



Universitat de Girona

# PROCÉS DE DESTINTATGE DEL PAPER PER FLOTACIÓ. AVALUACIÓ DE L'EFICÀCIA DE L'ELIMINACIÓ DE TINTA

**Maria Àngels PÈLACH SERRA**

**ISBN: 978-84-691-5957-6**

**Dipòsit legal: GI-I 187-2008**

<http://hdl.handle.net/10803/7801>

**ADVERTIMENT.** L'accés als continguts d'aquesta tesi doctoral i la seva utilització ha de respectar els drets de la persona autora. Pot ser utilitzada per a consulta o estudi personal, així com en activitats o materials d'investigació i docència en els termes establerts a l'art. 32 del Text Refós de la Llei de Propietat Intel·lectual (RDL 1/1996). Per altres utilitzacions es requereix l'autorització prèvia i expressa de la persona autora. En qualsevol cas, en la utilització dels seus continguts caldrà indicar de forma clara el nom i cognoms de la persona autora i el títol de la tesi doctoral. No s'autoritza la seva reproducció o altres formes d'explotació efectuades amb finalitats de lucre ni la seva comunicació pública des d'un lloc aliè al servei TDX. Tampoc s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant als continguts de la tesi com als seus resums i índexs.

**ADVERTENCIA.** El acceso a los contenidos de esta tesis doctoral y su utilización debe respetar los derechos de la persona autora. Puede ser utilizada para consulta o estudio personal, así como en actividades o materiales de investigación y docencia en los términos establecidos en el art. 32 del Texto Refundido de la Ley de Propiedad Intelectual (RDL 1/1996). Para otros usos se requiere la autorización previa y expresa de la persona autora. En cualquier caso, en la utilización de sus contenidos se deberá indicar de forma clara el nombre y apellidos de la persona autora y el título de la tesis doctoral. No se autoriza su reproducción u otras formas de explotación efectuadas con fines lucrativos ni su comunicación pública desde un sitio ajeno al servicio TDR. Tampoco se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al contenido de la tesis como a sus resúmenes e índices.

**WARNING.** Access to the contents of this doctoral thesis and its use must respect the rights of the author. It can be used for reference or private study, as well as research and learning activities or materials in the terms established by the 32nd article of the Spanish Consolidated Copyright Act (RDL 1/1996). Express and previous authorization of the author is required for any other uses. In any case, when using its content, full name of the author and title of the thesis must be clearly indicated. Reproduction or other forms of for profit use or public communication from outside TDX service is not allowed. Presentation of its content in a window or frame external to TDX (framing) is not authorized either. These rights affect both the content of the thesis and its abstracts and indexes.

# **TESI DOCTORAL**

**PROCÉS DE DESTINTATGE DEL PAPER PER FLOTACIÓ.  
AVALUACIÓ DE L'EFICÀCIA D'ELIMINACIÓ DE TINTA**

**MARIA ÀNGELS PÈLACH SERRA**

**Girona, desembre de 1997**

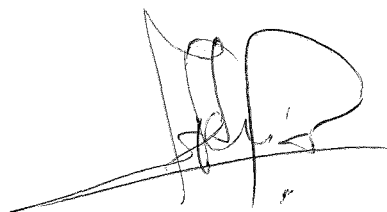
**PROCÉS DE DESTINTATGE DEL PAPER PER FLOTACIÓ.  
AVALUACIÓ DE L'EFICÀCIA D'ELIMINACIÓ DE TINTA**

Memòria presentada per  
**Maria Àngels Pèlach Serra**  
per obtenir el grau de Doctor en Química

Dirigida per Dr. Félix Carrasco Alonso



Maria Àngels Pèlach Serra



Dr. Félix Carrasco Alonso

Girona, desembre de 1997  
Departament d'Enginyeria Química, Agrària i Tecnologia Agroalimentària  
Universitat de Girona

A en Ramon, als meus pares, a la meva germana  
i a tota la meva família



## AGRAÏMENTS

En primer lloc voldria expressar el meu agraïment al Dr. Félix Carrasco per la seva direcció científica i tècnica en aquest treball d'investigació, així com per haver posat al meu abast els equipaments i material necessaris, sense els quals hauria estat impossible realitzar aquesta tesi.

Un agraïment especial per en Pere, tant pel seu suport científic com personal.

Vull donar les gràcies a Torras Domènech S.A. i en especial al Sr. Rafel Vila per haver-me facilitat el paper necessari per a dur a terme l'estudi. També a Printer Indústria Gráfica S.A. i en especial al Sr. Vicenç Martí, per la disponibilitat i rapidesa amb la qual es va poder imprimir el paper en les seves instal·lacions. Aquest agraïment es fa extensiu a Torras Papel S.A. i a tot el personal d'Investigació i Gestió de la Qualitat per haver posat a la meva disposició els aparells d'anàlisi així com el seu innegable suport en la meva trajectòria professional. També agrair a Pulcra S.A. la seva gentilesa en la donació del tensioactiu necessari.

No puc oblidar aquí totes aquelles persones que han treballat en el Laboratori d'Enginyeria Paperera i Materials Polímers amb les quals he compartit bons moments.

Als meus amics i companys de la Secció d'Enginyeria Química als quals agraeixo la seva confiança: la Montse i la Carme, els Jaumes, en Josep, la Isabel, la Marta, la Fabiola, l'Helena, en Florencio, la Conxa, en Miquel, la Neus, la Nuri, l'Anna M., la Cristina i com no a tots els companys de les Seccions de Producció Vegetal i Tecnologia dels Aliments.

A en Joan Roca i en Manel Márquez vull agrair la seva ajuda per tots els cops de mà que m'han hagut de donar quan les coses no funcionaven prou bé.

A l'Escola Politècnica Superior i al Patronat de l'Escola Politècnica Superior voldria agrair les facilitats que han posat al meu abast per a dur a terme aquest treball.

Agrair l'École Française de Papeterie et des Industries Graphiques de Grenoble i al Centre Technique du Papier l'ajuda en la recerca bibliogràfica així com a l'Alessandro Gandini el seu acolliment en les meves estades a Grenoble.

Per en Ramon, el meu agraïment i la meva estimació ja que ha estat el lector més pacient i alhora més carinyós d'aquesta tesi doctoral.

I als meus pares i a la meva germana perquè sempre m'han animat a tirar endavant aquest treball.

Aquest projecte s'ha dut a terme gràcies a una Beca Predoctoral de Formació d'Investigadors concedida per la Direcció General de Recerca de la Generalitat de Catalunya, així com al finançament dels projectes de recerca de la CICYT AMB93-0400 i QUI96-0952 i la infraestructura concedida per la Direcció General de Recerca de la Generalitat de Catalunya.

<b>1. INTRODUCCIÓ GENERAL I OBJECTIUS</b>	<b>1</b>
1.1 Estat actual del mercat de les pastes destintades .....	3
1.2 Objectius .....	5
<b>2. DESINTEGRACIÓ DE PAPER</b>	<b>7</b>
2.1 Introducció .....	9
2.2 Desintegració a alta consistència en procés discontinu .....	12
2.3 Forces que actuen en un procés de desintegració .....	14
2.3.1 Força induïda al grumoll per efecte d'impacte .....	17
2.3.2 Força induïda al grumoll per efecte de la viscositat .....	17
2.3.3 Força induïda al grumoll per efecte de l'acceleració .....	21
2.4 Avaluació de la desintegració .....	23
2.5 Requeriments bàsics per a una desintegració eficient i econòmica .....	25
2.6 Acció tèrmica en la desintegració de papers recuperats .....	26
2.7 Acció química en la desintegració de papers recuperats .....	27
2.7.1 Hidròxid sòdic .....	28
2.7.2 Peròxid d'hidrogen .....	29
2.7.3 Silicat sòdic .....	30
2.7.4 Agents quelants .....	33
2.7.5 Tensioactius .....	33
2.7.6 Clorur càlcic .....	37
<b>3. FLOTACIÓ</b>	<b>39</b>
3.1 Introducció .....	41
3.2 Propietats de les fases que intervenen en la flotació .....	41
3.3 Mecanismes d'eliminació de tinta per flotació .....	44
3.3.1 Interaccions hidrodinàmiques .....	44
3.3.1.1 Aireig .....	45
3.3.1.2 Mescla .....	46
3.3.1.3 Eliminació de l'aire .....	46
3.3.2 Interaccions físico-químiques .....	47

---

3.4 Teoria física de la flotació .....	50
3.4.1 Probabilitat de col·lisió de les partícules de tinta .....	52
3.4.2 Probabilitat d'adhesió de les partícules .....	55
3.4.3 Probabilitat d'estabilització de l'agregat bombolla-partícula .....	58
3.5 Cinètiques de flotació .....	60
<b>4. MATERIALS I MÈTODES .....</b>	<b>67</b>
4.1 Introducció .....	69
4.2 Dispositius experimentals .....	69
4.2.1 Cel·la Pulcel .....	69
4.2.1.1 Operativitat de la cel·la en l'etapa de desintegració .....	71
4.2.1.2 Operativitat de la cel·la en l'etapa de flotació .....	71
4.2.2 Dispositiu d'hiperentat .....	73
4.2.3 Formador de fulls .....	74
4.2.4 Premsa hidràulica .....	77
4.2.5 Anelles d'assecamment .....	77
4.3 Matèries primeres .....	77
4.3.1 Materials cel·lulòsics .....	78
4.3.2 Materials no cel·lulòsics .....	79
4.3.2.1 Càrregues .....	79
4.3.2.2 Tintes d'impressió .....	81
4.4 Reactius químics .....	84
4.5 Descripció d'un experiment tipus .....	85
4.6 Mètodes analítics de caracterització .....	87
4.6.1 Anàlisi de blancor .....	87
4.6.2 Anàlisi d'imatge .....	90
4.6.3 Mesura de la concentració efectiva de tinta residual .....	99
4.6.4 Rendiment en sòlids .....	102
4.7 Posada a punt de les instal·lacions de destintatge de paper .....	103
4.7.1 Escombrat de les variables més significatives .....	104
4.7.2 Conclusions .....	112

<b>5. ANÀLISI DE LES VARIABLES MECÀNIQUES DE DESINTEGRACIÓ</b>	<b>115</b>
5.1 Introducció .....	117
5.2 Objectius .....	117
5.3 Metodologia experimental .....	118
5.4 Resultats i discussió .....	119
5.4.1 Anàlisi de blancor .....	119
5.4.2 Anàlisi d'imatge .....	136
5.4.3 Rendiment en sòlids .....	151
<b>6. ANÀLISI DE LES VARIABLES QUÍMIQUES DE DESINTEGRACIÓ</b>	<b>153</b>
6.1 Introducció .....	155
6.2 Objectius .....	155
6.3 Metodologia experimental .....	156
6.4 Resultats i discussió .....	157
6.4.1 Anàlisi de blancor .....	157
6.4.2 Anàlisi d'imatge .....	168
6.4.3 Rendiment en sòlids .....	185
<b>7. ANÀLISI DE L'ETAPA DE FLOTACIÓ. VARIABLES HIDRODINÀMIQUES I CINÈTIQUES DE FLOTACIÓ</b>	<b>189</b>
7.1 Introducció .....	191
7.2 Objectius .....	191
7.3 Metodologia experimental .....	192
7.4 Resultats i discussió .....	193
7.4.1 Anàlisi de blancor .....	193
7.4.2 Anàlisi de la concentració efectiva de tinta residual (ERIC) .....	198
7.4.3 Anàlisi d'imatge .....	202
7.4.3 Rendiment en sòlids .....	213
7.5 Cinètiques de flotació .....	216
<b>8. CONCLUSIONS</b>	<b>229</b>

<b>9. RECOMANACIONS</b>	<b>235</b>
<b>10. ANNEXOS</b>	<b>239</b>
Annex I: Rendiment en sòlids i factors de destintabilitat basats en anàlisi de superfície impresa .....	241
Annex II: Cinètiques de flotació. Taules de valors .....	245
<b>11. NOMENCLATURA</b>	<b>253</b>
<b>12. REFERÈNCIES BIBLIOGRÀFIQUES</b>	<b>261</b>

# **1. INTRODUCCIÓ GENERAL I OBJECTIUS**

## 1.1 ESTAT ACTUAL DEL MERCAT DE LES PASTES DESTINTADES

La recuperació i reutilització de fibres secundàries procedents del paperot, entès com aquell paper que ha acabat el cicle de vida pel qual ha estat fabricat, ha esdevingut un fet cada cop més comú en les societats industrialitzades de finals del segle XX. Aquest augment en la recuperació i reutilització del paper vell està intrínsecament lligat a dos fets importants:

- i) La consciència col·lectiva de l'esgotament progressiu dels recursos forestals plasmada en l'agenda 21 de la cimera de Rio en la qual s'incideix en la necessitat de protegir aquests recursos forestals fent-ne un ús efectiu de la seva utilització.
- ii) El desenvolupament tecnològic dels darrers deu anys en el camp del reciclatge i destintatge de fibres secundàries.

La utilització de fibres reciclades en productes paperers de qualitats baixes o mitjanes (cartró ondulat, cartronet, paper premsa) no representa un percentatge de recuperació del potencial fibrós prou significatiu i per tant no és suficient per assolir els nivells de reutilització que molts països pretenen imposar a la seva indústria paperera en general. Les fibres secundàries procedents dels processos de destintatge s'han d'incorporar en la fabricació de papers d'alta qualitat, principalment en papers d'impressió i escriptura per assolir les taxes de reutilització necessàries.

Les exigències del mercat actual sobre les pastes destintades per a ser incorporades en els processos de fabricació de papers per impressió i escriptura són comparables a les demanades a les pastes verges (taula 1-1). No s'admet la producció de papers d'alta qualitat emprant fibres reciclades si no s'obtenen les mateixes prestacions finals.

Per a assolir aquests requeriments tan estrictes calen sistemes de tractament dels papers recuperats molt eficients (>99%) pel que fa a l'eliminació de brutícia i stickies (material enganxós). Els sistemes de destintatge a nivell industrial combinen de forma optimitzada totes les operacions d'eliminació de contaminants. La figura 1-1 mostra un diagrama de blocs corresponent a una seqüència de producció real de pasta destintada partint de papers recuperats d'oficina (MOW).



Taula 1-1: Requeriments als quals se sotmeten actualment les pastes destintades per a incorporar-les en processos de producció de papers d'alta qualitat (Selder i Schwarz, 1997; Kleuser, 1997; Landeggert et al., 1997).

Blancor (ISO)*	80-85 %
Brutícia	≤ 10 ppm
Stickies	≤ 150 mm <sup>2</sup> /kg
Cendres	≤ 5%
Demanda iònica	constant i baixa
DQO	baixa

\* Exclusió de llum UV

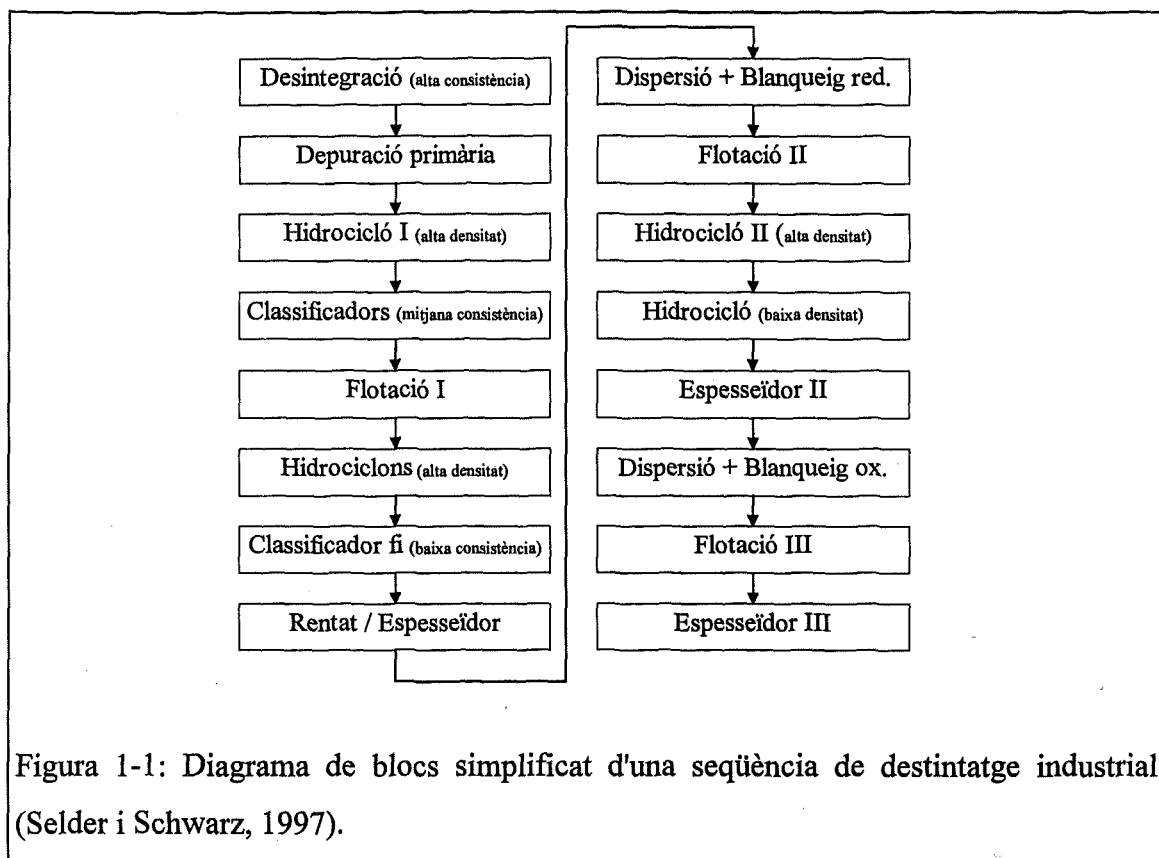


Figura 1-1: Diagrama de blocs simplificat d'una seqüència de destintatge industrial (Selder i Schwarz, 1997).

Com més elevats són els requeriments sobre la pasta destintada final més disminueix el rendiment global del procés. Actualment les indústries de destintatge tenen uns

rendiments que oscil·len entre el 65 i el 70%. Perquè el procés de destintatge de paperot sigui rendible s'hi afegeixen tota una sèrie de requisits, dels quals el més important és la proximitat d'aquestes indústries transformadores a les fonts productores de la matèria primera, és a dir, dels grans nuclis de població. En la bibliografia ja es destaca la influència de la densitat de població en la taxa de reutilització i recuperació de papers recuperats (Pèlach i Carrasco, 1995; Carrasco et al., 1996; Pfalzer, 1997). La instal·lació de les plantes de destintatge prop dels nuclis de població facilita la recollida selectiva i la capacitat de gestió de la matèria primera.

Les tecnologies involucrades en el procés de recuperació i reutilització de fibres secundàries comporten una alta tecnificació i un nivell inversor molt important per tal d'aconseguir pasta destintada assimilable a la pasta verge procedent directament dels recursos forestals.

La recerca fonamental en les etapes clau del procés de destintatge de papers recuperats pot ajudar a millorar la relació entre l'eficiència del procés i el rendiment global. Com a etapes clau destaquen principalment la desintegració i la flotació. Una desintegració efectiva és imprescindible per assolir els nivells òptims d'eliminació de contaminants en els processos posteriors. Cadascuna de les etapes de flotació especificades en la figura 1-1 representa una eficiència del 65% en l'eliminació dels contaminants que hi entren. Aquests valors d'eficiència superen clarament els valors de qualsevol altra etapa.

## **1.2 OBJECTIUS**

L'objectiu general d'aquest treball és l'estudi de les etapes de desintegració i flotació de papers recuperats d'alta qualitat, com a potencials proveïdors de fibres secundàries amb propietats elevades en el mercat de pastes destintades.

La investigació realitzada sobre l'etapa de desintegració s'ha dividit en l'anàlisi de les variables mecàniques per una banda, i en l'estudi de les variables químiques per l'altra,

intentant discernir quines són les millors condicions de desintegració per a optimitzar les etapes posteriors.

La investigació realitzada sobre l'etapa de flotació permetrà obtenir les millors condicions de flotació així com un coneixement més profund d'aquesta etapa del procés de destintatge que elimina de forma més efectiva la brutícia dels papers recuperats.

## **2. DESINTEGRACIÓ DE PAPER**

## 2.1 INTRODUCCIÓ

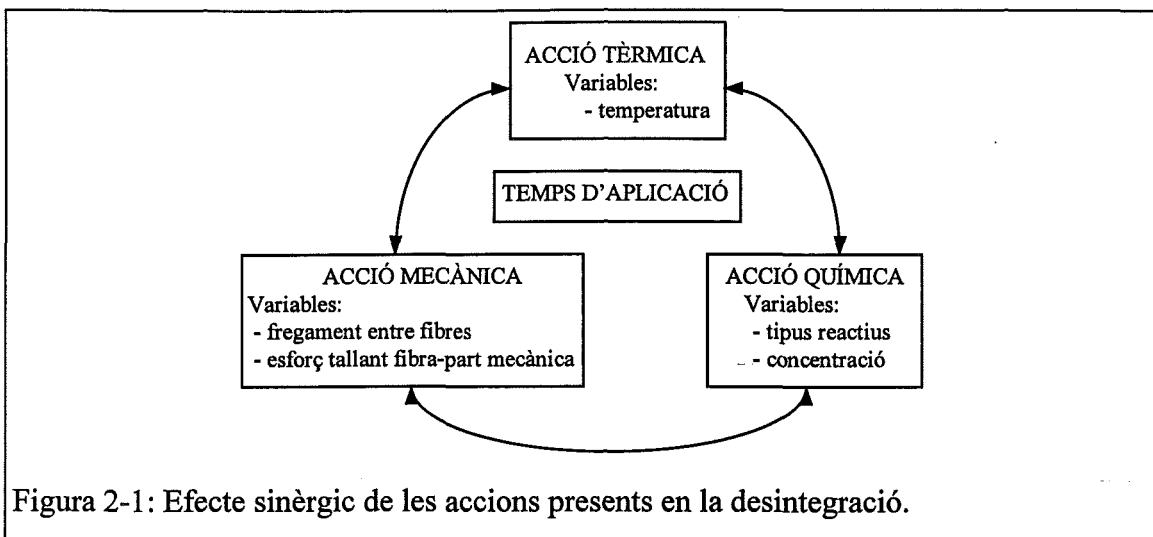
La desintegració és la primera operació que es duu a terme en un procés de fabricació de paper. Es defineix com l'acció mecànica que permet obtenir una suspensió fibrosa amb unes propietats determinades a partir de diferents matèries primeres. L'acció del desintegrador o púlper es pot limitar a obtenir una suspensió que es pugui bombejar, o bé pot aportar prou energia al sistema per a dispersar completament les fibres. Generalment, la dispersió i individualització completa de les fibres en un procés en continu es duu a terme en els despastilladors. La darrera etapa en el procés de preparació de pastes per a la fabricació de paper és el refinatge. Aquesta etapa produeix una separació dels agregats de les fibres al mateix temps que desenvolupa les característiques papereres desitjades en les fibres individualitzades.

En general, les matèries primeres que s'han de sotmetre a un procés de desintegració no presenten problemes especials excepte quan es tracta de papers reciclats que cal sotmetre a un procés de destintatge. Quan es desintegra qualsevol tipus de pasta (química, mecànica, termoquímica, etc), la desintegració es redueix a una simple operació mecànica. Si l'objecte de desintegració és el retall procedent de fabricació, es combina l'acció mecànica amb l'acció tèrmica. Si la matèria primera és paper vell, aleshores la desintegració es converteix en una operació d'agitació termomecanoquímica.

L'objectiu principal de la desintegració dins el procés de destintatge de paperot se centra en obtenir una bona individualització de les fibres i, aleshores, una separació eficient de les partícules de tinta de les fibres sense destruir la resta de contaminants presents (productes termofusibles, agents de resistència en humit, recobriments plàstics o metal·litzats, components de l'estucat, autoadhesius i d'altres).

Per aconseguir un bon destintatge el primer pas vital del procés és la separació de les partícules de tinta de les fibres o de la capa d'estucat. Si no se separen, l'eliminació de tinta i la recuperació de la pasta amb un grau de blancor acceptable no és possible.

En el procés de desintegració de paper recuperat intervenen per tant variables tèrmiques, mecàniques i químiques. Cadascuna d'aquestes variables contribueix a l'alliberament de la tinta i individualització de les fibres, tant en forma individual com combinada. L'efecte sinèrgic de les accions presents en la desintegració està representat en la figura 2-1 (Carrasco et al., 1992).



Els aparells on es realitza l'operació de desintegració s'anomenen pùlpers o desintegradors. L'acció d'un pùlper pot tenir com a únic objectiu l'obtenció d'una suspensió amb les característiques d'un fluid per poder-la bombejar, depurar, etc; o bé pot impartir suficient energia per desfibrar el paper vell, separar les tintes i els altres contaminants de les fibres i produir una suspensió apta per a ser posteriorment bombejada. Depenent de les exigències sobre la qualitat final del paper que es vulgui obtenir, combinades amb l'equipament de pulpeig i la matèria primera, s'hauran d'addicionar alguns reactius químics per a millorar la preparació de la suspensió paperera.

La desintegració del paperot es pot dur a terme bàsicament de dues maneres diferents: en procés continu o en procés discontinu. Ambdues maneres es poden seleccionar per treballar a alta i a baixa consistència presentant diferents avantatges i inconvenients. Es parla de baixa consistència quan aquesta està entre 3 i 8% i alta consistència quan varia

del 8 al 18%. Recentment s'ha desenvolupat el procés de desintegració per explosió que aproxima el procés de desintegració de papers recuperats als processos de digestió química de les pastes verges (Fallows, 1996; Marchessault et al., 1996).

Quan s'ha d'escollir un sistema de desintegració continu o bé discontinu hi ha diversitat d'opinions, cosa que no succeeix a l'hora d'escollir si la desintegració es realitza a alta o baixa consistència. En aquest sentit hi ha unanimitat: els processos de desintegració de fibres secundàries es realitzen a alta consistència.

L'avantatge més important que presenten els pùlpers continus respecte els discontinus és la major capacitat d'operació per l'eliminació dels temps de càrrega i descàrrega i el fet que no es necessiten tines d'emmagatzematge massa grosses si el flux és continu. En canvi, pel que fa als productes químics emprats, en la desintegració en continu aquests han de ser universals perquè siguin eficients per a qualsevol tipus de paper i a més s'han d'addicionar de forma constant juntament amb aigua calenta, implicant un funcionament en continu de tots els equipaments, bombes, vàlvules i canonades i un elevat cost d'additius químics. Un desavantatge important dels pùlpers en discontinu és la variació en la qualitat del material d'entrada. Aquesta variació pot provocar problemes de desintegració en l'estoc que cal solucionar amb una etapa posterior de despastillatge. Les proves de control de qualitat són més dificultoses i els costos de manipulació de material per introduir el paperot dins del pùlper són elevats (Hamilton, 1987).

En la desintegració a baixa consistència (3-8%), la major part de l'energia subministrada s'utilitza per a mantenir en moviment grans quantitats de líquid i no per a la separació directa de les fibres. Amb la desintegració a alta consistència l'efecte de desfibratge es millora pel fregament entre fibres, molt més efectiu gràcies a la proximitat dels grumolls fibrosos. Treballar amb pùlpers a baixa consistència té altres desavantatges importants entre els quals destaquen l'elevat consum d'energia, l'alta fragmentació dels contaminants i la poca eficàcia dels reactius químics ja que la velocitat de difusió és molt més lenta. L'estalvi aconseguit desintegrant a consistències altes (15-18%) respecte a unes consistències del 4-5% oscil·len al voltant del 20-35% d'energia elèctrica, 40-70% de vapor i 20% de productes químics (Koffinke, 1983; Hamilton, 1987; Merrett, 1987; Carré, 1995). Degut a això, des de mitjans dels anys vuitanta la tendència de la

indústria de destintatge de papers recuperats ha estat convertir els púlpers de baixa consistència en púlpers discontinus d'alta consistència.

## 2.2 DESINTEGRACIÓ A ALTA CONSISTÈNCIA EN PROCÉS DISCONTINU

La consistència és una variable del procés de destintatge que té un efecte considerable en els resultats finals. Efectuar les desintegracions a alta consistència permet: i) obtenir una bona individualització de les fibres en la suspensió paperera sense fragmentar de manera excessiva els contaminants presents; ii) reduir el consum específic d'energia i temps de desintegració; iii) millorar l'efecte dels productes químics provocant una millor alliberació i dispersió de les tintes d'impressió.

La utilització de la desintegració a alta consistència en el camp del destintatge va ser possible gràcies als desenvolupaments continuats dels rotors de tipus helicoïdal. El rotor helicoïdal va ser desenvolupat a Suècia a finals dels anys 50 i era utilitzat per a posades en suspensió convencionals i en aplicacions sota màquina per a l'aprofitament dels trencaments del paper sota els cilindres aspirants. Posteriorment, a finals dels anys 60 al Japó, es van dur a terme nous desenvolupaments del disseny tant del rotor com de la geometria del desintegrador. Aquests desenvolupaments es van centrar en una sèrie de paràmetres que deriven en els principals avantatges d'aquests púlpers (Koffinke, 1983; Fallows, 1996):

1. Desintegrar a alta consistència incrementa l'esforç de cisalla o fregament entre fibres reduint el temps necessari pel desfibratge. Això es tradueix en un consum específic d'energia inferior.
2. Aquesta fricció fibra-fibra intensa és beneficiosa sobretot pel que fa al destintatge ja que també ajuda al despreniment i posada en suspensió de les partícules de tinta de la superfície de les fibres o de l'estucat. Un problema comú en les instal·lacions a baixa consistència és que les partícules de tinta mai no es trenquen prou bé tot i que la suspensió estigui completament desfibrada perquè l'esforç mecànic contribueix principalment a la individualització però no a la separació fibra-tinta.



3. L'estalvi d'energia i de productes químics per kg de paper tractat s'explica per l'ús de menys aigua en el procés. Les concentracions de productes químics es mantenen amb menys quantitats de reactius i si es requereix calor, el volum d'aigua que cal escalfar per kg de paper a tractar és considerablement inferior. Quan cal treballar a altes temperatures, reduir la quantitat d'aigua implica un estalvi important d'energia ja que la calor específica de l'aigua és de  $1 \text{ cal/g}\cdot^{\circ}\text{C}$  mentre que la de les fibres és aproximadament  $0.35 \text{ cal/g}\cdot^{\circ}\text{C}$ .
4. El trencament dels contaminants es redueix significativament ja que no es dona una acció mecànica agressiva del rotor. La probabilitat que una partícula de contaminant xoqui amb una part mecànica és més baixa degut a l'alta consistència.
5. Degut a la disminució de fregament mecànic, la longitud de fibra no es veu afectada pel procés. Aquesta propietat no es manté en els púlpers a baixa consistència.

Les característiques de disseny que van sorgir a partir d'aquestes consideracions van ser la forma del rotor i la seva mida, la velocitat de treball i per tant la transferència d'energia cap al sistema, i la forma i volum del dipòsit. El resultat és el disseny presentat en la figura 2-2, un púlper discontinu treballant a altes consistències conegut com púlper Helico.

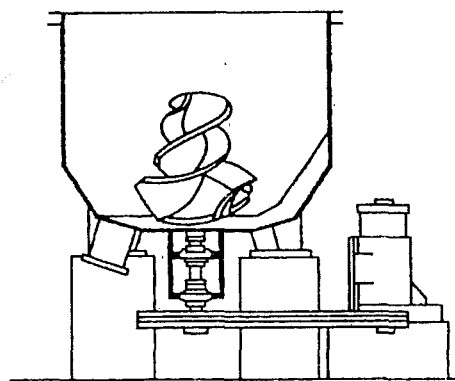
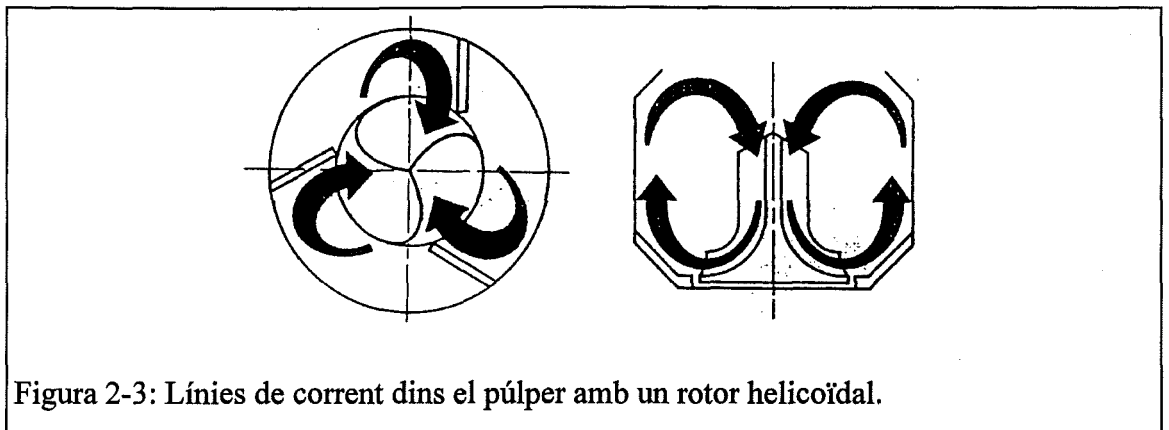


Figura 2-2: Púlper Helico.

Aquests tipus de pùlpers tenen un rotor central llarg de tipus helicoïdal amb un diàmetre relativament gran en comparació amb el dipòsit del pùlper i una alçada semblant (sempre i quan no es vulgui descarregar el pùlper diluint la suspensió a consistències inferiors ja que després aquest s'ha de sobredimensionar). Tota la zona ocupada pel rotor és considerada zona de desintegració a alta consistència. Els elements de recirculació tipus espiral estan col·locats de tal manera que es genera un moviment de forces hidràuliques horitzontals i verticals dins la tina (figura 2-3) capaces d'induir la turbulència i acceleració necessàries a la suspensió (Pfalzer, 1983).



Generalment els pùlpers a baixa consistència utilitzen un rotor pla de fregament amb espais molt propers entre la platina d'extracció i el rotor. Aquest rotor força els feixos de fibres cap a la part inferior on l'acció tallant i la intrusió de la pasta en els forats de la platina d'extracció provoquen el desfibratge.

### 2.3 FORCES QUE ACTUEN EN UN PROCÉS DE DESINTEGRACIÓ

En el procés de desintegració s'han d'induir una sèrie de forces per a aconseguir individualitzar la matèria primera i reduir la mida dels grumolls presents per a poder bombejar la suspensió fibrosa o convertir-la en una suspensió apte per a eliminar les partícules de tinta si es tracta d'un procés de destintatge.

L'objectiu es basa en reduir la proporció de grumolls, dur-los a les dimensions més petites possibles i finalment aconseguir la individualització de les fibres. Aquests objectius s'assoleixen quan les forces presents dins el púlper són més grans que la resistència de la matèria primera que s'ha de desintegrar.

Les forces que actuen en el púlper es poden caracteritzar per la seva magnitud, freqüència, naturalesa i lloc on són induïdes cap als grumolls. La resistència del paper a aquestes forces depèn de la seva composició, tipus de fabricació i de l'extensió amb la qual el paper ha estat en contacte amb l'aigua.

Si els grumolls s'han de reduir el màxim possible, les forces de tensió s'han d'aplicar als extrems oposats del grumoll. Hi ha diferents mètodes amb els quals les forces són produïdes i actuen sobre els grumolls:

→ força induïda per "efecte d'impacte". Es tracta d'una força de fregament mecànic, produïda entre el rotor del púlper i els deflectors localitzats per sota o al voltant de la perifèria del diàmetre exterior del rotor. En el cas de pùlpers continus també hi intervé la platina d'extracció. Aquests elements estan propers però no es toquen i això provoca que la pasta sigui hidràulicament forçada cap a aquest espai confinat on l'impacte de les fibres sobre aquestes parts promou l'increment de velocitat sobre la pasta per impuls hidràulic.

→ força induïda per "efecte viscos". En aquest cas, la suspensió que envolta el grumoll té una velocitat relativa diferent. Les forces viscoses arrosseguen el grumoll i el trenquen. La interacció entre grumolls augmenta amb la consistència a mesura que s'allunyen de la zona de fregament d'alta turbulència degut al fregament entre els sòlids que es mouen en diferents velocitats i direccions. Les forces de viscositat actuen lluny de les parts mecàniques.

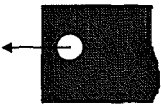
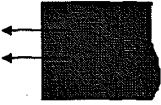

→ força induïda per "efecte d'acceleració". Es dona una interacció entre les fibres deguda als diferents corrents de flux que hi ha en el dipòsit. Si una part del grumoll és captat pel moviment del rotor, la resta és arrossegat per una acceleració violenta. El

grumoll és sotmès a un fort estrès (desfibratge hidràulic) que depèn de l'acceleració de la suspensió i de la inèrcia al desplaçament de la part arrossegada.

A la taula 2-1 es resumeixen i representen simbòlicament aquests tres mètodes d'aplicació de forces en la suspensió fibrosa.

Per tal de sotmetre el grumoll a l'esforç tallant, han d'actuar dues forces de diferent magnitud. La força més feble, de les dues que poden actuar simultàniament, determinarà la tensió dins el grumoll. Qualsevol combinació dels tres mètodes que s'han citat es pot aplicar sobre un grumoll de fibres cel·lulòsiques.

Taula 2-1: Mètodes d'aplicació de forces sobre la suspensió fibrosa (Holik, 1988).

Inducció de forces als grumolls de paper		
Tipus de força induïda	Tipus d'acció	Símbol
"Impacte"	Grumoll en contacte amb rotor i deflectors	
"Viscositat"	Suspensió amb velocitat relativa respecte el grumoll	
"Acceleració"	Reacció lenta del grumoll a una acceleració intensa de la suspensió	

Aquests tres mètodes d'inducció de forces són valorats per tal de conèixer com contribueixen al procés de desintegració. Els criteris de valoració són els següents:

- la quantitat de força induïda al grumoll.
- la freqüència o intensitat d'aplicació en el procés d'individualització.
- la mida mínima de grumoll obtingut.

### 2.3.1 Força induïda al grumoll per efecte d'impacte

Quan un grumoll de paper és sotmès a un impacte mecànic, la força efectiva sobre aquest es determina en funció de la duresa amb la qual el rotor o deflector contacta amb el grumoll. La intensitat d'aquesta força que pot ser transmesa al grumoll gira al voltant dels kN/cm.

La resistència del grumoll a aquesta força s'expressa en funció de la seva resistència a la tensió en humit. Els valors de resistència en humit solen estar lluny del valor induït per la força d'impacte la qual cosa significa que sempre que un grumoll sigui sotmès a aquest tipus de força es trencarà. Aquesta acció es limita a una petita àrea al voltant del rotor i dels deflectors i per tant la seva freqüència es relativament petita en comparació amb els altres dos mètodes.

La mida mínima de grumoll obtingut és de l'ordre de 5 a 10 mm i depèn de l'espai físic que hi ha entre el rotor i els elements estacionaris i del seu disseny.

### 2.3.2 Força induïda al grumoll per efecte de la viscositat

En les forces induïdes per efecte de la viscositat, la força efectiva  $K$  que actua sobre el grumoll està directament relacionada amb l'esforç tallant ( $\tau$ ) segons l'expressió (Holik, 1988):

$$K = L B \tau \quad (2-1)$$

essent  $L$  la longitud del grumoll i  $B$  la seva amplada.

L'esforç tallant ( $\tau$ ) es defineix com la força de fregament entre fibres per unitat de superfície:

$$\tau = \frac{F_s}{A_s} \quad (2-2)$$

on,  $F_s$  : Força de fregament entre fibres (N).

$A_s$  : Àrea de fregament ( $m^2$ ).

Aquest esforç tallant ( $\tau$ ) es determina a partir de la viscositat aparent de la suspensió i del gradient de velocitat al voltant del grumoll segons:

$$\tau = \eta_{ap} \left( \frac{du}{dr} \right) \quad (2-3)$$

on,  $\eta_{ap}$  : Viscositat aparent (Pa.s).

$du/dr$  : Gradient de velocitat ( $s^{-1}$ ).

Es parla de viscositat aparent en el cas de fluids no newtonians i aquesta és funció del gradient de velocitat ( $du/dr$ ), de l'índex de consistència de flux ( $k$ ) i l'índex de comportament del flux ( $n$ ), segons l'equació d'Ostwald-deWaele o llei de la potència (McCabe et al., 1994):

$$\eta_{ap} = k \left( \frac{du}{dr} \right)^n \quad (2-4)$$

La viscositat aparent depèn també de l'interval de temps durant el qual actua l'esforç tallant.

La força efectiva ( $K$ ) resultant és molt més baixa que la força induïda per l'efecte d'impacte i és de l'ordre d'1 N/cm. La resistència del grumoll a aquesta força generada per la viscositat de la suspensió s'expressa en termes de resistència en humit.

La força induïda per l'efecte viscos és efectiva en totes les parts del púlper on hi ha diferències de velocitat. Per tant, la freqüència d'aquesta força és molt més gran que la induïda per efecte d'impacte. Degut a les condicions de flux en el púlper, prop del rotor les forces degudes a la viscositat són menys freqüents però molt més intenses que les forces induïdes pel mateix mètode a diferències de velocitat inferiors.

La grandària de grumoll mínim obtingut ( $L_{min}$ ) depèn de la força de cohesió del grumoll i de l'esforç tallant efectiu segons l'expressió:

$$L_{\min} = \frac{W_n}{\tau} \quad (2-5)$$

on,  $W_n$  : Força de resistència en humit per unitat d'amplada (N/m).

$\tau$  : Esforç tallant (N/m<sup>2</sup>).

Suomen (1983) introdueix el concepte de consistència límit de treball ( $C_s$ ) per sota de la qual la suspensió es comporta com un fluid newtonià. L'expressió que s'utilitza per a definir-la és la següent:

$$C_s = 108\pi \left(\frac{r}{l}\right)^2 \quad (2-6)$$

on,  $C_s$  : Consistència límit (%).

$r$  : Radi promig de les fibres (m).

$l$  : Longitud promig de les fibres (m).

Els valors de  $C_s$  oscil·len entre 0.5 i 2.8% en funció del tipus de fibra. Aquesta definició de consistència límit és utilitzada posteriorment per Savolainen et al. (1991) per a estudiar l'efecte de les forces viscoses.

Les forces d'impacte i els efectes d'acceleració s'expliquen en base a fonaments físics. En canvi, els efectes de la viscositat necessiten un tractament més complicat.

Si se suposa que les forces d'impacte i d'acceleració provoquen una individualització de les fibres resultant una consistència, tant de grumolls lliures com de fibres, inferior a la consistència límit  $C_s$  (a baixes consistències, els grumolls es comporten com a fibres separades), aleshores, en aquestes condicions, la suspensió fibrosa es comporta com una suspensió real, és a dir, té un comportament newtonià. En una suspensió real ( $C \leq C_s$ ), la viscositat té un paper molt important.

Quan el valor de la viscositat es manté constant, l'esforç tallant s'incrementa amb la velocitat de cisalla segons l'equació 2-3.

Els augments de consistència incrementen la viscositat total de la suspensió fibra-flòcul-aigua, afectant el trencament de les partícules sòlides que es veu intensificat i escurçant el temps d'individualització necessari. Treballar a temperatures elevades fa disminuir la viscositat de l'aigua que té un paper dominant en suspensions reals i en conseqüència es redueix el coeficient de fricció d'aquesta. Ambdós fenòmens de viscositat oposats, quan es treballa a consistències i temperatures elevades, es compensen pel fet que treballar a temperatures altes també ajuda a escurçar el temps de desfibratge en augmentar la velocitat de penetració de l'aigua dins la pasta. A més, aquests fenòmens tenen un efecte de disminució sobre el consum específic d'energia (SEC) que es veurà més endavant.

Tot el que s'ha dit fins ara fa referència a la turbulència lliure que esdevé just en l'interior del desintegrador, allunyada de les parets. L'esforç tallant en les parets del púlper es pot descriure utilitzant els principis reològics aplicables al flux de pasta en les canonades. Assumint que la velocitat en les turbulències de les parets és tan alta que la resistència a les corrents de la suspensió fibres-grumolls s'acosta a la de l'aigua, l'esforç tallant sobre la paret es defineix en funció d'una sèrie de paràmetres segons l'expressió següent (Duffy, 1979; Wagle et al., 1988; Savolainen et al., 1991):

$$\frac{\tau_w}{\tau_u} = f \left[ u \left( \frac{\rho}{\tau_u} \right)^{1/2} \right] \quad (2-7)$$

on,  $\tau_w$  : Esforç de cisalla sobre la paret (N).

$\tau_u$  : Resistència de l'entramat fibrós a la cisalla (N).

$u$  : Velocitat mitjana (m/s).

$\rho$  : Consistència mitjana (%).

Aquesta funció descriu la diferència de pressió a la qual se sotmet el grumoll quan llisca per la paret del púlper, assumint que la velocitat de la suspensió en les parets és molt més baixa que al mig de la turbulència.

Així doncs, hi ha dos fenòmens reològics que tenen lloc dins el púlper: l'esforç tallant generat per la turbulència lliure i una petita tensió de cisalla generada sobre les parets



del desintegrador. La magnitud d'aquestes tensions depèn de la viscositat i de la temperatura així com dels gradients de velocitat en la suspensió fibra-grumoll-aigua.

### 2.3.3 Força induïda al grumoll per efecte de l'acceleració

La força efectiva ( $K$ ) induïda per efecte d'acceleració es defineix com el producte de la massa de grumoll humit que s'ha d'accelerar ( $m_N$ ) i l'acceleració de la suspensió ( $b$ ):

$$K = m_N b \quad (2-8)$$

Es pot expressar també com la longitud  $L$  per l'amplada  $B$  de la part del grumoll que és arrossegat, multiplicat pel gramatge del grumoll humit i per l'acceleració, tal com es mostra en l'expressió:

$$K = L B \rho_N b \quad (2-9)$$

La força efectiva màxima deguda a l'acceleració és més gran que la força efectiva deguda a la viscositat i és de l'ordre de 10 N/cm.

La resistència del grumoll ( $W_N$ ) a aquesta força induïda per l'acceleració també depèn de la resistència a la tensió en humit, però es pot expressar en funció de la longitud de trencament en humit  $R_N$ :

$$W_N = R_N B \rho_N g \quad (2-10)$$

Comparant les equacions (2-9) i (2-10) es pot calcular la mida de grumoll més petit assequible:

$$L_{\min} = R_N \frac{g}{b} \quad (2-11)$$

L'acceleració màxima  $b$  pot oscil·lar entre  $10^3$  i  $10^5$  vegades el valor de la gravetat.

A mesura que incrementa la consistència de la suspensió fibrosa, el fenomen de fregament mecànic (efecte d'impacte) perd intensitat. Contràriament al que passa amb el fregament amb la part mecànica, la interacció entre fibres augmenta amb la consistència a mesura que s'allunyen de la zona d'alta turbulència, senzillament degut a la proximitat que hi ha entre els sòlids que es mouen a diferents velocitats i direccions. La interacció entre fibres continua incrementant-se amb la consistència, fins que la viscositat és prou alta per a evitar diferencials de velocitat en el dipòsit de desintegració. Per tant, la consistència de desintegració òptima és aquella que aprofita plenament el fregament entre fibres a un consum mínim d'energia. Tot això queda reflectit en la figura 2-4.

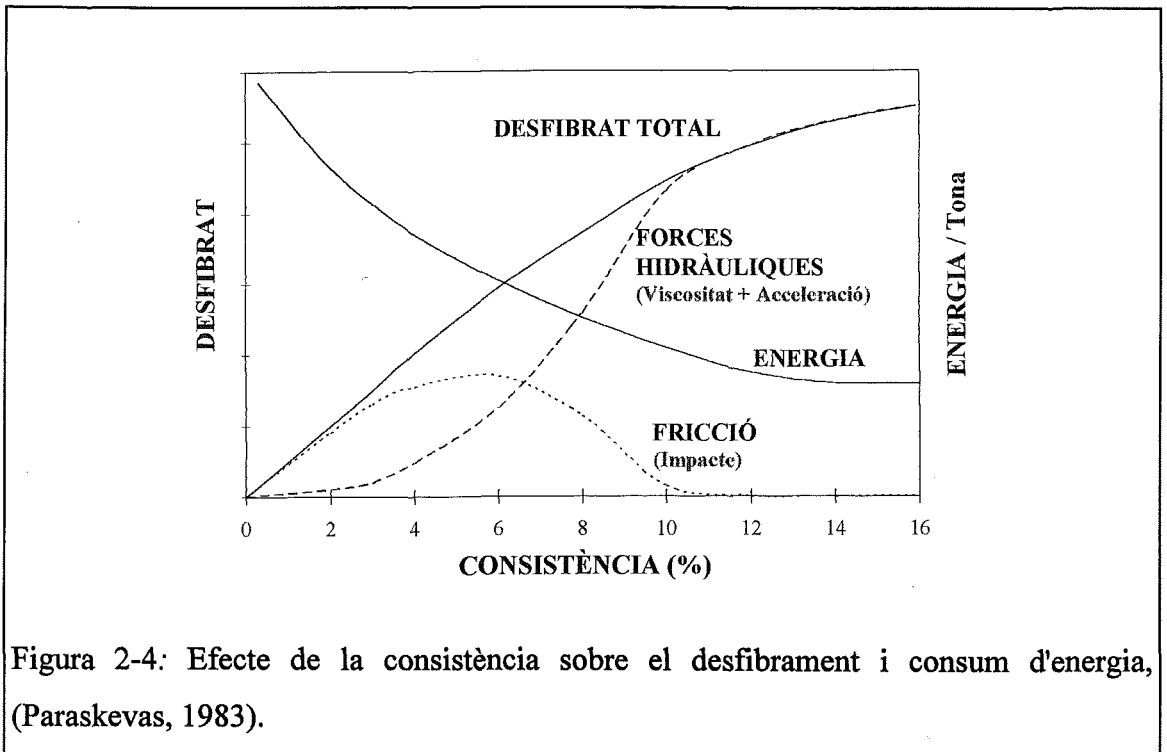


Figura 2-4: Efecte de la consistència sobre el desfibrament i consum d'energia, (Paraskevas, 1983).

A altes consistències, la interacció entre les fibres s'incrementa i no cal aportar tanta energia per tona de paper desfibrat. Com a conseqüència, el consum d'energia per pes de fibra decreix. Això provoca una disminució en el temps de desintegració que oscil·la entre el 20 i el 50% en funció del tipus de subministrament, la temperatura de procés, els requeriments finals de la suspensió fibrosa, la formulació química i d'altres factors.

## 2.4 AVALUACIÓ DE LA DESINTEGRACIÓ

Els diferents tipus de material fibrós que poden ser desintegrats necessiten quantitats d'energia diferents per aconseguir el nivell d'individualització desitjat. Per això el púlp per pot consumir entre un 5 i un 15% de l'energia total emprada en la fabricació del paper. L'energia consumida pel desfibratge depèn però de molts altres factors com el tipus de púlp per i les seves dimensions, la geometria del rotor, l'espai mort entre el rotor i la platina d'extracció, la platina d'extracció (com a factor de capacitat en processos en continu), el tipus de procés (continu o discontinu), la temperatura, la consistència de desintegració, els reactius dispersants i la quantitat de material en el púlp per (Scriban, 1982).

Hi ha dos criteris de mesura per a classificar el material d'entrada d'acord amb la seva facilitat per ser desintegrat: el consum específic d'energia (SEC) i l'índex de Somerville (SV). L'estalvi econòmic en el púlp per serà funció d'aquests dos valors.

El consum específic d'energia (SEC) es pot calcular a partir de la fórmula donada per Merrett (1987):

$$SEC = \frac{P \cdot t_p}{0.9 \cdot M \cdot 60} \quad (2-12)$$

on, SEC : Consum específic d'energia (kW·h/t).

P : Potència del motor (kW).

$t_p$  : Temps de desintegració (min).

M : Massa de material fibrós (t).

0.9 : Factor que ajusta el contingut en humitat promig del material fibrós.

o bé a partir de la fórmula proposada per Savolainen et al. (1991):

$$SEC = (3)^{1/2} VI \cos\phi n \text{ (t/m)} \quad (2-13)$$

on, V : Voltatge (V).

I : Intensitat de corrent (A).

$\phi$  : Angle de desfasament.

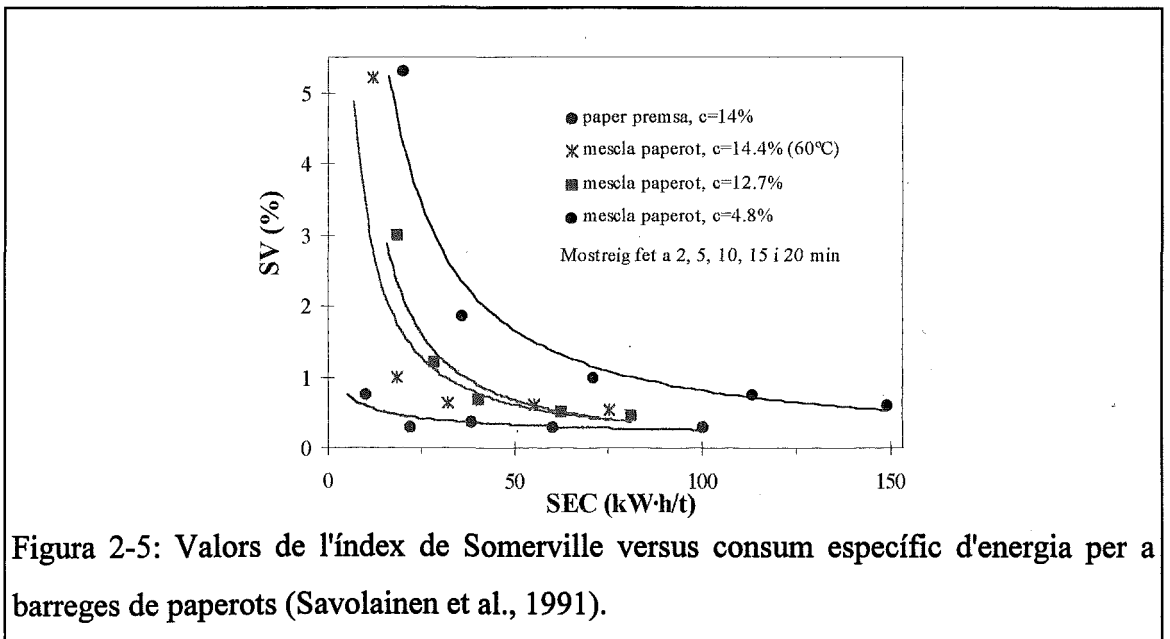
$n$  : Quocient de transferència d'energia.

$t$  : Temps de desintegració (h).

$m$  : Massa de material fibrós (t).

L'índex de Somerville (SV) proporciona el percentatge en pes de material no desfibrat en la suspensió desintegrada. Per a obtenir aquest valor es fa servir un tamís amb ranures de 0.15 mm d'amplada i 45 mm de llargada, segons norma Tappi UM242.

Quan s'avalua la desintegració de barreges de papers, l'objectiu és determinar el temps necessari i l'energia específica consumida per a arribar a un nivell de desfibratge mesurat com a índex Somerville. Com més baix és l'índex de Somerville, millor és el grau de desfibratge. Valors de l'índex de Somerville del 1-2% són acceptables per a desintegracions en discontinu. En la figura 2-5 es mostra una representació de l'índex de Somerville (SV) enfront el consum d'energia específica (SEC) per a diferents matèries primeres i diferents temps de desintegració.



## 2.5 REQUERIMENTS BÀSICS PER A UNA DESINTEGRACIÓ EFICIENT I ECONÒMICA

Per a una aplicació pràctica de la desintegració cal tenir en compte els següents punts (Holik, 1988):

i) La característica principal per a determinar el comportament d'un material fibrós en una etapa de desintegració és la seva longitud de trencament en humit ja que és la propietat que millor es correlaciona amb l'energia de desintegració (SEC).

ii) Com que es dona una pèrdua molt gran de resistència en el material fibrós i de manera molt ràpida en els primers instants de la posada en suspensió, és important assegurar-se de que tot el material es mulla tan ràpid com sigui possible per tal d'iniciar una desintegració efectiva. El púlper ha de ser capaç d'homogeneïtzar i efectuar una descomposició preliminar ràpida amb humectació completa del material fibrós. Una bona mullabilitat de la càrrega redueix la força de l'entramat fibrós i per tant, les forces de tensió que s'han de transferir del rotor al paper es poden reduir. Ara bé, quantitats grans d'aigua i per tant consistències molt baixes també redueixen l'economia de la desintegració perquè es perd efectivitat degut a pèrdues hidràuliques importants.

iii) Per introduir forces elevades a la pasta en suspensió, hi ha d'haver una velocitat diferencial elevada entre el material en suspensió i el rotor. Aquest requeriment es pot aconseguir amb una velocitat d'agitació alta, que té el desavantatge de l'alt consum d'energia i/o amb una circulació lenta de la suspensió. Aquesta darrera situació es pot aconseguir amb una viscositat elevada de la suspensió, és a dir, amb consistències altes o bé amb deflectors dins el púlper. A consistències altes el disseny del púlper ha d'assegurar la uniformitat del flux de pasta en l'interior del dipòsit.

iv) Per obtenir una intensitat d'aplicació elevada de la força d'inducció, la longitud de l'eix del rotor ha de ser el més gran possible i l'acció que s'aplica sobre el material en suspensió ha de ser efectiva i uniforme al llarg de tot aquest eix.

v) Els contaminants són processats d'acord amb les seves propietats de resistència. Aquells que tinguin més resistència seran parcialment trencats per efecte d'impacte i podran ser fàcilment eliminats per tamisatge.

vi) La desintegració global inclou també els equipaments complementaris que generalment són despastilladors. La transferència de l'estoc fibrós des del púlp fins aquests equipaments ha de ser la més ràpida possible, especialment per aquells papers amb propietats de resistència altes.

## **2.6 ACCIÓ TÈRMICA EN LA DESINTEGRACIÓ DE PAPERS RECUPERATS**

La temperatura de treball en un sistema de desintegració de papers recuperats s'ha de basar en la matèria primera fibrosa utilitzada, els productes químics i els requeriments sobre el tipus final de suspensió desitjada.

Normalment es treballa a pressió atmosfèrica, situació que permet la utilització d'un equip senzill, limitant però la temperatura màxima de treball. Les condicions d'elevades temperatures són avantatjoses en els casos concrets de papers resistents en humit. L'operació a temperatures inferiors a 60°C, que es considera normalment com un procés fred, s'utilitza quan no es requereix una dispersió molt elevada de les tintes d'impressió ni dels contaminants.

Si es treballa a temperatures baixes, la viscositat de la suspensió es manté elevada i això facilita la separació de la tinta del suport, però disminueix la velocitat de reacció dels agents químics. A temperatures elevades, la viscositat disminueix i comporta una menor separació de la tinta, tot i que l'efecte dels reactius químics és més ràpid.

Les composicions fibroses amb continguts alts en pasta mecànica es desfiben i destinten adequadament quan s'utilitzen temperatures baixes (38-71°C). En canvi les composicions d'alta qualitat es poden desintegrar entre 71-99°C tot i que la tendència és

a fer-ho entre 49-60°C per reduir la formació de "stickies" o materials enganxosos no desitjats.

## 2.7 ACCIÓ QUÍMICA EN LA DESINTEGRACIÓ DE PAPERS RECUPERATS

L'acció química aplicada durant el destintatge de papers recuperats ha canviat de forma important en els darrers anys degut principalment al desenvolupament de nous equipaments de procés i a la recerca efectuada en les formulacions químiques dels tensioactius.

Les funcions principals dels productes químics són promoure l'alliberament de la tinta, facilitar l'estabilització i eliminació d'aquesta i evitar les pèrdues de blancor de la suspensió quan aquesta conté percentatges importants de pasta mecànica.

La combinació adequada dels productes químics depèn fonamentalment de la naturalesa del paper vell i del procés de destintatge. Els productes químics idonis són aquells capaços de convertir el paper en una pasta destintada de qualitat acceptable amb l'equipament que es disposa i les condicions d'operació que aquest determina. Qualsevol variació en la composició del paper o en el procés de destintatge s'ha d'acompanyar del canvi corresponent en la composició dels productes químics.

Els productes químics essencialment utilitzats en el destintatge per flotació de paper recuperat són l'hidròxid sòdic, el silicat sòdic, el peròxid d'hidrogen i els tensioactius. Aquests reactius químics s'addicionen principalment en l'etapa de desintegració i les propietats que ofereixen a la suspensió es detallen tot seguit.

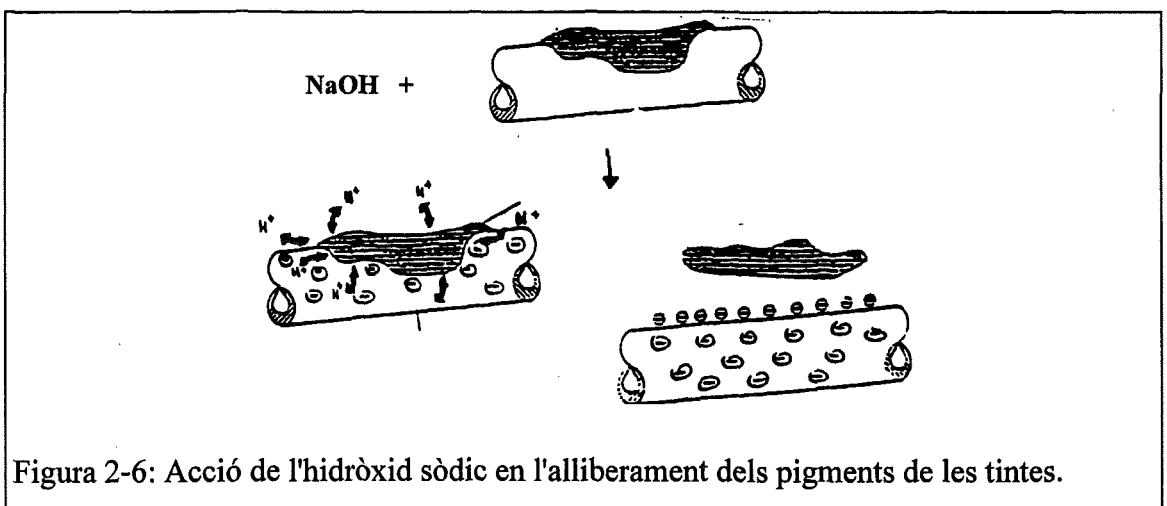
### 2.7.1 Hidròxid sòdic

L'hidròxid sòdic s'utilitza en el procés de destintatge per a millorar la individualització de les fibres i la separació de la tinta. El pigment de la tinta s'allibera de la matriu fibrosa pel trencament del vehicle (generalment olis minerals o vegetals) que se saponifica per efecte de l'hidròxid sòdic.

L'addició d'hidròxid sòdic augmenta el pH i la ionització dels grups carboxílics de les fibres de cel·lulosa. Aquesta ionització incrementa la dispersió i la repulsió entre la fibra i la tinta. El trencament de la tinta es complementa amb els esforços tallants existents en el púlper.

S'ha demostrat recentment que l'addició d'hidròxid sòdic afecta l'inflament de les fibres procedents de pastes termo-mecàniques, però no té un efecte significatiu sobre l'inflament de les pastes kraft no refinades de baix rendiment, blanquejades o no (Gurnagul, 1995).

La majoria dels autors accepten que l'hidròxid sòdic hidrolitza els grups ester de les partícules de tinta provocant el trencament d'aquestes en petites partícules i aportant a la suspensió molècules de sabó que poden actuar com a tensioactius, tal com es mostra en la figura 2-6.





Com a efecte negatiu, l'addició d'hidròxid sòdic a les pastes mecàniques provoca un engrogiment de la suspensió. Aquest fenomen és degut a la formació de grups cromòfors en la lignina.

L'agent alcalí incrementa, per altra banda, l'acció blanquejant del peròxid d'hidrogen produint anions perhidroxil segons la reacció:



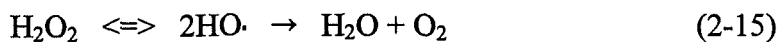
La dosi d'hidròxid sòdic, per tant, ha de mantenir un equilibri entre aportar prou alcalinitat per a una bona saponificació, hidròlisis de les resines i flexibilització de les fibres i minimitzar la formació de cromòfors (Woodward, 1989; Ferguson, 1992; Gurnagul, 1995).

La desintegració en presència d'hidròxid sòdic també disminueix el consum d'energia ja que l'inflament de les fibres, generalment procedents de pastes mecàniques, provocat per aquest reactiu millora el remullament de la suspensió fent decreixer ràpidament la seva resistència, la qual cosa facilita la individualització de les fibres (Linville, 1996).

### 2.7.2 Peròxid d'hidrogen

El peròxid d'hidrogen s'afegeix en el procés de desintegració de papers recuperats per a contrarestar la pèrdua de blancor que produeix el medi alcalí sobre les fibres provinents de la pasta mecànica. Per a explicar la seva actuació com agent blanquejant hi ha dues corrents d'opinió. Una d'elles considera que el peròxid d'hidrogen preveu la formació de grups cromòfors colorejats (dobles enllaços conjugats amb anells aromàtics), així com també evita la reversió de blancor en la pasta química. L'altra corrent considera que el peròxid no preveu la formació dels grups cromòfors sinó que els oxida un cop formats per eliminar-ne el color.

El peròxid d'hidrogen però, es descompon fàcilment inactivant el seu efecte blanquejant. Aquesta descomposició pot ésser deguda a l'elevada alcalinitat de la suspensió, provocant un trencament heterolític del peròxid, tal com s'ha vist anteriorment en la reacció 2-14, o bé, deguda a la presència d'ions metàl·lics pesants (manganès, coure, ferro, alumini) que descomponen el peròxid mitjançant una reacció homolítica:

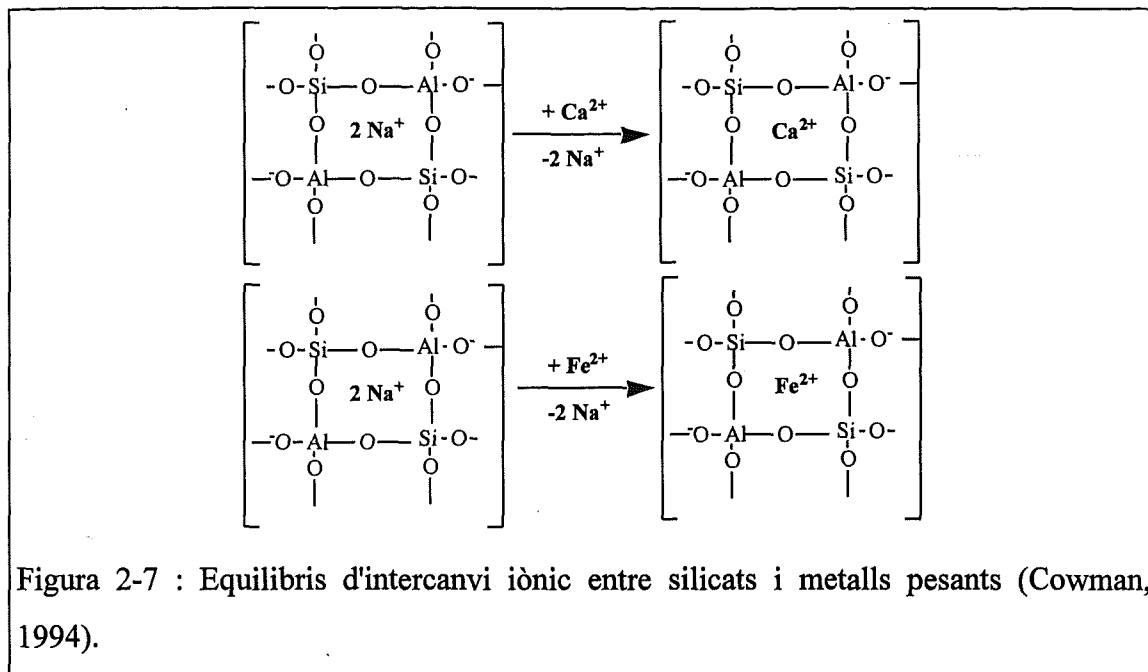


La descomposició heterolítica del peròxid és necessària per a generar els anions perhidroxil activament blanquejants, però concentracions elevades d'àlcali acceleren la descomposició de l'agent blanquejant inactivant-lo amb el temps. Aquestes descomposicions del peròxid d'hidrogen poden minimitzar-se mitjançant l'ús d'agents estabilitzants i agents quelants. Generalment s'utilitzen els silicats com agents estabilitzants. Respecte els agents quelants, aquests reaccionen amb els ions metàl·lics formant complexos i evitant que es produeixi el trencament homolític del peròxid d'hidrogen. Els agents quelants més emprats són el DTPA (àcid dietilèntriaminpentacètic) i EDTA (àcid etilèndiamintetracètic) (García, 1991; Mathur, 1991; Cowman, 1994)

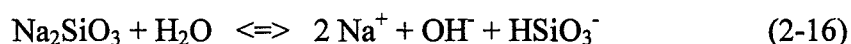
### 2.7.3 Silicat sòdic

L'addició de silicat sòdic en el procés de desintegració es va iniciar probablement degut a les seves propietats desactivants dels ions metàl·lics que descomponen el peròxid d'hidrogen i per tant, per l'efecte estabilitzador del medi en el qual actua el peròxid d'hidrogen. A aquest reactiu químic se li poden atribuir tres funcions importants:

i) Estabilitza el peròxid d'hidrogen actuant com a quelant de metalls pesants mitjançant un mecanisme d'intercanvi iònic tal com es mostra en la figura 2-7. Alguns autors afegeixen que, en presència de peròxid d'hidrogen, només el 50% de les funcions del silicat es poden atribuir a l'estabilització del peròxid (Ali et al., 1991).



ii) Actua tamponant el pH a un valor de 11,3, mantenint així un nivell d'alcalinitat adequat per a un destintatge eficient. S'ha de tenir en compte que el silicat sòdic és una font d'alcalinitat provenint dels grups hidroxils lliures que es produeixen en presència d'aigua segons l'equació:



Per tant caldrà considerar sempre l'alcalinitat total del medi.

iii) Actua com a detergent, dispersant la tinta que ha estat alliberada i emulsificant el vehicle d'aquesta. El silicat sòdic presenta també característiques humectants que ajuden en la penetració dels reactius químics del destintatge en la superfície de les fibres, i propietats preventives de la redeposició de la tinta alliberada.

A baixes alcalinitats, l'efecte tampó del silicat és negligible i la millora de blancor aconseguida en el destintatge de papers premsa i revista es deu a la facilitat del silicat d'emulsificar i dispersar la tinta. A alcalinitats elevades, els avantatges detergents del silicat són menyspreables i les millores de blancor que s'aconsegueixen amb la seva presència són degudes a l'acció tamponadora.

Tot i tenir força especificades les seves funcions, hi ha autors que atribueixen al silicat sòdic propietats contradictòries i cal un bon coneixement de la química del silicat per a poder-les discernir. En la figura 2-8 es representen les diferents espècies del silicat en funció del pH i de la seva concentració.

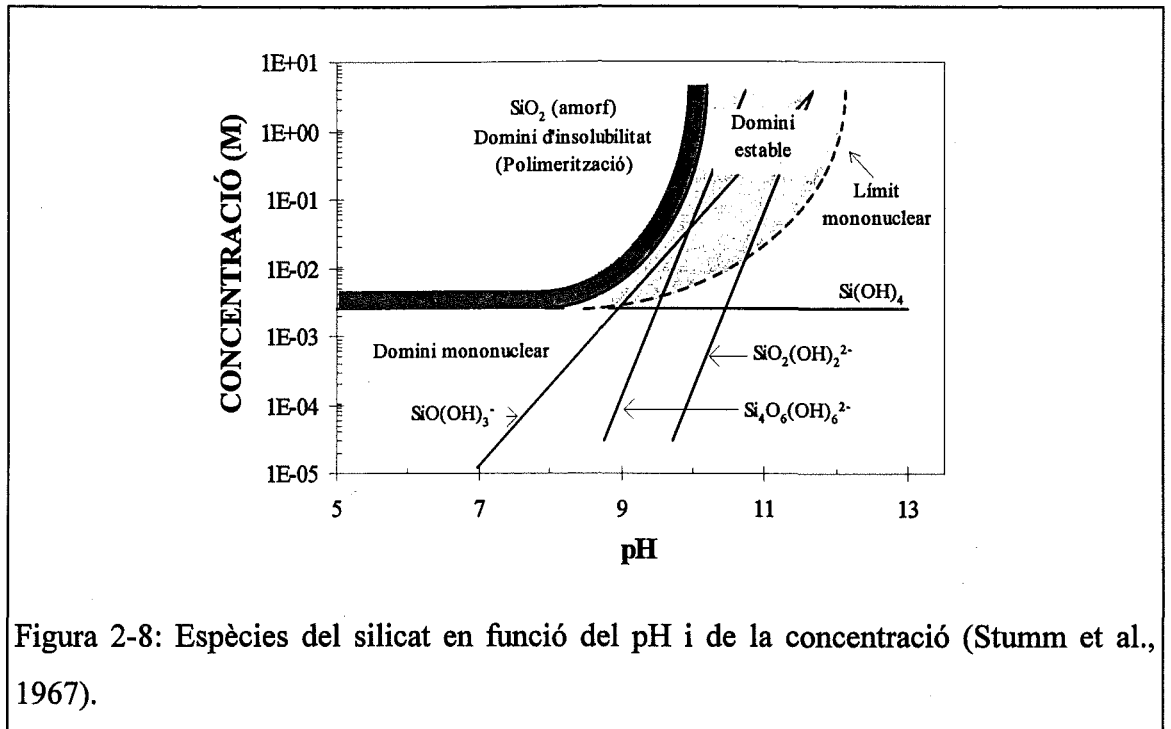


Figura 2-8: Espècies del silicat en funció del pH i de la concentració (Stumm et al., 1967).

Els silicats són productes químics molt eficients en el destintatge de paperots i també força econòmics però presenten certs inconvenients. A elevades dosis poden precipitar en forma de silicat càlcic provocant incrustacions en depuradores, filtres i circuits d'aigua. Aquest és un problema atribuït a la seva interacció amb els ions calci. També cal dir que la seva naturalesa altament aniònica perjudica el correcte funcionament d'alguns productes químics del destintatge i contribueix a incrementar els valors de DQO dels efluentes a causa del poder dispersant dels sòlids en suspensió. Així doncs, és necessari limitar la quantitat de silicat que s'addiciona en el procés de destintatge i compensar l'efecte estabilitzant, si cal, amb altres reactius químics com ara les zeolites, encara que rarament aconsegueixen complir totes les funcions que té el silicat (Cowman, 1994).

