



Universitat de Girona

ESTUDI FONAMENTAL I APLICAT DE L'ETAPA D'ELIMINACIÓ DE TINTA PER FLOTACIÓ

Susanna PRESTA MASÓ

ISBN: 84-690-0894-3
Dipòsit legal: GI-995-2006



Universitat de Girona

Departament d'Enginyeria Química, Agrària
i Tecnologia Agroalimentària

TESI DOCTORAL

**ESTUDI FONAMENTAL I APLICAT DE L'ETAPA
D'ELIMINACIÓ DE TINTA PER FLOTACIÓ**

SUSANNA PRESTA MASÓ

GIRONA, JUNY 2006

Pere Mutjé Pujol, Catedràtic d'Escola Universitària d'Enginyeria Química del Departament d'Enginyeria Química Agrària i Tecnologia Agroalimentària de la Universitat de Girona, com a director de tesi,

M^a Àngels Pèlach Serra, Professora Titular del Departament d'Enginyeria Química Agrària i Tecnologia Agroalimentària de la Universitat de Girona, com a directora de tesi,

CERTIFIQUEN: Que la llicenciada en Ciències Químiques Susanna Presta Masó ha realitzat, sota la seva direcció i tutela, el treball que porta per títol “Estudi fonamental i aplicat de l’etapa d’eliminació de tinta per flotació” i que presenta per optar al grau de Doctor.

I per a què així consti als efectes oportuns, signen la present a Girona, 8 de Juny de 2006.

Dr. Pere Mutjé Pujol

Dra. M^a Àngels Pèlach Serra

Al meu pare
A la meva mare i la Judith
A en Pere

AGRAÏMENTS

El present treball s'ha realitzat als laboratoris de recerca del grup LEPAMAP del departament d'Enginyeria Química Agrària i Tecnologia Agroalimentària de la Universitat de Girona, sota la direcció del Dr. Pere Mutjé Pujol i de la Dra. M^a Àngels Pèlach Serra.

Aquest treball ha estat realitzat amb l'ajuda d'una beca de formació de personal investigador (FPI) concedida durant el període (2001-2005) associada al projecte PPQ2000-0711-C03-01.

Voldria agrair a en Pere i a la M^a Àngels, la dedicació i el suport que han dedicat a aquesta tesi i les aportacions en les discussions dels resultats obtinguts.

Voldria agrair al Professor Steve Duke de la Universitat de Auburn (USA), el suport que em va donar durant el temps que vaig estar al seu departament, així com les aportacions i correccions que ha realitzat a aquesta tesi.

També vull donar les gràcies al servei de copisteria de l'edifici P-1 de l'Escola Politècnica Superior. Manel, Marta, Luci... gràcies a tots per la paciència que heu tingut cada vegada que venia a demanar-vos 30 Kg de fotocopies!!

A tots els companys del grup, Josep, Miquel, Àngel (gracias por su ayuda en la construcción de los montajes del laboratorio), Laura (tenim laboratori nou!!! Gràcies per tota la feina que has fet mentre jo escrivia la tesi), Jordi (tu ets el següent!!), Nuri (per fer més agradables les estades a Grenoble), Juan Pere (el noi de la injectora), Maria (tu también has acabado por fin!!), Farners (subministradora inesgotable de roba, quecs i bones estones...), Xevi (l'amic d'Olot, taxista o missatger ocasional!!), Jose Alberto (has demostrat que el català és fàcil!!), Fabiola (la Mònica també ha contribuït a aquesta tesi), Juanca (el brasileny). Entre tots heu fet que tot fos més fàcil i divertit!!!!

No em puc oblidar de la gent del menjador!! (Si poso els noms segur que em deixo a algú i no vull crear polèmica). Les discussions sobre les semblances raonables o quina cafetera hem de comprar... ajuden a passar una bona estona.

