

ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DEL LITORAL



**FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE MATEMÁTICAS**

PROYECTO DE TITULACIÓN

PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE:

**“MAGÍSTER EN ESTADÍSTICAS CON MENCIÓN EN GESTIÓN
DE LA CALIDAD Y LA PRODUCTIVIDAD”**

TEMA:

APLICACIÓN DE MODELOS PREDICTIVOS DE REGRESIÓN NO LINEAL
PARA EL ENCOLADO ALCALINO DE PAPEL CORRUGADO MEDIO Y “TEST
LINER”.

AUTOR:

ROGER STEVEN BUENAÑO BENALCÁZAR

Guayaquil - Ecuador

2018

Resumen

El control del encolado del papel tipo flauta o “liner” (Corrugado Medio o Test Liner) es una actividad que se realiza para evidenciar el comportamiento del químico AKD a través del tiempo en el producto, esto para asegurar que no haya reversión (pérdida) de encolado. Sin embargo, se desconoce la evolución del curado (esterificación) en el papel cuando este ha salido del molino; por tal motivo, esta tesis desarrolla modelos de regresión no lineal en base a los valores de COBB obtenidos de los ensayos de las muestras de estudio y a su vez se obtiene las curvas del encolado. En conclusión, se calcula estadísticamente los tiempos mínimos en que un papel ha sido curado por completo, siendo el tiempo de ocho a doce horas para muestras almacenadas en un laboratorio (curado natural) y de entre ocho a nueve minutos para muestras catalizadas térmicamente (estufa), con una repelencia de líquidos de 182 g a 198 g.

Palabras claves: *Encolado, AKD, Reversión, Curado (esterificación), máquina papelera, Regresión No Lineal, COBB, Catalizar, Repelencia.*

Abstract

The flute or liner paper's control sizing (Corrugated Medium or Test Liner) is an activity that is done to show the behavior of the AKD chemist through the time in the product, this is to ensure there is no sizing reversion (fugitive sizing). Nevertheless, it is unknown the curing's (esterification) evolution on the paper when it has left the furnish; thus, this thesis develops no-lineal regression models base on COBB's values achieve from samples' study and in turn get the sizing's curves. In conclusion, the minimum times a paper has completely curing is calculated statistically, being these from eight to twelve hours for stored laboratory samples (natural curing) and from eight to nine minutes for thermal catalyzed samples (oven), with a liquids' repellency from 182 g to 198 g.

Key Words: *Sizing, AKD, Reversion (fugitive), Curing (esterification), Furnish, No-Lineal Regression, COBB, Catalyzed, Repellency.*

DEDICATORIA

A la memoria de mi padre ALCIBÍADES BUENAÑO MONTESDEOCA, quien en vida me enseñó que el conocimiento y la educación es el arma más poderosa para combatir la injusticia y la tiranía.


AGRADECIMIENTO

A toda la cúpula que representa la Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas, ya que fueron excelentes guías en mi carrera profesional y estudiantil.

A mi madre CARMEN DORALIZA BENALCÁZAR ALTAMIRANO, quien me ha ayudado a desarrollarme tanto profesional como personalmente.

DECLARACIÓN EXPRESA

La responsabilidad por los hechos y doctrinas expuestas en este Proyecto de Graduación me corresponde exclusivamente; el patrimonio intelectual del mismo corresponde exclusivamente a la **Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas, Departamento de Matemáticas** de la Escuela Superior Politécnica del Litoral.



Roger Steven Buenaño Benalcázar
C.I. 092441322-2

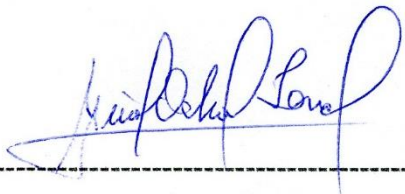
TRIBUNAL DE GRADUACIÓN



Mgtr. Wendy Plata Alarcón
PRESIDENTE



M.Sc. Mónica Mite León
DIRECTOR

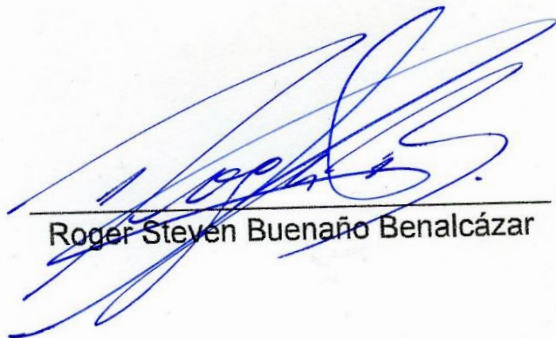


Mgtr. Verónica Ochoa Jara
VOCAL



Sandra García Bustos, Ph.D.
VOCAL

AUTOR DEL PROYECTO



Roger Steven Buenaño Benalcázar

ÍNDICE GENERAL

	Pág.
CAPÍTULO 1	
GENERALIDADES	
1.1. Introducción.....	1
1.1.1 Antecedentes.....	1
1.1.2 Motivación.	3
1.1.3 Objetivo general.	4
1.1.4 Objetivos específicos.....	4
1.1.5 Alcance.....	4
1.2 Fases de desarrollo de la tesis.....	5
CAPÍTULO 2	
MARCO TEÓRICO	
2.1 Encolado bajo condiciones alcalinas.....	6
2.1.1 Origen del encolado alcalino.	6
2.1.2 Requerimientos para encolar y encolado sintético.	7
2.1.3 Estructura del AKD (Alkyl Keten Dimer) y su reacción con la fibra.....	8
2.1.4 AKD en estado de emulsión.	12
2.1.5 Pérdida del encolado.....	13
2.1.6 Otros potenciales problemas relacionados a la elaboración de papel con AKD (alcalino).....	15
2.1.6.1 Incrustaciones en la zona húmeda.	16
2.1.6.2 Insuficiente encolado delante del “Size Press”.	16
2.1.6.3 Pérdida de lisura.....	16
2.1.7 Ventajas y desventajas del encolado con AKD.	16
2.2 El encolado.....	17

	Pág.
2.2.1 Medición del grado del encolado.	17
2.2.2 Factores que influyen a la medición del encolado.	18
2.2.3 Ensayo normalizado de la medición del encolado.	19
2.2.3.1 Resumen del procedimiento normalizado.	19
2.3 Modelo de regresión no lineal.	20
2.3.1 Descripción del modelo de regresión no lineal a la curva del encolado.	20
2.3.2 Ajuste de modelos de regresión no lineales.	23
2.3.3 Regresiones no lineales con auto inicio (derivadas auto programadas).	24
 CAPÍTULO 3	
METODOLOGÍA	
3.1 Método actual de control del encolado en línea.	26
3.2 Actividad de control del encolado con respecto al tiempo.	26
3.3 Procedimiento de obtención de la muestra.	26
3.4 Método de desarrollo del estudio.	27
 CAPÍTULO 4	
DESARROLLO DEL MODELO ESTADÍSTICO EXPLICATIVO DEL ENCOLADO	
4.1 Tabulación de datos.	28
4.1.1 Descripción de los datos.	28
4.1.2 Tabla de datos de COBB obtenidas de los ensayos.	28
4.2 Construcción de la curva del encolado.	30
4.2.1 Curva del encolado forzado (catalizado térmicamente por estufa).	30
4.2.2 Curva del encolado natural (sin catalizar).	34
4.2.3 Curva del encolado forzado (catalizado térmicamente por estufa) mediante modelos de auto inicio (derivadas auto programadas).	38
4.2.4 Curva del encolado natural (no catalizado) mediante modelos de auto inicio (derivadas auto programadas).	41

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1 Conclusiones.....	45
5.2 Recomendaciones.	46

BIBLIOGRAFÍA

ANEXO A

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Exportación de banano ecuatoriano durante los últimos 8 años.....	1
Figura 2. Estructura química del Alkyl Keten Dimer, donde "R" hace referencia a la cadena hidrocarbonada contenida en los enlaces 14-16, donde se la observa mayormente.....	8
Figura 3. Reacción del Alkyl Keten Dimer con grupos hidroxilos de celulosa para producir éster β -keto.....	10
Figura 4. Orientación de las moléculas encolantes para lograr el encolado de la superficie del papel.....	14
Figura 5. Prueba del ángulo de la gota y el trazo de tinta patrón.	19

ÍNDICE DE GRÁFICAS

	Pág.
Gráfica 1. Relación entre los sólidos contenidos de papel y la reacción entre el AKD y la fibra. Penetración de agua y encolado interno.	11
Gráfica 2. Efecto de la temperatura y el almacenamiento en valores del HST del encolado de AKD en papel.....	11
Gráfica 3. Curva del encolado catalizado obtenida a partir de parámetros estimados.....	31
Gráfica 4. Curva del encolado obtenida a partir del modelo uno.	32
Gráfica 5. Curva del encolado obtenida a partir del modelo dos.....	32
Gráfica 6. Residuos de los modelos uno y dos.	33
Gráfica 7. Curva del encolado natural obtenida a partir de parámetros estimados.	34
Gráfica 8. Curva del encolado natural obtenida a partir del modelo tres.....	35
Gráfica 9. Curva del encolado natural obtenida a partir del modelo cuatro.....	36
Gráfica 10. Residuos de los modelos tres y cuatro.	37
Gráfica 11. Curva del encolado obtenida a partir del modelo cinco.	38
Gráfica 12. Curva del encolado obtenida a partir del modelo seis.	40
Gráfica 13. Residuos de los modelos cinco y seis.	41
Gráfica 14. Curva del encolado obtenida a partir del modelo siete.....	42
Gráfica 15. Curva del encolado obtenida a partir del modelo ocho.....	43
Gráfica 16. Residuos de los modelos siete y ocho.....	44

ÍNDICE DE IMÁGENES

	Pág.
Imagen 1. De izquierda a derecha, (a) Superficie sin encolar, (b) Superficie encolada con producto ácido y (c) superficie encolada con agente encolante polimérico, en este caso AKD.....	12
Imagen 2. Equipo semi automático usado para la medición del encolado con la prueba estandarizada y normalizada de COBB.	18

ÍNDICE DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Comparación de la hidrólisis de AKD curado (Esterificación) cinética (horas) a pH 8. Aspectos cinéticos en la interacción del “furnish”, encolado como ejemplo.	13
Tabla 2. Factores encontrados que influyen a la reversión del encolado.	15
Tabla 3. Valores de COBB obtenidos mediante acción catalizadora térmica (estufa).....	29
Tabla 4. Valores de COBB obtenidos mediante polimerización natural del químico (sin catalizar).	29

ABREVIATURAS O SIGLAS

AKD	= Dímero de Alquil Ceteno.
ASA	= Anhídrido de Alquil Succínico.
DKL	= Double Kraft Liner
OCC	= Old Corrugated Carton
R	= Programa libre estadístico.
COBB	= Nombre del ensayo que mide la cantidad de agua absorbida por una muestra de papel.
Furnish	= Máquina de fabricación de papel.
POPE	= Rollo de papel recién salido de la máquina de papel (sin rebobinar).
F	= Fisher

PRESENTACIÓN

El papel usado para la elaboración de cajas de cartón en el Ecuador en su mayoría es proveniente de fibras recicladas, es decir, fibras que ya han sufrido un proceso de fabricación (pulpa no virgen). Una de las características del papel reciclado es absorber rápidamente las sustancias acuosas que entran en contacto con él, lo que provoca que pierda muchas de sus características físicas de resistencia, por ejemplo, la compresión corta. Por esta razón las industrias papeleras se ven en la necesidad de encolar sus papeles.

El encolado en el papel reciclado es una característica que brinda impermeabilidad cuando este entra en contacto con las sustancias acuosas, siendo más común el agua; volviendo hidrófobo al papel, esto con el fin de que mantenga sus propiedades físicas y por consiguiente una caja más resistente.

La pérdida del encolado es un fenómeno poco usual, principalmente ocasionado por el químico AKD (según la industria papelera donde se realiza el estudio). Sin embargo, otro factor que puede afectar a esta propiedad es la reactividad de la fibra, ya que mientras más capacidad tenga de reaccionar con el químico, más rápido se obtendrá el encolado en el papel, y por ende mejor eficiencia de consumo del químico.

Este proyecto consiste en armar un conjunto de datos del ensayo de COBB, con muestras de papel encolado con AKD del proveedor actual, obtenidos a partir de una línea de producción, para luego construir modelos de regresión no lineal que expliquen cual es el tiempo mínimo que necesita el papel para encolar. La variable utilizada es el tiempo del encolado, tanto en minutos (encolado catalizado por estufa) como en horas (encolado natural).

CAPÍTULO 1

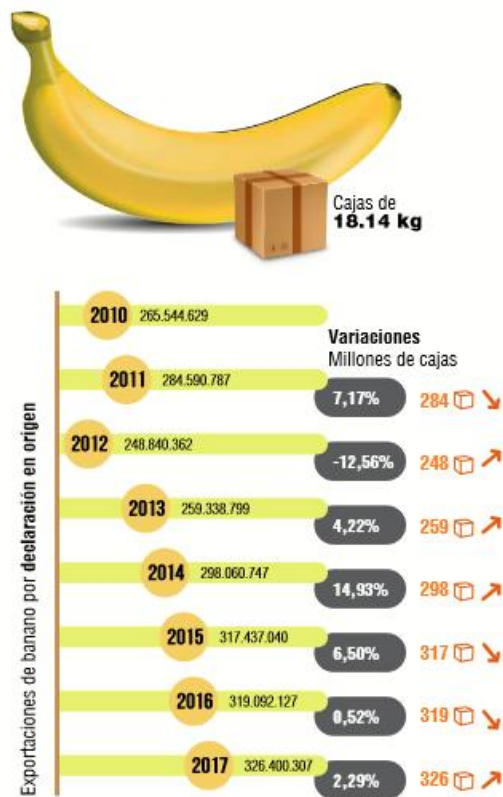
GENERALIDADES.

1.1. Introducción.

1.1.1 Antecedentes.

La industria papelera en el Ecuador se originó por la necesidad de tratar la pulpa de bagazo de la caña de azúcar, en el año 1897 por el primer ingenio azucarero del país; de esta forma se inició el tratamiento a este recurso. Con el pasar del tiempo, la demanda de papel en el Ecuador fue en aumento debido al crecimiento del sector industrial, principalmente el sector bananero (agroindustrial). La Figura 1 muestra el comportamiento de las exportaciones de banano (en cajas de cartón) durante los últimos ocho años.

Figura 1. Exportación de banano ecuatoriano durante los últimos ocho años.



Fuente: (Asociación de exportadores de banano del Ecuador AEBE, 2018)

Uno de los requisitos que debe presentar la caja de cartón es la resistencia al aplastamiento; característica que se ve ampliamente afectada por la humedad del ambiente, y si el producto a transportar es banano, el contenido de agua de la fruta debilitará la caja, ocasionando pérdida de resistencia física de la caja y una alta posibilidad de daño a su contenido.

Actualmente, la fábrica donde se realiza el estudio utiliza como materia prima pacas celulósicas (polímero orgánico) recicladas de cartones, ya sea de retazos de cartoneras (DKL), como cartones obtenidos mediante puntos de reciclaje (OCC), lo que afecta aún más a las propiedades de compresión de la caja (disminución notable con respecto a la pulpa virgen de madera). Por esta razón, la industria papelera se vio en la necesidad de investigar nuevas alternativas para controlar los factores que afectan directamente a la resistencia del papel, según (Zanuttini et al., 2011) *"El papel es higroscópico y su humedad contenida varía entre 5 y 8% dependiendo del tipo de fibra y de las condiciones ambientales. Las propiedades físicas se ven afectadas por el contenido de humedad del papel."*

El AKD es un insumo químico usado por las industrias papeleras para otorgar una característica hidrófoba al papel tipo flauta como al "liner", según (Liliana, 2007) *"El AKD es un sólido insoluble en agua, pero se lo comercializa en forma de emulsión estabilizada por dispersión de un polímero catiónico (por lo general almidón)"*.

De acuerdo con (Turrado et al., 2007), *"La reacción del AKD con la celulosa se debe a una reacción química primaria que da paso al encolado, además la eficiencia del encolado se debe a la formación de enlaces covalentes entre los grupos hidroxilos de la celulosa y el AKD"*. En pocas palabras, el encolado tiene como finalidad crear una barrera impermeable al papel contra algún líquido que entre en contacto directo con la superficie de este.