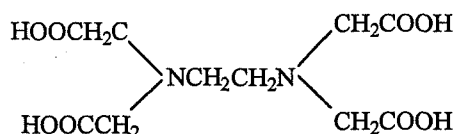
### 2.7.4 Agents quelants

Els agents quelants són un tipus de compostos de coordinació o "complexes" formats per ions metàl·lics o àtoms que coordinen, és a dir, es lliguen directament a un cert nombre de molècules neutres o ions negatius. Són lligands polidentats de naturalesa orgànica que generalment contenen un grup àcid i un grup coordinat (un àtom amb un parell d'electrons sense compartir).

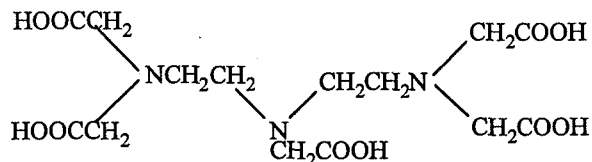
L'agent quelant reacciona amb els ions metàl·lics presents en la suspensió fibrosa formant complexos solubles i evitant així la descomposició homolítica del peròxid d'hidrogen.

Els quelants més utilitzats són el DTPA (àcid dietilentriaminpentacètic) i l'EDTA (àcid etilendiamintetracètic). Les seves estructures químiques es mostren tot seguit:

#### EDTA:



#### DTPA:



El DTPA és l'agent quelant més utilitzat per al destintatge de paper gràcies a la seva estabilitat enfront l'oxidació en medi alcalí (McCormick, 1990; Ferguson, 1992).

### 2.7.5 Tensioactius

Els tensioactius són espècies químiques constituïdes per molècules que contenen grups amb afinitats oposades: un extrem polar i un altre no polar. La part polar és hidrofílica i afavoreix la dissolució de la molècula en dissolvents polars mitjançant ponts d'hidrogen

o altres interaccions electrostàtiques. La part no polar és hidrofòbica o lipofílica, i només mostra dèbils interaccions solut-dissolvent, com les forces de dispersió de London.

L'estructura molecular dels tensioactius determina els seu comportament en les interfases i les propietats físico-químiques de les seves solucions, i especialment la seva capacitat de formar estructures en mitjans col·loïdals (Canselier et al., 1995).

Els tensioactius tendeixen a concentrar-se en les interfases líquid-líquid i líquid-gas, amb la cadena hidròfoba orientada cap al seu ambient predilecte. L'absorció superficial condueix a canvis físics pronunciats, essent particularment evident l'efecte (disminució) sobre la tensió superficial o interfacial. Aquest fenomen és responsable de les propietats de les solucions de tensioactius: solubilització, mullat, emulsificació, formació d'escumes, dispersió, floculació i detergència.

Els tensioactius s'adsorbeixen també en la interfase sòlid-líquid, manifestant-se en la reducció de l'angle de contacte  $\theta$  entre el líquid i el sòlid. Un valor nul de  $\theta$  correspon al mullat total. La capacitat d'un líquid de mullar un sòlid està, per tant, lligada a valors baixos de tensió superficial del líquid, fet que s'aconsegueix amb els tensioactius.

Els tensioactius es poden classificar en quatre grans grups en funció de la naturalesa de l'estructura hidrofílica, com mostra la figura 2-9.

El mètode d'actuació dels tensioactius durant el destintatge és complex ja que aquests es poden presentar en diferents formes en funció de certes propietats característiques com la concentració micel·lar crítica (CMC), el balanç hidrofílic-lipofílic (HLB), la temperatura de terbolesa, la conductivitat del medi, i d'altres factors, que influiran en l'eficiència del procés i que es descriuen breument tot seguit (Borchardt, 1992-1993).

La concentració micel·lar crítica es defineix com la concentració a partir de la qual les molècules de tensioactiu han saturat les interfases i els monòmers comencen a interaccionar entre ells per a formar micel·les o agregats multimoleculars. El tensioactiu

s'ha d'addicionar en quantitats superiors a la seva concentració micel·lar crítica perquè s'esdevingui una solubilització apreciable de la tinta que ha estat desenganxada de les fibres cel·lulòsiques. Una concentració micel·lar crítica inferior permet utilitzar quantitats inferiors de tensioactiu i en conseqüència millorar l'economia del procés.

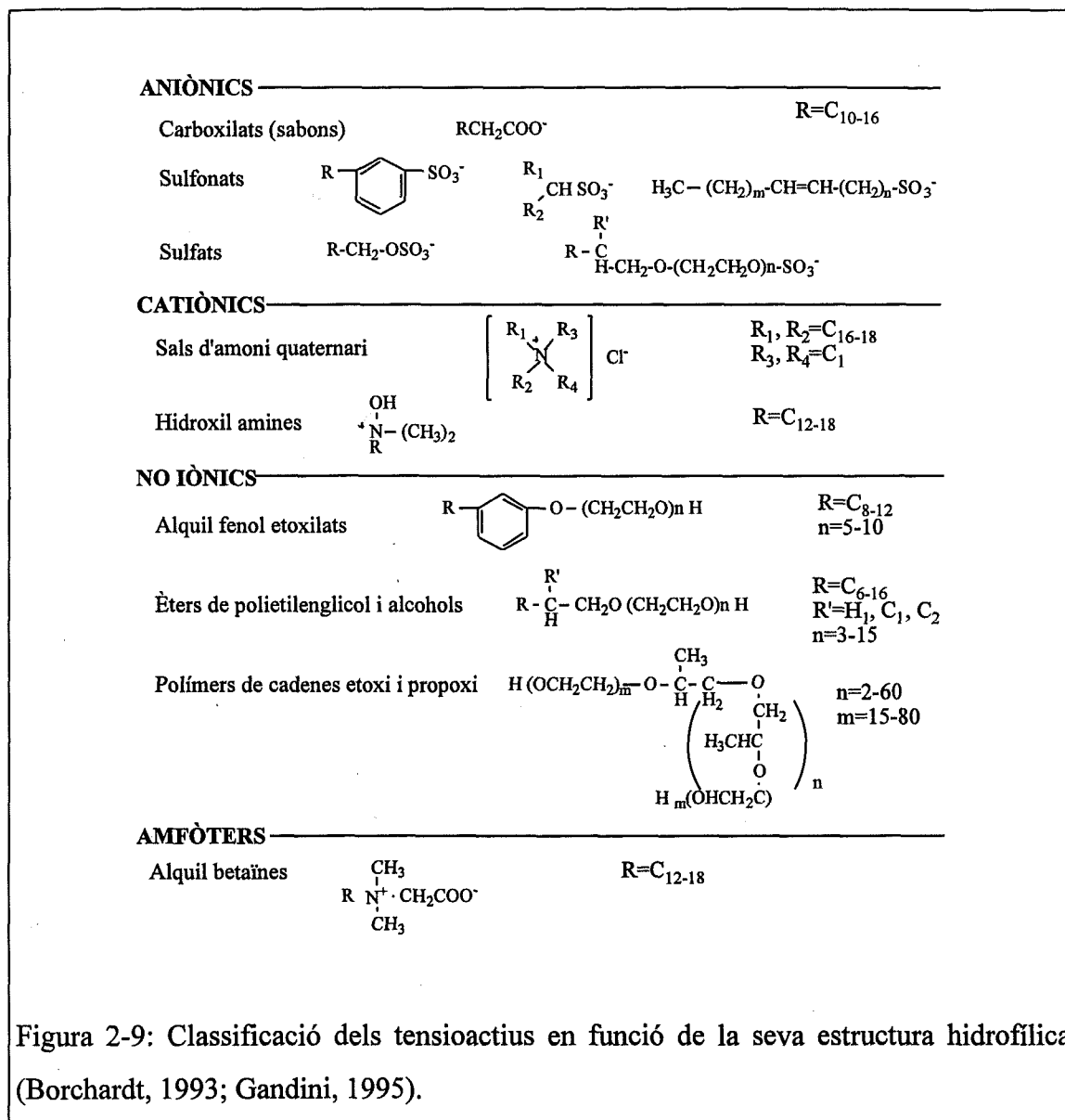


Figura 2-9: Classificació dels tensioactius en funció de la seva estructura hidrofílica (Borchardt, 1993; Gandini, 1995).

El valor HLB és un indicador de les característiques de comportament del tensioactiu. Valors baixos de HLB es corresponen amb solubilitats en aigua i polaritats de la molècula de tensioactiu baixes. El cas contrari dels valors elevats de HLB es tradueixen en solubilitats en aigua elevades i molècules tensioactives altament polars.

La temperatura de terbolesa afecta principalment els tensioactius aniònics i és aquella temperatura per sobre la qual se separa la fase més rica en tensioactiu de la solució original. L'eliminació de tinta d'una suspensió fibrosa es pot incrementar optimitzant la temperatura de terbolesa en relació amb la temperatura de desintegració.

Els sabons són generalment els principals tensioactius emprats en les operacions de destintatge per flotació. Precipitats en presència de ions calci, actuen com agents col·lectors. El mecanisme que descriu les interaccions físico-químiques en la flotació de les partícules de tinta es veurà més àmpliament en el capítol de flotació.

Així doncs, l'interès principal de la utilització dels tensioactius en el procés de destintatge està en la millora de les operacions de rentat i/o flotació, posteriors a la desintegració del paper recuperat. És habitual introduir el tensioactiu en el púlper, encara que en moltes instal·lacions aconseguen millores significatives addicionant-lo immediatament abans de les cel·les de flotació juntament amb el calci necessari per aportar una duresa determinada.

Els criteris d'elecció del tensioactiu més adequat pel procés de flotació inclouen:

- Eliminació efectiva de la tinta de la superfície del paper durant la desintegració.
- Formació d'escuma controlada, suficient per a promoure una bona recollida de tinta però sense provocar pèrdues excessives de matèria fibrosa.
- Nivells acceptables de retenció de tensioactiu sobre les fibres secundàries amb l'objectiu de que no es generin problemes d'interferència amb els additius de fabricació de paper posteriors tals com els agents de resistència.
- Biodegradabilitat acceptable.



### 2.7.6 Clorur càlcic

La presència d'ions calci en la suspensió fibrosa és també un paràmetre d'estudi important. Els tensioactius tipus sabó (anions carboxilats) formen sabons càlcics amb el calci present en les aigües (sigui aigua corrent o aigua desionitzada a la qual s'ha afegit  $\text{Ca}^{2+}$ ). El calci, a més de precipitar els àcids grassos, redueix la càrrega superficial tant de les partícules de tinta com dels aglomerats tinta-sabó. Les cinètiques d'aglomeració de tinta indiquen que l'aglomeració no comença fins que hi ha una precipitació i formació de petites partícules de sabó càlcic. Aleshores esdevé una co-aglomeració de tinta i sabó, induïda per l'excés de ions calci i per altres cations presents (Johansson et al., 1996).

La presència dels ions calci és una de les principals causes de pèrdua de sòlids en un sistema de destintatge (Galland et al., 1977; Turvey, 1990 i 1993). Segons Turvey (1993), els ions calci formen complexos amb els components de les tintes (principalment amb el pigment negre carbó) i s'adhereixen a la superfície de les fibres. La superfície de la fibra esdevé més hidrofòbica i incrementa la seva tendència a flotar.

L'alliberament de la tinta de les fibres cel·lulòsiques o de la capa d'estucat s'aconsegueix generalment gràcies als reactius químics addicionats en el púlper i per les forces de cisalla induïdes en la mescla. Hi ha però tota una altra sèrie de paràmetres que afecten aquest alliberament i fragmentació de la tinta que cal tenir molt en compte i que s'enuncien tot seguit (Carré, 1995):

- La formulació i l'assecat de la tinta, ja que la fortalesa de l'enllaç entre la tinta i el paper depèn d'aquests factors. La separació de la tinta és més fàcil quan l'assecament s'ha produït per absorció o evaporació. Si l'assecament es produeix per oxidació o radiació (UV o IR) es fa molt més difícil desenganxar la tinta i això proporciona pasta destintada amb specks.
- L'envelliment del paper imprès que s'ha de reciclar, especialment quan es tracta de papers impresos per mètode offset, ja que amb el temps una oxidació del lligant reforça la unió entre la tinta i el paper.

- La superfície del paper sobre la qual s'ha produït la impressió. Aquesta és una característica crucial per l'alliberament de la tinta. Els papers estucats tenen superfícies força tancades, que alhora han de ser suficientment poroses per acceptar la tinta. A causa de l'elevada llisura del paper estucat, es necessiten quantitats inferiors de tinta per a donar una bona impressió. Quan es reciclen aquests papers estucats, la capa impresa s'elimina fàcilment de les fibres. Les tintes que contenen percentatges alts de solvents volàtils s'evaporen força ràpid de la superfície i no penetren en el gruix del paper. Si no estan massa fragmentades, aquestes tintes floten bé. El comportament de la tinta offset és menys favorable. En els papers no estucats, les tintes s'han d'alliberar de la superfície de les fibres. Les partícules de tinta offset s'enganxen fortament a les fibres i és difícil destruir l'enllaç que les uneix, especialment si el paper és vell.

### **3. FLOTACIÓ**

### 3.1 INTRODUCCIÓ

La flotació és una tècnica de separació important que ha estat emprada des de fa més de cent anys en la mineria per a concentrar el mineral extret de les mines. Només fa uns 30 anys que aquesta tècnica de separació s'aplica per a l'eliminació de tinta residual procedent de la desintegració de papers recuperats.

La separació, en l'operació de flotació, es duu a terme per diferències de densitat o de propietats superficials entre la fracció que cal eliminar i la resta de components en suspensió. En el primer cas, la fracció que s'elimina presenta densitats inferiors respecte el medi aquós i flota espontàniament, és a dir, sense addició de reactius químics. En el segon cas, quan la diferència de densitats entre els components que cal eliminar i l'aigua és molt petita o quan aquests components són molt més pesats que l'aigua, cal introduir i dispersar aire dins la suspensió. Generalment, la hidrofobicitat de la superfície de les partícules que han de flotar s'incrementa per addició de reactius químics.

El procés de flotació de les partícules de tinta d'una suspensió fibrosa depèn d'aspectes hidrodinàmics així com d'interaccions físico-químiques entre els components de la suspensió. Així doncs, cal conèixer a priori les fases que intervenen en el procés de flotació i les seves propietats superficials, per endinsar-se posteriorment en la hidrodinàmica del procés.

### 3.2 PROPIETATS DE LES FASES QUE INTERVENEN EN LA FLOTACIÓ

En termes simples, un sistema de flotació consisteix en una fase líquida contínua, dues fases sòlides (tintes i fibres) que cal separar una de l'altra i una font de bombolles d'aire, tot combinat dins una cel·la de flotació que permet un contacte íntim entre les fases sòlides i les bombolles d'aire. La flotació és efectiva quan una de les fases sòlides és extremadament hidrofòbica i per tant, susceptible de ser atrapada per les bombolles d'aire de caràcter hidrofòbic, mentre que l'altre fase sòlida és hidrofílica i per tant resta retinguda en la fase aquosa.

Per tal de promoure la interacció superficial entre les bombolles d'aire i les partícules sòlides que cal eliminar durant el procés de flotació, és essencial l'estabilització de la suspensió, mantenint les partícules ben dispersades i evitant d'aquesta manera la seva redeposició.

Les partícules que constitueixen una suspensió paperera procedent de la recuperació de paper tenen una energia superficial en la seva interfase que depèn de la seva estructura química i especialment de l'estructura química de la seva superfície. Quan una partícula entra en contacte amb la interfase d'una altra partícula, aquestes tenen tendència a mantenir-se unides si presenten energies superficials semblants.

Les fibres cel·lulòsiques, en suspensió aquosa adquireixen una càrrega superficial negativa deguda principalment a la ionització dels grups carboxílics superficials generant suspensions ben dispersades i estables per sobre del  $\text{pH}=2.7$  (Jaycock, 1977).

La superfície de les bombolles d'aire dins l'aigua se suposa que també està carregada negativament (Collins i Jameson, 1976).

La mesura de la càrrega superficial de partícules de tintes base oli duta a terme per Larsson et al. (1984) va permetre discernir que aquestes presenten una càrrega aniònica superficial que disminueix en augmentar la concentració de ions calci. Putz et al. (1993) assumeixen també una petita càrrega superficial negativa de naturalesa no iònica en totes les partícules de tinta, siguin de tipus convencional (base oli) i per tant de naturalesa hidrofòbica, com de naturalesa hidrofílica (tintes base aigua).

Les càrregues de les partícules presents en la suspensió, essent totes del mateix signe, creen forces de repulsió entre les partícules i n'asseguren l'estabilització de la suspensió.

Si considerem una partícula sòlida en un líquid, l'afinitat entre ambdues fases, en termes d'energia superficial, es calcula a través de la mullabilitat del sòlid pel líquid. Quan es parla de partícules de tinta convencionals, aquestes són qualificades com a hidrofòbiques ja que no presenten afinitat per l'aigua. La mullabilitat d'una tinta base oli

per una gota d'aigua és difícil. El terme hidrofílic, en canvi, s'aplica a les substàncies que tenen afinitat per l'aigua, com per exemple les fibres de cel·lulosa la mullabilitat de les quals per part de l'aigua és excel·lent. L'estructura química de la superfície de les partícules és la responsable de la hidrofobicitat o no d'aquestes.

Considerant aquestes premisses, la mullabilitat d'una partícula sòlida (s) en una fase aquosa (l) on intervé una segona fase gasosa (g) es pot expressar en funció de l'angle de contacte ( $\theta$ ) entre les tres fases, que apareix representat en la figura 3-1.

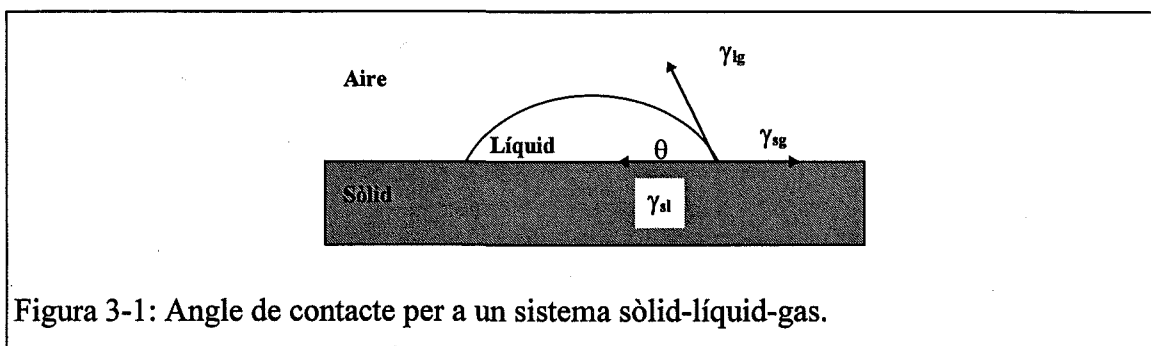


Figura 3-1: Angle de contacte per a un sistema sòlid-líquid-gas.

L'angle de contacte ( $\theta$ ) es defineix mitjançant l'equació de Young-Dupré:

$$\gamma_{sg} - \gamma_{sl} = \gamma_{lg} \cdot \cos \theta \quad (3-1)$$

on,  $\gamma_{sg}$  : Tensió superficial sòlid/gas.

$\gamma_{sl}$  : Tensió superficial sòlid/líquid.

$\gamma_{lg}$  : Tensió superficial líquid/gas.

Normalment, angles de contacte superiors a  $30^\circ$  entre partícules de tinta i bombolles d'aire, són suficients per assegurar la hidrofobicitat necessària per la flotació.

Les partícules de tinta convencionals, com s'ha esmentat anteriorment, són lleugerament hidrofòbiques i per tant la seva eliminació per flotació sense addicionar cap tipus de reactiu químic amb propietats tensioactives és possible però no és eficient. Les

partícules de tinta base aigua, desenvolupades més recentment i de naturales hidrofílica, necessiten la presència de tensioactius per a adherir-se a les bombolles d'aire de caràcter hidrofòbic. Així doncs, els tensioactius són productes químics emprats per a modificar l'energia superficial de les partícules de tinta i la tensió superficial de l'aigua, millorant el procés d'adsorció d'aquestes partícules sòlides sobre les bombolles d'aire.

Cal tenir en compte que les fibres cel·lulòsiques i més particularment els fins també s'eliminen per flotació. Segons Turvey (1993), les petites partícules de tinta generades en el procés de desintegració del paper recuperat són capaces d'interaccionar amb ions calci i enganxar-se a la superfície de les fibres, esdevenint més hidrofòbiques i presentant per tant, una tendència augmentada a flotar.

### **3.3 MECANISMES DE L'ELIMINACIÓ DE TINTA PER FLOTACIÓ**

Durant un procés característic de flotació, les etapes principals que se succeeixen són la col·lisió entre les partícules de tinta i les bombolles d'aire, la unió entre elles i l'eliminació dels agregats que formen. Els mecanismes d'adhesió de les partícules de tinta a les bombolles d'aire estan basats en interaccions físico-químiques, mentre que la col·lisió de les partícules sòlides amb les bombolles d'aire i l'eliminació posterior estan regides per interaccions hidrodinàmiques. Es descriu tot seguit els dos tipus d'interaccions que intervenen en el procés d'eliminació de tinta per flotació.

#### **3.3.1 Interaccions hidrodinàmiques**

Es pot simplificar la nomenclatura dels mecanismes d'eliminació de tinta considerant que aquesta es duu a terme mitjançant un procés d'aireig seguit d'una mescla i posterior separació dels agregats formats. Les interaccions hidrodinàmiques estan involucrades en aquests tres mecanismes bàsics.

### 3.3.1.1 Aireig

La comprensió del procés d'aireig de les suspensions fibroses determina la qualitat dels aparells de flotació i per extensió, tots els processos de flotació. L'aireig fa referència a la introducció d'aire dins la cel·la de flotació de forma correcta i en quantitats adequades. En funció de la mida de les bombolles d'aire i de la consistència de la suspensió, existeix un límit en la quantitat d'aire que es pot introduir per tal de mantenir un moviment lliure de les bombolles i les fibres. Aquest límit està al voltant del 50% del volum total en condicions normals de flotació.

Els mecanismes de formació de bombolles durant l'aireig depenen de la tecnologia de la cel·la. Klassen (1963) i Serres (1993) classifiquen les cel·les de flotació, basant-se en la forma d'introduir l'aire i les concentren en tres grans grups.

Grup I: Introducció d'aire de forma mecànica. Disseny desenvolupat inicialment per la flotació de minerals i adaptat a la indústria del destintatge per Voith i Lamort. En aquest tipus de cel·les, les bombolles d'aire es formen per agitació mecànica de la suspensió.

Grup II: Introducció d'aire de forma pneumàtica. Disseny desenvolupat per Sunds-Swemac, Black Clawson-IHI, Ahlstrom-Kamyr i Kvaerner-Hymac. La classificació des del punt de vista pneumàtic fa referència a la introducció d'aire comprimit a través d'una membrana porosa o d'un cilindre perforat. La mida de les bombolles d'aire generades depèn de diferents paràmetres entre els quals cal destacar el diàmetre dels forats, el flux d'aire i les propietats superficials de la suspensió paperera.

Grup III: Introducció d'aire de forma hidrodinàmica. Disseny desenvolupat per Lamort, Escher-Wyss, Voith i Beloit. Aquest disseny hidrodinàmic fa referència a la introducció d'aire per autosucció a través d'injectors, d'acord amb el principi de Venturi. L'efecte de succió de l'injector depèn de la velocitat del flux i de la pressió a la qual està sotmès l'aire abans d'ésser alliberat a pressió atmosfèrica. La mida de les bombolles depèn de la turbulència que hi ha en la zona d'aireig. Turbulències elevades, és a dir, velocitats d'injecció altes, generen bombolles més petites.



### 3.3.1.2 Mescla

Durant el procés de mescla, les partícules de tinta s'han d'adherir a les bombolles d'aire i mantenir-se en aquest estat agregat fins que són eliminades de la suspensió fibrosa. En aquesta part del procés els mecanismes físico-químics d'adhesió de les partícules de tinta a les bombolles d'aire, que es detallaran en l'apartat 3.3.2, tenen una gran importància. Però també són realment importants les interaccions hidrodinàmiques.

El procés d'adhesió de la tinta a les bombolles d'aire es duu a terme per l'acció d'una zona de flux turbulent que és una continuació de la zona d'aireig. De fet, l'adhesió comença un cop l'aire introduït entra en contacte amb la suspensió fibrosa, és a dir, en la zona d'aireig. L'aspecte hidrodinàmic de la unió de tinta a les bombolles d'aire és molt complex perquè és necessari considerar tot el camp de flux turbulent i el moviment de les partícules de tinta i de les bombolles d'aire en cada un dels remolins en els que es veuen atrapats durant un espai de temps molt curt. En l'apartat 3.4 de la teoria física de la flotació, s'esmenten detalladament tots els microprocessos que tenen lloc en l'etapa de mescla de la suspensió fibrosa amb les bombolles d'aire.

### 3.3.1.3 Eliminació de l'aire

Després de la zona de mescla, la pasta entra en la cel·la de flotació pròpiament dita on la turbulència és inferior. Les bombolles en el procés d'ascensió poden captar partícules de tinta sempre i quan el volum de la cel·la ho permet.

Un dels objectius principals de la cel·la de flotació és eliminar els agregats tinta-bombolla. Si la velocitat d'ascensió de la bombolla a través de la suspensió de pasta és inferior a la velocitat de sortida del flux d'acceptats, o bé, si el temps de residència és massa baix com per permetre que la bombolla arribi a la superfície, aleshores la tinta no serà eliminada en les escumes i les bombolles d'aire entren en el flux d'acceptats. Les bombolles d'aire massa petites (0.3-0.5 mm) o bé massa grans no són efectives pel destintatge per flotació (Julien Saint Amand, 1995).

### 3.3.2 Interaccions físico-químiques

S'ha definit la flotació com un procés d'heterocoagulació per a la separació selectiva de les partícules de tinta mitjançant bombolles d'aire dispersades. La principal propietat emprada per a aquesta separació selectiva és la diferència entre les energies superficials dels components de la suspensió.

Les partícules que són hidrofòbiques o que s'hi han convertit per addició de tensioactius, s'uneixen a les bombolles d'aire i són arrossegades en forma d'agregats cap a la superfície de la suspensió on formen una capa d'escuma que es pot eliminar mecànicament. Les partícules que tinta que es volen flotar, s'hidrofobitzen suficientment per addició de tensioactius mentre que les partícules no hidrofòbiques (teòricament les fibres, els fins i els pigments) romanen dispersades en la suspensió.

La teoria que explica la flotació de les partícules de tinta des del punt de vista físico-químic ha anat evolucionant amb el temps en funció de les investigacions que s'han dut a terme. La primera teoria fou publicada el 1965 per Schweizer i completada per Ortner et al. el 1975. En aquesta teoria s'assumia que les molècules de tensioactiu i més concretament de sabó, eren adsorbides sobre la superfície de la tinta pel seu extrem hidrofòbic i posteriorment s'agrupaven sobre les bombolles d'aire segons mostra la figura 3-2.

Bechstein, l'any 1975, presenta la següent hipòtesi: abans de la flotació el sabó precipita juntament amb el calci en forma de flocs i les partícules de tinta (hidrofòbiques) són adsorbides sobre aquests flocs i flotades per les bombolles d'aire. Al voltant de l'any 1977 alguns autors van demostrar que no era possible un procés de flotació tal com el que definien Schweitzer i Ortner, sense una concentració mínima de calci en la suspensió i sense considerar el fet que els tensioactius també podien adherir-se sobre la superfície hidrofòbica de les bombolles d'aire.

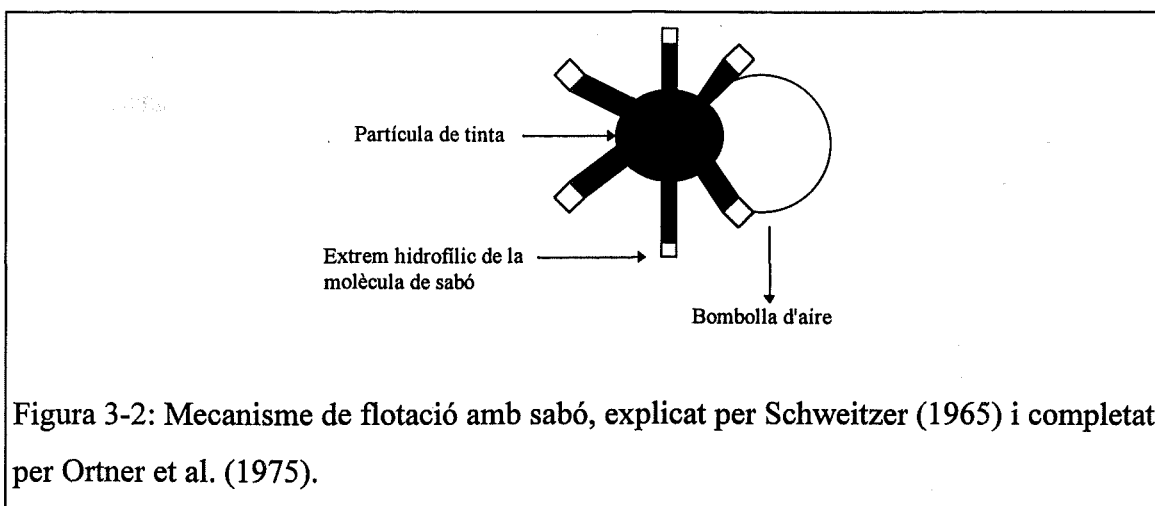


Figura 3-2: Mecanisme de flotació amb sabó, explicat per Schweitzer (1965) i completat per Ortner et al. (1975).

El mateix Ortner el 1981 presenta un nou mecanisme en el qual, les partícules de tinta adsorbeixen molècules de sabó sobre la seva superfície al mateix temps que ho fan les bombolles d'aire, orientant els extrems hidrofílics cap a l'exterior i actuant els ions calci com a col·lectors. L'estabilització de les partícules de tinta com compostos hidrofílics ajuda el seu alliberament de les fibres cel·lulòsiques. Un problema que presenta aquest model és que els ions calci també s'adsorbeixen sobre la superfície de les fibres, fins i partícules de tinta (que presenten certa càrrega negativa) la qual cosa significa que l'adsorció dels tensioactius es duria a terme per l'extrem hidrofílic i no pas per l'extrem hidrofòbic.

Hornfeck (1982) i Larsson et al. (1984) proposen un model, amb petites diferències, en el qual les partícules de tinta veuen reduïda la seva càrrega superficial per adsorció de ions calci, sobre els quals precipiten les molècules de sabó. El resultat és un aglomerat completament hidrofòbic que pot reaccionar amb les bombolles d'aire, tal com es mostra en la figura 3-3. Les partícules de tinta es veuen envoltades de sabó càlcic precipitat, com en un fenomen de microencapsulament. Hornfeck afegeix al model de Larsson la possibilitat d'adsorció de sabó sobre la superfície de les bombolles d'aire pel seu extrem hidrofòbic. Quan es posen en contacte les bombolles d'aire amb les partícules de tinta esdevé una precipitació del sabó càlcic i una aglomeració bombolla/partícula.

En tots els casos, la flotació efectuada amb tensioactius no iònics disminueix enormement la seva eficàcia, així com també són contraproductes les addicions excessives de tensioactiu.

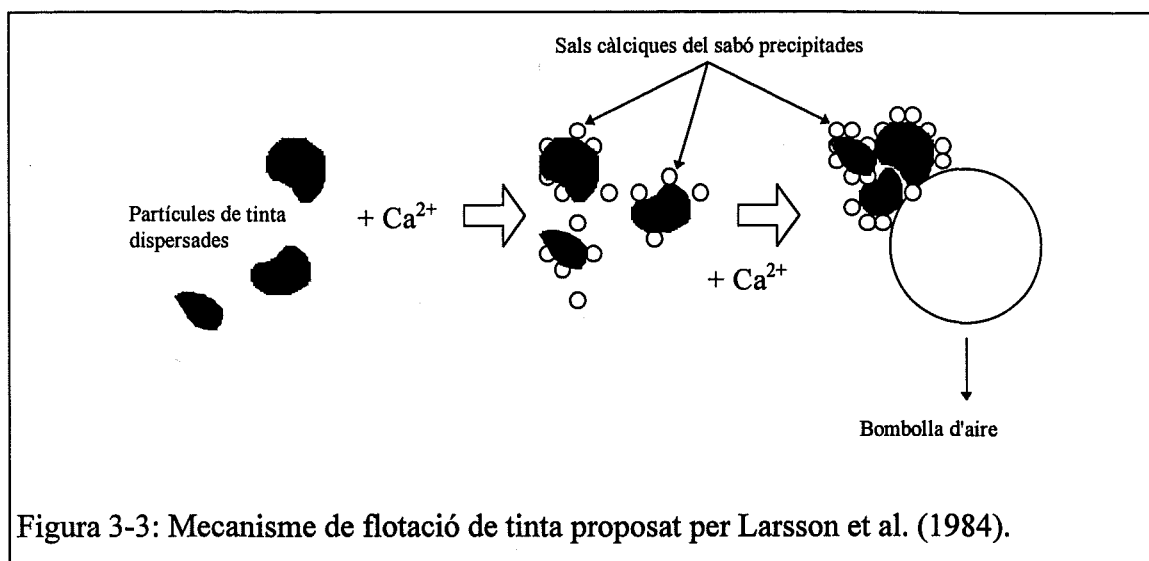


Figura 3-3: Mecanisme de flotació de tinta proposat per Larsson et al. (1984).

El model de flotació més recent l'exposen Putz et al. l'any 1993. Aquest model té en compte l'efecte dels tensioactius sintètics, els quals presenten diferències importants respecte el mecanisme presentat fins el moment on només intervenia un tipus determinat de tensioactiu, els sabons. El model proposat es pot aplicar a tintes hidrofòbiques i hidrofíliques. Per les partícules de tinta hidrofòbiques (tintes convencionals base oli), l'adsorció del tensioactiu és independent del seu caràcter iònic. Ara bé, si el tensioactiu és aniònic o catiònic es necessiten ions de càrrega contrària per aconseguir l'acostament entre la bombolla i la partícula de tinta, el trencament de la capa hidratada i la unió entre els components. Per les partícules de tinta hidrofíliques (tintes base aigua), la càrrega del tensioactiu té una influència significativa en la hidrofobització de la partícula de tinta. Degut a la càrrega aniònica superficial d'aquests tipus de tintes, en les condicions alcalines en les quals es duu a terme el destintatge convencional, els únics tensioactius adequats són els catiònics.

L'elevat nombre de models de flotació que han anat apareixent amb el temps il·lustra perfectament la complexitat del mecanisme físico-químic de flotació. Aquest és funció

d'un gran nombre de paràmetres que no són fàcils de controlar com la turbulència del medi, el tipus de tintes i les interaccions tant de tipus hidrofòbic com electrostàtiques (Carré, 1995).

### 3.4 TEORIA FÍSICA DE LA FLOTACIÓ

La flotació és un macroprocés constituït per una gran quantitat de microprocessos que tenen lloc simultàniament i successiva en el temps i en l'espai. Rehbinder (1933) fou el que definí la flotació per primera vegada en *l'enciclopèdia de la ciència dels col·loids*.

Els microprocessos més importants que esdevenen dins el procés de flotació es poden especificar en tres punts:

- i) L'acostament d'una partícula a una bombolla d'aire dins un camp de flux turbulent.
- ii) El trencament de la pel·lícula líquida que separa les fases sòlida i gasosa per establir un contacte entre les tres fases.
- iii) L'estabilització de l'agregat format enfront les forces externes de cisalla.

Per a modelitzar el procés complet de flotació són necessàries simplificacions dràstiques. Sutherland (1948) fou el primer en definir la probabilitat global de flotació  $P$ , com el producte de les probabilitats de cada un dels microprocessos que tenen lloc:

$$P = P_c \cdot P_a \cdot P_s \quad (3-2)$$

on,  $P_c$  : Probabilitat de col·lisió bombolla-partícula.

$P_a$  : Probabilitat d'adhesió.

$P_s$  : Probabilitat d'estabilització de l'agregat contra les forces externes.

Aquesta definició de probabilitat va ser desenvolupada per altres autors (Dobby i Finch, 1986; Schulze 1976, 1981, 1989; Yoon i Luttrell, 1989; Ahmed i Jameson, 1989).

Schulze, l'any 1991, introdueix l'aspecte cinètic en la descripció del procés de flotació, definint la variació del nombre de partícules per unitat de temps dins un volum determinat segons l'expressió 3-3. Aquesta variació depèn del nombre de col·lisions per

unitat de temps, del nombre de partícules i de bombolles, i de les probabilitats individuals d'interacció:

$$dn_p/dt = - z_c \cdot n_p \cdot n_b \cdot P_c \cdot P_a \cdot P_{ctf} \cdot P_s \quad (3-3)$$

on,  $z_c$ : Nombre de col·lisions bombolla-partícula per unitat de temps.

$n_p$ : Nombre de partícules.

$n_b$ : Nombre de bombolles d'aire

$P_{ctf}$ : Probabilitat de formació del contacte entre les tres fases (c.t.f.).

La majoria d'autors consideren el valor de  $P_{ctf}=1$  (Schulze, 1991; Heindel i Bloom, 1997).

Durant els darrers anys han aparegut variacions de la modelització hidrodinàmica del fenomen de flotació per aplicar-lo al destintatge del paper (Pan et al., 1992, 1994, 1995; Paulsen et al., 1993), que parteixen sempre del model proposat per Schulze i basat en el producte de les tres probabilitats: de xoc ( $P_c$ ), d'adhesió ( $P_a$ ) i d'estabilització ( $P_s$ ) dels agregats bombolla d'aire-partícula de tinta. Segons aquests autors, les interaccions són resultat de forces hidrodinàmiques i no hidrodinàmiques, i d'una gran varietat d'efectes no hidrodinàmics com ara el moviment Brownià, les interaccions col·loïdals, electrostàtiques, estèriques, de dispersió, de repulsió, de tensió superficial i de contacte mecànic.

Per a descriure un model de flotació, s'agrupen les forces i efectes esmentats en tres grans categories, que s'empraran en la definició de les probabilitats introduïdes per Schulze:

i) Interaccions hidrodinàmiques de llarg abast, que tenen en compte les forces ascensionals.

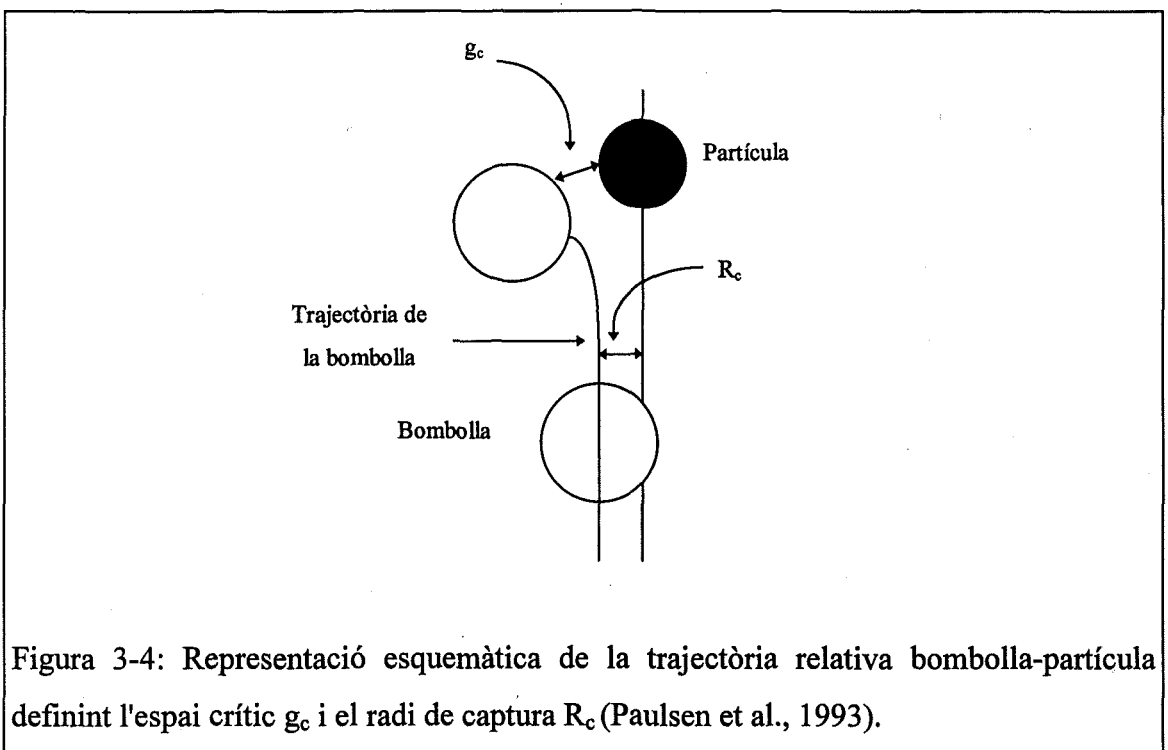
ii) Interaccions hidrodinàmiques de curt abast, que descriuen la pressió de flux necessària per a eliminar el fluid que separa els objectes, i també descriuen les forces de cisalla tangencials degudes al moviment relatiu de dos objectes.

iii) Interaccions no hidrodinàmiques, relacionades amb la distància mínima necessària perquè una partícula s'adhereixi a una bombolla d'aire.

### 3.4.1 Probabilitat de col·lisió de les partícules de tinta

La probabilitat de col·lisió entre una partícula sòlida i una bombolla d'aire està controlada per les interaccions hidrodinàmiques i les condicions de turbulència que hi ha en la cel·la de flotació.

No totes les partícules que es mouen dins el camí de projecció d'una bombolla poden xocar amb aquesta, només ho faran aquelles que entren dins el radi de col·lisió límit  $R_c$  anomenat també radi de captura, tal com mostra la figura 3-4.



El radi de captura ( $R_c$ ) es defineix com la distància màxima entre el centre de la bombolla i el centre de la partícula perquè, al pujar la bombolla i entrar en contacte amb la partícula, estiguin separades una distància  $g_c$  suficient perquè la bombolla pugui

col·lisionar amb la partícula. Aquesta distància  $g_c$  anomenada espai crític, és la distància mínima dins la qual es donen les forces d'atracció i la unió bombolla-partícula té lloc.

La probabilitat de col·lisió es defineix, com la relació entre el radi de captura ( $R_c$ ) i el radi de la bombolla ( $R_b$ ), segons l'expressió 3-4. (Sutherland, 1948; Schulze, 1991; Pan et al, 1992):

$$P_c = \left( \frac{R_c}{R_b} \right)^2 \quad (3-4)$$

El radi de captura  $R_c$  depèn d'un nombre de variables del sistema, entre les que es troben el radi de la bombolla  $R_b$ , el radi de la partícula  $R_p$  i la relació entre les forces viscoses i forces inercials del medi contemplades dins el nombre de Reynolds de la bombolla ( $Re_b$ ), definit segons l'expressió 3-5.

$$Re_b = 2R_b v_b \rho_l / \eta_l \quad (3-5)$$

on,  $v_b$  : Velocitat de la bombolla.

$\rho_l$  : Densitat del fluid.

$\eta_l$  : Viscositat del fluid.

Per valors petits de  $Re_b$ , la qual cosa vol dir que dominen les forces viscoses, el radi de captura assoleix valors molt petits. Quan les forces d'atracció són molt febles o gairebé inexistent i per tant  $g_c \rightarrow 0$ , el radi de captura  $R_c$  també tendeix a 0. En aquestes condicions, l'adhesió d'una partícula esdevé molt difícil o gairebé impossible.

Per valors elevats de  $Re_b$ , el radi de captura tendeix a igualar-se a la suma de  $R_b + R_p + g_c$ , valor màxim que pot assolir quan les forces inercials dominen la suspensió. En aquesta situació les partícules són capturades més fàcilment i no hi ha interaccions bombolla/partícula de rang curt que separin l'agregat (Pan et al., 1996).

Quan l'operació de flotació és duu a terme en una suspensió fibrosa, els valors del nombre de Reynolds varien segons els diferents autors:



$10 < Re_b < 500$  (Pan et al., 1992).

$10 < Re_b < 1000$  (Paulsen et al., 1993).

$1 < Re_b < 100$  (Heindel i Bloom, 1997).

En aquests casos, ni les forces inercials ni les forces viscoses dominen completament, i el radi de captura depèn enormement del Reynolds de les bombolles d'aire ( $Re_b$ ). La probabilitat de col·lisió de les partícules de tinta petites és molt més baixa que la probabilitat de col·lisió de les partícules amb una grandària normal, perquè les primeres segueixen les línies de corrent creades per les bombolles sense desviar-se i tenen poques oportunitats d'assolir una bombolla.

Yoon i Luttrell (1989) van derivar l'expressió de la probabilitat de col·lisió a una nova expressió aplicable per números de Reynolds baixos (dins el rang de 0.2 a 100), típics per a bombolles rígides ( $c_b=1$ ) de diàmetre màxim d'1 mm, en la flotació de minerals:

$$P_c = \left( \frac{3}{2} + \frac{4 \cdot Re_b^{0.72}}{15} \right) \frac{R_p^2}{R_b^2} \quad (3-6)$$

Aquesta equació també és aplicable per a grandàries de partícules de tinta de fins a 100  $\mu\text{m}$ . El terme  $c_b$  indica el grau de retardament d'una bombolla d'aire degut al recobriment superficial per part d'un tensioactiu ( $c_b=1$  correspon a una bombolla completament retardada).

Dukhin et al., (1986) proposen la següent classificació de suspensions per a definir la probabilitat de col·lisió ( $P_c$ ):

- En règim de flux d'Stokes ( $Re_b \ll 1$ ) amb bombolles completament rígides degut a l'adsorció de tensioactius ( $c_b=1$ ) i sense sedimentació de partícules, l'expressió de  $P_c$  és:

$$P_{cst} = 3 R_p^2 / 2 R_b^2 \quad (3-7)$$

- En un règim de flux potencial ( $Re_b \gg 500$ ), amb superfícies de les bombolles completament lliures i sense cap adsorció de tensioactius ( $c_b=4$ ),

$$P_{cpot} = 3 R_p / R_b \quad (3-8)$$

De totes les teories s'extreu que l'eficiència de col·lisió depèn de la mida de la bombolla i també de la mida de la partícula. La probabilitat de col·lisió serà superior com més gran és la mida de la partícula i més petita la mida de la bombolla (Larsson et al., 1984). Perquè s'enganxin el màxim nombre de partícules de tinta a les bombolles d'aire, es conclou que cal incrementar el nombre de bombolles d'aire petites. Per tant, la precipitació directe de bombolles d'aire molt petites d'una suspensió supersaturada de gas (flotació per aire dissolt) sobre els llocs hidrofòbics de les tintes seria el mètode més adequat pel destintatge per flotació. Aquesta afirmació però té limitacions. D'acord amb investigacions fetes per Isler (1978), les bombolles d'aire inferiors a 0.1 mm de diàmetre tendeixen a adherir-se a les fibres, i per altra banda només les bombolles amb diàmetres superiors a 0.3 mm tenen l'empenta suficient per travessar la xarxa fibrosa formada per la suspensió. A efectes pràctics no hi hauria d'haver bombolles amb un diàmetre inferior a 0.5 mm per a dur a terme una flotació correcta.

### 3.4.2 Probabilitat d'adhesió de les partícules

La probabilitat d'adhesió està controlada per interaccions no hidrodinàmiques de curt abast, i es veu fortament influïda per les propietats superficials tant de les partícules de tinta, com de les bombolles, així com per la química de la fase aquosa.

Quan una partícula de tinta s'acosta a una bombolla d'aire una distància suficientment petita, poden tenir lloc dos tipus d'interaccions (Schulze, 1981; 1989):

- i) Un procés de col·lisió de partícules grosses en el qual la superfície de la bombolla es deforma enormement i es pot iniciar un contacte entre les tres fases o bé la partícula pot rebotar.
- ii) Un lliscament de petites partícules al llarg de la superfície de la bombolla amb una lleu deformació de la superfície (punt de contacte).

Si la partícula s'adhereix o no, depèn principalment de la durada del temps de contacte ( $t_c$ ) respecte el temps de drenatge de la pel·lícula líquida formada al voltant de la

bombolla abans del seu trencament (temps d'inducció  $t_i$ ). La condició indispensable per a l'adhesió és que  $t_c \geq t_i$ . El temps d'inducció depèn de diferents factors, incloent la hidrofobicitat de la partícula de tinta i la mida de la pel·lícula líquida que s'ha de trencar.

La interfase líquid-gas és deformable i si la inèrcia de la partícula és suficient, aquesta pot provocar una depressió sobre la superfície de la bombolla i col·lisionar o bé rebotar. El procés de col·lisió rau en el trencament d'aquesta capa líquida. (Wark, 1933; Sutherland 1948; Jameson, 1977). L'etapa final del procés de col·lisió és la regressió de la pel·lícula d'aigua amb la qual el líquid es retira del punt de ruptura o d'agregació inicial entre partícula i bombolla i es forma un angle de contacte ( $\phi_T$ ) amb el sòlid.

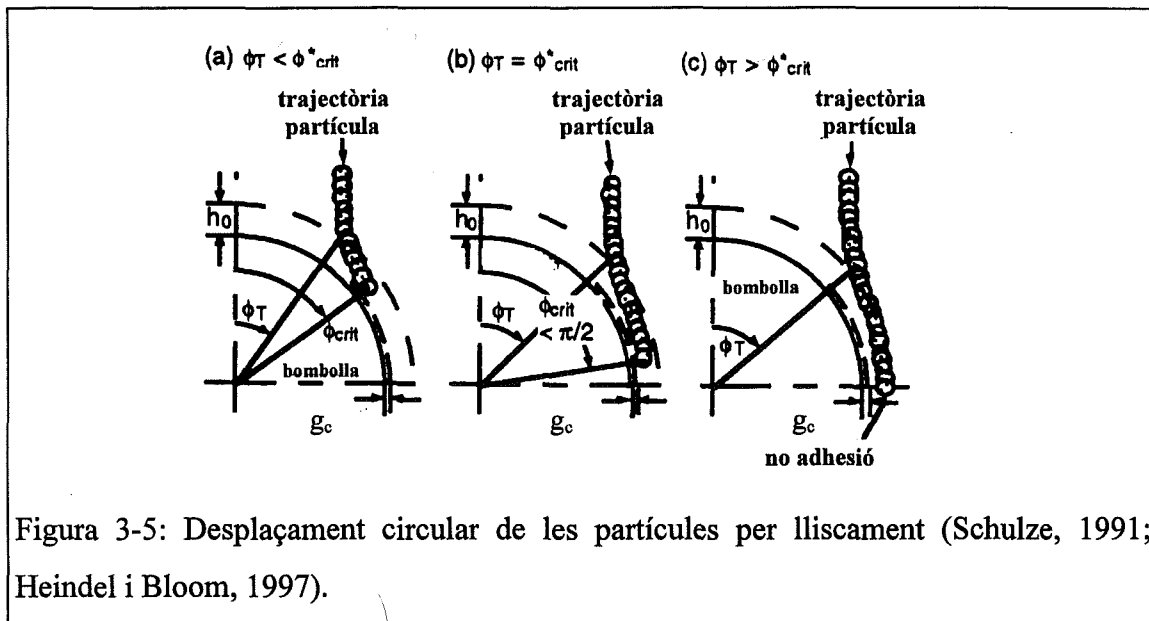
El procés de lliscament, que es representa en la figura 3-5, és el més important en el destintatge per flotació ja que la bombolla d'aire se suposa rígida per l'absorció dels tensioactius i les forces inercials de la partícula són menyspreables. La probabilitat d'adhesió per lliscament  $P_{asl}$  es pot obtenir a partir de l'equació de moviment d'una partícula dins les línies de corrent del flux de camp de la bombolla. Són necessàries però, algunes suposicions prèvies per a obtenir una expressió matemàtica realística:

- i) Les partícules es mouen de forma gairebé estacionària, lliures d'inèrcia en la totalitat de l'espai al voltant de la superfície de la bombolla.
- ii) L'espai de lliscament és molt més gran que la gruixària de la pel·lícula  $h_0$ .
- iii) La component tangencial del moviment del fluid es pot aproximar en el cas d'una bombolla lliure ( $c_b=4$ ) al flux potencial, i per a una bombolla completament rígida ( $c_b=1$ ) a un flux intermedi (Yoon i Luttrell, 1989).

A partir del balanç de forces (gravitatòria, centrífuga, inercial, i viscosa) es poden obtenir les equacions necessàries pel moviment de la partícula. La solució s'obté per integració numèrica la qual cosa permet conèixer la gruixària de la pel·lícula de líquid en funció de la posició de la partícula. La unió és possible, si la gruixària crítica ( $g_c$ ) s'aconsegueix durant el lliscament determinat per un angle de contacte  $\phi_T$ . L'angle de presa de contacte, amb el qual s'aconsegueix la separació crítica  $g_c$  es defineix com angle crític  $\phi_{crit}^*$ . Només aquelles partícules que entren en contacte amb la bombolla a  $\phi_T \leq \phi_{crit}^*$  seran capaces d'adherir-se. La probabilitat d'adhesió queda expressada com (Schulze, 1991):

$$P_{asl} = \sin^2 \phi^*_{crit} \quad (3-9)$$

El valor necessari per a calcular la probabilitat d'adhesió és la gruixària límit ( $g_c$ ) a partir de la qual es trenca la pel·lícula líquida. Si les propietats físico-químiques de les pel·lícules líquides depenen del grau d'hidrofobicitat de les partícules, es pot obtenir una relació experimental entre la gruixària límit, la tensió superficial dels components i l'angle de contacte entre ells.



Els càlculs realitzats han demostrat que la probabilitat d'adhesió depèn fortament del gruix de la pel·lícula líquida, del tipus de flux (potencial o intermedi), del grau de mobilitat de la superfície de la bombolla (rígida o flexible) i de la mida de la partícula. Com més petita és la partícula més gran és la probabilitat d'adhesió. El principal factor però que influeix sobre aquesta probabilitat és la velocitat d'ascensió de la bombolla ( $v_b$ ) l'augment de la qual disminueix la facilitat d'adhesió.

Estudis publicats molt recentment (Paulsen et al., 1996, 1997) demostren la facilitat amb la qual les partícules de tinta toner (diàmetres de fins a 500  $\mu\text{m}$ ) s'adhereixen a les bombolles d'aire i es mantenen unides a elles tot i la presència de fluxos turbulents intensos. Paulsen et al. destaquen també el fet de que l'adhesió de la partícula a la

bombolla d'aire es realitza per qualsevol punt de la seva superfície, siguin regular o no. Les forces d'atracció hidrofòbiques dominen en aquests casos l'adhesió de les partícules a les bombolles. L'explicació de la deformació que pateix la pel·lícula líquida i la superfície de la bombolla en entrar en contacte amb aquestes partícules hidrofòbiques pot canviar l'expressió de la probabilitat d'adhesió.

### 3.4.3 Probabilitat d'estabilització de l'agregat bombolla-partícula

L'estabilització de l'agregat bombolla/partícula, des del moment en que es forma fins que assoleix la superfície escumosa, depèn del sumatori de forces externes que hi actuen. Aquesta probabilitat d'estabilització està controlada per l'energia d'adhesió partícula/bombolla i en menor extensió, per les condicions hidrodinàmiques de la suspensió (Paulsen et al., 1996).

No és difícil calcular la probabilitat d'estabilització de l'agregat a partir del balanç de forces existents sobre partícules esfèriques en una interfase líquid/gas. Les forces que actuen són les següents (Schulze, 1991):

- i) Força de la gravetat ( $F_g$ ).
- ii) Força d'empenta estàtica sobre la part immersa de l'esfera ( $F_b$ ).
- iii) Pressió hidrostàtica del líquid sobre l'àrea de contacte ( $F_{hid}$ ).
- iv) Força capil·lar exercida sobre la línia de contacte entre les tres fases ( $F_{ca}$ ).
- v) Forces de separació addicionals representades globalment com el producte de la massa de la partícula per l'acceleració, en el camp de flux extern ( $F_d$ ).
- vi) Pressió capil·lar dins la bombolla d'aire i que actua sobre l'àrea de contacte de la partícula adherida ( $F_{pc}$ ).

La força de la gravetat (i) i la força d'empenta estàtica (ii) es poden agrupar en un sol terme que representa el pes aparent de la partícula de tinta,  $F_a$ , segons l'expressió 3-10 (Hou i Hui, 1993):

$$F_a = -4/3 \pi R_p^3 (\rho_p - \rho_l)g \quad (3-10)$$

- on  $R_p$ : Radi de la partícula de tinta (m).  
 $\rho_p$ : Densitat de la partícula de tinta ( $\text{kg/m}^3$ ).  
 $\rho_l$ : Densitat del líquid ( $\text{kg/m}^3$ ).

El balanç de forces que desestabilitzen l'agregat segueix l'expressió:

$$F_{\text{det}} = F_a + F_d + F_{pc} \quad (3-11)$$

Per altra banda, el balanç de forces que contribueixen a mantenir l'agregat s'expressa segons:

$$F_{\text{ad}} = F_{ca} + F_{\text{hid}} \quad (3-12)$$

L'estabilitat dels agregats bombolla/partícula depèn de la relació entre aquests dos balanços de forces, identificats per un paràmetre adimensional ( $B_o$ ).

$$B_o = \frac{F_{\text{set}}}{F_{\text{ad}}} \quad (3-13)$$

L'anàlisi numèrica del balanç de forces ha demostrat que sota condicions de flotació reals, és a dir, amb angles de contacte  $\theta < 90^\circ$  i diàmetres de partícules inferiors a 300-600  $\mu\text{m}$ , la pressió hidrostàtica i la pressió capil·lar són negligibles i la força capil·lar pren el seu valor màxim per angles de  $(\pi + \theta/2)$  (Schulze, 1991). Si s'aproxima la força hidrostàtica ( $F_{\text{hid}}$ ) a 0 i se substitueix la força capil·lar pel seu valor màxim, el paràmetre adimensional  $B_o$  és anàleg al número de Bond (Schulze, 1991; Vinke et al., 1991; Hou i Hui, 1993).

L'expressió global de la força de desestabilització sobre l'agregat bombolla/partícula és:

$$F_{\text{det}} = 4R_p^2 \left( \Delta\rho_p \cdot g + \frac{1.9\rho_p \varepsilon^{2/3}}{(R_b + R_p)^{1/3}} \right) + 3R_p \left( \frac{2\gamma}{R_b} - 2R_b\rho_l g \right) \cdot \sin^2 \left( \pi - \frac{\theta}{2} \right) \quad (3-14)$$

I la força neta d'estabilització actuant sobre l'agregat, respon a l'expressió següent:

$$F_{ad} = \left| 6\gamma \cdot \sin\left(\pi - \frac{\theta}{2}\right) \cdot \sin\left(\pi + \frac{\theta}{2}\right) \right| \quad (3-15)$$

Per analogia amb la probabilitat d'adhesió per col·lisió, una distribució exponencial és la millor aproximació per la probabilitat d'estabilitat de l'agregat partícula/bombolla:

$$P_s = 1 - \exp\left(1 - \frac{1}{B_o}\right) = 1 - \exp\left(\frac{F_{det} - F_{ad}}{F_{det}}\right) \quad (3-16)$$

D'aquí es pot concloure que quan la força de desestabilització de l'agregat ( $F_{det}$ ) és molt més gran que la força capil·lar ( $F_{cap}$ ), la probabilitat d'estabilització de l'agregat pren valors propers a 1. Només quan  $F_{det}$  és del mateix ordre que  $F_{cap}$ , la probabilitat d'estabilització decreix sobtadament.

Les dimensions màximes de les partícules flotables depenen de l'angle de contacte  $\theta$ ; com més gran és  $\theta$ , més grans són les dimensions de les partícules que poden ser flotades.

El trencament dels agregats bombolla/partícula només té importància en el cas de partícules grosses com ara els grumolls de brutícia, les càrregues o els stickies.

### 3.5 CINÈTIQUES DE FLOTACIÓ

Un cop descrit a fons el procés de flotació, la seva variació en el temps permet estudiar la cinètica de l'etapa de flotació.

Una cinètica de flotació inclou tota una sèrie de processos de transferència de massa que esdevenen simultàniament (Laplante et al., 1989):

- i) La transferència selectiva de les partícules hidrofòbiques lligades a les bombolles d'aire, des de la suspensió fins les escumes superficials.
- ii) La transferència no selectiva de partícules tant hidrofòbiques com hidrofíliques des de la suspensió fins les escumes per atrapament hidràulic.
- iii) El retorn de partícules des de les escumes de flotació cap a la suspensió.
- iv) El transport de partícules des de les escumes fins el recollidor d'escumes de la cel·la de flotació.

En termes pràctics és molt difícil separar la contribució de cadascun dels quatre mecanismes de transferència de massa sobre el balanç global del procés de flotació.

Amb l'objectiu de modelitzar el procés global de flotació en funció del temps es proposaren inicialment expressions anàlogues a les cinètiques de les reaccions químiques tal com es mostra en l'expressió 3-17 (Tomlinson i Fleming, 1963).

$$\frac{dC}{dt} = -k \cdot C^n \cdot C_b^m \quad (3-17)$$

- on,
- C : Concentració de partícules (nº partícules/L).
  - C<sub>b</sub> : Concentració de bombolles (nº bombolles/L).
  - n i m : Números d'ordre.
  - t : Temps de flotació (min)
  - k : Constant de velocitat de la flotació.

Si el cabdal d'aire dins la cel·la de flotació és constant i suficientment gran per tal d'assegurar que la concentració de bombolles d'aire sigui pràcticament constant i per tant es mantingui constant la superfície lliure a la qual es poden adherir les partícules que cal eliminar, aleshores, l'expressió 3-17 es converteix en una cinètica de primer ordre (Jameson, 1977; Larsson et al., 1984; Julien Saint Amand i Perrin, 1993; Dorris i Pagé, 1995).

$$\frac{dC}{dt} = -kC \quad (3-18)$$



La constant de velocitat de la flotació depèn de la naturalesa de les partícules, de la temperatura, consistència, productes químics afegits, composició de la suspensió, grandària de les bombolles, angles de contacte bombolla-partícula i geometria de la cel·la de flotació.

La integració de l'expressió 3-18, considerant que per  $t=0$   $C=C_0$ , condueix a una nova expressió que proporciona la concentració de partícules en suspensió en funció del temps:

$$\ln \frac{C_0}{C} = kt \quad (3-19)$$

L'eficàcia de la flotació per un temps ( $t$ ) vindrà determinada per l'expressió:

$$F_{ef} = \left( \frac{C_0 - C}{C_0} \right) \quad (3-20)$$

Pan et al. (1996) proposen la utilització de la següent expressió per a l'eficàcia de flotació:

$$F_{ef} = 1 - \exp(-kt) \quad (3-21)$$

Representant gràficament  $\ln(1-F_{ef})$  enfront del temps de flotació, s'obté el valor de  $k$  sempre i quan el diàmetre de les partícules de tinta sigui constant.

S'han realitzat modificacions de l'equació cinètica de primer ordre, per tal d'introduir-hi la concentració d'aquelles partícules que no poden ser flotades, per exemple, les partícules de tinta que durant el procés de desintegració no han estat alliberades de les fibres o de la capa d'estucat. Arbiter (1951) proposa una fórmula modificada en la qual es té en compte aquelles partícules sòlides que no són eliminades després d'un temps de flotació prolongat. L'equació cinètica integrada pren la forma:

$$\ln \frac{C_0 - C_\infty}{C - C_\infty} = kt \quad (3-22)$$

on,  $C_{\infty}$  : Concentració de material no flotable després d'un temps prou llarg.

Aquesta equació cinètica és emprada per Serres et al. (1991) i per Dorris i Pagé (1996) entre d'altres, per al càlcul de l'eficiència de flotació de partícules de tinta en suspensions fibroses.

Per a l'obtenció i interpretació de les constants cinètiques s'ha d'anar amb molta prudència, ja que són molts els paràmetres que l'afecten. En els processos de purificació de materials per flotació, típicament la constant de velocitat augmenta en augmentar el cabal d'aire fins assolir un valor màxim a partir del qual increments en el cabal d'aire disminueixen la constant de velocitat. La constant cinètica s'ha de contemplar com un factor de proporcionalitat necessari per a comparar la flotació de diferents tipus de partícules en condicions determinades.

Schmidt i Berg (1996) obtenen una expressió pel valor de la constant cinètica  $k$  en una equació de primer ordre com es demostra a continuació.

Per qualsevol valor de temps,

$$C = \frac{N}{V_r} \quad (3-23)$$

on,  $C$  : Concentració de partícules per unitat de volum ( $n^{\circ}$  partícules/L).

$N$  : Nombre total de partícules presents en la cel·la.

$V_r$  : Volum de referència de la cel·la (L).

El nombre total de partícules captades per una bombolla que puja per una suspensió ben dispersada segueix l'expressió:

$$N_b = P \left( \frac{\pi D_b^2 L}{4} \right) C \quad (3-24)$$

on,  $D_b$  : diàmetre de la bombolla d'aire (m).

$L$  : longitud total que ascendeix la bombolla d'aire a través de la suspensió (m).

$P$  : Probabilitat d'eliminació d'una partícula per una bombolla d'aire.

Aquesta relació és real quan les bombolles d'aire presenten diàmetres d'aproximadament 1 mm i les partícules que cal flotar no són excessivament grans.

Per un cabal d'aire volumètric donat ( $G_{fr}$ ) i a una pressió constant, el nombre de bombolles formades per unitat de temps ( $B_r$ ) s'expressa segons:

$$B_r = \frac{G_{fr}}{\pi D_b^3 / 6} \quad (3-25)$$

Aleshores la velocitat total d'eliminació de partícules es pot expressar com el producte de les equacions 3-24 i 3-25, quedant una expressió final:

$$\frac{dC}{dt} = \frac{3}{2} \cdot \frac{G_{fr} PL}{D_b V_r} \cdot C \quad (3-26)$$

que si es compara amb l'equació 3-18 permet obtenir l'expressió de la constant cinètica  $k$ .

$$k = \frac{3}{2} \cdot \frac{G_{fr} PL}{D_b V_r} \quad (3-27)$$

Per tant, la constant cinètica és funció del cabal d'aire introduït, de la mida mitjana de bombolles d'aire, de la longitud total que han de recórrer aquestes bombolles d'aire, del volum de la cel·la i de la probabilitat d'eliminació. Aquest darrer paràmetre és el més crític de tots.

Com ja s'ha vist amb anterioritat, es defineix la probabilitat de flotació com el producte de les probabilitats individuals de cada un dels microprocessos que tenen lloc segons l'equació 3-2. Per a partícules de grandària mitjana ( $\approx 100 \mu\text{m}$ ) i superior, el terme més

petit de l'expressió 3-2 és la probabilitat d'adhesió, i per tant serà el que controlarà la velocitat global del procés.

Heindel i Bloom (1997) descriuen un model cinètic de flotació, emprant l'equació:

$$\frac{dc_p^f}{dt} = -k_1 c_p^f c_b^f + k_2 c_b^a \quad (3-28)$$

on,  $c_p^f$  : Nombre de partícules de tinta lliures per unitat de volum.

$c_b^f$  : Nombre de bombolles d'aire lliures per unitat de volum.

$c_b^a$  : Nombre de bombolles d'aire ocupades per unitat de volum.

El primer terme de l'expressió 3-28 representa la probabilitat total de que una partícula lliure s'adhereixi a una bombolla lliure d'altres partícules. El segon terme és una mesura de la probabilitat de que un agregat bombolla/partícula esdevingui inestable i cedeixi a la suspensió una partícula de tinta més. Les constants cinètiques  $k_1$  i  $k_2$  són números positius descrits per les relacions següents:

$$k_1 = Z \cdot P_c \cdot P_a \cdot P_{ctf} \cdot P_s \quad (3-29)$$

$$k_2 = 1 - P_s \quad (3-30)$$

Aquestes constants cinètiques estan expressades en termes de probabilitats, que alhora són funció dels paràmetres del sistema com ara la grandària de les bombolles d'aire i de les partícules de tinta, de l'angle de contacte, de la tensió superficial, etc. Això implica un coneixement molt profund del sistema de flotació amb el qual es treballa o bé es fa necessari prendre una sèrie de consideracions prèvies per a poder modelitzar el sistema.

Les teories de la flotació presentades en aquest capítol indiquen l'esforç que s'està realitzant tot recentment per tal d'aconseguir expressions matemàtiques que puguin explicar satisfactòriament l'eficàcia de la flotació en termes hidrodinàmics i probabilístics.

## **4. MATERIALS I MÈTODES**

## 4.1 INTRODUCCIÓ

Per a efectuar els assaigs de destintatge de paper per flotació així com l'avaluació de l'eficàcia del procés, el Laboratori d'Enginyeria Paperera i Materials Polímers (LEPAMAP) de la Universitat de Girona disposa de la infraestructura i equipament necessaris. L'objectiu d'aquest capítol és descriure els aparells i la metodologia de treball emprats en l'estudi, així com les anàlisis realitzades sobre el procés experimental.

## 4.2 DISPOSITIUS EXPERIMENTALS

La primera etapa necessària en qualsevol procés de destintatge de paper és l'etapa de desintegració. La desintegració es duu a terme en una cel·la Pulcel que posteriorment es modifica físicament per a convertir-la en una cel·la de flotació. Tots els dispositius experimentals s'especifiquen en aquest apartat.

### 4.2.1 Cel·la Pulcel

La cel·la que s'utilitza en el procés de destintatge és una cel·la Pulcel de 50 L de capacitat dissenyada per Varein (Tolosa-Guipúzcoa) i basada en l'estructura de la cel·la Voith. La cel·la està construïda en acer inoxidable (AISI 316) per a resistir els atacs del medi altament alcalí amb el que se sol treballar. Consta dels següents elements:

- Dipòsit amb un volum útil de 20 a 50 L, amb deflectors laterals i sistema de buidat per la part inferior.
- Turbina helicoidal d'alta consistència, equilibrada a 1500 rpm, amb rotació en el sentit de les agulles del rellotge.
- Turbina clàssica de baixa consistència, equilibrada a 1500 rpm.
- Difusor d'aire.
- Col·lector d'escumes amb orifici d'evacuació.
- Sistema de comandament elèctric de 50/60 Hz, amb motor de 3.7/4.4 kW de potència a 1500/1800 rpm, corrent alterna trifàsica de 220/440 volts tipus V5 i aïllament tipus F.

- Variador de freqüència Tosvert VF-SXN trifàsic de 1.5 a 7.5 kW de potència de la casa Toshiba.
- Regulador de velocitat mitjançant un potenciòmetre exterior, permetent una regulació de 0 a 1500/1800 rpm així com un indicador de velocitat.
- Altres complements (temporitzador, termòmetre, pHmetre, rotàmetre, amperímetre i tapa amb tancament hermètic).

En la figura 4-1 es pot observar una fotografia general de la cel·la Pulcel.

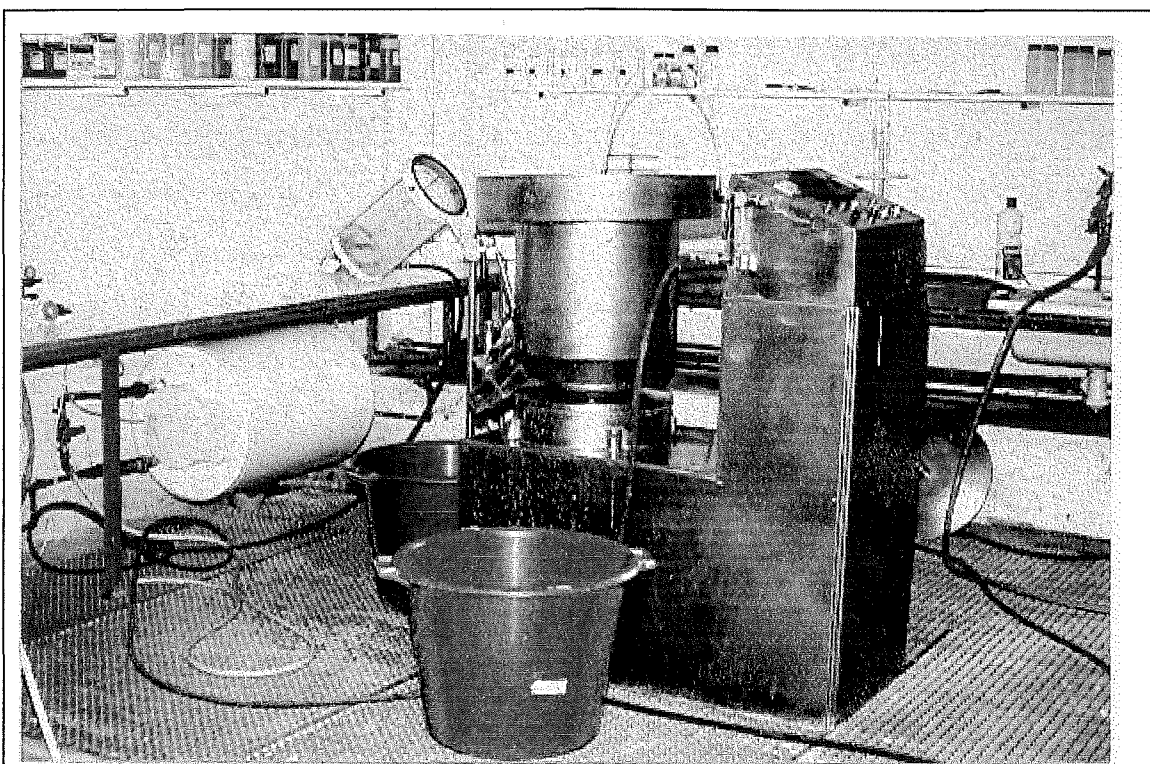


Figura 4-1: Cel·la Pulcel del Laboratori d'Enginyeria Paperera i Materials Polímers.

Les partícules de tinta només poden ser eliminades de la suspensió fibrosa dins la cel·la de flotació de laboratori si han estat prèviament separades de les fibres per un tractament adequat. Caldrà diferenciar doncs, en el destintatge de paper, l'operació de separació de les tintes de les fibres (desintegració) de l'operació d'eliminació d'aquestes tintes (flotació). Ambdues operacions es duen a terme dins la cel·la Pulcel adaptada segons les necessitats. Es descriurà la cel·la actuant com a desintegrador i com a cel·la de flotació.

#### 4.2.1.1 Operativitat de la cel·la en l'etapa de desintegració

Els objectius primordials de la cel·la Pulcel actuant com a desintegrador són la optimització de les condicions termo-mecano-químiques de desintegració, així com del temps de desintegració i tipus de matèries primeres.

La cel·la Pulcel opera en discontinu i pot treballar a altes i baixes consistències (des del 2 fins al 20%). Per treballar a baixes consistències ( $\leq 5\%$ ) s'utilitza la turbina clàssica de baixa consistència, mentre que per treballar a mitges i altes consistències s'empra la turbina helicoïdal d'alta consistència. La capacitat màxima de desintegració de la cel·la Pulcel és de 20 L. El rotor helicoïdal i els deflectors laterals condueixen el flux de pasta. La secció inferior del tanc té dues pendents diferents i és on es generen les línies de corrent horitzontals que promouen les forces hidràuliques sobre la suspensió.