A la Nuri, la Gemma, l'Anna M^a, la Lourdes, l'Helena, sempre posant les coses fàcils. I per assegurar-me que no em deixo a ningú voldria donar les gràcies a tot el departament d'EQATA de la UdG.

A les amigues de sempre, Nuri, Laura, Marta mariona, Marta rossa, Coral, l'Anna anneta annita..., la Natalia, l'Anna d'Oix, l'Isa.... noies, haureu de tornar a escoltar els meus assaigs inacabables a l'ordinador de casa!!!!

A en Pere, per la paciència i el suport que m'has donat durant tota la tesi. Per aquests quasi 4 anys (han passat ràpid, no???) i per tots els que ens queden per compartir!

A la Judith, la meva millor amiga, confident...perquè sempre que t'he necessitat hi has set, per ser tot el que pot ser una germana i més!!! I a en Jordi, per no fer-me cas quan el vaig posar a la llista negra (ja te n'he tret!!), i pels dinars!!!

A la mare, perquè jo no seria com sóc sense tu. Per tota la paciència que has tingut i el suport que m'has donat sempre!! Encara que sigui una rodasoques....

Finalment al meu pare, perquè siguis on siguis sempre ets a prop meu!!

Gràcies a tots!!

ÍNDEX

1	Introducció i Objectius	_____
1.1	Descripció del Sector Paperer	_____
1.2	Producció i Consum de Paper i Cartró	_____
1.2.1	Situació actual del paper i cartró a Europa i al món	_____
1.2.2	Situació actual del paper i cartró a Espanya	_____
1.3	Producció i Consum de Paper i Cartró Recuperat	_____
1.4	Justificació i Objectius	_____
2	Fonaments Teòrics	_____
2.1	Introducció	_____
2.2	Destinatge de paper imprès amb sistemes de no-impacte.	_____
2.2.1	Procés d'impressió	_____
2.2.2	La tinta tòner	_____
2.2.3	Destinatge de paper imprès amb tinta tòner	_____
2.3	Fonaments teòrics de la flotació	_____
2.3.1	Model Probabilístic del Procés de Flotació	_____
2.3.1.1	Probabilitat de Col·lisió	_____
2.3.1.2	Probabilitat d'adhesió	_____
2.3.1.3	Contacte entre les tres fases	_____
2.3.1.4	Probabilitat d'estabilització	_____
2.3.2	Altres models per explicar la flotació	_____
2.3.3	Cinètica de flotació	_____
2.4	Caracterització de les bombolles presents a la cel·la de flotació	_____
2.5	Físico-Química de la Flotació	_____
2.6	Aspectes teòrics dels tensioactius	_____
2.6.1	Estructura i classificació dels tensioactius	_____
2.6.2	La Concentració Micel·lar Crítica (CMC)	_____
2.6.2.1	Influència de l'estructura del tensioactiu en la CMC	_____
2.6.2.2	Influència de la presència d'electròlits en la CMC	_____
2.6.2.3	Influència de la presència de compostos orgànics en la CMC	_____
2.6.2.4	Influència de la temperatura de la solució en la CMC	_____
2.6.3	Adsorció dels tensioactius en la interfase sòlid-líquid	_____

- 2.6.3.1 Adsorció en sòlids amb fortes càrregues superficials _____
- 2.6.3.2 Adsorció en sòlids adsorbents no polars i hidrofòbics _____
- 2.6.4 Principis d'Estabilitat Col·loidal _____
- 2.6.4.1 Repulsió Electrostàtica _____
- 2.6.4.2 Repulsió Estèrica _____