Existen fenómenos que pueden provocar la pérdida del encolado con respecto al tiempo, según (Roberts., 1991 y Bottorff., 1994) *"La pérdida del encolado a*

través del tiempo se da a nivel molecular, ocasionado principalmente por los aditivos y contaminantes en la zona húmeda del "furnish", además, el mecanismo para un buen encolado con AKD en condiciones alcalinas incluye la formación, la retención, la distribución y la unión a la fibra del encolado-celulosa con la correcta orientación molecular". Por lo que se debe garantizar la presencia del encolado en los papeles elaborados, ya que, de haber reversión, el papel perdería su característica de impermeabilidad y, por ende, será un factor crítico para la disminución de la resistencia de la caja.

En vista de este fenómeno, se pretende realizar curvas del encolado para desarrollar un modelo explicativo del comportamiento del encolado con respecto al tiempo de curado (esterificación del AKD con la celulosa) de la muestra de papel, una mediante curado natural y la otra mediante curado forzado por acción térmica de una estufa a una temperatura determinada. Así, podremos definir la velocidad de la reacción del AKD con la celulosa y a su vez el tiempo mínimo necesario para que esta se lleve a cabo por completo.

1.1.2 Motivación.

Como agentes encolantes existen diversos tipos en el mercado (AKD, ASA, otros), así como la naturaleza química de los mismos (alcalinos y ácidos); sin embargo, nos centraremos únicamente al uso del AKD, esto debido a que el diseño del molino paplero donde se ha desarrollado esta investigación es favorable para la dosificación de este. Además, por la facilidad de tratar el contenido del AKD en las aguas residuales.

La causa principal para desarrollar el modelo explicativo del encolado es tener una base estadística mediante un modelo robusto desarrollado con la herramienta de regresión no lineal, que permita definir el tiempo en que alcanza el máximo encolado, además de evaluar diferentes muestras de producto (papel) y por consiguiente la eficiencia del químico usado para la toma de acciones que optimicen el consumo de este.

1.1.3 Objetivo general.

Desarrollar un modelo de regresión no lineal en base a datos obtenidos sobre muestras de papel recolectadas en la línea de producción diaria, mediante pruebas normalizados de los ensayos de COBB que permitan explicar los tiempos necesarios para llegar al máximo encolado del papel.

1.1.4 Objetivos específicos.

Este trabajo plantea los siguientes objetivos específicos:

- Desarrollar un modelo de regresión no lineal que permita encontrar el porcentaje del encolado con respecto al tiempo en el que se ensaya la muestra de papel.
- Definir los tiempos necesarios de maduración para afirmar que una bobina de papel se encuentra encolada, tanto por estufa (encolado catalizado), como de forma natural (sin catalizar).
- Presentar un nuevo procedimiento de evaluación para diferentes marcas comerciales de AKD (en caso de que hubiera) que permita comparar de forma más rápida su rendimiento.

1.1.5 Alcance.

Los resultados de este estudio pueden ser aplicados para cualquier tipo de papel que use como encolante el químico AKD; siendo el caso puntual para la concentración actual (18% de AKD en base seca). Es por esto, que, si se desea medir las diferentes dosis en diferentes concentraciones del producto, debería ampliarse las variables de estudio, el cual no es un objetivo específico de este proyecto al disponer de una sola concentración del químico y un solo proveedor.

El gramaje de papel sobre el cual se desarrolla esta investigación es de 160 g/m² de tipo flauta o también llamado corrugado medio, el cual va en el interior de la pared del cartón.

1.2 Fases de desarrollo de la tesis.

Para poder desarrollar esta investigación, se tomaron en cuenta las siguientes fases:

Fase 1: Recolección de muestras de papel producidos.

Esta fase se desarrolla en el laboratorio de control de calidad, lugar donde se realizan las distintas pruebas al papel, entre ellas el COBB. Por ende, se recolecta un grupo de muestras por rollos producidos durante una jornada de producción ordinaria.

Fase 2: Ensayo de las muestras de papel obtenidas.

Se realiza el ensayo normalizado de COBB a las muestras obtenidas, tanto de forma natural (cada dos horas hasta completar las 22 horas) como de forma catalizada por una estufa (cada dos minutos hasta completar 20 minutos).

Fase 3: Tabulación y modelación de datos.

Con los datos obtenidos en la fase dos, se realiza su ingreso para posteriormente ser tabulados y modelados en el programa estadístico "Rstudio".

Fase 4: Interpretación de resultados.

Con los resultados obtenidos se establecen las conclusiones y recomendaciones de la investigación.

CAPÍTULO 2

MARCO TEÓRICO.

2.1 Encolado bajo condiciones alcalinas.

2.1.1 Origen del encolado alcalino.

De acuerdo con (Liliana, 2007) *"El AKD (Alkyl Ketene dimer) es una sustancia química sólida no soluble en líquidos, cuyo punto de fusión es de 50 °C. Su estructura química consta de un anillo central de lactona con dos grupos hidrocarbónicos de C14 a C16 (Figura 2). Se lo comercializa en emulsión estabilizada por dispersión en un polímero catiónico (generalmente almidón catiónico). Algunas marcas en el mercado poseen bajas cantidades de agentes de retención y de surfactantes. El contenido de sólidos de la emulsión es de 3 a 24% de AKD, de 1 a 3% de almidón catiónico y un pH entre 2 y 4.5 (ácido), esto con la finalidad de retardar la hidrólisis del agente. El tamaño de la partícula de AKD en la emulsión varía entre 1 a 5 micrones"*.

La primera ocasión que se utilizó el encolado de base sintética (AKD) con una patente protegida de acuerdo con (William, 1996) fue en el año 1953 en los Estados Unidos de Norteamérica y finalmente se lo comercializa en el año 1956. El encolado bajo el agente químico Alkenyl Succinic Anhydride (ASA) se empleó y desarrolló después como agente encolante alcalino en el año 1974. Aunque en sus inicios el encolado alcalino no fue del todo aceptado por los diferentes "furnish" en los Estados Unidos, la situación tornó a cambiar por los años 80, donde muchos "furnish" optaron por el encolado alcalino debido a:

- Alta opacidad en la superficie de papel.
- Buen acabado superficial del papel.
- Bajos costos de los productos sintéticos frente al Carbonato de Calcio (usado en el encolado ácido).

2.1.2 Requerimientos para encolar y encolado sintético.

Para que el agente encolante sea óptimo para un "furnish", según (William, 1996), se requiere:

- Alta retención de fibra, principalmente finos.
- Distribución uniforme en la superficie del papel.
- Ser idóneo para volver hidrófobo al papel.
- Tener buena adherencia química a la fibra (Carga).
- Ser químicamente inerte a los elementos penetrantes de interés.

Primer requerimiento. – Ya sea el AKD como el ASA, ambos son moléculas no iónicas que no poseen atracción innata a la fibra aniónica, por lo tanto, emplear sustancias iónicas como el almidón catiónico u otros polímeros catiónicos sintéticos (tales como agentes de retención y drenaje), en la preparación de la pulpa celulósica (*"Las hemicelulosas son heteropolisacáridos, desarrollados, en este caso un tanto especial, por un conjunto heterogéneo de polisacáridos propios de los materiales lignocelulósicos; a su vez formados por un solo tipo de monosacáridos unidos por enlaces β , que forman una cadena lineal ramificada. Se encuentran tanto en coníferas, en las latifoliadas y en otros tejidos lignificados como el de las cañas de las gramíneas (Poáceas)"*) (Nuñez, 2011), ya sea de forma directa o de forma separada.

Segundo Requerimiento. – Para lograr una distribución uniforme del encolante, ya sea para el AKD como para el ASA, deben tener una emulsificación estable (dependiendo del largo y ángulo de sus cadenas carbonadas) a temperatura ambiente. Por tanto, el AKD o el ASA debe formar pequeñas partículas (a nivel molecular) para que el mismo se reaccione químicamente a la fibra celulósica y posteriormente se logre la esterificación en la superficie de la fibra.

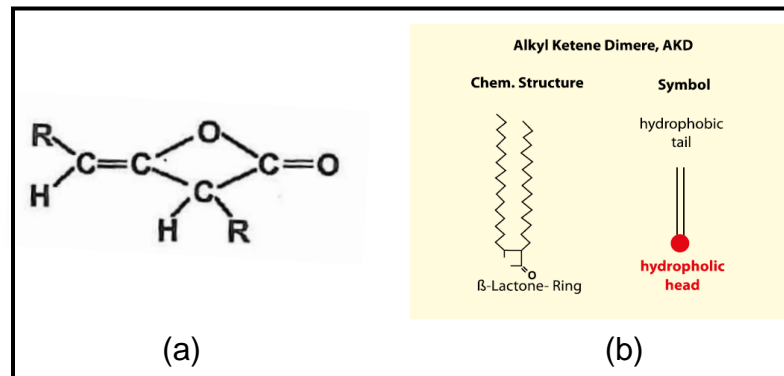
Tercer Requerimiento. – El AKD como el ASA contienen cadenas hidrocarbonadas relativamente inertes, lo que otorga la característica hidrofóbica al papel en su superficie.

Cuarto requerimiento – Las moléculas contienen centros reactivos que reaccionan con grupos hidroxilos de la superficie de la fibra, los cuales forman enlaces covalentes, estos son estables en presencia de agua y ancla la molécula de encolante a la fibra.

Quinto requerimiento. – El AKD como el ASA son adecuados para encolar contra líquidos más agresivos que si se lo hubiese encolado con resinas vegetales. Un efecto secundario que posee el encolado alcalino se da sobre el proceso de refinación de la fibra, la energía de refinación sobre la fibra larga da como resultado una hoja más densa y le da un encolado adicional al papel.

2.1.3 Estructura del AKD (Alkyl Ketene Dimer) y su reacción con la fibra.

Figura 2. Estructura Química del Alkyl Ketene Dimer, donde "R" hace referencia a la cadena hidrocarbonada contenida en los enlaces 14-16, donde se la observa mayormente.



(a): William E. Scott, 1996 Principles of Wet end Chemistry, TAPPI PRESS, Pág. 100.

(b): Abril A. y Mogollón G., Química del Papel, Pág 177

De acuerdo con (William, 1996), se usa el ácido esteárico para realizar la síntesis del AKD, como resultado se obtiene un producto tipo cera que funde a 50°C, pero que es una emulsión a temperaturas de laboratorio (Según norma TAPPI: 23 °C +/- 2°C).

La reacción entre el AKD y la celulosa es muy lenta, además se sabe que la alcalinidad cataliza (acelera) la reacción. El bicarbonato ha sido usado

efectivamente para este objetivo, debido a que contiene bases de los polímeros del grupo amino. Por último, las emulsiones del AKD son usadas como resinas promotoras.

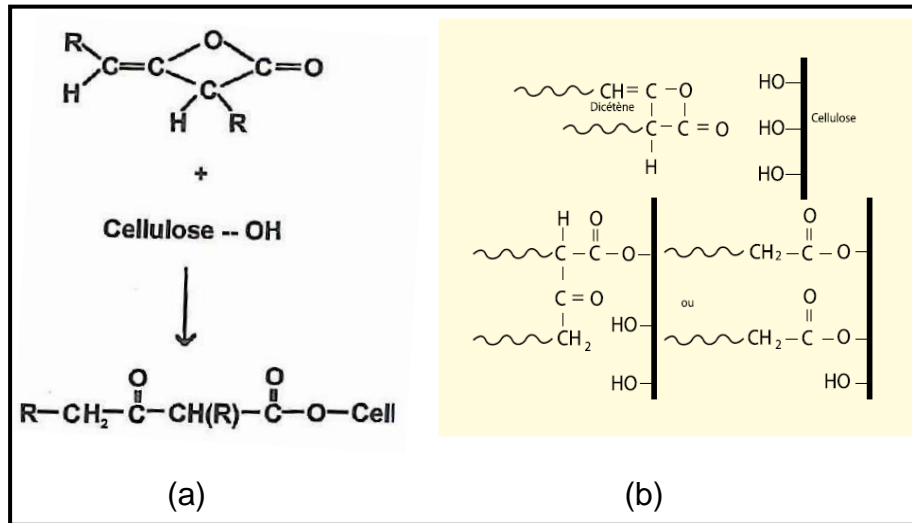
(Liliana, 2007) Cita *"El agente encolante presenta un grupo reactivo frente a las fibras y una parte hidrófoba (que no reacciona con agua). El grupo reactivo es la parte más significativa de la molécula, estableciendo la velocidad de reacción con la celulosa y la permanencia de la emulsión. Existe una competencia entre la reacción con los grupos hidroxilos (OH^-) de la celulosa y el medio acuoso"*.

Para lograr una alta afinidad de la molécula encolante con la celulosa, (Liliana, 2007) recomienda:

- *Combinar el encolante con almidones catiónicos solubilizados. El almidón atrapa la partícula encolante en una cápsula, protegiéndola de la hidrólisis. La carga catiónica es atraída por las fibras y la composición del encolante – almidón es adsorbida en la superficie de estas.*
- *Asegurar que el sustrato sea lo más reactivo posible controlando el pH, la temperatura y el grado de refino."*

De acuerdo con los estudios de (William, 1996) se ha confirmado que el calor es un tratamiento esencial en el encolado con AKD. Se ha evidenciado que el calentamiento aumenta la difusión y polimerización de las moléculas del químico sobre la superficie de la fibra y como resultado mejora la estabilidad del encolado.

Figura 3. Reacción del Alkyl Keten Dimer con grupos hidroxilos de celulosa para producir éster β -keto.

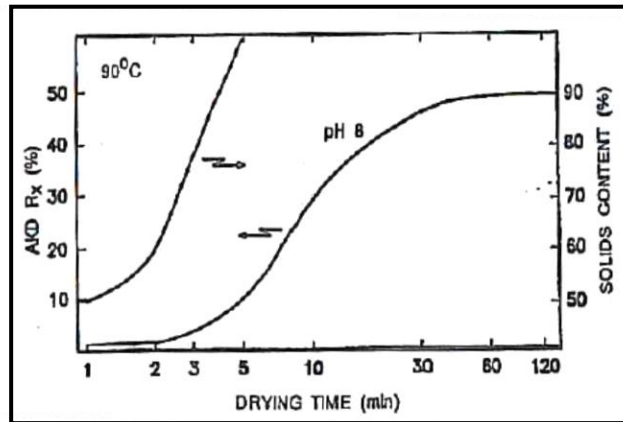


(a): William E. Scott, 1996 Principles of Wet end Chemistry, TAPPI PRESS, Pág. 100.

(b): Abril A. y Mogollón G., Química del Papel, Pág 177

(William, 1996) Indica que otro punto importante que considerar es la separación del contenido de agua (drenaje) en el proceso de difusión del encolado. Mientras más grande sean las partículas de agua que estén presentes en el medio, más arduo es llevar a cabo el encolado (esterificación) debido a la alta tensión superficial del agua. Esto se puede ilustrar fácilmente en la Gráfica 1, el cual muestra la relación entre el AKD y el tiempo de secado del papel. El papel debe ser seco aproximadamente al 80% en base sólida, hasta que las partículas de AKD no estén rodeadas por moléculas de agua. Una vez que esto se haya logrado, las partículas de AKD empezarán a polimerizarse y a reaccionar con la superficie de celulosa y moléculas de hemicelulosa.

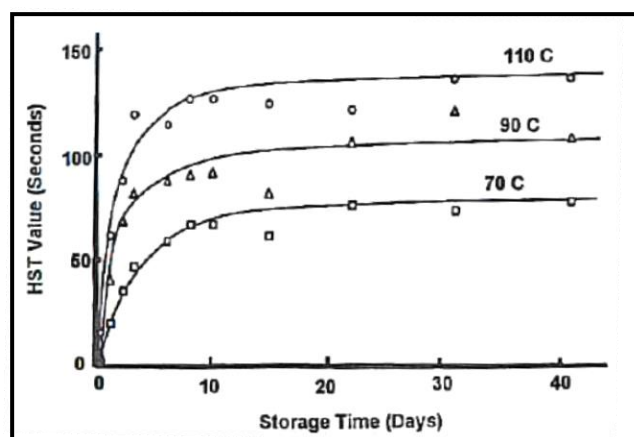
Gráfica 1. Relación entre los sólidos contenidos de papel y la reacción entre el AKD y la fibra. Penetración de agua y encolado interno.



William E. Scott, 1996 Principles of Wet end Chemistry, TAPPI PRESS, Atlanta, Pág. 100.

(William, 1996) Indica que otra característica del encolado del AKD, "se desarrolla cuando el papel ha sido retirado del "furnish" por un periodo de tiempo prolongado". Este es el último nivel del encolado que se encuentra en función de las temperaturas de secado (generalmente 60 °C) y almacenamiento de papel (temperatura local que es de 25° C en verano y 29 °C en invierno). La Gráfica 2 ilustra lo mencionado.

Gráfica 2. Efecto de la temperatura y el almacenamiento en valores del HST del encolado de AKD en papel.

