desgaste.

Existen aparatos y métodos de ensayo normalizados que permiten controlar los niveles de abrasividad de las cargas utilizadas.

DISPERSIÓN Y MANEJO DE LAS CARGAS

Antes de añadir las cargas a la pasta en una tina mezcladora es preciso que esté bien dispersada en agua a fin de romper la aglomeración de partículas y conseguir la máxima finura. Aun cuando actualmente las cargas minerales se ofertan con gran limpieza, puede ser necesaria una cierta depuración. Las cargas deben estar exentas de materiales abrasivos.

Estos materiales se reciben en la fábrica a granel o en grandes sacos contenedores (*big bags*) y en cada fábrica se arbitran los medios necesarios para su descarga y transporte interior, previos a su conversión en material disperso en agua.

Para su dispersión se utilizan agentes diápersantes, tales como polifosfatos o poliácridatos, que se añaden en el dispersor para conseguir fluidez en el transporte por tubería de las cargas preparadas y con la consistencia más alta

posible. Un exceso de dispersante puede ser perjudicial para conseguir una buena retención.

Los dispersantes aumentan la carga aniónica y si ésta es excesiva interfiere en la acción de otros aditivos catiónicos. Cada tipo de carga necesita dosis diferentes de dispersante y en concreto el talco necesita una mayor dosis que el caolín.

Las dispersiones de cargas y pigmentos pueden ser depurados en depuradores vibrantes.

Con el fin de paliar los efectos negativos de algunas cargas se está desarrollando la posibilidad de utilizar cargas y pigmentos pretratados con polímeros naturales (almidón) o sintéticos.

CONCLUSIONES

Como sucede en todo el proceso de fabricación la utilización de cualquier ingrediente en la composición del papel tiene aspectos favorables, y por eso se utilizan, pero también existen efectos secundarios no tan positivos que es preciso mantener controlados. Las cargas no son una excepción a este principio general de fabricación y a lo largo de todo lo anteriormente expuesto se pueden apreciar las ventajas y los inconvenientes que la utilización de cargas minerales aporta al papel.

TEMA 3

ENCOLADO INTERNO DEL PAPEL

INTRODUCCIÓN

En esta unidad didáctica se pretende estudiar los principios básicos que rigen la operación de encolado y la propiedad que adquiere el papel con la acción de los encolantes.

Se analizan los diferentes tipos de encolantes (naturales y sintéticos) que actualmente se utilizan, sus ventajas e inconvenientes y condiciones que se deben cumplir para que sean eficaces.

También se exponen las condiciones que debe reunir la máquina de papel para llevar a buen término el encolado del papel.

CONCEPTOS BÁSICOS DE LA HUMECTACIÓN Y PENETRACIÓN DEL AGUA

Prácticamente la totalidad de los papeles, a excepción de los papeles tissue y los papeles secantes, deben tener una cierta resistencia a ser humectados por agua y evitar que los líquidos penetren en su estructura fibrosa. El **encolado del papel** puede ser definido como un proceso en el que unos determinados aditivos químicos le confieren al papel estas propiedades de resistencia al agua.

Cuando estos productos químicos se añaden en masa y se produce su retención por las fibras en la parte húmeda de la máquina de papel estamos hablando del “**encolado interno**”. Si por el contrario la adición de productos encolantes se realiza en las prensas de tratamiento superficial (Size-Press), entonces hablamos de “**encolado superficial**”.

La penetración de líquidos usualmente se relaciona con la absorbencia y la hidrofobicidad (repelencia al agua). El control de estas propiedades obedece a los siguientes objetivos

- Control de la penetración de líquido en los tratamientos superficiales.

- Control de la absorción de líquido o de agua en un proceso de impresión.
- Control de la impermeabilidad que necesitan determinados papeles o cartones (envases de leche, papeles de embalaje, papeles decorativos...).

Es esencial tener en cuenta la utilización final del papel para que conserve todas sus características de encolado a través de todas las fases de manipulación hasta su utilización final.

La resistencia del papel al agua no significa que sea resistente también a la penetración de otros líquidos (aceites, alcoholes, etc.) Habrá que utilizar tests específicos para cada líquido considerado.