En la figura 4-2 es mostra l'estoc fibrós en plena desintegració. Al llarg de tot el procés de desintegració la part superior del rotor resta per sobre la suspensió. La superfície de la suspensió és corba i en alguns punts es trenca en una estructura engrunada abans de xocar de nou amb el rotor.

#### 4.2.1.2 Operativitat de la cel·la en l'etapa de flotació

Canviant l'hèlix helicoïdal d'alta consistència per l'hèlix clàssica de baixa consistència i afegint un difusor amb entrada d'aire comprimit i un col·lector d'escumes, la cel·la treballa com a cel·la de flotació. En la figura 4-3 es mostra l'equipament preparat per a treballar com a cel·la de flotació.

L'aire introduït dins la cel·la de flotació a través del difusor xoca amb les pales de l'agitador convencional generant una elevada concentració de bombolles d'aire petites ( $< 1\text{mm}$ ). Aquestes petites bombolles quan surten de la zona de turbulència, en la seva ascensió vertical, poden col·lisionar entre elles i donar-se el fenomen de coalescència, generant un marge molt més gran de mides de bombolles d'aire (Milanova i Dorris, 1993).



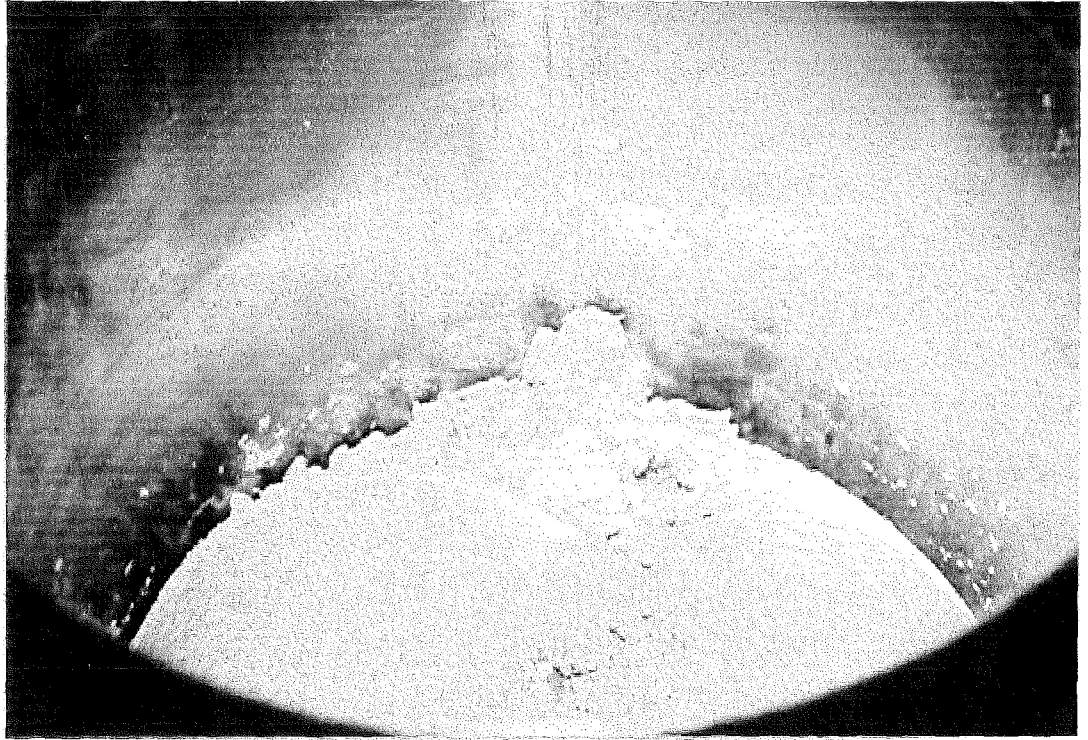


Figura 4-2: Suspensió paperera durant la desintegració dins la cel·la Pulcel.

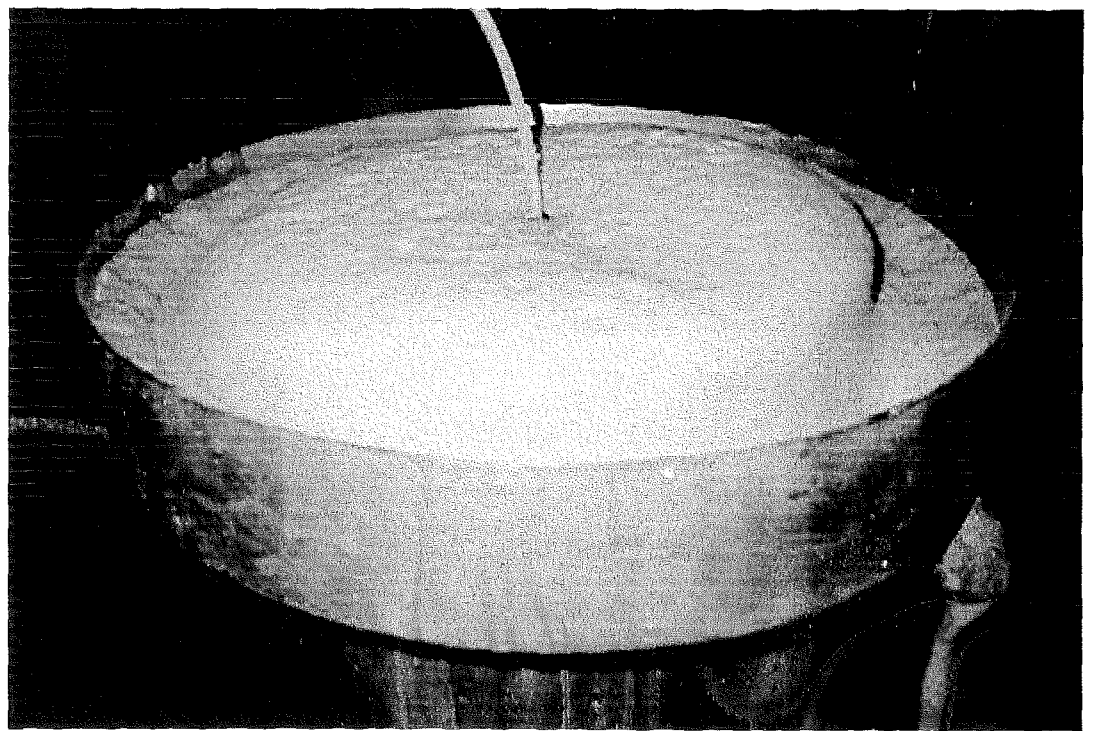


Figura 4-3: Cel·la Pulcel operant com a cel·la de flotació.

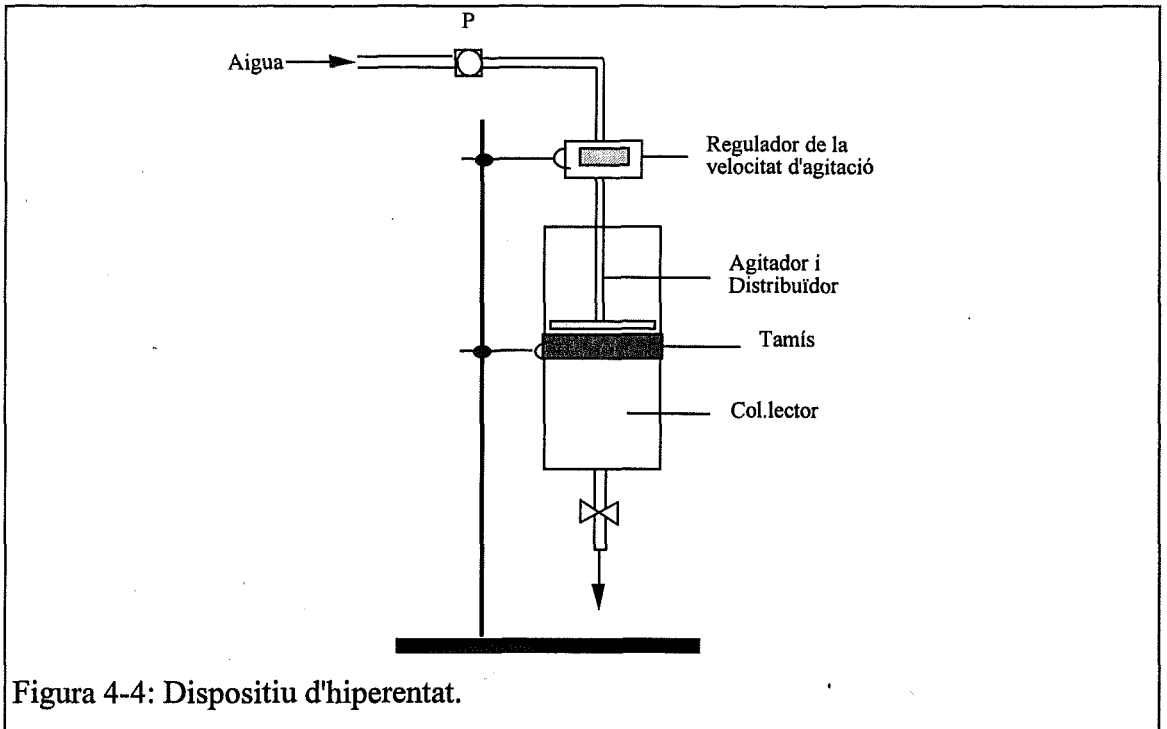
La funció de la turbina de baixa consistència en l'operació de flotació és la de mantenir una agitació constant de la suspensió i crear una dispersió horitzontal de bombolles d'aire. El difusor actua com a cambra de barreja de la pasta desintegrada amb l'aire que entra per la part superior. El rebuig de la cel·la de flotació és eliminat per vessament. Els acceptats de la cel·la de flotació es recullen per la part inferior.

#### 4.2.2 Dispositiu d'hiperentat

Les cel·les de flotació estan dissenyades per a eliminar les tintes flotables, definides com aquelles partícules de tinta prèviament separades de les fibres o de la capa d'estucat. Si es vol conèixer l'eficiència d'una cel·la de flotació de manera exacta, cal conèixer a priori quanta tinta hi ha capaç de ser flotada. Per a conèixer aquest paràmetre cal efectuar un hiperentat. L'hiperentat és l'operació de rentat portada a temps infinit, amb la qual cosa s'aconsegueix eliminar tota la tinta prèviament separada de les fibres. Es duu a terme rentant la pasta amb un tamís circular amb un pas de llum de 0.250 mm (equivalent a 60 mesh) sota una pressió constant d'aigua i durant un temps total de 10 min. L'hiperentat dona la màxima blancor que es pot aconseguir amb les condicions operatòries (Yu, 1994). Realitzant l'hiperentat, totes les partícules de tinta inferiors a 250  $\mu\text{m}$  seran eliminades de la suspensió fibrosa. Alguns autors duen a terme aquest hiperentat amb tamisos de diàmetres inferiors (100  $\mu\text{m}$ ) i emprant un volum d'aigua de rentat constant (80 L) (Galland et al., 1976).

En la figura 4-4 es pot apreciar el sistema d'hiperentat dissenyat al Laboratori d'Enginyeria Paperera i Materials Polímers.

L'entrada d'aigua de la xarxa es regula mitjançant un manòmetre i es distribueix per tota la suspensió fibrosa gràcies a l'agitador prèviament perforat per aquesta finalitat. El tamís és intercanviable i les aigües blanques de rebuig es poden recircular. Les fibres acceptades en aquesta operació d'hiperentat es retiren manualment per a efectuar-ne les anàlisis necessàries.



### 4.2.3 Formador de fulls

Un cop realitzades les diferents etapes de destintatge, cal preparar fulls d'assaig o formetes que ens permetin avaluar el procés de destintatge. Per l'elaboració d'aquests fulls d'assaig s'utilitza un formador de fulls convencional circular model FO.02, com s'il·lustra a la figura 4-5.

La formeta s'elabora sobre una tela metàl·lica amb un pas de llum que es correspon amb el tamís 0.16 UNE 7 050, sota una succió equivalent a 800 mm de columna d'aigua. Aquest tamís reuneix les característiques següents: pas de llum: 0.166 mm, amb una tolerància mitjana del 6%; diàmetre del fil: mínim 0.096; màxim 0.125 mm.

Aquest formador convencional circular consta de les tres parts fonamentals que s'indiquen a continuació:

i) Secció superior constituïda per un cilindre de plàstic transparent (216 mm de diàmetre útil i 375 mm d'alçada) que s'ajusta perfectament al tamís metàl·lic.

ii) Secció inferior constituïda per un recipient de degoteig. La part superior d'aquest recipient és de la mateixa secció que el tamís metàl·lic. La part inferior és de secció més petita i disposa d'una vàlvula de drenatge.

iii) Base proveïda del tamís metàl·lic que serveix de suport físic per a la formació del full d'assaig.

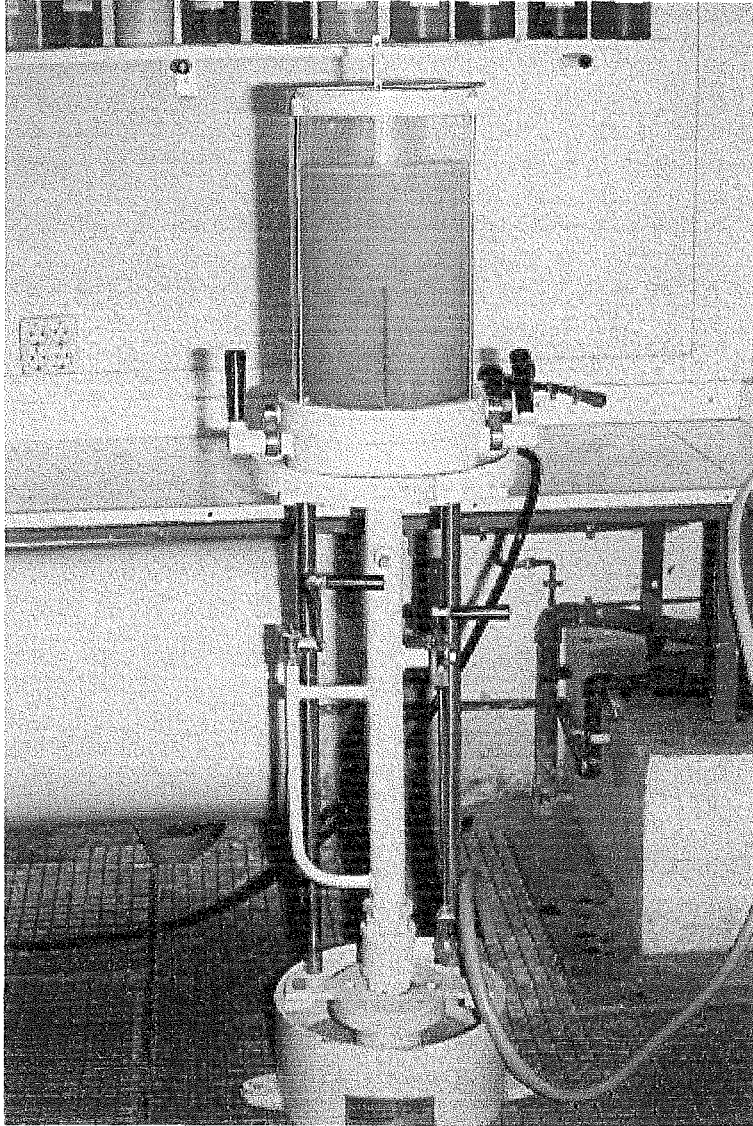


Figura 4-5: Formador de fulls.

Aquest formador convencional circular consta de les tres parts fonamentals que s'indiquen a continuació:

- i) Secció superior constituïda per un cilindre de plàstic transparent (216 mm de diàmetre útil i 375 mm d'alçada) que s'ajusta perfectament al tamís metàl·lic.
- ii) Secció inferior constituïda per una recipient de degoteig. La part superior d'aquest recipient és de la mateixa secció que el tamís metàl·lic. La part inferior és de secció més petita i disposa d'una vàlvula de drenatge.
- iii) Base proveïda del tamís metàl·lic que serveix de suport físic per a la formació del full d'assaig.

Com a accessoris del formador de fulls cal comptar amb un agitador i un pes metàl·lic. El pes metàl·lic ha de tenir una massa total corresponent a  $0.01 \text{ kg/cm}^2$  del full d'assaig, amb una base plana de la mateixa secció que el tamís. També és necessari disposar de paper assecant estàndard. Aquest paper assecant ha de tenir un gramatge de  $250 \pm 25 \text{ g/m}^2$ , amb una ascensió capil·lar de  $70 \pm 20 \text{ mm}$  i els canvis dimensionals originats per immersió en aigua no poden excedir del 3%.

El procediment operatori per a la formació del full d'assaig en un formador de fulls s'especifica en la norma UNE 57-042-74 i en la norma Tappi T272-om92 "*Forming handsheets for reflectance testing of pulp (sheet machine procedure)*".

La utilització de formetes per a analitzar les propietats òptiques i efectuar-ne l'anàlisi d'imatge és una tècnica emprada per una gran quantitat d'autors (Ferguson, 1993; Petri et al., 1993; Scott, 1993; Mathur, 1994; Zeyer et al., 1995a; Lévesque et al., 1995). Schriver et al. (1991) destaquen que aquest mètode de formació de fulls és ràpid i genera formetes molt uniformes. De totes maneres, és una tècnica que tendeix a ser substituïda per la formació de fulls de 4.0 g sobre embut Büchner, ja que aquest procediment dóna el guany de blancor més elevat, la diferència entre cares més petita i els millors resultats d'àrea impresa calculada per anàlisi d'imatge (Lévesque et al., 1995).

És important tenir clar que, degut a la gran variabilitat de resultats observats en la bibliografia en funció dels diferents mètodes de preparació de mostres, els criteris de qualitat del producte final s'obtenen en base a un procediment de preparació de mostres. En aquest estudi, els criteris de qualitat estaran basats en un mètode d'obtenció de formetes a través d'un formador de fulls, segons s'ha especificat anteriorment.

#### 4.2.4 Premsa hidràulica

Per assecar els fulls un cop formats s'utilitza una premsa model PR.03 la qual permet exercir una pressió uniforme de  $5 \pm 0.1 \text{ kg/cm}^2$  sobre la superfície total del full d'assaig i mantenir-la durant 5 min. La premsa està formada per una bomba d'accionament manual i un manòmetre que controla la pressió. Els accessoris necessaris pel premsat són les plaques d'asseccament i el paper assecant estàndard. Les plaques d'asseccament són plaques metàl·liques de 215 mm de diàmetre i 15 mm d'alçada, de metall resistent a la corrosió i polides per ambdues cares. El procediment operatori està descrit per les normes citades en l'apartat 4.2.3.

#### 4.2.5 Anelles d'asseccament

Per a finalitzar l'operació d'asseccament, cal disposar d'un sistema que permeti mantenir les formetes en contacte amb les plaques d'asseccament fins que s'assoleix la sequedat necessària. Aquest sistema consisteix en unes anelles perforades dissenyades especialment per a fixar els fulls d'assaig juntament amb les plaques d'asseccament corresponents. Les formetes o fulls d'assaig s'asseccaran mitjançant una corrent homogènia d'aire tebi ja que no es disposa d'un laboratori amb les condicions ambientals constants.

Aquestes darreres operacions de transferència de matèria permeten d'obtenir els fulls d'assaig en les condicions ideals per a ser analitzats.

### 4.3 MATÈRIES PRIMERES

Els diferents experiments de destintatge de paperot pel mètode de flotació s'han dut a terme, en tots els casos, sobre un paper model homogeni. Aquesta situació permet caracteritzar perfectament la matèria primera i considerar-la sempre homogènia i

constant. Tal com es podrà comprovar més endavant, la variació en el paperot que se sotmet a operacions de destintatge per flotació és un dels paràmetres més importants. Per a analitzar les variables mecàniques, químiques o hidrodinàmiques és necessari eliminar les fluctuacions que el paper pot aportar al sistema.

El paper com a principal matèria primera està constituïda per materials cel·lulòsics i materials no cel·lulòsics. Les fibres i el fins, dins el grup de materials cel·lulòsics, són l'objectiu del reciclatge en les operacions de destintatge. Dins el grup de materials no cel·lulòsics s'inclouen les càrregues i les tintes d'impressió, que són classificades com a contaminants en el paper sotmès a operacions de reciclatge.

#### 4.3.1 Materials cel·lulòsics

El paper model utilitzat en l'estudi ha estat fabricat per Torras Domènech S.A. de Flaçà (Girona). La composició fibrosa d'aquest paper i el gramatge del paper suport s'esmenten en la taula 4-1. Les fibres que componen aquest paper són d'una qualitat elevada i no generen problemes d'engrogiment al suspendre-les en medi alcalí.

Taula 4-1: Composició fibrosa del paper sotmès a estudi.

Composició fibrosa	56.5% d'Eucaliptus d'Huelva (fibra curta)
	43.5% de pasta obtinguda a partir de residus agroforestals (12.5% de fibra llarga i 87.5% de fibra curta)
Procés de cocció	Procés al sulfat (i.e. pasta química)
Gramatge	91 g/m <sup>2</sup>

### 4.3.2 Materials no cel·lulòsics

Com a materials no cel·lulòsics cal esmentar les càrregues presents en la composició del paper i les tintes aplicades durant el procés d'impressió.

#### 4.3.2.1 Càrregues

En la formació del full de paper suport s'afegeix un 10% en pes de carbonat càlcic, a més d'altres additius orgànics com cola de colofònia, midó i antiescumants. Un cop fabricat el paper suport, s'aplica una capa d'estucat per ambdues cares. Aquesta capa d'estucat té un gramatge total de  $39 \text{ g/m}^2$ , donant per tant un gramatge final de  $130 \text{ g/m}^2$  calculat sobre pes sec (norma UNE 57-014-74).

Les càrregues aplicades a la capa d'estucat juntament amb la resta de productes químics necessaris són carbonat càlcic i caolí. L'anàlisi qualitativa, per microscòpia electrònica de rastreig (SEM), dels talls transversals del paper confirmen la presència d'aquestes càrregues, tant pel que fa al paper suport com a la capa d'estucat. En la figura 4-6 es mostra una fotografia de diferents talls transversals obtinguda mitjançant microscòpia electrònica de rastreig. L'anàlisi qualitativa mitjançant microscòpia electrònica de rastreig amb electrons retrodifusos confirma la presència de carbonat càlcic i caolí (silicat d'alumini) com a pigments majoritaris en la formació del full de paper.

Les propietats finals del paper, tant les intrínseques com les que afecten directament la impressió es resumeixen en les taules 4-2 i 4-3.

Taula 4-2: Propietats intrínseques del paper model.

Volum específic	$0.90 \text{ } \mu\text{m}/(\text{g}/\text{m}^2)$
Encolat (Test Cobb)	$200 \text{ g}/\text{m}^2$
Llisor (Bekk)	350 - 200 s
Blancor (Elrepho 2000)	91.3%
Engroguiment	-1.9



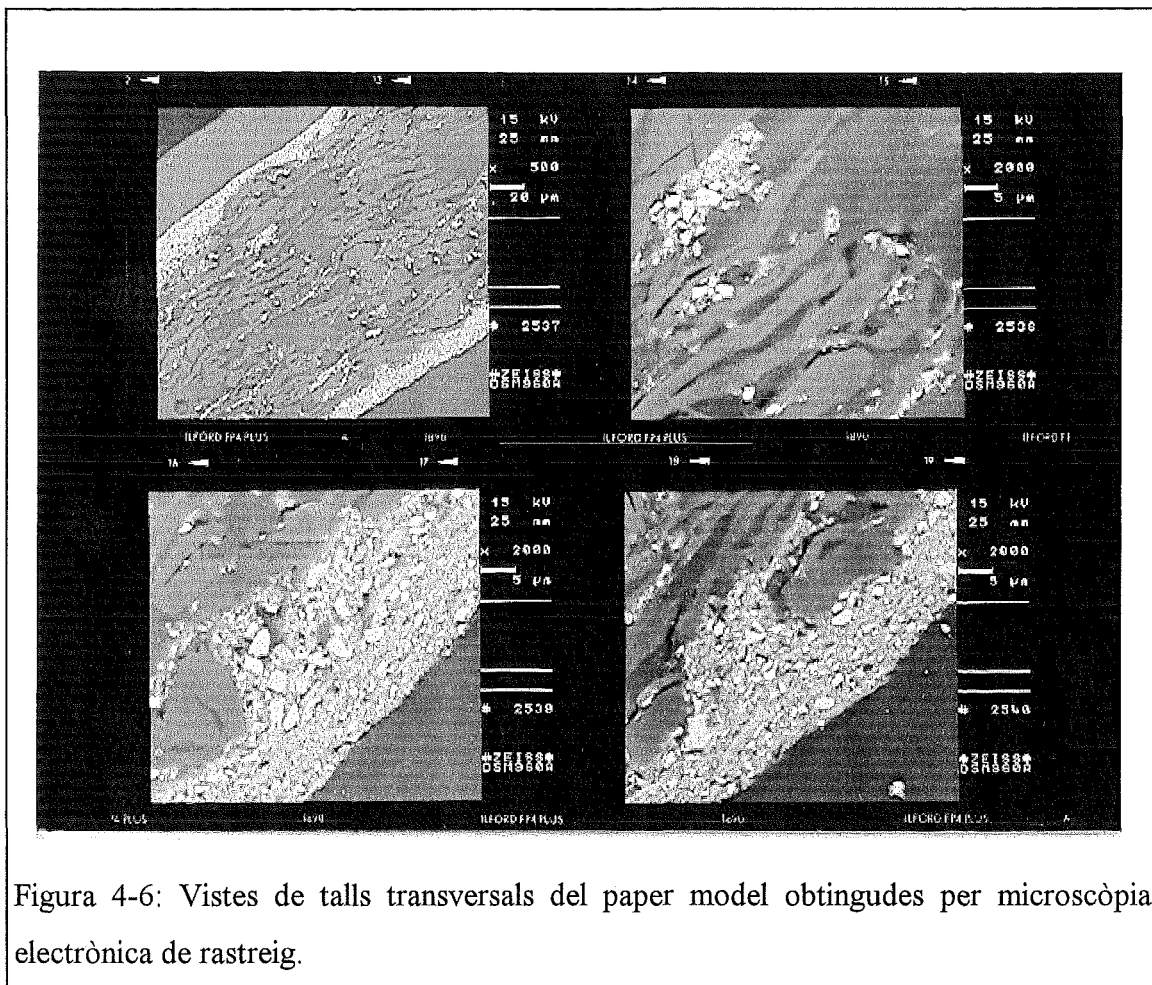


Figura 4-6: Vistes de talls transversals del paper model obtingudes per microscòpia electrònica de rastreig.

Taula 4-3: Propietats que influeixen directament en la impressió.

Resistència a l'arrancat	Ceres Dennison	10-11
	Arrancat IGT:	
	- en sec	400 m/min
	- en humit (escala 1-5)	2
Assecat tinta vermella (escala 1-6)	Lorilleux	2
Brillantor a la impressió	(assecat a 75 °C)	81-85
Resistència a la tensió	Longitudinal	4300 m
	Transversal	2600 m

#### 4.3.2.2 Tintes d'impressió

Les tintes d'impressió són l'objecte central dels estudis sobre destintatge ja que es tracta dels contaminants que cal eliminar.

La impressió del paper model subjecte a estudi, es va dur a terme a l'empresa Printer Industria Gráfica S.A. de Sant Vicenç dels Horts (Barcelona). Aquesta impressió es va realitzar en una màquina offset en pla, utilitzant fulls de 72 x 102 cm. La velocitat d'impressió fou de 8000 fulls/h amb una densitat d'impressió de 1.85. El text d'impressió és constant i repartit de manera uniforme sobre la planxa i el tipus d'impressió monocromàtica amb una tinta negra, les característiques de la qual s'esmentaran tot seguit.

Per evitar que els papers no s'enganxin entre ells, la mateixa màquina d'impressió aplica una pols antimaculant (derivat de fècula de patata) amb un diàmetre de partícula extremadament baix que no interfereix en els processos posteriors de tractament d'aquests papers. El 50% del paper s'imprimeix a una cara i la resta a dues cares.

El percentatge final de superfície impresa és del 19.3% representant una quantitat de tinta de  $0.50 \text{ g/m}^2$  pel paper imprès per les dues cares. Aquesta quantitat de tinta aplicada representa un increment de pes sobre el paper d'un 3.9%. Si es tracta del paper imprès per una sola cara, la quantitat de tinta addicionada pel procés d'impressió és de  $0.22 \text{ g/m}^2$ .

Les impressions offset amb alimentació per fulls treballen avui en dia amb una relació de tintatge que es correspon amb les següents quantitats de tinta (Nießner, 1995): papers estucats:  $0.7 - 2.5 \text{ g/m}^2$ ; papers sense estucar:  $0.9 - 3.0 \text{ g/m}^2$ .

En el cas que ens ocupa, la quantitat de tinta aplicada en la impressió offset en pla es mou dins els nivells baixos d'una impressió rutinària. El percentatge de superfície impresa i el gramatge de tinta aplicats coincideixen amb els valors subministrats a priori per Printer Industria Gráfica S.A., presentats a la taula 4-4.

Taula 4-4: Consums de tinta per metre quadrat en impressions comercials, en funció del percentatge de superfície impresa.

Referència		1	2	3
% superfície impresa		15	19.5	21.5
rotativa	g/m <sup>2</sup> no estucat	0.2	0.26	0.29
	estucat	0.18	0.24	0.26
pla	g/m <sup>2</sup> no estucat	0.25	0.33	0.36
	estucat	0.23	0.30	0.33

La tinta emprada en la impressió del paper és una tinta negra molt típica en els mètodes d'impressió offset d'alimentació per fulls, amb n° de referència 634065.22 del fabricant Stehlin+Hostag Ag de Hubber Gruppe. La caracterització química i les propietats reològiques de la tinta es poden observar en les taules 4-5 i 4-6.

Es tracta d'una tinta amb una resistència excel·lent al fregament, d'assecat ràpid, bona brillantor d'impressió, bon assecat per oxidació i útil també per assecat amb IR, tolerància elevada a l'aigua, assoliment ràpid del balanç tinta/aigua, amb estabilitat a la flexibilitat i resistent en medi nitrós.

En el paper estucat, la tinta es diposita sobre la superfície sense entrar en contacte amb les fibres. Durant la desintegració es duu a terme l'alliberament de les partícules de tinta de la capa d'estucat, tot i que algunes de les partícules despreses van acompanyades de grumolls d'estucat. Els papers estucats de qualitats elevades, sotmesos a desintegracions ineficients generen grumolls de pigments i lligants que poden provocar problemes quan entren de nou en un circuit de fabricació de paper. És el problema conegut com a pitch blanc. El present estudi no centra els seus objectius en analitzar aquest tipus de problema, però cal tenir-lo en compte quan es traspassen els resultats a nivell industrial.

Taula 4-5: Caracterització química de la tinta d'impressió.

Pigments	Negre carbó Pigment blau Pigment vermell
Vehicles	Oli de llinassa Vehicles basats en olis grassos d'asseccament oxidatiu i no assecants i resines alquídiques Resines sintètiques Resines naturals
Additius	Ceres Olis minerals alifàtics (de punt d'ebullició entre 260-310°C) Agents assecants base magnesi i cobalt

Taula 4-6: Propietats reològiques de la tinta d'impressió.

Viscositat	130-140 Pas
Tack (mesurat en Prüfbau)	14-15 unitats de tack
Absorció sobre el paper estàndard Apco II/II	100 s (molt ràpida)
Granulometria	< 7 µm

El paper, un cop finalitzada la impressió, es talla tipus foli per a ser més manejable i es trasllada al Laboratori d'Enginyeria Paperera i Materials Polímers de la Universitat de Girona. El temps d'emmagatzematge del paper abans de la seva utilització no supera els quatre mesos, temps límit a partir del qual la variació de blancor i les pèrdues de fibres en una operació de destintatge per flotació, comencen a ser significatives (Lunabba et al., 1996).

#### 4.4 REACTIUS QUÍMICS

Els productes químics emprats en les operacions de destintatge que s'han dut a terme al laboratori són els que apareixen tot seguit:

- NaOH en lleties, 97% de riquesa. Qualitat PRS.
- CaCl<sub>2</sub> anhidre en pols, 95% de riquesa. Qualitat PA.
- EDTA (àcid etilendiamintetraacètic: (CH<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>COOH)<sub>4</sub>) en pols, 99.5% de riquesa. Qualitat PA.
- H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> solució 33% P/V, 110 vol. Qualitat PRS.
- Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> solució neutre, 35% de riquesa. Qualitat QP.
- Tensioactiu Olinor 1040.

Els productes químics han estat subministrats per Panreac S.A. i el tensioactiu per Pulcra S.A.

La caracterització química del tensioactiu Olinor 1040 s'ha realitzat per espectroscòpia d'infraroig (FT-i.r.) i per ressonància magnètica nuclear (R.M.N.). L'Olinor 1040 es compon d'una barreja de sals càlciques d'àcids grassos (principalment provinents de l'àcid esteàric i l'àcid palmític) estabilitzada per un alquil fenol etoxilat. Les proporcions d'àcid esteàric (C<sub>18</sub>) i àcid palmític (C<sub>16</sub>) són:

C <sub>16</sub>	24.0 - 36.0
C <sub>18</sub>	56.0 - 70.0

El producte comercial conté un 50% de matèria activa. Aquest tensioactiu s'engloba dins el grup de tensioactius anònics tipus carboxilats (sabons), tal com s'ha descrit en el capítol de desintegració (figura 2-9). L'elecció d'un sabó com a tensioactiu en aquest sistema de destintatge per flotació segueix els consells de la firma proveïdora. La majoria d'autors aconsellen treballar amb sabons quan es destinten tintes offset. Així, Mak i Stevens (1993) i Santos et al. (1996) justifiquen l'ús dels sabons com els tensioactius més adients en un destintatge químic complet de paper imprès per mètode offset. Els sabons aporten avantatges importants com una baixa fragmentació de la tinta

i un bon desenganxament i eliminació d'aquesta. Haynes (1997) en un estudi molt recent també destaca els àcids grassos com a productes òptims per a aconseguir bones eficàcies de flotació emprant dosis mínimes del 0.4% sobre matèria seca.

#### 4.5 DESCRIPCIÓ D'UN EXPERIMENT TIPUS

Un cop especificats els dispositius experimentals, la matèria primera i els reactius químics emprats, es pot descriure un experiment tipus tal com es duu a terme en el laboratori. Els càlculs de la quantitat de paper, reactius químics i aigua necessaris per a dur a terme la desintegració a la consistència marcada per l'experiment, així com els càlculs necessaris per a efectuar les dilucions i la flotació s'introdueixen en un full de càlcul que permeti les variacions necessàries. Cal tenir en compte que el paper model té una humitat del 5%, calculada segons la norma Tappi T412.

El mètode de treball és el següent:

##### ↳ DESINTEGRACIÓ

- 1) Es pesa la quantitat de paper calculada per a obtenir la consistència necessària. El volum de desintegració és de 20 L.
- 2) Els reactius químics que s'han d'addicionar a l'etapa de desintegració es pesen individualment.
- 3) El paper, tallat manualment a trossos d'aproximadament 15x15 cm, s'introdueix dins la cel·la Pulcel preparada per a desintegrar. S'addiciona aigua desionitzada a la temperatura desitjada, per assolir la consistència determinada per l'experiment.
- 4) Els reactius de pulpejat són addicionats en l'ordre següent: sosa, silicat, tensioactiu, peròxid i clorur càlcic (en el cas que s'addicionin tots).
- 5) La suspensió es barreja durant 1 min i se n'extreu una mostra per a mesurar el pH. També es mesura la temperatura inicial de la desintegració.
- 6) Se selecciona la velocitat d'agitació i es manté durant el temps requerit per l'experiment.

- 7) Al final del procés de desintegració es mesura el pH i la temperatura de la suspensió.
- 8) A la suspensió desintegrada s'addiciona aigua (duresa 19°fH) a temperatura ambient per a portar-la fins una consistència del 5%.
- 9) Es prenen mostres per a realitzar les formetes de desintegració segons norma Tappi T272-om92.

#### ↳ HIPERENTAT

- 1) Després de la desintegració i dilució de la suspensió al 5%, es pren un volum de suspensió fibrosa de 200 mL i es diposita sobre un filtre 60 mesh (250 µm).
- 2) Se selecciona la pressió d'entrada d'aigua a 1.5 atm, l'agitador a la velocitat màxima i el temps d'hiperentat en 10 min.
- 3) Les formetes del procés d'hiperentat s'obtenen a partir de la mostra final obtinguda.
- 4) Per cada procés de desintegració s'efectuen dues etapes d'hiperentat.

#### ↳ FLOTACIÓ

- 1) Es canvia l'agitador helicoïdal per l'agitador convencional i s'acobla el difusor d'aire. Es col·loca el recollidor d'escumes ben ajustat sobre la cel·la i es connecta el difusor a la xarxa d'aire, controlant la pressió a través d'un manòmetre.
- 2) Es mesura el volum de suspensió desintegrada (5% de consistència) necessari per a efectuar la flotació a la consistència exigida, i s'aboca dins la cel·la Pulcel adaptada per a flotació.
- 3) S'afegeix l'aigua necessària a temperatura ambient fins omplir el volum total de la cel·la (50 L). El clorur càlcic (190 ppm CaCO<sub>3</sub>) és addicionat a l'aigua dins la cel·la. La consistència de la flotació vindrà determinada per l'experiment que es duu a terme.
- 4) Es mesura la temperatura i el pH de la suspensió a l'inici de l'etapa de flotació.
- 5) S'inicia la flotació ajustant la pressió d'aire d'entrada a 1 atm i la velocitat d'agitació i el cabal d'aire en funció de l'experiment.
- 6) Les escumes es recullen en galledes per a efectuar-ne els càlculs de rendiment en sòlids del procés i determinar-ne el percentatge de càrregues.
- 7) Cada tres minuts de flotació s'extreu una mostra de la suspensió per a realitzar-ne una formeta de control i avaluar-ne la cinètica.

- 8) El volum extret als 3, 6 i 9 min de flotació es reemplaça per suspensió fibrosa de paper blanc sense imprimir per a evitar les variacions de consistència i volum durant tota l'etapa.
- 9) La flotació s'atura als 12 min i es prenen dues mostres finals.
- 10) Amb totes les mostres extretes durant el procés se'n realitzen les formetes corresponents, segons els mètodes abans esmentats.

## 4.6 MÈTODES ANALÍTICS DE CARACTERITZACIÓ

Les formetes que s'obtenen en cada una de les etapes de la seqüència experimental són objecte dels diferents mètodes analítics que permetran determinar l'eficàcia del procés de destintatge. Principalment aquestes mètodes d'anàlisi estan basats en propietats òptiques que determinaran la blancor del paper resultant i la quantitat de tinta residual per unitat de superfície.

El rendiment global del procés, paràmetre important des del punt de vista industrial, s'obté a través de l'anàlisi quantitativa de les escumes generades durant l'etapa de flotació.

### 4.6.1 Anàlisi de blancor

La blancor, tal com es coneix en la indústria del paper i cartró, és la reflectància difusa intrínseca mesurada a una longitud d'ona de 457 nm que correspon a la llum blava.

La blancor, però, no és el factor de reflexió d'una llum blava qualsevol sinó d'una llum amb una distribució espectral molt específica que es defineix per la norma TAPPI T-452 i ISO 2469. En tots els casos, la funció té una longitud d'ona efectiva de 457 nm i es distribueix a través d'un rang espectral de 400 a 500 nm (Astals, 1988).



L'eliminació de la tinta d'impressió de la suspensió fibrosa es reflecteix en un increment de blancor. Com més efectiu és el procés de destintatge, més punts de blancor es guanyaran respecte la suspensió inicial. Un punt de blancor a nivell industrial representa un volum important de diners que s'incrementa amb el rang de blancor, tal com mostra la taula 4-8.

Taula 4-7: Cost anual d'un punt de blancor en una indústria paperera que produeix 500 tones diàries, en funció del rang de blancor (Popson i Malthouse, 1994).

Rang de blancor	Cost anual (milions de Ptes)
70	2.8
80	7.7
85	18.2
90	77.0

L'anàlisi de blancor de les formetes es duu a terme amb l'espectrofotòmetre ELREPHO 2000 de Datacolor ubicat a l'empresa Torraspapel S.A. de Girona (figura 4-7). L'Elrepho 2000 és un espectrofotòmetre de doble feix compacte i autònom, amb dues làmpades de xenó d'impulsió (45 Ws). La geometria de l'aparell és d'il·luminació difusa ( $d/0^\circ$ ) i es correspon amb la norma ISO Standard 2469 i DIN 5033.

La font estàndard de llum emprada en aquest instrument és l'il·luminant D6500 (llum diürna) estandarditzat a una temperatura de 6504 °K. En la taula 4-9 es poden observar els tipus d'il·luminants estàndards existents.

La figura 4-8 mostra les corbes d'energia relativa en funció de la longitud d'ona dels tres il·luminants estàndards. Tal com es pot observar, l'il·luminant D6500 conté una bona part d'energia de longitud d'ona curta (regió ultraviolada i blava).

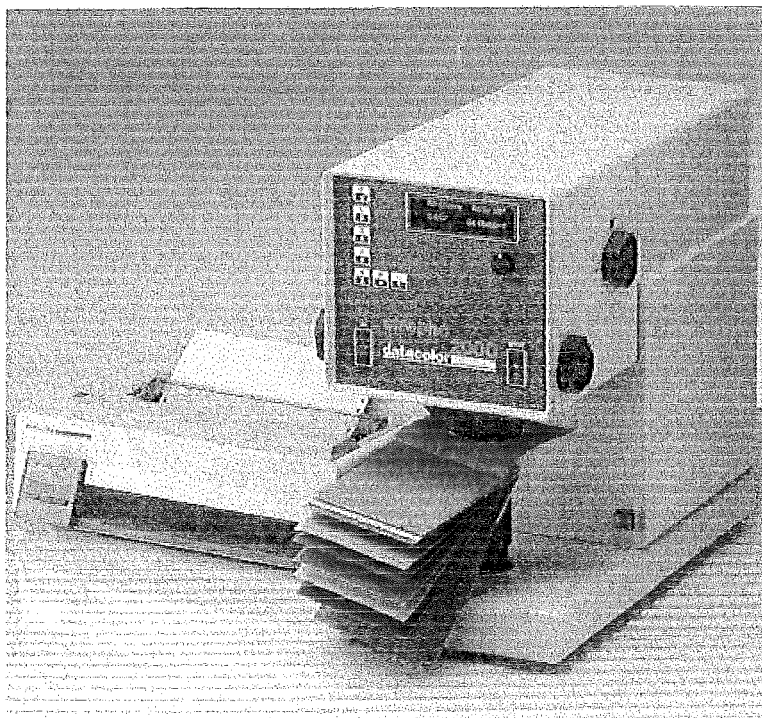


Figura 4-7: Espectrofotòmetre Elrepho 2000 de Datacolor.

Taula 4-8: Tipus d'il·luminants estàndards.

Il·luminant	Temperatura color	Tipus
A	2855.6 K	Tungstè
C	6774 K	Llum diürna
D6500	6504 K	Llum diürna

Un dispositiu especial de l'Elrepho 2000 permet de mantenir constant la distribució d'energia espectral de les làmpades de xenó dins el rang ultraviolat. Aquests dispositius són filtres UV intercanviables capaços de filtrar la part de la font lluminosa amb longituds d'ona inferiors a 460 nm. L'objectiu de disposar d'aquests filtres és evitar que l'il·luminant D6500 que és excessivament ric en energia ultraviolada doni lectures errònies en el cas de papers que continguin blanquejants òptics que absorbeixen aquesta energia (Popson i Malthouse, 1994). L'àrea de mesura de l'Elrepho 2000 és de 27 mm de

diàmetre. Les unitats en què s'expressa el terme de la blancor són les unitats ISO en percentatge, emprant-se els estàndards de referència ISO 2469 i 2470 en la calibració de l'aparell. La linealitat fotomètrica de l'aparell que es descriu com la linealitat de la resposta a la llum és de l'ordre de 0.5% R, on R és el factor de reflectància (Datacolor).

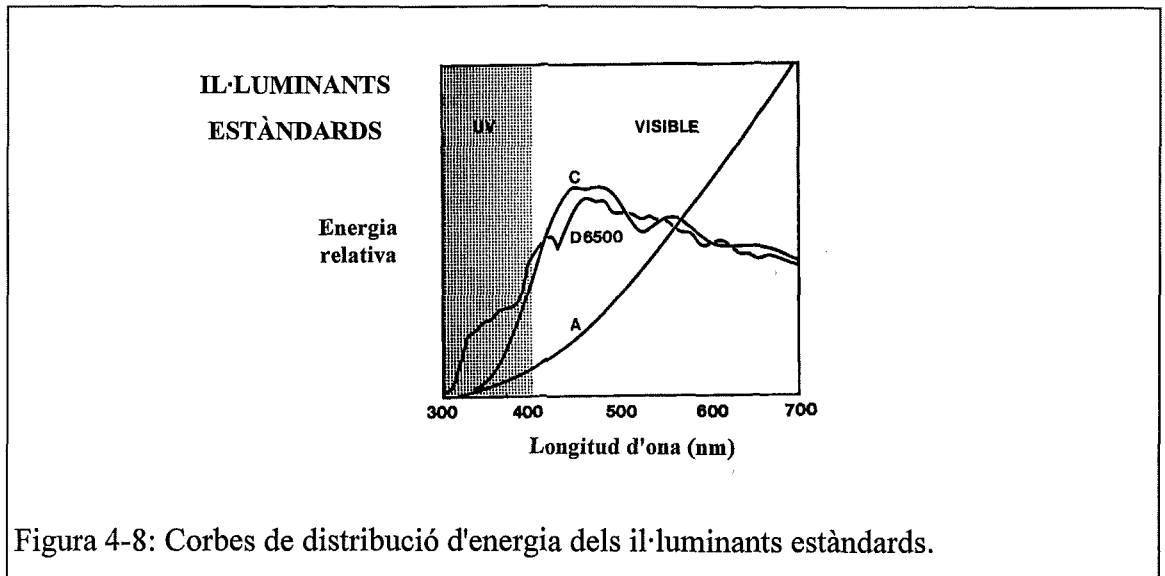


Figura 4-8: Corbes de distribució d'energia dels il·luminants estàndards.

El valor de la blancor promig experimental s'obté a partir de dos/tres punts analitzats per cada cara de la formeta. Cal tenir en compte, que en el cas de les formetes de desintegració que contenen la totalitat de la tinta barrejada en l'entramat fibrós, al realitzar-se la formeta en un formador de fulls, presentarà una diferència entre ambdues cares molt més important que en el cas de les formetes d'hiperentat i flotació, i per tant, l'interval de confiança del valor promig serà superior.

#### 4.6.2 Anàlisi d'imatge

La indústria del paper i cartró històricament ha quantificat la brutícia o contaminació present en el paper amb mètodes estàndards visuals. La blancor és en realitat una mesura macroscòpica de la reflectància i en conseqüència s'igualava al sumatori de les propietats de reflectància individuals de les fibres, càrregues minerals, reactius químics i tinta. La

blancor depèn enormement de la grandària dels contaminants presents, i principalment, del diàmetre de partícula de tinta (Lowe et al., 1991; Walmsley i Nguyen, 1994).

La introducció dels sistemes d'anàlisi d'imatge els anys 70 va fer possible mesurar la contaminació en el paper de manera instrumental (McLeod i Kempf, 1977). Els progressos posteriors en el desenvolupament d'aquesta tècnica van permetre que McCool i Taylor el 1983 l'apliquessin per primera vegada en el camp del destintatge, convertint-la en una eina eficient per a avaluar l'efectivitat dels reactius químics i de l'equipament destinat al destintatge del paper. En el treball de McCool i Taylor es pot llegir: "Les tècniques d'anàlisi d'imatge són excel·lents per a mesurar quantitativament les partícules de tinta o adhesiu que resideixen en els estocs de fibra reciclada. Són per tant unes eines valuoses per al desenvolupament dels equipaments específics i dels sistemes en general. En un futur proper creiem que esdevindrà una tècnica rutinària en els laboratoris de recerca i control de la qualitat".

Els esforços que s'han dut a terme durant tots aquests anys per a poder estandarditzar el mètode d'aplicació de l'anàlisi d'imatge al camp del destintatge i de la indústria paperera en general, són molt importants. Jordan i Nguyen (1985) foren els primers de connectar un ordinador personal IBM a un videocàmera per a evitar utilitzar analitzadors d'imatge compactes que eren econòmicament inassequibles. Klungness et al., (1989) aplicaren l'anàlisi d'imatge a l'estudi de contaminants tipus adhesius en els papers, obtenint millors resultats que amb les tècniques tradicionals com l'extracció amb dissolvents o mètodes visuals. Nguyen et al., (1992) descriuen detalladament el procediment d'anàlisi d'imatges i de preparació de mostres i la influència d'aquesta darrera operació en els resultats obtinguts. Heintze (1992) presenta la gran variabilitat de resultats que aporta un mostreig interlaboratoris pel mètode d'anàlisi de partícules i ressaltava la necessitat d'estandarditzar el mètode, idea que es veu reforçada per Moss (1993). Julien Saint Amand et al., (1993 i 1995) descriuen el primer sistema d'anàlisi d'imatge en línia per a la caracterització de contaminants continguts en la pasta, incloent-hi les partícules de tinta. Jordan et al., (1993) i Trépanier (1994) introdueixen la il·luminació difusa en l'anàlisi d'imatge, amb l'intent de substituir la llum reflexada o transmesa dels equipaments tradicionals i augmentar la resolució de l'anàlisi.

Els fruits de les investigacions dutes a terme durant aquest llarg període es veuen reflectits en la publicació del nou mètode Tappi T-563 pm 93 "*Equivalent Black Area (EBA) and Count of Visible Dirt in Pulp, Paper and Paperboard by Image Analysis*", l'abril de 1996.

Els autors Dyer (1996) i Rosenberg (1996) descriuen en detall els objectius d'aquest mètode, centrats bàsicament en simular automàticament el comptatge manual de la brutícia o l'àrea negra equivalent (EBA) definida per la norma Tappi T-213, T-437 i T-537, amb una sensibilitat d'anàlisi superior (de  $0.02 \text{ mm}^2$  a  $3.0 \text{ mm}^2$ ). La norma Tappi T-563 defineix els requeriments físics necessaris de l'aparell d'anàlisi, l'obtenció de les mostres i el procediment d'anàlisi. Segons Rosenberg, però, el nou mètode presenta veritables dificultats per a correlacionar les tècniques d'anàlisi existents en la indústria del destintatge de paper perquè les limitacions en la grandària de partícula a analitzar són importants. És a dir, l'estandardització total en el camp del destintatge no s'assoleix.

Un equipament d'anàlisi d'imatge és una eina de mesura i comptatge que combina imatges en vídeo, sistemes de processament d'aquestes imatges i càlculs i mesures assistits per ordinador. Els components principals d'un sistema d'anàlisi d'imatges general es mostren en la figura 4-9.

El procés d'anàlisi es basa en les diferents operacions dutes a terme sobre una imatge digitalitzada que ha estat adquirida per un sistema òptic connectat a un detector de llum o vídeo càmera. El sistema d'adquisició transforma els raigs de llum reflexats per la mostra en una imatge útil per l'analitzador. A mesura que la llum entra en la càmera, a les àrees més brillants de la mostra se'ls assigna una senyal de més voltatge, mentre que les regions més fosques són identificades per voltatges més baixos. Aquests voltatges es converteixen a posteriori en valors específics, generalment representats per una escala de 0 a 255, en el pas que anomenem digitalització. Típicament, el 0 representa la part més fosca de la imatge (el voltatge més baix) mentre que 255 s'utilitza per la part més brillant (voltatge més alt). Aquests valors esdevenen després el nivell de gris específic assignat a cada pixel en la imatge del monitor. Un cop l'analitzador d'imatges obté la imatge digitalitzada, aquesta es pot processar. El processament de la imatge (millora del

contrast dels contorns, reducció del soroll, correcció de la brillantor) s'utilitza per a millorar el contrast de grisos de la imatge.

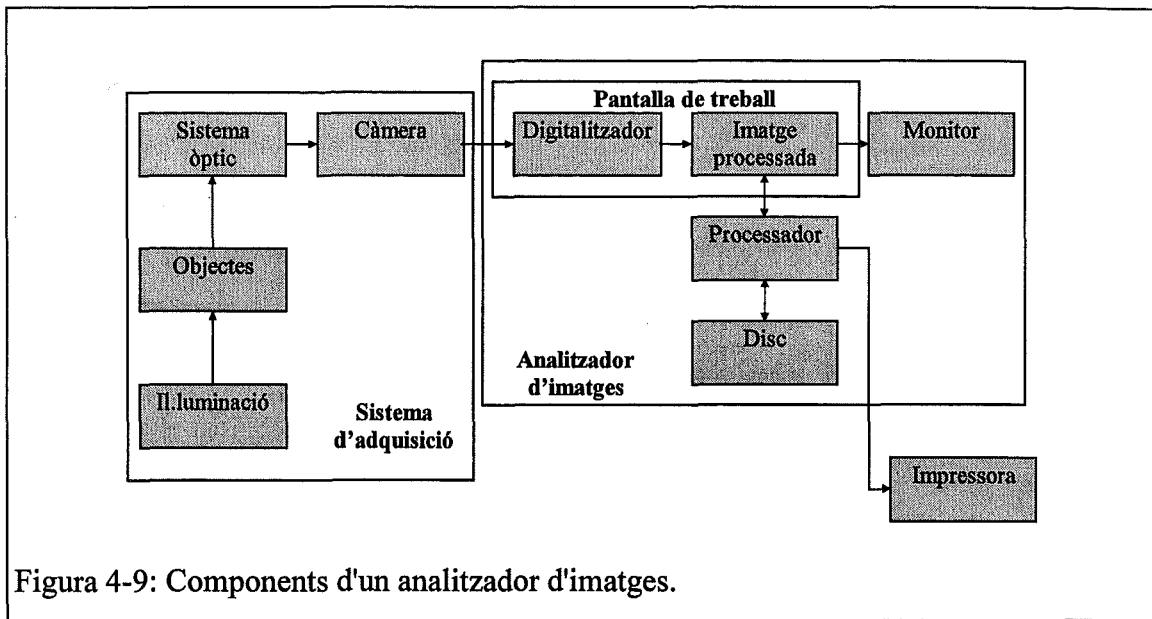


Figura 4-9: Components d'un analitzador d'imatges.

Un cop la imatge de la mostra ha estat adquirida, es duu a terme la discriminació entre els objectes d'interès i aquells que no ho són. Aquests objectes són discriminats del fons pel seu nivell de grisos, és a dir per la brillantor en el camp d'adquisició de la imatge. Aquest pas s'anomena "*thresholding*" o llindar. El llindar del nivell de gris escollit és molt important. Un valor proper al del fons pot generar un soroll excessiu i sobrevalorar la grandària d'un objecte, mentre que un valor proper a la blancor més extrema tendeix a excloure objectes parcialment amagats i per tant subvalorar la mida de l'objecte.

La selecció del nivell de magnificació depèn de la grandària de l'objecte que s'ha de detectar i en anàlisi d'imatge s'expressa com un factor de calibració en unitat de micres/pixel o mil·límetres/pixel. Un pixel és la unitat més petita de la imatge digitalitzada que es pot menysprear o il·luminar a diferents nivells de brillantor. Un format comú per a les càmeres de vídeo CCD és de 512 x 512 pixels.

Un nombre finit de pixels defineix les dimensions, forma i perímetre d'una imatge determinada. Aquestes imatges o objectes, a magnificacions més elevades estan

sotmeses a uns percentatges d'error més petits degut al soroll o orientació de l'objecte sobre la trama de pixels. S'accepta que les mostres que necessiten una mesura molt acurada s'han de visualitzar emprant com a mínim 5 pixels consecutius en cada direcció, i per tant com a mínim amb 25 pixels il·luminats. De totes maneres, la majoria de sistemes d'anàlisi d'imatges utilitzen menys de 4 pixels com el mínim necessari per a confirmar la presència d'un objecte (Scott i Bliss, 1991).

El sistema físic d'anàlisi d'imatges emprat en aquest estudi és un sistema controlat per un ordinador personal AST 66/D. El software utilitzat és el WCUE-2 de la casa Olympus Optical Co., operatiu dins del sistema Microsoft Windows. WCUE-2 disposa de totes les eines per a obtenir una imatge òptima per a l'anàlisi (calibració d'il·luminació, correcció d'il·luminació i contrast) així com de calibració morfològica que permet fer les anàlisis amb valors reals. Les imatges són captades per una càmera de vídeo DCX-107P de Sony connectada a un microscopi òptic model BH2-MA-2 de la casa Olympus. Per a l'anàlisi de partícules tant dins el rang microscòpic (0 a 50  $\mu\text{m}$ ) com en el rang macroscòpic (50 a 250  $\mu\text{m}$ ), la càmera de vídeo s'ajusta sobre el microscopi òptic equipat amb un objectiu de 10x amb un valor d'obertura numèrica ( $NA=0.25$ ). L'observació microscòpica de la mostra es duu a terme amb llum reflexada.

El sistema d'anàlisi d'imatges té 256 nivells de grisos. El gris llinar se selecciona manualment. L'àrea mínima mesurada per a una partícula és de 4 pixels amb una resolució de 1.25  $\mu\text{m}/\text{pixel}$ . Una imatge completa, que es correspon amb 648\*572 pixels, equival a 0.58  $\text{mm}^2$ .

Hi ha dos tipus diferents de preparació de mostres per a l'anàlisi d'imatge en funció de si el nivell és macroscòpic o microscòpic. Les formetes que han estat elaborades segons la norma Tappi T272-om92 són adequades per anàlisis a nivell macroscòpic, tot i així, les anàlisis d'imatge, tant a nivell microscòpic com a nivell macroscòpic s'han dut a terme sobre les formetes preparades al laboratori emprant el formador de fulls i seguint la metodologia descrita en la norma Tappi abans esmentada. La bona formació dels fulls de paper i la resolució del microscopi han permès determinar la mida de les partícules de tinta presents en les formetes, sense necessitat de preparar dos tipus de formetes per a cada mostra que s'extreu en un procés complet, tal com s'ha especificat en l'apartat 4.2.3.

El mètode d'anàlisi d'imatges dona una gran informació sobre els objectes que són sotmesos a estudi. En el cas del destintatge de paperot, els paràmetres més importants sotmesos a estudi són el diàmetre equivalent de les partícules de tinta i la seva àrea, així com l'àrea total analitzada.

La representació, en forma d'histograma, del nombre de dades obtingudes en funció del paràmetre analitzat (diàmetre equivalent o àrea) segueix una funció exponencial que es descriu per l'estadística de Poisson, segons l'equació (Trepanier, 1989, Jordan, 1992):

$$1 = e^{-N} \left[ \sum_{n=0}^{\infty} (N^n / n!) \right] \quad (4-1)$$

on, N : Nombre de partícules detectades per unitat d'àrea.

Una distribució típica procedent de l'equació anterior es pot observar en la figura 4-10.

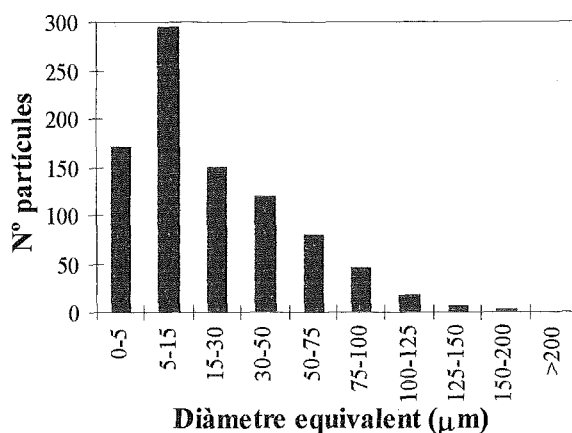


Figura 4-10: Distribució dels diàmetres de partícula de tinta d'una formeta desintegrada en les condicions següents: c = 10%, N = 800 rpm i t = 15 min.

En aquest tipus de distribució de probabilitat el nombre de partícules de classe inferior és elevat.



En aquest tipus de distribució de probabilitat el nombre de partícules de classe inferior és elevat.

El valor promig,  $N$ , d'una distribució tipus Poisson és igual a la seva variància. Per tant, la desviació estàndard  $\sigma$ , és:

$$\sigma = N^{1/2} \quad (4-2)$$

i el grau d'incertesa es defineix com:

$$\%D = \pm \frac{100\%}{\sigma} \quad (4-3)$$

Aquesta distribució de probabilitat és la tendència generalitzada en l'anàlisi de les formetes obtingudes durant els processos experimentals de desintegració i flotació. Amb aquest tipus de distribució discreta, no es pot calcular el diàmetre promig entès com la mitjana aritmètica dels diàmetres obtinguts mitjançant l'anàlisi. El diàmetre promig de partícula de tinta per un rang determinat es calcula utilitzant logaritmes decimals ( $\text{Log}_{10}$ ) per a donar un pes específic superior a les partícules més petites respectant així la distribució natural de les partícules de tinta (Lévesque et al., 1995). Les mateixes dades representades en la figura 4-10 aplicant logaritmes decimals es converteixen en una distribució lognormal, tal com es mostra en la figura 4-11.

Amb els valors de l'àrea total analitzada i les àrees de les partícules detectades es pot obtenir el percentatge de superfície ocupada per les partícules de tinta, que generalment s'expressa en unitat de ppm ( $\text{mm}^2/\text{m}^2$ ). Aquest paràmetre es calcula segons l'expressió 4-4 (Juan, 1996):

$$w = \sum_{i=1}^n \frac{x_i}{T} \quad (4-4)$$

on,  $w$  :  $\text{mm}^2$  ocupats per tinta/ $\text{m}^2$  analitzats, normalment expressat en unitats de ppm.

$T$  : àrea de mostra analitzada ( $\text{m}^2$ ).

$x_i$  : àrea de les impureses ( $\text{mm}^2$ ).

$n$  : nombre d'observacions.

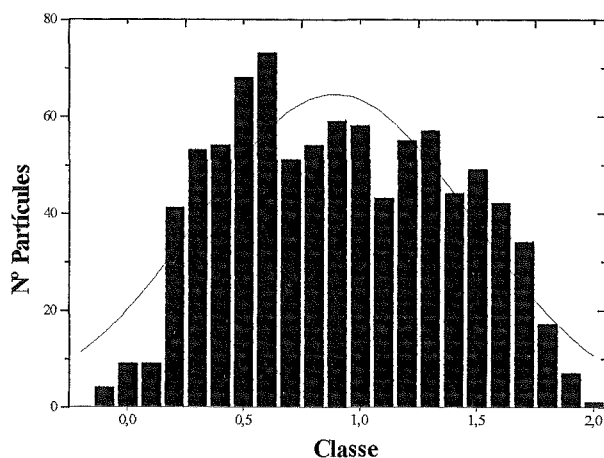


Figura 4-11: Histograma de distribució de partícules en funció del logaritme del diàmetre equivalent. Condicions de desintegració:  $c = 10\%$ ,  $N = 800$  rpm i  $t = 15$  min.

Altres autors (Lévesque et al., 1995), defineixen índexs d'eficiència distribuïts per classes (i) en funció de la grandària de partícula de tinta o del nombre de partícules, segons les expressions següents:

$$EC_{ai} = \frac{a_{ia}^d - a_{ia}^f}{a_{ia}^d} * 100 \quad (4-5)$$

$$EC_{pi} = \frac{n_{ia}^d - n_{ia}^f}{n_{ia}^d} * 100 \quad (4-6)$$

on,  $a_{ia}$  : Àrea ocupada per tinta / àrea total analitzada ( $\text{mm}^2/\text{mm}^2$ ) per la classe i.

$n_{ia}$  : Nombre de partícules / àrea total analitzada ( $\#part/\text{mm}^2$ ) per la classe i.

Superíndexs  $^f$  : Flotació;  $^d$  : Desintegració.

Aquestes expressions poden ser útils a l'hora d'analitzar les cinètiques d'eliminació de partícules en l'etapa de flotació.

L'anàlisi estadística dels resultats obtinguts és un apartat complex, ja que és difícil determinar el nivell de confiança o bé, el nombre de mostres necessàries per assolir un nivell concret. Sutman (1994), aplica l'estadística a l'anàlisi d'imatges per a determinar,

per una banda, la variància deguda a l'instrument respecte la variància que aporta la pròpia mostra, i per altra banda, el nombre de formetes que cal analitzar per a obtenir precisions determinades. Respecte la variància aportada per l'instrument, es conclou que a efectes pràctics, aquesta és nul·la i per tant la variabilitat observada es deu al mostreig de la població. Respecte el nombre de mostres que cal analitzar ( $n$ ) per a obtenir un error determinat, Sutman aplica la fórmula següent:

$$n = \frac{t^2 s^2}{E^2} \quad (4-7)$$

on,  $t$  : Valor estadístic  $t$  que depèn de l'interval de confiança amb el que es treballa.

$s$  : Variància de la mostra.

$E$  : Error de mesura que cal especificar.

Klein et al. (1994) obtenen també una sèrie d'equacions per a determinar el mínim nombre de partícules que cal analitzar, emprant l'anàlisi estadística d'un comptatge de punts i basant-se en una distribució de Poisson i calculen el mínim nombre de partícules per a aconseguir una precisió en funció dels diferents nivells de confiança. Els seus resultats es poden veure plasmatats en la taula 4-9.

Taula 4-9: Nombre mínim de partícules que cal analitzar en funció del nivell de confiança i de l'error relatiu.

Error relatiu	Nivell de confiança			
	80 %	90 %	95 %	99 %
± 1 %	16588	27326	38799	67013
± 2 %	4188	6900	9796	16919
± 5 %	690	1137	1614	2787
± 10 %	181	298	422	730
± 20 %	49	81	115	199
± 30 %	23	39	55	96
± 50 %	10	16	23	40

Altres autors que han investigat els errors associats amb l'anàlisi d'imatges, com Zeyer et al. (1995), també descriuen la distribució aleatòria de les impureses com l'error més important en l'anàlisi d'imatges i obtenen una expressió matemàtica per a determinar l'interval de confiança en funció del diàmetre de partícula promig i del nivell d'impureses. L'expressió és la següent:

$$CI\%^2 = 12000 * \left\{ 1 / \left[ \frac{A_s * (\text{ppm})}{10^6 * A_M} - 1 \right] \right\} \quad (4-8)$$

on, CI% : Interval de confiança.

$A_s$  : Àrea total analitzada.

$A_M$  : Àrea promig de les partícules de tinta.

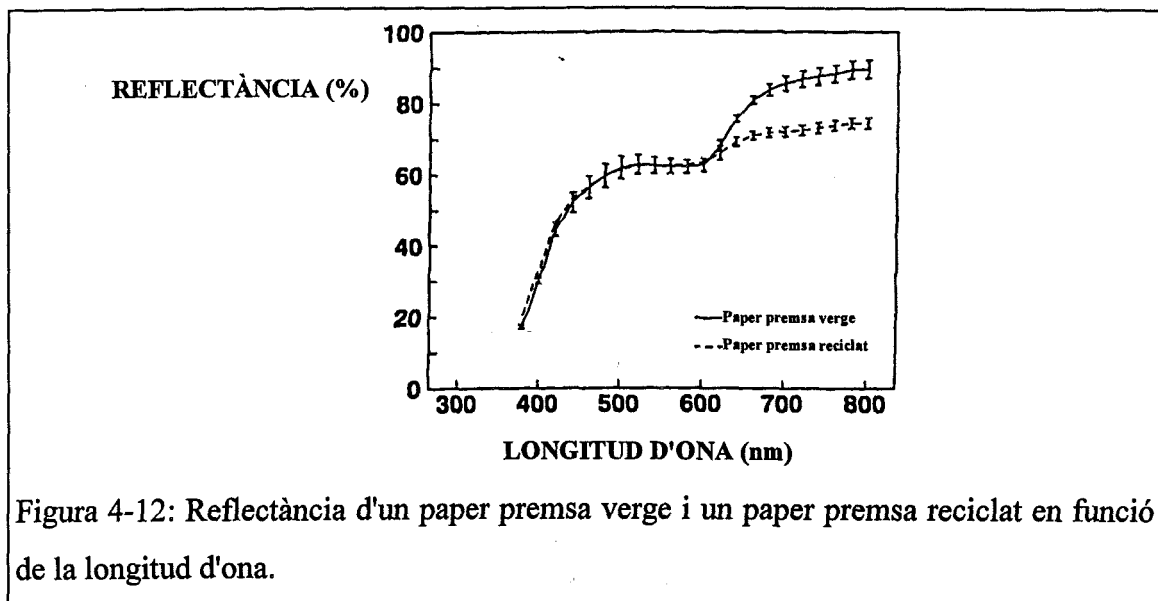
ppm : Contingut en tinta ( $\text{mm}^2/\text{m}^2$ ).

Segons les estadístiques presentades pels anteriors autors i considerant un interval de confiança del 95% com a interval adequat, amb una precisió oscil·lant al voltant del 10% es va decidir analitzar un mínim de 250 partícules de tinta per cada formeta. Els histogrames procedents de l'anàlisi d'imatge s'han representat en percentatges de partícules de tinta per cada rang de diàmetre equivalent i no en n° de partícules. Amb aquesta metodologia, les figures es poden superposar sense limitacions.

#### 4.6.3 Mesura de la concentració efectiva de tinta residual

Com ha s'ha citat en l'apartat 4.6.2, la utilització de la blancor com a únic paràmetre d'anàlisi presenta certes limitacions. Una primera limitació és que la mesura de blancor inclou únicament la part blava de l'espectre visible. Així, qualsevol canvi de reflectància que esdevingui en les porcions verda, groga, taronja o vermella de l'espectre visible, són invisibles a l'analitzador de blancor. Una altra dificultat relacionada amb l'ús del paràmetre blancor és la seva insensibilitat al procés de destintatge. La reflectància d'un paper premsa verge comparada amb la d'un paper destintat mesurada en la regió de 400-

510 nm, és molt petita. A longituds d'ona superiors la diferència s'incrementa, tal com es mostra en la figura 4-12.



Una forma més efectiva de quantificar la tinta residual en els papers procedents d'un procés de destintatge és a través de la mesura de l'absorció de llum en la porció de l'infraroig proper (i.e. 800 nm a 1300 nm). Aquestes mesures proporcionen la concentració efectiva de tinta residual en unitats de ppm. Aquesta concentració efectiva de tinta residual, més coneguda amb el nom ERIC (*effective residual ink concentration*) es duu a terme amb l'aparell Technibrite Micro TB-1C equipat amb l'opció ERIC 950. El propòsit bàsic d'aquesta opció és permetre determinar la quantitat de tinta residual que resta en una mostra de paper destintat. Això s'aconsegueix mesurant  $R_0$  i  $R_\infty$  en la regió de l'infraroig proper (950 nm) i manipular aquestes reflectàncies utilitzant l'anàlisi de Kubelka-Munk fins que s'obté la concentració de tinta residual efectiva (Astals i Clemente, 1994; Jordan i Popson, 1994; Popson et al., 1996).

El Technibrite Micro TB-1C (figura 4-13) és un aparell d'anàlisi de blancor que porta incorporada una làmpada d'infraroig. El sistema òptic de Technidyne Micro TB-1C està basat en una gran esfera integradora de 150 mm de diàmetre, coberta per una capa de pintura de sulfat de bari d'alta reflectància. El Technibrite Micro TB-1C mesura la

reflectància a través d'un filtre de banda ampla el qual permet l'arribada de molta més llum al detector que no pas un monocromador (p.ex. Elrepho 2000), millorant així el quocient senyal/soroll. Funciona amb dues làmpades halògenes de tungstè, és a dir, una font d'il·luminació tipus A, la qual conté molt poca energia de longitud d'ona curta (ultraviolada i blava) però una gran quantitat d'energia de longitud d'ona llarga (vermell i infraroig), tal com es pot observar en la figura 4-8. Per aquesta raó, a cada feix de llum hi ha col·locats dos filtres d'absorció de calor infraroja. En els instruments equipats amb l'opció ERIC 950, aquests dos filtres d'absorció de la llum infraroja es poden desplaçar temporalment per a mesurar les reflectàncies a la regió de l'infraroig proper (NIR).



Figura 4-13: Espectrofotòmetre Technibrite Micro TB-1C amb l'opció ERIC 950.

#### 4.6.4 Rendiment en sòlids

La matèria fibrosa que es perd amb les escumes de flotació dins el procés de destintatge redueix el rendiment del procés ja que la matèria primera necessària per a la fabricació del paper entra en el flux de rebuig.

Per a calcular el rendiment en matèria sòlida del procés de destintatge per flotació, les escumes que es generen són recollides per tal de poder analitzar-les quantitativament. Les escumes de flotació s'assequen per obtenir-ne la consistència, deixant-les dins l'estufa a 105°C fins que el pes es mantingui constant.

El rendiment en pasta es calcula segons la fórmula següent que és emprada per la majoria d'autors (Letscher i Sutman, 1992; Larson, 1997):

$$\text{Rdt} = \frac{(c * V) - S_e}{(c * V)} \quad (4-9)$$

on, Rdt : Rendiment en pasta (%).

c : Consistència de flotació (g/L).

V : Volum flotat (L).

S<sub>e</sub> : Sòlids eliminats durant la flotació (g).

Les escumes recollides durant la flotació un cop seques, es calcinen durant 5.5 h a 550°C, segons el mètode Tappi T211, per a determinar el contingut en càrregues (Mathur, 1994; Lunabba et al., 1996).

## 4.7 POSADA A PUNT DE LES INSTAL·LACIONS DE DESTINTATGE DE PAPER

El Laboratori d'Enginyeria Paperera i Materials Polímers es va posar en funcionament l'estiu de 1994 després de molts esforços per aconseguir adequar el laboratori a les exigències necessàries per tractar el volum d'aigua i de residus que la planta semipilot hauria de generar. Per comprovar si aquesta posada en marxa es realitzava de forma correcta i si els resultats obtinguts serien reproduïbles, es va prendre com a referència un experiment de destintatge per flotació d'una barreja de diari + revista en proporcions 70%/30% respectivament, amb unes condicions de treball escollides de forma aleatòria, del qual se'n van fer cinc repeticions.