3 Visualization of Toner Ink Adsorption at Bubbles Surface _____

- 3.1 Introduction _____
- 3.2 Experimental Conditions _____
- 3.2.1 Model ink preparation _____
- 3.2.2 Surfactants _____
- 3.3 Stationary Bubble Facility _____
- 3.3.1 Imaging system _____
- 3.3.2 Quantification of ink adsorption by image analysis _____
- 3.3.3 Experimental protocol _____
- 3.3.4 Influence of ink size on its adsorption at bubbles surface _____
- 3.3.5 Influence of chemical composition of the suspension on ink- bubble adhesion _____
- 3.4 Suspended Bubble Facility _____
- 3.4.1 Imaging system _____
- 3.4.2 Experimental protocol _____
- 3.4.3 Quantification of ink adsorption by image analysis _____
- 3.4.4 Surfactant influence on ink adsorption at bubble surface _____
- 3.4.5 Printer (Hp) ink adsorption visualization _____
- 3.4.6 Evolution of bubble surface coverage with time _____
- 3.5 Conclusions _____

4 Quantificació de l'Adsorció de Tinta Tòner a la Superfície de Bombolles d'Aire _____

- 4.1 Introducció _____
- 4.2 Millora del Sistema Estacionari _____
- 4.3 Quantificació de l'Adsorció de Tinta Mitjançant Anàlisi d'Imatge. _____
- 4.4 Materials Utilitzats _____
- 4.4.1 Tinta _____
- 4.4.2 Tensioactius _____
- 4.4.2.1 Caracterització dels tensioactius _____

4.4.3 Metodologia experimental	_____
4.5 Limitacions del Sistema d'Adquisició d'Imatges	_____
4.5.1 Efecte del moviment i geometria de la tinta.	_____
4.6 Estudi de l'Adsorció de Tensioactiu en Diferents Condicions Químiques.	_____
4.6.1 Influència de la concentració de tensioactiu catiònic en l'adsorció de tinta a la superfície d'una bombolla d'aire.	_____
4.6.2 Influència de la concentració de tensioactiu aniònic en l'adsorció de tinta a la superfície d'una bombolla d'aire	_____
4.6.3 Influència de la concentració de tensioactiu no-iònic en l'adsorció de tensioactiu a la superfície d'una bombolla d'aire	_____
4.6.4 Comparació dels tensioactius estudiats	_____
4.7 Conclusions	_____

5 Bubble Size Characterization in a Flotation Deinking Cell

5.1 Introduction	_____
5.2 Experimental	_____
5.2.1 Image analysis software	_____
5.2.2 Hydrodynamic conditions	_____
5.3 Software validation	_____
5.4 Influence of Air Flow and Agitation on Air Bubbles Size	_____
5.5 Conclusions	_____
5.6 Bibliography	_____

6 Estudi de la Flotació de Suspensions de Tinta Model

6.1 Introducció	_____
6.2 Materials i Metodologia	_____
6.2.1 La tinta	_____
6.2.1.1 Preparació de la tinta model	_____
6.2.1.2 Caracterització de les fraccions de tinta obtingudes	_____
6.2.2 Reactius químics utilitzats	_____
6.2.3 La cel·la de flotació	_____
6.2.4 Metodologia experimental	_____
6.3 Disseny d'Experiments	_____
6.3.1 Variables	_____

6.3.2	Anàlisi estadística de la variable eficàcia de flotació	_____
6.4	Discussió de Resultats	_____
6.4.1	Influència de les variables hidrodinàmiques	_____
6.4.2	Influència de les variables físico-químiques	_____
6.5	Conclusions	_____
7	Estudi de L'Eliminació de Tinta de Suspensions Fibroses	_____
7.1	Introducció	_____
7.2	Materials i Metodologia	_____
7.2.1	Materials utilitzats	_____
7.2.1.1	La Tinta model	_____
7.2.1.2	El suport cel·lulòsic	_____
7.2.1.3	Reactius químics utilitzats	_____
7.2.2	Equips utilitzats	_____
7.2.2.1	La cel·la Pulcel	_____
7.2.2.2	Espectrofotòmetre Technibrite Micro TB-1C	_____
7.2.3	Metodologia	_____
7.2.3.1	Metodologia seguida en l'estudi de l'eliminació de tinta per flotació d'una suspensió model de fibres i tinta.	_____
7.2.3.2	Metodologia seguida en l'estudi de l'eliminació de tinta per flotació d'una suspensió de paper recuperat.	_____
7.2.3.3	Metodologia seguida en l'estudi de l'eliminació de tinta en una cel·la de flotació semi-industrial.	_____
7.3	Estudi de l'Etapa de Flotació en una Cel·la Pilot.	_____
7.3.1	Caracterització de la cel·la de flotació pilot	_____
7.4	Estudi del Procés de Flotació en una Cel·la Semi-Industrial	_____
7.4.1	Influència de la velocitat d'agitació en el procés de flotació.	_____
7.4.2	Influència del cabal d'aire en el procés de flotació.	_____
7.5	Conclusions	_____
8	Resum i Conclusions	_____
8.1	Resum del treball realitzat	_____
8.2	Conclusions	_____