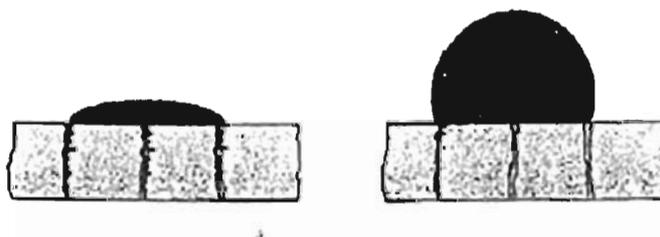
¿Qué es el encolado?

Tratamiento del papel con el propósito de reducir la velocidad de penetración de líquidos.

Penetración del agua en el papel

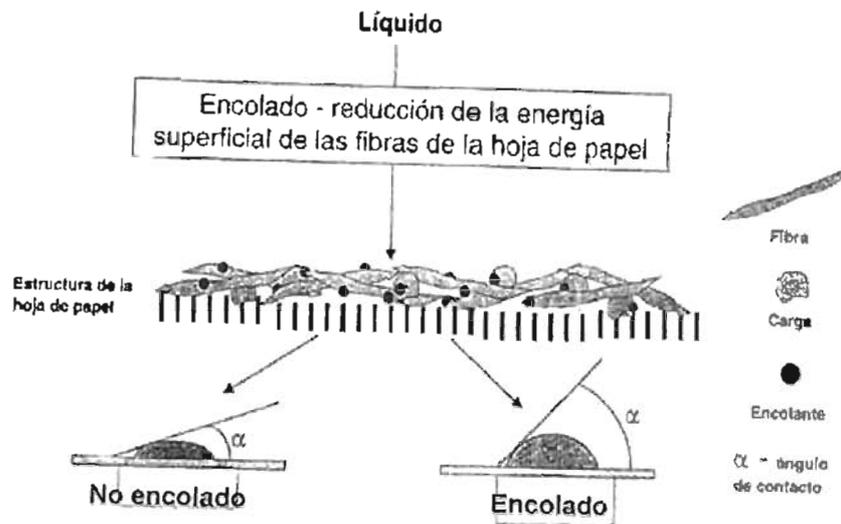
Factores:

- **Capilaridad: Radio de los poros, etc.**
- **Humectabilidad de la superficie de la fibra**



**Papel sin
encolar**

**Papel
encolado**



Efecto del encolado en la penetración de líquidos en la hoja de papel

Los términos “humectación”, “mojado”, “repelencia”, y “penetración” hacen referencia todos ellos a la relación que existe entre un líquido y un sólido cuando se ponen en contacto y, en nuestro caso, cuando agua, aceite, alcohol, etc., se pone en contacto con la superficie del papel.

Siempre existirá una cierta fuerza de atracción entre las moléculas que están en contacto entre el sólido y el líquido pero dependiendo del grado de impermeabilidad del sólido y la tensión superficial del líquido las gotas del líquido formarán un ángulo agudo u obtuso dependiendo del grado de repelencia que exista entre ambos. Cuando el papel es muy absorbente el ángulo es cero y el agua es totalmente absorbida por el papel extendiéndose por toda la superficie y penetrando en la estructura de la hoja. En el caso contrario una superficie de papel completamente impermeable se comportaría teóricamente como una superficie de vidrio frente a las gotas de un líquido adoptando un ángulo de casi 180°.

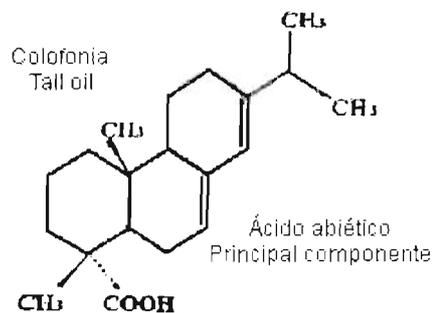
La realidad es que la superficie del papel nunca es totalmente lisa ni es totalmente homogénea, siempre tiene rugosidades.