Quan un experiment es repeteix sota les mateixes condicions hi ha tota una sèrie de fluctuacions en els resultats obtinguts que permeten obtenir l'error experimental. En les repeticions d'aquest experiment de referència només s'analitza la variable resposta blancor. Aquesta es mesura en les dues cares de la formeta, efectuant-ne la mitjana i analitzant també la diferència entre les dues cares (Ferguson, 1993; Lévesque et al., 1995)

Els resultats de blancor obtinguts tant per les formetes de desintegració com per les de flotació, així com els intervals de confiança del 95% corresponents són els següents:

Promig desintegració:  $53.5 \pm 0.6$

Promig flotació:  $58.1 \pm 0.3$

El tractament estadístic per obtenir la significació dels diferents experiments i les variables de treball (diferència entre formetes i diferència entre cares) sobre els resultats de blancor d'aquests experiments ens indiquen que la reproductibilitat dels experiments és correcta. La diferència entre els experiments i la diferència entre les diferents formetes obtingudes en cada experiment no són significatives. La diferència entre cares en canvi sí que és una variable significativa, la qual cosa ens confirma que al realitzar una formeta, hi ha un procés de rentat dins el tortell fibrós que arrossega les partícules de tinta cap a la part inferior de la formeta que és la que està en contacte amb el tamís



(cara tela). Així, quan la quantitat de tinta que resta en la formeta és important, la diferència entre cares incrementa. Quan la quantitat de tinta que queda en la suspensió fibrosa és inferior (cas de la flotació), aquesta diferència entre cares deixa de ser significativa. Això es demostra amb la diferència de blancor entre les dues cares de la formeta. Aquesta diferència de blancor és de 1.8 punts per la desintegració i de 0.4 punts en la flotació. Mentre que en la desintegració, la diferència de blancor entre les dues cares és significativa, en el cas de la flotació no ho és.

#### **4.7.1 Escombrat de les variables més significatives**

Un cop s'han posat a punt les instal·lacions de destintatge de paper cal escollir les variables mecàniques i químiques més importants que afectaran l'etapa de desintegració, així com les variables hidrodinàmiques de l'etapa de flotació més significatives per aprofundir en el seu estudi.

La bibliografia utilitza com a variables en el procés de destintatge per flotació una quantitat important de paràmetres, els quals no poden formar part alhora d'un mateix bloc d'experiments. Així, hi ha variables externes al procés experimental de destintatge de paperot com poden ser el tipus de paper, el grau d'envelliment al qual ha estat sotmès, el tipus d'impressió i les tintes emprades, el pes final de tinta o la superfície de paper impresa, així com la seva distribució. Altres variables estan lligades més intrínsecament al procés de desintegració com la geometria del púlper, el tipus de rotor, la duresa de l'aigua, la consistència i temps de desintegració, la temperatura de desintegració, els tipus de tensioactius i la quantitat de productes químics addicionats: hidròxid sòdic, tensioactiu, silicat sòdic, peròxid d'hidrogen i quelants. I per acabar, aquelles variables relacionades directament amb el procés de flotació com: el tipus de distribuïdor d'aire, la mida de les bombolles d'aire, la consistència i temperatura de flotació, el temps de flotació, la velocitat d'agitació, el cabal d'aire, la pressió d'entrada de l'aire, la quantitat de tinta separada durant la desintegració i la dispersió d'aquestes partícules de tinta, el pH de flotació i el tipus de tensioactiu emprat així com de la quantitat addicionada i del seu punt d'addició. Resulta evident que el procés de

destinatge de paper comporta una gran complexitat atès el gran nombre de variables involucrades.

A mesura que incrementa el nombre de variables ( $k$ ) en un disseny d'experiments factorial de tipus  $n^k$ , on cada variable s'estudiaria a  $n$  nivells diferents, el nombre d'experiments necessaris per una rèplica completa del disseny ràpidament excedeix els recursos existents tant temporals com personals. Si es pot assumir que certes interaccions d'ordre superior són negligibles, aleshores la informació sobre els efectes principals de les variables i les interaccions d'ordre petit entre aquestes es poden obtenir duent a terme una part o fracció d'un disseny factorial complet, anomenat disseny factorial fraccionari. Aquest disseny factorial fraccionari és sens dubte un dels tipus de disseny més utilitzats per a fer un escombrat en les primeres etapes de qualsevol projecte d'investigació (Box et al., 1989).

En l'etapa inicial d'aquest estudi cal determinar quines són les variables més importants en el procés d'eliminació de tinta per flotació, per a poder optimitzar a posteriori el funcionament de la cel·la Pulcel. Per aquesta raó i segons la bibliografia consultada, es prenen un total d'onze variables importants per tal de fer-ne un escombrat de les més significatives. Amb aquestes onze variables es decideix seguir un disseny factorial fraccionari, analitzant-ne dos nivells de variació per cada una d'elles en un total de 32 experiments. Un disseny factorial fraccionari  $2^k$  contenint  $2^{k-p}$  proves s'anomena un disseny factorial fraccionari  $2^{k-p}$ . Aquests dissenys requereixen la selecció de  $p$  generadors independents. En aquest cas, el disseny factorial fraccionari és del tipus  $2_{IV}^{11-6}$ , emprant com a generadors independents de disseny:  $F = (+ABC)$ ;  $G = (+BCD)$ ;  $H = (+CDE)$ ;  $J = (+ACD)$ ;  $K = (+ADE)$ ;  $L = (+BDE)$ .

El detall d'aquestes onze variables i el nivell al qual s'ha treballat amb cada una d'elles queda especificat en la taula 4-10. Les variables que es mantenen constants prenen els mateixos valors que en les condicions de la posada en marxa, és a dir, la velocitat d'agitació tant en la desintegració com en la flotació és constant i igual a 1100 rpm, el volum de desintegració de 20 L, el volum de flotació de 50 L i la proporció de paperot es manté en el 70% de paper premsa i el 30% de paper revista.

Aquest disseny factorial fraccionari especificat ens permetrà d'analitzar els efectes principals i algunes de les interaccions més importants. Els 32 experiments resultants se separen en dos blocs de 16 experiments cada un d'ells utilitzant la interacció entre el primer factor (temperatura de treball=A) i el segon factor (consistència de desintegració=B), per a confondre-la entre els dos blocs. El bloc 1 conté els experiments pels quals la interacció AB és +, mentre que el bloc 2 conté aquells experiments pels quals la interacció AB és -. Ocasionalment un disseny factorial fraccionari requereix molts experiments i tots ells no es poden dur a terme sota condicions homogènies. En aquestes situacions, el factorial fraccionari es pot confondre en blocs. Aquest disseny de  $2^{11-6}$  se subdivideix en dos blocs de 16 experiments cada un d'ells perquè la matèria primera o paperot prové de dues partides diferents. Aleshores s'utilitza la relació AB per a confondre-la entre els blocs. Així, la interacció entre les variables A i B es confondrà amb la variable que diferencia els dos blocs i que serà el tipus de paperot, mantenint constant, això sí, la proporció 70/30 en diari/revista.

Taula 4-10: Variables analitzades en el disseny factorial fraccionari  $2_{IV}^{11-6}$ .

	FACTORS	NIVELL -	NIVELL+
<b>A</b>	Temperatura de treball (°C)	35	50
<b>B</b>	Consistència desintegració (%)	8	12
<b>C</b>	Consistència flotació (%)	0.6	1.6
<b>D</b>	pH de treball	9	12
<b>E</b>	temps de desintegració (min)	5	15
<b>F</b>	temps de flotació (min)	5	12
<b>G</b>	% peròxid d'hidrogen	0.5	2
<b>H</b>	% silicat sòdic	1	4
<b>J</b>	Duresa aigua (ppm carbonat càlcic)	170	230
<b>K</b>	% tensioactiu	0.2	0.7
<b>L</b>	% quelant (EDTA)	0.1	0.5

Cal tenir molt en compte que les conclusions extreïdes de dissenys d'aquests tipus s'han de considerar de sondeig i han d'estar subjectes a anàlisis posteriors. En aquest disseny factorial fraccionari, només cinc dels factors principals són linealment independents. La resta s'obté de combinacions lineals d'aquests primers cinc factors.

Un cop obtinguts tots els resultats experimentals es tracten estadísticament amb el programa JMP de Macintosh. Les variables resposta de l'estudi estadístic són la blancor, l'índex de groc i les coordenades CIELAB-76 (L, a\* i b\*) tant de les formetes procedents de l'operació de desintegració com de les formetes procedents de la flotació.

Els resultats més importants que es poden extreure d'aquest escombrat realitzat amb el disseny factorial fraccionari són:

1) La variable BLOCS, és a dir, la diferència de matèria primera o la interacció entre la temperatura de treball i la consistència de desintegració, és l'efecte més significatiu sobre totes les variables resposta. Aquests resultats es poden veure en el test d'efectes de les variables principals sobre els blancs de desintegració i blancs de flotació (taules 4-11 i 4-12). El mateixos resultats són extrapolables a la resta de variables resposta (groc i coordenades CIELab).

Taula 4-11: Test d'efectes de les variables independents sobre la variable resposta blancor de desintegració.

Variablen	Graus de llibertat	Suma de quadrats	F-Rati	Prob >F
BLOCS	1	426.32	72.22	0.00
A = T <sup>a</sup> desintegració (°C)	1	0.00	0.00	0.99
B = c desintegració (%)	1	3.30	0.56	0.46
C = c flotació (%)	1	0.56	0.10	0.76
D = pH	1	51.05	8.65	0.01
E = t desintegració (min)	1	19.80	3.36	0.07

Taula 4-12: Test d'efectes de les variables independents sobre la variable resposta blancor de flotació.

Variables	Graus de llibertat	Suma de quadrats	F-Rati	Prob >F
BLOCS	1	298.47	60.20	0.00
A = T <sup>a</sup> desintegració (°C)	1	2.45	0.50	0.49
B = c desintegració (%)	1	2.43	0.49	0.49
C = c flotació (%)	1	7.68	1.55	0.22
D = pH	1	0.23	0.05	0.83
E = t desintegració (min)	1	14.17	2.86	0.10

2) Una anàlisi superficial de tots els efectes de primer ordre sobre les propietats òptiques de les formetes de desintegració permet destacar el percentatge de peròxid d'hidrogen i el pH de desintegració com les variables més significatives (cal tenir en compte que el % de peròxid d'hidrogen (G) es confon amb la interacció +BCD). Si aquesta anàlisi es duu a terme només sobre les variables independents, són significatives a més de la variable blocs, el pH de desintegració i el temps de desintegració.

3) La mateixa anàlisi sobre les propietats òptiques de les formetes de flotació permet destacar com a variables més significatives: el percentatge de peròxid d'hidrogen, el percentatge de silicat sòdic i el temps de flotació. Cal tenir en compte que aquestes tres variables es confonen amb interaccions de tercer ordre de les variables principals.

A partir d'aquests resultats, la influència dels paràmetres químics sobre el destintatge per flotació s'estudia més detalladament en el capítol 6.

Un cop realitzat aquest sondeig de variables potencialment interessants es decideix fer una nova tanda d'experiments seguint un disseny complet, utilitzant el mateix tipus de paper de sortida (70% diari / 30% revista) i analitzant especialment les variables termo-mecàniques. L'efecte d'aquestes variables, sondejat en el disseny factorial fraccionari, i

la seva interacció queda completament eclipsada per la generació de la variable blocs que confon la interacció AB, és a dir, temperatura i consistència de desintegració amb el tipus de paperot emprat. En aquesta nova tanda d'experiments, es prenen com a variables la temperatura de desintegració (T) en els nivells 30, 40 i 50 °C; la consistència de desintegració (c) en els nivells 5, 10 i 12% i la velocitat d'agitació (N) en els nivells 600, 900 i 1200 rpm. La resta de paràmetres que es mantindran constants durant tot els experiments prendran els següents valors: volum de desintegració: 20 L; temps de desintegració: 15 min; volum de flotació: 50 L; temperatura de flotació: 40 °C; temps de flotació: 10 min; % NaOH: 0.5; % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 1.5; % sabó col·lector (Olinor 1040): 0.7; duresa de l'aigua: 200 ppm CaCO<sub>3</sub> (20 °fH).

Un cop obtingudes les formetes corresponents i analitzada la blancor com a variable resposta, els resultats obtinguts es mostren en la taula 4-13.

Taula 4-13: Valors de blancor (%) de les formetes de desintegració i flotació en funció de la temperatura de desintegració (T), consistència de desintegració (c) i velocitat d'agitació (N).

T (°C)	c (%)	Blancor desintegració (%)			Blancor flotació (%)		
		N (rpm)					
		600	900	1200	600	900	1200
30	5	50.4	48.2	46.6	43.6	49.9	52.8
	10	49.6	49.2	50.8	52.6	51.9	55.6
	12	48.4	50.1	49.9	50.8	54.3	55.5
40	5	47.5	48.0	47.8	49.6	53.9	52.3
	10	49.4	51.4	49.6	50.0	52.9	50.9
	12	50.7	49.6	51.1	55.6	54.3	54.9
50	5	47.9	47.5	48.0	50.5	48.4	52.9
	10	50.2	49.8	51.1	50.3	52.6	54.9
	12	49.8	50.4	51.3	52.2	53.1	56.3

Respecte les variables de procés, el pH promig a l'inici de les desintegracions és de  $10.9 \pm 0.1$ . Durant la desintegració hi ha però una lleugera disminució del valor de pH que és deguda principalment a la reacció de saponificació que donen els vehicles de les tintes i per altra banda també, al consum de  $\text{OH}^-$  que es pot donar per la descomposició del  $\text{H}_2\text{O}_2$  present en la desintegració.

L'anàlisi estadística dels efectes de les variables sobre els resultats de blancor de les formetes de flotació (taula 4-14) permet deduir que la consistència de desintegració és la variable més significativa seguida per la velocitat d'agitació, mentre que la temperatura de desintegració és la variable menys significativa.

Si s'estudia l'efecte de les interaccions de segon i tercer ordre, els resultats segueixen mostrant la consistència de desintegració i velocitat d'agitació com a variables més significatives.

Taula 4-14: Test d'efectes de les variables temperatura de desintegració (T, °C), consistència de desintegració (c, %) i velocitat d'agitació (N, rpm) sobre la variable resposta blancor de flotació.

Variables	Graus de llibertat	Suma de quadrats	F-Rati	Prob >F
Temperatura (T)	2	4.39	1.03	0.36
Consistència (c)	2	150.56	35.27	0.00
Velocitat d'agitació (N)	2	113.36	26.55	0.00

L'augment de la consistència de desintegració té un efecte positiu sobre la blancor de flotació. Un increment en la consistència de desintegració fa augmentar les forces de cisalla entre les fibres millorant el contacte fibra-fibra, fibra-tinta i provocant en conseqüència un alliberament de les partícules de tinta més eficient. La velocitat de desintegració (N) presenta el mateix efecte que la consistència de desintegració. Un

augment en aquest paràmetre influeix positivament en la blancor de les formetes de flotació. Ara bé, aquest increment pot ser degut a dos factors que no es poden diferenciar. Per una banda incrementar el moviment de l'estoc fibrós facilita el contacte dels reactius químics amb les fibres i tintes així com també incrementa les forces de cisalla dins de la suspensió fibrosa. Durant la flotació, incrementar la velocitat d'agitació també promou l'efecte de fregament que facilitaria el despreniment d'aquelles partícules de tinta que no han estat alliberades durant la desintegració. Però l'efecte més important de la velocitat d'agitació sobre els resultats de flotació se centra en el cabal d'aire que entra en la cel·la de flotació fruit del buit establert com a conseqüència de la variació de pressió. S'ha de destacar que en els primers experiments efectuats en el laboratori, no hi havia una entrada d'aire constant dins la cel·la sota una pressió controlada sinó que l'aireig s'efectuava per aspiració. Quan s'incrementa la velocitat d'agitació això provoca un increment del buit que promou una diferència de pressió superior, i per tant una entrada d'aire superior a través de la cel·la de flotació. Això deriva en un cabal d'aire més elevat i per tant en una major aportació de bombolles d'aire.

Taula 4-15: Test d'efectes de les variables principals: temperatura (T) i consistència de desintegració (c) i velocitat d'agitació (N), així com de les interaccions de segon i tercer ordre sobre la variable resposta blancor de flotació.

Variables	Graus de llibertat	Suma de quadrats	F-Rati	Prob >F
T	2	0.77	0.97	0.38
c	2	150.34	190.48	0.00
N	2	129.52	164.10	0.00
T * c	4	48.15	30.50	0.00
T * N	4	64.10	40.60	0.00
c * N	4	4.54	2.87	0.03
T * c * N	8	69.54	22.03	0.00



A partir d'aquests resultats es va decidir treballar amb una pressió constant d'entrada d'aire dins la cel·la de flotació.

La variable temperatura no té efectes significatius sobre el resultat final del destintatge per flotació. Teòricament l'efecte de la temperatura influeix sobre la suspensió fibrosa de dues maneres diferents. Per una banda la temperatura afecta la cinètica de les reaccions incrementant-ne la seva velocitat, que en aquest cas es tradueix en un increment del despreniment de tinta de les fibres, ajudat per la saponificació alcalina dels vehicles de les tintes que componen el paperot. Per altra banda, un increment en la temperatura de desintegració provoca una disminució en la viscositat de la suspensió i per tant una disminució en les forces de cisalla dins la suspensió. Si es treballa a velocitats d'agitació de mitjanes a altes ( $>800$  rpm), aquesta variable predominarà com a força mecànica de cisalla anul·lant o disminuint de manera significativa la influència de la temperatura de treball.

#### 4.7.2 Conclusions

Les conclusions més importants d'aquesta posada a punt de les instal·lacions de destintatge de paper del Laboratori d'Enginyeria Paperera i Materials Polímers es resumeixen tot seguit:

- Hi ha una bona reproductibilitat dels experiments i de la formació de fulls.
- En l'etapa de formació de fulls en el formador model FO.02, hi ha implicada una etapa de rentat, sobretot quan les partícules de tinta són presents en la mostra en quantitats importants com és el cas de les mostres obtingudes al final de la desintegració. La diferència entre les dues cares d'una formeta és una variable significativa pel que fa a les formetes de desintegració però no pel que fa a les formetes d'hiperentat i flotació. Les blancors promig de les formetes obtingudes al llarg de la part experimental que compondrà aquesta estudi, seran blancors promig dels punts analitzats per una cara i per l'altra, sense distingir-les en les anàlisis de resultats.

- La variable tipus de paperot, considerant les proporcions exactament iguals (70% de paper premsa i 30% de paper revista) és una variable molt important a l'hora de comparar valors de blancor absoluts entre els diferents experiments, tal com s'ha vist en el disseny factorial fraccionari del tipus  $2_{IV}^{11-6}$ . Degut a la gran importància que té el tipus de paperot en un procés de destintatge de paper per flotació fet a nivell de laboratori, i per a fer una investigació sistemàtica, es decideix utilitzar com a matèria primera en els experiments de destintatge precedents, el paper model definit en l'apartat 4.3, amb una composició i propietats òptiques conegudes i imprès per un mètode offset. Els avantatges principals que aquest paper representa són els següents:

- i) Uniformitat de matèria primera en el conjunt dels experiments duts a terme.
- ii) Impressió monocromàtica (tinta negra) i per tant un contrast més accentuat a l'hora de realitzar l'anàlisi d'imatge de les formetes resultants de la desintegració i de la flotació.
- iii) Disposició dels valors de blancor del paper sense imprimir per a poder calcular l'eficàcia del procés.

- La variable consistència de desintegració és un dels paràmetres que més influeixen sobre el resultat del procés analitzat en termes de blancor de flotació, mentre que la temperatura de desintegració no influeix de forma significativa.

- La variable velocitat d'agitació influeix en la desintegració com a efecte mecànic sobre la suspensió fibrosa incrementant les forces de cisalla entre les fibres i entre fibres i tinta, però també influeix enormement en la flotació com a efecte hidrodinàmic incrementant el cabal d'aire introduït en la flotació. Aquests dos efectes no s'han pogut distingir entre ells. Per a resoldre aquest problema, s'introduirà dins la cel·la de flotació un cabal d'aire constant a una pressió controlada externament. Una anàlisi més exhaustiva de les variables mecàniques sobre l'etapa de desintegració es duu a terme en el capítol 5, mentre que les variables hidrodinàmiques de l'etapa de flotació s'estudien en el capítol 7.

- Cal analitzar més a fons l'efecte de les variables químiques sobre el procés de destintatge per flotació. Aquest és l'objectiu del capítol 6.

**5. ANÀLISI DE LES VARIABLES MECÀNIQUES  
DE DESINTEGRACIÓ**

## 5.1 INTRODUCCIÓ

La desintegració de papers recuperats és un procés d'agitació on es combinen i s'interrelacionen variables tèrmiques, mecàniques i químiques. Aquestes variables generen tota una sèrie d'efectes sobre la suspensió paperera que permeten la individualització de les fibres i l'alliberament de les partícules de tinta i contaminants. Els efectes d'impacte mecànic sobre la suspensió paperera, la densitat i viscositat d'aquesta i l'acceleració proporcionada pel rotor són molt importants en aquesta etapa de desintegració. Aquests efectes estan relacionats amb variables macroscòpiques experimentals com són la consistència i temperatura de desintegració, la velocitat d'agitació o el temps de desintegració. El procés termo-mecano-químic ha d'esdevenir quantificable en funció de l'anàlisi de la resposta del procés a la variació d'aquests efectes.

## 5.2 OBJECTIUS

L'objectiu d'aquest capítol està centrat en l'estudi de la influència d'una sèrie de variables mecàniques sobre el procés global de destintatge per flotació de papers estucats d'alta qualitat, a partir de les dades de blancor i d'anàlisi d'imatge obtingudes. S'han escollit com a variables subjectes a estudi, la consistència de desintegració ( $c$ ), la velocitat d'agitació durant la desintegració ( $N$ ) i el temps de desintegració ( $t$ ). Aquestes variables estan relacionades amb els efectes que permeten una individualització de les fibres procedents del paperot, així com una fragmentació de les tintes i contaminants presents.

La temperatura de desintegració ( $T$ ) com a variable tèrmica relacionada directament amb la viscositat de la suspensió fibrosa no s'ha inclòs en aquest grup de variables analitzables perquè, tal com s'ha vist en els estudis preliminars fets sobre la influència d'aquesta variable en la desintegració de paper premsa+revista (apartat 4.7.1), la variació de temperatura, dins els intervals de treball permesos al laboratori (20-50°C), no és significativa i es veu eclipsada per l'efecte mecànic de la velocitat d'agitació.

S'ha de destacar que la velocitat d'agitació durant la flotació es manté constant i que es regula el cabal d'aire introduït dins la cel·la així com la pressió d'entrada d'aquest aire, per a poder analitzar la velocitat d'agitació única i exclusivament com a variable mecànica dins el procés.

### 5.3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Durant els experiments duts a terme en aquest capítol, es mantenen constants els següents paràmetres:

Volum de mostra desintegrada: 20 L.

Temperatura inicial de la desintegració: 45°C.

Tipus de paper: estucat i imprès de forma homogènia.

Tipus de tensioactiu: Olinor 1040 de Pulcra S.A.

Duresa de l'aigua: 190 ppm  $\text{CaCO}_3$  (19 °fH).

Percentatges de reactius químics:

tensioactiu: 0.8% (sobre paper sec, s.p.s.).

NaOH: 1% (s.p.s.).

Consistència després de la desintegració: 5% (g paper sec/ g totals suspensió).

Temps d'hiperentat: 10 min.

Tamís emprat en l'hiperentat: 60 mesh.

Pressió de l'aigua durant l'hiperentat: 1.5 atm.

Volum de flotació: 50 L.

Consistència en la flotació: 1% (g paper sec/ g totals suspensió).

Temps de flotació: 12 min.

Cabal d'aire aplicat durant la flotació: 325, 550 i 775 L/h.

Pressió d'aire en la flotació: 1 atm.

Velocitat d'agitació en la flotació: 1100 rpm.

Les variables mecàniques s'estudien en els intervals següents:

consistència de desintegració (c): 6 - 14%

velocitat d'agitació (N):	800 - 1400 rpm
temps de desintegració (t):	6 - 15 min

Tal com es pot comprovar en la llista de paràmetres, el cabal d'aire aplicat durant la flotació pren tres valors diferents (325, 550 i 775 L/h), essent per tant, una variable més de procés. Aquesta ha estat una decisió que s'ha mantingut per a tots els experiments duts a terme en aquest estudi. La desintegració genera un volum important de suspensió, suficient per a dur a terme tres flotacions. Aleshores es va decidir des del començament que, per a cada desintegració, es realitzarien tres flotacions a cabal d'aire diferent.

L'execució d'un experiment tipus s'ha descrit detalladament en l'apartat 4.5 del capítol 4. De les mostres obtingudes, es realitzen les anàlisis especificades en l'apartat 4.6, exceptuant l'anàlisi de concentració efectiva de tinta residual (ERIC).

De cada experiment s'obtenen dues formetes de desintegració, dues formetes d'hiperentat, una formeta de flotació a 3 min, a 6 min, a 9 min, i dues formetes de flotació a 12 min. Tots els experiments es duen a terme per duplicat.

Les dades de blancor de les formetes obtingudes durant la realització dels experiments són tractades estadísticament per a aconseguir les mitjanes, la desviació estàndard i l'interval de confiança corresponent.

## **5.4 RESULTATS I DISCUSSIÓ**

### **5.4.1 Anàlisi de blancor**

Tot seguit es presenten els resultats de blancor de les formetes de desintegració, hiperentat i flotació en funció de la consistència de desintegració (c), velocitat d'agitació (N), temps de desintegració (t) i cabal d'aire (q) (taules 5-1, 5-2 i 5-3).

Taula 5-1: Valors de blancor de les formetes de desintegració en funció de la consistència de desintegració (c), de la velocitat d'agitació (N) i del temps de desintegració (t), amb un interval de confiança del 95%.

c (%)	BLANCOR (%)							
	N = 800 rpm		N = 1100 rpm				N = 1400 rpm	
	t=15 min	t= 6 min	t=9 min	t=12 min	t=15 min	t=15 min		
6	82.6 ± 0.4	82.5 ± 0.3	82.0 ± 0.2	82.1 ± 0.3	82.0 ± 0.2	82.1 ± 0.3		
8	81.8 ± 0.4	82.3 ± 0.3	82.0 ± 0.3	82.0 ± 0.4	82.1 ± 0.3	81.7 ± 0.5		
10	81.0 ± 0.6	81.4 ± 0.3	81.8 ± 0.5	81.7 ± 0.4	81.4 ± 0.4	81.6 ± 0.5		
12	81.4 ± 0.5	81.3 ± 0.4	81.5 ± 0.5	81.2 ± 0.8	81.0 ± 0.4	80.7 ± 0.7		
14	81.2 ± 0.2	81.6 ± 0.6	81.3 ± 0.7	80.3 ± 0.9	81.0 ± 0.9	80.9 ± 0.3		

Taula 5-2: Valors de blancor de les formetes d'hiperentat en funció de la consistència de desintegració (c) i de la velocitat d'agitació (N) amb un interval de confiança del 95%.

c (%)	BLANCOR (%)							
	N = 800 rpm		N = 1100 rpm				N = 1400 rpm	
	t=15 min	t= 6 min	t=9 min	t=12 min	t=15 min	t=15 min		
6	91.0 ± 0.9	92.7 ± 0.2	93.5 ± 0.4	94.5 ± 0.4	92.4 ± 0.3	92.2 ± 0.2		
8	93.1 ± 0.5	94.7 ± 0.1	94.0 ± 0.3	96.1 ± 0.1	93.9 ± 0.3	94.1 ± 0.1		
10	-	95.9 ± 0.2	95.6 ± 0.1	96.4 ± 0.2	94.3 ± 0.4	94.6 ± 0.1		
12	92.5 ± 0.5	95.8 ± 0.2	94.0 ± 0.9	95.2 ± 0.8	95.0 ± 0.3	94.6 ± 0.3		
14	95.6 ± 0.2	95.0 ± 0.2	94.6 ± 0.2	94.8 ± 0.1	94.7 ± 0.2	95.1 ± 0.1		

Taula 5-3: Valors de blancor de les formetes de flotació en funció de la consistència de desintegració (c), de la velocitat d'agitació (N) i del cabal d'aire (q) aplicat a la flotació. Interval de confiança del 95%.

c (%)		BLANCOR (%)											
		N = 800 rpm			N = 1100 rpm				N = 1400 rpm				
		t=15 min	t=6 min	t=9 min	t=12 min	t=15 min	t=15 min	t=15 min	t=15 min	t=15 min	t=15 min		
6	325	89.9 ± 0.3	90.1 ± 0.5	91.3 ± 0.4	89.7 ± 0.4	88.9 ± 0.4	89.1 ± 0.4	89.9 ± 0.3	90.6 ± 0.3	91.2 ± 0.4	90.7 ± 0.4	89.8 ± 0.4	90.4 ± 0.3
8	325	91.0 ± 0.5	89.9 ± 0.5	90.7 ± 0.4	90.2 ± 0.6	90.7 ± 0.4	88.9 ± 0.4	91.7 ± 0.4	90.3 ± 0.3	91.1 ± 0.4	91.3 ± 0.4	91.0 ± 0.2	88.8 ± 0.4
10	325	90.5 ± 0.4	-	89.8 ± 0.7	91.1 ± 0.4	89.8 ± 0.7	90.0 ± 0.3	90.1 ± 0.6	-	91.1 ± 0.5	90.9 ± 0.4	90.8 ± 0.5	-
12	325	89.8 ± 0.5	90.7 ± 0.3	90.0 ± 0.5	88.7 ± 0.5	90.0 ± 0.5	90.2 ± 0.3	90.2 ± 0.5	90.7 ± 0.4	90.2 ± 0.5	89.5 ± 0.5	90.7 ± 0.5	89.7 ± 0.4
14	325	-	90.0 ± 0.7	89.4 ± 0.5	89.5 ± 0.6	89.4 ± 0.5	88.8 ± 0.7	90.2 ± 0.5	91.3 ± 0.3	89.9 ± 0.5	90.0 ± 0.5	89.4 ± 0.7	-
6	550	90.8 ± 0.3	90.6 ± 0.3	91.2 ± 0.4	90.7 ± 0.4	91.2 ± 0.4	90.7 ± 0.4	90.8 ± 0.3	90.6 ± 0.3	91.2 ± 0.4	90.7 ± 0.4	89.8 ± 0.4	90.4 ± 0.3
8	550	91.7 ± 0.4	90.3 ± 0.3	91.1 ± 0.4	91.3 ± 0.4	91.1 ± 0.4	91.3 ± 0.4	91.7 ± 0.4	90.3 ± 0.3	91.1 ± 0.4	91.3 ± 0.4	91.0 ± 0.2	88.8 ± 0.4
10	550	90.1 ± 0.6	-	91.1 ± 0.5	90.9 ± 0.4	91.1 ± 0.5	90.9 ± 0.4	90.1 ± 0.6	-	91.1 ± 0.5	90.9 ± 0.4	90.8 ± 0.5	-
12	550	90.2 ± 0.5	90.7 ± 0.4	90.2 ± 0.5	89.5 ± 0.5	90.2 ± 0.5	89.5 ± 0.5	90.2 ± 0.5	90.7 ± 0.4	90.2 ± 0.5	89.5 ± 0.5	90.7 ± 0.5	89.7 ± 0.4
14	550	-	91.3 ± 0.3	89.9 ± 0.5	90.0 ± 0.5	89.9 ± 0.5	89.4 ± 0.7	91.3 ± 0.3	91.3 ± 0.3	89.9 ± 0.5	90.0 ± 0.5	89.4 ± 0.7	-
6	775	89.7 ± 0.6	91.4 ± 0.3	91.4 ± 0.3	91.4 ± 0.4	91.4 ± 0.3	90.6 ± 0.5	89.7 ± 0.6	91.4 ± 0.3	91.4 ± 0.3	91.4 ± 0.4	90.6 ± 0.5	90.7 ± 0.3
8	775	92.3 ± 0.3	91.5 ± 0.4	92.4 ± 0.3	91.7 ± 0.5	92.4 ± 0.3	90.8 ± 0.2	92.3 ± 0.3	91.5 ± 0.4	92.4 ± 0.3	91.7 ± 0.5	90.8 ± 0.2	90.0 ± 0.4
10	775	90.5 ± 0.5	92.6 ± 0.1	90.6 ± 0.5	91.6 ± 0.3	90.6 ± 0.5	91.0 ± 0.5	90.5 ± 0.5	92.6 ± 0.1	90.6 ± 0.5	91.6 ± 0.3	91.0 ± 0.5	91.6 ± 0.3
12	775	90.4 ± 0.5	90.7 ± 0.5	90.8 ± 0.5	90.3 ± 0.6	90.8 ± 0.5	90.7 ± 0.4	90.4 ± 0.5	90.7 ± 0.5	90.8 ± 0.5	90.3 ± 0.6	90.7 ± 0.4	89.9 ± 0.5
14	775	89.4 ± 0.4	91.5 ± 0.4	90.1 ± 0.5	90.5 ± 0.5	90.1 ± 0.5	89.5 ± 0.6	89.4 ± 0.4	91.5 ± 0.4	90.1 ± 0.5	90.5 ± 0.5	89.5 ± 0.6	-



L'anàlisi estadística dels valors de blancor obtinguts durant l'etapa de desintegració i hiperentat permet obtenir les variables més significatives en cada etapa, que apareixen en les taules de test d'efectes 5-4 i 5-5.

Taula 5-4: Resultats del test d'efectes de les variables: consistència de desintegració (c), velocitat d'agitació (N) i temps de desintegració (t) sobre la resposta blancor per a l'etapa de desintegració.

Variabes	Graus de llibertat	Suma de quadrats	F-Rati	Prob >F
c (%)	4	6.31	18.44	0.00
N (rpm)	2	0.10	0.58	0.57
t (min)	3	0.46	1.81	0.18

Taula 5-5: Resultats del test d'efectes de les variables: consistència de desintegració (c), velocitat d'agitació (N) i temps de desintegració (t) sobre la resposta blancor per a l'etapa d'hiperentat.

Variabes	Graus de llibertat	Suma de quadrats	F-Rati	Prob >F
c (%)	4	21.76	9.49	0.00
N (rpm)	2	2.03	1.77	0.20
t (min)	3	5.07	2.94	0.06

Les anàlisis de variància de les taules 5-4 i 5-5 mostren que la consistència de desintegració (c) és l'efecte més significatiu en la variació de la blancor de les formetes tant de desintegració com d'hiperentat. La velocitat d'agitació (N) no té efectes significatius ni sobre les formetes de desintegració ni sobre les formetes d'hiperentat. Les interaccions d'ordre superior no presenten cap significació i no han estat incloses en les taules del test d'efectes.

Si es representen gràficament els valors de blancor de les formetes de desintegració i d'hiperentat en funció de la consistència de desintegració independentment de la velocitat d'agitació i del temps de desintegració, s'obtenen les figures 5-1 i 5-2 respectivament.

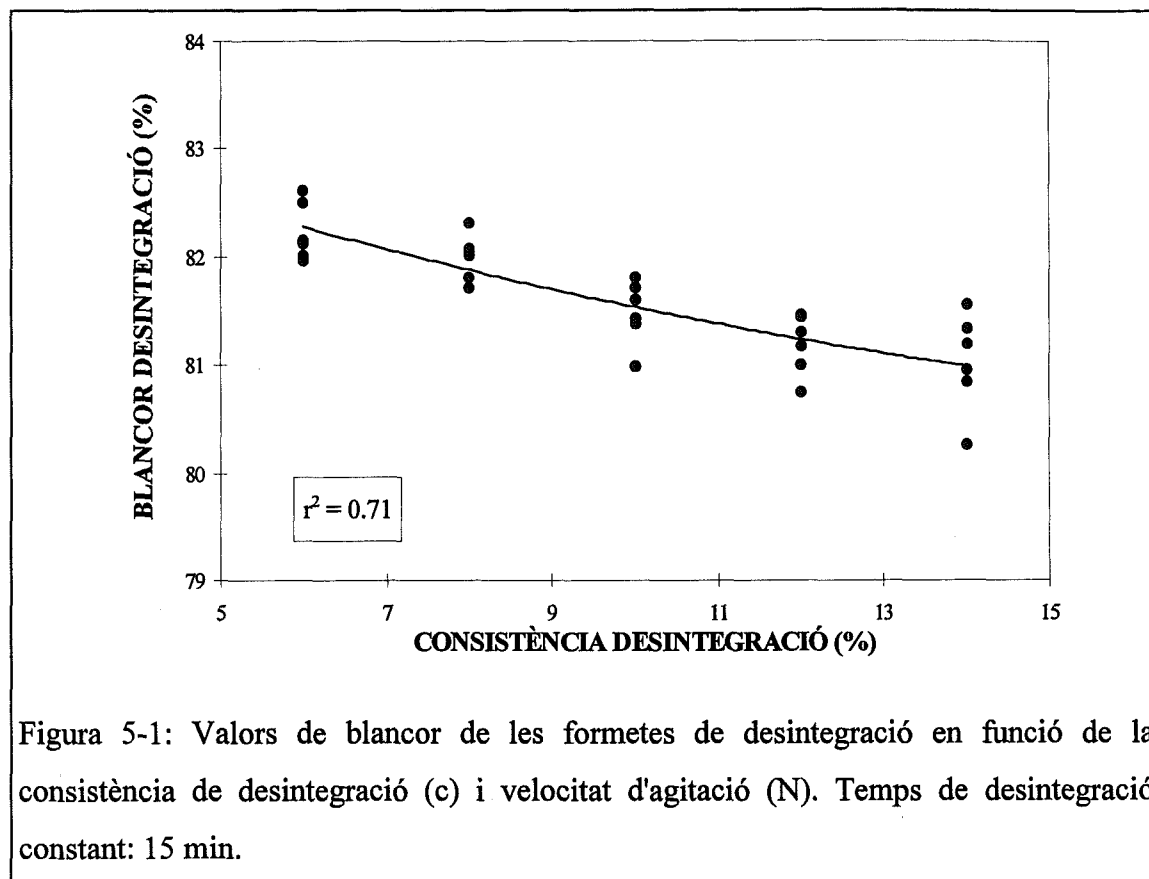


Figura 5-1: Valors de blancor de les formetes de desintegració en funció de la consistència de desintegració (c) i velocitat d'agitació (N). Temps de desintegració constant: 15 min.

En la figura 5-1 s'observa la disminució del grau de blancor de les formetes de desintegració en augmentar la consistència de desintegració, mentre que la figura 5-2 mostra el fenomen contrari, és a dir, un augment de la blancor de les formetes d'hiperentat, a mesura que s'incrementa la consistència.

La variable consistència de desintegració permet explicar el 71% de la variació en la blancor de les formetes obtingudes al final de l'etapa de desintegració, i el 43% de la variació en la blancor de les formetes d'hiperentat, ajustant els valors a una equació

polinòmica de segon grau.

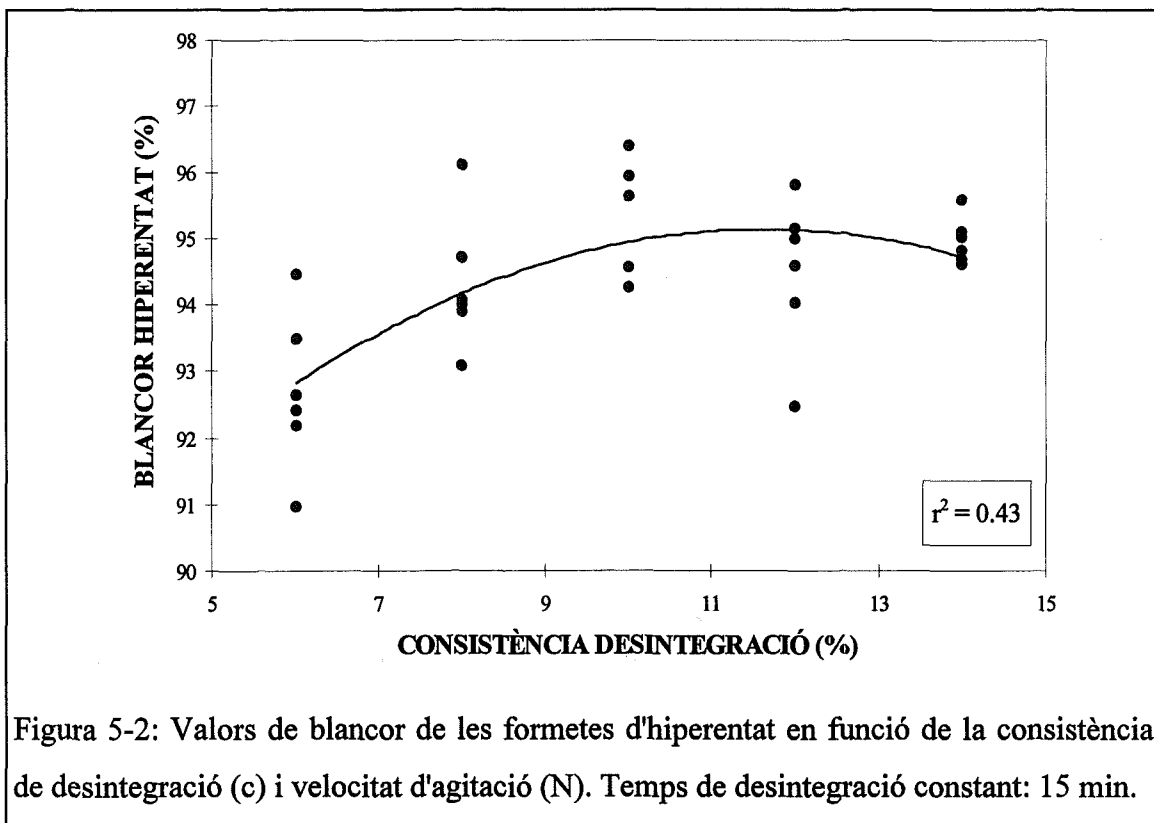
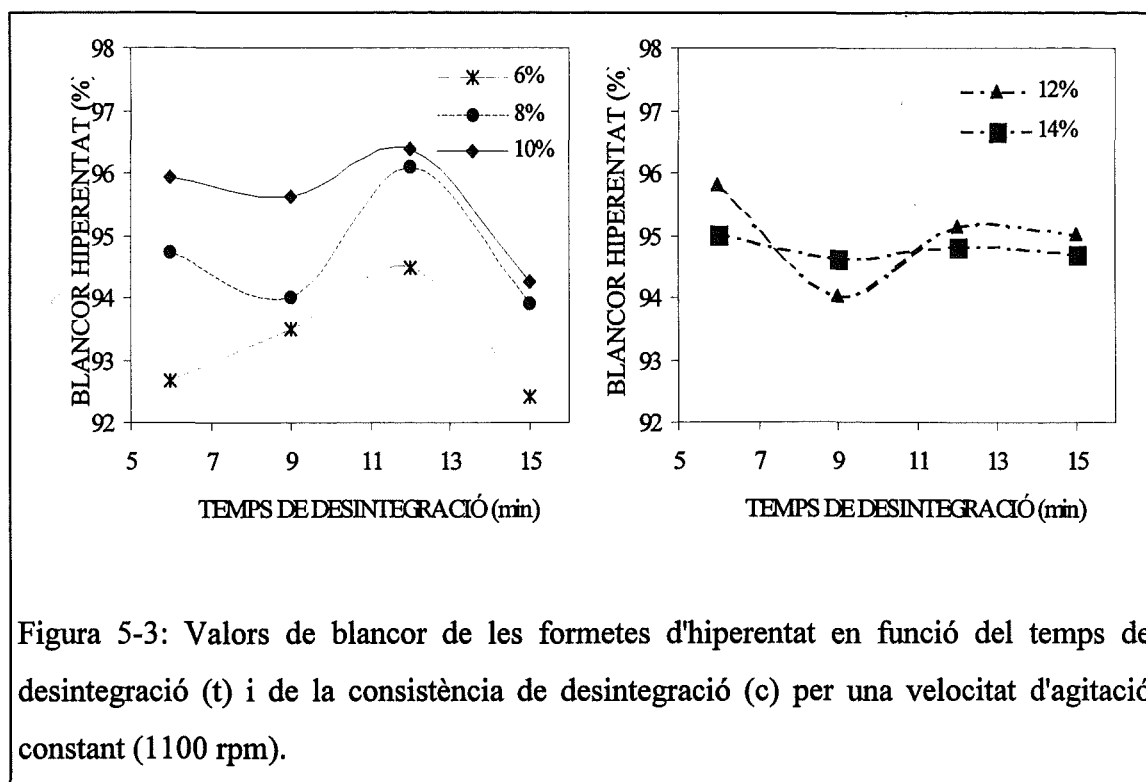


Figura 5-2: Valors de blancor de les formetes d'hiperentat en funció de la consistència de desintegració (c) i velocitat d'agitació (N). Temps de desintegració constant: 15 min.

Per a justificar les tendències de la blancor en les formetes de desintegració cal tenir en compte que en incrementar-se les forces de cisalla (com a conseqüència de l'augment de consistència), s'alliberen a la suspensió més partícules de tinta i amb diàmetres més petits. Quan es construeix la formeta de la suspensió desintegrada, existeix una redeposició d'aquestes petites partícules sobre les fibres implicant una disminució del grau de blancor. En canvi, durant l'etapa d'hiperentat, la pràctica totalitat d'aquestes petites partícules de tinta són eliminades pel flux d'aigua, quedant només en la suspensió aquelles partícules que no han estat despreses o bé les partícules de tinta amb diàmetres superiors als 250  $\mu\text{m}$  que es corresponen amb el pas de llum del sedàs d'hiperentat.

Si es representa gràficament la variació de la blancor de les formetes d'hiperentat en funció del temps de desintegració, que com s'ha vist a la taula 5-5, és el segon efecte més significatiu sobre aquesta variable resposta s'obté la figura 5-3.



En la figura 5-3 s'observa que per a consistències mitjanes (6-10%), la variació de la blancor amb el temps de desintegració segueix una tendència parabòlica, on la consistència de desintegració actua com un efecte additiu, aconseguint-se els màxims de blancor a temps semblants (10.5, 10.4 i 9.1 min per consistències de 6, 8 i 10% respectivament).

Quan la consistència de desintegració és elevada (12-14%), el temps de desintegració afecta la blancor de les formetes d'hiperentat d'una manera completament diferent, presentant un efecte pràcticament constant per les diferents consistències de desintegració. Quan la consistència de desintegració és elevada, incrementar el temps d'aplicació de l'esforç de cisalla no representa millores importants. Aquestes relacions entre la consistència i el temps de desintegració s'han de confirmar amb l'anàlisi dels resultats de blancor de les formetes de flotació.

El paràmetre velocitat d'agitació (N), tal com demostren les taules 5-4 i 5-5 no presenta efectes significatius sobre la variable blancor de desintegració. Respecte la blancor

d'hiperentat, es pot considerar que l'efecte tampoc no és significatiu.

Els resultats de flotació sotmesos al mateix tipus d'anàlisi d'efectes, donen els valors estadístics presentats a la taula 5-6.

Taula 5-6: Resultats del test d'efectes de les variables: consistència de desintegració (c), velocitat d'agitació (N), temps de desintegració (t), cabal d'aire aplicat (q) i de la interacció entre la consistència i el temps de desintegració (c\*t) sobre la resposta blancor per a l'etapa de flotació.

Variables	Graus de llibertat	Suma de quadrats	F-Rati	Prob >F
c (%)	4	10.56	8.75	0.00
N (rpm)	2	3.73	6.18	0.00
t (min)	3	4.28	4.73	0.01
q (L/h)	2	12.92	21.40	0.00
c * t	12	9.19	2.54	0.01

Les anàlisis de variància de la taula 5-6 mostren que la variació de la blancor de les formetes de flotació és sensible enfront els quatre paràmetres estudiats, destacant en primer lloc com a efecte més significatiu la variació del cabal d'aire aplicat durant la flotació (q), seguit per la consistència de desintegració (c). També es pot comprovar la significació de la interacció de segon ordre entre la consistència de desintegració i el temps de desintegració.

El test d'efectes proporciona els valors de blancor promig obtinguts al considerar únicament l'efecte que s'estudia en aquell moment com a paràmetre variable. Si aquests valors promig es representen gràficament permeten afitorar un comportament de la variable resposta en funció del paràmetre escollit. Així, en les figures 5-4, 5-5 i 5-6 es representa el valor promig de blancor de les formetes de flotació de tots els experiments efectuats emprant un únic paràmetre variable i considerant la resta constants.

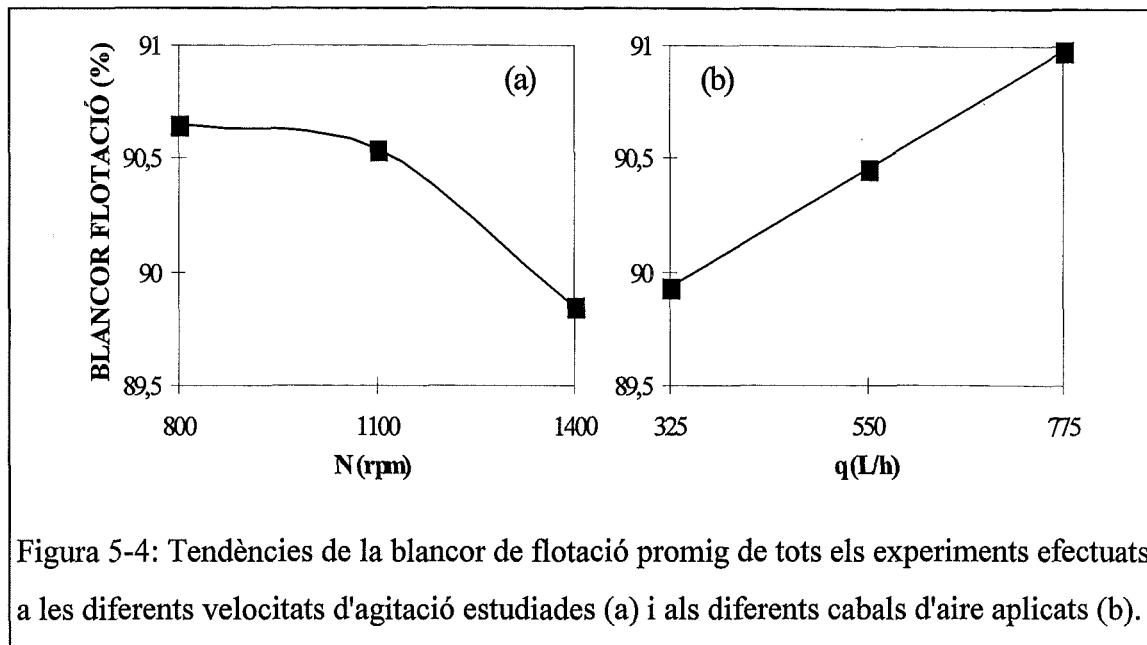


Figura 5-4: Tendències de la blancor de flotació promig de tots els experiments efectuats a les diferents velocitats d'agitació estudiades (a) i als diferents cabals d'aire aplicats (b).

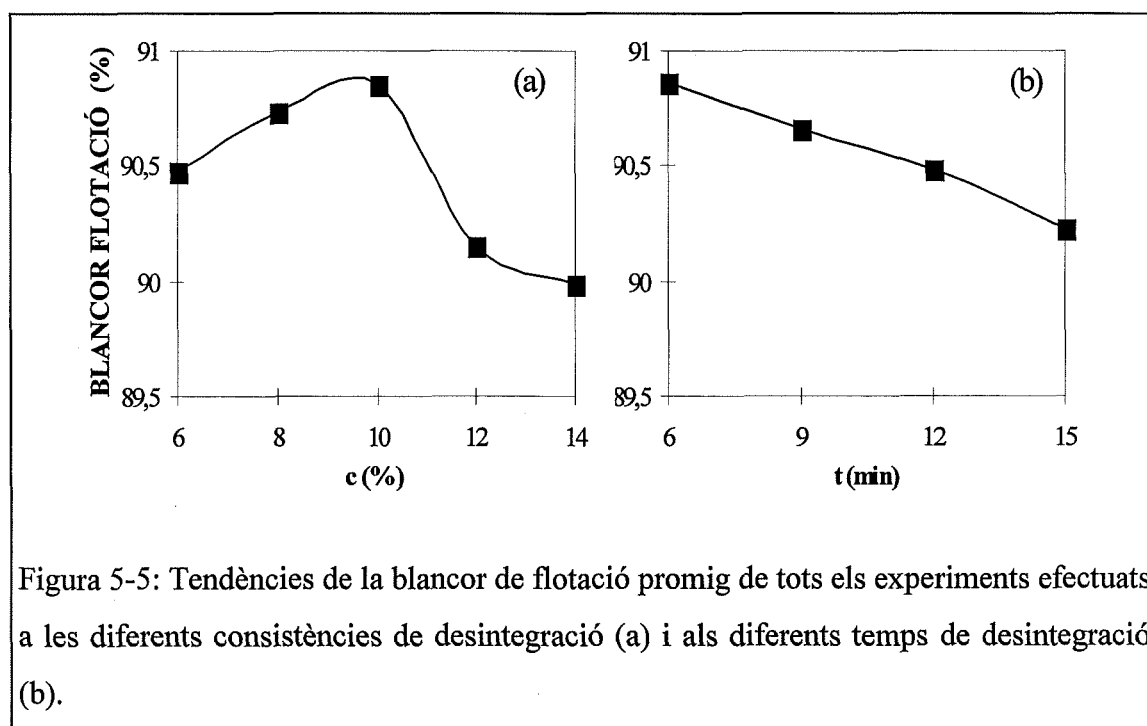


Figura 5-5: Tendències de la blancor de flotació promig de tots els experiments efectuats a les diferents consistències de desintegració (a) i als diferents temps de desintegració (b).

La velocitat d'agitació, segons la figura 5-4(a), presenta una variació molt lleugera de la blancor de flotació al passar de 1100 a 1400 rpm. Ja s'havia observat amb anterioritat la poca significació d'aquest paràmetre mecànic sobre les variables resposta, que queda

clarament reflectida en la figura 5-7, on es representa la blancor de les formetes de flotació en funció de la consistència de desintegració per a les velocitats d'agitació estudiades.

En la figura 5-7 s'observa la disminució de la blancor de flotació en incrementar-se la velocitat d'agitació, sobretot per consistències intermèdies (8-11%). Per a les diferents velocitats d'agitació, el valors de la blancor s'optimitzen a consistències de desintegració properes al 9%.

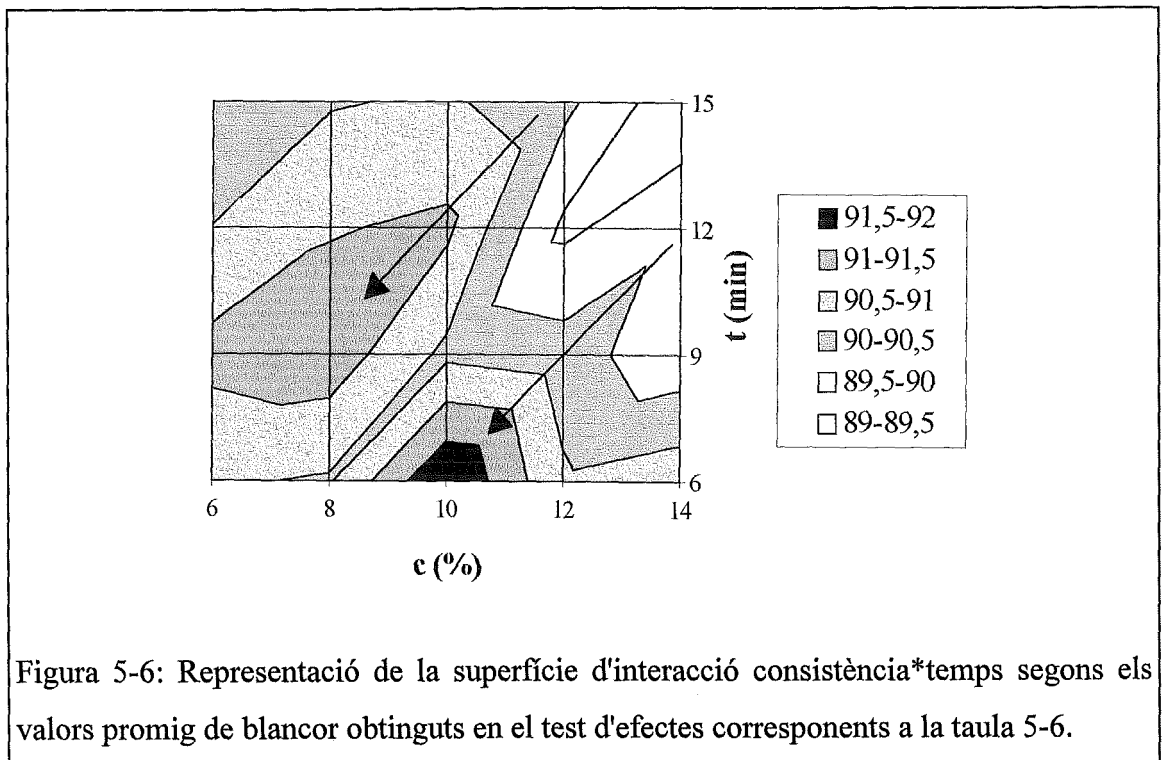


Figura 5-6: Representació de la superfície d'interacció consistència\*temps segons els valors promig de blancor obtinguts en el test d'efectes corresponents a la taula 5-6.

Segons la figura 5-4 (b), la variació de la blancor de les formetes de flotació seria directament proporcional al cabal d'aire aplicat, que ahora és l'efecte més significatiu. Si es representen els valors de blancor de les formetes de flotació en funció d'aquesta variable, per diferents condicions de desintegració, s'obté la figura 5-8 que ens corrobora l'efecte positiu del cabal d'aire en l'etapa de flotació.

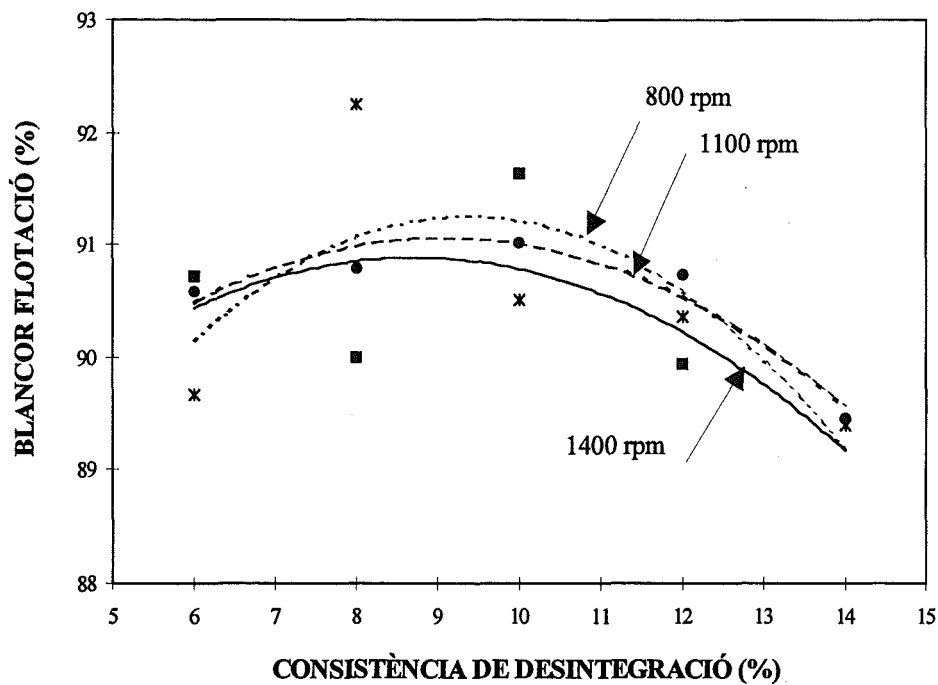


Figura 5-7: Valors de blancor de les formetes de flotació en funció de la consistència de desintegració (c) per les diferents velocitats d'agitació. Temps de desintegració: 15 min, cabal d'aire: 775 L/h.

Per a tots els valors de consistència de desintegració, la blancor final de les formetes de flotació augmenta en augmentar el cabal d'aire. Aquest fet està relacionat amb l'aspecte hidrodinàmic de la flotació que es tractarà més profundament en el capítol 7. Un increment en el cabal d'aire introduït en la flotació implica un increment del nombre de bombolles d'aire capaces d'arrossegar les partícules de tinta cap a la superfície de la cel·la de flotació facilitant-ne la seva posterior eliminació i millorant en conseqüència l'eficàcia del procés.

Respecte les variables consistència i temps de desintegració, en existir una interacció entre elles, tal com s'ha demostrat en la taula 5-6 i la figura 5-6, es poden interpretar conjuntament. L'anàlisi de les figures 5-5 i 5-6 generen com a solució un màxim a valors de consistència propers al 10% i temps de desintegració de 6 min. Si es representa gràficament la variació de la blancor de flotació en funció del temps de desintegració a



les diferents consistències de desintegració utilitzades, s'obté la figura 5-9.

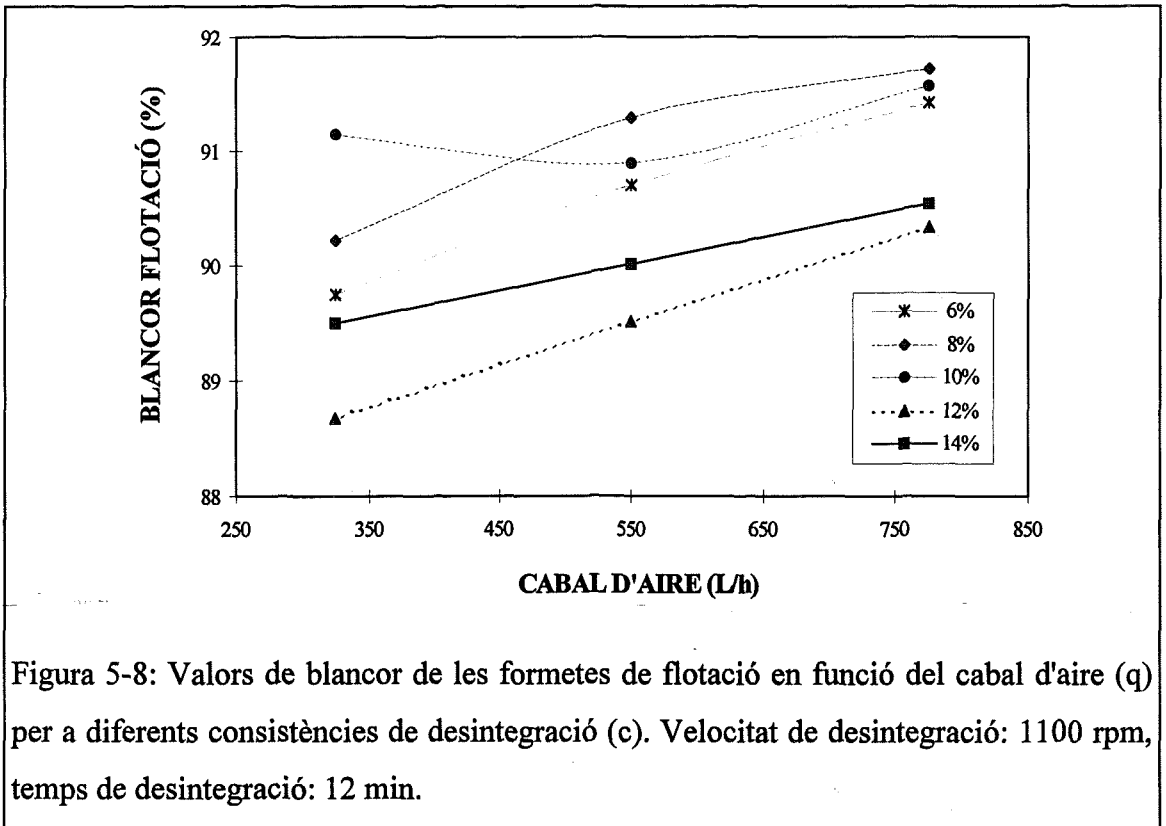


Figura 5-8: Valors de blancor de les formetes de flotació en funció del cabal d'aire ( $q$ ) per a diferents consistències de desintegració ( $c$ ). Velocitat de desintegració: 1100 rpm, temps de desintegració: 12 min.

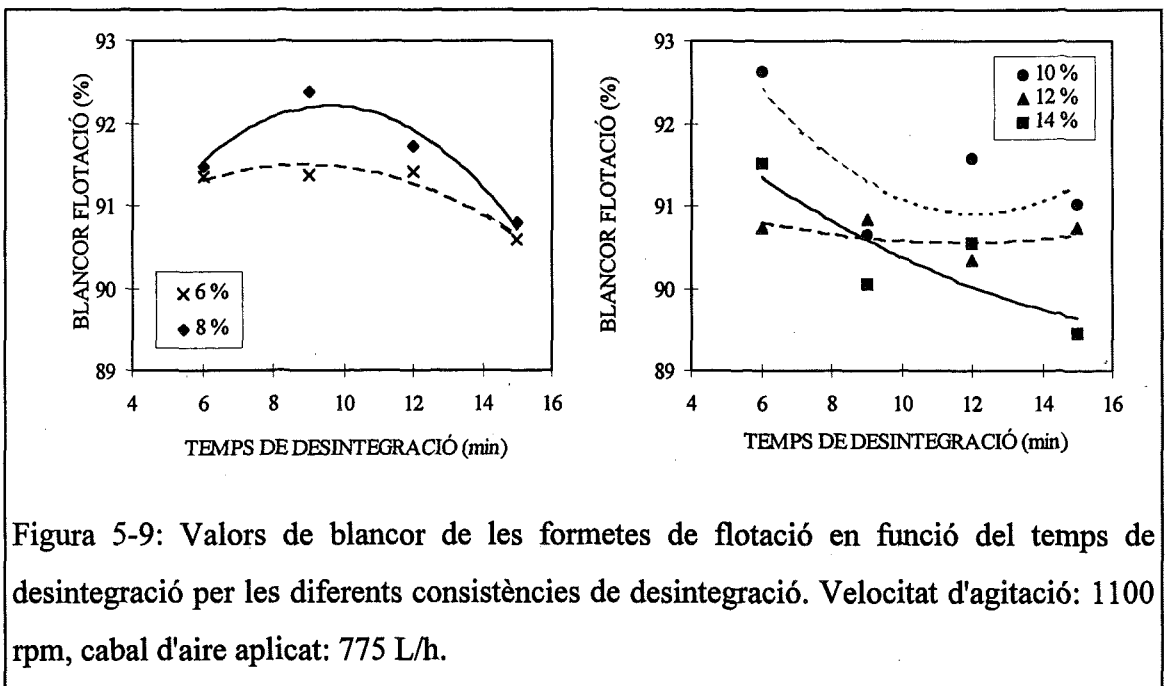


Figura 5-9: Valors de blancor de les formetes de flotació en funció del temps de desintegració per les diferents consistències de desintegració. Velocitat d'agitació: 1100 rpm, cabal d'aire aplicat: 775 L/h.

Es pot observar en aquestes dues representacions gràfiques, que al voltant del 10% de consistència es presenta un canvi de comportament de la blancor de flotació en funció del temps de desintegració. Per consistències inferiors el temps de desintegració segueix una paràbola amb valors màxims determinats. Per consistències  $\geq 10\%$  la tendència de la blancor de les formetes de flotació és de disminuir quan augmenta el temps de desintegració. Aquests dos comportaments es poden equiparar a les tendències marcades amb una fletxa sobre la figura 5-6.

Els valors òptims del temps de desintegració obtingut en funció de les diferents consistències es presenten en la taula 5-7.

Taula 5-7: Temps de desintegració òptims per les diferents consistències.

c (%)	$t_{\text{òptim}}$ (min)
6	8.9
8	9.6
10	6
12	6
14	6

Per consistències mitjanes, es requereix un temps d'aplicació superior de les forces que ajuden a la individualització de les fibres i fragmentació de les tintes. A consistències altes, el temps de desintegració mínim analitzat és suficient per a assolir una fragmentació adequada dels pigments de les tintes d'impressió que hauran d'ésser eliminats per flotació.

Fins aquest moment s'ha analitzat la influència de les variables sotmeses a estudi sobre la variació de blancor de les formetes de desintegració, hiperentat o flotació. Alguns autors introdueixen en les seves anàlisis el concepte dels factors de destintabilitat en funció del paràmetre òptic blancor. Blechschmidt et al. (1992) defineixen un factor d'eliminació de tinta d'impressió (DIR) que correlaciona la massa de tinta d'impressió

transferida a una suspensió paperera amb la disminució de la reflectància. Aquest factor d'eliminació però no és operatiu si no es coneix la quantitat exacta de tinta inicial.

El centre Papiertechnische Stiftung (PTS) de Munich, l'any 1987 defineix un factor de destintabilitat (DIF: *deinkability factor*) que té en compte el comportament de la mostra de paper no impresa davant les mateixes condicions de desintegració i flotació a les quals se sotmet el paper vell imprès. Aquest factor de destintabilitat emprat per Klein i Grossman (1994, 1995) s'obté segons l'expressió següent:

$$DIF = \frac{B_F - B_P}{B_{UF} - B_P} * 100 \quad (5-1)$$

on,  $B_F$  : Blancor del paper imprès sotmès a flotació (% ISO).

$B_P$  : Blancor del paper imprès desintegrat (% ISO).

$B_{UF}$  : Blancor del paper no imprès sotmès a flotació (% ISO).

Segons Klein i Grossmann (1994, 1995), els nivells de blancor dels papers blancs sotmesos a processos de destintatge són superiors als valors de blancor dels papers originals, excepte per algun tipus de paper molt concret (paper autocopiatiu i el paper estucat i supercalandrat emprat en impressions per transferència de calor). Aquesta blancor elevada es pot atribuir al fet de que els pigments i càrregues són eliminats en el procés de destintatge, sigui per rentat o per flotació eliminant d'aquesta manera els elements que aporten un grau de blancor inferior al de les fibres cel·lulòsiques emprades per a fabricar papers de qualitats superiors (papers d'escriptura i oficina). Els nivells de blancor de les càrregues emprades oscil·len entre els valors següents (Weigl, 1981):

- Caolí 78-82%
- Carbonat càlcic 80-88%

En conseqüència, la blancor objectiu d'un paper desintegrat i flotat ha de ser el valor de blancor del paper blanc desintegrat i flotat en les mateixes condicions. Aquest factor de destintabilitat, per a tenir un sentit pràctic, ha d'anar acompanyat sempre dels valors de pèrdues de fibres i càrregues que esdevenen en el procés de destintatge.

Experiments duts a terme amb el paper no imprès subjecte a estudi, desintegrat en diferents condicions mecàniques, permeten obtenir els valors de blancor mostrats a la taula 5-8.

Taula 5-8: Valors de blancor de les formetes de desintegració, hiperentat i flotació del paper no imprès. Interval de confiança del 95%.

Blanc desintegració (%)	93.6 ± 0.1
Blanc hiperentat (%)	96.8 ± 0.3
Blanc flotació (%)	93.7 ± 0.2

Es pot comprovar que la diferència entre la blancor del paper desintegrat i la blancor del paper desintegrat i flotat no és significativa, mentre que les formetes obtingudes després de l'operació d'hiperentat sí que donen valors elevats de blancor, justificats per la gran eliminació dels fins i càrregues esmentada anteriorment.

Aleshores, podem emprar aquest concepte de factor de destintabilitat descrit pel PTS (1987), redefinit segons l'expressió següent:

$$E_F = \frac{B_F - B_D}{B_{BF} - B_D} \quad (5-2)$$

on,  $E_F$  : Factor de destintabilitat (%).

$B_F$  : Blancor obtinguda després de la flotació (% ISO).

$B_D$  : Blancor obtinguda després de la desintegració (% ISO).

$B_{BF}$  : Blancor del paper no imprès sotmès a desintegració i flotació (% ISO).

Aquest factor de destintabilitat avalua l'etapa de flotació com a etapa independent. El numerador equival al guany de blancor promogut per la flotació del paper desintegrat, mentre que en el denominador apareix el màxim valor de blancor que es podria aconseguir partint de la mateixa desintegració. De fet aquest factor  $E_F$ , té una

significació important quan es comparen anàlisis efectuades sobre diferents tipus de papers, però no sobre un mateix tipus de paper, ja que el valor de blancor de les formetes de flotació del paper no imprès no presenta variacions. El principal avantatge d'aquest factor de destintabilitat és el marge més ampli de variació de valors. Així, entre el valor màxim i mínim de les blancors al final de l'etapa de flotació hi ha només una diferència de 4 unitats mentre que la diferència entre valors màxims i mínims en el cas d'utilitzar el factor de destintabilitat és de 30 unitats.

A partir dels valors de blancor de les taules 5-1, 5-3 i 5-8, s'obtenen els valors del factor de destintabilitat ( $E_F$ ) que apareixen en la taula 5-9.

El test d'efectes sobre aquesta nova variable resposta dona els mateixos resultats que sobre la blancor de les formetes de flotació, tal com es pot comprovar en la taula 5-10. L'efecte més significatiu sobre la variació del factor de destintabilitat és el cabal d'aire aplicat durant l'etapa de flotació ( $q$ ), seguit per la consistència de desintegració ( $c$ ).

La tendència del factor de destintabilitat és la mateixa que la presentada per la blancor de les formetes de flotació i no aporta cap nova informació que no hagi estat observada amb anterioritat. El coeficient de correlació de Pearson, que reflexa el grau de dependència lineal entre el factor de destintabilitat i la blancor de les formetes de flotació, és igual a 0.98, és a dir, un valor molt elevat.

Els resultats de les anàlisis d'imatge obtinguts amb les formetes de desintegració i flotació han de generar conclusions definitives sobre les variables mecàniques de l'etapa de desintegració que s'estan estudiant en aquest capítol.

Taula 5-9: Valors del factor de destintabilitat (E) en funció de la consistència de desintegració (c), de la velocitat d'agitació (N) i del temps de desintegració (t) i del cabal d'aire (q).

c (%)		FACTOR DE																																										
		q (L/h)		N = 800 rpm				N = 1100 rpm				N = 1400 rpm																																
			t=15 min	t=6 min	t=9 min	t=12 min	t=15 min	t=15 min	t=15 min	t=15 min	t=15 min																																	
6	325	66.2	68.1	79.7	65.9	59.4	60.5	8	325	77.1	66.5	74.6	70.2	74.3	51.8	10	325	75.0	-	67.4	78.8	70.4	73.3	12	325	68.4	75.9	69.5	60.0	72.7	68.6	14	325	-	69.3	65.2	68.8	61.8	-					
6	550	74.0	72.0	78.4	74.2	66.5	71.5	71.5	66.6	76.1	71.5	71.5	8	550	83.1	70.6	77.6	79.5	76.9	59.3	10	550	71.6	-	77.8	76.6	76.6	-	12	550	71.4	75.6	71.5	66.6	76.1	68.9	14	550	-	80.2	69.4	72.7	66.3	-
6	775	63.6	79.1	80.2	80.4	73.4	74.3	8	775	87.9	80.6	88.9	83.1	75.0	69.2	10	775	75.0	91.4	74.4	82.4	78.4	83.1	12	775	72.7	76.2	76.8	73.2	76.6	71.0	14	775	-	82.1	70.6	76.6	66.8	-					

Taula 5-10: Resultats del test d'efectes de les variables: consistència de desintegració (c), velocitat d'agitació (N), temps de desintegració (t), cabal d'aire aplicat (q) i de la interacció entre la consistència i el temps de desintegració (c\*t) sobre la resposta factor de destintabilitat ( $E_F$ ).