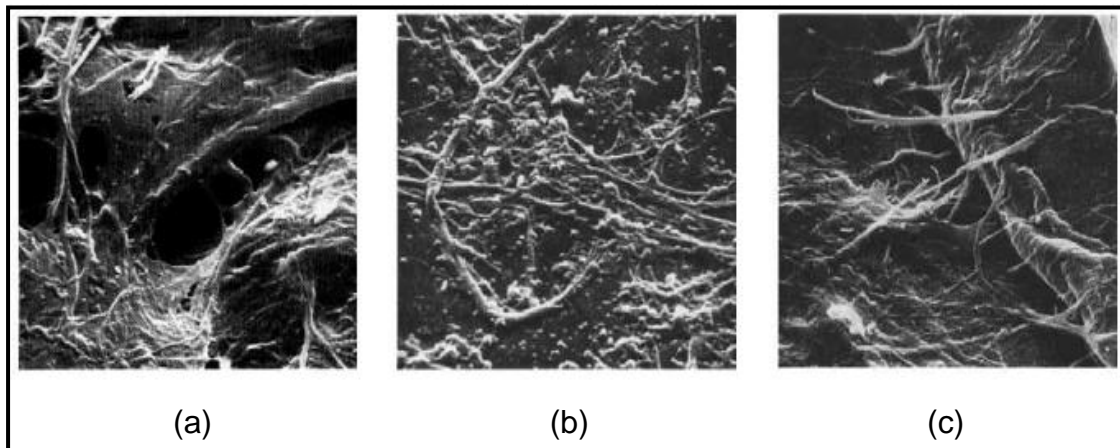


William E. Scott, 1996 Principles of Wet end Chemistry, TAPPI PRESS, Atlanta, Pág. 100.

Por último, la Imagen 1 (Alejandro y Gladys, 2013) "muestra una ampliación microscópica de barrido (5000 aumentos) de superficies de papel sin encolar,

encolada con colofonia de pino y alumbre ($(\text{SO}_4)_3\text{Al}_2$) y encolada con un agente encolante polimérico respectivamente. Se destaca, que la superficie, no se cubre totalmente por el agente encolante, sino que se crean zonas o puntos de características hidrofóbicas, que provocan la repulsión del agua y el efecto encolante."

Imagen 1. (a) Superficie sin encolar, (b) Superficie encolada con producto ácido y (c) superficie encolado con agente encolante polimérico, en este caso AKD.



Abril A. y Mogollón G., Química del Papel, Pág 173

2.1.4 AKD en estado de emulsión.

Como ya se ha dicho anteriormente, la presentación comercial del producto encolante AKD es una emulsión estabilizada con el fin de facilitar su dosificación en máquina (sección formación). La emulsión del AKD está conformada por almidón catiónico o polímeros catiónicos, y aditivos estabilizantes de la emulsión. Los porcentajes de sólidos son habitualmente 6% al 24%, con AKD representando aproximadamente el 30% total de sólidos contenidos. El tamaño de las partículas es de aproximadamente 1 a 5 micrones. La vida útil del AKD es de seis meses a 24°C de temperatura.

(William, 1996) Indica la velocidad de reacción por hidrólisis en la Tabla 1, donde se destaca la importancia de la temperatura de almacenamiento de la emulsión de AKD. Puede afirmarse que la hidrólisis de AKD ocurre, incluso en temperatura ambiente, y el tiempo de almacenamiento de la emulsión debe mantenerse lo más corto posible. Por ejemplo, en una marca comercial de AKD se encontró

que una emulsión de este (al 9% de AKD) se estabiliza con almidón catiónico con aproximadamente 15% de su grupo reactivo, mediante hidrólisis, la duración fue cerca de cinco semanas de almacenamiento a temperatura de ambiente.

El AKD es diluido en una relación 10:1 en base líquida antes de su dosificación con el fin de lograr una óptima distribución. Se lo dosifica al "furnish" por lo general después de la etapa de refinación (tanque de mezcla), para posteriormente ser bombeado con una "pump fan" a la zona de formación, en la mayoría de los casos al cajón de nivel constante.

La retención del AKD ocurre mediante mecanismos de hetercoagulación, donde las partículas de emulsión catiónica son atraídas por cargas aniónica de la fibra. La carga catiónica puede ser asociada a la emulsión cuando esta se está preparando, o también puede ser incorporada mediante agentes de retención catiónicas, o por ambas a la vez.

Tabla 1. Comparación de la hidrólisis de AKD y el curado (Esterificación) cinética (horas) a pH 8.

°C	Esterificación (curado)		Hidrólisis		k_{est}/k_{Hid}
	$k \times 10^3$	$t_{1/2}$	$k \times 10^3$	$t_{1/2}$	
30	117	6	5	140	25
50	405	1.7	26	27	15
70	2160	0.3	200	3.5	10

FUENTE: William E. Scott, 1996 Principles of Wet end Chemistry, TAPPI PRESS, Chicago, IL 1995, Pág. 102 y 109

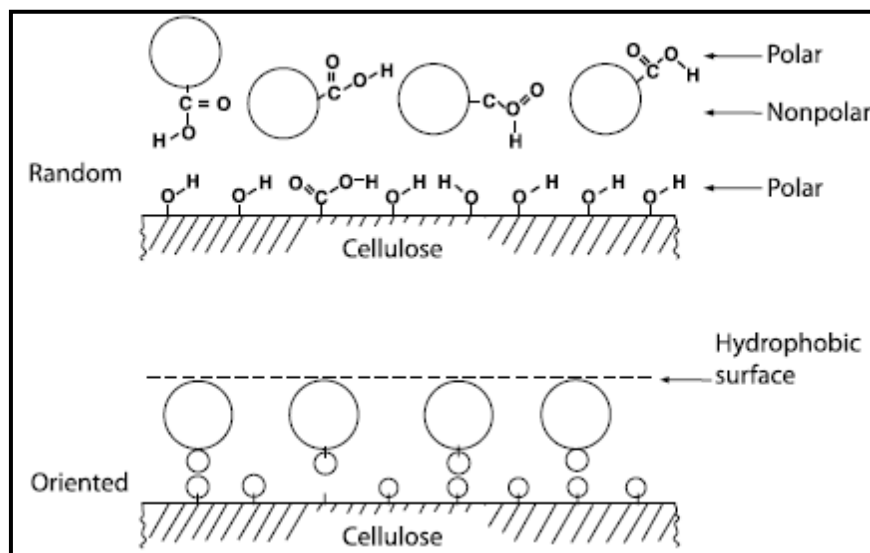
2.1.5 Pérdida del encolado.

Hace referencia al grado de pérdida del encolado de papel con respecto al tiempo el cual originalmente presentaba niveles aceptables de encolado. De acuerdo con las investigaciones de (William, 1996), "la pérdida o reversión del encolado puede asociarse a las moléculas de colofonia, las cuales no reaccionan a la superficie del papel. Cuando el agua en estado líquido entra en contacto directo, se revierte a su grupo carboxilo interactuando con la molécula de agua."

Cuando existen varias moléculas de AKD que se han revertido, el papel pierde la propiedad de ser hidrófobo y por consiguiente deja de ser encolado.

En la Figura 4 (Alejandro y Gladys, 2013) muestran las características de las moléculas anfipáticas de los agentes encolantes. Como se observa, el extremo polar de las moléculas del agente encolante, se fija por atracción electrostática por puentes de hidrógeno o por reacción química, con los grupos polares de los extremos no polares de la celulosa, orientándose los extremos no polares hacia el exterior de la superficie, de esta forma crea una capa hidrofóbica, que repele el agua u otra sustancia acuosa, limitando su penetración.

Figura 4. Orientación de las moléculas encolantes para lograr el encolado de la superficie del papel.



FUENTE: Abril A. y Mogollón G., Química del Papel, Pág 172

Así como se ha incrementado el consumo de papel encolado, también lo han hecho los problemas de reversión del encolado. (William, 1996) Indica "a diferencia del encolado ácido, donde la reversión ocurre de forma inmediata, en el encolado de AKD, puede tomar semanas para que la reversión se manifieste", lo que hace más dificultoso evidenciar un problema de dosificación. Otro escenario es que la reversión del encolado no se considera un problema serio en Europa, donde ha sido empleado por décadas. Cuando se presenta casos de reversión del encolado, se plantea un muestreo del papel afectado para

investigación (seguimientos de COBB) donde se considera y se desarrolla las posibles causas (factores) y soluciones.

Mientras la reversión ha sido reportada en una variedad de papeles alcalinos, en papeles blancos donde se usa carbonato de calcio precipitado (PCC) se han visto más afectados o más susceptibles a la reversión. En la Tabla 2 se enlista otros temas referentes a la reversión.

Tabla 2. Factores encontrados que influyen a la reversión del encolado.

Factor	Comentarios
PCC tamaños de partícula en áreas específicas	Tamaños más pequeños de partículas, mayor área del PCC expuesta a la reversión.
Alcalinidad	La alta alcalinidad es asociada a la reversión
pH	Altos pH son asociados a la reversión
Residuales de Ca (OH) ₂ en PCC	Ca (OH) ₂ promueve la reversión del encolado
Otros Químicos	En medios alcalinos no se ven afectados, y en algunos casos favorece.
Niveles de dosificación de AKD	La reversión del encolado puede ser controlada mediante una dosis adecuada de la emulsión con respecto a la concentración de sólidos.
Retención de AKD en PCC mediante agentes de retención	El AKD es retenido por partículas de PCC que pueden dar aparentemente buen encolado por un periodo de tiempo sin garantizar el enlace químico con la superficie del papel.

FUENTE: William E. Scott, 1996 Principles of Wet end Chemistry, TAPPI PRESS, Atlanta, Pág.

104

2.1.6 Otros potenciales problemas relacionados a la elaboración de papel con AKD (alcalino).

Las máquinas papeleras han experimentado otros problemas cuando se migró del encolado ácido al encolado alcalino con AKD, donde algunos de los mismos fueron asociados directamente al químico. El principal problema que este estudio

pretende abordar es el relacionado directamente con la explicación del encolado en el tiempo, es decir directamente relacionado al producto terminado (papel encolado).

2.1.6.1 Incrustaciones en la zona húmeda.

"Este problema se da frecuentemente cuando se está en la primera etapa de migración del encolado ácido al encolado alcalino con AKD debido a las trazas presentes del anterior encolado. Esto no representa un mayor problema en la transición del tipo del encolado". (William, 1996).

2.1.6.2 Insuficiente encolado delante del "Size Press".

"Solo se requiere suficiente dosificación del encolado para alcanzar buena drenabilidad del "Size Press" y por consiguiente controlar el pH, alcalinidad y secado de los rangos requeridos, esto puede obtenerse con encolado catiónico". (William, 1996).

2.1.6.3 Pérdida de lisura.

"El encolado con AKD suele presentar menos coeficiente de fricción (lisura) en relación con el encolado ácido debido a que el primero tiene las propiedades de una cera. Si se usan altas dosis de AKD para alcanzar valores más altos del encolado, se verá afectado aún más los grados de lisura que tenga la superficie del papel. También es evidencia de que el producto de la hidrólisis de la cetona contenida en el AKD contribuye a este efecto". (William, 1996).

2.1.7 Ventajas y desventajas del encolado con AKD.

Según los autores (Alejandro y Gladys, 2013) las ventajas y desventajas del encolado alcalino con AKD son:

Ventajas.

- Aplicación simple de un solo componente.
- Permite el uso de carbonato de calcio como relleno. Sinergismo con el carbonato de calcio.
- Permite trabajar en medio neutro. Incrementa la durabilidad del papel.

- Alta eficiencia con bajas dosis. Bajas temperaturas de secado.

Desventajas.

- Posee baja estabilidad al almacenamiento.
- En ocasiones poco frecuentes la aplicación es inestable.
- Puede formar manchas de resinas en el papel.
- No es eficiente cuando se emplea caolín u otro relleno.
- Se afecta por impureza aniónica y por la presencia de alumbre.

2.2 El encolado.

2.2.1 Medición del grado del encolado.

El más empleado es el método de COBB, que consiste en determinar la cantidad de agua que se absorbe por un área determinada de papel en un tiempo determinado a una temperatura dada, después de eliminar el agua que queda libre en la superficie. La determinación se realiza en un equipo estandarizado y normalizado (Ver ANEXO).

El valor se reporta en gramos por metros cuadrados (unidades internacionales g/m^2), para un tiempo estándar. El método es muy simple y se puede realizar de manera rápida en cualquier fábrica o laboratorio. De forma cualitativa, se puede realizar con una pluma fuente, con una tinta patrón, comparando los trazos de tinta que quedan en el papel, con trazos obtenidos en papeles del encolado conocidos. Existen otros métodos que emplean equipos de mayor complejidad.

En la Imagen 2 se muestra el equipo con el cual se puede desarrollar el ensayo de resistencia al contacto de agua (COBB) de forma semiautomática.

Imagen 2. Equipo semi-automático usado para la medición del encolado con la prueba estandarizada y normalizada de COBB.



Fuente: Fotografía tomada en el laboratorio donde se desarrolla el estudio.

2.2.2 Factores que influyen en la medición del encolado.

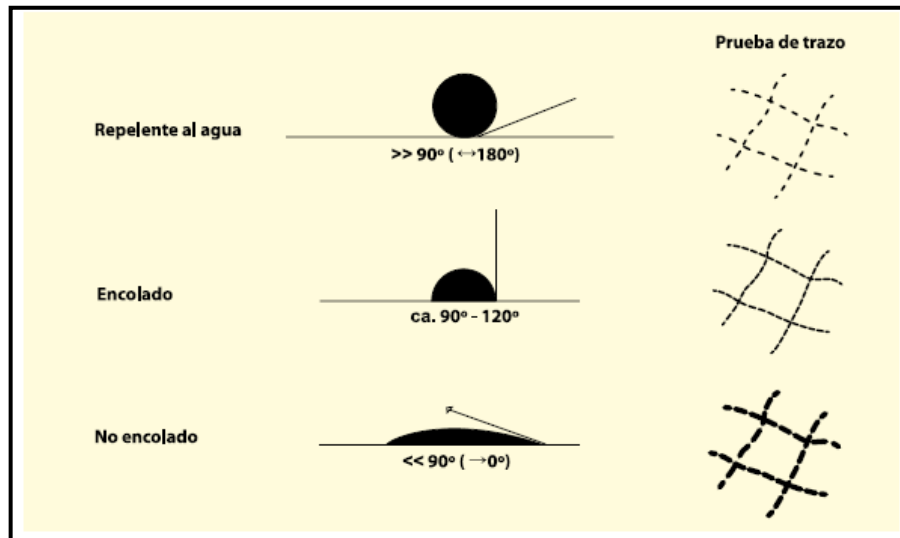
Cuando el agua se pone en contacto con la superficie del papel, según (Alejandro y Gladys, 2013) pueden ocurrir tres procesos:

- Mojado de la superficie.
- Esparcimiento del agua en la superficie.
- Penetración en las fibras superficiales por la capilaridad.

El grado de retardo de la penetración del agua en una superficie de papel se puede determinar por el ángulo de contacto que forma una gota de agua sobre el mismo. El valor del ángulo es dado por el nivel de repulsión que ejerce (hidrofobicidad) la superficie del papel sobre la gota de agua. En la Figura 5 se muestran los ángulos característicos para los casos extremos, repelente al agua y no encolado y el rango en que se considera que el papel está encolado.

Se incluye también los resultados del trazo de tinta patrón, que, aunque son cualitativos, ilustran muy bien el efecto del encolado.

Figura 5. Prueba del ángulo de la gota y el trazo de tinta patrón.



FUENTE: Abril A. y Mogollón G., Química del Papel, Pág 170

2.2.3 Ensayo normalizado de la medición del encolado.

Como método estandarizado tomamos el procedimiento que indica la normativa "Norma Técnica NTE INEN 1400:2013 - Papeles y Cartones. Determinación de la absorción del agua en papeles y cartones (no porosos) encolados (ensayo de COBB)" (Normalización, 2013), el cual lo describe como la cantidad de agua absorbida por una muestra de papel corrugado, "liner" o lámina de cartón con dimensiones establecidas, sean encoladas en un determinado tiempo, ya que, si la muestra no lo es, debe usarse otro tipo ensayo normalizado.