FACTORES QUE AFECTAN A LA PENETRACIÓN DEL AGUA

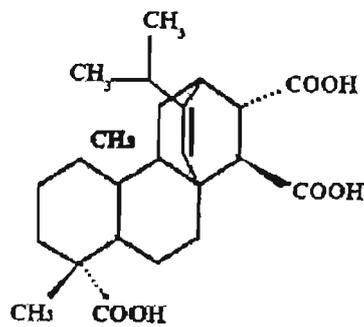
La penetración o absorción de agua dentro de la estructura del papel puede ocurrir de diferentes modos:

- Llenando los poros y los valles de la superficie rugosa del papel.
- Penetrando a través de los capilares, poros y cavidades de la hoja.
- Emigrando al interior a lo largo de las fibras superficiales (penetración intrafibras).
- Por absorción dentro de las fibras y difusión en su interior (penetración interfibras).
- Emigración por la fase gaseosa (evaporación-condensación).
- Por un proceso de sorción-desorción.

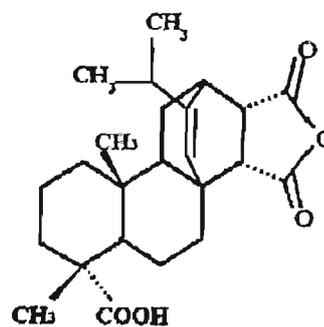
Tipos de resina



Resina reforzada



Reforzado con ácido fumárico



Reforzado con anhídrido maleico

Es difícil en la práctica disociar todas estas posibilidades y en la realidad es la acción conjunta de algunas de ellas las que originan la mayor o menor penetración de un líquido en una hoja de papel.

Las propiedades del papel más directamente relacionadas con la penetración de un líquido son las siguientes:

- El grado de encolado de las fibras (hidrofobicidad).
- La propia estructura interior de la hoja (poros y oquedades).
- La estructura superficial de la hoja.

Cuanto mayor es la hidrofobicidad, tanto mayor es el encolado de las fibras y tanto más despacio se produce la absorción del líquido. El paso de un líquido a través de la hoja de papel no depende sólo de su hidrofobicidad, sino también de la tensión superficial del líquido. Cuanto menor sea su tensión superficial tanto más fácilmente penetrará. El tratamiento superficial que tengan las fibras a causa de los aditivos químicos usados tendrá una gran influencia respecto a la facilidad o dificultad de penetración del líquido.

Si el líquido penetra a través de los poros, cuanto menor sea su diámetro lo hará con más dificultad y también en este caso una menor tensión superficial facilitará la penetración. Cualquier tratamiento superficial del papel (encolado superficial, estucado, supercalandrado...) que modifique la estructura de los poros de la hoja provocará una mayor dificultad para la penetración de líquidos.

Todo el proceso de fabricación del papel, composición de fibras y cargas, refino de las pastas, formación de la hoja, prensado, tratamiento superficial, calandrado, etc., afectan de un modo decisivo al encolado interno del papel.

MEDICIÓN DEL ENCOLADO

A lo largo del tiempo se han desarrollado numerosos métodos para medir el grado de encolado de un papel o cartón, que se han basado fundamentalmente en:

- La medida del ángulo de contacto.
- La tasa de penetración de líquidos acuosos.
- El cambio del factor de reflectancia.
- El cambio de la conductividad.
- La inmersión total en agua.

Para la realización de estos ensayos se requiere cumplir determinadas condiciones que afectan directamente a la penetración de líquidos en una hoja de papel como son:

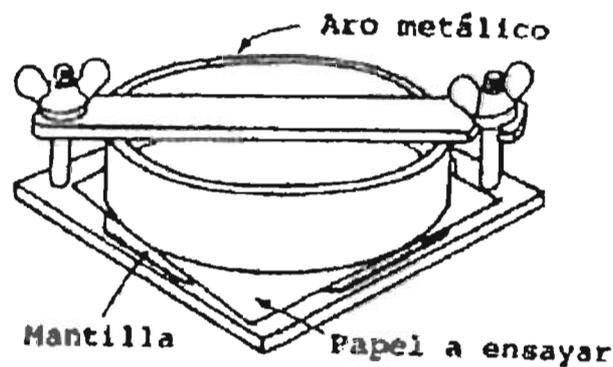
- La temperatura de la muestra de papel y del líquido.
- El contenido de humedad de la muestra.
- La presión del líquido sobre la muestra.
- La tensión superficial y la viscosidad del líquido.
- La preparación de la muestra de papel (exenta de arrugas, agujeros, pegotes, etc.).

La selección del método de ensayo a utilizar dependerá de la utilización que quiera darse a los ensayos, de la rapidez que se quiera en su respuesta, de las propiedades específicas del papel a ensayar y de los equipos de laboratorio que se dispongan.