Variables	Graus de llibertat	Suma de quadrats	F-Rati	Prob >F
c (%)	4	464.29	5.17	0.00
N (rpm)	2	176.72	3.94	0.03
t (min)	3	222.39	3.30	0.03
q (L/h)	2	837.05	18.64	0.00
c * t	12	736.77	2.74	0.01

#### 5.4.2 Anàlisi d'imatge

Amb les formetes obtingudes en la realització de cada experiment es duu a terme una anàlisi d'imatge per tal d'obtenir la màxima informació possible del nombre de partícules de tinta d'una grandària determinada, la seva distribució i l'àrea impresa que representen.

El comptatge de les partícules de tinta és un procés que es descriu per l'estadística de Poisson tal com s'ha esmentat en el capítol de materials i mètodes, segons l'equació 4-1, i que proporciona una distribució discreta de la grandària de les partícules de tinta. El diàmetre promig de partícula de tinta de les formetes obtingudes es calcula aplicant logaritmes decimals per a donar un pes específic superior a les partícules més petites respectant així la distribució natural de les partícules de tinta i convertint la distribució discreta en una distribució lognormal.

Partint d'aquestes consideracions, es pot calcular el valor promig del diàmetre equivalent dels experiments de desintegració duts a terme. Els resultats obtinguts apareixen en la taula 5-11. Amb les dades de l'anàlisi d'imatge també s'obté el valor de superfície total

ocupada per partícules de tinta ( $\text{mm}^2$  de superfície impresa /  $\text{m}^2$  analitzat), calculada segons l'expressió 4-4. Els resultats aconseguits es presenten en la taula 5-12. Aquests valors obtinguts mitjançant l'anàlisi d'imatge han de permetre d'entendre la tendència de la blancor de flotació i factor de destintabilitat en funció de les variables mecàniques emprades.

Si es representa gràficament el diàmetre equivalent promig enfront el factor de destintabilitat obtingut al final del procés de flotació, s'observa que ambdós paràmetres presenten una relació poc significativa. Aquesta relació però, és més important quan el diàmetre de les partícules de tinta és inferior a  $14 \mu\text{m}$ , tal com s'observa en la figura 5-10, en la que es poden correlacionar els valors del diàmetre equivalent amb el factor de destintabilitat per  $\text{Deq} < 14 \mu\text{m}$  obtenint-se un valor de  $r^2 = 0.68$ , mentre que per la resta de punts,  $r^2 = 0.35$ . La tendència creixent del factor de destintabilitat amb el diàmetre equivalent permet determinar que diàmetres equivalents superiors són eliminats de forma més eficient.

Si els valors dels diàmetres equivalents de les partícules de tinta se sotmeten a una anàlisi estadística per a determinar-ne els efectes principals, s'obté la informació presentada en la taula 5-13.

L'efecte més significatiu sobre el diàmetre equivalent promig torna a ser la consistència de desintegració. En aquest cas, la interacció de segon ordre entre la consistència i el temps de desintegració també presenta una variació significativa. El test d'efectes sobre els ppm de superfície impresa és similar al presentat en la taula 5-13.

Si es representa gràficament el valor promig de diàmetre equivalent de les partícules de tinta i la superfície impresa (ppm) en les formetes de desintegració, en funció de la consistència de desintegració per a diferents velocitats d'agitació s'obté la figura 5-11.



Taula 5-11: Valors de diàmetre equivalent promig de les formetes de desintegració en funció de la consistència de desintegració (c), de la velocitat d'agitació (N) i del temps de desintegració (t).

c (%)	DIÀMETRE EQUIVALENT PROMIG ( $\mu\text{m}$ )							
	N = 800 rpm		N = 1100 rpm			N = 1400 rpm		
	t=15 min	t=6 min	t=9 min	t=12 min	t=15 min	t=15 min	t=15 min	
6	21.6	20.2	13.8	18.5	23.7	22.3		
8	17.3	17.3	29.8	18.3	16.3	27.9		
10	14.7	30.4	15.9	17.0	13.0	20.1		
12	11.3	21.6	13.3	10.3	12.2	14.5		
14	16.8	12.7	15.6	11.3	10.1	13.5		

Taula 5-12: Valors de superfície impresa expressada en  $\text{mm}^2$  de superfície impresa /  $\text{m}^2$  de superfície analitzada (ppm) de les formetes de desintegració en funció de la consistència de desintegració (c), de la velocitat d'agitació (N) i del temps de desintegració (t).

c (%)	SUPERFÍCIE IMPRESA (ppm)							
	N = 800 rpm		N = 1100 rpm			N = 1400 rpm		
	t=15 min	t=6 min	t=9 min	t=12 min	t=15 min	t=15 min	t=15 min	
6	36085	46036	43686	53329	24041	39204		
8	25811	44151	69850	57950	25711	42568		
10	9493	7960	24071	25140	7893	23192		
12	7788	36109	23356	16766	7342	10501		
14	20832	17205	29823	19561	10193	21417		

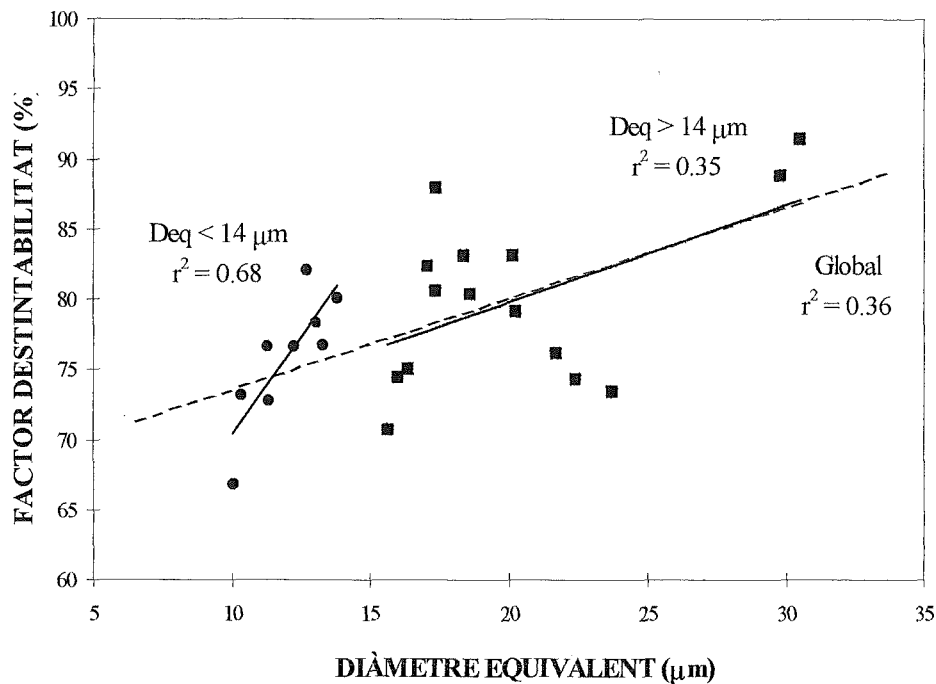


Figura 5-10: Relació entre el factor de destabilitat i el diàmetre equivalent promig de les formetes obtingudes en les diferents condicions operatòries analitzades a cabal d'aire constant: 775 L/h.

Taula 5-13: Resultats del test d'efectes de les variables: consistència de desintegració (c), velocitat d'agitació (N) i temps de desintegració (t) sobre el diàmetre equivalent promig per a l'etapa de desintegració.

Variables	Graus de llibertat	Suma de quadrats	F-Rati	Prob >F
c (%)	4	240.93	5.82	0.02
N (rpm)	2	56.25	2.72	0.13
t (min)	3	98.45	3.17	0.09
c * t	12	339.72	2.73	0.08

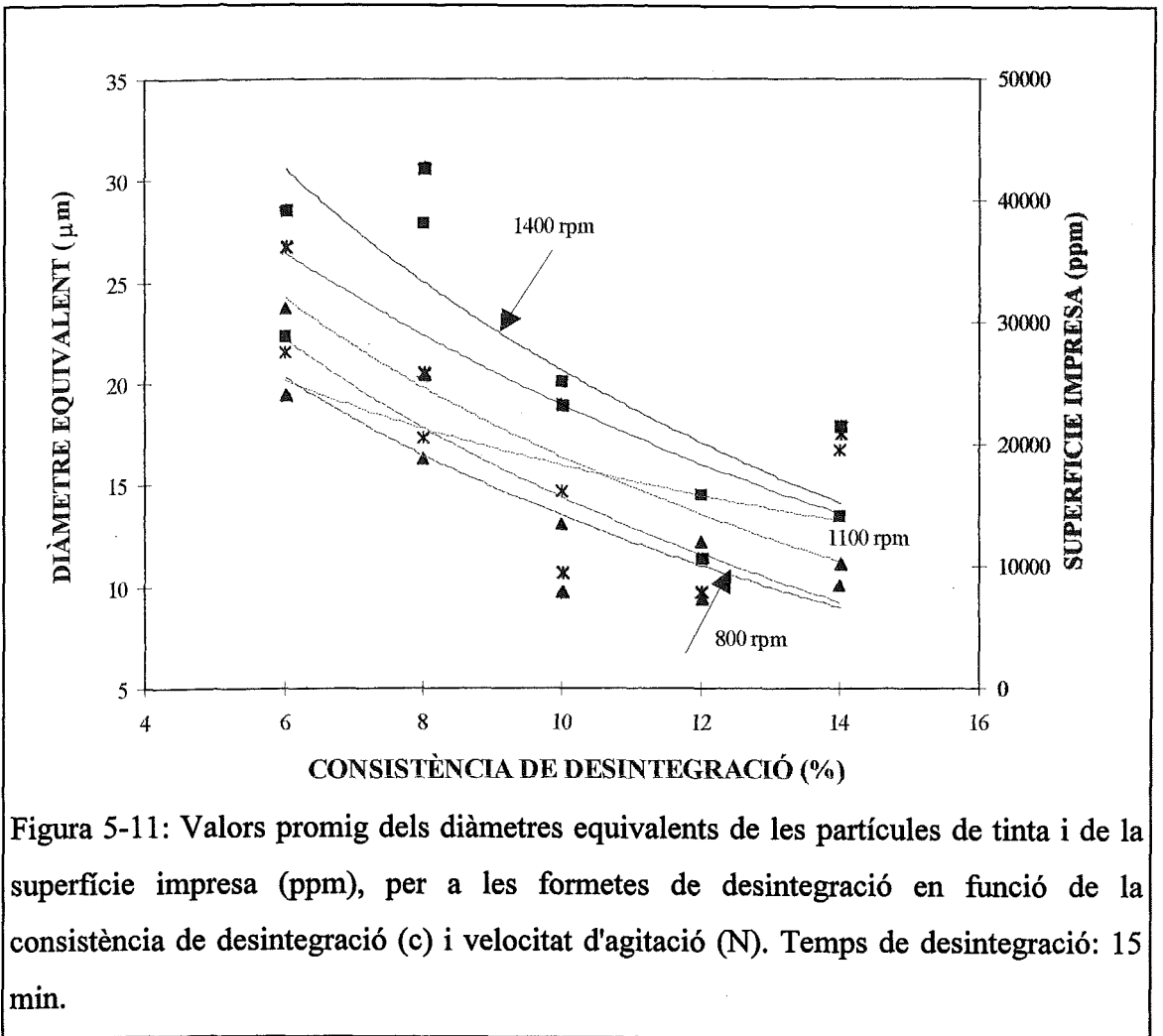


Figura 5-11: Valors promig dels diàmetres equivalents de les partícules de tinta i de la superfície impresa (ppm), per a les formetes de desintegració en funció de la consistència de desintegració (c) i velocitat d'agitació (N). Temps de desintegració: 15 min.

A la figura 5-11 s'observa que la tendència del diàmetre equivalent i de la concentració de superfície impresa en augmentar la consistència de desintegració és descendent per a tots els valors de velocitat d'agitació.

A mesura que s'incrementa la velocitat de desintegració la concentració de superfície impresa i els diàmetres equivalents són superiors. Les diferències però no són massa significatives.

La interacció entre la consistència i el temps de desintegració també es fa palesa en els resultats obtinguts mitjançant l'anàlisi d'imatge. Així, per consistències de desintegració elevades, la concentració de superfície impresa disminueix amb el temps de desintegració. Temps de desintegració elevats només generen bons resultats si la

consistència de desintegració està dins els marges del 6 al 8%. La figura 5-12 mostra aquestes variacions.

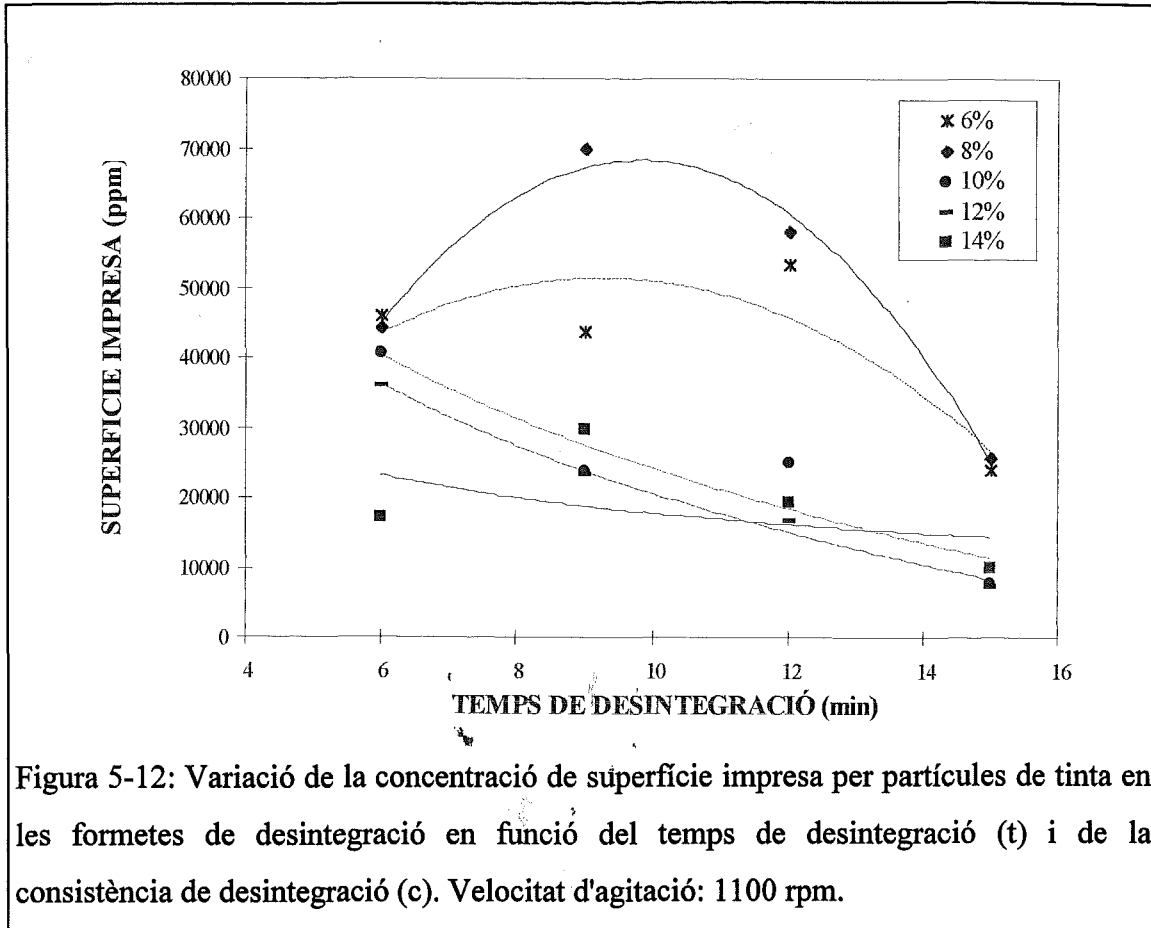
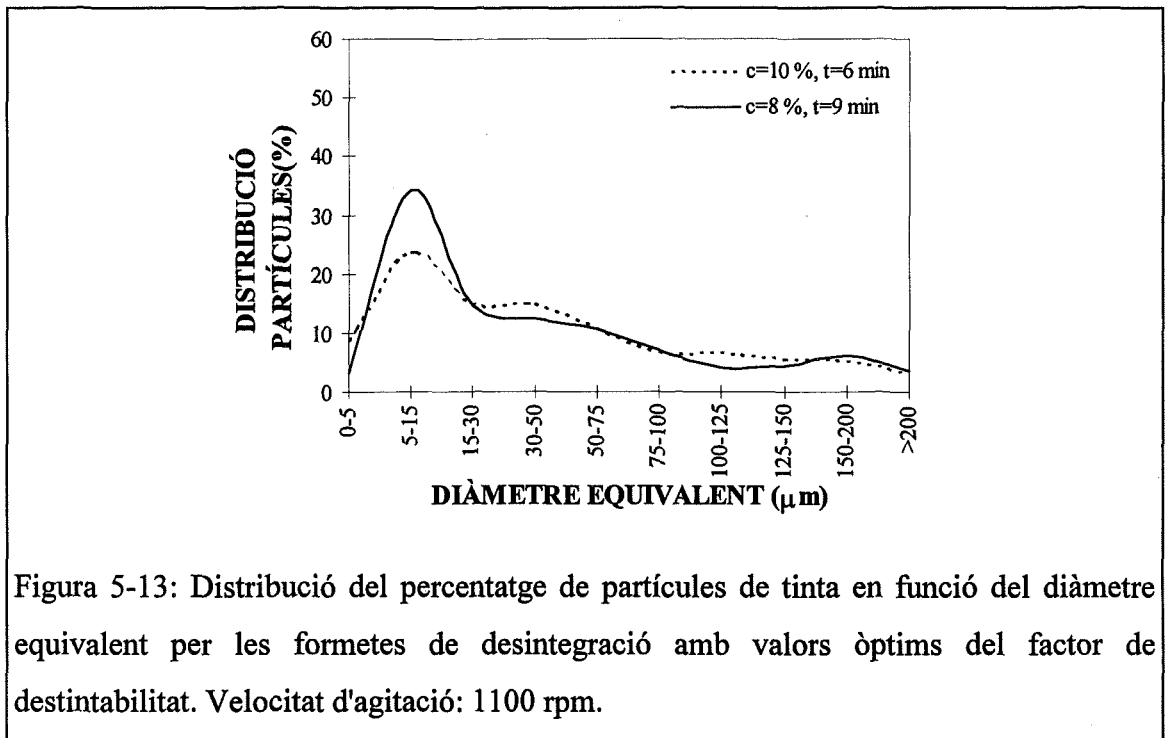


Figura 5-12: Variació de la concentració de superfície impresa per partícules de tinta en les formetes de desintegració en funció del temps de desintegració (t) i de la consistència de desintegració (c). Velocitat d'agitació: 1100 rpm.

Per consistències elevades, les partícules de tinta presenten els diàmetres més alts a temps baixos, mentre que per consistències baixes, s'assoleix la màxima grandària de partícula de tinta a temps intermedis.

Si es busquen els valors del factor de destintabilitat ( $E_F$ ) corresponents als dos màxims de la figura 5-12, es pot comprovar que coincideixen amb els valors més alts de la taula 5-9. Així, en les condicions:  $c=8\%$ ,  $t=9$  min,  $N=1100$  rpm i  $q=775$  L/h, el factor de destintabilitat és 88.9%, i per  $c=10\%$ ,  $t=6$  min,  $N=1100$  rpm i  $q=775$  L/h, el factor de destintabilitat és 91.4%.

La distribució de partícules de tinta en aquestes condicions òptimes es pot observar en la figura 5-13.



En aquestes condicions, hi ha un elevat percentatge de partícules de tinta de diàmetres grans que es poden eliminar més fàcilment per flotació mentre que les partícules petites ( $< 15\mu\text{m}$ ) representen un problema important a l'hora de ser eliminades disminuint la blancor de les formetes de flotació.

En la taula 5-14 es donen els percentatges de partícules de tinta amb diàmetres inferiors a  $15\mu\text{m}$  i amb diàmetres superiors a  $150\mu\text{m}$ , per a les millors condicions de desintegració citades anteriorment.

Per temps de desintegració baixos (6 min), l'increment en la consistència de treball desplaça les corbes de distribució de les partícules de tinta cap a diàmetres inferiors, disminuint el percentatge de partícules amb diàmetres superiors a  $50\mu\text{m}$  i augmentant la quantitat de partícules de tinta petites (figura 5-14).

Taula 5-14: Percentatges de partícules de tinta en els extrems superior i inferior de la distribució per a les millors condicions de desintegració.

c (%)	N (rpm)	t (min)	% partícules $\leq 15\mu\text{m}$	% partícules $\geq 150\mu\text{m}$
8	1100	9	37.4	9.8
10	1100	6	32.2	8.5

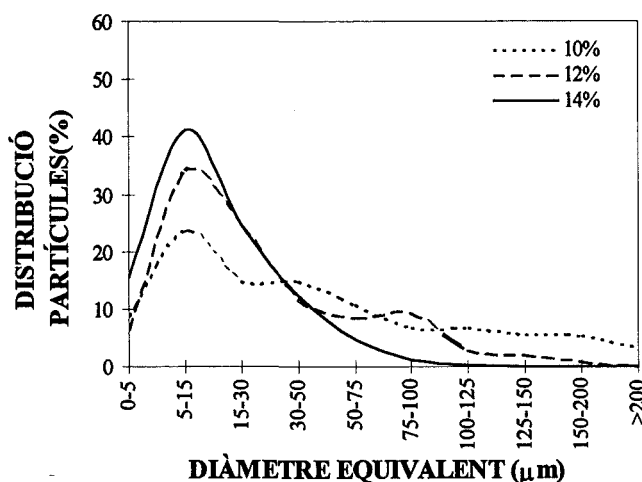
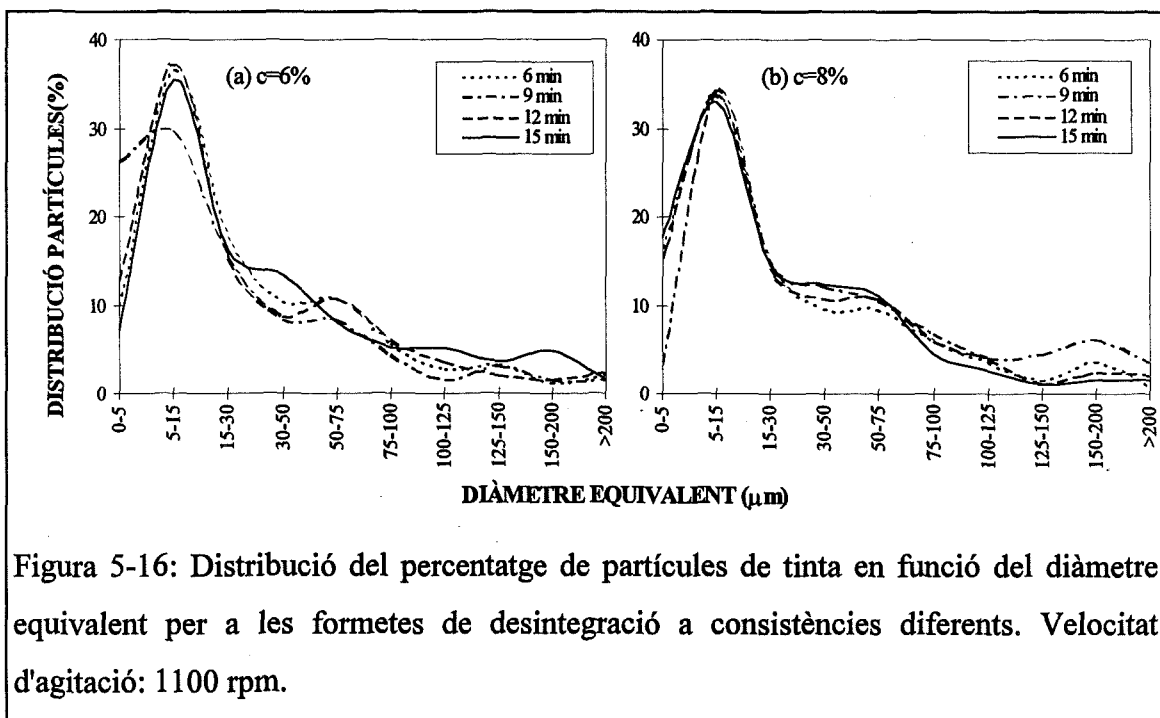
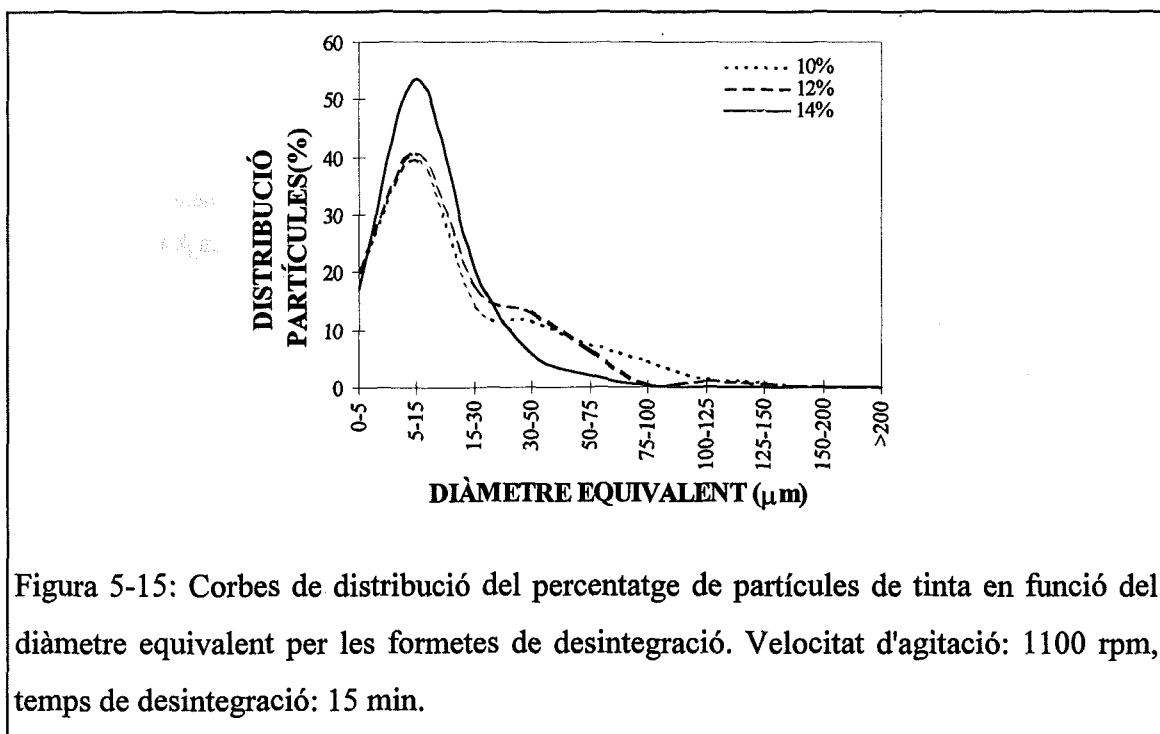


Figura 5-14: Corbes de distribució del percentatge de partícules de tinta en funció del diàmetre equivalent per les formetes de desintegració. Velocitat d'agitació: 1100 rpm, temps de desintegració: 6 min.

Per temps de desintegració superiors (15 min), pràcticament no s'observa la presència de partícules de tinta amb diàmetres superiors a 75  $\mu\text{m}$  i els increments en la presència de partícules petites són més significatius que per temps de desintegració més baixos (figura 5-15).

Per consistències de desintegració baixes (6-8%), les distribucions de les partícules de tinta en funció del temps de desintegració s'il·lustren a la figura 5-16.



La figura 5-16 permet destacar únicament que per a consistències del 8%, les partícules de tinta no presenten massa fragmentació i per això és possible una millor eliminació

durant l'etapa de flotació.

Respecte la influència de la velocitat d'agitació sobre la fragmentació de les partícules de tinta, en la figura 5-17 es pot observar que només hi ha variacions significatives en la distribució de les partícules en augmentar la velocitat de desintegració per consistències baixes (6%). La variable velocitat de desintegració només és significativa quan en la suspensió no hi ha predomini de les forces viscoses, és a dir, per  $c < 10\%$ . En aquests casos, incrementar la velocitat d'agitació de 800 a 1400 rpm implica una disminució aproximada de 2 punts de blancor en les formetes de flotació degut a l'elevada fragmentació que presenten les partícules de tinta. En general, incrementar la velocitat d'agitació provoca una fragmentació més alta de les partícules de tinta, fet que es corrobora amb els increments de superfície impresa (ppm) en augmentar la velocitat d'agitació (taula 5-12).

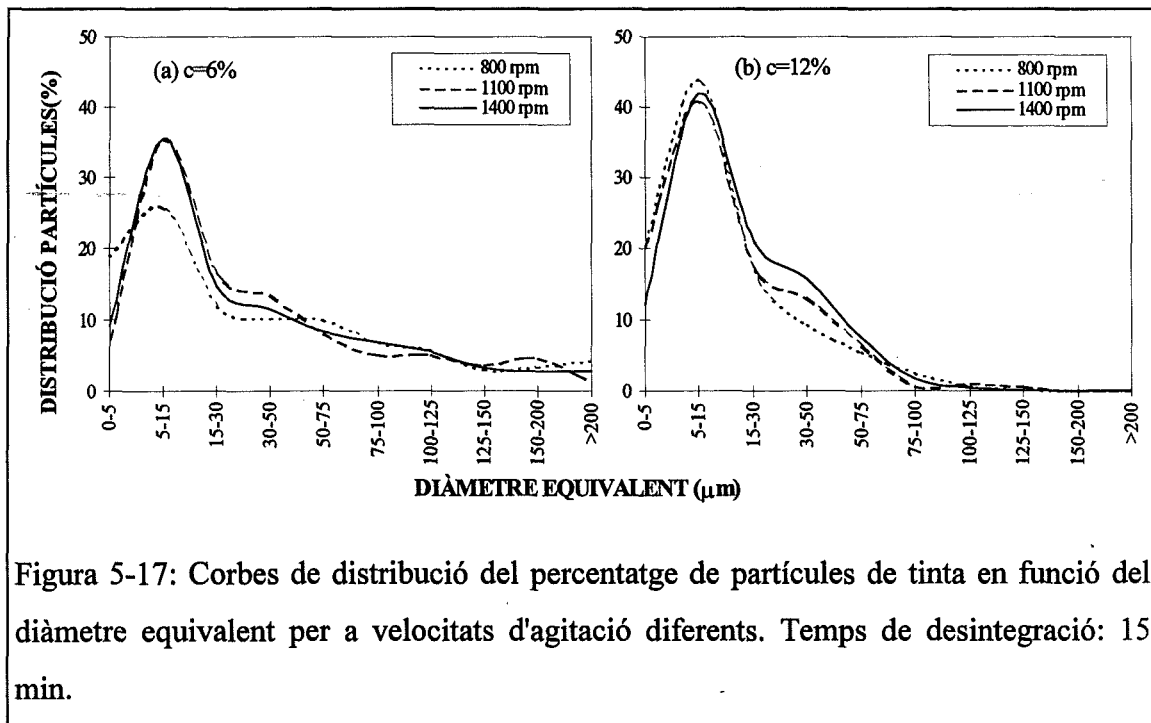


Figura 5-17: Corbes de distribució del percentatge de partícules de tinta en funció del diàmetre equivalent per a velocitats d'agitació diferents. Temps de desintegració: 15 min.

Les concentracions de partícules de tinta presents en les formetes de desintegració i flotació són paràmetres importants per a predir l'eficàcia d'eliminació de tinta en l'etapa de flotació. Aplicant una expressió paral·lela a la fórmula 5-2, es pot obtenir el factor de



destintabilitat en funció de la concentració de superfície impresa. L'expressió resultant seria:

$$E_{F(\text{ppm})} = \left( \frac{SI_d - SI_f}{SI_d} \right) \cdot 100 \quad (5-3)$$

on,  $E_{F(\text{ppm})}$  : Eficàcia de l'etapa de flotació en funció de la superfície ocupada per tinta (ppm).

$SI_d$  : Superfície ocupada per tinta en les formetes de desintegració (ppm).

$SI_f$  : Superfície ocupada per tinta en les formetes de flotació (ppm).

Lévesque et al. (1995) utilitzen expressions semblants per a calcular índexs d'eficàcia d'eliminació de l'etapa de flotació.

El factor de destintabilitat, en funció de la superfície ocupada per tinta residual, més elevat (97.6%) es correspon amb l'experiment efectuat al 8% de consistència, desintegrant a una velocitat de 1100 rpm durant un temps de 9 minuts, és a dir, coincideixen les millors condicions d'eficàcia analitzada en funció de l'eliminació de tinta ( $E_{F(\text{Supimp})}$ ) amb l'eficàcia analitzada en funció del guany de blancor ( $E_{F(\text{Blancor})}$ ).

Fins aquest moment, s'han dut a terme pocs estudis que avaluïn les variables mecàniques de l'etapa de desintegració sobre l'eficàcia global del procés. La majoria d'autors es remunten a considerar que treballar a consistències elevades afavoreix la desintegració i es disminueix el consum d'energia i de reactius químics (Paraskevas, 1983; Hamilton, 1987; Carré, 1995; Fallows, 1996), però en general no es fa esment de l'efecte d'aquesta variable o del temps de desintegració sobre l'eficàcia del procés de destintatge.

Borchardt (1993) és un dels pocs autors que analitza l'efecte de la variació de la consistència de desintegració dins un interval de valors baixos (1-4%) sense obtenir resultats significatius. Linville (1996), estudiant l'efecte de la consistència en el consum d'energia, arriba a la conclusió de que els experiments fets a consistència mitjana (9%) mostren la reducció promig d'energia més important. Respecte l'efecte de la velocitat de

desintegració estudiada també per Linville, en alguns casos la velocitat d'agitació més baixa desfibra més eficientment (per  $c=9\%$ ), i en altres casos la velocitat més elevada és més eficient ( $c=4\%$  i  $c=13.5\%$ ). Aquests resultats mostren tendències similars a les que s'acaben de presentar. Aquestes conclusions es contradiuen amb les presentades per Paraskevas (1983) en les quals l'energia consumida disminueix proporcionalment amb l'increment de consistència (veure figura 2-4).

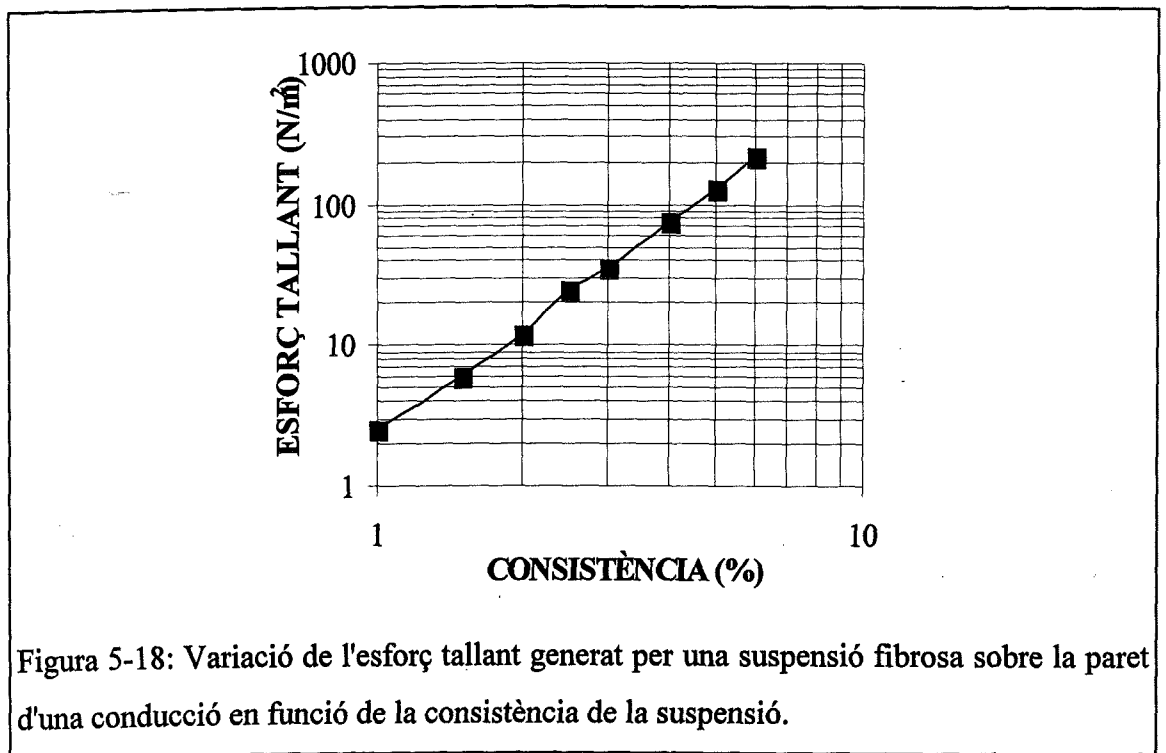
Berg et al. (1997), en un estudi molt recent sobre l'efecte de la consistència en el procés de desintegració de papers impresos amb tintes làser, conclouen que incrementar la consistència del 12% al 18% millora progressivament el trencament de les partícules toner però no facilita l'eliminació d'aquestes partícules de les fibres.

En l'estudi que s'acaba de presentar s'han generat resultats prou interessants sobre l'efecte de les variables mecàniques de desintegració. S'ha determinat que la consistència de desintegració és la variable més significativa sobre la blancor de les formetes obtingudes al final del procés de desintegració i hiperentat i que interacciona amb el temps de desintegració quan s'analitza el seu efecte sobre la blancor de les formetes de flotació.

Per consistències baixes (6-8%), s'optimitza el valor de la blancor de flotació o del factor de destintabilitat a temps intermedis mentre que per consistències més elevades, l'augment del temps de desintegració afecta negativament la blancor de flotació, el factor de destintabilitat i també el diàmetre equivalent promig de les partícules de tinta.

Quan es treballa a consistències baixes l'efecte de les forces d'impacte sobre la individualització de les fibres i fragmentació de les partícules de tinta encara és present en la suspensió. Si es treballa a consistències superiors al 10%, sobre la suspensió fibrosa només actuen les forces de viscositat i acceleració, que Paraskevas (1983) agrupa sota el nom de forces hidràuliques. Aquestes forces hidràuliques depenen principalment de la viscositat de la suspensió i per tant de la consistència de la suspensió.

Les suspensions papereres són explicades segons models reològics molt complexes en els quals la fase sòlida és capaç de modificar ostensiblement les propietats del sistema. En el càlcul de pèrdues de càrrega d'una canonada per la qual ha de circular una suspensió fibrosa, no es pot aplicar cap dels models reològics definits en Enginyeria Química. Els industrials paperers recorren a l'ús de diagrames prèviament establerts per a determinar la pèrdua de càrrega de la suspensió al circular per una canonada. El mètode de càlcul està basat en la determinació de l'esforç tallant exercit sobre la paret per una suspensió fibrosa en funció de la seva consistència. Sobre aquest esforç tallant ( $\tau'$ ) es realitzen una sèrie de correccions per a obtenir l'esforç tallant real ( $\tau_D$ ). Els termes correctors depenen de les característiques geomètriques de les fibres, de la rugositat de la conducció, del grau de refí de la pasta i de la procedència de les fibres (verges o recuperades). El diagrama de la figura 5-18 és l'emprat per a obtenir l'esforç tallant  $\tau'$  d'una suspensió paperera sobre la paret de la conducció que la conté (BTG, 1988).



Evidentment la consistència d'una suspensió dins una conducció no pot presentar valors molt elevats i en conseqüència els diagrames es representen fins a valors del 6% de

consistència aproximadament. Si a consistències superiors la tendència continués essent la mateixa, l'esforç tallant que correspondria a un 14% de consistència seria de 1762 N/m<sup>2</sup>, vuit vegades superior a l'esforç d'una suspensió al 6% de consistència. Aquesta diferència tan important no es veu plasmada en els resultats obtinguts al variar la consistència del 6 al 14% dins un púlp de desintegració. Cal tenir en compte que aquest esforç tallant es calcula en funció del contacte de la suspensió fibrosa amb una paret estàtica. Quan la suspensió fibrosa es desintegra, aquest esforç tallant és pràcticament menyspreable en comparació amb el que es genera dins la suspensió en entrar en contacte masses fibroses que es mouen a diferents velocitats.

Si considerem les condicions de desintegració que generen els millors resultats finals (taula 5-14), podem deduir que emprant el rotor helicoïdal, la presència de petites forces d'impacte dins la suspensió i per tant l'ús de consistències de desintegració inferiors al 10% genera bons resultats al final de l'etapa de flotació. Ara bé, el temps d'aplicació d'aquestes forces d'impacte ha d'ésser curt. A més consistència, menys temps d'aplicació. Quan la consistència de la suspensió és inferior al 10%, les dues variables més significatives sobre el factor de destintabilitat són el cabal d'aire i la velocitat d'agitació del sistema.

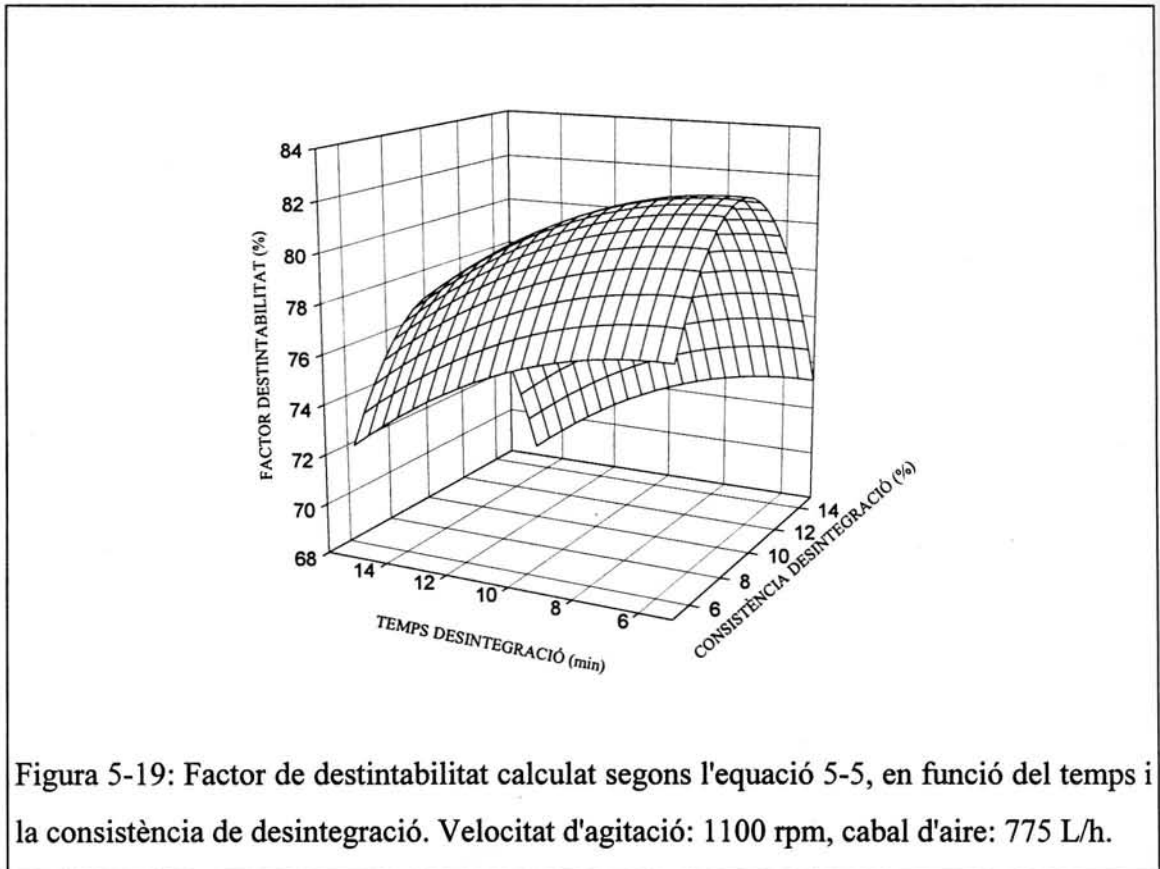
Si els valors de la consistència de desintegració són superiors al 10%, la presència de les forces viscoses domina la individualització de les fibres i la fragmentació de les partícules de tinta, disminuint l'eficàcia del destintatge en augmentar el temps d'aplicació i per tant de desintegració. La consistència de desintegració es converteix en la variable més significativa, seguida pel cabal d'aire aplicat durant la flotació i pel temps de desintegració.

Per a quantificar la influència de les diferents variables mecàniques analitzades en aquest capítol es pot obtenir una relació matemàtica senzilla entre aquestes variables i el blanc de flotació o el factor de destintabilitat basat en la blancor, com a variables resposta més representatives del procés. Les equacions que s'obtenen són les següents:

$$B_F = 88.3 + 0.002 q - 0.001 N + 0.663 c + 0.083 t - 0.034 c^2 - 0.004 t^2 - 0.007 (c*t) \quad r^2=0.54 \quad (5-4)$$

$$E_{F(\text{Blancor})} = 50.4 + 0.019 q - 0.011 N + 5.563 c + 0.91 t - 0.28 c^2 - 0.053 t^2 - 0.034 (c*t) \quad r^2=0.49 \quad (5-5)$$

Aquestes equacions de regressió presenten un coeficient de correlació quadrat baix. Per a valors constants del cabal d'aire i de la velocitat d'agitació generen una superfície resposta com la representada en la figura 5-19.



Si s'analitzen separadament els resultats obtinguts per consistències inferiors o superiors al 10%, les equacions de predicció obtingudes presenten millors coeficients de regressió però la superfície resposta que generen no és representativa del procés de desintegració.

L'estudi detallat de les equacions 5-4 i 5-5 permet comparar la influència predita per cada variable mecànica amb els resultats obtinguts experimentalment. La conclusió més clara i evident és l'efecte positiu del cabal d'aire sobre la blancor de les formetes de flotació. Incrementar el cabal d'aire beneficia l'eliminació de les partícules de tinta. Respecte la velocitat d'agitació, incrementar el seu valor de 800 a 1400 rpm provoca una disminució molt lleugera en la blancor de flotació (0.6 punts) o en el factor de destintabilitat (7 punts). Aquesta variable té un efecte molt més important per consistències de treball inferiors al 10%, ja que el seu increment pot provocar disminucions de fins a 14 punts en el factor de destintabilitat. En aquestes condicions, l'efecte mecànic de la velocitat de desintegració és molt més important.

Tant el temps de desintegració com la consistència de desintegració presenten valors òptims dins l'interval analitzat. Aquests valors òptims venen determinats pel terme d'interacció entre la consistència i el temps de desintegració. Per a cada consistència de desintegració existeix un temps de desintegració òptim.

Tal com es pot observar en les expressions 5-4 i 5-5, el terme ( $c \cdot t$ ) presenta signe negatiu. L'explicació d'això rau en el fet de que si s'incrementa la intensitat i la freqüència de les forces viscoses i inercials, la fragmentació de les partícules de tinta és massa elevada i l'eficàcia d'eliminació de l'etapa de flotació disminueix de forma important.

Per a acabar d'analitzar la influència de les variables mecàniques sobre el procés general d'eliminació de tinta per flotació, cal comprovar quin efecte tenen sobre l'eliminació de sòlids i per tant sobre el rendiment del procés.

### 5.4.3 Rendiment en sòlids

Durant el procés de flotació hi ha una generació continuada d'escumes encarregades d'arrossegat fora del sistema les partícules de tinta adherides a les bombolles d'aire.

L'anàlisi quantitativa d'aquestes escumes permet calcular el rendiment en sòlids del procés, així com els percentatges de matèria orgànica i inorgànica que es perden en les escumes. El procediment d'anàlisi de les escumes generades en el procés de flotació ha estat descrit en l'apartat 4.6.4 del capítol de materials i mètodes. La pèrdua de grans quantitats de matèria sòlida a través de les escumes de flotació implica directament la pèrdua de fibres i fins, disminuint la producció de pasta destintada i augmentant els costos del tractament de les escumes per a poder recuperar-los.

Els valors del rendiment en sòlids permeten discernir si les millors condicions mecàniques del procés de desintegració analitzades en funció de les respostes òptiques (blancor de flotació, factor de destintabilitat o concentració de tinta residual) coincideixen amb els millors valors de rendiment en sòlids.

Els resultats de les anàlisis de les escumes obtingudes en l'estudi de les variables mecàniques del procés de desintegració es presenten en la taula I-1 de l'annex I. No existeix una relació significativa entre cap de les variables mecàniques estudiades i el rendiment en sòlids del procés.

Els experiments amb millors factors de destintabilitat ( $c=8\%$ ,  $t=9$  min,  $N=1100$  rpm i  $c=10\%$ ,  $t=6$  min,  $N=1100$  rpm) presenten uns rendiments en matèria sòlida mitjans, al voltant del 85%.

## **6. ANÀLISI DE LES VARIABLES QUÍMIQUES DE DESINTEGRACIÓ**



## 6.1 INTRODUCCIÓ

El procés de destintatge de paper per flotació històricament s'ha dut a terme en presència d'una sèrie de reactius químics que tenen un paper clarament diferenciat. Aquests productes químics convencionals adicionats en el procés de desintegració actuen sobre la fragmentació de la tinta i l'alliberament d'aquesta de les fibres cel·lulòsiques, així com d'agents blanquejants, estabilitzants, dispersants o col·lectors.

En l'operació de destintatge s'empen com a reactius químics convencionals l'hidròxid sòdic, el silicat sòdic, el peròxid d'hidrogen i els tensioactius. Aquests últims, de naturalesa química molt més complexa que la resta de productes emprats, variaran en funció de si l'etapa d'eliminació de tinta és un procés de rentat o bé de flotació. Durant la desintegració, el tensioactiu influeix de forma important en la fragmentació de les partícules de tinta que alhora, afecten enormement l'eficiència de la flotació. Ara bé, la naturalesa dels tensioactius és molt diversa i s'escullen les formulacions de tensioactius en funció del tipus de tinta que s'ha d'eliminar i de l'etapa d'eliminació d'aquesta. La resta de reactius químics no varien la seva naturalesa de forma tan important i per això és interessant tenir clarament determinades les seves funcions en el destintatge de papers estucats d'alta qualitat.

## 6.2 OBJECTIUS

L'objectiu principal en l'estudi de les variables químiques del procés de destintatge per flotació és optimitzar la part química de les etapes més importants, determinant quina és l'actuació de cadascun dels reactius químics emprats sobre el destintatge de papers estucats d'alta qualitat i quines proporcions són les òptimes per tal d'aconseguir un paper reciclat amb un màxim grau de blancor i màxim rendiment a un cost mínim. Cal tenir en compte que el tensioactiu emprat en tots els experiments és el mateix i s'aplica amb les proporcions recomanades pel subministrador.

### 6.3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Durant els experiments duts a terme en aquest capítol, es mantenen constants els paràmetres següents:

Volum de mostra desintegrada: 20 L.

Temperatura inicial de la desintegració: 45°C

Velocitat d'agitació durant la desintegració: 1100 rpm

Consistència de desintegració: 10%

Temps de desintegració: 15 min.

Tipus de paper: estucat i imprès de forma homogènia.

Tipus de tensioactiu: Olinor 1040 de Pulcra S.A.

Percentatges de reactius químics (sobre base seca de paper):

tensioactiu: 0.8%

E.D.T.A.: 0.2%

Duresa de l'aigua: 190 ppm CaCO<sub>3</sub> (19 °fH)

Consistència després de la desintegració: 5%

Temps d'hiperentat: 10 min.

Sedàs emprat en l'hiperentat: 60 mesh

Pressió de l'aigua durant l'hiperentat: 1.5 atm

Volum de flotació: 50 L.

Consistència en la flotació: 1%.

Temps de flotació: 12 min.

Pressió d'aire en la flotació: 1 atm.

Velocitat d'agitació en la flotació: 1100 rpm.

Els percentatges dels productes químics addicionats sobre paper sec varien entre els intervals següents:

Hidròxid sòdic: 0 - 2%

Peròxid d'hidrogen: 0 - 2%

Silicat sòdic: 0 - 4%

El cabal d'aire aplicat durant l'etapa de flotació varia entre 325 i 775 L/h.

L'execució d'un experiment tipus s'ha descrit detalladament en l'apartat 4.5 del capítol 4. De les mostres obtingudes es realitzen les anàlisis especificades en l'apartat 4.6 del capítol 4. Les formetes obtingudes i el tractament efectuat sobre cada una d'elles s'ha especificat en l'apartat 5.3 del capítol 5.

## 6.4 RESULTATS I DISCUSSIÓ

### 6.4.1 Anàlisi de blancor

Tot seguit es presenten els resultats de blancor obtinguts a partir de les formetes de desintegració, hiperentat i flotació en funció de la quantitat d'hidròxid sòdic (% NaOH), silicat sòdic (% Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>) i peròxid d'hidrogen (% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) i en el cas de les formetes de flotació, en funció del cabal d'aire aplicat (q) (taules 6-1, 6-2 i 6-3).

L'anàlisi estadística dels valors de blancor de les formetes obtingudes durant les etapes de desintegració, hiperentat i flotació permet obtenir les variables més significatives sobre la resposta analitzada així com l'efecte de les interaccions d'ordre superior (taules 6-4, 6-5 i 6-6).

Els resultats presentats en aquestes taules demostren que les variables estudiades són altament significatives àdhuc les interaccions d'ordre 2 i 3.

Abans d'analitzar en profunditat l'efecte de les variables sobre la tendència de la blancor ISO de les formetes, s'introdueix el terme eficàcia de destintatge tal com s'ha efectuat en el capítol anterior. Cal recordar que per a obtenir el valor d'eficàcia  $E_F$ , és necessari aplicar la fórmula 5-2 descrita en el capítol anterior i conèixer els valors de blancor de la desintegració, hiperentat i flotació del paper sense imprimir sotmès a les mateixes condicions de treball. Realitzar la prova en blanc per a totes les condicions de desintegració representa un volum d'experiments molt elevat. S'han elegit diferents condicions a l'atzar i s'han efectuat experiments en aquestes condicions, promediant els resultats de blancor obtinguts. Aquests valors es poden veure en la taula 6-7.

Taula 6-1: Valors de blancor de les formetes de desintegració en funció del percentatge d'hidròxid sòdic (% NaOH), percentatge de silicat sòdic (% Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>) i percentatge de peròxid d'hidrogen (% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), amb un interval de confiança del 95%.

% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	% Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	BLANCOR (%)		
		0% NaOH	1% NaOH	2% NaOH
0	0	81.6 ± 0.2	81.8 ± 0.6	81.9 ± 0.6
	2	78.1 ± 0.8	81.7 ± 0.8	80.5 ± 1.0
	4	79.1 ± 0.5	81.2 ± 1.3	80.8 ± 1.1
1	0	82.3 ± 0.4	82.1 ± 0.3	81.7 ± 0.7
	2	78.8 ± 1.0	79.7 ± 1.0	80.0 ± 1.3
	4	79.7 ± 1.2	81.1 ± 1.4	81.5 ± 1.2
2	0	82.6 ± 0.2	82.1 ± 0.4	82.6 ± 0.4
	2	80.0 ± 0.4	81.4 ± 1.6	81.6 ± 1.4
	4	78.0 ± 1.0	80.8 ± 1.2	81.8 ± 1.7

Taula 6-2: Valors de blancor de les formetes d'hiperentat en funció del percentatge d'hidròxid sòdic (% NaOH), percentatge de silicat sòdic (% Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>) i percentatge de peròxid d'hidrogen (% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), amb un interval de confiança del 95%.

% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	% Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	BLANCOR (%)		
		0% NaOH	1% NaOH	2% NaOH
0	0	96.0 ± 0.4	96.9 ± 0.2	96.7 ± 0.2
	2	94.5 ± 0.5	95.3 ± 0.5	94.3 ± 0.2
	4	97.4 ± 0.4	96.0 ± 0.1	97.3 ± 0.2
1	0	97.4 ± 0.1	99.6 ± 0.3	98.6 ± 0.3
	2	96.7 ± 0.2	98.5 ± 0.6	97.1 ± 1.5
	4	98.6 ± 0.1	97.9 ± 0.1	96.9 ± 0.2
2	0	96.3 ± 0.5	98.7 ± 0.4	99.4 ± 0.9
	2	97.8 ± 0.1	97.2 ± 0.3	99.0 ± 0.3
	4	95.3 ± 0.5	97.4 ± 0.3	98.7 ± 0.2

Taula 6-3: Valors de blancor de les formetes de flotació en funció del percentatge d'hidroxid sòdic (% NaOH), percentatge de silicat sòdic (%  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ), percentatge de peròxid d'hidrogen (%  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) aplicats durant la desintegració i del cabal d'aire (q) aplicat a la flotació. Interval de confiança del 95%.

		BLANCOR (%)																	
% $\text{H}_2\text{O}_2$	% $\text{Na}_2\text{SiO}_3$	q = 325 L/h				q = 550 L/h				q = 775 L/h									
		0% NaOH		1% NaOH		0% NaOH		1% NaOH		0% NaOH		1% NaOH		0% NaOH		1% NaOH		2% NaOH	
0	0	93.4 ± 0.2	91.7 ± 0.4	91.2 ± 0.5	93.9 ± 0.2	92.3 ± 0.3	92.2 ± 0.4	94.0 ± 0.2	92.9 ± 0.3	92.2 ± 0.4	94.0 ± 0.2	92.9 ± 0.3	92.2 ± 0.5	87.0 ± 1.0	88.6 ± 0.7	89.7 ± 0.5	87.2 ± 0.9	85.9 ± 1.0	
	2	87.5 ± 0.6	88.0 ± 0.6	85.6 ± 1.1	88.8 ± 0.6	88.7 ± 0.8	86.7 ± 1.0	89.8 ± 0.5	88.7 ± 0.8	86.7 ± 1.0	86.7 ± 1.0	88.7 ± 0.8	86.7 ± 1.0	87.0 ± 1.0	88.6 ± 0.7	89.7 ± 0.5	87.2 ± 0.9	85.9 ± 1.0	
	4	89.1 ± 0.6	86.5 ± 1.0	85.1 ± 1.2	89.8 ± 0.5	86.9 ± 1.0	85.9 ± 1.0	89.8 ± 0.5	86.9 ± 1.0	86.9 ± 1.0	85.9 ± 1.0	86.9 ± 1.0	85.9 ± 1.0	85.9 ± 1.0	87.2 ± 0.9	90.7 ± 0.5	87.2 ± 0.9	85.9 ± 1.0	
1	0	94.8 ± 0.5	96.1 ± 0.5	92.7 ± 0.6	94.5 ± 0.3	96.1 ± 0.4	93.2 ± 0.6	94.6 ± 0.4	96.3 ± 0.4	93.2 ± 0.6	94.6 ± 0.4	96.3 ± 0.4	94.2 ± 0.5	90.6 ± 1.0	91.0 ± 0.7	91.0 ± 0.7	91.2 ± 0.9	88.6 ± 1.2	
	2	90.0 ± 0.9	89.6 ± 0.6	88.0 ± 1.2	90.9 ± 0.7	89.5 ± 0.7	89.3 ± 1.1	90.9 ± 0.7	89.5 ± 0.7	89.3 ± 1.1	89.3 ± 1.1	89.3 ± 1.1	90.6 ± 1.0	90.6 ± 1.0	91.0 ± 0.7	91.0 ± 0.7	91.2 ± 0.9	88.6 ± 1.2	
	4	90.3 ± 0.8	88.6 ± 0.9	85.6 ± 1.2	91.5 ± 0.7	90.4 ± 0.9	87.7 ± 0.9	91.5 ± 0.7	90.4 ± 0.9	87.7 ± 0.9	87.7 ± 0.9	87.7 ± 0.9	88.6 ± 1.2	88.6 ± 1.2	92.4 ± 0.7	92.4 ± 0.7	91.2 ± 0.9	88.6 ± 1.2	
2	0	93.9 ± 0.3	95.0 ± 0.3	95.6 ± 0.6	94.6 ± 0.3	96.0 ± 0.4	95.7 ± 0.6	94.8 ± 0.3	95.8 ± 0.4	95.7 ± 0.6	94.8 ± 0.3	95.8 ± 0.4	96.5 ± 0.4	90.3 ± 1.0	95.2 ± 0.5	95.2 ± 0.4	92.5 ± 0.7	90.3 ± 1.0	
	2	93.9 ± 0.6	90.2 ± 0.9	88.2 ± 1.2	95.2 ± 0.5	91.3 ± 0.8	89.9 ± 1.0	95.2 ± 0.5	91.3 ± 0.8	89.9 ± 1.0	89.9 ± 1.0	92.5 ± 0.7	90.3 ± 1.0	90.3 ± 1.0	95.2 ± 0.5	95.2 ± 0.4	92.5 ± 0.7	90.3 ± 1.0	
	4	87.3 ± 0.6	88.6 ± 1.0	87.1 ± 1.3	89.2 ± 0.9	89.3 ± 1.3	87.2 ± 1.3	89.2 ± 0.9	89.3 ± 1.3	87.2 ± 1.3	87.2 ± 1.3	87.2 ± 1.3	88.4 ± 1.1	88.4 ± 1.1	89.6 ± 0.6	89.6 ± 0.6	89.8 ± 1.2	88.4 ± 1.1	

Taula 6-4: Resultats del test d'efectes de les variables: concentració d'NaOH (%), concentració d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (%) i concentració d'Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> (%) i de les interaccions corresponents d'ordre superior, sobre la resposta blancor per a l'etapa de desintegració.

Variables	Graus de llibertat	Suma de quadrats	F-Rati	Prob >F
NaOH (%)	2	157.32	19.79	0.00
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (%)	2	22.30	2.81	0.06
Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> (%)	2	275.15	34.61	0.00
NaOH * H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	4	27.40	1.72	0.14
NaOH * Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	4	95.35	6.00	0.00
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> * Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	4	51.95	3.27	0.01
NaOH * H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> * Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	8	32.37	1.02	0.42

Taula 6-5: Resultats del test d'efectes de les variables: concentració d'NaOH (%), concentració d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (%) i concentració d'Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> (%) i de les interaccions corresponents d'ordre superior, sobre la resposta blancor per a l'etapa d'hiperentat.

Variables	Graus de llibertat	Suma de quadrats	F-Rati	Prob >F
NaOH (%)	2	62.78	39.83	0.00
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (%)	2	295.85	187.70	0.00
Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> (%)	2	68.74	43.61	0.00
NaOH * H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	4	116.82	37.06	0.00
NaOH * Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	4	41.67	13.22	0.00
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> * Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	4	107.67	34.16	0.00
NaOH * H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> * Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	8	82.76	13.13	0.00

Taula 6-6: Resultats del test d'efectes de les variables: concentració d'NaOH (%), concentració d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (%) i concentració d'Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> (%) i les interaccions d'ordre superior corresponents, i del cabal d'aire aplicat (q) sobre la resposta blancor per a l'etapa de flotació.

Variables	Graus de llibertat	Suma de quadrats	F-Rati	Prob >F
NaOH (%)	2	1071.80	225.65	0.00
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (%)	2	1586.22	333.96	0.00
Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> (%)	2	7385.70	1554.97	0.00
q (L/h)	2	400.92	84.41	0.00
NaOH * H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	4	118.42	12.47	0.00
NaOH * Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	4	288.20	30.34	0.00
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> * Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	4	378.32	39.83	0.00
NaOH * H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> * Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	8	603.78	31.78	0.00

Taula 6-7: Valors de blancor de les formetes de desintegració, hiperentat i flotació del paper no imprès. Interval de confiança del 95%.

Blancor desintegració (%)	96.6 ± 0.4
Blancor hiperentat (%)	99.7 ± 0.2
Blancor flotació (%)	96.6 ± 0.5

Es pot comprovar de nou que la diferència entre la blancor del paper desintegrat i la blancor del paper desintegrat i flotat no és significativa, mentre que les formetes obtingudes després de l'operació d'hiperentat sí que donen valors elevats de blancor, justificats per l'elevada eliminació dels fins i càrregues esmentada en el capítol anterior. En aquest cas també cal destacar la diferència positiva de 3.0 punts de blancor ISO entre el paper blanc desintegrat en presència de reactius químics (96.6) i el paper desintegrat sense reactius químics presentat a la taula 5-7 (93.6). L'efecte dels reactius químics aplicats millora la fragmentació dels components de la capa d'estucat facilitant la seva eliminació. La presència de peròxid d'hidrogen pot millorar sensiblement el blanqueig

de les fibres cel·lulòsiques emprades, tot i que al procedir de pasta kraft blanquejada, és difícil d'atribuir al peròxid els guanys de blancor que es presenten en aquest cas.

Un cop definits els valors de blancor referència, es poden obtenir els valors del factor de destintabilitat que es presenten a la taula 6-8.

L'anàlisi estadística dels efectes dels paràmetres químics sobre el factor de destintabilitat com a variable resposta, dona els resultats presentats a la taula 6-9.

Els efectes de totes les variables són altament significatius, tal com es demostra en la taula 6-9, de la mateixa manera que esdevenia amb la blancor de les formetes de flotació com a variable resposta. Ara bé, utilitzar el factor de destintabilitat com a variable resposta del procés global permet visualitzar millor les diferències entre experiments ja que el marge de variació és molt més ampli que la blancor de flotació.

Si s'analitzen els resultats que apareixen a les taules 6-4, 6-6 i 6-9, es pot observar que el silicat sòdic és el paràmetre més important sobre la variació de les variables resposta. La tendència d'aquestes variables resposta (blancor de desintegració, blancor de flotació o factor de destintabilitat) és de disminuir a mesura que s'incrementa el percentatge de silicat sòdic. Això es pot observar en la figura 6-1 on es representa la blancor de formetes de flotació i desintegració en funció del percentatge de silicat sòdic addicionat.

En la figura 6-1 s'observa una disminució important en la blancor de les formetes tant de desintegració com de flotació en addicionar silicat sòdic al medi. Aquesta disminució no és constant sinó que s'estabilitza al passar del 2% al 4% de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ . El silicat sòdic com a variable contínua en una anàlisi de regressió polinomial d'ordre dos, en l'interval en el qual s'ha estudiat, permet explicar més del 50% de la variabilitat dels resultats. En concret, la variable silicat sòdic engloba el 61.4% de la variabilitat que presenta la blancor de les formetes de flotació i el 55.9% de la variabilitat que presenta el factor de destintabilitat.



Taula 6-8: Valors del factor de destintabilitat en funció del percentatge d'hidroxid sòdic (% NaOH), percentatge de silicat sòdic (%  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ), percentatge de peròxid d'hidrogen (%  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) aplicats durant la desintegració i del cabal d'aire (q) aplicat a la flotació.

		FACTOR DE DESTINTABILITAT (%)								
% $\text{H}_2\text{O}_2$	% $\text{Na}_2\text{SiO}_3$	q = 325 L/h			q = 550 L/h			q = 775 L/h		
		0% NaOH	1% NaOH	2% NaOH	0% NaOH	1% NaOH	2% NaOH	0% NaOH	1% NaOH	2% NaOH
		0	0	79.0	66.8	63.4	82.4	70.9	70.6	82.9
0	2	50.8	42.3	31.8	57.9	47.1	38.9	62.8	46.4	40.3
0	4	57.1	34.6	27.2	61.2	37.5	31.9	66.2	39.2	31.9
1	0	88.0	96.6	73.9	85.5	96.5	77.7	86.0	98.0	84.1
1	2	63.0	58.7	48.4	68.3	58.3	56.0	68.9	68.5	64.3
1	4	62.7	48.7	27.5	70.2	60.2	41.1	75.2	65.5	47.3
2	0	81.3	89.2	93.2	86.2	96.2	94.0	87.1	94.7	99.9
2	2	83.7	58.1	44.3	91.6	65.5	55.1	91.7	73.0	57.7
2	4	50.3	49.3	36.0	60.4	53.9	36.4	62.3	57.1	44.6

Taula 6-9: Resultats del test d'efectes de les variables: concentració d'NaOH (%), concentració d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (%), concentració d'Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> (%) i les interaccions d'ordre superior corresponents, i del cabal d'aire aplicat (q) sobre la resposta factor de destintabilitat per a l'etapa de flotació.

Variables	Graus de llibertat	Suma de quadrats	F-Rati	Prob >F
NaOH (%)	2	4189.03	258.10	0.00
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (%)	2	3996.13	246.22	0.00
Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> (%)	2	17233.72	1061.83	0.00
q (L/h)	2	1040.61	64.12	0.00
NaOH * H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	4	483.33	14.89	0.00
NaOH * Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	4	1528.10	47.08	0.00
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> * Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	4	646.00	19.90	0.00
NaOH * H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> * Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	8	1285.07	19.79	0.00

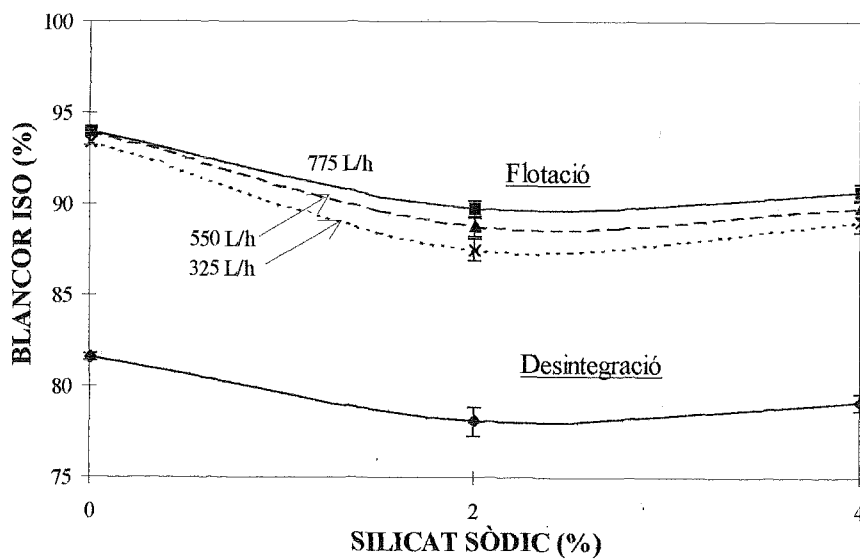


Figura 6-1: Variació de la blancor de les formetes de desintegració i flotació als diferents cabals d'aire emprats en funció del percentatge de silicat sòdic. Condicions constants de 0% NaOH i 0% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Cal destacar també la importància del cabal d'aire aplicat durant l'etapa de flotació en l'eficàcia global del procés. Els millors resultats tant de blancor com de factor de destintabilitat s'obtenen per cabals d'aire superiors (775 L/h).

Quan a l'etapa de desintegració s'addiciona un altre dels reactius químics tradicionals estudiats (sigui NaOH o bé  $H_2O_2$ ), aleshores el comportament de la blancor i del factor de destintabilitat en funció del silicat segueixen tendències molt semblants tal com s'il·lustra a les figures 6-2 i 6-3.

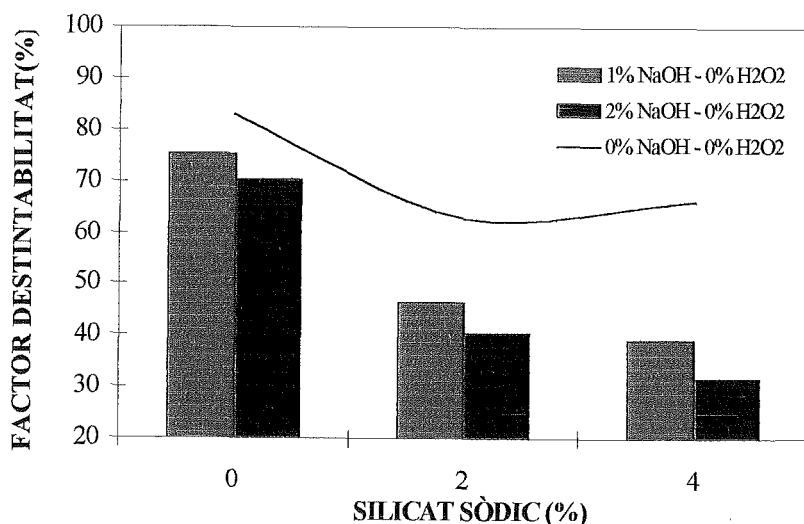


Figura 6-2: Variació del factor de destintabilitat en funció del percentatge de silicat sòdic per diferents concentracions d'hidroxid sòdic. Condicions constants: 0%  $H_2O_2$  i  $q=775$  L/h.

Quan s'addiciona hidroxid sòdic, aquest afavoreix la disminució del factor de destintabilitat convertint-se en un efecte additiu de tipus negatiu. Si l'addició és de peròxid d'hidrogen, es millora el factor de destintabilitat comparat amb els experiments en els quals no s'hi havia afegit.

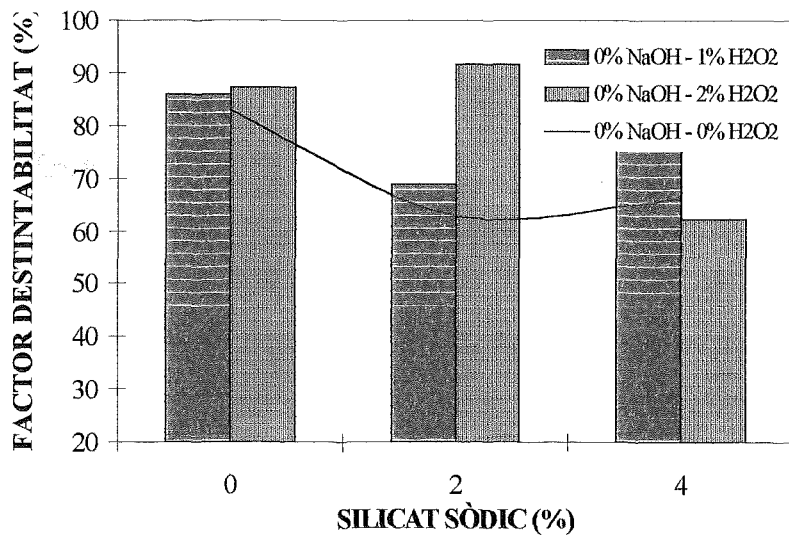


Figura 6-3: Variació del factor de destintabilitat en funció del percentatge de silicat sòdic per diferents concentracions de peròxid d'hidrogen. Condicions constants: 0% NaOH i  $q=775$  L/h.

Si s'analitzen els màxims valors de blancor final en l'etapa de flotació i del factor de destintabilitat de les taules 6-3 i 6-8 aquests es donen en les condicions següents:

→ 2% NaOH, 2% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 0% Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> i 775 L/h, que permeten obtenir una blancor final de 96.5% i un factor de destintabilitat del 99.9%

seguit en segon lloc de les condicions:

→ 1% NaOH, 1% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 0% Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> i 775 L/h, que permeten obtenir una blancor final de flotació de 96.3% i un factor de destintabilitat del 98%.