2.2.3.1 Resumen del procedimiento normalizado.

La muestra es ambientada en el laboratorio de ensayos, pesada inicialmente en una balanza analítica de 0.001 gramos de resolución, luego es colocada en un equipo compuesto por un anillo metálico con base de caucho de 100 cm² (Imagen 2), el cual contendrá inicialmente 100 cm³ de agua destilada (presión entre el anillo y la base de caucho) por el tiempo que indique el ensayo. Una vez finalizado el tiempo de permanencia del agua, se retira la muestra para ser colocada entre dos papeles absorbentes (200-250 g/m²) y posteriormente se realiza un solo paso de un rodillo (ida y vuelta) de 10 kg y de 20 cm de ancho sobre la muestra que se está ensayando. Se pesa la muestra y el valor obtenido

representa los gramos de agua que ha absorbido. (Para comprobar todo el procedimiento normalizado sírvase revisar el ANEXO.)

Antes de empezar con los ensayos de COBB, hay que considerar lo siguiente:

1. Cuando se coloque la muestra de papel en la balanza, el peso inicial debe ser llevado a cero para poder determinar los gramos de agua que han sido absorbidos por la muestra de papel.
2. En algunas muestras de papel se puede diferenciar el lado malla ("Bottom side") y el lado atmósfera ("Top side"), y podrían existir diferencias significativas entre ambos lados de este, por lo que se recomienda fijar el ensayo en un solo lado de la muestra, en este caso sobre el lado malla.
3. La cantidad permisible de agua contenida por la muestra es fijada por el cliente, además del tiempo del ensayo (60 o 120 segundos), esto debido a condiciones operativas y funcionalidades de la caja de cartón.

2.3 Modelo de regresión no lineal.

Según lo citado por (Veneables W.R, 2002), *"En la regresión lineal, la superficie media es un plano del espacio muestral; pero en la regresión no lineal puede ser una superficie curva totalmente arbitraria. Por fortuna, la superficie principal en la mayoría de los modelos de regresión no lineal conocidos en la práctica será aproximadamente plana en la zona de mayor probabilidad, permitiendo algunas buenas aproximaciones basadas en modelos de regresión lineal, pero en modelos de regresión no lineal pueden presentarse algunos problemas computacionales"*.

2.3.1 Descripción del modelo de regresión no lineal a la curva del encolado.

De acuerdo con (Rivas G. et al., 2009) *"Hay fenómenos observables que no pueden ser manifestados por modelos lineales, por ejemplo, el desarrollo de una*

teoría química o física, en tales casos, un modelo no lineal de los parámetros se puede ajustar mejor al caso de estudio." Para poder describir el comportamiento del encolado (fenómeno fisicoquímico) en el papel reciclado con respecto al tiempo de esterificación (curado), se procederá a realizar varios ensayos de COBB manteniendo fija la dosis (o flujos) manejados por los operadores papeleros para el gramaje más comercial (160 g/m²). Ya que la temperatura es el catalizador del químico AKD, se procede a tomar una muestra de tamaño ocho, cada muestra se divide en once probetas; se dividen cuatro muestras para realizar ensayos de forma catalizada (isotérmicamente en estufa) y cuatro muestras para ensayos no catalizados (esterificación natural), la cual mostrará desde el valor inicial (punto de partida de la curva del encolado) hasta el valor final de COBB obtenido (asíntota de la curva del encolado), las cuales están expresadas en unidades de g/m² (Ver Tabla 3 y Tabla 4).

De acuerdo con lo descrito, se puede explicar el comportamiento de los datos obtenidos a través de la curva de ensayos de COBB (encolado) mediante un modelo polinómico no lineal, con la siguiente ecuación:

$$y = \beta_0 + \beta_1 2^{-t/\theta} + \varepsilon \quad \text{EC. (2.1)}$$

Donde,

- β_0 representa el último valor de COBB, la curva se suaviza.
- β_1 repelencia máxima de líquido por parte de la muestra de papel.
- θ es el tiempo transcurrido para esterificar la mitad de la capacidad del encolado bajo dosificación fija.
- t representa el tiempo transcurrido del ensayo.

La ecuación 2.1 permite fijar valores para realizar estimaciones iniciales aproximadas de partida, de esta forma se empieza con las iteraciones de cada uno de sus componentes hasta encontrar la convergencia, el cual da como

resultado el modelo que mejor explica el fenómeno del encolado, esto lo desarrolla internamente el programa estadístico R.

Según (Veneables W.R, 2002) *"Los parámetros β_0 y β_1 se llaman parámetros lineales desde la segunda derivada parcial de la función del modelo desarrollado, con respecto a ellos es idénticamente cero"*. En este estudio, el parámetro β_0 representa el valor de COBB en la etapa donde se suaviza la curva del encolado y el parámetro " β_1 " representa la máxima repelencia de líquido, esto si la muestra de papel no fuese encolada.

El parámetro " θ ", se denomina parámetro no lineal y representa la mitad del recorrido de la curva del encolado.

El parámetro " t " define el tiempo transcurrido del ensayo de COBB, por lo que se puede establecer lo siguiente:

Cuando " t " es cero:

$$y = \beta_0 + \beta_1 + \varepsilon \quad \text{EC. (2.2)}$$

Esta ecuación representa el valor de COBB inicial de los ensayos (inicio de ensayos).

Cuando " t " es θ :

$$y = \beta_0 + \frac{1}{2}\beta_1 + \varepsilon \quad \text{EC. (2.3)}$$

Esta ecuación representa el valor de COBB obtenido en la mitad del tiempo transcurrido del ensayo.

Cuando " t " tiende a ∞ :

$$y = \beta_0 + \varepsilon \quad \sim \quad \beta_1 \text{ se vuelve muy pequeño} \quad \text{EC. (2.4)}$$

El parámetro " β_0 " representa el valor final del encolado (cantidad en gramos de agua atrapada por la muestra de papel), por ende, es el valor final de estabilidad del encolado. Cabe citar que este parámetro será diferente de cero para este ensayo ya que no existe encolado perfecto.

"Esta función no es lineal en β_2 ya que no se multiplica con otro factor o variable, es más, el conjunto de β_2 multiplica a β_1 ." (Veneables W.R, 2002)

2.3.2 Ajuste de modelos de regresión no lineales.

Como lo describe (Veneables W.R, 2002), La forma general para un modelo no lineal es la siguiente:

$$y = n(x, \beta) + \varepsilon \quad \text{EC. (2.5)}$$

Donde " x " es el vector de covariantes, " β " es el piésimo vector de componentes de parámetros desconocidos, y " ε " es el error en término de una normal. En el encolado, el vector del parámetro es igual a $\beta = (\beta_0, \beta_1, \theta)^T$. Como la x juega una pequeña parte en la siguiente discusión, frecuentemente es omitida de la notación matemática.

Supongamos que " y " es un vector de muestra de tamaño n , y $\eta(\beta)$ es su vector principal, es fácil mostrar que la estimación de máxima verosimilitud de β es una estimación de mínimos cuadrados, es decir, un minimizado de $\|y - \eta(\beta)\|^2$. El parámetro de varianza σ^2 se estima por el cuadrado medio residual como en la regresión lineal.

Para diversos β , el vector $\eta(\beta)$ traza una superficie p -dimensional en el conjunto de los reales que nos referimos como la solución "locus". Los parámetros β definen un sistema de coordenadas dentro de la solución "locus". Desde este punto de vista, una regresión lineal modelo, es aquel para el cual, la solución "locus" es un plano a través del origen, y el sistema de coordenadas dentro de él está definido por los parámetros afines; es decir, no tiene curvatura. El problema computacional en ambos casos es encontrar las coordenadas del

punto en la solución "locus" más cercano al vector de muestra "y" en el sentido de la distancia euclidiana.

El ajuste de un modelo no lineal es similar al modelo lineal, con dos importantes diferencias:

1. No existe una fórmula única para la estimación, por tal razón las iteraciones son necesarias, las cuales parten con valores iniciales estimados.
2. La fórmula del modelo lineal que define los modelos de matrices no está adecuada para los modelos de regresión no lineales. Son necesarios protocolos más flexibles.

2.3.3 Regresiones no lineales con auto inicio (derivadas auto programadas).

Con frecuencia, se pueden calcular los valores iniciales razonables para una regresión no lineal mediante procedimiento automático bastante simple. La configuración de un arranque automático no lineal del modelo es algo técnico precargado en el programa estadístico R, por lo que existen varios de estos.

Considerando una vez más un modelo de decrecimiento exponencial negativo, tal como el utilizado en el ejemplo del encolado, pero esta vez escrito en la forma exponencial más habitual:

$$y = \beta_0 + (\beta_1 - \beta_0) * e^{-e^{\theta}x} \quad \text{EC. (2.6)}$$

El término "-e" obliga a que el valor calculado sea siempre positivo. El parámetro "θ" representa el logaritmo de la tasa de decaimiento del COBB, es decir que cuando "θ" es igual a cero, la tasa de decaimiento es igual a uno. (Veneables W.R, 2002)

Para obtener la ecuación 2.6, vamos a expresar de forma equivalente el modelo de la ecuación 2.1, parametrizando de forma distinta sus componentes:

$$\beta_0 + \beta_1 2^{-t/\theta}$$

$$2^{t/\theta} = e^{\log 2^{-t/\theta}} = e^{-\frac{\log 2}{\theta} t}$$

$$\frac{\log 2}{\theta} \rightarrow \alpha_2$$

$$e^{\alpha_2} = \frac{\log 2}{\theta} \rightarrow \alpha_2 = \log \frac{\log 2}{\theta}$$

$$\alpha_0 = \beta_0$$

$$\alpha_1 = \beta_0 + \beta_1$$

$$\alpha_0 + (\alpha_1 - \alpha_0)e^{-e^{\alpha_2} t} \rightarrow \beta_0 + (\beta_1 - \beta_0) * e^{-e^{\theta} x}$$

e^{θ} tasa de decaimiento exponencial.

$$e^{-e^{\theta} t} = 1/2$$

$$e^{\theta} t = \log 1/2$$

$$t = \frac{\log 1/2}{e^{\theta}} \text{ Mitad del recorrido de COBB}$$

El modelo de la librería "SSBiexp" está expresado mediante la siguiente ecuación:

$$\beta_0 e^{-\beta_1 t} + \theta_1 e^{-\theta_2 t} \quad \text{EC. (2.7)}$$

El parámetro de "β₀" representa el valor de COBB cuando la asíntota de la curva se acerca a cero, en este caso el valor final del encolado.

$$x = \frac{1}{-\theta_2 + \beta_1} \log\left(\frac{\beta_0}{\theta_1} e^{\beta_1 - \theta_2}\right) \quad \text{EC. (2.8)}$$

Cuando el término "t" es igual a cero, significa que la curva ha llegado a su decaimiento máximo: (Olivares & Martinez, 2008)

$$-\beta_0 e^{\beta_1} \exp(-e^{\beta_1} x) - \theta_1 e^{\theta_2} \exp(-e^{\theta_2} x) \quad \text{EC. (2.9)}$$

CAPÍTULO 3

METODOLOGÍA

3.1 Método actual de control del encolado en línea.

El departamento de control de calidad de la industria papelera donde se realiza el estudio aplica el método de esterificación (curado) por acción térmica en una estufa, cuya recámara se encuentra a una temperatura de 115 °C (la misma que se encuentra verificada y caracterizada con equipos trazables al Sistema Internacional de medidas), en donde se introducen las muestras de papel por un tiempo de permanencia de 10 minutos. Posteriormente se retira la muestra de papel de la recámara y se realiza el ensayo de COBB (de acuerdo con la "Norma Técnica NTE INEN 1400:2013 - Papeles y Cartones).

3.2 Actividad de control del encolado con respecto al tiempo.

Actualmente se realiza una actividad denominada "Seguimiento de COBB mensual", el cual consiste en realizar nuevamente el ensayo de COBB sobre la muestra evaluada en línea (3.1) después de haber transcurrido mínimo cinco días de la última muestra de papel obtenida, para corroborar si las mismas mantienen el encolado.

3.3 Procedimiento de obtención de la muestra.

El procedimiento de toma de muestra se lo realiza de acuerdo con lo que indica la norma "*INEN NTE ISO 186, Toma de muestras para determinar la calidad media**", el cual indica los lineamientos para la toma de muestras de bobinas de papel.

Para efecto de este estudio, se han tomado muestras del perfil de bobinas POPE (recién salidas de la máquina de papel) durante una jornada laboral para poder hacer el estudio del encolado con respecto a los tiempos programados.

3.4 Método de desarrollo del estudio.

Para desarrollar este estudio, se realiza el ensayo normalizado de COBB a las muestras recolectadas de papel de un mismo gramaje comercial (Corrugado Medio 160 g/m² para este caso) obtenidos durante una jornada de producción en un molino de una conocida papelería del país, de esta forma tenemos elaborada la base de datos que es objeto de estudio. Cabe citar que la medición del encolado sin catalizar las muestras de papel, toma 22 horas en culminar el ensayo, de tal manera que la base de datos para esta investigación toma aproximadamente siete días laborales.

3.5 Método de desarrollo del modelo no lineal.

Con la base de datos obtenida, una mediante encolado forzado (catalizado) y otra mediante encolado natural, se realizan curvas del encolado y varios modelos de regresión no lineales con el fin de comparar y escoger los que mejor se ajusta a los datos. La variable principal es el tiempo de esterificación del químico AKD, ya sea en minutos u horas (eje de las abscisas) frente al valor de COBB reportado (eje de las ordenadas).

Se empieza planteando modelos con comandos de inicio programado, el cual consiste en dar valores iniciales aproximados a los parámetros β_0 , β_1 y θ , para posteriormente, comparar los modelos con parámetros de β_1 hipotéticos y los modelos donde se obtuvo convergencia. A continuación, probamos con modelo de autoinicio, los cuales son librerías cargadas en el programa estadístico, de esta forma se obtiene conclusiones estadísticas en base a los cálculos realizados.

También se comparan los tiempos del encolado de dos maneras: de forma natural y de forma forzada (acción de calor), para explicar los tiempos en las cuales las muestras han logrado el mínimo valor de COBB, es decir, encontrar el tiempo mínimo necesario para que la reacción química del AKD y la fibra esté finalizada.

CAPÍTULO 4

DESARROLLO DEL MODELO ESTADÍSTICO EXPLICATIVO DEL ENCOLADO

4.1 Tabulación de datos.

4.1.1 Descripción de los datos.

Se procede a recolectar muestras de papel producido en los molinos de una conocida papelería ecuatoriana situada en la provincia del Guayas, bajo condiciones operativas estables y una marca del químico AKD previamente evaluado en laboratorio y máquina.

Se ha procedido a desarrollar dos tipos de experimentos investigativos, el primero que explica el encolado con respecto a los minutos de permanencia en la estufa (horno) que se encuentra a 115 °C como mínimo, y el segundo que explica el encolado con respecto a las horas que transcurren una vez que el producto (papel) ha salido de la máquina; este último representa un evento investigativo que mide la polimerización del químico (esterificación), y determina su estabilidad en el tiempo, esto, manteniendo bloqueado los parámetros de dosificación, flujo y concentración del AKD, debido a que son variables de máquina que no son de interés en esta investigación, pero que puede ampliarse para futuras investigaciones.

4.1.2 Tabla de datos de COBB obtenidas de los ensayos.

En la Tabla 3 y Tabla 4, se presentan los datos de los ensayos, los mismos que se diferencian por acción catalizada y sin catalizar:

Tabla 3. Valores de COBB obtenidos mediante acción catalizadora térmica (estufa).

Número de probeta	Tiempo de curado*	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Muestra 4
1	0	224	263	257	249
2	2	116	130	112	170
3	4	90	88	127	88
4	6	106	87	99	57
5	8	76	72	71	51
6	10	49	68	70	48
7	12	45	60	60	45
8	14	45	60	62	48
9	16	46	45	51	46
10	18	41	42	44	43
11	20	41	39	41	44

FUENTE: Datos obtenidos de los ensayos realizados en el laboratorio de la industria papelera.

Con los datos de la Tabla 3, se puede apreciar que a medida que se incrementa el tiempo de curado en la estufa, el valor del ensayo de COBB empieza a descender, es decir, la capacidad de repelencia de líquido otorgada por el AKD a la muestra de papel, se empieza a manifestar, esto causado por la reacción química de esterificación. Además, se puede observar que los valores de COBB desaceleran su decrecimiento en cierto momento del curado, lo que suaviza la curva del encolado.

Lo mismo ocurre con los datos de la Tabla 4, las unidades de tiempo varían debido a que el fenómeno de esterificación no es catalizado, sino que se realiza de manera natural, es decir, las muestras de papel son almacenadas en el laboratorio para realizar los ensayos de COBB en los tiempos programados.

En base al comportamiento de los datos, se procederá a construir curvas del encolado que relacionen el tiempo de esterificación frente al valor de COBB.

Tabla 4. Valores de COBB obtenidos mediante polimerización natural del químico (sin catalizar).