Los métodos usualmente utilizados en los controles de proceso son los basados en la inmersión en agua o métodos de "baño infinito".

El **ensayo de inmersión** consiste en sumergir una muestra de papel o cartón en un líquido acuoso bajo unas condiciones determinadas (altura de agua, tiempo, atmósfera acondicionada, etc.). Se saca la muestra y se elimina el exceso de agua con unos secantes. El incremento de peso de la muestra como resultado de la inmersión es una medida de la cantidad de líquido absorbida. Este ensayo está normalizado por Tappi.

El **ensayo de Cobb** es un ensayo de inmersión, pero por una sola cara. Consiste en sellar una de las caras del papel mediante un aro metálico cilíndrico. Se deposita un volumen conocido de agua (normalmente 100 cm^3) en una superficie de 100 cm^2 y al cabo de un cierto tiempo se elimina el agua y el exceso de la misma con papeles secantes. Este ensayo está normalizado en la Norma UNE 57027.



Principios del Método Cobb

Otros métodos muy fáciles de aplicar son los basados en la tasa de penetración de un líquido en el papel y entre ellos cabe destacar:

Dropp Test

Consiste en medir el tiempo que tarda una gota de líquido en ser absorbida por el papel y aparecer por la otra cara en las condiciones que marca la Norma Tappi T 492.

Ensayo de flotación

Consiste en dejar flotar la muestra de papel sobre el líquido de ensayo y determinar el tiempo que el líquido tarda en atravesar el papel. La Norma Tappi T 433 da las pautas para su realización.

ENCOLADO CON COLOFONIA EN MEDIO ÁCIDO

El mecanismo de desarrollo del encolado es diferente según el pH que tengan las aguas coladas y en función del mismo se ha de utilizar el producto encolante más adecuado.

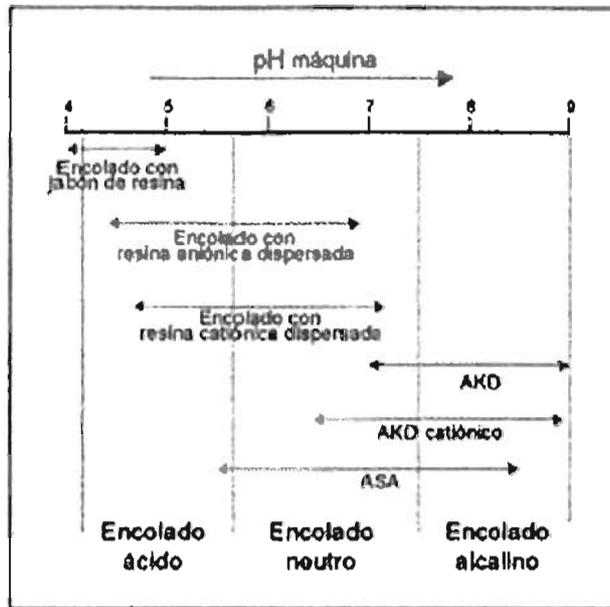
Un grado de encolado determinado se consigue dosificando en proporciones adecuadas la relación resina-alúmina. Las fibras que son hidrófilas quedan recubiertas en mayor o menor medida, ya que su superficie es irregular, por una capa de encolante que actúa como separador entre la celulosa y el agua. El efecto separador es eficaz frente al agua en estado líquido, pero no en fase vapor, por lo que el papel sigue siendo sensible a las variaciones de la humedad ambiental.

VENTAJAS DE LAS DISPERSIONES CATIONICAS DE COLOFONIA

Posibilidad de encolar hasta pH 7.

Puede usarse CaCO_3 como carga.

Menos espuma.



Procedimiento de encolado interno dependiendo del pH de fabricación

En un medio ácido se utilizan resinas de colofonia o sus derivados que fortalecen su acción encolante. Son productos hidrofóbicos derivados del ácido abiético y pimárico que se presentan en polvo, como jabones de resina o dispersiones aniónicas o catiónicas según el agente dispersante que se utilice.

Para mejorar el anclaje de las resinas en las fibras se suele utilizar procesos de fortificación con ácido pimárico o anhídrido maléico que al reaccionar con el sulfato de alúmina, la resina es adsorbida por la celulosa. Algunas colas incluyen aluminatos en su composición.