Les millors condicions de treball es donen per tant sense la presència de silicat sòdic en el procés de desintegració i amb percentatges de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> i NaOH iguals.

Si s'analitzen els pitjors resultats de blancor i de factor de destintabilitat s'observa que s'obtenen en les condicions següents:

→ 2% NaOH, 0% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 4% Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> i 325 L/h, que donen un valor de blancor final en l'etapa de flotació de 85.1% i un factor de destintabilitat del 27.2%

D'aquests resultats en podem extreure en primer lloc l'efecte altament negatiu que té el silicat sòdic sobre el procés de destintatge per flotació i també que l'addició d'hidròxid sòdic no és beneficiosa excepte quan es combina amb la presència de peròxid d'hidrogen. Aquesta darrera afirmació es pot corroborar visualitzant la figura 6-4, en la qual apareixen com a valors màxims del factor de destintabilitat els punts obtinguts a partir dels experiments on el percentatge d'NaOH és igual al d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

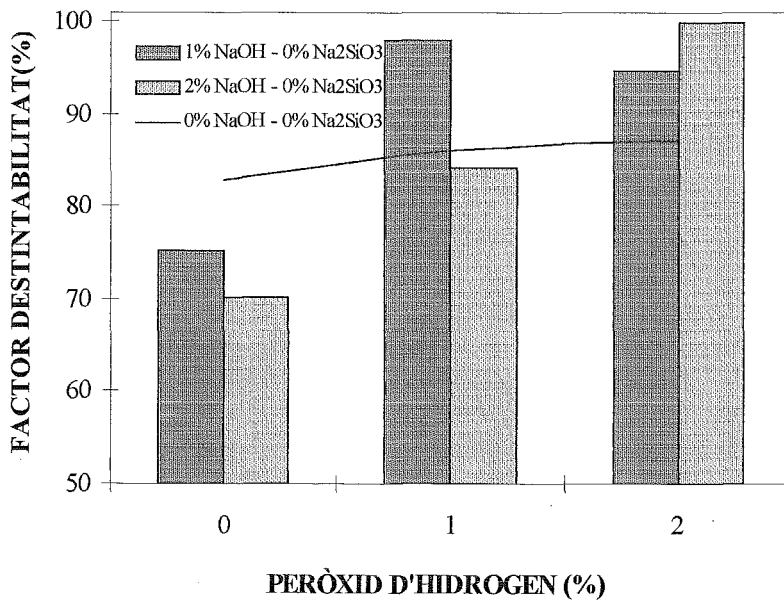


Figura 6-4: Variació del factor de destintabilitat en funció del percentatge de peròxid d'hidrogen per diferents concentracions d'hidròxid sòdic. Condicions constants: 0% Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> i q=775 L/h.

L'anàlisi de resultats de blancor s'ha de sostenir amb la informació obtinguda en l'anàlisi d'imatge per a poder extreure conclusions més explícites.

### 6.4.2 Anàlisi d'imatge

L'anàlisi d'imatge efectuat sobre les formetes obtingudes en el procés de desintegració i flotació ens permetrà de caracteritzar millor la influència dels reactius químics sobre l'eficàcia d'alliberament, dispersió o aglomeració de les partícules de tinta.

L'anàlisi d'imatge subministra les distribucions dels diàmetres equivalents i de les àrees de les partícules de tinta detectades. La conversió dels diàmetres equivalents a logaritmes decimals permet derivar la distribució de Poisson en una distribució lognormal i obtenir-ne per tant el valor promig del diàmetre equivalent. La taula 6-10 presenta els valors promig de diàmetres equivalents per les diferents condicions de desintegració.

Taula 6-10: Valors promig dels diàmetres equivalents de les formetes de desintegració en funció del percentatge d'hidròxid sòdic (% NaOH), percentatge de silicat sòdic (%  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) i percentatge de peròxid d'hidrogen (%  $\text{H}_2\text{O}_2$ ).

		DIÀMETRE EQUIVALENT PROMIG ( $\mu\text{m}$ )		
% $\text{H}_2\text{O}_2$	% $\text{Na}_2\text{SiO}_3$	0% NaOH	1% NaOH	2% NaOH
0	0	34.8	20.7	17.0
	2	14.0	23.2	9.7
	4	12.5	11.1	12.6
1	0	42.7	34.3	13.6
	2	15.2	16.0	13.5
	4	12.9	11.6	14.0
2	0	43.1	30.8	28.2
	2	25.1	12.7	9.9
	4	12.6	12.6	9.9

Les millors condicions de blancor final de l'etapa de flotació i del factor de destintabilitat provenen d'aquells experiments en els quals el diàmetre equivalent promig en les formetes de desintegració pren els següents valors:

2% NaOH, 2% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> i 0% Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>D<sub>eq</sub> promig = 28.2 μm1% NaOH, 1% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> i 0% Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>D<sub>eq</sub> promig = 34.3 μm

Els pitjors resultats tant de blancor com de factor de destintabilitat que es donen en les següents condicions químiques: 2% NaOH, 0% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> i 4% Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, parteixen d'unes formetes de desintegració en les quals el diàmetre equivalent promig és 12.6 μm.

La figura 6-5 permet de comparar els histogrames de distribució de les partícules de tinta en funció dels seus diàmetres equivalents, pels experiments que s'acaben de citar.

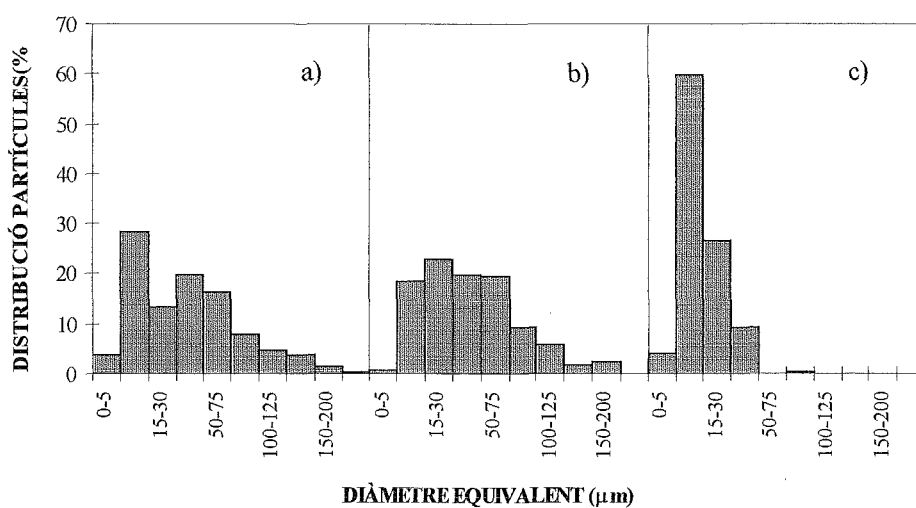


Figura 6-5: Histogrames de distribució dels diàmetres equivalents de les partícules de tinta en les formetes de desintegració. Condicions de desintegració: a) 1% NaOH, 1% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> i 0% Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>; b) 2% NaOH, 2% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> i 0% Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>; c) 2% NaOH, 0% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> i 4% Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>.

Hi ha una diferència significativa entre els histogrames de distribució quan no s'addiciona silicat sòdic al procés de desintegració (gràfics a i b) respecte l'experiment en el qual sí hi ha hagut addició del reactiu esmentat (gràfic c). Tots els resultats apunten cap a un efecte dispersant del silicat sòdic com mostra la figura 6-6.

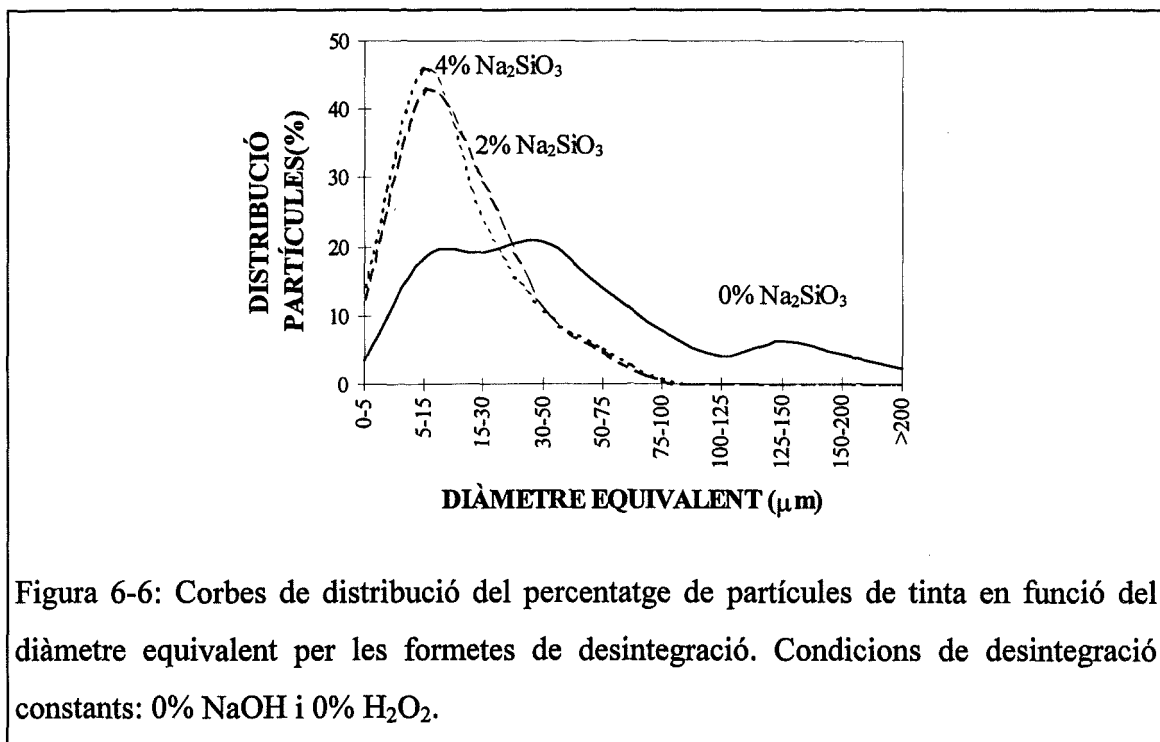


Figura 6-6: Corbes de distribució del percentatge de partícules de tinta en funció del diàmetre equivalent per les formetes de desintegració. Condicions de desintegració constants: 0% NaOH i 0%  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Sembla clar que existeix un efecte important del silicat sòdic sobre la fragmentació i dispersió de les partícules de tinta que alhora incideix negativament en la millora del procés ja que les partícules petites són difícils d'eliminar per flotació. Aquest efecte de fragmentació i/o dispersió té una influència molt important sobre les variables resposta del procés (blancor de flotació i factor de destintabilitat). En la figura 6-7 es pot comprovar que existeix una relació significativa entre el diàmetre equivalent promig de les formetes de desintegració i el factor de destintabilitat.

Els valors més baixos del factor de destintabilitat es corresponen amb aquells experiments que produeixen una elevada fragmentació de les partícules de tinta. No hi ha un creixement lineal sinó que la tendència s'ajusta a una paràbola, assolint els màxims valors del factor de destintabilitat per diàmetres promig al voltant de  $33.5 \mu\text{m}$ . Cal recordar però que aquest valor no té cap significació si no va acompanyat de l'histograma corresponent. Tot i això, els millors resultats s'han obtingut en experiments on la distribució de partícules en les formetes de desintegració generaven un diàmetre promig d'aquesta magnitud.



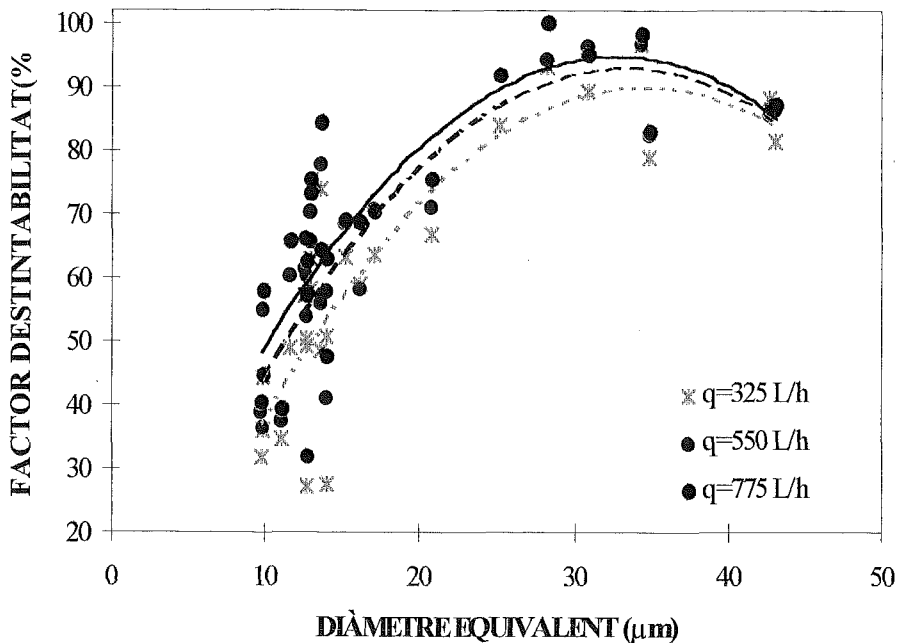


Figura 6-7: Relació entre el factor de destintabilitat i el diàmetre equivalent promig de les formetes obtingudes en les diferents condicions químiques analitzades.

Un dels resultats més sorprenents és aquest efecte altament dispersant del silicat sòdic. Pràcticament tots els autors que han estudiat les propietats del silicat sòdic en el procés de destintatge per flotació li han atribuït un efecte col·lector. Alguns autors com Larsson et al. (1984) presenten uns resultats en els quals la presència de silicat no té un efecte significatiu sobre el diàmetre promig de partícula en el púlper i en conseqüència no influeix en la flotabilitat de la tinta. Mathur (1991) determina que les propietats superficials del silicat no són importants per a l'eliminació de tinta. Ali et al. (1991) estudien el comportament del silicat sòdic en les etapes de rentat i flotació. En el rentat, el silicat dispersa la tinta en la fase aquosa i en preveu la seva redeposició sobre les fibres. En la flotació el silicat aglomera les partícules de tinta facilitant-ne la seva eliminació. També es determina que a baixes alcalinitats l'efecte tampó del silicat és negligible i que en presència de peròxid d'hidrogen en el medi, el 50% de la seva funció es pot atribuir a l'estabilització del peròxid. Renders et al. (1993) obtenen també com a resultats significatius l'increment de la grandària de les partícules de tinta en addicionar

quantitats superiors de silicat. Read (1991) i Santos et al. (1996) són els únics autors que atribueixen certes propietats dispersants al silicat sòdic en processos de destintatge per flotació. S'ha de tenir molt en compte que tots aquests treballs publicats han utilitzat com a paperot, o bé paper premsa, o bé barreges de paper premsa + revista.

Els resultats de diàmetres equivalent promig de la taula 6-10 mostren un altre efecte important: l'addició d'hidròxid sòdic en absència dels altres reactius químics estudiats també afavoreix la disminució dels diàmetres de partícula de tinta. Els histogrames corresponents (figura 6-8) ens corroboren aquesta observació. L'addició de quantitats elevades d'hidròxid sòdic desplaça la corba de distribució cap a l'esquerra, incrementant la presència de petites partícules de tinta en les formetes de desintegració.

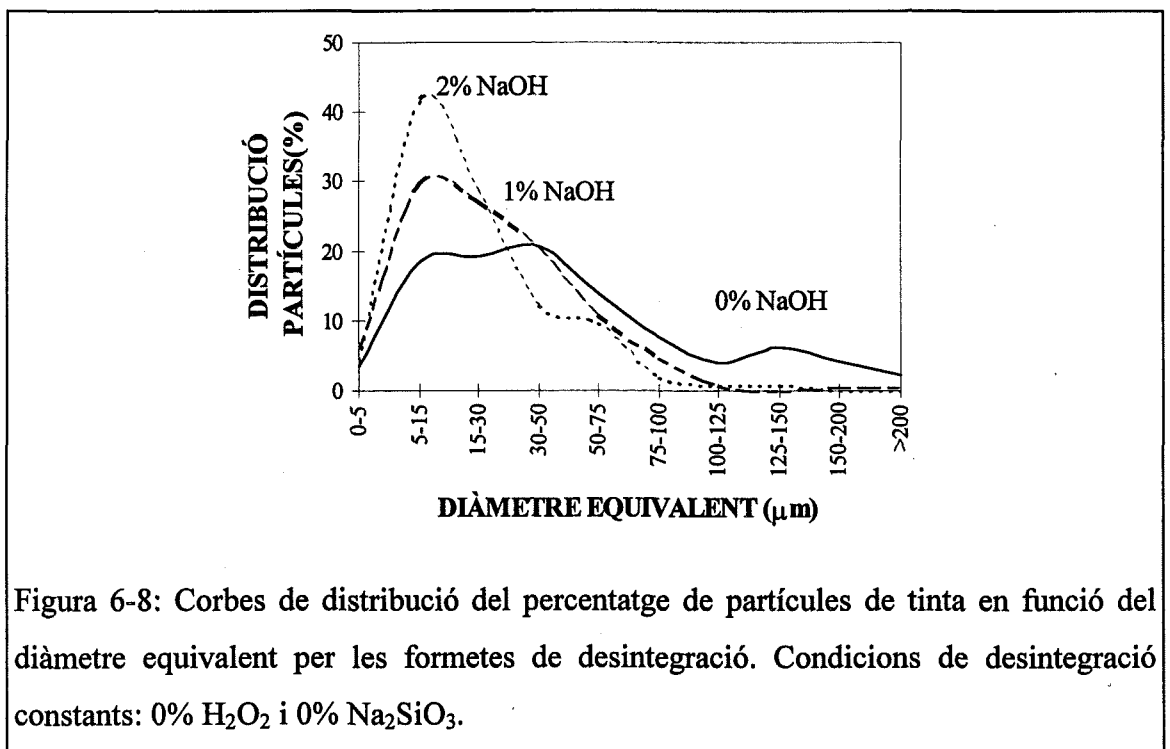


Figura 6-8: Corbes de distribució del percentatge de partícules de tinta en funció del diàmetre equivalent per les formetes de desintegració. Condicions de desintegració constants: 0%  $H_2O_2$  i 0%  $Na_2SiO_3$ .

L'hidròxid sòdic és un altre reactiu químic que també ha mostrat un comportament especial en el destintatge de paper estucat d'alta qualitat. Sobre aquest reactiu químic, emprat majoritàriament en el destintatge de paperot de qualitats inferiors, hi ha diferents opinions. Jones (1992) treballant a diferents pHs (7.0, 9.0 i 11.9) obté els millors índexs

d'eficiència de flotació per valors intermedis d'aquests (~9.0). Carré et al. (1995) demostren en el seu treball que la fragmentació de la tinta és més elevada en condicions neutres que en condicions alcalines, amb i sense peròxid. Aquest efecte pot ser degut a un increment en la viscositat de la pasta induït per l'hidròxid sòdic que actua com a dispersant, redueix el fregament entre fibres i provoca així una fragmentació més petita dels pigments de les tintes. Bona part dels autors coincideixen en que hi ha una relació òptima entre %NaOH i %H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Ferguson 1991; Pettit, 1992; Cowman, 1994), i únicament Heimonen i Stenius (1995) afirmen que incrementar la concentració d'NaOH incrementa la blancor del paper premsa però disminueix la blancor de paper estucat en augmentar la fragmentació de l'estucat i en conseqüència la de la tinta.

El mateix tractament efectuat sobre les formetes en les quals s'ha anat incrementant la quantitat de peròxid d'hidrogen es mostra a la figura 6-9.

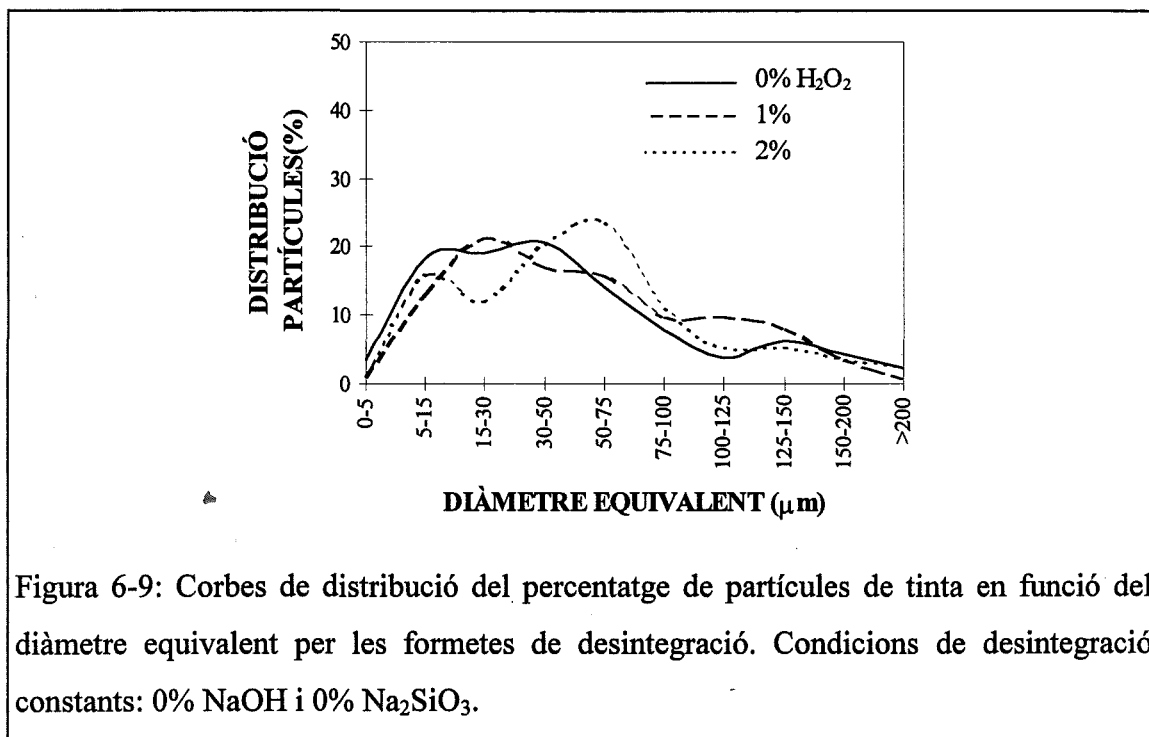


Figura 6-9: Corbes de distribució del percentatge de partícules de tinta en funció del diàmetre equivalent per les formetes de desintegració. Condicions de desintegració constants: 0% NaOH i 0% Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>.

Es pot comprovar que el peròxid d'hidrogen no presenta cap efecte de fragmentació ni dispersió de les partícules de tinta, ja que les corbes es poden considerar equivalents. Els

valors de blancor de les formetes de flotació i els factors de destintabilitat en les situacions representades anteriorment, és a dir, en absència de NaOH i Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> es mostren a la taula 6-11.

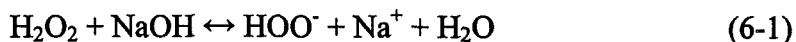
Taula 6-11: Valors de blancor de les formetes de flotació i factors de destintabilitat en funció de la concentració d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (%) i del cabal d'aire aplicat (q).

% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Blanc flotació (%)			Factor de destintabilitat (%)		
	325 L/h	550 L/h	775 L/h	325 L/h	550 L/h	775 L/h
0	93.4	93.9	94.0	79.0	82.4	82.9
1	94.8	94.5	94.6	88.0	85.5	86.0
2	93.9	94.6	94.8	81.3	86.2	87.1

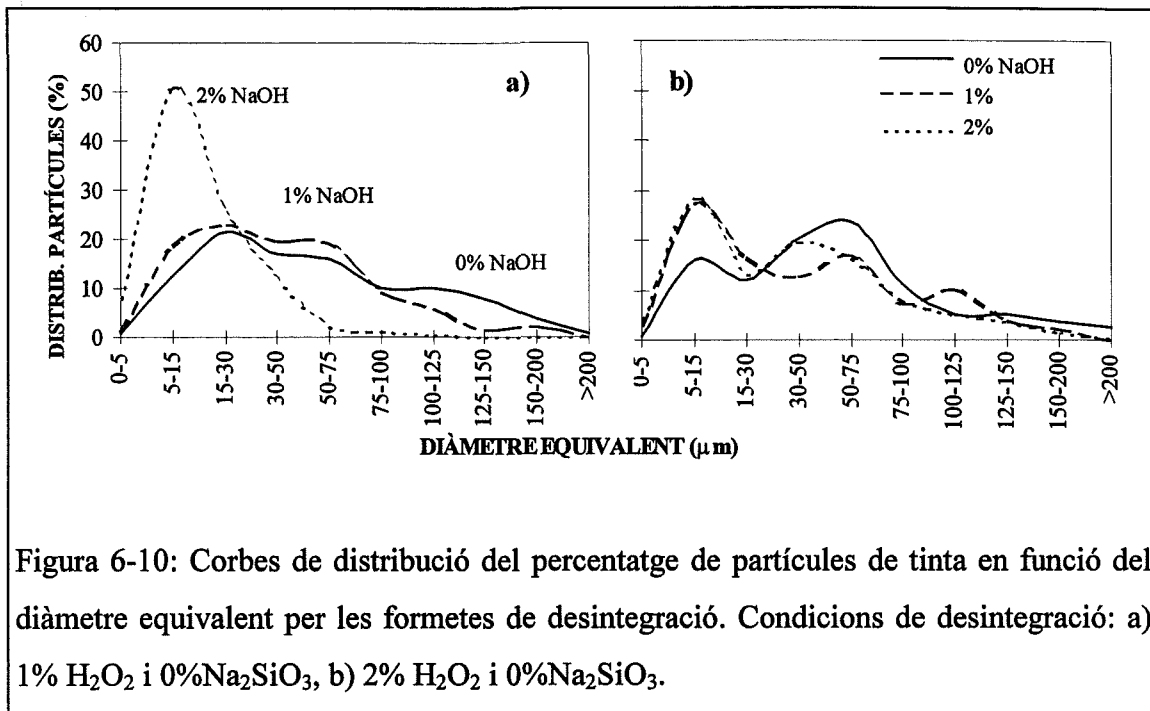
Aquests valors ens permeten establir les primeres conclusions respecte l'efecte del peròxid d'hidrogen en el destintatge de papers d'alta qualitat. És evident que la millora de la blancor en afegir el reactiu no és altament significativa i que el factor de destintabilitat no presenta variacions importants en incrementar el percentatge de peròxid. El peròxid d'hidrogen per tant, no presenta un efecte blanquejant sobre les fibres cel·lulòsiques que conformen el paperot sotmès a estudi. La seva actuació s'ha de buscar en combinació amb l'addició d'hidròxid sòdic.

Respecte la influència del peròxid d'hidrogen, Ferguson (1991) afirma que incrementar el % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> fa augmentar la blancor, sempre i quan es mantinguin constants els percentatges de la resta de reactius químics. Carré et al. (1994) demostren que durant la desintegració, el peròxid d'hidrogen no millora l'alliberament de la tinta.

El peròxid d'hidrogen, tal com se citava en l'apartat 2.7.2, necessita la presència d'un medi alcalí per alliberar els anions perhidroxil HOO<sup>-</sup> responsables del blanqueig oxidatiu dels grups cromòfors de la lignina. La reacció ajustada seria la següent:



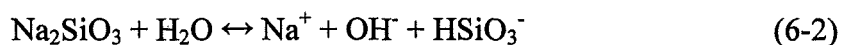
L'hidròxid sòdic promou el trencament heterolític del peròxid d'hidrogen, activant el poder oxidant i alhora disminuint la concentració d'anions hidroxil. Aquesta funció de l'hidròxid sòdic es veu reflectida en les corbes de distribució de percentatges de partícules, tal com s'observa a la figura 6-10.



En incrementar la presència de peròxid en absència de silicat disminueix l'efecte dispersant de l'hidròxid sòdic perquè la quantitat d'anions hidroxil capaços de dispersar les partícules de tinta és inferior. Si la representació de les corbes de distribució es fa en presència de silicat sòdic, aquest actua com efecte principal sobre la distribució dels diàmetres de les partícules de tinta, tal com es pot veure a la figura 6-11. En presència del 2% de silicat sòdic (gràfic a), hi ha un efecte additiu a la fragmentació de les partícules de tinta per part de l'hidròxid sòdic, que queda emmascarat completament quan el percentatge de silicat sòdic és superior (gràfic b).

El silicat sòdic addicionat al medi representa també una font d'alcalinitat, tal com es

descriu en l'apartat 2.7.3, segons la reacció:



El seu efecte es pot posar de manifest observant els pHs obtinguts a l'inici del procés de desintegració (veure taula 6-12).

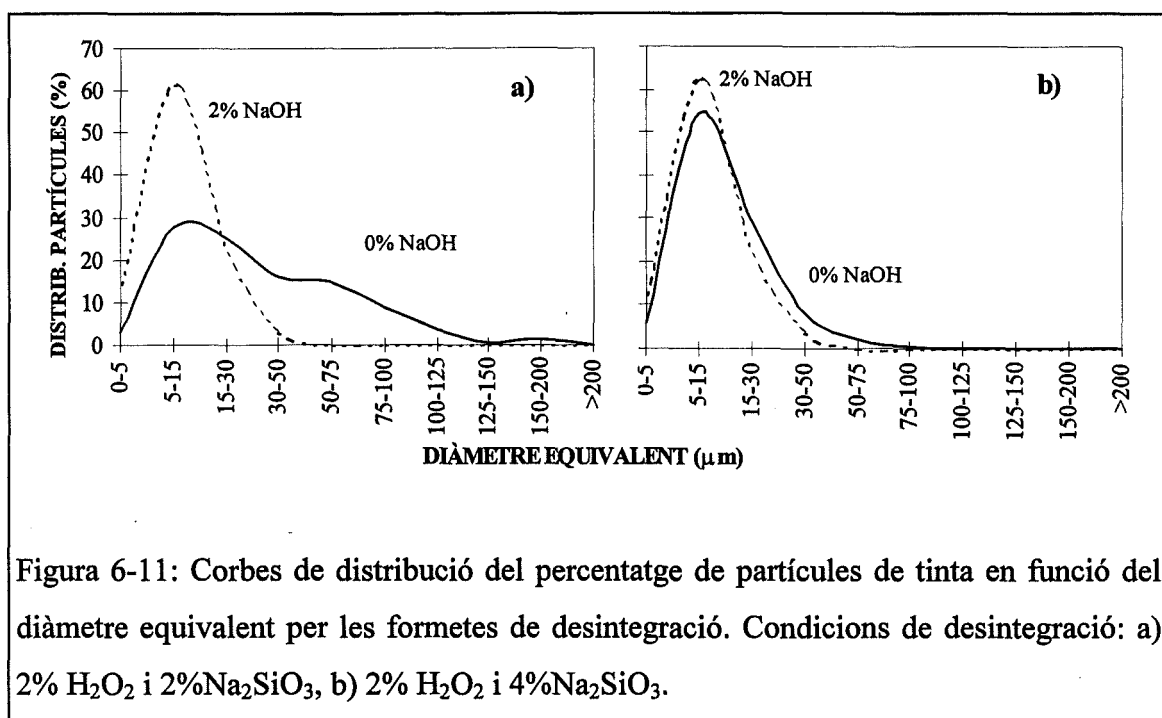


Figura 6-11: Corbes de distribució del percentatge de partícules de tinta en funció del diàmetre equivalent per les formetes de desintegració. Condicions de desintegració: a) 2%  $\text{H}_2\text{O}_2$  i 2%  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , b) 2%  $\text{H}_2\text{O}_2$  i 4%  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ .

Es pot comprovar que l'addició de silicat en absència de qualsevol altre reactiu químic incrementa el valor de pH de 7.4 a 10.6, és a dir, hi ha una aportació real d'anions hidroxil al medi. Aquest increment d'alcalinitat es manté en el mateix ordre en presència de peròxid d'hidrogen. Si en el medi hi ha presència de silicat sòdic juntament amb hidròxid sòdic, el primer tampona la suspensió al voltant d'un pH promig de 11.3.

L'únic efecte visible del peròxid d'hidrogen sobre la variació de pH és un lleuger descens d'aquest, que es tradueix però, en una variació important de les corbes de distribució de les partícules de tinta.

Taula 6-12: Valors de pH de desintegració en funció del percentatge de reactius químics adicionats.

% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	% Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	pH		
		0% NaOH	1% NaOH	2% NaOH
0	0	7.4	11.7	11.9
	2	9.9	11.8	12.1
	4	10.6	11.0	12.3
1	0	7.4	11.3	11.8
	2	10.0	11.0	11.5
	4	10.1	10.8	11.6
2	0	7.6	11.7	11.8
	2	10.0	10.9	11.4
	4	10.1	10.5	11.2

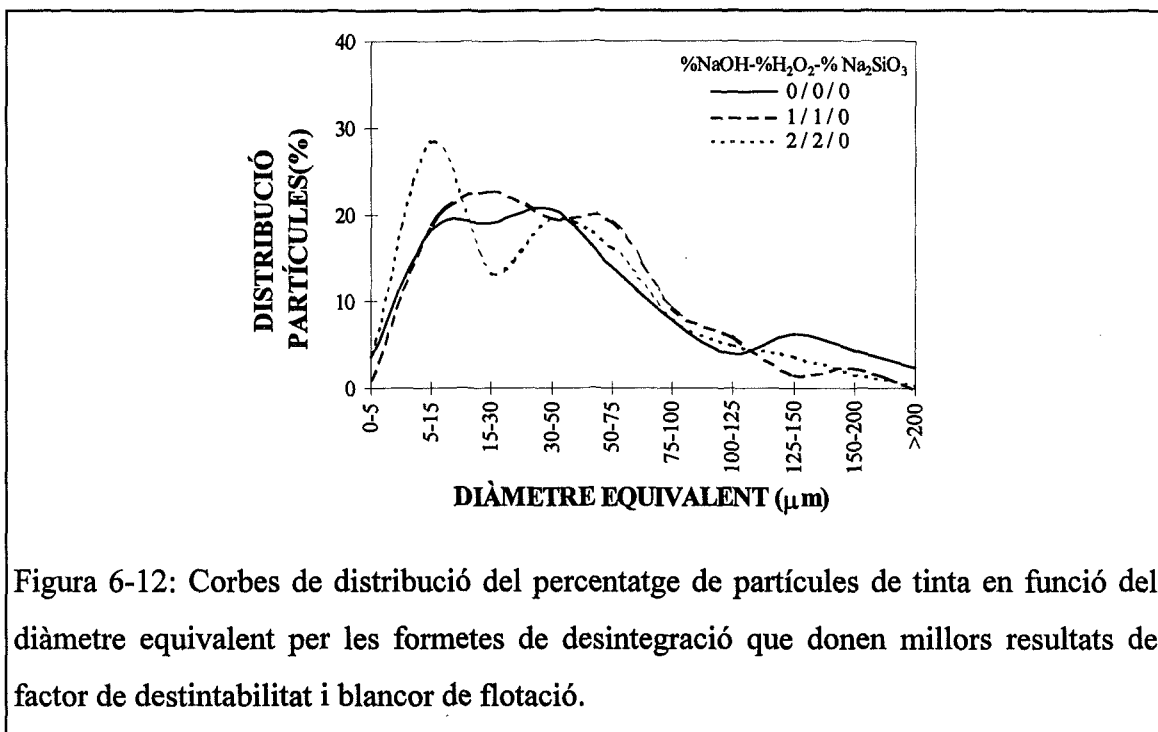
Aleshores, si l'efecte del peròxid d'hidrogen ha de servir per a compensar l'aportació d'alcalinitat de l'hidròxid sòdic i del silicat sòdic, la conclusió més clara seria que les millors condicions són aquelles en les quals no hi ha presència de cap d'aquests reactius químics. Si comparem els histogrames d'aquests tipus d'experiments amb els histogrames corresponents a les millors condicions de destintatge (veure figura 6-12) es pot concloure que en les condicions 0% NaOH /0% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ 0% Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, el percentatge de petites partícules de tinta és comparable amb les altres condicions químiques, però en canvi, sí que hi ha un percentatge important de partícules grosses amb diàmetres superiors a 125 µm (~13%).

Després del procés de flotació resten en la suspensió fibrosa aquelles partícules de tinta més difícils d'eliminar o bé aquelles partícules que es redepositen al damunt de les fibres cel·lulòsiques o pigments minerals. És important, en conseqüència, analitzar mitjançant el tractament d'imatges les formetes procedents de l'etapa de flotació, per a veure els efectes que aquesta ha tingut sobre l'eliminació d'aquestes partícules de tinta. Els resultats obtinguts s'il·lustren a la figura 6-13, on es pot observar que en l'experiment en el qual no hi ha hagut addició de reactius químics, el percentatge de partícules petites (<10 µm) és molt elevat (~73%), mentre que en els dos casos en els quals hi ha hagut

addició de reactius químics, aquest percentatge és inferior:

2% NaOH, 2% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> i 0% Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>      ~62%

1% NaOH, 1% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> i 0% Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>      ~52%



Es poden comparar aquestes corbes de distribució amb les que s'obtenen a partir dels experiments amb pitjors factors de destintabilitat o blancor de flotació (figura 6-14). En aquests experiments, el percentatge de partícules que resten en les formetes de flotació amb diàmetres equivalents inferiors a 10 μm és elevat, però també ho és el percentatge de partícules amb diàmetres entre 15-30 μm. En aquests experiments no hi ha hagut una bona eliminació d'aquestes partícules de tinta.



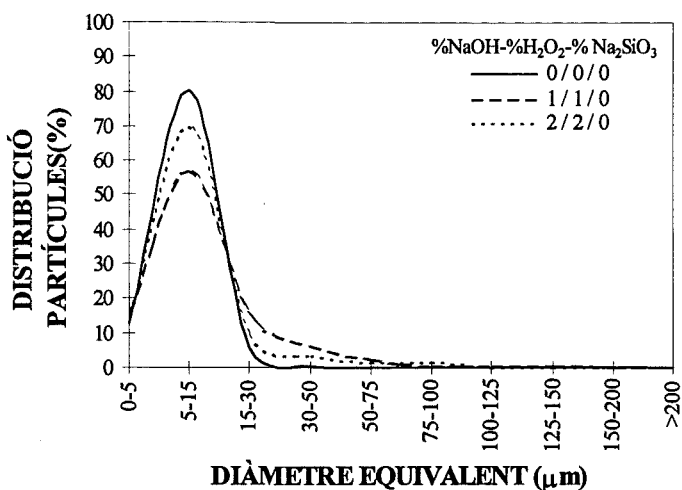


Figura 6-13: Corbes de distribució del percentatge de partícules de tinta en funció del diàmetre equivalent per les formetes de flotació que donen millors resultats de factor de destintabilitat i blancor de flotació. Condicions constants:  $q=775$  L/h.

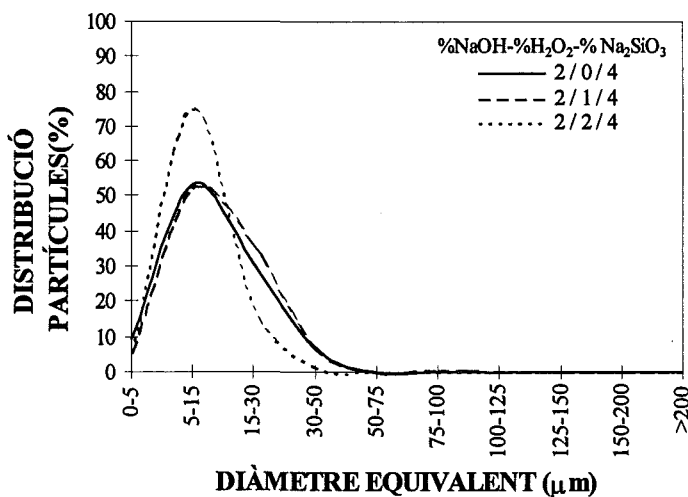


Figura 6-14: Corbes de distribució del percentatge de partícules de tinta en funció del diàmetre equivalent per les formetes de flotació que donen els pitjors resultats de factor de destintabilitat i blancor de flotació. Condicions constants:  $q=325$  L/h.

Amb les dades d'anàlisi d'imatge de les formetes de flotació i desintegració es pot obtenir l'eficàcia d'eliminació de tinta en funció dels ppm de superfície impresa aplicant l'expressió 4.4. Els valors d'eficàcia obtinguts es presenten en la taula I-2 de l'annex I.

Si s'observen els valors presentats en aquesta taula es pot comprovar que les millors eficàcies d'eliminació de tinta per flotació, calculades en funció dels ppm de tinta presents en les formetes de flotació respecte els ppm de tinta presents en les formetes de desintegració, corresponen als experiments següents:

0% NaOH, 0% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> i 0% Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>

1% NaOH, 1% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> i 0% Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>

0% NaOH, 2% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> i 0% Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>

és a dir, en absència completa de silicat sòdic i amb presència de peròxid combinada amb l'addició d'hidròxid sòdic.

En aquests resultats ens apareix un nou experiment amb un valor d'índex d'eficàcia de la flotació elevat però que no havia destacat fins ara. Les condicions de treball de 0% NaOH, 2% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> i 0% Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> donen els resultats de blancor i factor de destintabilitat següents:

q = 325 L/h	blancor ISO (%) = 93.9	factor de destintabilitat (%) = 81.3
q = 550 L/h	blancor ISO (%) = 94.6	factor de destintabilitat (%) = 86.2
q = 775 L/h	blancor ISO (%) = 94.8	factor de destintabilitat (%) = 87.1

No es tracta de les millors condicions de treball des del punt de vista de blancor de les formetes de flotació i factor de destintabilitat, però en canvi, sí que hi ha la millor eliminació de tinta. Si s'observa la taula 6-10, l'experiment esmentat és el que presenta el diàmetre equivalent promig més elevat de tots (43.1 µm) i també un dels valors de superfície impresa per les partícules de tinta presents en la formeta, més alt de tots (62106 ppm).

La representació gràfica de la distribució de partícules en la formeta de desintegració i en les flotacions corresponents es mostra a la figura 6-15, on es posa de manifest que hi ha una molt bona eliminació de partícules de tinta de diàmetres grans, quedant en la formeta només aquelles partícules que han estat difícils d'eliminar i que al ser petites

indueixen un to grisós a la formeta de flotació.

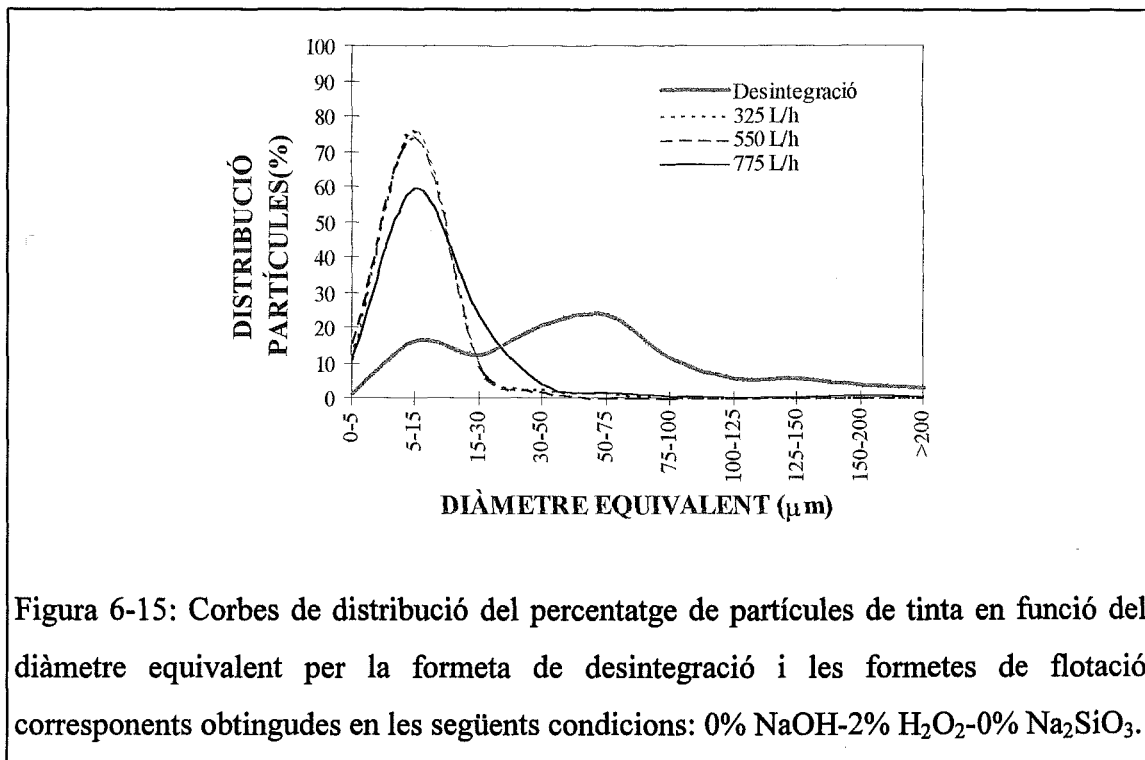


Figura 6-15: Corbes de distribució del percentatge de partícules de tinta en funció del diàmetre equivalent per la formeta de desintegració i les formetes de flotació corresponents obtingudes en les següents condicions: 0% NaOH-2% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-0% Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>.

Cal tenir en compte, per tant, totes les anàlisis que estan a l'abast per poder avaluar les millors condicions i poder concloure que tant el silicat sòdic com l'hidròxid sòdic presenten un poder dispersant de les partícules de tinta i que el percentatge de peròxid d'hidrogen no afecta aquesta dispersió però contribueix a disminuir-la quan s'addiciona hidròxid sòdic.

La justificació dels efectes dispersants que mostren tant l'hidròxid sòdic com el silicat sòdic cal trobar-la en les interaccions dels components de la suspensió paperera procedent de la desintegració de papers estucats d'alta qualitat. Quan les partícules de la suspensió es posen en contacte, les diferents energies superficials dels components d'aquesta, especialment de les partícules de tinta, fibres, fins i càrregues, són la clau del destintatge. L'energia superficial depèn principalment de la estructura química de la superfície de les partícules. La taula 6-13 il·lustra les variacions de les energies superficials característiques dels components d'una suspensió paperera.

Com més elevada és l'energia superficial, més propietats hidrofíliques presenta la substància. Ara bé, aquestes propietats hidrofíliques són generals pels sistemes químics utilitzats i permeten explicar els fenòmens bàsics implicats en el destintatge i descrits amb més detall en el capítol d'introducció a la flotació.

Taula 6-13: Energies superficials de diferents compostos (Kamutzki, 1983).

Substància	Energia superficial a 20°C (mJ/m <sup>2</sup> )
Tinta base oli vegetal (offset)	29.5
Aigua	72.8
Carbonat càlcic	78.0
Cel·lulosa	200-300
Caolí	508-668

Per a explicar els diferents comportaments dels reactius químics emprats, cal tenir en compte tota una sèrie d'interaccions distintes i que són les responsables de l'estabilització de la suspensió. Es resumeixen en aquests quatre grups:

- i) Interaccions electrostàtiques
- ii) Forces de van der Waals
- iii) Enllaços d'hidrogen
- iv) Interaccions estèriques entre molècules adsorbides.

Les interaccions electrostàtiques tenen una influència important en la físico-química del destintatge. Depenen de la càrrega superficial de les partícules i generalment són de repulsió. La càrrega superficial de qualsevol component pot variar per fenòmens de ionització dels grups funcionals. Així, la cel·lulosa en medi alcalí presenta una càrrega superficial negativa deguda a la ionització dels grups carboxils (-COO<sup>-</sup>). L'estudi de les càrregues elèctriques de les partícules de tinta offset van permetre determinar la

presència de càrrega aniónica en la seva superfície que disminuïa en augmentar la concentració de ions calci (Larsson et al., 1984). En condicions alcalines, el caolí emprat com a pigment majoritari en la capa d'estucat, deu la seva càrrega superficial a la dissociació de grups aluminol i silanol aportant grups hidroxil al medi i també a la substitució isomòrfica d'àtoms de silici per àtoms d'alumini, creant una càrrega estructural negativa.

L'equilibri entre les diferents espècies químiques predominants del silicat són funció del pH i de la seva consistència. A pHs alcalins i consistències mitjanes predominen les espècies  $\text{Si(OH)}_4$ ,  $\text{SiO(OH)}_3^-$ ,  $\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-}$  i  $\text{Si}_4\text{O}_6(\text{OH})_6^{2-}$ , tal com s'observa en la figura 2-8, totes carregades negativament i per tant amb capacitat d'incrementar la repulsió electrostàtica entre els components de la suspensió.

Tots els components de la suspensió paperera (fibres, tinta, pigments) i els reactius químics addicionats presenten càrregues negatives en condicions alcalines, la qual cosa significa que les interaccions electrostàtiques de repulsió que es generen asseguren una bona dispersió de la suspensió.

Quan es treballa en absència d'hidròxid sòdic, la dispersió que produeix el silicat sòdic segueix essent molt important. En aquestes condicions, la ionització d'alguns components pràcticament no ha variat com és el cas de les fibres cel·lulòsiques o del caolí i el silicat es converteix en una font d'alcalinitat amb capacitat d'aportar grups hidroxil al medi segons l'equació 6-2. A pHs lleugerament inferiors a 10 el silicat pot estar en equilibri amb les seves espècies polimèriques corresponents, essent responsables de repulsions estèriques amb els vehicles saponificats de les tintes i els tensioactius aniònics emprats.

Perquè es produeixi l'aglomeració de les partícules de tinta despresa i facilitar d'aquesta manera l'eliminació per flotació, l'energia potencial total d'interacció ha d'aconseguir un equilibri entre el sumatori de les energies potencials de repulsió i d'atracció del sistema segons l'expressió:

$$V_T = V_R + V_A$$

on,  $V_T$  : Energia potencial total d'interacció, que varia amb la distància "h" entre dues partícules.

$V_R$  : Energia potencial de repulsió.

$V_A$  : Energia potencial d'atracció (majoritàriament forces de van der Waals).

Si s'assumeix que les forces atractives de van der Waals són constants per les diferents partícules ja que són funció de la geometria de la partícula i de la seva estructura química, aleshores el potencial total  $V_T$  dependrà de les energies potencials de repulsió i més concretament de les interaccions electrostàtiques entre els components del sistema.

Així, a pHs alcalins promoguts per l'addició d'hidròxid sòdic, hi ha un increment de la repulsió electrostàtica per la ionització dels grups funcionals superficials de les partícules de tinta, les fibres cel·lulòsiques i els pigments procedents de la capa d'estucat.

Sense presència de hidròxid sòdic però amb addició de silicat sòdic, l'energia potencial de repulsió es veu incrementada per dues bandes:

i) En primer lloc, per l'alcalinitat aportada pel silicat segons l'equilibri químic descrit en l'equació 6-2, i fonamentada en els valors de pH mostrats en la taula 6-11.

ii) En segon lloc, pel petit increment en la repulsió estèrica promoguda per les formes polimèriques del silicat presents en aquestes condicions i que s'absorbeixen sobre els polímers que conformen tant la capa d'estucat com les tintes d'impressió offset.

La presència de peròxid d'hidrogen neutralitza els grups hidroxils presents en solució, aleshores, l'efecte dispersant generat per les alcalinitats elevades queda lleugerament disminuït en presència de peròxid d'hidrogen.

Així, les interaccions electrostàtiques de repulsió dominen els components de la suspensió mantenint-los dispersats d'una forma estable i en funció principalment de l'alcalinitat del medi. L'etapa de flotació és menys efectiva com més dispersades estan les partícules de tinta, és a dir, en presència de percentatges de silicat sòdic i hidròxid

sòdic elevats i en absència completa de peròxid d'hidrogen.

Cal tenir en compte que aquestes interaccions corresponen a un disseny experimental determinat on es destina paperot estucat d'alta qualitat en un sistema tancat en el qual pràcticament no hi ha aportació de metalls pesats i per tant, les funcions que típicament s'han assignat al peròxid d'hidrogen i al silicat no es duen a terme. És interessant per tant, de conèixer el comportament d'aquests reactius químics en aquests sistemes desconeguts pels industrials paperers.

Ara només cal avaluar el rendiment en sòlids del procés per a determinar si les millors condicions d'eliminació de tinta i obtenció de blancor també contribueixen en pèrdues de matèria sòlida petites.

### 6.4.3 Rendiment en sòlids

Les anàlisis de les escumes generades durant el procés de flotació han permès obtenir els resultats de rendiment en sòlids i el percentatge de matèria inorgànica que es presenten en la taula I-3 de l'annex I.

L'anàlisi estadística de la influència de les variables sobre el rendiment en sòlids i el percentatge de matèria inorgànica demostra que el silicat sòdic torna a ser la variable més significativa, tal com es mostra en les taules 6-14 i 6-15.

Si es representa gràficament la variació del percentatge de cendres que contenen les escumes de flotació en funció de la quantitat de silicat sòdic present (figures 6-16 i 6-17), s'observa que la variació d'aquest percentatge de cendres no és uniforme per a totes les formulacions emprades. Així, hi ha disminucions importants en les combinacions: 1% NaOH-0% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 1% NaOH-2% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 2% NaOH-0% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 2% NaOH-1% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, i en canvi les combinacions 0% NaOH-0% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 1% NaOH-1% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 2% NaOH-2% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 0% NaOH-2% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, presenten variacions molt més suaus en funció del percentatge de silicat sòdic emprat en la desintegració.

Taula 6-14: Resultats del test d'efectes de les variables: concentració d'NaOH (%), concentració d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (%), concentració d'Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> (%) i les interaccions d'ordre superior corresponents, i del cabal d'aire aplicat (q) sobre la resposta rendiment en sòlids per a l'etapa global de desintegració més flotació.

Variables	Graus de llibertat	Suma de quadrats	F-Rati	Prob >F
NaOH (%)	2	11.12	0.87	0.43
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (%)	2	93.91	7.37	0.00
Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> (%)	2	125.32	9.84	0.00
q (L/h)	2	42.92	3.37	0.04
NaOH * H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	4	108.59	4.26	0.01
NaOH * Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	4	89.63	3.52	0.01
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> * Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	4	50.33	1.98	0.12
NaOH * H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> * Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	8	134.16	2.63	0.02

En les representacions gràfiques es pot comprovar l'efecte del silicat sòdic sobre l'eliminació de càrregues durant la flotació. S'observa una variació important de pèrdues de càrregues en augmentar el percentatge de silicat sòdic.

El cabal d'aire aplicat durant l'etapa de flotació té molta menys significació que les proporcions de reactiu químic aplicades en la desintegració.

Els resultats obtinguts sobre la disminució de les pèrdues de matèria inorgànica en les escumes de flotació en incrementar el percentatge de silicat sòdic es veuen corroborats pels treballs realitzats per Liphard et al. (1993) i per Mathur (1994). Aquesta disminució en l'eliminació de pigments per les escumes de flotació té la seva explicació en l'absorció del silicat sobre la superfície dels pigments impedit que les bombolles d'aire els arrossequin fins la superfície principalment per impediments estèrics.

Taula 6-15: Resultats del test d'efectes de les variables: concentració d'NaOH (%),



concentració d' $\text{H}_2\text{O}_2$  (%), concentració d' $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  (%) i les interaccions d'ordre superior corresponents, i del cabal d'aire aplicat (q) sobre la resposta percentatge de matèria inorgànica en els escumes per a l'etapa de flotació.

Variables	Graus de llibertat	Suma de quadrats	F-Rati	Prob >F
NaOH (%)	2	24.45	0.70	0.51
$\text{H}_2\text{O}_2$ (%)	2	263.16	7.48	0.00
$\text{Na}_2\text{SiO}_3$ (%)	2	1389.03	39.49	0.00
q (L/h)	2	123.12	3.50	0.04
NaOH * $\text{H}_2\text{O}_2$	4	280.89	3.99	0.01
NaOH * $\text{Na}_2\text{SiO}_3$	4	528.46	7.51	0.00
$\text{H}_2\text{O}_2$ * $\text{Na}_2\text{SiO}_3$	4	54.86	0.78	0.55
NaOH * $\text{H}_2\text{O}_2$ * $\text{Na}_2\text{SiO}_3$	8	265.32	1.89	0.09

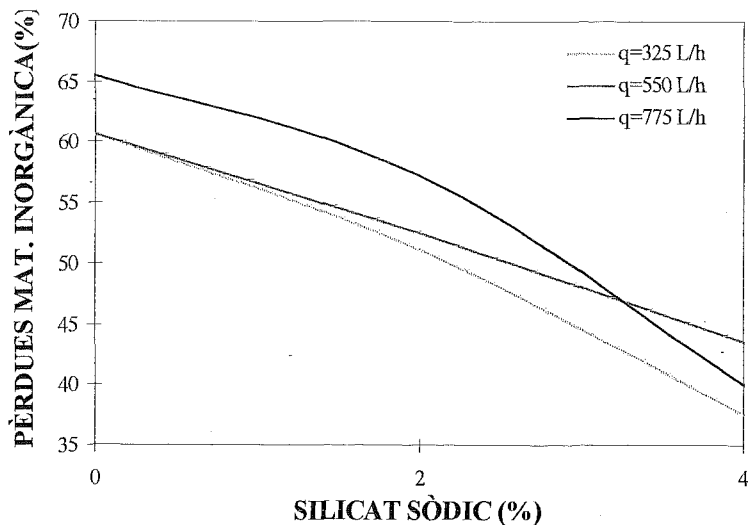


Figura 6-16: Variació del percentatge de matèria inorgànica perduda amb les escumes de flotació en funció del percentatge de silicat sòdic. Condicions constants de 2% NaOH i 1%  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

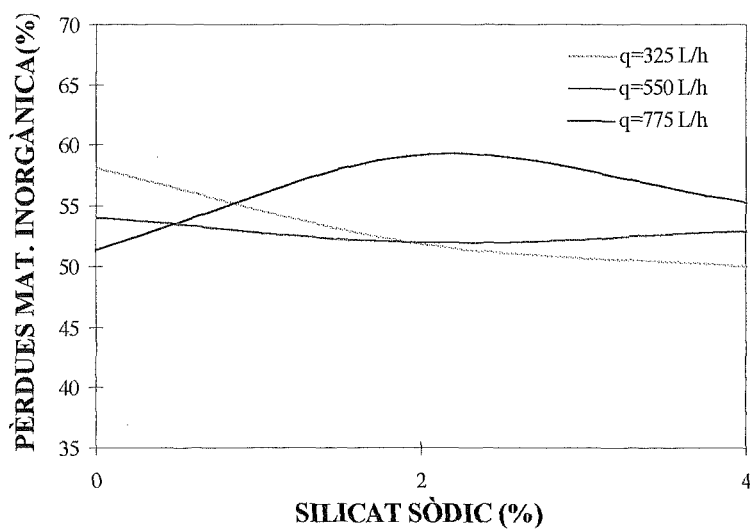


Figura 6-17: Variació del percentatge de matèria inorgànica perduda amb les escumes de flotació en funció del percentatge de silicat sòdic. Condicions constants de 0% NaOH i 0% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

**7. ANÀLISI DE L'ETAPA DE FLOTACIÓ.  
VARIABLES HIDRODINÀMIQUES  
I CINÈTIQUES DE FLOTACIÓ**

## 7.1 INTRODUCCIÓ

El procés de flotació és una tècnica de separació físico-química que depèn de la hidrofobicitat relativa de dues fases sòlides (fibres i tinta) dispersades en un medi aquós. La separació es duu a terme mitjançant la interacció de la fase més hidrofòbica amb les bombolles d'aire generades en la cel·la de flotació. Aquestes bombolles d'aire en el seu moviment ascensional arrossegueu fins la superfície les partícules adherides.

La flotació és un macroprocés constituït per una gran quantitat de microprocessos sense els quals no hi hauria eliminació de les partícules de tinta. Aquests microprocessos, que es podrien resumir en l'acostament d'una partícula a una bombolla d'aire, el trencament de la pel·lícula líquida que les separa i l'agregació bombolla/partícula seguida de l'estabilització d'aquest conjunt, depenen enormement de les interaccions físico-químiques i hidrodinàmiques. Cadascuna d'aquestes probabilitats depèn de variables diferents segons expressions ben complexes i el seu producte genera la probabilitat de flotació, és a dir, l'eficàcia de l'etapa de flotació.

La variació de l'eficàcia de flotació amb el temps de flotació, en funció dels diferents paràmetres que afecten els microprocessos de flotació permet d'estudiar la cinètica del procés.

## 7.2 OBJECTIUS

Els objectius principals d'aquest capítol són, per una banda estudiar la influència d'una sèrie de variables experimentals sobre l'eficàcia del procés de flotació i per altra banda, analitzar les cinètiques de flotació, és a dir, l'evolució de l'eliminació de tinta en funció del temps de flotació.

Les variables experimentals que s'avaluen són la consistència de flotació ( $c$ ), el cabal d'aire aplicat en l'etapa de flotació ( $q$ ) i la velocitat d'agitació durant la flotació ( $N$ ). Per a

l'estudi de les cinètiques de flotació, tal com es descriu en l'apartat 4.5 del capítol 4 de materials i mètodes, es prenen mostres a 3, 6, 9 i 12 min de flotació.

### 7.3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Durant els experiments duts a terme en la primera part d'aquest capítol, es mantenen constants els següents paràmetres:

Volum de mostra desintegrada: 20 L.

Temperatura inicial de la desintegració: 50°C.

Velocitat d'agitació durant la desintegració: 1400 rpm.

Consistència de desintegració: 10%.

Temps de desintegració: 15 min.

Tipus de paper: estucat i imprès de forma homogènia.

Tipus de tensioactiu: Olinor 1040 de Pulcra S.A.

Percentatges de reactius químics (sobre base de paper sec):

NaOH: 1%

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 1%

Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>: 2.5%

tensioactiu: 1%

E.D.T.A.: 0.5%

Duresa de l'aigua: 190 ppm CaCO<sub>3</sub> (19 °fH).

Consistència després de la desintegració: 5%.

Temps d'hiperentat: 10 min.

Sedàs emprat en l'hiperentat: 60 mesh.

Pressió de l'aigua durant l'hiperentat: 1.5 atm.

Volum de flotació: 50 L.

Pressió d'aire en la flotació: 1 atm.

Les variables es mouen dins els intervals següents:

Consistència de flotació (c): 0.75 - 1.25 %.

Cabal d'aire aplicat durant la flotació (q): 500 - 1000 L/h.

Velocitat d'agitació durant la flotació (N): 850 - 1450 rpm.

La realització d'un experiment s'ha descrit detalladament en l'apartat 4.5 (Descripció d'un experiment tipus). De les mostres obtingudes es realitzen les anàlisis especificades en l'apartat 4.6 (Mètodes analítics de caracterització).

## 7.4 RESULTATS I DISCUSSIÓ

### 7.4.1 Anàlisi de blancor

Les condicions de desintegració i hiperentat es mantenen constants durant tots els experiments duts a terme per a l'anàlisi de les variables de flotació. Els valors de blancor promig d'aquestes dues etapes es presenten en la taula 7-1. Els resultats de blancor obtinguts a partir de les formetes de flotació en funció de la consistència de flotació (c, %), de la velocitat d'agitació durant la flotació (N, rpm) i del cabal d'aire aplicat durant la flotació (q, L/h), es mostren en la taula 7-2.

Taula 7-1: Resultats de blancor de les formetes de desintegració i hiperentat amb un interval de confiança del 95%.

	Valor mig
Blancor desintegració (%)	78.3 ± 0.6
Blancor hiperentat (%)	96.9 ± 0.2

Per a tots els experiments efectuats, es calcula el terme eficàcia de destintatge aplicant la fórmula 5-2, descrita en el capítol 5. Cal tenir en compte que en aquest cas, l'única variable que intervé en el càlcul del factor de destintabilitat ( $E_F$ ) és la blancor de flotació. Així, l'anàlisi de la variància realitzada sobre la blancor de flotació o sobre el factor de destintabilitat dóna els mateixos resultats, per la qual cosa es presentaran només els

resultats en funció del factor de destintabilitat. La blancor del paper sense imprimir sotmès a les mateixes condicions de desintegració pren el valor  $95.9 \pm 0.8$ . Els valors del factor de destintabilitat obtinguts en les diferents condicions de flotació estudiades es poden observar en la taula 7-3.

Taula 7-2: Resultats de blancor de les formetes de flotació (amb un interval de confiança del 95%) en funció de la consistència de flotació (c), velocitat d'agitació (N) i cabal d'aire aplicat (q), per un temps total de flotació de 12 min.

	N (rpm)	BLANCOR FLOTACIÓ (%)		
		q = 500 L/h	q = 750 L/h	q = 1000 L/h
c = 0.75%	850	85.5 ± 1.2	84.5 ± 0.9	85.4 ± 1.0
	1150	88.2 ± 0.7	88.7 ± 0.7	88.1 ± 0.7
	1450	89.8 ± 0.8	89.0 ± 0.8	88.9 ± 0.7
c = 1%	850	87.4 ± 1.0	87.7 ± 1.1	87.6 ± 1.1
	1150	89.6 ± 0.9	90.8 ± 0.8	90.9 ± 0.7
	1450	90.6 ± 0.8	91.2 ± 0.8	92.0 ± 0.6
c = 1.25%	850	87.1 ± 1.2	89.2 ± 1.0	90.1 ± 1.1
	1150	91.7 ± 1.0	92.5 ± 0.8	92.5 ± 0.6
	1450	92.9 ± 0.8	93.0 ± 0.8	93.8 ± 0.6

L'anàlisi estadística dels efectes principals i de les interaccions d'ordre 2 entre els paràmetres estudiats, sobre el factor de destintabilitat com a variable resposta, dona els resultats presentats a la taula 7-4.

Tal com s'observa a la taula 7-4, els efectes de les variables velocitat d'agitació i consistència de flotació són altament significatius. El cabal d'aire influeix en la variació de l'eficàcia de destintatge però de forma menys significativa. Les interaccions d'ordre superior no són significatives. Si es representa gràficament la variació de l'eficàcia de flotació en funció de la velocitat d'agitació per a les tres consistències estudiades, mantenint el cabal d'aire constant, s'obté la figura 7-1.

Taula 7-3: Variació del factor de destintabilitat en funció de la consistència de flotació (c), de la velocitat d'agitació (N) i del cabal d'aire (q) per un temps de flotació de 12 min.

	N (rpm)	FACTOR DE DESTINTABILITAT (%)		
		(basat en la blancor)		
		q = 500L/h	q = 750 L/h	q = 1000 L/h
c = 0.75%	850	40.8	35.4	40.4
	1150	56.2	58.9	55.6
	1450	65.4	60.5	60.3
c = 1%	850	51.7	53.4	52.8
	1150	63.8	71.1	71.3
	1450	70.0	73.4	77.7
c = 1.25%	850	50.1	61.8	66.7
	1150	76.2	80.8	80.7
	1450	82.6	83.6	87.9

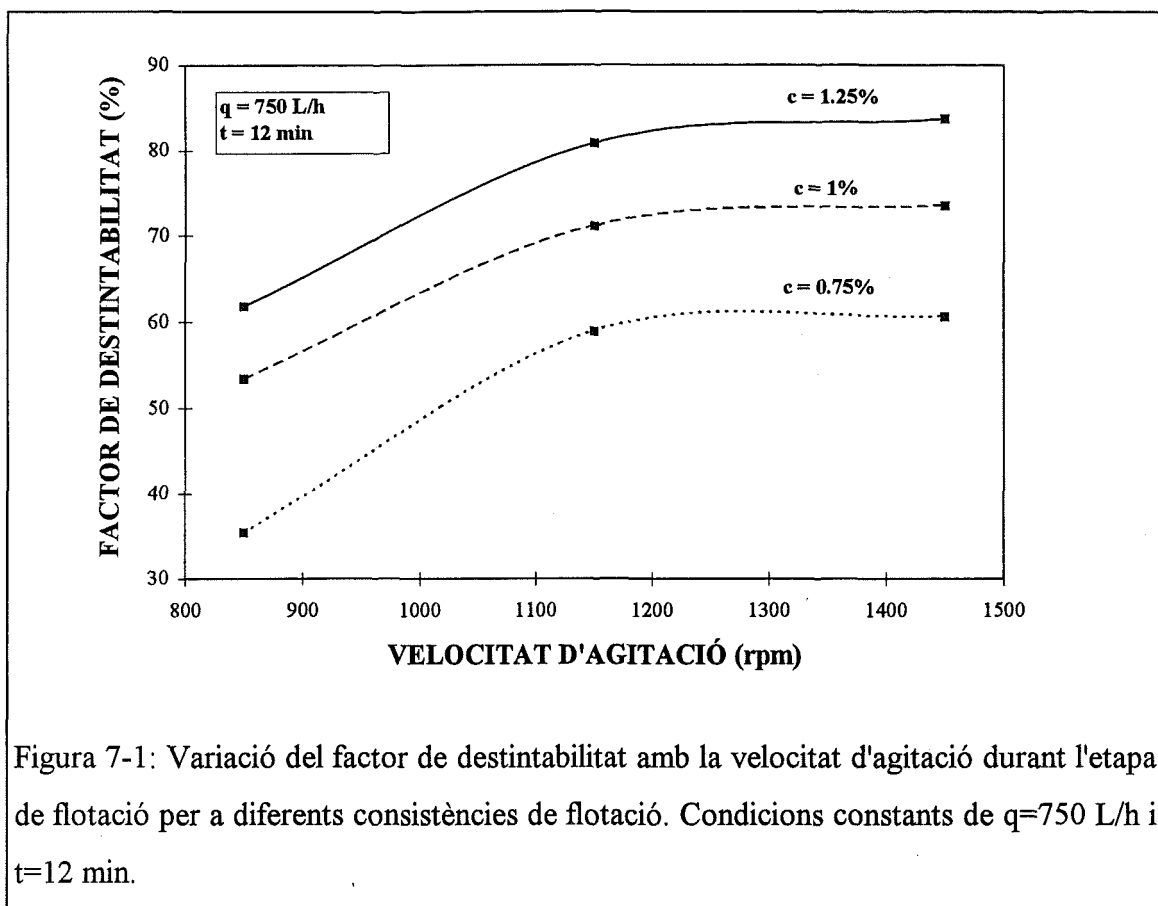
Taula 7-4: Resultats del test d'efectes de les variables de l'etapa de flotació: consistència de flotació (c), velocitat d'agitació durant la flotació (N), cabal d'aire (q) i les interaccions d'ordre dos corresponents sobre la resposta factor de destintabilitat (%) basat en la blancor.

Variables	Graus de llibertat	Suma de quadrats	F-Rati	Prob >F
c (%)	2	2166.87	113.48	0.00
N (rpm)	2	2654.12	139.00	0.00
q (L/h)	2	75.49	3.95	0.06
c * N	4	15.03	0.39	0.81
c * q	4	103.50	2.71	0.11
q * N	4	28.55	0.75	0.59

La tendència que s'observa en aquesta representació gràfica es manté per a tots els cabals d'aire estudiats. L'anàlisi d'aquesta representació permet observar un increment del valor

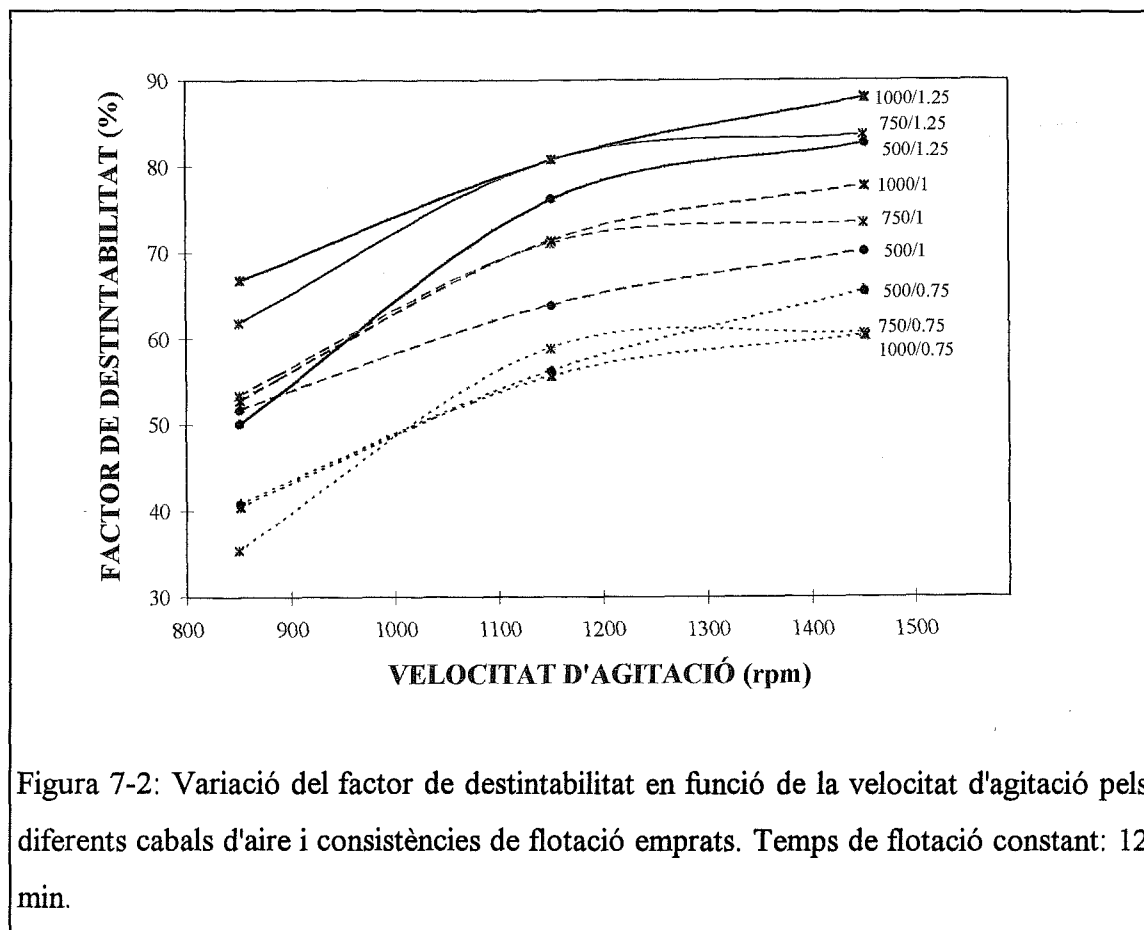


del factor de destintabilitat  $E_F$  en funció del nivell d'agitació aplicat, per a totes les consistències estudiades. Aquest increment no segueix una tendència lineal sinó un creixement polinomial amb un valor asimptòtic. Si aquesta representació gràfica es duu a terme per a tots els cabals d'aire i consistències de flotació estudiats, s'obté la figura 7-2.



En la figura 7-2 s'observa de nou la tendència creixent del factor de destintabilitat en funció de la velocitat d'agitació. Un altre fenomen important que s'observa és l'agrupament de les gràfiques en funció de la consistència de flotació. Així, els experiments duts a terme amb consistències de flotació baixes (0.75%) són els que presenten els valors del factor de destintabilitat inferiors, mentre que els experiments duts a terme a consistències de flotació superiors (1.25%), donen els màxims valors d'eficàcia representats. També es pot observar que els cabals d'aire aplicats durant el procés de

flotació presenten variacions poc significatives que confirmen l'anàlisi de la variància presentat en la taula 7-4.