Número de probeta	Tiempo de curado**	Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Muestra 4
0	0	224	224	220	228
1	2	114	113	129	167
2	4	78	76	67	87
3	6	70	70	55	70
4	8	61	57	51	56
5	10	57	52	43	38
6	12	51	60	48	37
7	14	45	56	44	35
8	16	42	40	45	32
9	18	43	43	40	33
10	20	44	42	36	34
11	22	37	43	38	36

FUENTE: Datos obtenidos de los ensayos realizados en el laboratorio de la industria papelera.

4.2 Construcción de la curva del encolado.

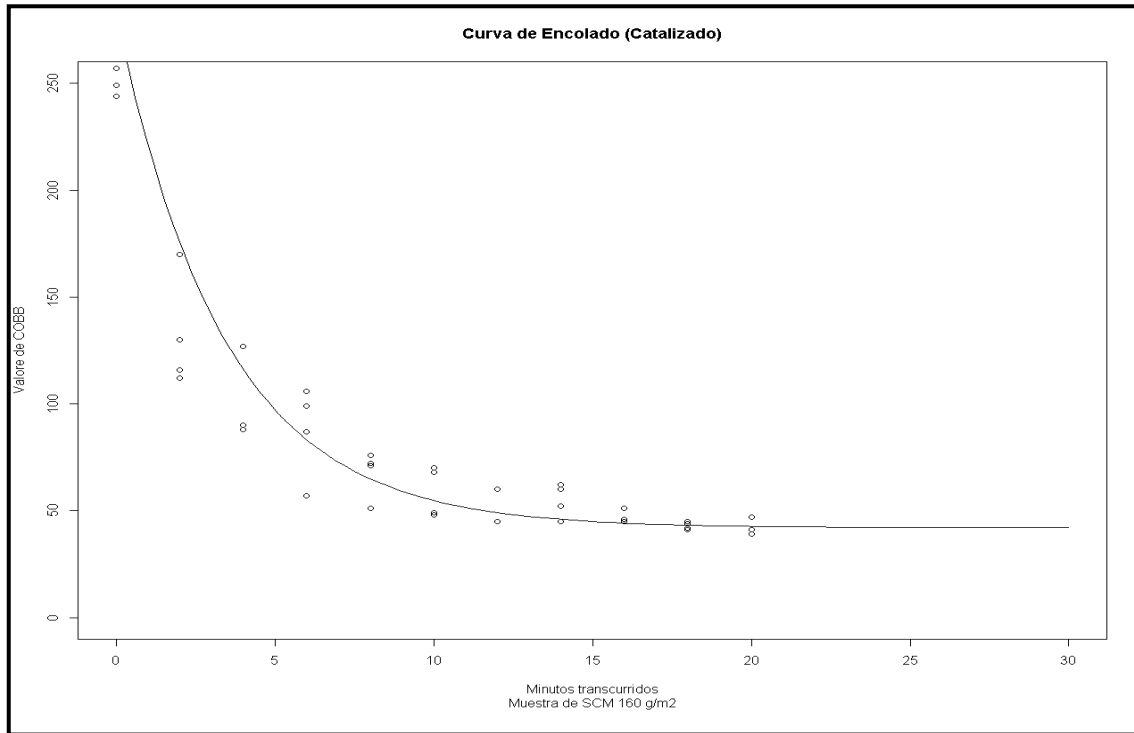
4.2.1 Curva del encolado forzado (catalizado térmicamente por estufa).

Con los datos obtenidos de los ensayos de COBB (Tabla 3), se procede a realizar la construcción de la curva del encolado con respecto a los minutos de curado de la probeta, es decir, el tiempo de permanencia de la probeta en la recámara de la estufa (Gráfica 3) y así explicar gráficamente el fenómeno del encolado del papel (esterificación del AKD por efecto catalizador térmico).

Empezamos los cálculos dando valores iniciales de los parámetros $\beta_0 = 42$, $\beta_1 = 240$ y $\theta = 1.6$ en la ecuación (2.1), ya que el comando "nls" no es de auto inicio y el mismo requiere de valores aproximados para empezar las iteraciones. Se

escoge estos valores ya que son los que más se asemejan a la curva de la Gráfica 3.

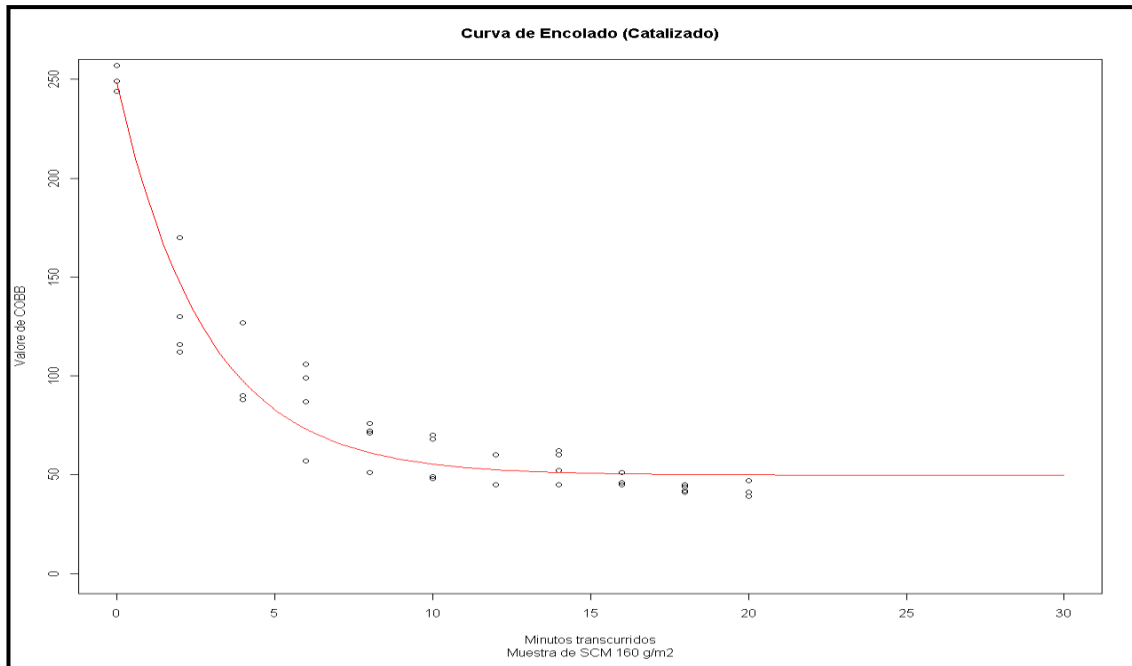
Gráfica 3. Curva del encolado catalizado obtenida a partir de parámetros estimados.



Fuente: Elaborado por Roger Buenaño Benalcázar.

Se plantea el primer modelo, luego de haber realizado ocho iteraciones con los valores iniciales hasta que el modelo encuentra la convergencia, los valores encontrados para los parámetros son $\beta_0 = 49.804$, $\beta_1 = 198.504$ y $\theta = 1.938$. Con estos valores se obtiene la siguiente curva:

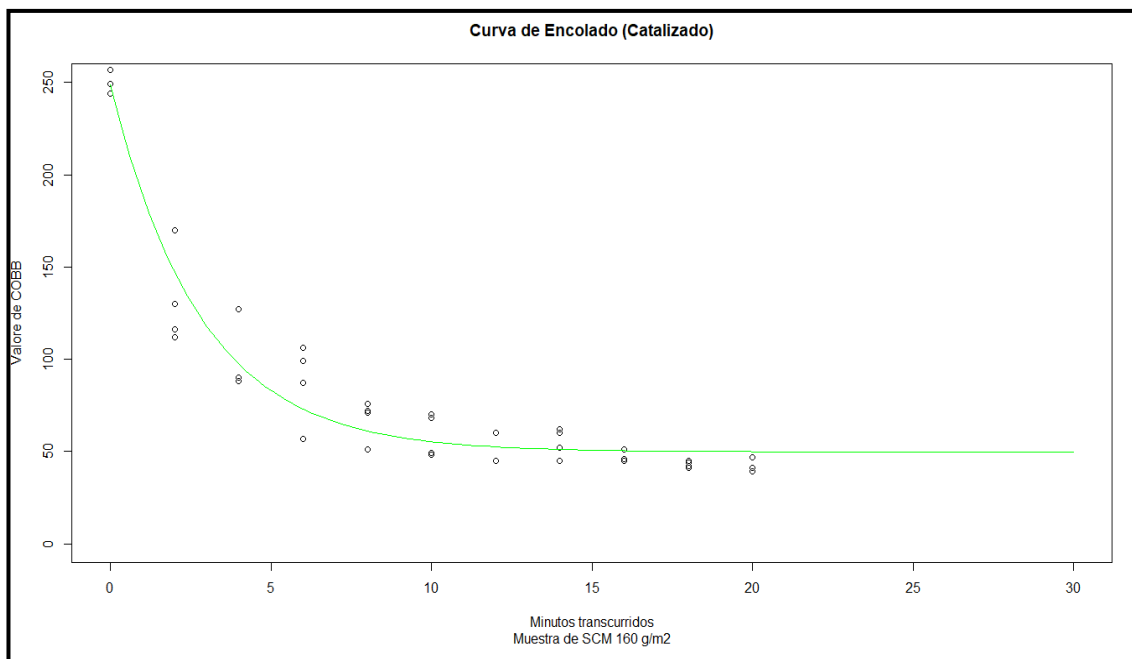
Gráfica 4. Curva del encolado obtenida a partir del modelo uno.



Fuente: Elaborado por Roger Buenaño Benalcázar.

Se realiza el modelo dos, esta vez con los valores obtenidos de la convergencia del modelo uno, los cuales son $\beta_0 = 49$ y $\theta = 1.94$ afirmando que la repelencia máxima de líquido β_1 es 198 g, donde se obtiene la siguiente curva de la Gráfica 5:

Gráfica 5. Curva del encolado obtenida a partir del modelo dos.

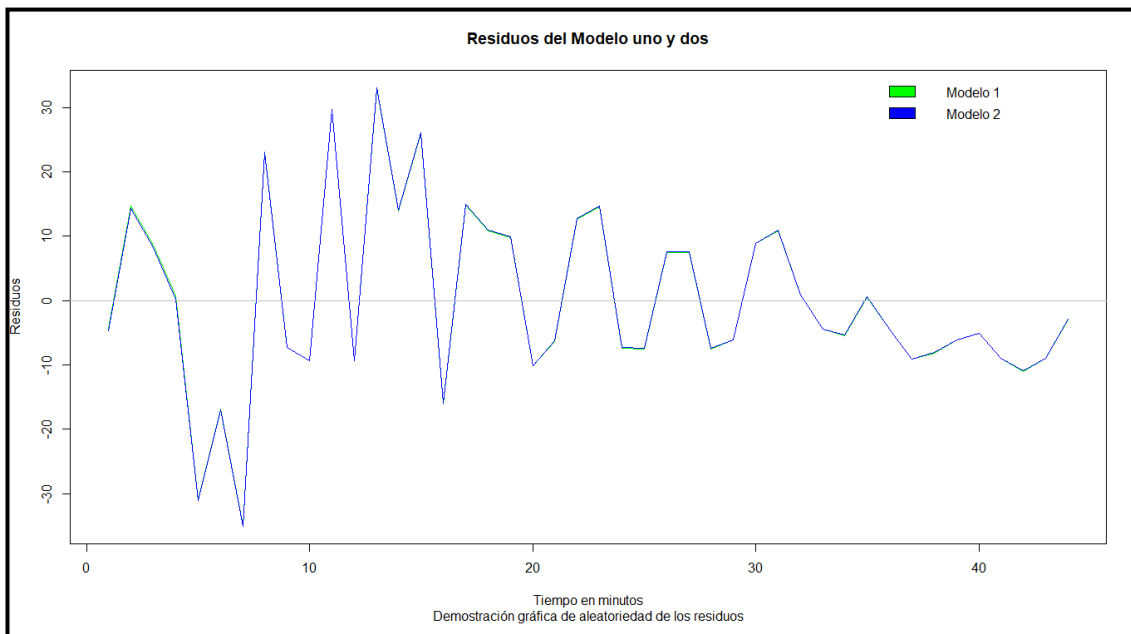


Fuente: Elaborado por Roger Buenaño Benalcázar.

Se plantea la hipótesis de que ambos modelos (uno y dos) difieren el uno del otro; en este caso ambos modelos son idénticos, esto se lo demuestra estadísticamente con el análisis de la prueba ANOVA de ambos modelos, el cual da un valor F de 0.0044, lo cual es evidencia estadística suficiente para afirmar que la repelencia máxima de líquido es de 198 g.

Para demostrar la aleatoriedad de los residuos de ambos modelos, se procede a realizar la Gráfica 6 donde se los observan sobrepuestos uno encima del otro.

Gráfica 6. Residuos de los modelos uno y dos.



Fuente: Elaborado por Roger Buenaño Benalcázar.

El error estándar residual del modelo dos es de 14.36, mientras que el del modelo uno es de 14.54, por tanto, el modelo dos es el que explica mejor el comportamiento del encolado con respecto al tiempo.

El modelo dos nos indica que el ensayo de COBB ha alcanzado la mitad del encolado a los dos minutos de haber sido curada la probeta en la estufa a la temperatura programada, además que el valor de COBB que muestra la estabilidad del encolado (β_0) es de 49 g. Esto guarda concordancia con lo demostrado en la Gráfica 5 y Gráfica 6.

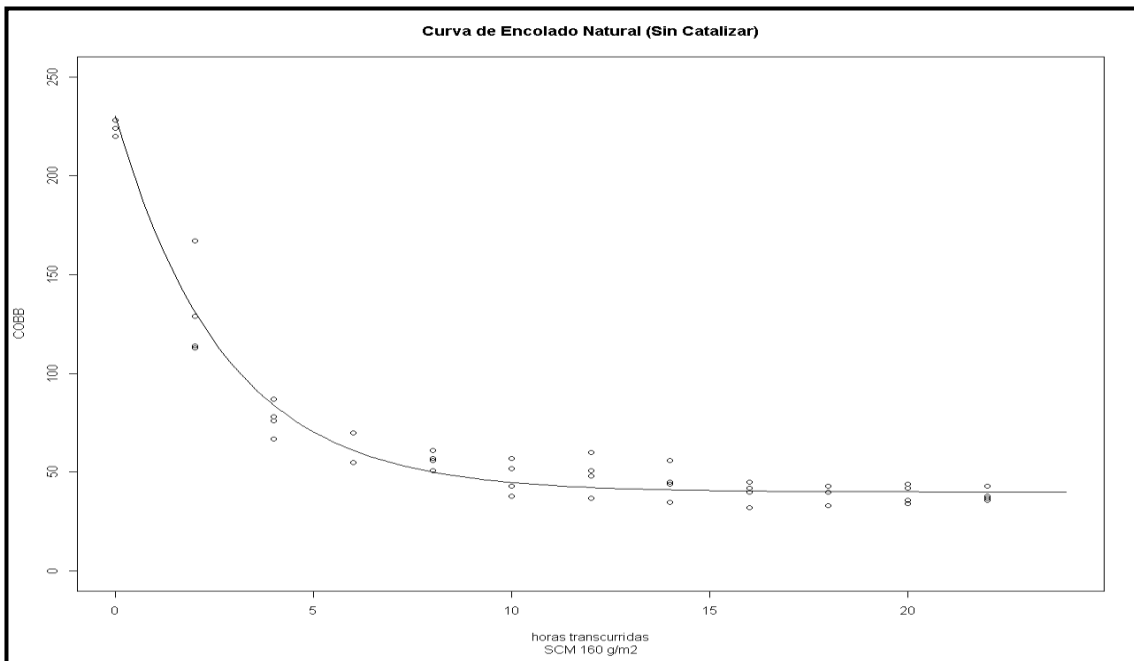
Tomando en consideración el parámetro β_1 del modelo uno, se puede indicar que el efecto del encolado en el papel le permite tener una característica hidrófoba con una capacidad de repelencia de líquido de 198 g. Este mismo valor de β_1 es usado para realizar el modelo dos, por consiguiente, representa el mismo resultado.

4.2.2 Curva del encolado natural (sin catalizar).

Con los datos obtenidos de los ensayos de COBB (Tabla 4), se procede a construir la curva del encolado con respecto a las horas transcurridas desde que la muestra de papel fue tomada del rollo POPE, es decir, el tiempo de maduración de la muestra de papel en el ambiente de laboratorio (Gráfica 7) y así explicar el fenómeno del encolado (esterificación del AKD por efecto natural).