Las resinas fortificadas demandan una acidez mayor.

Existen diferentes teorías que pueden explicar el mecanismo de encolado del papel en medio ácido, pero esencialmente se trata de precipitar la resina de colofonia sobre las fibras y para ello se utiliza sulfato de alúmina. Las emulsiones o jabones de resina se cationizan con almidón catiónico o polímeros catiónicos como el Policloruro de Aluminio (PAC). Las colas reforzadas en compañía de iones aluminio reaccionan con más velocidad.

Cuando se utiliza PAC hay que tener en cuenta que retiene la carga coloidal a un mayor pH y a igualdad de dosis reduce menos el pH que el sulfato de

alúmina. Por otra parte, el carbonato y el PAC forman cloruro cálcico soluble y el carbonato y el sulfato de alúmina forman sulfato cálcico insoluble.

Si se utiliza resina en polvo es preciso diluirla muy bien en agua evitando la formación de grumos y logrando una buena dispersión para mezclarla posteriormente con la pasta.

Su precipitación sobre las fibras se logrará por el mismo mecanismo explicado anteriormente.

Muchas son las variables del proceso que pueden tener influencia en la eficiencia del encolado y entre ellas cabe destacar:

La calidad del agua

Las sales disueltas o en suspensión pueden afectar adversamente al proceso de encolado. Las aguas muy duras dificultan la obtención de un buen encolado, así como las excesivamente blandas.

El pH

Es quizás el factor más importante que según se trabaje en medio ácido, neutro o básico, condiciona el tipo de encolante que es preciso utilizar.

La composición del papel (mezcla de fibras y cargas)

Obliga a seleccionar la dosis de encolante y pH en el que se debe desarrollar el proceso de encolado. Las pastas obtenidas con madera recién cortada ofrecen más dificultades para su encolado. Las pastas mal lavadas tampoco se encolan fácilmente o condicionan al menos el pH del encolado, tal como sucede con algunas cargas como el carbonato cálcico. Los papeles muy cargados demandan dosis mayores de encolantes.

La concentración de aniones o cationes

Influye positiva o negativamente, según los casos en una acción eficaz de los encolantes. La variación o presencia brusca de un determinado ión puede cambiar la actividad encoladora.

El refinado de las pastas

Actúa aumentando la superficie específica de las fibras y en este sentido a mayor superficie mayor necesidad de encolante. También hay que tener en cuenta que a mayor refinado la porosidad disminuye y se favorece la retención por el efecto de filtración.

El orden y el punto de adición de la cola y la alúmina

Tienen importancia, si bien cada fábrica adopta la norma que considera más conveniente para su caso particular. La regla general a tener en cuenta es la de mezclar los componentes añadiéndolos en un orden tal que la presencia de los primeros no altere la acción de los posteriores. En este sentido deberían añadirse al final los productos catiónicos y por ello parece lo más recomendable añadir primero el producto encolante en un punto en el que se pueda mezclar homogéneamente con la pasta antes o después del refinado y ya en cabeza de máquina si es posible ajustar el pH al valor adecuado con sulfato de alúmina o con otro producto.

La temperatura de la pasta

Tiene un efecto adverso cuanto mayor es la temperatura y no sólo en cabeza de máquina sino posteriormente en la batería de secadores. El encolado no alcanza su nivel adecuado hasta después del secado. Se considera que con

altos contenidos de humedad y altas temperaturas el encolado se destruye, es decir, una temperatura elevada en los 2 o 3 primeros secadores perjudica en gran medida al encolado.

ENCOLADO EN MEDIO NEUTRO-ALCALINO

La situación actual de conversión de procesos ácidos a procesos neutros o alcalinos ha estimulado el desarrollo y aplicación de nuevos encolantes capaces de realizar la función de encolado a los pH próximos a 7.

Aún cuando se continúa encolando en medio ácido, en general los papeles de impresión y escritura se prefiere hacerlo en medio neutro o alcalino sobre todo si se utiliza carbonato cálcico como carga. Un pH ácido en la superficie del papel puede envejecerlo prematuramente (pérdida progresiva de las características mecánicas y ópticas) e incluso destruir un documento archivado al cabo de los años.