La proporcionalitat directa entre el factor de destintabilitat i la consistència de flotació es confirma amb la representació de la figura 7-3.

Les tendències creixents es mantenen per a tots els experiments excepte quan les condicions de flotació es corresponen amb  $q=500$  L/h i  $N=850$  rpm, on el creixement és menys significatiu.

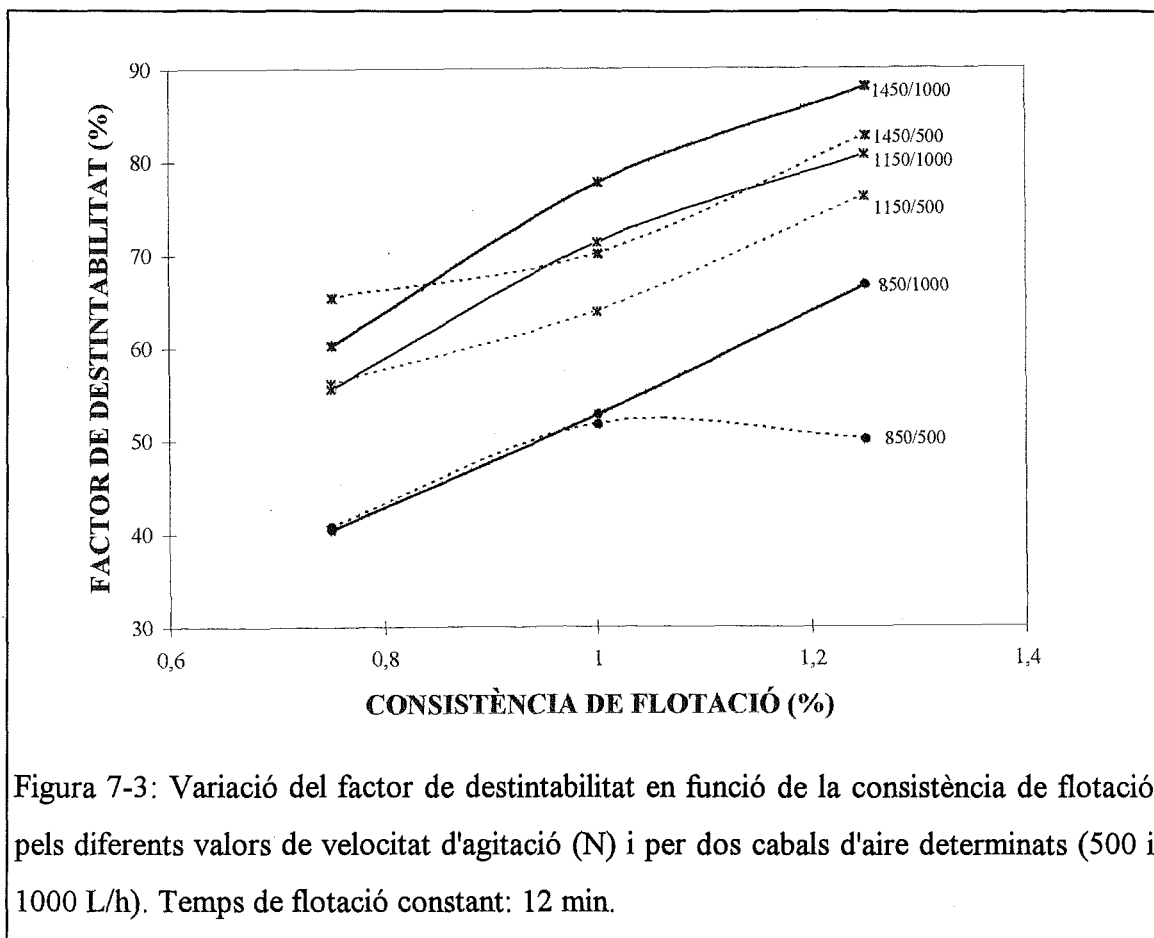


Figura 7-3: Variació del factor de destintabilitat en funció de la consistència de flotació pels diferents valors de velocitat d'agitació (N) i per dos cabals d'aire determinats (500 i 1000 L/h). Temps de flotació constant: 12 min.

#### 7.4.2 Anàlisi de la concentració efectiva de tinta residual (ERIC)

Les formetes obtingudes en l'estudi experimental de l'etapa de flotació s'han sotmès també a l'anàlisi de la concentració efectiva de tinta residual, més conegut com ERIC (*effective residual ink concentration*) i descrit en l'apartat 4.6.3 del capítol 4 de materials i mètodes. Els resultats de concentració efectiva de tinta residual de les formetes de flotació obtingudes en les diferents condicions de treball es presenten en la taula 7-5.

Amb els valors de la concentració efectiva de tinta residual es pot calcular un factor de destintabilitat, segons l'expressió:

$$E_{F(\text{ERIC})} = \left( \frac{\text{ERIC}_D - \text{ERIC}_F}{\text{ERIC}_D - \text{ERIC}_H} \right) \cdot 100 \quad (7-1)$$

on,

$E_{F(ERIC)}$  : Factor de destintabilitat basat en l'anàlisi d'ERIC (%).

$ERIC_F$  : Concentració efectiva de tinta residual de les formetes de flotació (ppm).

$ERIC_D$  : Concentració efectiva de tinta residual de les formetes de desintegració (ppm).

$ERIC_H$  : Concentració efectiva de tinta residual de les formetes d'hiperentat (ppm).

Taula 7-5: Resultats de concentració efectiva de tinta residual (ERIC) de les formetes de flotació en funció de la consistència de flotació (c), velocitat d'agitació (N) i cabal d'aire aplicat (q), per un temps de flotació de 12 min.

	N (rpm)	ERIC (ppm)		
		q = 500L/h	q = 750 L/h	q = 1000 L/h
c = 0.75%	850	150.2	157.1	163.0
	1150	113.7	104.0	107.5
	1450	135.8	94.0	96.4
c = 1%	850	120.9	112.7	122.5
	1150	105.5	90.1	71.1
	1450	92.3	81.4	66.5
c = 1.25%	850	139.9	97.4	98.8
	1150	75.7	66.7	77.7
	1450	71.3	63.3	56.1

La concentració efectiva de tinta residual objectiu que ha d'assolir el procés de flotació és igual a la concentració efectiva present en les formetes d'hiperentat ( $16.5 \pm 0.9$ ). Els valors d'ERIC de les formetes de desintegració es manté constant en un valor de  $316.6 \pm 14.2$ . En la taula 7-6 es presenten els valors del factor de destintabilitat en funció de l'anàlisi d'ERIC.

Taula 7-6: Factor de destintabilitat basat en la concentració efectiva de tinta residual (ERIC) de les formetes de flotació, en funció de la consistència de flotació (c), velocitat d'agitació (N) i cabal d'aire aplicat (q), per un temps de flotació de 12 min.

	N (rpm)	FACTOR DE DESTINTABILITAT (%)		
		(basat en ERIC)		
		q = 500 L/h	q = 750 L/h	q = 1000 L/h
c = 0,75%	850	55.5	53.2	51.2
	1150	65.2	67.9	64.7
	1450	58.9	73.0	72.6
c = 1%	850	67.6	70.8	69.7
	1150	70.3	75.5	81.8
	1450	80.3	83.3	79.6
c = 1.25%	850	60.3	74.2	73.4
	1150	74.7	78.4	83.3
	1450	81.7	84.4	86.8

L'anàlisi del test d'efectes realitzat sobre els resultats de la taula 7-6 es mostren en la taula 7-7. Tal com es pot observar, la variable més significativa sobre l'eficàcia de flotació en funció de la concentració efectiva de tinta residual és la consistència de flotació seguida per la velocitat d'agitació. Les interaccions d'ordre superior no són significatives.

Si es representen gràficament els valors del factor de destintabilitat obtinguts a partir de les dades de blancor, respecte els valors del factor de destintabilitat calculats a partir de la concentració efectiva de tinta residual, s'observa una relació important entre ambdues variables, tal com mostra la figura 7-4. El coeficient de correlació quadrat entre ambdues variables és de 0.81. L'equació de regressió lineal obtinguda ens indica que la variació del factor de destintabilitat basat en l'ERIC és inferior respecte el factor de destintabilitat basat en blancor (pendent < 1). Eliminar petites quantitats de tinta provoca increments de blancor importants. Això és degut principalment a la distribució dels diàmetres de les

partícules de tinta, que com es veurà més endavant, està molt desplaçada cap als valors més baixos. També s'ha de considerar que el factor de destintabilitat basat en la blancor millora amb l'eliminació addicional de fins i càrregues de la suspensió fibrosa, mentre que els valors d'ERIC, per definició, no detecten aquestes eliminacions.

Taula 7-7: Resultats del test d'efectes de les variables de l'etapa de flotació: consistència de flotació (c), velocitat d'agitació durant la flotació (N), cabal d'aire (q) i les interaccions d'ordre dos corresponents, sobre la resposta factor de destintabilitat basat en l'anàlisi ERIC.

Variables	Graus de llibertat	Suma de quadrats	F-Rati	Prob >F
c (%)	2	1193.60	26.61	0.00
N (rpm)	2	908.14	20.25	0.00
q (L/h)	2	166.57	3.71	0.07
c * N	4	32.94	0.37	0.83
c * q	4	32.51	0.36	0.83
q * N	4	17.67	0.20	0.93

La relació de tendències entre els factors de destintabilitat calculats segons els valors de blancor o segons la concentració efectiva de tinta residual permet fer dues observacions importants:

i) Per una banda treballar amb el factor de destintabilitat en funció dels valors de blancor no genera distorsions importants respecte el comportament del procés, ja que les tendències observades amb el factor de destintabilitat en funció dels valors d'ERIC són semblants. Ara bé, el factor de destintabilitat basat en ERIC representa millor el procés d'eliminació de tinta ja que no inclou en els seus valors l'eliminació de components que tenen blancors inferiors a les fibres (principalment les càrregues)

ii) Realitzar processos de destintatge partint de mostres homogènies impreses amb el mateix tipus de tinta elimina variacions no controlables sobre la concentració efectiva de tinta residual. Així, els coeficients d'absorció tant de la tinta d'impressió com dels fins, fibres i pigments es mantenen constants. Aleshores els únics efectes que influeixen en la concentració efectiva de tinta residual és la quantitat de tinta present i la distribució de diàmetres de partícules de tinta.

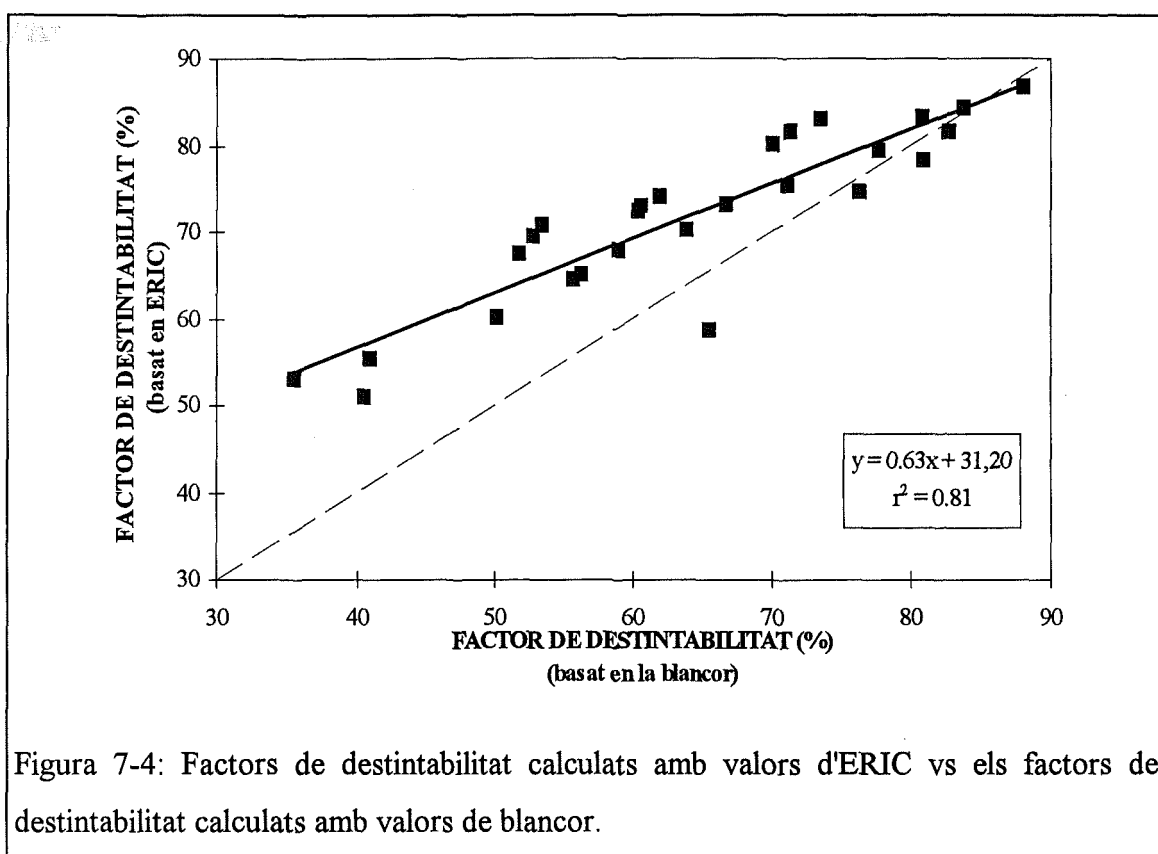


Figura 7-4: Factors de destintabilitat calculats amb valors d'ERIC vs els factors de destintabilitat calculats amb valors de blancor.

### 7.4.3 Anàlisi d'imatge

L'anàlisi d'imatge efectuat sobre les formetes obtingudes tant en el procés de desintegració com en el procés de flotació permet completar l'estudi de les variables que afecten l'etapa de flotació.

La conversió dels diàmetres obtinguts mitjançant l'anàlisi d'imatge a una distribució lognormal dóna els valors mitjans de diàmetre equivalent, mentre que el sumatori de l'àrea de les partícules de tinta analitzades respecte l'àrea total analitzada genera els valors de superfície impresa en ppm ( $\text{mm}^2/\text{m}^2$ ).

Les etapes de desintegració i hiperentat, que es duen a terme en condicions constants, generen un únic valor de diàmetre equivalent així com també un únic valor de superfície impresa. La taula 7-8 presenta aquests valors mitjans, així com també el nombre de partícules analitzades i el grau d'incertesa de l'anàlisi d'imatge calculat a partir de l'expressió 4-3 del capítol de materials i mètodes.

Taula 7-8: Mitjanes del diàmetre equivalent i de la superfície ocupada per la tinta, nombre de partícules analitzades i grau d'incertesa de l'anàlisi per a les formetes de desintegració i d'hiperentat.

	<b>Desintegració</b>	<b>Hiperentat</b>
Diàmetre equivalent ( $\mu\text{m}$ )	11.2	8.0
Superfície ocupada per tinta ( $\text{mm}^2/\text{m}^2$ )	15674.8	429.8
Nombre de partícules	3148	96
Grau d'incertesa (%)	1.8	10.2

En la taula 7-9 apareixen els valors de les mitjanes tant del diàmetre equivalent com de la superfície impresa per a les formetes de flotació, en funció de les condicions de flotació estudiades.

La representació gràfica de la distribució de les partícules de tinta després de l'etapa de desintegració i hiperentat apareixen en la figura 7-5. Tal com es pot observar en aquesta figura, les partícules de tinta presenten diàmetres molt petits. Més del 60% de les partícules presents en les formetes de desintegració tenen un diàmetre equivalent inferior a 15  $\mu\text{m}$ . Si es recorden les condicions inicials tant mecàniques com químiques en les



quals s'han dut a terme aquestes desintegracions, es pot comprovar que l'elevada fragmentació de les partícules de tinta es deu principalment a la presència de silicat sòdic (2.5%) juntament amb hidròxid sòdic (1%), i a unes condicions mecàniques elevades ( $c=10\%$ ,  $t=15$  min,  $N=1400$  rpm). El diàmetre equivalent mig de les formetes de desintegració ( $11.2 \mu\text{m}$ ) es troba dins el rang obtingut en condicions químiques similars presentades en el capítol 6 ( $11.6-16 \mu\text{m}$ ).

Taula 7-9: Valors del diàmetre equivalent mig i de la superfície ocupada per la tinta en les formetes de flotació en funció de la velocitat d'agitació, consistència de flotació i cabal d'aire introduït durant l'etapa de flotació.

		q=500 L/h		q=750 L/h		q=1000 L/h	
N (rpm)		Deq ( $\mu\text{m}$ )	Sup.im. (ppm)	Deq ( $\mu\text{m}$ )	Sup.imp. (ppm)	Deq ( $\mu\text{m}$ )	Sup.imp. (ppm)
c = 0.75%	850	10.7	6522.4	9.7	5942.5	10.0	3802.0
	1150	10.7	4937.8	10.1	3318.3	10.8	4085.8
	1450	9.5	3179.0	10.1	3236.1	10.1	3488.9
c = 1%	850	10.4	5611.7	9.5	3952.4	9.6	3210.0
	1150	9.4	3163.1	9.7	2580.4	9.9	2230.7
	1450	9.1	2074.3	10.0	3397.2	8.9	2171.1
c = 1.25%	850	11.4	6193.2	9.9	4198.8	9.6	2520.1
	1150	9.8	2759.6	9.4	1439.8	9.3	1296.6
	1450	9.0	2207.7	8.5	1344.1	8.5	872.3

La gran quantitat de petites partícules de tinta generades en la desintegració dificulta de forma important la seva eliminació per flotació. Aquestes partícules es poden redepositar sobre la superfície de les fibres o en el seu interior i no són eliminades ni per l'etapa d'hiperentat. La gran quantitat de partícules petites obtinguda en les formetes d'hiperentat es deu a aquest fet. Les partícules amb diàmetres equivalents superiors a  $15 \mu\text{m}$  són

completament eliminades durant l'etapa d'hiperentat. Cal tenir en compte que en l'etapa d'hiperentat hi ha una eliminació del 97.3% de la superfície impresa.

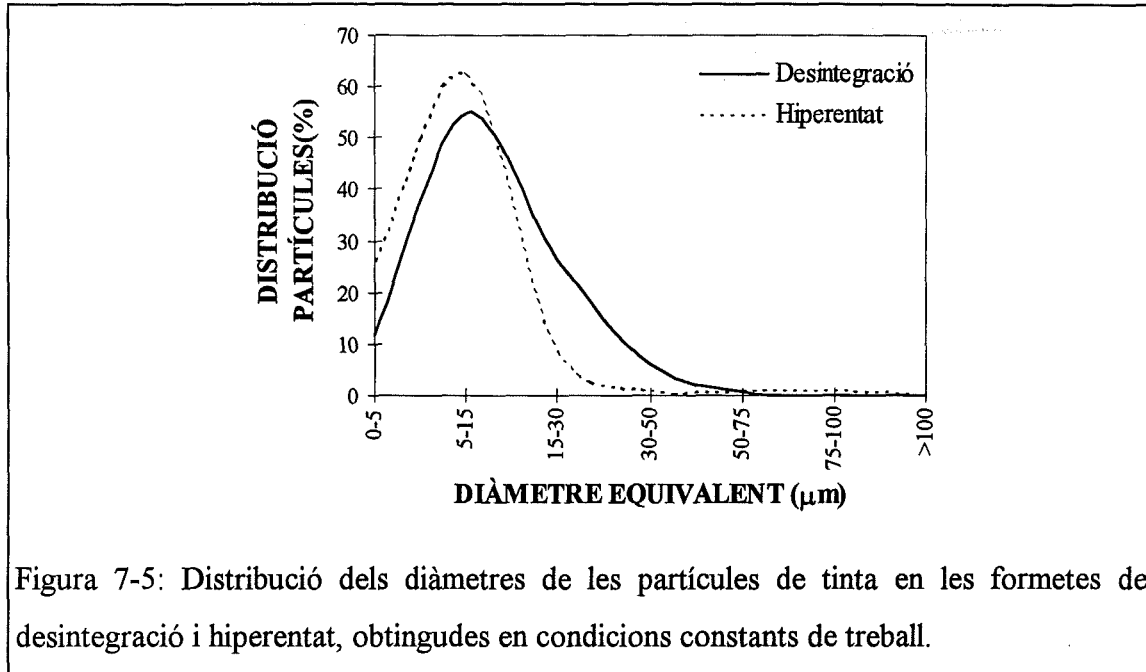


Figura 7-5: Distribució dels diàmetres de les partícules de tinta en les formetes de desintegració i hiperentat, obtingudes en condicions constants de treball.

En el cas de les formetes de flotació, les distribucions de les partícules de tinta són pràcticament iguals per a tots els experiments. Aproximadament un 76% de les partícules de tinta presenten un diàmetre equivalent inferior a 15 µm, mentre que només un 4% de les partícules que resten presenten diàmetres superiors als 30 µm, sense excedir mai el diàmetre de 150 µm. Les distribucions de les partícules de tinta en les formetes de flotació no ens aporten informació addicional.

El paràmetre que sí cal tenir en compte és l'eficàcia de l'etapa de flotació en funció de la tinta que és eliminada i que es reflecteix en els ppm de superfície impresa. Tenint en compte que en l'etapa d'hiperentat resten partícules de tinta en la suspensió paperera, aquesta eficàcia d'eliminació de tinta ve donada per l'expressió:

$$E_{F(\text{Supimp})} = \left( \frac{SI_d - SI_f}{SI_d - SI_h} \right) \cdot 100 \quad (7-2)$$

on,  $E_{F(\text{Supimp})}$  : Eficàcia de l'etapa de flotació en funció de la superfície ocupada per la tinta (ppm).

$SI_d$  : Superfície impresa en les formetes de desintegració (ppm).

$SI_f$  : Superfície impresa en les formetes de flotació (ppm).

$SI_h$  : Superfície impresa en les formetes d'hiperentat (ppm).

Els valors d'eficàcia obtinguts mitjançant l'equació 7-2 es presenten en la taula 7-10.

Taula 7-10: Factors de destintabilitat basats en la superfície ocupada per la tinta ( $\text{mm}^2$  superfície impresa/  $\text{m}^2$  de superfície analitzada) en funció de la consistència de flotació (c), velocitat d'agitació (N) i cabal d'aire (q) aplicat en l'etapa de flotació.

	N (rpm)	FACTOR DE DESTINTABILITAT (%) (basat en superfície ocupada per tinta)		
		q = 500L/h	q = 750 L/h	q = 1000 L/h
c = 0.75%	850	60.0	63.8	77.9
	1150	70.4	81.1	76.0
	1450	82.0	81.6	79.9
c = 1%	850	66.0	76.9	81.8
	1150	82.1	85.9	88.2
	1450	89.2	80.5	88.6
c = 1.25%	850	62.2	75.3	86.3
	1150	84.7	93.4	94.3
	1450	88.3	94.0	97.1

L'anàlisi estadística efectuada sobre els valors de la taula 7-10 determinen de nou que les variables més significatives sobre el factor de destintabilitat són la velocitat d'agitació i la consistència de flotació, seguides pel cabal d'aire aplicat.

L'anàlisi de correlació entre els diferents factors de destintabilitat es mostra a la taula 7-11. L'elevat valor de correlació entre els factors de destintabilitat calculats segons la blancor o segons els resultats d'ERIC ( $r=0.901$ ) ja s'havia comentat amb anterioritat. La conclusió que es pot extreure de les correlacions presentades en la taula 7-11 és important pel que fa al factor de destintabilitat basat en anàlisi de blancor. Aquest factor mostra les mateixes tendències que els factors obtinguts emprant l'anàlisi d'imatge i l'anàlisi de la concentració efectiva de tinta residual i per tant la seva utilització té un fonament sòlid. Ara bé, és evident que l'anàlisi d'imatge genera una informació importantíssima respecte la distribució de partícules de tinta presents en una suspensió i per tant no se n'hauria de prescindir.

Taula 7-11: Coeficients de correlació de Pearson entre els factors de destintabilitat calculats en funció dels valors de blancor ( $E_{(F)Blancor}$ , %), valors d'ERIC ( $E_{(F)ERIC}$ , %) i valors de superfície impresa ( $E_{(F)Supimp}$ , %).

Variables	$E_{(F)Blancor}$	$E_{(F)ERIC}$	$E_{(F)Supimp}$
$E_{(F)Blancor}$	1.000	0.901	0.875
$E_{(F)ERIC}$	0.901	1.000	0.797
$E_{(F)Supimp}$	0.875	0.797	1.000

Per tal de relacionar matemàticament els factors de destintabilitat obtinguts amb les variables de procés assajades: consistència de flotació ( $c$ , %), velocitat d'agitació ( $N$ , rpm) i cabal d'aire ( $q$ , L/h), es proposen equacions empíriques com les ja descrites a la literatura (Mutjé et al., 1997, Carrasco et al., 1997):

$$E_{(F)} = a c^b N^d q^e \quad (7-3)$$

Els paràmetres  $a$ ,  $b$ ,  $d$  i  $e$  s'obtenen mitjançant regressió lineal múltiple de l'equació logarítmica. Depenent dels valors emprats per a obtenir el factor de destintabilitat (blancor, ERIC o superfície impresa), s'aconsegueix una equació determinada. Les expressions finals s'especifiquen tot seguit.

$$E_{(F)\text{Blancor}} = 0.33 c^{0.78} N^{0.67} q^{0.09} \quad (7-4)$$

$$E_{(F)\text{ERIC}} = 2.42 c^{0.44} N^{0.38} q^{0.11} \quad (7-5)$$

$$E_{(F)\text{Supimp}} = 1.96 c^{0.28} N^{0.36} q^{0.18} \quad (7-6)$$

L'equació 7-4, que relaciona el factor de destintabilitat obtingut mitjançant anàlisis de blancor amb les variables experimentals, és la que millor ajusta els valors experimentals amb els valors predits per l'equació ( $r^2=0.90$ ). Els resultats estadístics presentats en la taula 7-12 corroboren aquest fet, així com també la significació relativa de la velocitat d'agitació (F parcial de  $\ln N$ ).

Taula 7-12: Anàlisi de regressió lineal múltiple de les equacions:

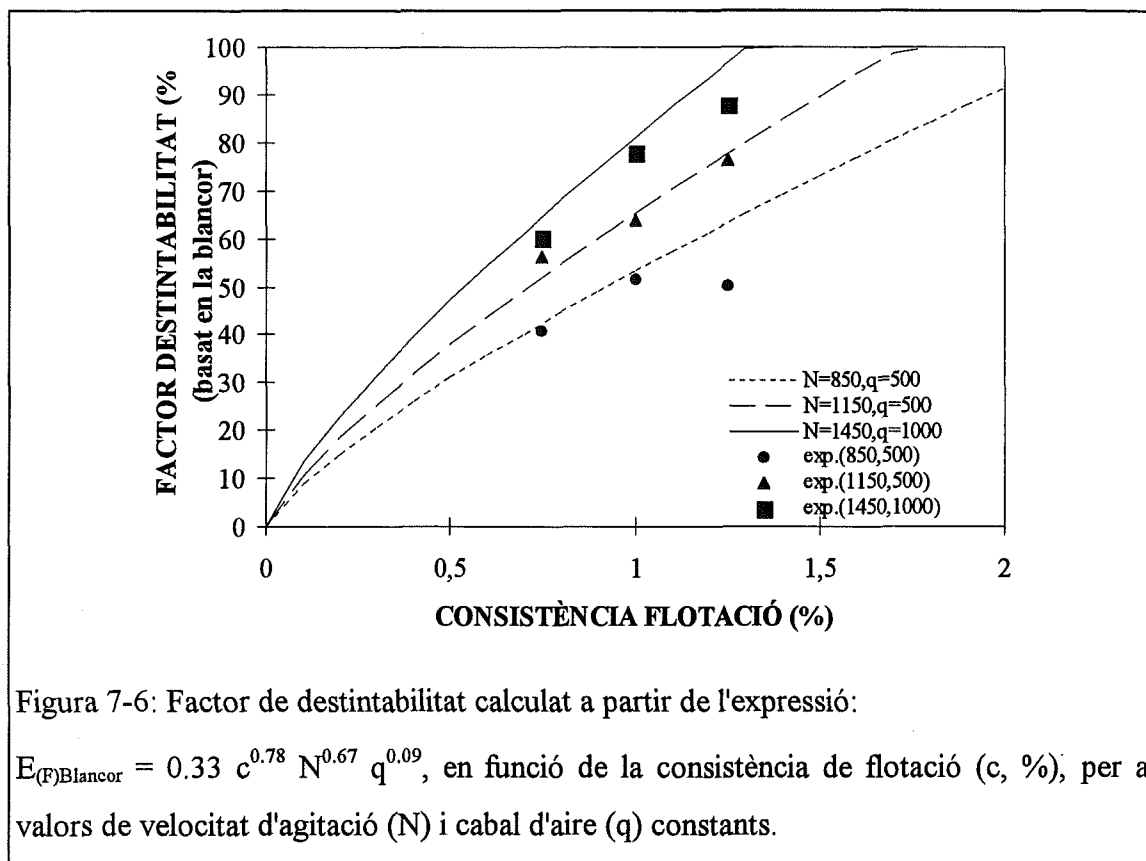
$$\ln E_{(F)} = \ln a + b \cdot \ln c + d \cdot \ln N + e \cdot \ln q$$

	$E_{(F)\text{Blancor}} = 0.33 c^{0.78} N^{0.67} q^{0.09}$	$E_{(F)\text{ERIC}} = 2.42 c^{0.44} N^{0.38} q^{0.11}$	$E_{(F)\text{Supimp}} = 1.96 c^{0.28} N^{0.36} q^{0.18}$
R-quadrat	0.903	0.806	0.765
Error estàndard	0.078	0.068	0.066
Coef. Var.	1.883	1.592	1.513
F-test	71.595	31.743	24.900
p	$\leq 0.0001$	$\leq 0.0001$	$\leq 0.0001$
F parcial ( $\ln N$ )	117.217	40.224	38.365
F parcial ( $\ln c$ )	94.885	49.204	20.414
F parcial ( $\ln q$ )	2.682	5.800	15.921

La combinació dels models probabilístics de flotació amb les equacions exponencials dels factors de destintabilitat presentades, han de permetre determinar la relació de les variables experimentals amb els paràmetres que afecten la probabilitat de flotació. Cal recordar que la probabilitat de flotació és el producte de les probabilitats de col·lisió, adhesió i estabilització de l'agregat bombolla-partícula segons l'expressió 3-2 del capítol de flotació, i també cal considerar les expressions desenvolupades per cada una

d'aquestes probabilitats presentades en el capítol 3. La discussió es duu a terme prenent com a referència el factor de destintabilitat basat en les anàlisis de blancor ( $E_{(F)Blancor}$ )

A partir de l'expressió 7-4 es poden representar els factors de destintabilitat predits per l'equació en funció de la consistència de flotació, mantenint constants la velocitat d'agitació i el cabal d'aire (figura 7-6). Els punts corresponen als valors experimentals.



Tal com s'observa en aquesta figura, en condicions d'agitació i cabal d'aire elevats ( $N=1450$  rpm,  $q=1000$  L/h) a partir d'una consistència del 1.4% no hi ha millora en l'eficàcia teòrica de l'etapa de flotació. En condicions d'agitació i cabal d'aire intermedis ( $N=1100$  rpm,  $q=500$  L/h) i baixos ( $N=850$  rpm,  $q=500$  L/h) la consistència teòrica òptima pren els valors de 1.8% i 2.3% respectivament, condicions de flotació difícilment extrapolables a nivell industrial.

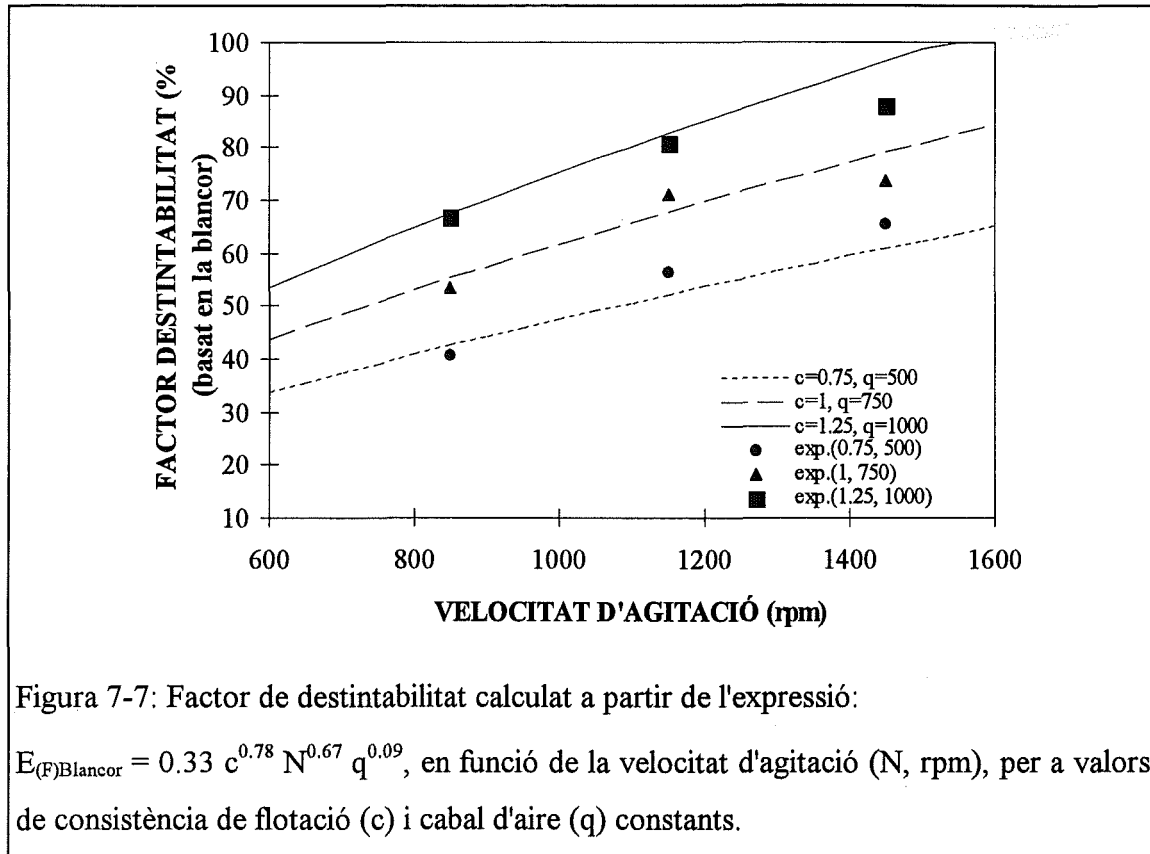
Amb els valors experimentals només es pot comprovar que en condicions d'agitació baixes hi ha una consistència òptima a partir de la qual no incrementa el factor de destintabilitat i que aquesta consistència òptima és inferior a la definida teòricament. El valor d'aquesta consistència òptima és del 1% i és el valor més emprat per la majoria d'autors en els experiments de flotació. Yu (1994) destaca la importància de la consistència de flotació en l'anàlisi del procés de destintatge i conclou que sobrepassar l'1% de consistència té efectes negatius sobre la blancor. Grossman et al. (1997) coincideixen a dir que quan s'assoleixen consistències iguals o superiors al 1.3% es donen pèrdues de blancor importants en les cel·les de flotació tradicionals. Només treballant amb cel·les de flotació on s'apliquen camps de forces centrífugues es poden assolir consistències màximes del 2.5%. Julien Saint Amand i Perrin (1993) en canvi, destaquen que un increment en la consistència de flotació, a partir d'un valor determinat, té efectes molt petits en l'eliminació de partícules de tinta.

La pèrdua de blancor en incrementar-se la consistència de flotació és deguda a la reducció de la velocitat que tenen les bombolles d'aire i les partícules de tinta, la qual cosa implica una disminució de la seva energia de col·lisió. Tot i incrementar-se la probabilitat de col·lisió en augmentar el nombre de partícules de tinta, aquesta col·lisió és menys efectiva i es veu superada per la probabilitat de desestabilització a nivells de turbulència constants. L'increment de fibres, fins i càrregues en la suspensió dificulta el moviment ascendent de les bombolles d'aire i desestabilitza els agregats bombolla-partícula en els quals les partícules de tinta presenten diàmetres elevats.

En condicions de flux més turbulent la consistència òptima coincideix amb el valor màxim experimentat al laboratori (1.25%) tal com es comprova en la figura 7-6. Caldria comprovar si increments addicionals en la consistència de flotació confirmen les tendències teòriques obtingudes.

El mateix estudi al qual s'ha sotmès el factor de destintabilitat en funció de la consistència de flotació, es pot dur a terme per a l'anàlisi exhaustiva de la velocitat d'agitació, que com s'ha vist al principi d'aquest capítol és la variable més important.

La representació gràfica de la figura 7-7 ens permet comprovar l'augment del factor de destintabilitat amb la velocitat d'agitació, fins assolir la màxima eficàcia de flotació predita per valors d'agitació superiors a 1500 rpm. Els valors mostren que en la cel·la de flotació Pulcell, la velocitat òptima de flotació és la màxima amb la qual es pot treballar (1450 rpm).



Una velocitat d'agitació més elevada provoca un major flux turbulent incrementant la velocitat de les partícules de tinta i disminuint la mida de les bombolles que es generen. Amb una suspensió on la distribució de tinta està majoritàriament en els intervals més petits, calen bombolles d'aire més petites per a augmentar l'eficàcia d'eliminació. Així, les velocitats d'agitació superiors incrementen la superfície específica sobre la qual es poden adherir les partícules de tinta. Kocer et al. (1995) destaquen que en el rang de 1400 a 1800 rpm, els millors resultats per a la flotació de partícules tòner s'obtenen a la velocitat més elevada. Mutjé et al. (1997), determinen que la velocitat òptima per a la flotació de



papers impresos per mètodes làser és de 1450 rpm. Grossmann et al. (1997) obtenen una optimització de la velocitat d'agitació a partir de 1200 rpm en proves realitzades sobre mescles de paper premsa i revista impresos per mètode offset.

Per a finalitzar l'anàlisi de les variables de flotació experimentals sobre l'eficàcia de l'etapa de flotació, resta estudiar el comportament del cabal d'aire introduït en la cel·la de flotació.

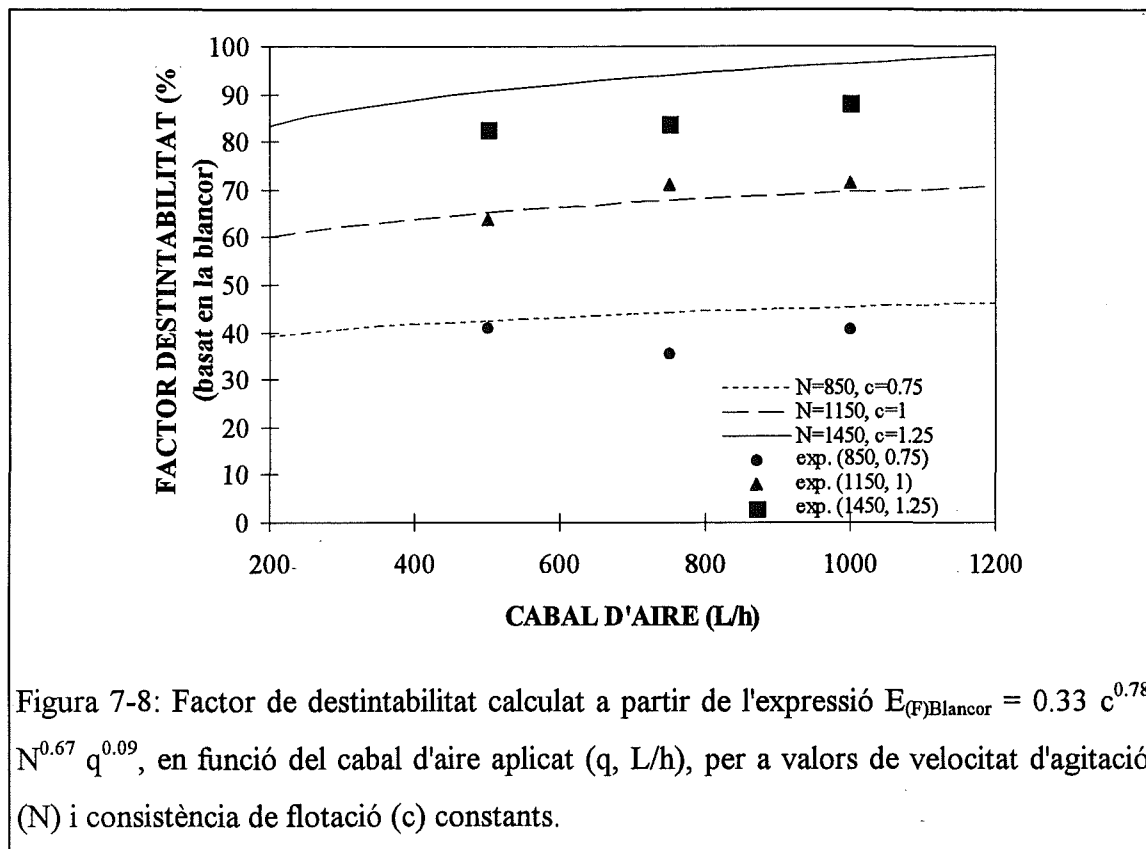
La figura 7-8 ens permet comprovar la poca significació que presenta el cabal d'aire respecte la variació del factor de destintabilitat, en comparació amb les altres dues variables analitzades ( $N$  i  $c$ ). Només en el cas de treballar amb velocitats d'agitació elevades (1400 rpm) i consistències de flotació altes (1.25%), s'aconsegueix incrementar el factor de destintabilitat un 6% quan es passa d'un cabal d'aire de 500 a 1000 L/h.

Aquest efecte poc significatiu del cabal d'aire quan s'estudia juntament amb la velocitat d'agitació i la consistència de flotació, es contraposa amb l'efecte molt més important que ha mostrat aquesta variable ( $q$ ) en capítols anteriors. Així, en el capítol 5 on s'analitzen les variables mecàniques de desintegració, el cabal d'aire aplicat en l'etapa de flotació és l'efecte més significatiu sobre la variació del factor de destintabilitat, tal com mostra el test d'efectes de la taula 5-9. En el capítol 6 on s'analitzen les variables químiques sobre l'etapa global de flotació, el cabal d'aire no és l'efecte més significatiu (veure taula 6-9), però incrementar el seu valor beneficia l'eficàcia de flotació.

La tendència positiva que mostra el cabal d'aire en tots els resultats experimentals i que es corrobora amb la figura 7-8, també la ressenyen la majoria d'autors que l'han emprada com a variable experimental (Julien Saint Amand i Perrin, 1993; Pan et al., 1994; Kocer et al., 1995; Göttsching et al., 1995).

El cabal d'aire està directament relacionat amb el nombre de bombolles que es poden generar dins la cel·la de flotació, però no afecta el diàmetre d'aquestes bombolles. Tal com s'ha dit anteriorment, és la velocitat d'agitació la que distribueix les bombolles d'aire en un determinat interval de diàmetres. Quan més aire s'introdueix dins la cel·la de

flotació, cal més energia per a barrejar-lo amb la suspensió fibrosa. Alhora, també serà necessari aplicar una agitació superior per a obtenir diàmetres de bombolles d'aire adequats a l'interval de petites partícules de tinta presents. Kocer et al. (1995) obtenen el mateix efecte del cabal d'aire sobre l'eliminació de tintes tòner procedents d'impressió làser.



És físicament impossible eliminar partícules de tinta de diàmetres molt diferents amb la mateixa eficiència i sota les mateixes condicions de treball.

#### 7.4.4 Rendiment en sòlids

Les anàlisis de les escumes generades durant el procés de flotació permet obtenir el rendiment en sòlids. Els resultats obtinguts es presenten en la taula I-4 de l'annex I.

L'anàlisi estadística de la influència de les variables experimentals sobre el rendiment en sòlids no genera resultats significatius (taula 7-11). Cap de les variables estudiades mostra un efecte important sobre la tendència del rendiment en sòlids del procés, a diferència de les teories descrites en la literatura. Schwinger i Dobias (1991) constaten que un increment de la consistència de flotació es manifesta amb una pèrdua de fibres superior. Göttsching et al. (1995) també afirmen que un guany de blancor elevat s'ha de pagar amb un rendiment en sòlids inferior.

Taula 7-13: Resultats del test d'efectes de les variables: consistència de flotació (%), velocitat d'agitació durant la flotació (rpm) i cabal d'aire introduït (L/h) sobre la resposta rendiment en sòlids per a l'etapa de flotació.

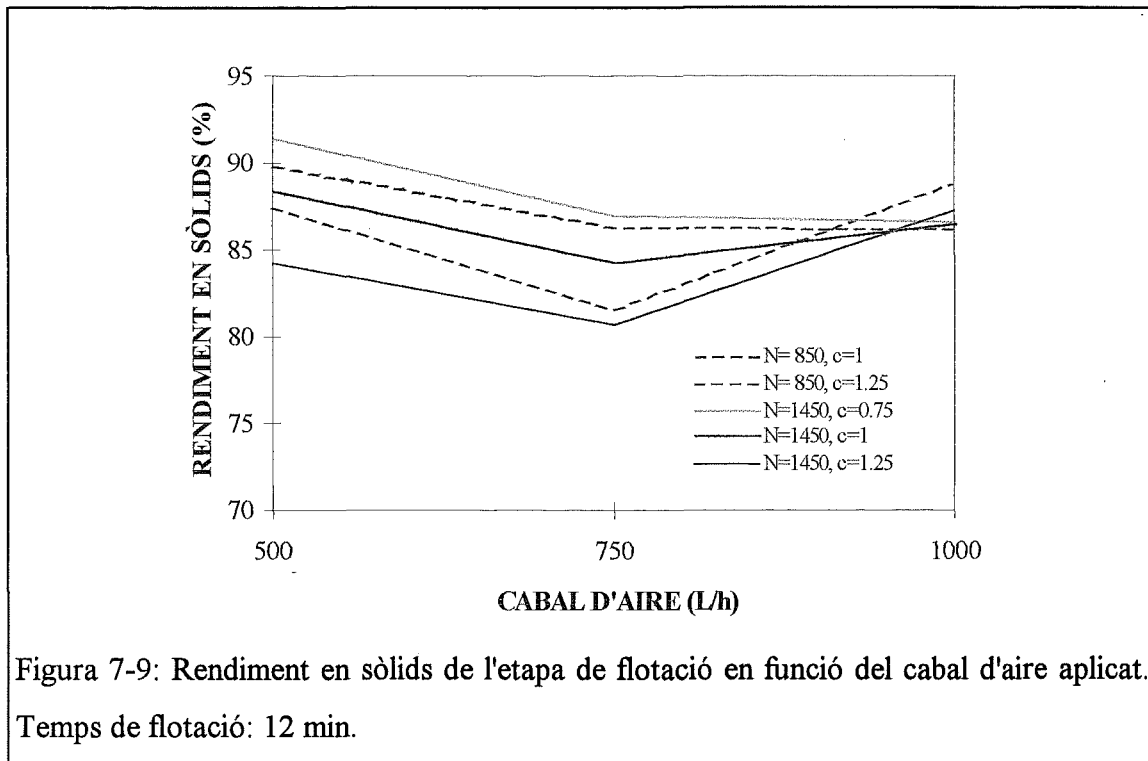
Variables	Graus de llibertat	Suma de quadrats	F-Rati	Prob >F
c (%)	2	22.01	0.51	0.61
N (rpm)	2	7.85	0.18	0.84
q (L/h)	2	16.09	0.37	0.70

La figura 7-9 il·lustra la variació del rendiment en sòlids (%) en funció del cabal d'aire aplicat per algunes condicions de velocitat d'agitació i consistència de flotació.

En la figura 7-9 es pot observar que incrementant la consistència de flotació es disminueix el rendiment en sòlids i per tant es corrobora l'afirmació feta per Schwinger i Dobias (1991).

La utilització de cabals d'aire intermedis (750 L/h), combinada amb velocitats d'agitació elevades (1450 rpm) genera una pèrdua més gran de sòlids i per tant un rendiment inferior. Velocitats d'agitació elevades generen més quantitat de bombolles d'aire amb una distribució de diàmetres inferiors. Aquestes bombolles tenen més superfície específica i per tant poden arrossegar més partícules de tinta però també més fibres i fins,

disminuint el rendiment en sòlids. Cabals d'aire elevats (1000 L/h) produeixen considerables quantitats de bombolles d'aire la mida de les quals depèn de la velocitat d'agitació. En la figura 7-9 s'observa que per a velocitats d'agitació altes, el rendiment en sòlids disminueix en augmentar el cabal d'aire degut a l'increment de superfície específica a la qual es poden adherir tant les tintes com les fibres.



Ajersch i Pelton (1996) afirmen que la quantitat de fibra recollida en les escumes depèn del cabal d'aire i de la durada de l'experiment ( $q \cdot t = \text{Volum total d'aire}$ ). Per consistències de flotació inferiors al 1.4%, la velocitat amb la que floten les fibres és inferior amb bombolles d'aire grosses que amb bombolles petites.

## 7.5 CINÈTIQUES DE FLOTACIÓ

En la introducció al procés de flotació realitzada en el capítol 3 es defineix la cinètica de flotació de partícules de tinta com una cinètica de primer ordre que segueix un tipus d'equació com l'expressió 3-19 o bé 3-22, en funció de si s'introdueix o no la concentració d'aquelles partícules que no poden ser flotades.

Les constants resultants del tractament matemàtic al qual se sotmeten les cinètiques de flotació són funció de molts paràmetres diversos. Cal esmentar la naturalesa de les partícules de tinta, temperatura de flotació, consistència de flotació, productes químics afegits, composició de la suspensió, diàmetre de les bombolles d'aire, angles de contacte bombolla-partícula, geometria de la cel·la de flotació i cabal d'aire introduït. La interrelació que existeix entre tots aquests paràmetres dificulta l'obtenció d'una expressió senzilla de la constant cinètica, tal com es veurà més endavant.

Tots els experiments de flotació que es presenten en aquesta memòria han estat objecte d'anàlisi de les cinètiques corresponents, mitjançant l'extracció de mostres al llarg del temps (0, 3, 6, 9 i 12 min). L'estudi de totes aquestes cinètiques es duu a terme un cop avaluats els paràmetres que més influencien l'etapa global de flotació.

Es disposa dels valors de l'eficàcia del procés en funció de la blancor, de l'anàlisi de concentració efectiva de tinta residual i de l'anàlisi d'imatge. Els paràmetres que varien i per tant poden influir les cinètiques de flotació són:

- Diàmetre equivalent de les partícules de tinta després de l'etapa de desintegració ( $D_{eq}$ ,  $\mu\text{m}$ ).
- Velocitat d'agitació durant la flotació ( $N$ , rpm).
- Consistència de flotació ( $c$ , %).
- Cabal d'aire aplicat durant l'etapa de flotació ( $q$ , L/h).
- Productes químics de desintegració.

Quan s'analitza la variació del factor de destintabilitat, sigui en funció de la blancor, de la concentració efectiva de tinta residual (ERIC) o de la quantitat de superfície impresa, amb el temps de flotació s'obtenen valors creixents que tendeixen a una asymptota o valor d'eficàcia màxim. El valor d'aquesta asymptota horitzontal correspon a la hiperflotació o flotació portada fins a temps infinit, però no és representativa de la cinètica d'eliminació de tinta.

Per a obtenir les constants cinètiques cal tenir en compte que la blancor de les formetes de flotació incrementa amb el temps de flotació mentre que la concentració efectiva de tinta residual i la quantitat de superfície impresa disminueixen a mesura que avança l'etapa de flotació.

Considerant l'increment de blancor en l'etapa de flotació com una cinètica de primer ordre, en la qual el valor inicial ( $t=0$ ) es correspon amb la blancor de desintegració ( $B_D$ ) i el màxim valor que es pot assolir és la blancor del paper blanc desintegrat i flotat en les mateixes condicions ( $B_{BF}$ ), l'equació cinètica es correspon amb l'expressió:

$$\ln \frac{B_{BF} - B_D}{B_{BF} - B_F} = kt \quad (7-7)$$

La representació dels valors obtinguts aplicant  $\ln ((B_{BF}-B_D)/(B_{BF}-B_F))$  en funció del temps (figura 7-10) permet realitzar un ajustament lineal durant els primers 9 minuts de flotació i obtenir la constant cinètica  $k_{\text{Blancor}}$  i el coeficient de correlació quadrat. Els valors obtinguts es presenten en la taula II-1 (annex II). L'ajustament es duu a terme prenent un temps de flotació de 9 minuts perquè en la majoria d'experiments, a partir d'aquest temps, s'assoleix el valor asimptòtic corresponent a l'hiperflotació.

La figura 7-11 mostra la representació dels valors obtinguts mitjançant l'anàlisi de concentració efectiva de tinta residual en funció del temps que es troben a la taula II-2 (annex II). Es tracta d'una cinètica d'eliminació de primer ordre, dependent de la concentració efectiva inicial ( $C_0$ ), i amb una eliminació limitada de partícules de tinta a temps infinits ( $C_\infty$ ). La constant cinètica  $k_{\text{ERIC}}$  s'obtindrà representant els valors de  $\ln$

$((C_0 - C_\infty)/(C - C_\infty))$  en funció del temps. Aquesta expressió és emprada en la literatura per Serres et al. (1991) i per Dorris i Pagé (1996).

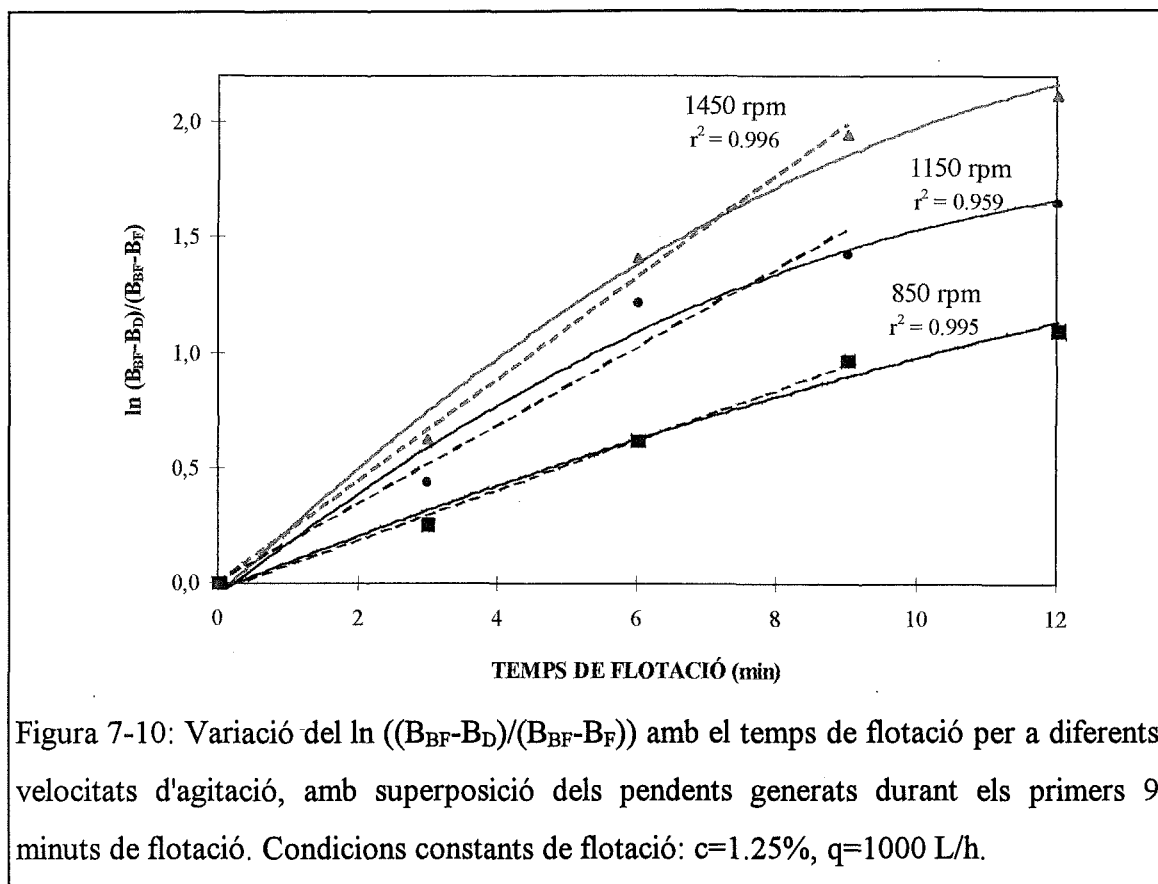


Figura 7-10: Variació del  $\ln((B_{BF}-B_D)/(B_{BF}-B_F))$  amb el temps de flotació per a diferents velocitats d'agitació, amb superposició dels pendents generats durant els primers 9 minuts de flotació. Condicions constants de flotació:  $c=1.25\%$ ,  $q=1000$  L/h.

Cal realitzar un ajustament lineal dels punts obtingut durant els primers nou minuts de flotació per a obtenir les constants cinètiques corresponents ( $k_{ERIC}$ ). Les solucions d'aquests càlculs es mostren en la taula II-3 de l'annex II. En la figura 7-12, es representen les rectes ajustades a les cinètiques d'eliminació de tinta residual en funció del temps.

El mateix tractament efectuat als valors de concentració efectiva de tinta residual es pot realitzar sobre els resultats de concentració de superfície ocupada per tinta obtinguts mitjançant anàlisi d'imatge, per a obtenir una nova constant cinètica en funció de la quantitat de superfície impresa ( $k_{Supimp}$ ). Els valors d'aquestes constants cinètiques es presenten en la taula II-4 de l'annex II.

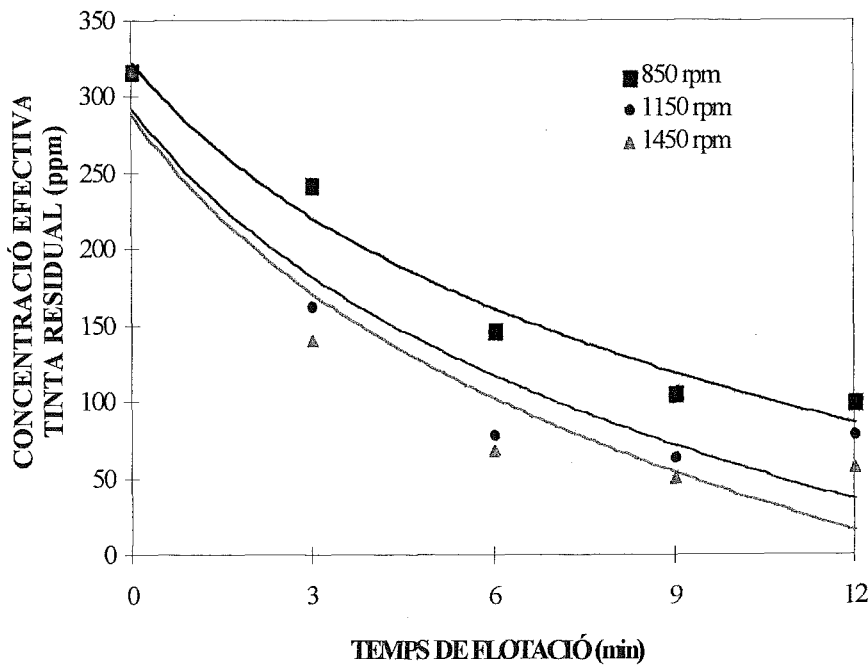


Figura 7-11: Variació de la concentració efectiva de tinta residual (ERIC) en funció del temps. Condicions constants de flotació:  $c=1.25\%$ ,  $q=1000$  L/h.

Un cop obtingudes les constants cinètiques en funció de l'anàlisi a la qual s'ha sotmès la mostra, cal comprovar si existeix correlació entre elles i principalment obtenir l'efecte de les variables experimentals sobre aquestes constants cinètiques. Els valors de correlació de Pearson obtinguts per a les constants cinètiques es presenten en la taula 7-14. Segons les dades exposades en aquesta taula, existeix una correlació important entre la constant cinètica obtinguda a partir de les anàlisis de blancor ( $k_{\text{Blancor}}$ ) amb la constant obtinguda amb les dades d'ERIC ( $k_{\text{ERIC}}$ ).



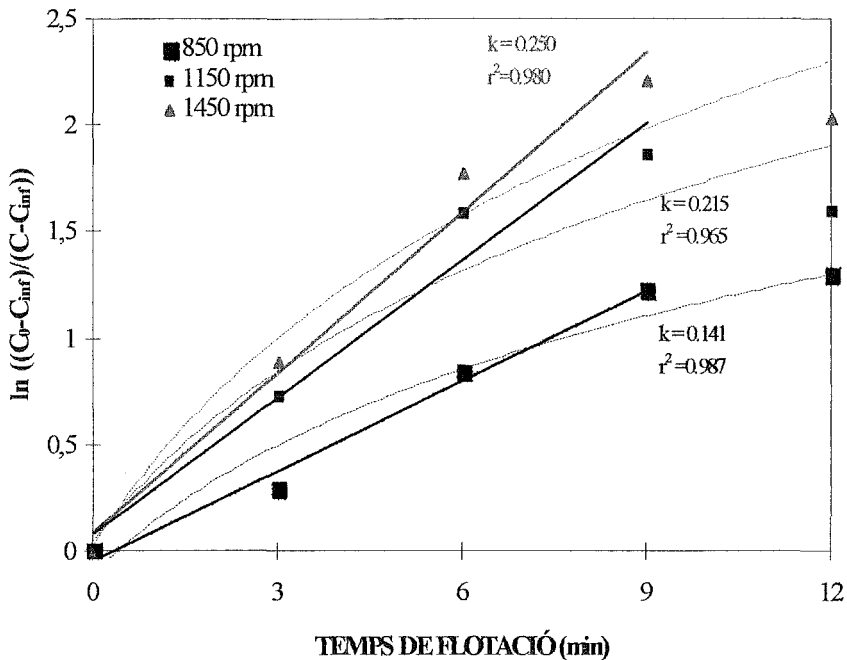


Figura 7-12: Variació del  $\ln((C_0-C_\infty)/(C-C_\infty))$  en funció del temps i pendents obtinguts amb l'ajustament lineal durant els primers 9 min. Condicions constants de flotació:  $c=1.25\%$ ,  $q=1000$  L/h.

Taula 7-14: Coeficients de correlació de Pearson entre les constants cinètiques obtingudes a partir d'anàlisis diferents (blancor, ERIC i superfície impresa).

Variabes	$k_{(\text{blancor})}$	$k_{(\text{ERIC})}$	$k_{(\text{Supimp})}$
$k_{(\text{blancor})}$	1.000	0.964	0.877
$k_{(\text{ERIC})}$	0.964	1.000	0.836
$k_{(\text{Supimp})}$	0.877	0.836	1.000

Els tests d'efectes de les variables: consistència de flotació ( $c$ , %), velocitat d'agitació ( $N$ , rpm) i cabal d'aire ( $q$ , L/h) i les interaccions de segon ordre corresponents, sobre cada una de les constants cinètiques generen tres taules que es presenten en l'annex II (taules II-5, II-6 i II-7).

Tal com es pot comprovar, la velocitat d'agitació i la consistència de flotació són les variables més significatives en tots tres casos.

L'expressió més ajustada d'aquestes constants en funció de les variables experimentals es correspon a una equació exponencial, tal com s'havia trobat amb els factors de destintabilitat. Les equacions exponencials amb el coeficient de regressió quadrat corresponent es mostren tot seguit:

$$k_{(\text{Blancor})} = 0.00001 c^{0.89} N^{1.21} q^{0.13} \quad r^2=0.888 \quad (7-8)$$

$$k_{(\text{ERIC})} = 0.00005 c^{0.67} N^{1.02} q^{0.13} \quad r^2=0.864 \quad (7-9)$$

$$k_{(\text{Supimp})} = 0.00003 c^{1.06} N^{1.10} q^{0.13} \quad r^2=0.625 \quad (7-10)$$

Les constants cinètiques, tal com s'ha dit en el capítol d'introducció estan directament relacionades amb la probabilitat de flotació i per tant són funció de les condicions operatòries de la flotació. Heindel i Bloom (1997) tabulen els paràmetres més importants que afecten la probabilitat de flotació donant els valors màxims i mínims emprats en la literatura (taula 7-15). En aquesta taula s'hi ha afegit una columna indicant si aquest paràmetre es manté constant o no, i de quines variables experimentals és funció en aquest últim cas.

Resulta evident que aquests paràmetres depenen de les condicions operatòries de flotació. La velocitat d'agitació ( $N$ ) i el cabal d'aire ( $q$ ) influeixen sobre el radi de les bombolles d'aire ( $R_b$ ), la seva velocitat ( $v_b$ ), la densitat de flux turbulent ( $\epsilon$ ) i l'angle crític d'adhesió ( $\phi^*_{\text{crit}}$ ). La variable consistència de flotació ( $c$ ) afecta la velocitat de les bombolles d'aire ( $v_b$ ), la viscositat del líquid ( $\mu_l$ ) i l'angle crític d'adhesió ( $\phi^*_{\text{crit}}$ ).

Taula 7-15: Paràmetres que afecten la probabilitat global de flotació, valors màxims i mínims publicats i variació en l'estudi experimental que es presenta (Heindel i Bloom, 1997).

Paràmetre	Valor mínim	Valor màxim	Variació en l'estudi
$R_p$ ( $\mu\text{m}$ )	1	600	$R_p$ promig constant
$R_b$ (mm)	0.15	2	variable en $f(N,q)$
$\rho_p$ ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	1	7.5	constant
$\rho_l$ ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	1	1	constant
$v_b$ (cm/s)	1.25	30	variable en $f(c,N,q)$
$\mu_l$ (cP)	1	1	variable en $f(c)$
$\varepsilon$ (W/kg)	1	130	variable en $f(c,N,q)$
$\gamma$ (dynes/cm)	35	73	constant
$\theta$ (deg)	5	105	constant
$\phi^*_{\text{crit}}$ (deg)	33	72	variable en $f(c,N,q)$

La velocitat de les bombolles és un paràmetre directament proporcional a la velocitat d'agitació i al cabal d'aire i inversament proporcional a la consistència de flotació. El radi de les bombolles d'aire és inversament proporcional a la velocitat d'agitació. La densitat de flux turbulent és directament proporcional a la velocitat d'agitació i cabal d'aire. La viscositat del líquid és directament proporcional a la consistència de flotació i per últim l'angle crític d'adhesió és inversament proporcional a la velocitat d'agitació.

Respecte l'angle crític d'adhesió, aquest és difícil de relacionar-lo amb les variables experimentals ja que es defineix a partir d'una funció complexa que només es pot resoldre a través d'equacions diferencials. La majoria d'autors assumeixen que aquest paràmetre és independent de les variables de flotació. No hi ha cap referència bibliogràfica que en determini la seva expressió.

Partint d'aquestes relacions, l'expressió de la constant de velocitat expressada en funció de la blancor podria prendre la forma següent:

$$k_{(\text{Blancor})} = 0.00001 \cdot \left( f \left( \frac{1}{V_b^x}, \mu_1^y, (\phi_{\text{crit}}^*)^z \right) \right)^{0.89} \cdot \left( f \left( \frac{1}{R_b^{x'}}, v_b^{y'}, \varepsilon^z, \frac{1}{(\phi_{\text{crit}}^*)^{w'}} \right) \right)^{1.21} \cdot \left( f(R_b^{x''), v_b^{y''}, \varepsilon^{z''}) \right)^{0.13} \quad (7-11)$$

Aquesta complexa expressió derivada de l'equació 7-8 relaciona la constant cinètica de la flotació amb els paràmetres directament relacionats amb les interaccions reals entre bombolles i partícules. Ara bé, l'expressió 7-8, de forma molt més senzilla, relaciona els paràmetres que es poden manipular en la cel·la de flotació Pulcell i que afecten les cinètiques de flotació directament.

Fins aquest moment s'han estudiat les cinètiques corresponents a aquells experiments en els quals s'han variat els paràmetres de flotació. En la majoria d'experiments de flotació presentats en aquesta memòria, les condicions de desintegració varien. En aquests casos, la distribució de les partícules que han d'ésser eliminades per flotació no es manté constant. Si el que s'han estudiat són les variables químiques que afecten l'etapa de desintegració, aleshores es pot incloure com a variable sobre l'etapa de flotació, l'efecte dispersant que conté la suspensió fibrosa així com el diàmetre equivalent promig de les partícules de tinta. En aquests experiments les variables que s'han mantingut constants són la consistència de flotació i la velocitat d'agitació durant la flotació.

A partir de la variació de la blancor amb el temps de flotació i considerant una cinètica d'eliminació de primer ordre, es calcula el pendent de les asímptotes  $k_{\text{Blancor}}$  aplicant l'expressió 7-7. Els valors de  $k$  obtinguts es presenten en la taula II-8 de l'annex II. Tal com es pot observar, aquesta taula conté una columna anomenada "Presència de dispersió". Es considerarà que hi ha un efecte dispersant sempre que en l'etapa de desintegració s'hagi utilitzat silicat sòdic, que com s'ha vist en el capítol 5, té una capacitat dispersant elevada, o bé, quantitats elevades d'hidroxid sòdic sense presència de peròxid d'hidrogen.

El test d'efectes realitzat sobre aquestes dades es presenta en la taula II-9 (annex II). Es pot comprovar que la variable més significativa respecte la variació de la constant de velocitat ( $k_{\text{Blancor}}$ ) és la presència de dispersió, seguida pel diàmetre equivalent i pel cabal d'aire.

Si aquests valors de  $k_{\text{Blancor}}$  els combinen amb els valors obtinguts quan s'ha analitzat la influència de la consistència de flotació i velocitat d'agitació, el test d'efectes varia segons s'expressa en la taula II-10. La variable més significativa continua essent la presència de dispersió seguida pel diàmetre equivalent, la velocitat d'agitació i el cabal d'aire.

La presència de dispersants i principalment del silicat sòdic s'ha explicat àmpliament en el capítol 6. La presència de dispersió pot afectar les probabilitats d'adhesió entre les bombolles i les partícules de tinta per l'elevada repulsió electrostàtica, modificant l'angle de contacte, l'angle crític d'adhesió ( $\phi_{\text{crit}}^*$ ) i els paràmetres d'atracció hidrofòbica entre les bombolles d'aire i les partícules de tinta. Amb presència de dispersió, les constants de velocitat són inferiors. A més, la presència de dispersió està directament relacionada amb el diàmetre equivalent de les partícules de tinta que provenen de l'etapa de desintegració.

La variable que s'ha definit com a diàmetre equivalent mig ( $D_{\text{eq}}$ ) s'ha de puntualitzar amb certa cura. No tenim un nombre de partícules de tinta ( $n_p$ ) de diàmetre constant sinó que hi ha una distribució (tipus Poisson) caracteritzada per un diàmetre mig. Amb el temps de flotació, aquesta distribució de diàmetres també varia, ja que amb el temps s'acumulen les partícules de tinta més petites. Es pot analitzar l'etapa de flotació per a diferents grups de partícules de tinta en funció d'una classificació per diàmetres equivalents.

Suposem una distribució de partícules de tinta en quatre classes diferents caracteritzades per un interval de diàmetres equivalents:

Classe 1:	1-15 $\mu\text{m}$ .
Classe 2:	15-50 $\mu\text{m}$ .
Classe 3:	50-100 $\mu\text{m}$ .
Classe 4:	100-250 $\mu\text{m}$ .

I considerem el factor eficàcia d'eliminació de partícules de tinta per classes ( $E_{F(\text{Classes})}$ ) definit segons l'expressió (Pan et al., 1994; Vidotti et al., 1995; Heindel i Bloom, 1997):

$$E_{F(\text{Classes})} = \left( \frac{\text{nombre de partícules eliminades}}{\text{nombre de partícules inicials}} \right) \cdot 100 \quad (7-12)$$

Si representem gràficament aquesta eficàcia d'eliminació en funció del temps de flotació obtenim les figures 7-13, 7-14 i 7-15.

Tal com s'observa en aquestes figures, l'eliminació de partícules de tinta amb diàmetres inferiors a 5  $\mu\text{m}$  és nul·la. Heindel i Bloom (1997) determinen amb el seu model de flotació que una distribució de partícules amb una radi constant baix ( $R_p=1 \mu\text{m}$ ) necessita un temps de residència mínim de 1.7 h per assolir un 50% d'eficiència d'eliminació.

A partir d'aquestes representacions gràfiques s'observa que les corbes d'eliminació de partícules per classes es podrien ajustar a una cinètica d'eliminació de primer ordre, excepte per la classe 1. L'efecte més significatiu sobre la cinètica d'eliminació és la distribució de les partícules per classes. Pràcticament no hi ha diferències de comportament cinètic entre les partícules de la classe 3 i 4. Podríem dir que a partir dels sis minuts de flotació s'ha eliminat pràcticament la totalitat de partícules de tinta amb un diàmetre equivalent superior a 50  $\mu\text{m}$ , mentre que les partícules de la classe 2 (15-50  $\mu\text{m}$ ) al final de l'etapa de flotació no s'aconsegueixen eliminar en percentatges superiors al 60%.

El diàmetre equivalent és una variable molt important en el procés d'eliminació de tinta per flotació. Si es representen gràficament diferents factors de destintabilitat calculats en funció de la blancor ( $E_{F(\text{Blancor})}$ ), enfront els diàmetres equivalents obtinguts al final de l'etapa de desintegració, s'observa clarament la diferència entre els casos on  $Deq < 15 \mu\text{m}$  respecte els casos on  $Deq > 15 \mu\text{m}$  (figura 7-16). Aquesta figura es pot comparar amb les figures 5-10 i 6-7 dels capítols anteriors, en les quals s'establia una correlació entre el factor de destintabilitat i el diàmetre equivalent promig de les partícules de tinta.