Con el mismo procedimiento del estudio anterior, empezamos los cálculos con valores iniciales en los parámetros $\beta_0 = 40$, $\beta_1 = 190$ y $\theta = 3$, ya que son los que más se asemejan a la curva de la Gráfica 7.

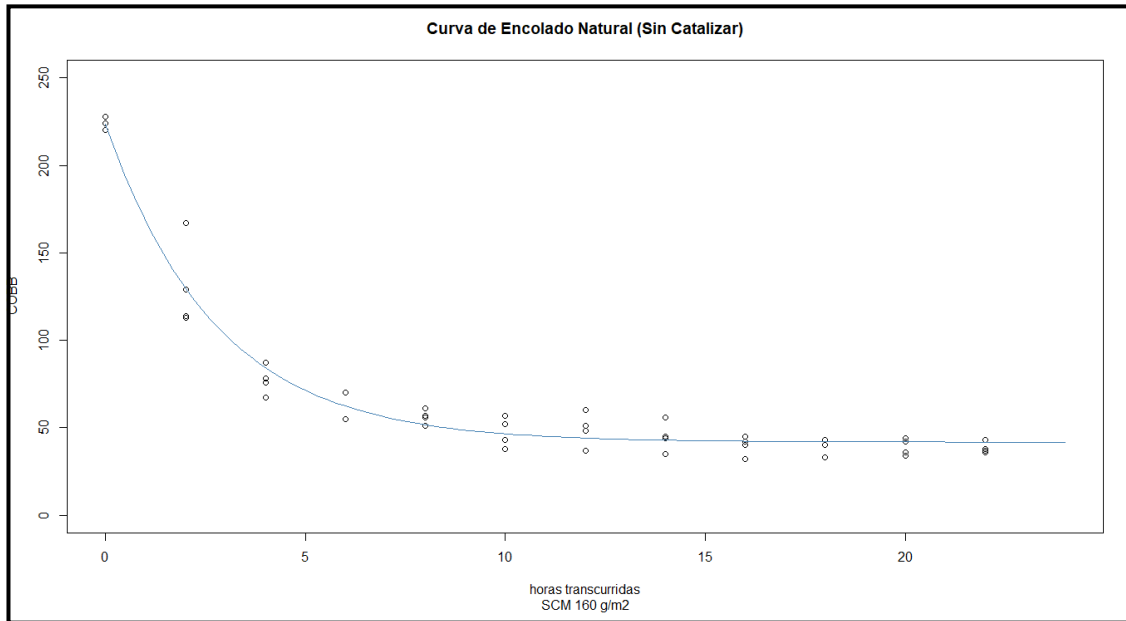
Gráfica 7. Curva del encolado natural obtenida a partir de parámetros estimados.



Fuente: Elaborado por Roger Buenaño Benalcázar

Se plantea el tercer modelo, luego de haber realizado cinco iteraciones con los valores iniciales hasta que el modelo encuentra la convergencia, los valores encontrados para los parámetros son $\beta_0 = 41.732$, $\beta_1 = 181.910$ y $\theta = 1.906$. Con estos valores se obtiene la siguiente curva:

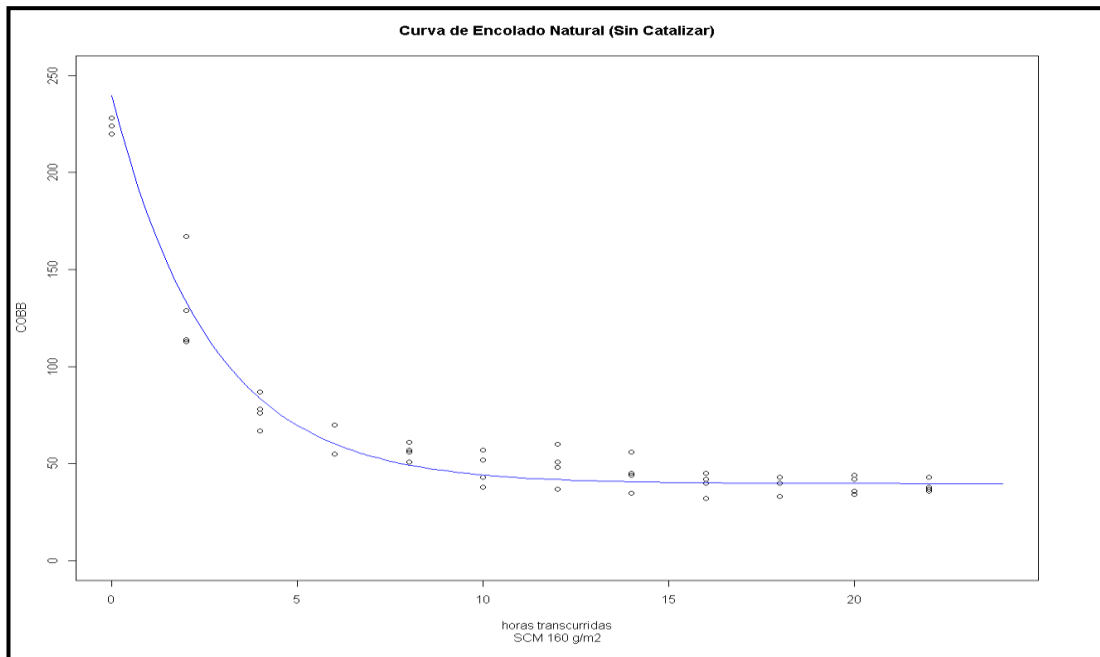
Gráfica 8. Curva del encolado natural obtenida a partir del modelo tres.



Fuente: Elaborado por Roger Buenaño Benalcázar.

A continuación, se plantea el modelo cuatro esta, vez con los valores obtenidos de la convergencia del modelo tres los cuales son $\beta_0 = 42$ y $\theta = 2$, afirmando que la repelencia máxima de líquido β_1 es 200 g, por lo que obtiene la siguiente la curva.

Gráfica 9. Curva del encolado natural obtenida a partir del modelo cuatro.

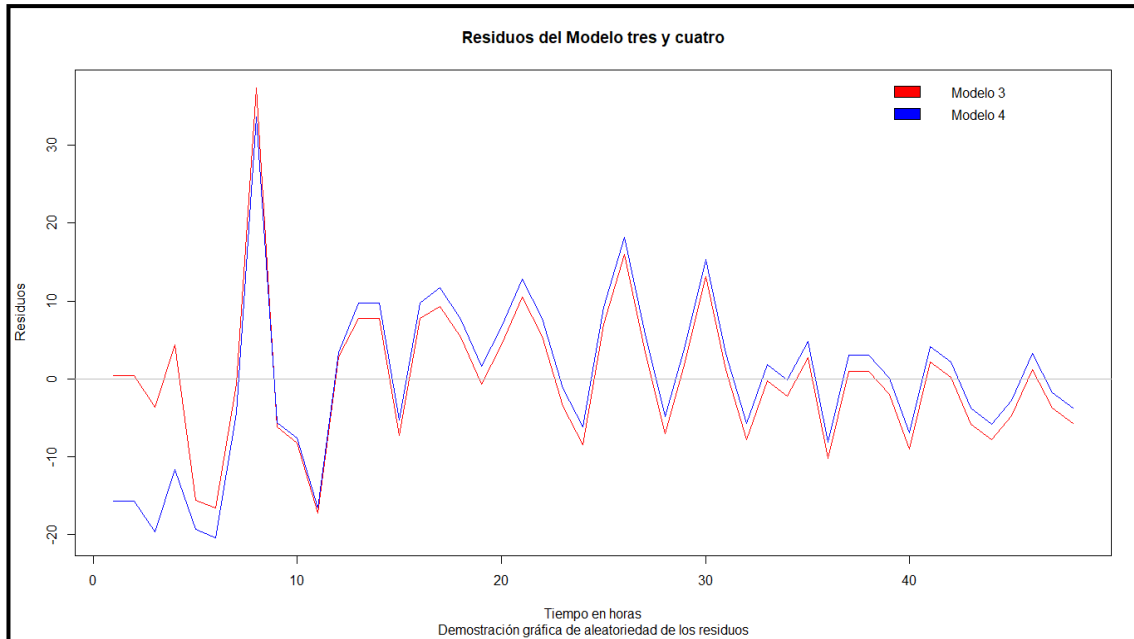


Fuente: Elaborado por Roger Buenaño Benalcázar.

Se plantea la hipótesis de que ambos modelos difieren el uno del otro (tres y cuatro), esto se lo puede demostrar estadísticamente con el análisis de la prueba ANOVA de ambos modelos, el cual da un valor F de 14.307, lo cual es evidencia estadística suficiente para afirmar que ambos modelos no son idénticos, siendo el modelo tres el que mejor explica el comportamiento del encolado natural, de esta forma se asevera que la máxima repelencia de líquido es de 182 g.

Para demostrar la aleatoriedad de los residuos de ambos modelos, se procede a realizar la Gráfica 10.

Gráfica 10. Residuos de los modelos tres y cuatro.



Fuente: Elaborado por Roger Buenaño Benalcázar.

El error estándar residual del modelo tres es de 9.36, mientras que el del modelo cuatro es de 10.62, por lo tanto, el modelo tres es el que explica mejor el comportamiento del encolado natural con respecto al tiempo.

El modelo tres nos indica que el ensayo de COBB ha alcanzado la mitad del encolado cuando ha transcurrido una hora con 54 minutos (tiempo tomado del parámetro θ del modelo tres) de maduración (esterificar) de una muestra en el laboratorio a las condiciones ambientales del mismo (22°C y 50% Humedad relativa), además que el valor de COBB que mostrará la estabilidad del ensayo (β_0) es de 40 g. Esto guarda concordancia con lo demostrado en la Gráfica 9 y Gráfica 10.

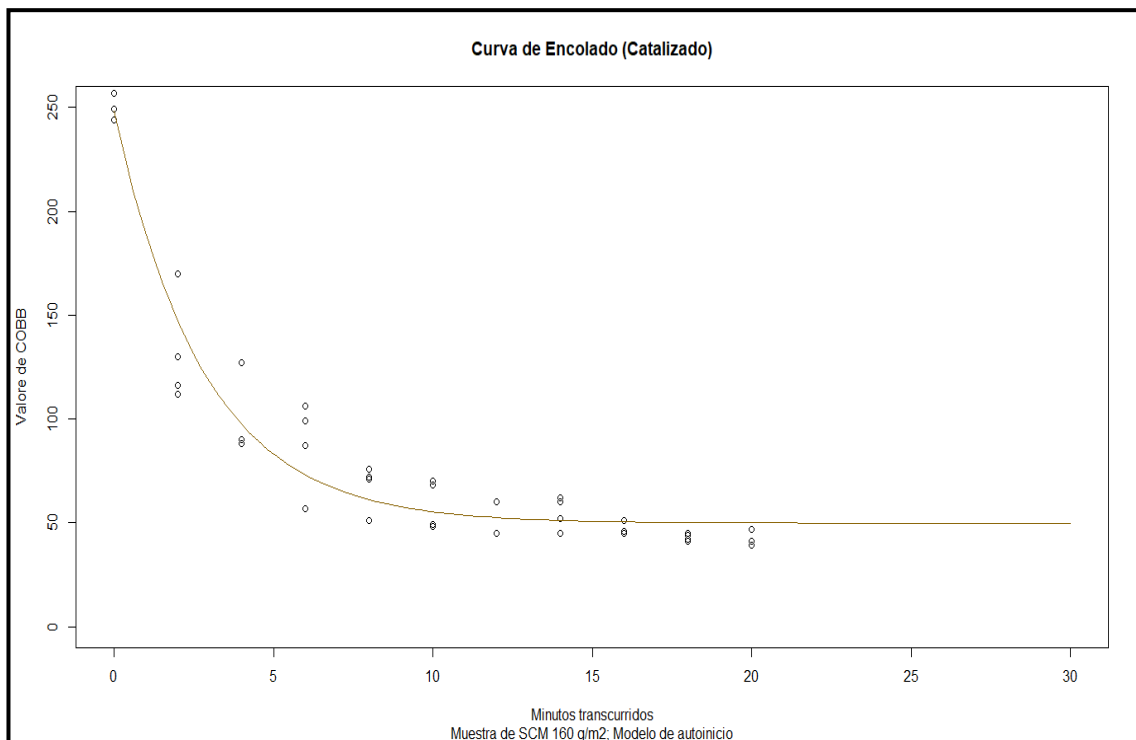
Tomando en consideración el parámetro β_1 del modelo tres, indica que el efecto del encolado en el papel le permite tener una característica hidrófoba, con una capacidad de repelencia de líquido de 182 g, garantizando así las propiedades físicas del producto, y por consiguiente una mejor estructura de la caja.

Cabe citar que esta modalidad de encolado no se da en las condiciones comerciales, ya que el efecto del curado (esterificación) lo da la acción de rebobinado (energía térmica generada por efecto de la fricción). Sin embargo, es de ayuda para poder entender el fenómeno de la polimerización del AKD en muestras almacenadas en el laboratorio.

4.2.3 Curva del encolado forzado (catalizado térmicamente por estufa) mediante modelos de auto inicio (derivadas auto programadas).

Consideramos nuevamente los datos de la Tabla 3, para desarrollar modelos denominados de auto inicio (no necesita declarar valores iniciales en el modelo) se usará las librerías "SSasymp" y "SSbiexp" las cuales representan el modelo cinco y seis respectivamente. La Gráfica 11 muestra la curva obtenida mediante la ecuación (2.6) precargada en la librería "SSasymp" y la cual representa el modelo cinco en este estudio.

Gráfica 11. Curva del encolado obtenida a partir del modelo cinco.



Fuente: Elaborado por Roger Buenaño Benalcázar.

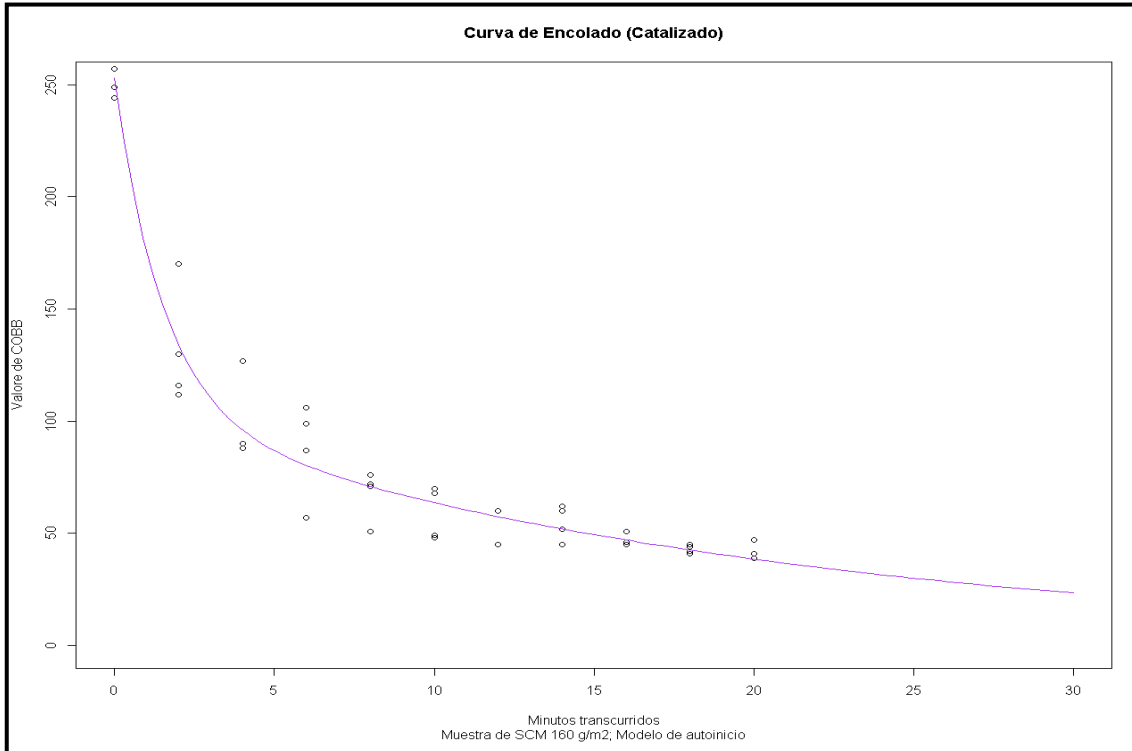
De la ecuación (2.6) se obtiene la tasa de decaimiento de los valores de COBB, el cual da como resultado 0.6993641. Con esta misma ecuación se realiza el cálculo del tiempo en que se ha alcanzado la mitad del encolado (50% del recorrido de la curva), dando como resultado un minuto con 56 segundos (dos minutos en valor redondeado).