En un medio alcalino se comporta mejor la celulosa procedente de maderas de frondosas, la pasta desgota más fácilmente, se puede utilizar carbonato como carga en masa, se controlan mejor los depósitos y la espuma, se produce menos corrosión en los circuitos y las aguas residuales no necesitan neutralización.

Los agentes encolantes usualmente utilizados en este medio son el **AKD** (Dímeros de Alquiceteno) y el **ASA** (Anhídrido Alquenilsuccínico) que se describen a continuación.

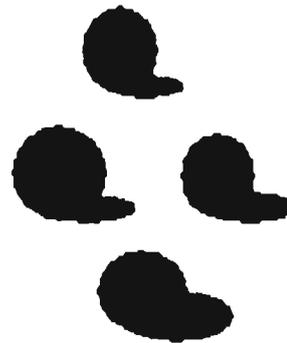
Encolantes sintéticos: Dímero de alquilcetena (AKD) y anhídrido alqueno succínico (ASA)

⊕ **Reaccionan con los grupos hidroxilo (OH) de la celulosa**

⊕ **Forman enlaces covalentes: Rápidamente el ASA y más lentamente el AKD**

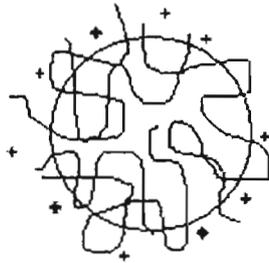
Encolantes en masa AKD y ASA

- **El AKD funde a ~ 50° C**
- **El coloide protector es almidón o polímero sintético**
- **Reacciona con la celulosa y con el agua**
- **Buena capacidad encolante en medio alcalino, pH 6,5-9,0**
- **Puede almacenarse hasta 3 meses a 20°C**



Tamaño medio ~1µm

Dímero de Alquilcetena

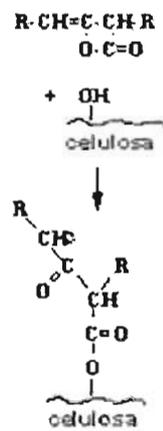


Estabilizado con:

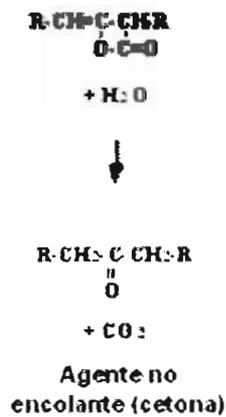
- Ⓐ Almidón catiónico
- Ⓑ Polímero catiónico
- Ⓒ Sistemas aniónicos

Emulsiones de Dímero

Reacción del dímero con la celulosa



Hidrólisis del dímero



Reacciones del Dímero



**Encolado con Dímero
(Estado tras dos semanas)**

Encolado con AKD. Factores que afectan al encolado con AKD

El encolado con AKD se basa en el uso de dímeros de alquilceteno que reaccionan con los grupos hidroxilo de la celulosa pero también se produce una reacción no deseada con el agua en la que se produce un AKD cetónico no reactivo, cuyos resultados desfavorables se traducen en lo siguiente:

- Pérdida de eficiencia de encolado.
- Incremento de costos del encolado.
- Subproducto no reactivo de cetona cerosa.
- Incremento de la propiedad resbaladiza del papel.

El AKD tiene una buena capacidad encolante en medio alcalino (pH entre 6,5 y 9), funde a unos 50° C y puede almacenarse hasta 3 meses a 20° C. Este producto se presenta en forma de emulsiones que es preciso estabilizar con un almidón catiónico o un polímero catiónico que actúan como coloides protectores.

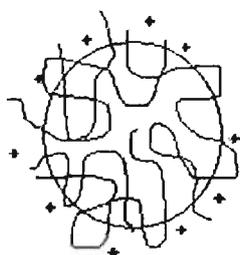
El encolado depende de la cantidad final de dímero reaccionado. Inicialmente el dímero no reaccionado contribuye al encolado y con el tiempo (después de dos semanas) se produce la transformación definitiva, alcanzando el papel su máximo colaje. A mayor cantidad de dímero retenido más rápidamente se desarrolla el encolado. La velocidad de reacción aumenta con el pH y la temperatura. También influye la retención de finos y cargas y las interreacciones que se produzcan con los agentes de retención.