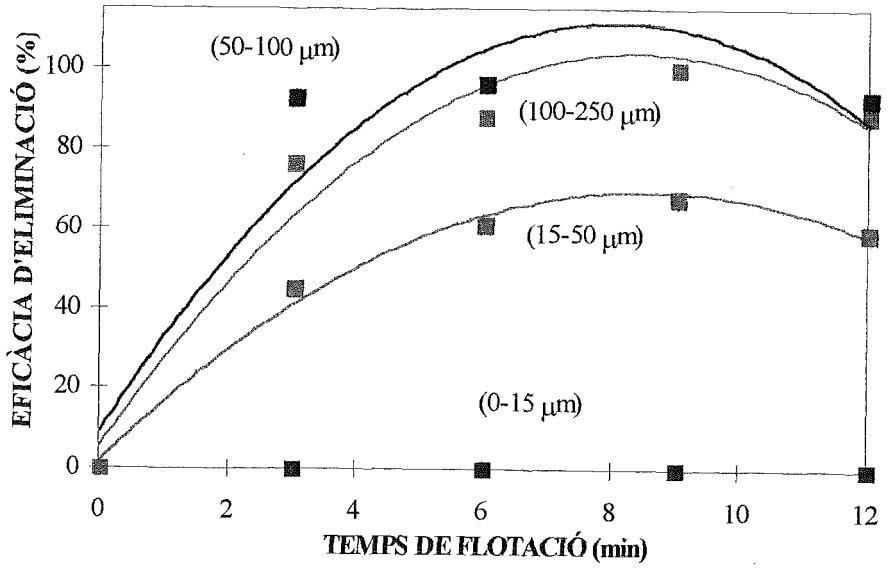


Figura 7-13: Eficàcia d'eliminació de tinta per classes en funció del temps de flotació. Condicions de flotació: c=1%, N=1100 rpm, q=550 L/h. Deq mig inicial: 21.6 µm.

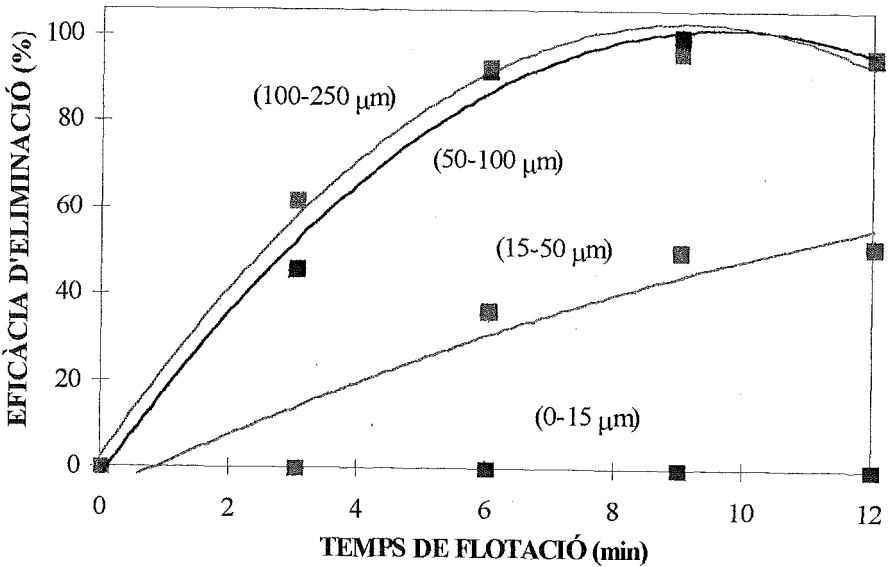


Figura 7-14: Eficàcia d'eliminació de tinta per classes en funció del temps de flotació. Condicions de flotació: c=1%, N=1100 rpm, q=775 L/h. Deq mig inicial: 29.7 µm.

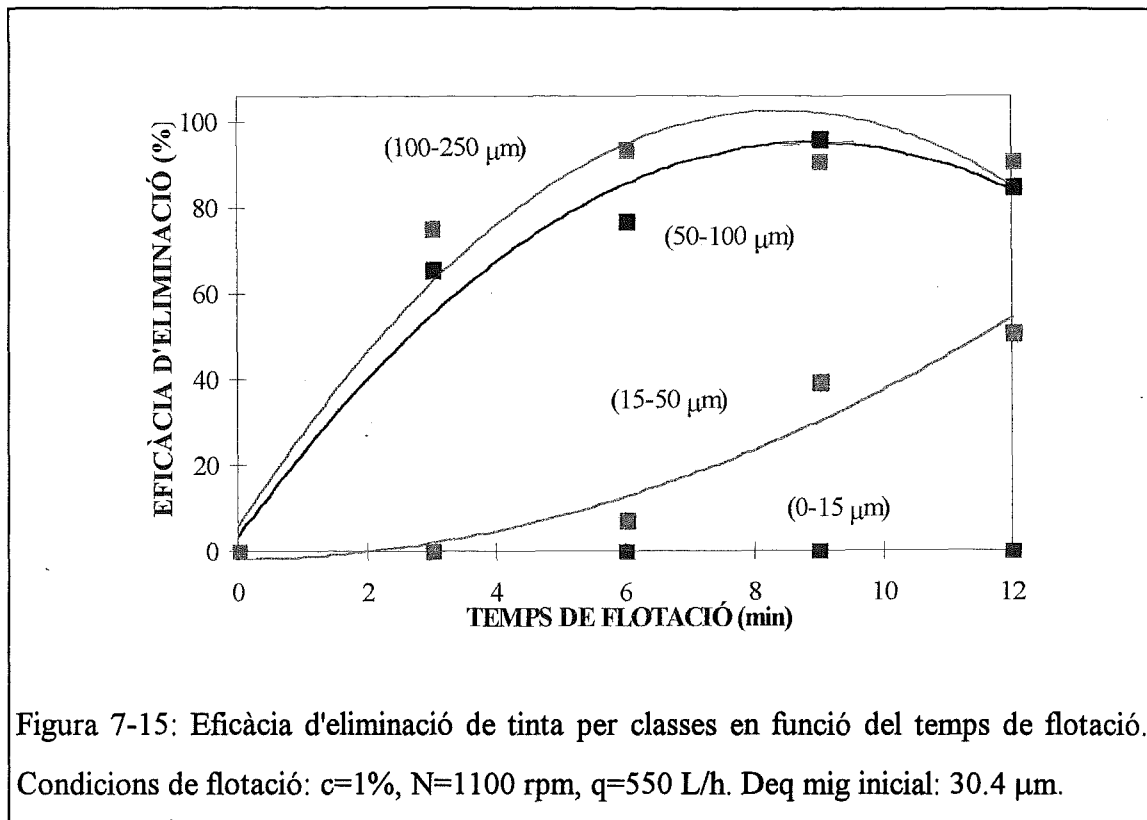


Figura 7-15: Eficàcia d'eliminació de tinta per classes en funció del temps de flotació. Condicions de flotació:  $c=1\%$ ,  $N=1100$  rpm,  $q=550$  L/h. Deq mig inicial:  $30.4 \mu\text{m}$ .

Així doncs, l'etapa de desintegració distribueix les partícules de tinta en uns intervals determinats i arrossega sobre l'etapa de flotació el comportament químic de la suspensió. En l'etapa de flotació s'eliminen aquelles partícules amb diàmetres equivalents superiors a  $15 \mu\text{m}$ . L'eficàcia és màxima si les partícules superen un diàmetre de  $50 \mu\text{m}$  i les condicions de consistència de flotació, velocitat d'agitació i cabal d'aire són òptimes.



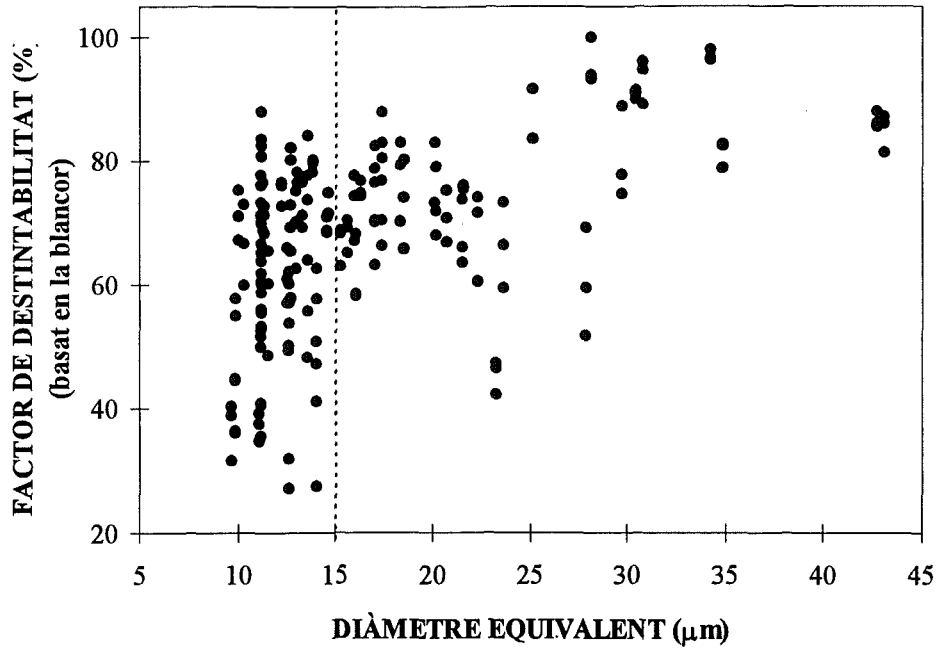


Figura 7-16: Factor de destintabilitat (basat en la blancor) en funció del diàmetre equivalent obtingut al final de l'etapa de desintegració. Condicions de flotació variables.

## **8. CONCLUSIONS**

A continuació es detallen les conclusions que es poden extreure del treball experimental presentat.

- L'homogeneïtat de la matèria primera és un factor molt important per a dur a terme anàlisis de significació dels paràmetres experimentals sobre les variables resposta escollides.
- La temperatura de desintegració dins l'interval (20-50°C) no influeix de forma significativa la variació de la blancor en mescles de paper premsa i revista.
- La consistència de desintegració és una variable important en el destintatge per flotació de papers recuperats de qualitats elevades. La consistència del 10% és el límit superior a partir del qual les forces d'impacte dins la suspensió deixen de ser efectives. A partir d'aquest valor de consistència, les forces viscoses i d'acceleració dominen l'etapa de desintegració.
- El temps d'aplicació de les forces d'impacte mecànic o de les forces viscoses depèn de la consistència de la suspensió. Existeix per tant una interacció entre la consistència i el temps de desintegració que es pot optimitzar emprant les expressions adequades.
- La velocitat d'agitació només presenta efectes significatius quan la consistència de la suspensió és inferior al 10%. Quan s'incrementa la velocitat d'agitació disminueix el grau de blancor de les formetes de flotació i per tant, disminueix l'eficàcia del procés.
- El silicat sòdic presenta un efecte altament dispersant de les partícules de tinta disminuint l'eficàcia d'eliminació de l'etapa de flotació.
- Les formes polimèriques del silicat presents en la suspensió incrementen la repulsió estàtica. La disminució de matèria inorgànica en les escumes de flotació en incrementar l'addició de silicat sòdic al sistema es pot explicar per aquest comportament del silicat sòdic.

- L'hidròxid sòdic presenta un efecte dispersant sobre les partícules de tinta en la suspensió fibrosa que queda emmascarat en presència de silicat sòdic.
- El peròxid d'hidrogen disminueix l'energia de repulsió promoguda pel silicat sòdic i l'hidròxid sòdic per l'efecte neutralitzador sobre els grups hidroxils.
- Els coeficients de correlació de Pearson entre els factors de destintabilitat basats en la blancor ( $E_{F(\text{Blancor})}$ ) i en l'anàlisi de concentració efectiva de tinta residual ( $E_{F(\text{ERIC})}$ ) demostren que les tendències de comportament en funció dels paràmetres experimentals analitzats són les mateixes. Ara bé, el factor de destintabilitat basat en anàlisi de concentració efectiva de tinta residual (ERIC) representa millor el procés d'eliminació de tinta ja que no inclou en els seus valors l'eliminació dels components amb blancors diferents a les fibres.
- La consistència de flotació assoleix valors òptims a partir dels quals hi ha una disminució en l'eficàcia de flotació. Aquests valors òptims depenen de les condicions de flux dins la cel·la de flotació.
- Velocitats d'agitació elevades durant l'etapa de flotació generen millors resultats d'eliminació de les partícules de tinta.
- El cabal d'aire aplicat durant l'etapa de flotació genera variacions poc significatives comparades amb les obtingudes amb la velocitat d'agitació o la consistència de flotació. Treballar amb els cabals d'aire més elevats dona millors resultats finals.
- L'anàlisi de les variables resposta (blancor, concentració efectiva de tinta residual o superfície impresa) amb el temps de flotació permeten obtenir les constants cinètiques i les seves expressions en funció de les variables operatòries analitzades ( $k_{\text{Blancor}}$ ,  $k_{\text{ERIC}}$ ,  $k_{\text{Supimp}}$ ).
- Els reactius químics emprats en l'etapa de desintegració influeixen de forma important

l'eficàcia de l'etapa de flotació.

- L'etapa de flotació elimina les partícules de tinta amb diàmetres equivalents superiors a 15  $\mu\text{m}$ . L'eficàcia és màxima si les partícules són superiors a 50  $\mu\text{m}$ .
- És físicament impossible eliminar partícules de tinta de diàmetres molt diferents amb la mateixa eficiència i sota les mateixes condicions de treball.
- El rendiment del procés analitzat en funció de l'eliminació de sòlids per l'etapa de flotació no ha presentat relacions significatives amb cap de les variables experimentals analitzades. Únicament es pot concloure que addicionar quantitats elevades de silicat sòdic provoca una reducció en la quantitat de matèria inorgànica present en les escumes de flotació.

## **9. RECOMANACIONS**

Entre les conclusions presentades en aquest estudi, destaca la importància de l'anàlisi de concentració efectiva de tinta residual (ERIC) com el paràmetre que millor representa el procés d'eliminació de tinta. Una de les principals recomanacions per a treballs posteriors és la d'emprar aquesta metodologia en totes les formetes obtingudes en el procés experimental, combinada evidentment amb anàlisi de blancor i anàlisi d'imatge.

La relació predita entre la consistència i el temps de desintegració en el reciclatge de papers recuperats ha de variar de forma significativa quan es treballa amb barreges de papers de diari i revista. Seria molt interessant comprovar si el valor de consistència del 10% també representa un canvi en el comportament de les forces que actuen sobre la suspensió paperera partint d'una matèria primera completament diferent.

Completar l'estudi de les variables químiques en l'etapa de desintegració incloent el tensioactiu com a paràmetre variable és un altre via d'investigació. El tensioactiu emprat (tipus sabó) és molt eficaç en el destintatge de papers impresos per mètode offset. Ara bé, la influència de l'allargada de cadena o les insaturacions presents en la part hidrofòbica del tensioactiu podrien presentar diferències de comportament dins la suspensió fibrosa procedent de papers reciclats de qualitats elevades. També seria interessant utilitzar enzims com agents del destintatge de paper i comparar la seva eficàcia amb la dels productes químics habituals.

Per a finalitzar, cal considerar l'estudi dels tractaments dels residus generats durant el procés per a optimitzar la recuperació del potencial fibrós que arrosseguen i per convertir el reciclatge de papers vells en una tecnologia completament neta.

## **10. ANNEXOS**



**ANNEX I:** Rendiments en sòlids i factors de destintabilitat basats en anàlisis de superfície impresa. Taules de valors.

**Taula I-1:** Rendiments en sòlids en funció de les variables mecàniques: consistència de desintegració (c), velocitat d'agitació (N), temps de desintegració (t) i cabal d'aire aplicat en la flotació (q).

c(%)	N(rpm)	t (min)	Rendiment en sòlids (%)		
			q=325 L/h	q=550 L/h	q=775 L/h
6	800	15	85.0	78.8	84.1
8	800	15	85.1	78.2	78.7
10	800	15	90.8	88.5	91.9
12	800	15	79.8	86.0	76.2
6	1100	6	91.0	91.6	86.5
8	1100	6	90.2	92.5	84.3
10	1100	6	82.8	80.5	80.5
12	1100	6	85.6	79.9	88.3
14	1100	6	87.3	87.1	85.9
6	1100	9	93.6	92.7	94.1
8	1100	9	86.2	84.7	86.7
10	1100	9	89.1	85.6	91.3
12	1100	9	91.3	90.8	89.7
14	1100	9	90.2	80.9	86.6
6	1100	12	92.4	91.4	88.2
8	1100	12	90.8	94.2	92.8
10	1100	12	85.1	84.5	87.3
12	1100	12	89.1	86.4	84.8
14	1100	12	87.9	83.4	85.6
6	1100	15	93.0	61.1	63.3
8	1100	15	63.1	59.7	63.3
10	1100	15	62.0	55.6	59.8
12	1100	15	67.6	64.5	60.4
14	1100	15	89.4	93.2	88.7
6	1400	15	87.8	85.5	83.6
8	1400	15	88.3	85.7	84.7
10	1400	15	86.3	81.5	78.6
12	1400	15	82.8	80.5	78.0

**Taula I-2:** Factor de destintabilitat basat en la concentració de superfície impresa per tinta residual, en funció del percentatge d'hidròxid sòdic (% NaOH), percentatge de silicat sòdic (% Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>), percentatge de peròxid d'hidrogen (% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) aplicats durant la desintegració i del cabal d'aire (q) aplicat a la flotació.

			FACTOR DESTINTABILITAT (%)		
			E <sub>F(SupImp)</sub>		
NaOH (%)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (%)	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> (%)	q=325 L/h	q=550 L/h	q=775 L/h
0	0	0	98.9	99.2	99.2
0	1	0	53.5	61.9	50.8
0	2	0	99.0	99.3	97.1
1	0	0	86.1	85.8	93.7
1	1	0	97.3	96.2	97.0
1	2	0	89.7	95.0	98.9
2	0	0	82.7	86.5	90.2
2	1	0	70.7	78.6	77.0
2	2	0	93.3	89.3	97.6
0	0	2	67.6	73.0	82.6
0	1	2	78.2	78.9	81.1
0	2	2	84.0	93.9	94.8
1	0	2	36.1	58.0	56.4
1	1	2	80.9	75.6	78.9
1	2	2	62.9	69.7	76.4
2	0	2	13.5	44.3	59.4
2	1	2	59.0	55.3	63.1
2	2	2	58.1	59.6	53.6
0	0	4	48.1	38.8	49.5
0	1	4	37.5	43.5	54.9
0	2	4	59.9	74.9	81.3
1	0	4	40.5	47.8	49.5
1	1	4	54.8	82.3	76.9
1	2	4	43.4	52.5	42.1
2	0	4	2.1	9.9	2.9
2	1	4	5.0	12.8	40.1
2	2	4	46.9	33.1	56.0

**Taula I-3:** Rendiments en sòlids i percentatge de matèria inorgànica en les escumes en funció del percentatge d'hidròxid sòdic (% NaOH), percentatge de silicat sòdic (% Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>), percentatge de peròxid d'hidrogen (% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) aplicats durant la desintegració i del cabal d'aire (q) aplicat a la flotació.

NaOH (%)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (%)	Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> (%)	Rendiment en sòlids (%)			Matèria inorgànica (%)		
			325 L/h	550 L/h	775 L/h	325 L/h	550 L/h	775 L/h
0	0	0	84.9	81.1	81.7	58.1	54.1	51.4
0	0	2	91.2	88.2	86.5	51.8	51.9	59.2
0	0	4	-	83.9	84.3	-	52.9	55.3
1	0	0	83.1	81.8	84.3	68	69.4	70
1	0	2	-	79.5	77.7	-	58.7	58
1	0	4	89.2	85.9	87.7	46.4	48.4	55.2
2	0	0	86.1	79.9	-	70	67.8	-
2	0	2	87.8	82.3	81.9	53.5	53.9	60.7
2	0	4	89.8	90.3	87.5	43	51.7	9.4
0	1	2	89.0	86.2	85.6	48.8	50.7	56.8
0	1	4	87.2	86.3	83.4	55.9	57.2	56.8
1	1	0	79.1	93.6	87.3	62.6	41.9	47.4
1	1	2	86.9	88.9	89.8	52.2	51.8	54.9
1	1	4	93.3	90.1	88.5	38.7	44.7	47.6
2	1	0	88.0	85.6	83.9	60.6	60.6	65.5
2	1	2	87.6	86.9	84.5	51.1	52.5	57.3
2	1	4	89.0	87.3	83.0	37.5	43.5	40.1
0	2	0	89.0	66.4	91.8	57.3	63.3	62.8
0	2	2	88.9	86.2	83.3	51.8	56.4	53.5
0	2	4	89.0	83.1	87.8	53.3	55.4	56
1	2	0	85.3	84.2	86.2	62.1	56.2	60.6
1	2	2	88.1	85.7	82.9	51.6	52.9	60.3
1	2	4	90.8	88.3	87.8	44.6	42.1	50.6
2	2	0	83.6	87.9	87.4	69.2	53.4	54.4
2	2	2	-	89.0	84.6	-	49.2	52.6
2	2	4	92.1	90.7	90.1	41.6	49.4	51.8

**Taula I-4:** Rendiments en sòlids en funció de les variables hidrodinàmiques de flotació: consistència de flotació (c), velocitat d'agitació (N) i cabal d'aire (q).

N (rpm)	c (%)	q (L/h)	Rendiment en sòlids (%)
850	0.75	500	79.7
850	1	500	89.8
850	1.25	500	87.4
850	0.75	750	91.8
850	1	750	86.3
850	1.25	750	81.5
850	0.75	1000	86.2
850	1	1000	86.2
850	1.25	1000	88.8
1150	0.75	500	93.3
1150	1	500	85.7
1150	1.25	500	89.2
1150	0.75	750	80.9
1150	1	750	84.9
1150	1.25	750	94.7
1150	0.75	1000	88.3
1150	1	1000	76.9
1150	1.25	1000	93.2
1450	0.75	500	91.4
1450	1	500	88.3
1450	1.25	500	84.2
1450	0.75	750	87.0
1450	1	750	84.3
1450	1.25	750	80.7
1450	0.75	1000	86.6
1450	1	1000	86.4
1450	1.25	1000	87.3

## ANNEX II: Cinètiques de flotació. Taules de valors.

**Taula II-1:** Resultats de l'ajustament lineal dels valors obtinguts aplicant l'expressió  $\ln((B_{BF}-B_D)/(B_{BF}-B_F))$  als valors de blancor de les formetes de flotació en funció del temps, per a les diferents condicions de velocitat d'agitació (N), consistència de flotació (c) i cabal d'aire aplicat (q).

			$\ln((B_{BF}-B_D)/(B_{BF}-B_F))$				pendent ( $k_{Blancor}$ )	$r^2$
c (%)	N (rpm)	q (L/h)	temps de flotació (min)					
			3	6	9	12		
0.75	850	500	0.17	0.56	0.50	0.52	0.063	0.824
1	850	500	0.29	0.58	0.65	0.73	0.075	0.942
1.25	850	500	0.15	0.43	0.68	0.69	0.078	0.985
0.75	850	750	0.23	0.41	0.48	0.44	0.054	0.953
1	850	750	0.33	0.75	0.80	0.76	0.094	0.929
1.25	850	750	0.25	0.59	0.96	0.96	0.108	0.993
0.75	850	1000	0.23	0.38	0.55	0.52	0.061	0.993
1	850	1000	0.27	0.59	0.69	0.75	0.080	0.962
1.25	850	1000	0.26	0.62	0.96	1.10	0.108	0.995
0.75	1150	500	0.41	0.81	0.93	0.83	0.107	0.955
1	1150	500	0.35	0.79	1.03	1.02	0.117	0.988
1.25	1150	500	0.39	0.84	1.36	1.43	0.151	0.996
0.75	1150	750	0.36	0.80	0.92	0.89	0.107	0.958
1	1150	750	0.36	0.79	1.13	1.24	0.127	0.998
1.25	1150	750	0.30	0.79	1.38	1.65	0.154	0.980
0.75	1150	1000	0.43	0.80	0.83	0.81	0.095	0.899
1	1150	1000	0.59	1.06	1.18	1.25	0.133	0.932
1.25	1150	1000	0.43	1.22	1.43	1.65	0.169	0.959
0.75	1450	500	0.42	0.92	1.24	1.06	0.140	0.993
1	1450	500	0.41	0.92	1.18	1.21	0.135	0.986
1.25	1450	500	0.36	0.91	1.32	1.75	0.150	0.994
0.75	1450	750	0.37	0.76	0.98	0.93	0.111	0.986
1	1450	750	0.41	0.88	1.18	1.33	0.134	0.993
1.25	1450	750	0.59	1.24	1.70	1.81	0.191	0.996
0.75	1450	1000	0.37	0.74	0.96	0.92	0.109	0.988
1	1450	1000	0.56	1.22	1.45	1.50	0.167	0.969
1.25	1450	1000	0.63	1.41	1.94	2.11	0.220	0.996

**Taula II-2:** Valors de la concentració efectiva de tinta residual (ERIC) en funció del temps, per a les diferents condicions de velocitat d'agitació (N), consistència de flotació (c) i cabal d'aire aplicat (q).

			CONCENTRACIÓ TINTA RESIDUAL (ERIC)				
c (%)	N (rpm)	q (L/h)	temps de flotació (min)				
			0	3	6	9	12
0.75	850	500	316.6	265.1	158.9	158.4	150.2
1	850	500	316.6	231.6	157.3	137.2	120.9
1.25	850	500	316.6	263.6	180.7	140.5	139.9
0.75	850	750	316.6	201.0	166.9	154.4	157.1
1	850	750	316.6	202.5	124.8	117.9	112.7
1.25	850	750	316.6	240.0	157.7	106.5	97.4
0.75	850	1000	316.6	214.4	188.6	163.6	163.0
1	850	1000	316.6	200.2	141.5	123.7	122.5
1.25	850	1000	316.6	241.7	146.3	104.8	98.8
0.75	1150	500	316.6	139.2	92.8	100.2	113.7
1	1150	500	316.6	190.0	119.6	101.1	105.5
1.25	1150	500	316.6	202.8	123.6	82.6	75.7
0.75	1150	750	316.6	170.7	112.0	136.3	104.0
1	1150	750	316.6	200.5	124.7	95.7	90.1
1.25	1150	750	316.6	230.8	131.0	79.2	66.7
0.75	1150	1000	316.6	175.8	109.9	118.0	107.5
1	1150	1000	316.6	146.8	92.2	84.7	71.1
1.25	1150	1000	316.6	161.6	78.2	63.2	77.7
0.75	1450	500	316.6	183.4	104.5	79.0	135.8
1	1450	500	316.6	175.8	96.9	82.6	92.3
1.25	1450	500	316.6	212.2	112.9	77.3	71.3
0.75	1450	750	316.6	170.2	101.6	95.7	94.0
1	1450	750	316.6	196.7	109.7	86.1	81.4
1.25	1450	750	316.6	192.8	103.0	70.0	63.3
0.75	1450	1000	316.6	201.6	107.9	91.1	96.4
1	1450	1000	316.6	150.2	80.2	68.8	66.5
1.25	1450	1000	316.6	140.1	67.9	49.6	56.1

**Taula II-3:** Resultats obtinguts d'aplicar l'expressió  $\ln ((C_0-C_\infty)/(C-C_\infty))$  a la concentració efectiva de tinta residual en funció del temps, per a les diferents condicions de velocitat d'agitació (N), consistència de flotació (c) i cabal d'aire aplicat (q) i el pendent k obtingut prenent un interval de 9 min.

			ln $((C_0-C_\infty)/(C-C_\infty))$					
c (%)	N (rpm)	q (L/h)	temps de flotació (min)				pendent k <sub>ERIC</sub>	r <sup>2</sup>
			3	6	9	12		
0.75	850	500	0.19	0.75	0.75	0.81	0.093	0.885
1	850	500	0.33	0.76	0.91	1.06	0.105	0.972
1.25	850	500	0.19	0.60	0.88	0.89	0.102	0.984
0.75	850	750	0.49	0.69	0.78	0.76	0.085	0.887
1	850	750	0.48	1.02	1.09	1.14	0.127	0.927
1.25	850	750	0.29	0.75	1.20	1.31	0.136	0.991
0.75	850	1000	0.42	0.56	0.71	0.72	0.076	0.924
1	850	1000	0.49	0.88	1.03	1.04	0.116	0.954
1.25	850	1000	0.29	0.84	1.22	1.29	0.141	0.987
0.75	1150	500	0.89	1.37	1.28	1.13	0.144	0.791
1	1150	500	0.55	1.07	1.27	1.22	0.144	0.964
1.25	1150	500	0.48	1.03	1.51	1.62	0.170	0.999
0.75	1150	750	0.67	1.14	0.92	1.23	0.108	0.711
1	1150	750	0.50	1.02	1.33	1.41	0.151	0.989
1.25	1150	750	0.34	0.96	1.57	1.79	0.178	0.984
0.75	1150	1000	0.63	1.17	1.08	1.19	0.126	0.835
1	1150	1000	0.83	1.38	1.48	1.70	0.166	0.903
1.25	1150	1000	0.73	1.58	1.86	1.59	0.215	0.965
0.75	1450	500	0.59	1.23	1.57	0.92	0.178	0.985
1	1450	500	0.63	1.32	1.51	1.38	0.174	0.956
1.25	1450	500	0.43	1.14	1.60	1.70	0.183	0.991
0.75	1450	750	0.67	1.26	1.33	1.35	0.153	0.914
1	1450	750	0.51	1.17	1.46	1.53	0.168	0.981
1.25	1450	750	0.53	1.24	1.72	1.86	0.196	0.995
0.75	1450	1000	0.48	1.19	1.39	1.32	0.163	0.963
1	1450	1000	0.81	1.55	1.75	1.79	0.200	0.945
1.25	1450	1000	0.89	1.76	2.21	2.03	0.250	0.980

**Taula II-4:** Resultats obtinguts d'aplicar l'expressió  $\ln ((C_0-C_\infty)/(C-C_\infty))$  a la superfície ocupada per tinta residual en funció del temps, per a les diferents condicions de velocitat d'agitació (N), consistència de flotació (c) i cabal d'aire aplicat (q) i el pendent k obtingut prenent un interval de 9 min.

c (%)	N (rpm)	q (L/h)	ln ((C <sub>0</sub> -C <sub>∞</sub> )/(C-C <sub>∞</sub> ))		pendent k <sub>Supimp</sub>
			temps de flotació (min)		
			9	12	
0.75	850	500	1.16	0.92	0.128
1	850	500	1.34	1.08	0.149
1.25	850	500	0.79	0.97	0.087
0.75	850	750	0.46	1.02	0.051
1	850	750	1.52	1.47	0.169
1.25	850	750	1.72	1.40	0.191
0.75	850	1000	0.96	1.51	0.107
1	850	1000	1.65	1.70	0.183
1.25	850	1000	1.78	1.99	0.197
0.75	1150	500	1.38	1.22	0.154
1	1150	500	1.47	1.72	0.163
1.25	1150	500	1.88	1.88	0.209
0.75	1150	750	1.54	1.66	0.171
1	1150	750	2.12	1.96	0.236
1.25	1150	750	2.34	2.71	0.260
0.75	1150	1000	1.35	1.43	0.150
1	1150	1000	1.31	2.14	0.145
1.25	1150	1000	2.52	2.87	0.280
0.75	1450	500	1.78	1.71	0.198
1	1450	500	2.62	2.23	0.291
1.25	1450	500	2.41	2.15	0.268
0.75	1450	750	1.57	1.69	0.175
1	1450	750	1.46	1.64	0.163
1.25	1450	750	3.12	2.81	0.346
0.75	1450	1000	1.44	1.61	0.160
1	1450	1000	1.78	2.17	0.198
1.25	1450	1000	3.78	3.54	0.420



**Taula II-5:** Resultats del test d'efectes de les variables: consistència de flotació (c), velocitat d'agitació durant la flotació (N), cabal d'aire (q) i les interaccions d'ordre dos corresponents, sobre la constant cinètica obtinguda amb les dades de blancor ( $k_{\text{Blancor}}$ ).

Variables	Graus de llibertat	Suma de quadrats	F-Rati	Prob >F
c (%)	2	0.01	39.13	0.00
N (rpm)	2	0.02	71.14	0.00
q (L/h)	2	0.00	2.66	0.13
c * N	4	0.00	1.17	0.39
c * q	4	0.00	3.55	0.06
q * N	4	0.00	0.72	0.60

**Taula II-6:** Resultats del test d'efectes de les variables: consistència de flotació (c), velocitat d'agitació durant la flotació (N), cabal d'aire (q) i les interaccions d'ordre dos corresponents, sobre la constant cinètica obtinguda amb les dades de concentració efectiva de tinta residual ( $k_{\text{ERIC}}$ ).

Variables	Graus de llibertat	Suma de quadrats	F-Rati	Prob >F
c (%)	2	0.01	192.95	0.00
N (rpm)	2	0.03	463.96	0.00
q (L/h)	2	0.00	31.49	0.00
c * N	4	0.00	5.87	0.02
c * q	4	0.00	30.99	0.00
q * N	4	0.00	10.55	0.00

**Taula II-7:** Resultats del test d'efectes de les variables: consistència de flotació (c), velocitat d'agitació durant la flotació (N), cabal d'aire (q) i les interaccions d'ordre dos corresponents, sobre la constant cinètica obtinguda amb les dades d'anàlisi d'imatge i que permeten calcular la superfície impresa ( $k_{\text{Supimp}}$ ).

Variables	Graus de llibertat	Suma de quadrats	F-Rati	Prob >F
c (%)	2	0.05	16.40	0.00
N (rpm)	2	0.05	15.97	0.00
q (L/h)	2	0.00	0.67	0.54
c * N	4	0.02	2.54	0.12
c * q	4	0.02	3.08	0.08
q * N	4	0.01	0.86	0.53

**Taula II-8:** Valors de  $k_{\text{Blancor}}$  en funció del diàmetre equivalent mig de les partícules procedents de la desintegració (Deq), de la presència de dispersió i del cabal d'aire aplicat (q). Condicions de flotació constants:  $c=1\%$  i  $N=1100$  rpm.

Presència dispersió	Deq (µm)	$k_{\text{Blancor}}$		
		q=325 L/h	q=550 L/h	q=775 L/h
S	9.7	0.037	0.040	0.046
S	9.9	0.054	0.075	0.084
S	9.9	0.036	0.042	0.068
N	10.0	0.083	0.110	0.118
N	10.3	0.100	0.143	0.122
S	11.1	0.039	0.046	0.046
N	11.3	0.120	0.132	0.137
N	11.3	0.123	0.151	0.151
S	11.6	0.065	0.085	0.102
N	12.2	0.149	0.154	0.157
S	12.5	0.077	0.093	0.105
S	12.6	0.073	0.080	0.088
S	12.6	0.060	0.071	0.082
S	12.6	0.026	0.036	0.034
N	12.7	0.102	0.148	0.197
S	12.7	0.095	0.088	0.129
S	12.9	0.093	0.116	0.122
N	13.0	0.128	0.174	0.174
N	13.3	0.137	0.121	0.149
S	13.5	0.066	0.088	0.087
N	13.6	0.133	0.146	0.186
N	13.8	0.153	0.159	0.178
S	14.0	0.069	0.081	0.099
S	14.0	0.020	0.043	0.065
N	14.5	0.142	0.146	0.159
N	14.7	0.149	0.153	0.187
S	15.2	0.092	0.115	0.119
N	15.6	0.092	0.120	0.130
N	15.9	0.121	0.143	0.153
S	16.0	0.091	0.077	0.109
N	16.3	0.146	0.155	0.163
N	17.0	0.154	0.175	0.173
N	17.0	0.104	0.114	0.124
N	17.3	0.116	0.082	0.198
N	17.3	0.164	0.155	0.247
N	18.3	0.130	0.145	0.159
N	18.5	0.100	0.129	0.182
N	20.1	0.162	0.181	0.209
N	20.2	0.114	0.120	0.154
N	20.7	0.101	0.120	0.141
N	21.6	0.116	0.154	0.093
N	21.6	0.149	0.148	0.154
N	22.3	0.113	0.149	0.167
S	23.2	0.058	0.065	0.068
N	23.7	0.104	0.132	0.140
S	25.1	0.182	0.235	0.319
N	27.9	0.089	0.128	0.127
N	28.2	0.245	0.298	0.786
N	29.7	0.097	0.164	0.151
N	30.4	0.289	0.268	0.211
N	30.8	0.240	0.303	0.317
N	34.3	0.264	0.409	0.359
N	34.8	0.167	0.182	0.192
N	42.7	0.199	0.215	0.209
N	43.1	0.177	0.216	0.209

**Taula II-9:** Resultats del test d'efectes de les variables: diàmetre equivalent mig (Deq), presència de dispersió i cabal d'aire (q), sobre la constant cinètica obtinguda amb les dades de blancor ( $k_{\text{Blancor}}$ ).

Variables	Graus de llibertat	Suma de quadrats	F-Rati	Prob >F
Deq ( $\mu\text{m}$ )	13	0.28	19.72	0.00
Presència de dispersió	1	0.09	84.18	0.00
q (L/h)	2	0.03	12.83	0.00

**Taula II-10:** Resultats del test d'efectes de les variables: consistència de flotació (c), velocitat d'agitació durant la flotació (N), cabal d'aire (q), diàmetre equivalent mig (Deq) i presència de dispersió, sobre la constant cinètica obtinguda amb les dades de blancor ( $k_{\text{Blancor}}$ ).

Variables	Graus de llibertat	Suma de quadrats	F-Rati	Prob >F
c (%)	2	0.02	8.40	0.00
N (rpm)	2	0.02	11.69	0.00
q (L/h)	3	0.03	11.72	0.00
Deq ( $\mu\text{m}$ )	21	0.30	14.73	0.00
Presència de dispersió	1	0.09	90.09	0.00

## **11. NOMENCLATURA**

$\theta$	Angle de contacte (rad).
$\gamma_{lg}$	Tensió superficial líquid/gas (N/m).
$\gamma_{sg}$	Tensió superficial sòlid/gas (N/m).
$\gamma_{sl}$	Tensió superficial sòlid/líquid (N/m).
$\phi$	Angle de desfasament (rad).
$\rho$	Consistència mitjana (%).
$\sigma$	Desviació estàndard
$\phi^*_{crit}$	Angle de contacte amb el qual s'aconsegueix $g_c$ (rad).
$\eta_{ap}$	Viscositat aparent (Pa·s).
$\rho_l$	Densitat del líquid ( $kg/m^3$ ).
$\eta_l$	Viscositat del líquid (Pa·s).
$\rho_N$	Gramatge del grumoll humit ( $kg/m^2$ ).
$\rho_p$	Densitat de la partícula de tinta ( $kg/m^3$ ).
$\phi_T$	Angle de contacte partícula tinta-bombolla d'aire (rad).
$\tau_u$	Resistència de l'entramat fibrós a la cisalla (N).
$\tau_w$	Esforç de cisalla sobre una paret de conducció (N).
$a_{ia}$	Àrea ocupada per tinta (classe i) / àrea total analitzada ( $mm^2/mm^2$ ).
$A_M$	Àrea promig de les partícules de tinta ( $mm^2$ )
$A_s$	Àrea total analitzada ( $m^2$ ).
$A_s$	Àrea de fregament ( $m^2$ ).
AT	Alcalinitat total (%).
b	Acceleració de la suspensió ( $m/s^2$ ).
B	Amplada d'un grumoll (m).
$B_{BF}$	Blancor del paper no imprès flotat (% ISO).
$B_D$	Blancor de les formetes de desintegració (% ISO).
$B_F$	Blancor de les formetes de flotació (% ISO).
$B_H$	Blancor de les formetes d'hiperentat (% ISO).
$B_o$	Paràmetre adimensional. Número de Bond ( $B_o = F_{act}/F_{ad}$ ).
$B_r$	Nombre de bombolles formades per unitat de temps.
C	Concentració de partícules en un moment t ( $n^\circ$ partícules/L).
c	Consistència de desintegració (%).

	Consistència de flotació (%).
$C_{\infty}$	Concentració de material no flotable després d'un temps infinit (n° partícules/L).
$C_0$	Concentració inicial de partícules de tinta (n° partícules/L).
$C_b$	Concentració de bombolles (n° bombolles/L).
$c_b$	Grau de retardament d'una bombolla d'aire.
$c_b^a$	Nombre de bombolles d'aire ocupades per unitat de volum.
$c_b^f$	Nombre de bombolles d'aire lliures per unitat de volum.
CI%	Interval de confiança.
$c_p^f$	Nombre de partícules de tinta lliures per unitat de volum.
$C_s$	Consistència límit (%).
D	Grau d'incertesa
$D_b$	Diàmetre de la bombolla d'aire (m).
$du/dr$	Gradient de velocitat ( $s^{-1}$ ).
E	Error de mesura.
$EC_{ai}$	Índex d'eficiència per classes en funció de l'àrea de les partícules.
$EC_{pi}$	Índex d'eficiència per classes en funció del nombre de partícules.
$E_{F(\text{Blancor})}$	Factor de destintabilitat basat en les anàlisis de blancor (%).
$E_{F(\text{ERIC})}$	Factor de destintabilitat basat en les anàlisis de concentració efectiva de tinta residual (%).
$E_{F(\text{Supimp})}$	Factor de destintabilitat basat en les anàlisis de superfície ocupada per tinta (%).
$F_{ad}$	Forces d'estabilització sobre l'agregat bombolla-partícula (N).
$F_b$	Força d'empenta estàtica sobre la part immersa de l'esfera (N).
$F_{ca}$	Força capil·lar exercida sobre la línia de contacte entre les tres fases (N).
$F_d$	Forces de separació addicionals (N).
$F_{det}$	Forces de desestabilització sobre l'agregat bombolla-partícula (N).
$F_{ef}$	Eficàcia de flotació (%).
$F_g$	Força de la gravetat (N).
$F_{hid}$	Pressió hidrostàtica del líquid sobre l'àrea de contacte ( $N/m^2$ ).
$F_{pc}$	Pressió capil·lar dins la bombolla d'aire ( $N/m^2$ ).

$F_s$	Força de fregament entre fibres (N).
$g$	Acceleració de la gravetat ( $m/s^2$ ).
$g_c$	Espai crític (m).
$G_{fr}$	Cabal d'aire volumètric ( $L/m^3$ ).
$h_0$	Gruixària de la pel·lícula líquida que envolta una bombolla d'aire (m).
$I$	Intensitat de corrent (A).
$K$	Força efectiva induïda pel efectes d'impacte i acceleració (N).
$k$	Índex de consistència del flux. Nombre de variables en un disseny factorial factorial.
$k_1$	Constant cinètica ( $s^{-1}$ ).
$k_2$	Constant cinètica ( $s^{-1}$ ).
$k_{Blancor}$	Constant cinètica obtinguda a partir de les anàlisis de blancor ( $s^{-1}$ ).
$k_{ERIC}$	Constant cinètica obtinguda a partir de les anàlisis de concentració efectiva de tinta residual ( $s^{-1}$ ).
$k_{Supimp}$	Constant cinètica obtinguda a partir de les anàlisis de superfície ocupada per tinta ( $s^{-1}$ ).
$L$	Longitud d'un grumoll (m). Longitud total que ascendeix la bombolla d'aire a través de la suspensió (m).
$l$	Longitud promig de les fibres (m).
$L_{min}$	Longitud mínima de grumoll obtingut (m).
$m$	Número d'ordre.
$M_{,m}$	Massa de material fibrós (t).
$m_N$	Massa de grumoll humit que s'ha d'accelerar (kg).
$n$	Índex de comportament del flux. Nivells als quals s'estudia una variable. nombre d'observacions. Nombre de mostres a analitzar. Número d'ordre. Quocient de transferència d'energia.
$N$	Nombre de partícules detectades per unitat d'àrea. Nombre total de partícules presents en una cel·la de flotació.



	Velocitat d'agitació durant la desintegració (rpm).
	Velocitat d'agitació durant la flotació (rpm).
$n_b$	Nombre de bombolles d'aire.
$N_b$	Nombre total de partícules captades per una bombolla.
$n_{ia}$	Nombre de partícules (classe i) / àrea total analitzada (#part/mm <sup>2</sup> )
$n_p$	Nombre de partícules.
$p$	Nombre de generadors independents.
$P$	Potència del motor (kW).
	Probabilitat de flotació.
$P_a$	Probabilitat d'adhesió.
$P_{asl}$	Probabilitat d'adhesió per lliscament.
$P_c$	Probabilitat de col·lisió bombolla-partícula.
$P_{ctf}$	Probabilitat de formació del contacte entre les tres fases (c.t.f.).
ppm	Contingut en tinta (mm <sup>2</sup> /m <sup>2</sup> ).
$P_s$	Probabilitat d'estabilització de l'agregat contra les forces externes.
$q$	Cabal d'aire aplicat a l'etapa de flotació (L/h).
$r$	Radi promig de les fibres (m).
$R_b$	Radi de les bombolles d'aire (m).
$R_c$	Radi de captura (m).
$Rdt$	Rendiment en pasta (%).
$Re_b$	Número de Reynolds d'una bombolla d'aire ( $Re_b=2R_b \cdot v_b \cdot \rho_l / \eta_l$ ).
$R_N$	Longitud de trencament en humit (m).
$R_p$	Radi de la partícula (m).
$s$	Variància de la mostra.
$S_e$	Sòlids eliminats durant la flotació (g).
SEC	Consum específic d'energia (kW·h/t).
$T$	Àrea de mostra analitzada (m <sup>2</sup> ).
	Temperatura de desintegració (°C).
$\tau$	Esforç tallant (N/m <sup>2</sup> ).
$t$	Temps de desintegració (min).
	Temps de flotació (min)
	Valor estadístic.

$t_c$	Temps de contacte (s).
$t_i$	Temps d'inducció o drenatge (s).
$t_p$	Temps de desintegració (min).
$u$	Velocitat mitjana (m/s).
$V$	Voltatge (V).
	Volum flotat (L).
$v_b$	Velocitat de la bombolla (m/s).
$V_r$	Volum de referència de la cel·la de flotació (L).
$w$	Superfície ocupada per partícules de tinta (ppm).
$W_N$	Resistència del grumoll a la força induïda per l'acceleració (N).
$W_n$	Força de resistència en humit per unitat d'amplada (N/m).
$x_i$	Àrea de les impureses ( $\text{mm}^2$ ).
$z_c$	Nombre de col·lisions bombolla-partícula per unitat de temps.

## **12. REFERÈNCIES BIBLIOGRÀFIQUES**

- Ahmed, N., i Jameson, G.J., "Flotation kinetics", *Frothing in Flotation*, J. Laskowski, Ed. Gordon and Breach, New York (EUA), 77-99 (1989).
- Ajersch, M. i Pelton, R., "Mechanisms of pulp loss in flotation deinking", *Journal of Pulp and Paper Science*, **22**(9), J338-J345 (1996).
- Ali, T., McLellan, F., Adiwinata, J., May, M. i Evans, T., "Functional and performance characteristics of soluble silicates in deinking. Part I: Alkaline deinking of newsprint/magazine", *Proceedings of 1st Research Forum on Recycling*, CPPA, Montreal (Canadà) (1991).
- Arbiter, N., "Flotation rates and flotation efficiencies", *Trans. Am. Inst. Min. Engrs*, n° 190, 791 (1951).
- Astals, F. i Clemente, A., "Aplicación de las ecuaciones de Kubelka & Munk al estudio del destintado de los papeles", *El Papel*, n° 44, 55-60 (1994).
- Astals, F., "Imprimabilidad de los papeles". *Relaciones Tinta-Papel*, III, IV, V. Publicaciones de la Universidad Politécnica de Catalunya (Espanya). Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales de Terrassa. Cátedra de Tecnología Papelera CIPAGRAF (1988).
- Bechstein, G., "Einsatz von chemikalien und deren auswirkungen auf physikochemische vorgänge beim deinking-flotationsprozess", *Das österreichische Papier*, **12**(4), 16-22 (1975).
- Berg, S.R., Johnson, D.A. i Thompson, E.V., "Toner detachment during repulping of laser-printed office copy paper", *Tappi Journal*, **80**(4), 171-179 (1997).
- Blechschildt, J., Strunz, A.M. i Knittel, A., "Degree of ink removal by deinking of different printing papers", *Progress in Paper Recycling*, **1**(4), 24-30 (1992).
- Borchardt, J.K., "An introduction to deinking surfactants", *Progress in Paper Recycling*, **1**(2), 45-60 (1992).

- Borchardt, J.K., "An introduction to deinking surfactants", Recycling Symposium Proceedings, Tappi Press, Atlanta (EUA), 131-151 (1993).
- Borchardt, J.K., "Effect of process variables in laboratory deinking experiments", Tappi Journal, 76(11), 147-154 (1993).
- Box, G., Hunter, W.G. i Hunter, J.S., "Estadística para investigadores", Ed. Reverté S.A., Barcelona (Espanya), (1989).
- BTG, "Catàlegs d'informació tècnica" (1988).
- Canselier, J.P., Mans, C., Llorens, J., "Los tensioactivos en las operaciones unitarias de separación", Ingeniería Química, 27(318), 183-188 (1995).
- Carrasco, F., Castro, C. i Colom, J.F., "Destintado del papel: Aspectos tecnológicos y medioambientales fundamentales", Investigación y Técnica del Papel, nº 111, 57-79 (1992).
- Carrasco, F., Pèlach, M.A. i Mutjé, P. "Empirical models for the utilization rate of recovered paper", Progress in Paper Recycling, 5(2), 16-28 (1996).
- Carrasco, F., Pèlach, M.A., Mutjé, P. i Delpech, F., "Deinking of quality papers printed in offset: influence of consistency, agitation speed and air flow rate in the flotation stage", Tappi Journal (enviat), (1997).
- Carré, B., "Physico-Chemical aspects of deinking", 2nd Advanced Training Course on Deinking Technology, Grenoble (França), CR nº 3316 (1995).
- Carré, B., "Pulping and ink detachment", 2nd Advanced Training Course on Deinking Technology, CTP, Grenoble (França), CR nº 3315 (1995).
- Carré, B., Galland, G. i Julien Saint Amand, F., "Control of detachment and removal of ink by image analysis", 3rd Research Forum on Recycling Proceedings, Vancouver (Canadà), 73-88 (1995).

- Carré, B., Galland, G. i Julien Saint Amand, F., "Estimation of ink detachment and removal", 6<sup>th</sup> P.T.S. Deinking Symposium, München (Alemanya), (1994).
- Carré, B., Galland, G., Vernac, Y. i Suty, H., "The effect of hydrogen peroxide bleaching on ink detachment during pulping and kneading" 2nd Advanced Training Course on Deinking Technology, Grenoble (França) 1995.
- Collins, G.L. i Jameson, G., "Experiments on the flotation of fines particles. The influence of particles size and charge", *Chemical Engineering Science*, **31**, 985-991 (1976).
- Cowman, J.S., "The basic chemistry of deinking", Sandoz Chemical Publication, U.K. (1994).
- Datacolor Internacional, *Detalls tècnics Elrepho 2000*, Zurich (Suïssa).
- Dobby, G.S. i Finch, J.A., "A model of particle sliding time for flotation size bubbles", *Journal of Colloidal Interfaces Science*, n°109, 493 (1986).
- Dorris, G.M., Pagé, M., "Deinking of toner-printed papers. Part I: Flotation kinetics, froth stability and fibre entrainment", 3rd Research Forum on Recycling, CPPA, Vancouver (Canadà), 215-224 (1995).
- Duffy, G.G., "Flow of medium consistency wood pulp fibre suspensions", *Engineering Conference Proceedings*, Tappi Press, Atlanta (EUA), 247-254 (1979).
- Dukhin, S.S., Rulev, N.N. i Dimitrov, A.S., *Koagulyastsiya i Dinamika Tonkikh Plenok*, Naukova Dimka, Kiev (Rússia), (1986).
- Dyer, J., "New TAPPI method for dirt count using image analysis", *Progress in Paper Recycling*, **5**(3), 20-22 (1996).
- Fallows, J.D., "Pulper screens", *Short Deinking Course*, Tappi Press, Atlanta (EUA) (1996).
- Ferguson, L.D., "Deinking Chemistry: Part 1", *Tappi Journal*, **75**(7), 75-83 (1992).

- Ferguson, L.D., "Deinking Chemistry: Part 2", *Tappi Journal*, **75**(8), 49-58 (1992).
- Ferguson, L.D., "Laboratory deinking practices", *Pulp & Paper Canada*, **94**(4), 23-27 (1993).
- Ferguson, L.D., "The role of pulper chemistry in deinking", *Pulping Conference Proceedings*, Tappi Press, Atlanta, 793-799 (1991).
- Galland, G., Bernard, E. i Sauret, G., "Aspects physico-chimiques du désencrage", *Revue ATIP*, **31**(10), 364-378 (1977).
- Galland, G., Bernard, E. i Sauret, G., "Contribution à l'étude physicochimique du désencrage", *Revue ATIP*, **30**(2), 47-55 (1976).
- Gandini, A., "The physico-chemical properties of interfaces: some basic considerations leading to the structure, properties and multiple roles and applications of surfactants or amphiphilic substances", 2nd Advanced Training Course on Deinking Technology, CTP, Grenoble (França) (1995).
- García, J.A., "Aspectos fisicoquímicos del destintado", *El Destintado del Papel*, Universitat Politècnica de Catalunya, Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Industrial de Terrassa, 1ª ed., Ed. Colom, J.F., Torres, A.L., 107-135 (1991).
- Göttsching, L., Hunold, M., Krauthauf, T., Müller, J. i Putz, H.J., "Effect of air volume and air bubble size distribution on flotation in injector aerated deinking cells", 3rd Research Forum on Recycling, Vancouver (Canadà) (1995).
- Grossmann, H., Schulze, G. i Hanecker, E., "Flotation of recycled pulp in a centrifugal force field", *Proceedings of Recycling Symposium*, Tappi Press, Chicago, IL (EUA), 65-72 (1997).
- Gurnagul, N., "Sodium hydroxide addition during recycling: effects on fibre swelling and sheet strength", *Tappi Journal*, **78**(12), 119-124 (1995).

- Hamilton, F.R., "Pulping systems", *Pulp & Paper Manufactures*, vol.3, cap. XVI. Secondary Fibers and Non-Wood Pulping, published by the Joint Textbook Committee of the Paper Industry. TAPPI, CPPA (1987).
- Haynes, R.D., "Evaluation of deinking chemicals based on ink removal and water quality using lock cycle testing", *Proceedings of Recycling Symposium*, Chicago, Tappi Press, Atlanta (EUA), 243-253 (1997).
- Heimonen, J. i Stenius, P., "The effects and behaviour of different types of deinking chemicals in the deinking of coated and non-coated paper", *Proceedings of 3rd Research Forum on Recycling*, Vancouver (EUA), Tappi Press, 57-63 (1995).
- Heindel, T.J. i Bloom, F., "New measures for maximizing ink particle removal in a flotation cell", *Tappi Recycling Symposium Proceedings*, Chicago, IL (EUA), 101-113 (1997).
- Heintze, H.U., "The measurement of dirt in recycled fine papers", *Pulp & Paper Canada*, **93**(10), 51-54 (1992).
- Holik, H., "Towards a better understanding of the defibering process", *Engineering Conference Proceedings*, Tappi Press, Atlanta (EUA), 223-232 (1988).
- Hornfeck, K., *Wochenblatt für Papierfabrikation*, **110**(15), 542-544 (1982).
- Hou, M.J. i Hui, S.H., "Interfacial phenomena in deinking. Stability of ink particle-air bubble aggregates in flotation deinking", *Tappi Pulping Conference Proceedings*, Tappi Press, Atlanta (EUA), 1125-1142 (1993).
- Isler, W., "Entstehung und abscheidung von luftblasen in technischen papierstoffsuspensionen", Tesis n° 6063, ETH, Zurich (Suïssa), 1978.
- Jameson, G.J., "Physical factors affecting recovery rates in flotation", *Minerals Science Engineering*, **9**(3), 103-118 (1977).
- Jaycock, M.L., *Preprints of the 1st International Seminar on Paper Mill Chemistry*, Amsterdam (Holanda), (1977).



- Johansson, B., Wickman, M. i Ström, G., "The mechanism of offset ink particles agglomeration in a calcium-fatty acid collector system", *Journal of Pulp and Paper Science*, **22**(10), J381-J385 (1996).
- Jones, W.S., "Laser ink dispersion: Another approach", *Progress in Paper Recycling*, **1**(4), 51-56 (1992).
- Jordan, B.D. i Nguyen, N.G., "Dirt counting with microcomputers", *Journal of Pulp and Paper Science*, **11**(3), J73-J77 (1985).
- Jordan, B.D. i Popson, S.J., "Measuring the concentration of residual ink in recycled newsprint", *Journal of Pulp and Paper Science*, **20**(6), J161-J167 (1994).
- Jordan, B.D., Nguyen, N.G. i Trépanier, R.J., "Measuring the particle size distribution of residual ink in recycled paper", *Tappi Journal*, **76**(10), 110-116 (1993).
- Juan, J., "Sampling error in measurement of dirt in pulp and paper", *Tappi Journal*, **79**(5), 222-229 (1996).
- Julien Saint Amand, F. "Ink removal by flotation and washing: Hydrodynamic and technological aspects", 2nd Advanced Training Course on Deinking Technology, CTP, Grenoble (França), CR n° 3317 (1995).
- Julien Saint Amand, F. i Perrin, B., "The effect of particle size on ink and speck removal efficiency of the deinking steps. Part I: flotation", *Pulp & Paper Canada*, **94**(10), 25-28 (1993).
- Julien Saint Amand, F., "Image analysis and on-line supervision in deinking plants", 2nd Advanced Training Course on Deinking Technology, CTP, Grenoble (França) C.R. n° 3329 (1995).
- Julien Saint Amand, F., Perrin, B.J. i Sabater, J.A., "Advanced deinking supervision using a new sensor for on-line speck measurements", *Tappi Journal*, **76**(5), 139-146 (1993).

- Kamutzki, W., "Harzablagerungen: Analytik und mechanismen", *Wochenblatt für Papierfabrikation*, **111**(20), 753-757 (1983).
- Kerekes, R.J., "Pulp floc behaviour in entry floc constrictions", *Tappi Journal*, **66**(1), 88-91 (1983).
- Klassen, V.I. i Mokrousov, V.A., "An introduction to the theory of flotation", Ed. Butter Worths, London (Anglaterra) (1963).
- Klein, R. i Grossmann, H., "Bildanalytische bewertung der optischen inhomogenitäten von deinkten altpapierstoffen", *Wochenblatt für Papierfabrikation*, **122**(5), 182 (1994).
- Klein, R. i Grossmann, H., "On the deinkability of office and business waste papers", 2nd Advanced Training Course on Deinking Technology, Grenoble (França) (1995).
- Klein, R., Wawrzyn, H., Grefermann, A. i Grossmann, H., "Die Bildanalyse als wirksames Werkzeug bei der qualitätsbeurteilung von altpapierstoff und altpapierhaltigen papieren", 6<sup>th</sup> PTS Deinking Symposium, Munich (Alemanya) (1994).
- Kleuser, J., "Stock preparation concept for the production of a waste paper based substitute for bleached hardwood", COST E1 Workshop of Recyclability, Darmstadt (Alemanya), (1997).
- Klungness, J.H., Fernandez, L.E. i Plantinga, P.L., "Image analysis for measuring adhesive contaminants in pulp", *Tappi Journal*, **72**(1), 89-93 (1989).
- Kocer, H., Johnson, D.A. i Thompson, E.V., "Influence of air flow rate, time and total air volume on efficiency of toner removal in mixed office waste flotation", *Proceedings of Recycling Symposium*, Tappi Press, Atlanta (EUA), 65-72 (1995).
- Koffinke, R.A., "High consistency pulping developments", *Pulping Conference Proceedings*, Tappi Press, Atlanta, 133-137 (1983).

- Landegger, C.C., Seifert, P., Gilkey, M., Strasburg, M. i Fejoz, R., "Mixed office waste deinking for high grade printing papers", COST E1 Workshop of Recyclability, Darmstadt (Alemanya), (1997).
- Laplante, A.R., Kaya, M. i Smith, H.W., "The effect of froth on flotation kinetics. A mass transfer approach", *Mineral Processing Extractive Metallurgy Review* n° 5, 147 (1989).
- Larson, E.H., "Effects of polymeric additives in flotation of water based pigments during recycling of newsprints", *Proceedings of Tappi Recycling Symposium, Chicago (EUA)*, 167-173 (1997).
- Larsson, A., Stenius, P. and Ödberg, L., "Surface chemistry in flotation deinking. Part I: The floatability of model ink particles", *Svensk Papperstidning*, n° 18, R158-R164 (1984).
- Larsson, A., Stenius, P. i Ödberg, L., "Über das Verhalten von Druckfarbenpartikeln beim Flotations-Deinking", *Wochenblatt für Papierfabrikation*, **144**(7), 235-240 (1986).
- Letscher, M.K. i Sutman, F.J., "The effects of magazine and filler on the flotation deinking of newsprint", *Journal of Pulp and Paper Science*, **18**(6), J225-J230 (1992).
- Lévesque, M., Dessureault, S., Carabin, P. i Barbe, M.C., "Measurement of deinked pulp quality and deinking efficiency. Part I: Impact of specimen preparation procedures", *Proceedings of 3rd Research Forum on Recycling, CPPA, Montreal (Canada)*, 107-130 (1995).
- Linville, R., "Sodium hydroxide pulping of OCC for energy efficiency", *Pulping Conference Proceedings, Nashville, TN (EUA)*, Tappi Press, 291-297 (1996).
- Liphard, M., Schreck, B. i Hornfeck, K., "Surface-chemical aspects of filler flotation in waste paper recycling", *Pulp & Paper Canada*, **94**(8), 27-31 (1993).

- Lowe, G., Licht, B.H. i Leighton, G., "Deinking plant optimization using image analysis", *Tappi Journal*, **74**(1), 125-129 (1991).
- Lunabba, P.I., Pettersson, A.M. i Eriksson, I.V., "The effect of ageing of waste paper on the deinking efficiency", *Proceedings of 5th International Conference on new available techniques, Part I, SPCI (Suècia)*, 179-188 (1996).
- Mak, N. i Stevens, J., "Characteristics of fatty acid as an effective flotation deinking collector", *Proceedings of 2nd Research Forum on Recycling, CPPA, Montreal (Canadà)*, 145-152 (1993).
- Marchessault, R.H., Debzi, E.M. i Excoffier, G., "Deinking of xerographic prints assisted by steam-explosion", *82nd Annual meeting, Technical section, CPPA, Québec (Canadà)* (1996).
- Mathur, I., "Chelant optimization in deinking formulation", *Pulping Conference Proceedings, Tappi Press, Atlanta (EUA)*, 1015-1021 (1991).
- Mathur, I., "Preferred method for removal of filler from deinked pulp", *Recycling Symposium Proceedings, Tappi Press, Atlanta (EUA)*, 53-57 (1994).
- McCabe, W.L., Smith, J.C. i Harriot, P., "Operaciones Unitarias en Ingeniería Química", Ed. McGraw-Hill Inc., Madrid (Espanya), 4a edició (1994).
- McCool, M.A. i Taylor, C.J., "Image analysis techniques in the field of recycled fibres", *Tappi Journal*, **66**(8), 69-71 (1983).
- McCormick, D., "Chemistry of flotation and washing for deinking newsprint", *Pulping Conference Proceedings, Tappi Press, Atlanta (EUA)*, 357-364 (1990).
- McLeod, M.M. i Kempf, A.W., "Image analyzer counts and measures dirt in pulp and paper", *Tappi Journal*, **60**(5), 118-120 (1977).
- Merrett, K.J., "Repulping at high consistencies", *Appita*, **40**(3), 185-188 (1987).

- Milanova, E. i Dorris, G.M., "Flotation of model inks. Part I: Experimental methods", *Journal of Pulp and Paper Science*, **19**(5), J194-J202 (1993).
- Moss, C.S., "Image analysis standardization" *Tappi Journal*, **76**(10), 117-122 (1993).
- Mutjé, P., Roux, J.C., Delpech, F. i Carrasco, F., "Flotation deinking of recovered paper printed with laser inks", *Progress in Paper Recycling*, **6**(3), 48-55 (1997).
- Nguyen, N.G., O'Neill, M.A., Jordan, B.D. i Dorris, G.M., "Measurement of ink particle size in deinked stocks by image analysis", *Journal of Pulp and Paper Science*, **18**(5), J193-J196 (1992).
- Nießner, G., "Testing methods for offset inks and printing stocks", *DruckfarbenEcho* 5, Ed. Huber Gruppe, München (Alemanya), (1995).
- Ortner H., "Flotation deinking", *Tappi Monograph on Recycling*, 3rd Ed., Tappi Press, Atlanta (EUA), (1981).
- Ortner, H., Wood, R.F. i Gartemann, H., *Wochenblatt für Papierfabrikation*, **103**(16), 597-601 (1975).
- Pan, R., Bousfield, D.W. i Thompson, E.V., "Modelling particles-bubble dynamics and adhesion in air bubble/solid particle/liquid systems", *Tappi Pulping Conference Proceedings*, Tappi Press, Atlanta (EUA), 941-956 (1992).
- Pan, R., Johnson, D.A. i Thompson, E.V., "Fiber/toner detachment studies: Repulping and flotation of laser printed paper. Part II", *Tappi Recycling Symposium Proceedings*, Tappi Press, Atlanta (EUA), 37-45 (1995).
- Pan, R., Paulsen, F.G., Johnson, D.A., Bousfield, E. i Thompson, E.V., "A global model for predicting flotation efficiency. Part I: model results and experimental studies", *Tappi Journal*, **79**(4), 177-185 (1996).
- Pan, R., Paulsen, F.G., Kocer, H., Nerez, R., Johnson, D.A., Bousfield, D.W. i Thompson, E.V., "A global model for predicting flotation efficiencies. Part II: particle size and flotation rate predictions, and experimental studies and

comparisons", Tappi Recycling Symposium Proceedings, Tappi Press, Atlanta (EUA), 291-301 (1994).

Papiertechnische Stiftung (PTS), "Kennzeichnung der Deinkbarkeit von bedrucktem Altpapier im Flotations-Deinking-Verfahren", Prüfung von Altpapier, n° 010 (1987).

Paraskevas, S., "High consistency repulping benefits & drawbacks", Pulping Conference Proceedings, Tappi Press, Atlanta (EUA), 129-132 (1983).

Paulsen, F.G., Berg, S.R., Vidotti, R.M., Johnson, D.A. i Thompson, E.V., "Measurement of long-range hydrophobic attraction forces and their relationship to deinking flotation. Part II", Tappi Recycling Symposium Proceedings, Chicago, IL (EUA), 41-52 (1997).

Paulsen, F.G., Bousfield, D.W. i Thompson, E.V., "Measurement of long-range hydrophobic attraction forces and their relationship to deinking flotation", Tappi Pulping Conference Proceedings, Nashville, TN (EUA), 145-155 (1996).

Paulsen, F.G., Pan, R., Bousfield, D.W. i Thompson, E.V., "The dynamics of bubble/particle approach and attachment during flotation and the influence of short-range nonhydrodynamic forces on disjoining film rupture" Proceedings of 2nd Research Forum on Recycling, CPPA, Montreal (Canadà), 1-12 (1993).

Pèlach, M.A. i Carrasco, F., "Análisis comparativo de la tasa de recuperación de papel a nivel internacional", Investigación y Técnica del Papel, n° 125, 545-561 (1995).

Petri, B., Dobby, G. i Whiting, P., "Deinking wastepaper in a flotation column", Proceedings of 2nd Research Forum on Recycling, CPPA, Montreal, 1-7 (1993).

Pettit, P., "Post bleaching of deinked pulp for newsprint production", Appita, 45(6), 385-388 (1992).

Pfalzer, L., "Deinking pulp. Visions on technologies and future prospect", Revue ATIP, 51(1), 11-19 (1997).

- Pfalzer, L., "High consistency pulping. The principle and practical experience", Pulping Conference Proceedings, Tappi Press, Atlanta (EUA), 139-143, (1983).
- Popson, S.J. i Malthouse, D.D., "Measurement and control of the optical properties of paper", Publication of Technidyne Corporation, New Albany (EUA) (1994).
- Popson, S.J., Robertson, P.C. i Malthouse, D.D., "The application of brightness, whiteness, and color measurements to color removal", Proceedings of Tappi Recycling Symposium, New Orleans (EUA), 127-144 (1996).
- Putz, H.J., Schaffrath, H.J. i Götttsching L., "Deinking of oil and water-borne printing inks. A new flotation deinking model", Pulp & Paper Canada **94**(7), 16-21 (1993).
- Read, B.R., "The chemistry of flotation deinking", Pulping Conference Proceedings, Tappi Press, Atlanta (EUA), 851-856 (1991).
- Rehbinder, P.A., "Physico chemistry of flotation processes", Kolloid-Z, n° 65, 268 (1933).
- Renders, A., "Hydrogen peroxide and related chemical additives in deinking processes", Tappi Journal, **76**(11), 155-161 (1993).
- Rosenberger, R.R., "Putting the new dirt count method in perspective. A discussion of TAPPI method T-563", Progress in Paper Recycling, **6**(1), 9-11 (1996).
- Santos, A., Carré, B. i Roring, A., "Contribution to a better understanding of the basic mechanisms involved in the pulping and flotation of offset ink particles", Proceedings of Tappi Recycling Symposium, New Orleans, LA (EUA), 339-347 (1996).
- Savolainen, A., Jussila, T. i Nikula, S., "Defibering and specific energy consumption in bale pulpers", Tappi Journal, **74**(11), 147-153 (1991).
- Schmidt, D.C. i Berg, J.C., "The effect of particle shape on the flotation of toner particles", Progress in Paper Recycling, **5**(2), 67-77 (1996)

- Schriver, K.E., Voosen, L.L. i Bingham, S.J., "Image analysis as a tool for deinking process chemical development", Proceedings of Tappi Pulping Conference, Tappi Press, Atlanta (EUA), 1009-1013 (1991).
- Schulze, H.J., "Determination of adhesive strenght of particles within the liquid/gas interface", J. Coll. Inter. Sci, 128, 57-65 (1989).
- Schulze, H.J., "Experimentelle untersuchung der hydrodynamischem wechselwirkung von partikeln mit einer gasblase", Aufbereitungstechnik, Wiesbaden, n° 22, 253-264 (1981).
- Schulze, H.J., "Hydrodynamics of bubble-mineral particle collision", Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review 5, 43-76 (1989).
- Schulze, H.J., "The fundamentals of flotation deinking in comparison to mineral flotation", Proceedings of 1st Research Forum on Recycling, Toronto (Canadà), 161-167 (1991).
- Schulze, H.J., Chal'ovska, S., Cichos, C. i Sheludko, H.J., Abh. Akad. Wiss. DDR 1: 261 (1976).
- Schweizer, G., Wochenblatt für Papierfabrikation, 93(19), 823-830 (1965).
- Schwinger, K. i Dobias, B., "Influence de l'ion calcium sur la perte en matière fibreuse lors du désencrage par un procédé de flottation", Proceedings of CPPA 1st Research Forum on Recycling, Toronto (Canadà) (1991).
- Scott, D.L. i Bliss, T., "Image analysis: a primer", Proceedings of Tappi Pulping Conference, Tappi Press, Atlanta (EUA), 997-1007 (1991).
- Scott, D.L., "What is the appropriate procedure for handsheets preparation when evaluating optical properties of recycled pulp? Are we washing away part of our answer when using TAPPI official methos T218-om91 or T272-om92?", Progress in Paper Recycling, 2(4), 106-109 (1993).



- Scriban, R., *Biotechnologie*, capítol 4, 228-239, Ed. Lavoisier (1982).
- Selder, H. i Schwarz, M., "New system technology for obtaining high grade deinked pulp from mixed office waste", COST E1 Workshop of Recyclability, Darmstadt (Alemanya), (1997).
- Serres, A., "Current technological trends in flotation deinking", 1st. Advanced Training Course on Deinking Technology, CTP, Grenoble (França) (1993).
- Serres, A., Colin, P. i Lascar, A., "A speck removal index and a speck detachment index for flotation deinking", *Recycling Forum Proceedings*, CPPA, Montreal (Canadà), 155-159 (1991).
- Siewert, W.H., "High consistency pulping. New technology development and future aspects", *Pulping Conference Proceedings*, Tappi Press, Atlanta (EUA), 145-150 (1983).
- Stumm, W., Hüper, H. i Chaplin, R.L., *Environmental Science and Technology*, 1(3), 221-227 (1967).
- Suomen Paperi-insinöörien Yhdistyksen oppi-ja käsi-kirja, *Paperin valmistus*, 3, osa 1, Turun Sanomat, Turku (Finland) (1983).
- Sutherland, K.L., "Physical chemistry of flotation XI. Kinetics of the flotation process", *Journal of Phys. Chem.*, vol 52, 394-425 (1948).
- Sutman, F.J., "Sampling statistics applied to automated Tappi dirt counting", *Tappi Journal*, 77(5), 179-182 (1994).
- Trépanier, R.J., "Novel high resolution image analysis for measuring residual ink in pulp, paper and board", *Pulp & Paper Canada*, 95(12), 156-158 (1994).
- Trépanier, R.J., "User-friendly system analyzes paper formation, dirt speck content, and solid-print nonuniformity", *Tappi Journal*, 72(12), 153-157 (1989).

- Turvey, R.W., "The role of calcium ions in flotation deinking", Proceedings of PITA Conference, Manchester (UK), (1990).
- Turvey, R.W., "Why do fibres float?", Journal of Pulp and Paper Science, **19**(2), J52-J57 (1993).
- Vidotti, R.M., Johnson, D.A. i Thompson, E.V., "Influence of toner detachment during mixed office waste paper repulping on flotation efficiency", Proceedings of 3rd Research Forum on Recycling, Vancouver (Canadà), 257-268 (1997).
- Vinke, H., Hamersma, P.J. i Fortuin, J.M., "Particle-to-bubble adhesion in gas/liquid/solid slurries", AIChEJ, **37**(12), 1801 (1991).
- Wagle, D.G., William Lee, C. i Brodkey, R.S., "Further comments on a visual study of pulp floc dispersion mechanisms", Tappi Journal, **71**(8), 137-141 (1988).
- Walmsley, M.R.W. i Nguyen, K.L., "A method for studying the effect of ink speck size on recycled paper brightness", Appita, **47**(6), 483-486 (1994).
- Wark, W.I., "The physical chemistry of flotation I. The significance of contact angle in flotation", Journal of Phys. Chem., vol 37, 623-644 (1933).
- Weigl, J., "Papierfüllstoffe", Das Papier, **35**(11), 489-499 (1981).
- Woodward, T.W., "Appropriate chemical additives are key to improved deinking operations", Pulp and Paper, **60**(11), 50-63 (1986).
- Yackel, C. "Agitation: Theory, mechanics and application", Pulp & Paper Manufactures, vol. 6, cap. XV. Stock Preparation, published by the Joint Textbook Committee of the Paper Industry. TAPPI, CPPA (1987).
- Yoon, R.H. i Luttrell, G.H., "The effect of bubbles size on fine particle flotation", Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, nº 5, 101-122 (1989).

- Yu, C.J., "Effect of consistency, volume and residence time on laboratory flotation performance", Proceedings of Recycling Symposium, Tappi Press, Atlanta (EUA), 393-397 (1994).
- Zeyer, C., Venditti, R.A. i Heitmann, J.A., "The effect of sample size on the confidence interval for image analysis of impurities in pulp and paper", Tappi Journal, 78(2), 176-179 (1995b).
- Zeyer, C., Venditti, R.A., Puangchinda, K.W. i Heitmann, J.A., "The distribution of impurities in pulp and paper: the effects of the random distribution of impurities on image analysis", Tappi Journal, 78(2), 168-175 (1995a).