A continuación, se calcula el tiempo necesario para alcanzar el 95% de la curva del encolado (suavización de la curva casi horizontal), empleando la misma ecuación (2.6), da como resultado ocho minutos con 22 segundos.

Se puede asegurar que la muestra de papel obtendrá el 95% del encolado a los ocho minutos de permanencia dentro de la estufa a las temperaturas especificadas anteriormente.

Como efecto de búsqueda de un modelo que mejor explique el comportamiento del encolado, se procede a desarrollar un modelo de auto inicio con doble exponencial con base en la ecuación 2.8 ("SSbiexp" de acuerdo con la librería) al cual denominamos modelo seis del presente estudio. En la Gráfica 12 podemos observar la construcción de la curva.

Gráfica 12. Curva del encolado obtenida a partir del modelo seis.



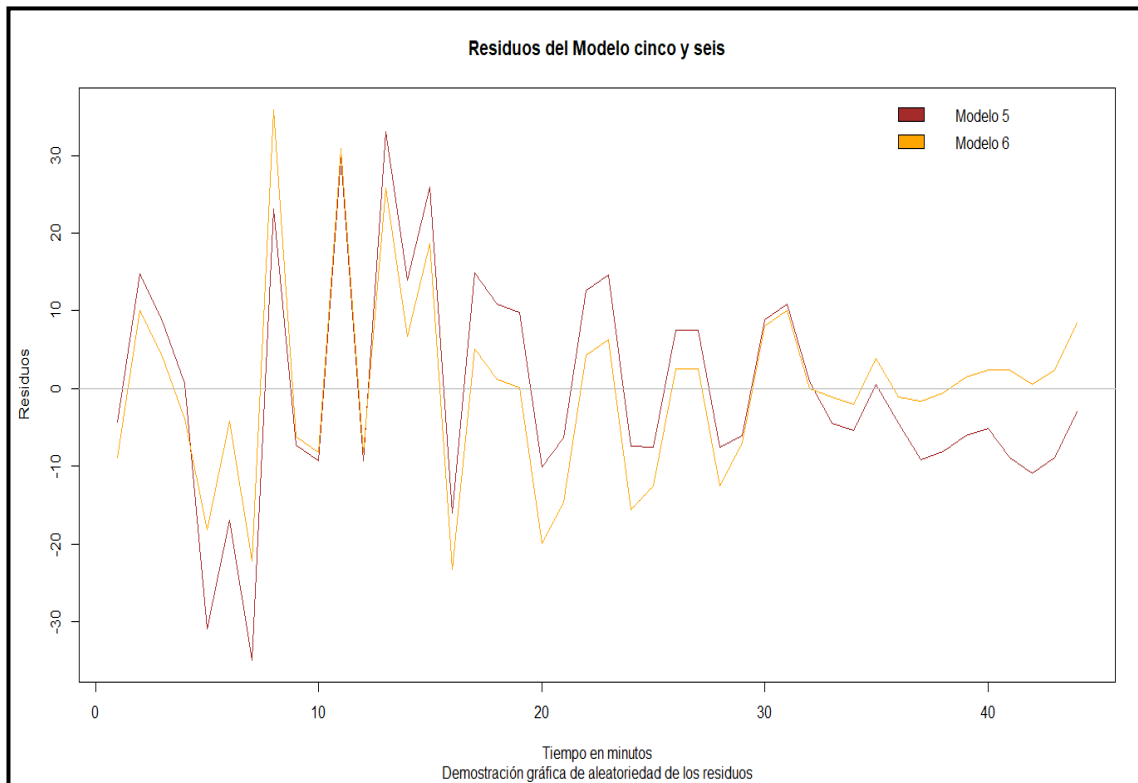
Fuente: Elaborado por Roger Buenaño Benalcázar.

Esta gráfica presenta dos curvas, las cuales poseen tasas de decrecimiento diferentes, por tal motivo permite ajustar mejor la curva final de la gráfica del encolado. Como el objetivo de esta investigación es determinar cuando el encolado ha finalizado (tasa de decrecimiento de la curva sea cero), el cual se calcula con la ecuación (2.9), despejando los parámetros calculados del modelo seis, se determina que la curva se suaviza casi horizontalmente desde el minuto cinco de permanencia de la muestra en la estufa.

Para calcular la tasa de decrecimiento total de la curva del encolado, se usa la ecuación (2.8), despejando los parámetros correspondientes se obtiene que la muestra de papel está totalmente encolada a los nueve minutos de permanencia en la recámara de la estufa. Esto guarda relación con el modelo cinco, lo cual nos sirve de ayuda para poder afirmar los cálculos obtenidos.

A continuación, se presentan la Gráfica 13 de los residuos de los modelos cinco y seis para evidenciar la aleatoriedad de los modelos desarrollados.

Gráfica 13. Residuos de los modelos cinco y seis.

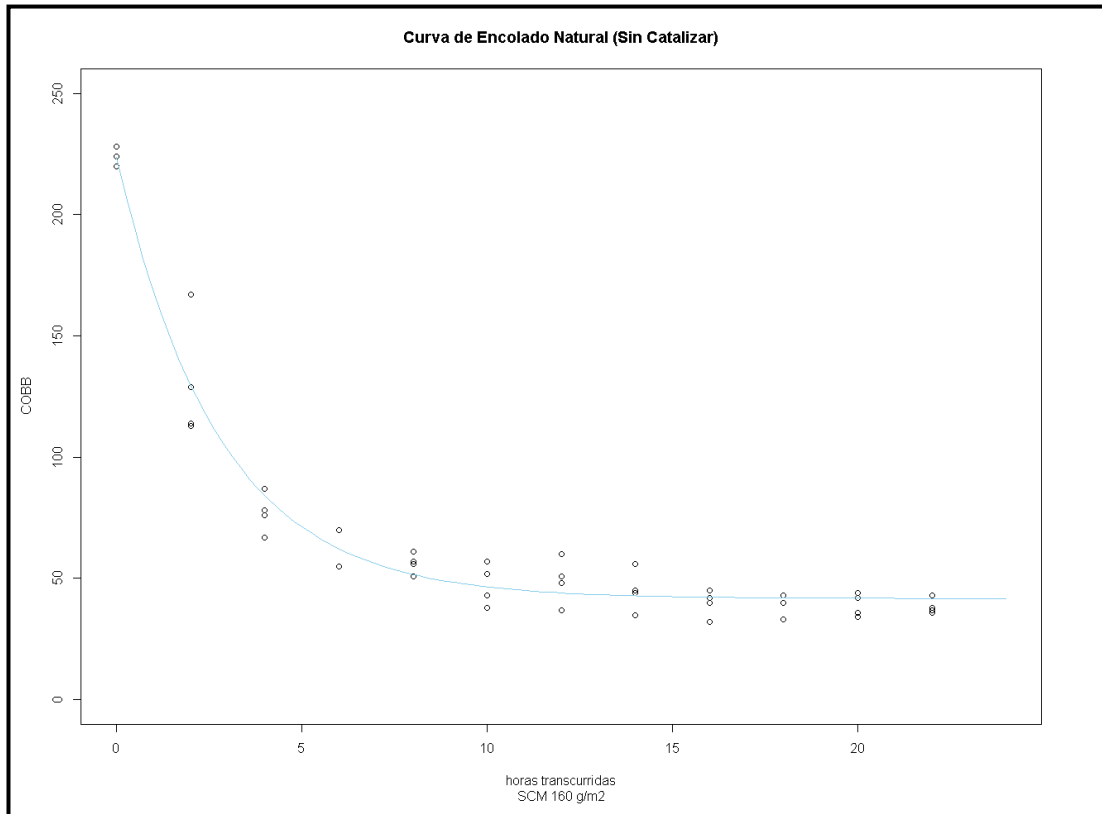


Fuente: Elaborado por Roger Buenaño Benalcázar.

4.2.4 Curva del encolado natural (no catalizado) mediante modelos de auto inicio (derivadas auto programadas).

Siguiendo la misma técnica de los modelos anteriores (modelo cinco y seis), tomamos los datos de la Tabla 4, para obtener los modelos siete y ocho. La Gráfica 14 muestra la curva obtenida, la misma que se encuentra cargada en la librería "SSasymp" la cual representa el modelo siete de este estudio particular.

Gráfica 14. Curva del encolado obtenida a partir del modelo siete.



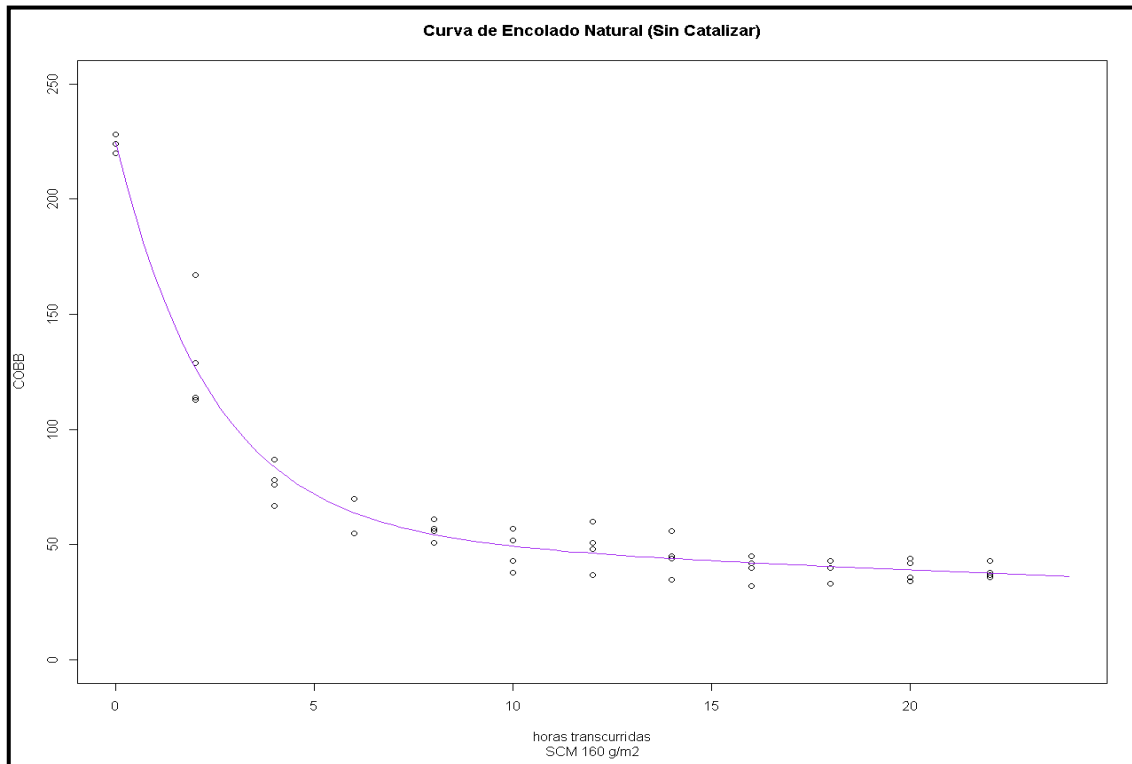
Fuente: Elaborado por Roger Buenaño Benalcázar.

Se obtiene la tasa de decaimiento de los valores de COBB, el cual da como resultado 0.6951583. Despejando los parámetros de la ecuación 2.6, se realiza el cálculo del tiempo en que se ha alcanzado la mitad del encolado (50% del recorrido de la curva), dando como resultado una hora con 55 segundos.

A continuación, se calcula el tiempo necesario para alcanzar el 95% de la curva del encolado (suavización de la curva casi horizontal), el cual da como resultado 8 horas con 14 minutos, por tanto, se puede asegurar que la muestra de papel obtendrá el 95% del encolado a las ocho horas de permanencia en la estufa a las temperaturas especificadas anteriormente.

Como efecto de búsqueda de un modelo que mejor explique el comportamiento del encolado, se procede a desarrollar un modelo de auto inicio con doble exponencial ("SSbiexp" de acuerdo con la librería) al cual denominamos modelo ocho del presente estudio. En la Gráfica 15 se presenta este modelo.

Gráfica 15. Curva del encolado obtenida a partir del modelo ocho.



Fuente: Elaborado por Roger Buenaño Benalcázar.

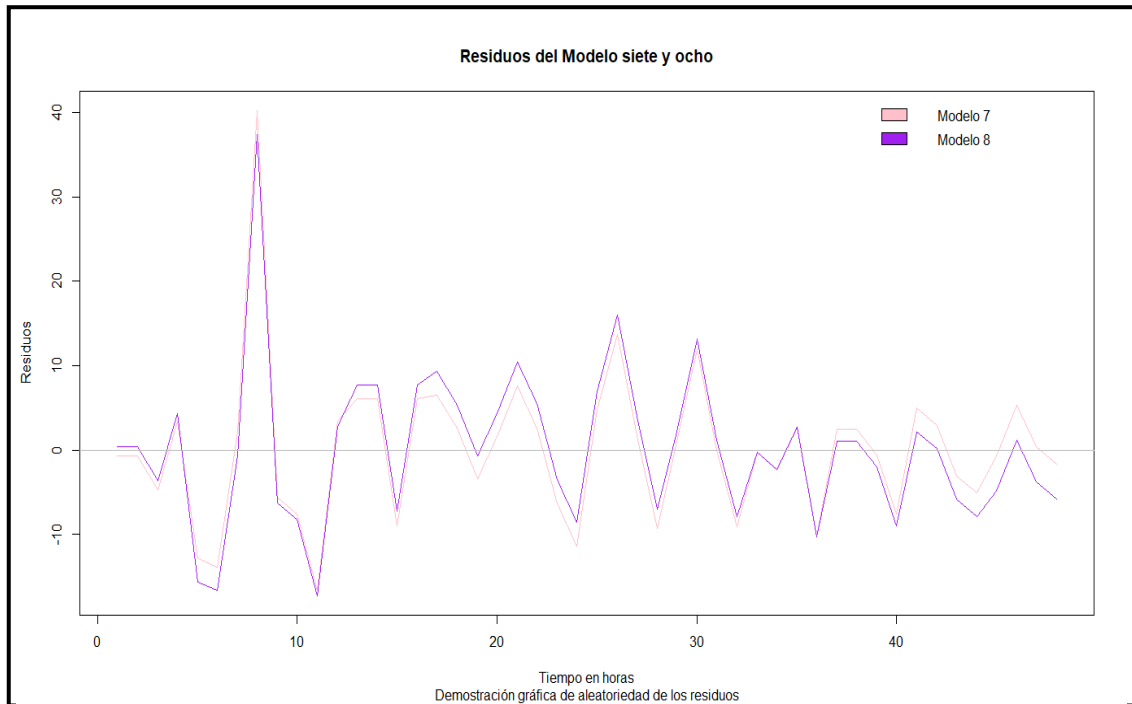
La gráfica presenta dos curvas, las cuales poseen tasas de decrecimiento diferentes, por tal motivo, permite ajustar mejor la curva final de la gráfica del encolado. Como el objetivo de esta investigación es determinar cuando el encolado ha finalizado (tasa de decrecimiento de la curva sea cero), despejando los parámetros de la ecuación 2.9, obtenemos el modelo ocho, se determina que la curva se suaviza casi horizontal desde las 10 horas de maduración de la muestra en el laboratorio.

La tasa de decrecimiento total de la curva del encolado (ecuación 2.8) es de 12 horas, es decir, con 12 horas de almacenamiento, la muestra de papel en laboratorio obtendrá el máximo encolado.

Se plantea que ambos modelos (siete y ocho) difieren el uno de otro, en este caso ambos modelos son idénticos, esto se lo demuestra estadísticamente con el análisis ANOVA de ambos modelos, el cual da un valor F de 3.0379, que es evidencia estadística suficiente para determinar que ambos modelos son iguales.

A continuación, para demostrar la aleatoriedad de los residuos de ambos modelos, se procede a realizar la Gráfica 16.

Gráfica 16. Residuos de los modelos siete y ocho.



Fuente: Elaborado por Roger Buenaño Benalcázar.

Cabe citar nuevamente que el encolado natural se lo realiza para efectos investigativos, ya que las muestras almacenadas como testigos de la evaluación del producto son idóneas para realizar estudios de comportamiento del encolado.

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.