Por otro lado, diversos factores pueden producir el “encolado fugitivo” o reversión del grado de encolado que se presenta después de unas horas o días de su fabricación. Es más frecuente que se produzca con pastas no blanqueadas y aunque sus causas exactas no están bien determinadas parece que la presencia de CO₂ combinado con la humedad o bien la presencia de Ca (OH)₂ promueven la reversión.

Encolado con ASA

Cuando se utiliza el **encolado con ASA** (Anhídrido Alquenilsuccínico) las reacciones químicas que tienen lugar durante el proceso incluyen la esterificación con grupos hidroxilo de la celulosa y también una reacción no deseada del ASA con el agua (hidrólisis). La hidrólisis del ASA produce un producto diácido que a temperatura ambiente es líquido, pero que forma sales pegajosas con iones calcio y magnesio y actúa como agente antiencolante.

El **ASA** es un producto altamente activo (100%) en ausencia de los citados iones, de bajo coste y que a pie de máquina ha desarrollado el 80% de su capacidad encolante, siendo ésta la gran ventaja de este encolante frente al AKD.

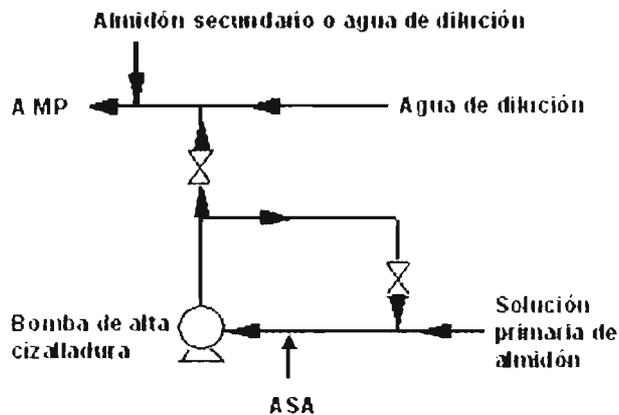


Estabilizado con:

⊕ Almidón catiónico

⊕ Polímero catiónico

ASA en emulsión



Equipo para emulsionar ASA

El margen de pH para el encolado es muy amplio (de 5 a 9) y es compatible con el sulfato de alúmina, pero requiere ser emulsionado "in situ". La adición de Policloruro de Aluminio mejora la retención del encolante ASA.

PRODUCTOS QUÍMICOS PARA LA INDUSTRIA DEL PAPEL	
Ventajas y desventajas de los encolantes	
AKD	ASA
Ventajas: <ul style="list-style-type: none"> · Listo para usar · Coste · Efectivo en pH neutro 	Ventajas: <ul style="list-style-type: none"> · Coste · Efectivo en pH neutro · Encolado inmediato
Desventajas: <ul style="list-style-type: none"> · Baja retención (varia con materia prima) · Formación de depósitos · Regresión de encolado · Encolado inmediato lento 	Desventajas: <ul style="list-style-type: none"> · Dificultad de uso (emulsión en planta) · Formación de depósitos por hidrólisis · Baja retención (varia con materia prima) · Regresión de encolado · Baja calidad <i>ink jet</i>
DISPERSIONES POLIMÉRICAS	COLOFONIA
Ventajas: <ul style="list-style-type: none"> · Universal 	Ventajas: <ul style="list-style-type: none"> · Coste

<ul style="list-style-type: none"> · Flexible · Utilización en encolado de superficie <p>Desventajas:</p> <ul style="list-style-type: none"> · Coste · Compatibilidad con almidón y OBA 	<ul style="list-style-type: none"> · Encolados medios · Estabilidad al peróxido <p>Desventajas:</p> <ul style="list-style-type: none"> · No es posible su uso con CaCO_3 · Poco efectivo en pH neutro · Formación de depósitos
--	--

Círculo vicioso del encolado



CONCLUSIONES

El **encolado del papel** es una de las fases del proceso de fabricación del papel más importantes que invalidan la calidad del papel si no se alcanzan los valores de encolado requeridos en cada caso.

Sólo hay unas calidades de papel muy concretas (papeles tissue, secantes, etc.) que no necesitan este tratamiento en masa o en superficie.

La operación de encolado exige unos condicionantes químicos (el pH fundamentalmente) en la masa de pasta para que se produzca la acción de los encolantes sobre la pasta de celulosa y estas condiciones varían según el tipo de cola que se utilice.

Se han analizado también los factores que afectan a la efectividad del encolado.