5.1 Conclusiones.

En base a los modelos construidos (ocho y seis respectivamente) del encolado que mejor ajustan los datos de COBB, se puede concluir que:

- El encolado en los papeles reciclados (de acuerdo con el **modelo ocho**), ha alcanzado la mitad de su recorrido a una hora de haber salido de la máquina papelera ("furnish"), esto es, en condiciones de encolado natural, sin haber sido catalizado térmicamente, en este caso por efecto de la fricción del rebobinado. Sin embargo, en las condiciones comerciales, todo papel es rebobinado, por este motivo se realiza el estudio del encolado de forma catalizada (mediante efecto de temperatura de una estufa) se puede afirmar (de acuerdo con el **modelo seis**) que la curva del encolado ha alcanzado la mitad del recorrido a los dos minutos de permanencia en la estufa a una temperatura mínima de 115°C.
- Se puede afirmar estadísticamente, en base al modelo seis y ocho, que el curado o esterificación del químico AKD ha culminado a los nueve minutos de curar una probeta de papel en la estufa; además, una muestra de papel almacenado en el laboratorio (contra muestra de testigo de inspección de calidad) ha culminado su esterificación a las 12 horas. A partir de este tiempo, se puede realizar los ensayos de COBB y esperar valores dentro de los rangos establecidos comercialmente.
- En síntesis, se establece una nueva forma de medición del encolado, en este caso con las curvas obtenidas de los modelos, las cuales, mediante un muestreo, se realizan los ensayos para determinar si los

comportamientos predichos son similares, y en caso de haber problemas (por proveedor químico, en este caso el AKD si lo hubiese en un futuro cercano o por máquina), se realizaría el respectivo seguimiento para garantizar la calidad del producto terminado.

- En el caso de que se hubiese presentado un nuevo proveedor de AKD durante el desarrollo de la tesis, la construcción de curvas para cada proveedor hubiera sido lo idóneo ya que compararía las velocidades de esterificación y estabilidad del valor de COBB para ambos proveedores.
- La máxima repelencia de líquido de una muestra de papel encolada es de 198 g para papel encolado de forma forzada y de 182 g para papel encolado de forma natural (no comercial).

5.2 Recomendaciones.

- Las dosis manejadas son exclusividad del área productiva, las mismas que en relación con este estudio, son bases para recomendar nuevas dosificaciones y concentraciones de producto, esto debe ir de la mano con un buen diseño de experimentos para analizar primeramente los factores significativos en el encolado, y posteriormente realizar las curvas del encolado en las nuevas condiciones operativas.
- En base a este trabajo, se recomienda realizar nuevas investigaciones para comparar proveedores de agentes encolantes AKD, utilizando el mismo mecanismo de construcción de curvas del encolado, de esta forma se puede observar cual presenta mejor rendimiento con respecto al tiempo.
- De haber una papelería que maneje diferentes carteras de proveedores de este químico, se recomienda a más de elaborar las curvas del encolado, el desarrollo de modelos entero-mixtos que permitan evidenciar estadísticamente el rendimiento de estos.

BIBLIOGRAFÍA.

1. Alejandro y Gladys. (05 de 02 de 2013). Química del Papel. Mérida, Venezuela.
2. Asociación de exportadores de banano del Ecuador AEBE. (2018). 2017 Creció en volumen y rendimiento. *Bananotas*, 10.
3. J., Turrado; L., Ramirez; R., Ramirez; A., Saucedo; J., Ramos; L., Castillo. (14 de Mayo de 2007). Estudio del encolado alcalino como función de la actividad iónica en el medio. *Estudio del encolado alcalino como función de la actividad iónica en el medio*. Guadalajara, Jalisco, México: NA.
4. Liliana, M. (15 de 05 de 2007). Encolado Interno del Papel. Buenos Aieres, San Martín, Argentina.
5. Normalización, I. E. (05 de 06 de 2013). PAPELES Y CARTONES. DETERMINACIÓN DE LA ABSORCIÓN DEL AGUA EN PAPELES Y CARTONES (NO POROSOS) ENCOLADOS (ENSAYO DE COBB). Quito, Pichincha, Ecuador.
6. Nuñez, C. E. (19 de Mayo de 2011). *Sitio Personal de Carlos Eduardo Nuñez*. Obtenido de www.cenunez.com.ar: <http://www.cenunez.com.ar/archivos/298-PulpayPapelIHemicelulosas.pdf>
7. Olivares, M., & Martinez, H. (2008). *Estimación Paramétrica de la Función de Regresión en un Modelo no Lineal*. Recuperado el 6 de 9 de 2018, de <https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=2562198>
8. Rivas Guillermo; Lopez Luis; Velasco Antonio. (2009). Regresión No Lineal. *Revista Colombiana de Estadística*, 89.
9. Veneables W.R, R. B. (2002). *Modern applied statistics with S*. USA: Springer.
10. William, S. (1996). *Principle of Wet End Chemistry*. Atlanta, GA, USA: TAPPI PRESS.
11. Zanuttini M.; Antúnez C.; Clemente A.; Torres A.; Ferreira P.; Mochiutti P. (2011). Propiedades del Papel. En Z. M., *Propiedades del Papel* (pág. 235). Buenos Aires: NA.

ANEXO A

NORMA TÉCNICA NTE INEN 1400:2013 PAPELES Y CARTONES. DETERMINACIÓN DE LA ABSORCIÓN DEL AGUA EN PAPELES Y CARTONES (NO POROSOS) ENCOLADOS (ENSAYO DE COBB)

1. OBJETO

1.1 Esta norma establece el procedimiento para determinar la cantidad de agua absorbida por el papel, el cartón y el cartón corrugado no poroso, durante un período de tiempo específico y bajo unas condiciones estandarizadas. Está fundamentado en las investigaciones de Cobb, Lowe y otros investigadores.

2. ALCANCE

2.1 La capacidad de absorción de agua es una función de varias características del papel o cartón, tales como el encolado, la porosidad, etc. Este método no es aplicable para papeles no encolados y absorbentes, para los cuales se debe emplear la NTE INEN 1407.

3. DEFINICIONES

3.1 Para los efectos de esta norma, se adopta la siguiente definición:

3.1.1 Absorción del agua (valor Cobb). Agua absorbida, durante un tiempo dado por 1 m^2 de papel, cartón, o cartón corrugado bajo 1 cm de agua.

4. MÉTODO DE ENSAYO

4.1 FUNDAMENTO

4.1.1 Una pieza de ensayo de papel o cartón previamente acondicionada se pesa inmediatamente antes e inmediatamente después del contacto con el agua, durante un tiempo establecido para determinar la cantidad de agua absorbida por la misma. El resultado del aumento de la masa se expresa en gramos por metro cuadrado (g/m²).

4.2 EQUIPO

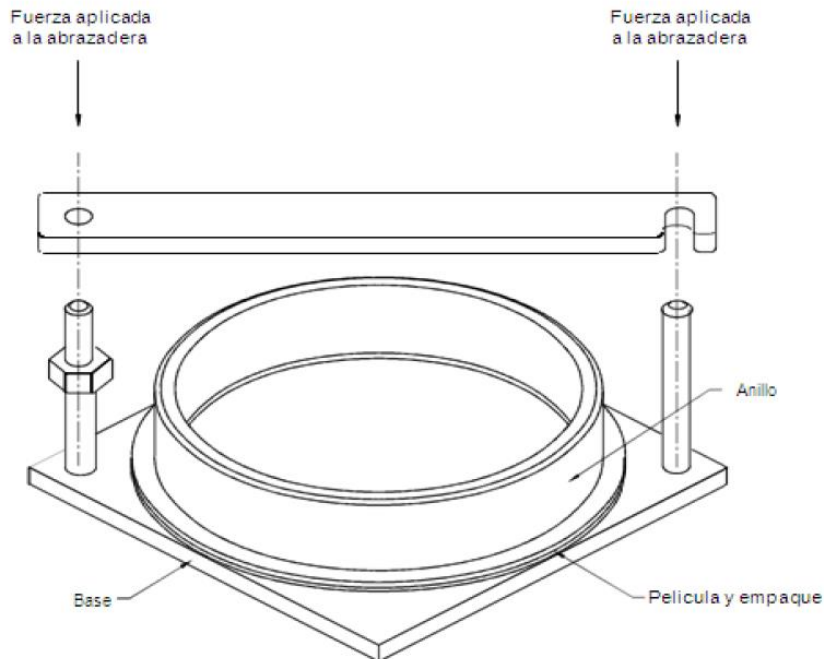
4.2.1 Equipo para determinar la absorción de agua, el cual permita un contacto inmediato y uniforme de un lado de la pieza de ensayo con el agua al momento de iniciar el tiempo de remojo, igualmente el que se controle la separación rápida del agua no absorbida al final del tiempo de ensayo y la rápida extracción de la pieza de ensayo sin el riesgo de contacto con agua fuera del ensayo.

4.2.2 Soporte de la pieza de ensayo, que se muestra en la Figura 1 es un anillo de metal que tiene su cara inferior maquinada, con un diámetro interno de 11,28 ± 0,02 cm (correspondiente a un área transversal de 100 cm², una altura de 2,5 cm y un espesor aproximado de 0,6 cm. Este anillo se fija con abrazaderas a una platina metálica lisa de igual o mayor tamaño, la cual está recubierta con una lámina de caucho con un diámetro mayor que la dimensión externa del anillo, siendo sobre esta lámina donde se apoya la pieza de ensayo (ver nota 1 y 2).¹

¹ NOTA 1. Las partes metálicas deben de preferencia ser de bronce u otro material resistente a la corrosión.

NOTA 2. Actualmente se dispone de otras versiones de este equipo, en donde se ha cambiado el mecanismo de las abrazaderas, pero el procedimiento básico para la realización de la prueba sigue siendo el mismo. El efecto de los cambios se tiene en la velocidad a la cual se puede retirar la pieza de ensayo del equipo. Se ha reportado que el uso de abrazaderas de resorte puede reducir las fallas cuando se ensaya cartón corrugado.

FIGURA 1. Soporte para la pieza de ensayo.



4.2.3 Rodillo metálico, pulido de 20 cm de ancho y un peso de 10,0 kg \pm 0,5 kg.

4.2.4 Cronómetro, que permita la lectura en segundos, hasta 30 min, por lo menos.

4.2.5 Cilindro graduado, de 100 ml.

4.2.6 Balanza, con una precisión de 0,001 g, o mayor.

4.3 REACTIVOS Y MATERIALES

4.3.1 Papel secante, de un gramaje de 200 g/m² y 250 g/g/m² con una absorción capilar de 50mm a 100 mm (promedio de las direcciones de fibra MD + CD).

4.3.2 Agua, destilada, pura o desionizada. La temperatura del agua es un factor importante y debe mantenerse a 23 \pm 1 °C. Se debe renovar el agua para cada determinación (ver nota 3).²

² NOTA 3. Para el caso de papeles con los que se puede presentar escapes entre su cara superior y el anillo durante el ensayo, es posible emplear un empaque suave y elástico que no sea absorbente, el cual debe tener un diámetro interno igual al diámetro interno del anillo.

4.4 PREPARACIÓN DE LA MUESTRA

4.4.1 Preparar las piezas de ensayo en las mismas condiciones atmosféricas utilizadas para acondicionar las muestras.

4.4.2 Evitar el contacto de la superficie de ensayo con las manos o con los dedos.

4.4.3 El muestreo de las piezas de ensayo debe realizarse de acuerdo con la norma NTE INEN- ISO 186:2002.

4.4.4 Cortar de cada unidad piezas de ensayo de 12,5 cm x 12,5 cm. Las mismas que deben estar libres de arrugas y manchas de grasa que no sean características inherentes del papel.

4.4.5 Para papeles de encolado duro (absorción menor que 100 g de agua por metro cuadrado), usar 10 piezas de ensayo por unidad de ensayo. Para papeles de encolado suave (absorción mayor que 100 g/m²), se deben usar 20 piezas de ensayo.

4.4.6 Acondicionar las piezas de ensayo de acuerdo con la norma NTE INEN 1396.

4.5 PROCEDIMIENTO

4.5.1 Pesar cada pieza de ensayo con aproximación al 0,01 g.

4.5.2 Experimentar con la mitad de las piezas de ensayo con el lado liso del papel hacia arriba y la otra mitad con el lado áspero del papel hacia arriba.

4.5.3 Colocar la base de caucho seca sobre la placa metálica y poner sobre el espécimen de ensayo ya pesado. Después de limpiar el anillo metálico, colocarlo sobre la pieza de ensayo y asegurarlo firmemente con las mordazas para evitar

que se presenten fugas entre éste y la pieza de ensayo. Para fines del informe, el lado de ensayo es aquel que está en contacto con el agua durante la prueba (ver nota 4).³

4.5.4 Verter lo más rápidamente posible 100 cm³ de agua destilada dentro del anillo, hasta alcanzar una altura de $1 \pm 0,1$ cm. y pulsar inmediatamente el cronómetro. A unos 10 ± 2 s antes de finalizar el tiempo predeterminado del ensayo, el que usualmente es de 120 s retirar rápidamente el agua del anillo, cuidando de no gotear sobre la parte externa de la pieza de ensayo.

4.5.5 Aflojar de inmediato el mecanismo de fijación mientras sostiene con la otra mano el anillo en su sitio, y con mucho cuidado, pero rápidamente, retire el anillo y coloque la pieza de evaluación sobre una hoja de papel secante, con el lado humectado hacia arriba.

4.5.6 Colocar una segunda hoja de papel secante sobre la pieza de ensayo y retirar el agua sobrante moviendo sobre el conjunto el rodillo de mano de un lado al otro, sin hacer mucha presión sobre éste, esto debe hacerse en el momento exacto que termina el tiempo predeterminado de la evaluación.

4.5.7 Doblar la pieza de ensayo con el área humectada hacia adentro y pésela rápidamente con una aproximación a los 0,01 g.

4.5.8 Se rechazan las piezas de ensayo:

4.5.8.1 que han sido traspasadas por el agua; o

4.5.8.2 que contienen agua en exceso después del secado (superficie brillante).

4.6 CÁLCULOS

³ NOTA 4. Si ha pasado algo de líquido a través de la hoja y ha mojado la manta de caucho, se debe invalidar el ensayo. Cuando esto ocurre, se debe reducir el tiempo a 60 s. Para el caso de papeles fuertemente encolados se ha encontrado apropiado emplear mayores tiempos (por ejemplo, 300 s).

Restar del peso final de la pieza de ensayo, el peso inicial, y multiplicar esta ganancia de peso, expresada en gramos, por 100 para obtener el peso de agua absorbida, en gramos por metro cuadrado:

$$\text{Peso de agua, g/m}^2 = [\text{Peso final, g} - \text{Peso inicial, g}] \times 100$$

4.7 ERRORES DEL MÉTODO

4.7.1 Con base en datos limitados de papeles altamente encolados y en los promedios de cinco piezas de ensayo sobre el mismo lado, la repetibilidad está dentro del 8 % y la reproducibilidad entre laboratorios está dentro del 10 %.

4.8 INFORME DE RESULTADOS

4.8.1 El informe de ensayo debe incluir la siguiente información:

- a) Referencia a esta norma;
- b) Fecha y lugar de la prueba;
- c) Todos los datos necesarios para una completa identificación de la muestra
- d) Atmósfera de acondicionamiento utilizado;
- e) Número de piezas rechazadas y los motivos del rechazo;
- f) Reportar la capacidad de absorción del papel, calculada como el peso promedio del agua absorbida en gramos por metro cuadrado, para el lado liso y el lado áspero respectivamente. Si se desea, indicar también los valores máximo y mínimo para cada lado.
- g) A menos que se indique algo diferente en el informe, se asume que el período de exposición es de 120 s bajo 1 cm de agua, de un espesor de hoja único, empleando agua destilada o desionizada a $23 \pm 1^\circ\text{C}$. Tales condiciones son las más adecuadas para la mayoría de los papeles que están bien encolados.

5. DOCUMENTOS NORMATIVOS

A CONSULTAR

Norma Técnica Ecuatoriana NTE INEN 1407	<i>Papeles y Cartones. Determinación de absorción de agua en papeles porosos.</i>
Norma Técnica Ecuatoriana NTE INEN 1396	<i>Papeles y Cartones. Acondicionamiento de muestras.</i>
Norma Técnica Ecuatoriana NTE INEN-ISO 186	<i>Papel y cartón. Toma de muestra para determinar la calidad media</i>

6. BASES DE ESTUDIO

Norma TAPPI T 441 om-09. *Water absorptiveness of sized (non-bibulous) paper and paperboard, (Cobb test).* Technical Association of the Pulp and Paper Industry (TAPPI). Atlanta, EEUU, 2009.

Norma Española UNE 20335:1996. *Papel y Cartón. Determinación de la absorción en agua. Método de Cobb.* Asociación Española de Normalización y Certificación AENOR, Madrid 1996.

Norma ISO 535:1991. *Paper and board. Determination of water absorptiveness. Cobb method.* International Organization for Standardization. Geneva, 1991.