9 Bibliografia _____

Annexes _____

A1 Chapter 3 _____

A 1.1 Imaging lens _____

A 1.2 The movie building _____

A 1.2.1 File batch change _____

A 1.2.2 Movie building _____

A 1.2.3 Movie speed and compression _____

A 1.3 Videos recorded _____

A2 Capítol 4 _____

A 2.1 Càmera _____

A 2.2 Objectius i anells extensors _____

A 2.3 Sistema d'iluminació _____

A 2.4 Caracterització dels tensioactius _____

A 2.4.1 Tensioactiu no iònic _____

A 2.4.2 Tensioactiu catiònic _____

A 2.4.3 Tensioactiu aniònic _____

A 2.5 Constants cinètiques _____

A 2.5.1 Tensioactiu no iònic _____

A 2.5.2 Tensioactiu catiònic _____

A 2.5.3 Tensioactiu aniònic _____

A3 Capítol 5 _____

A 3.1 Càmera _____

A4 Capítol 6 _____

1 INTRODUCCIÓ I OBJECTIUS

1.1 Descripció del Sector Paperer

El paper i els seus derivats s'han convertit en una matèria imprescindible en la vida diària, aliat de les noves tecnologies i estretament vinculat a l'activitat econòmica d'un país i al nivell cultural de la seva població. El consum de paper per càpita és un dels indicadors utilitzats com a símbol de desenvolupament. Més sanitat, més higiene, més comunicació, més comerç, més educació, més cultura, suposen un consum de paper més elevat. El creixement sostingut del consum de paper confirma la seva utilitat com a material versàtil i de gran eficiència econòmica i mediambiental.

El desenvolupament de les tecnologies de la informació no ha portat associat l'anunciada "oficina sense papers" sinó que gràcies a potents programes d'edició de fàcil maneig i a les modernes impressores, el més modest ordinador de sobretaula es converteix en una impremta. El correu electrònic ha suposat un important augment del tràfic d'informació i ha introduït un canvi en el procés d'impressió, abans s'imprimia i després es distribuïa; ara, es distribueix electrònicament i és el receptor qui imprimeix. Durant el període 1995-2000, on el parc d'ordinadors a Espanya va créixer de forma considerable, el consum de paper s'incrementà en un 31%.

És ben coneguda la versatilitat del paper del qual se'n poden descriure fins a 500 varietats diferents que serveixen per a més de 300 usos finals. Més del 30% dels papers que s'utilitzen avui en dia responen a noves funcionalitats que fa deu anys no existien.

Tot el que s'ha dit evidencia la necessitat d'incrementar la producció de paper. La demanda mundial de paper i cartró se situa al voltant dels 1100 milions de tones (Galiapapel S. L., 2004). Aquesta demanda seria impossible de satisfer a llarg termini si únicament disposéssim dels recursos naturals com a matèria primera. La indústria del reciclatge de paper usat esdevé tant important com la indústria de fabricació del paper.

A través de la recuperació i el reciclatge, s'allarga la vida útil de les fibres de cel·lulosa i es tanca un cicle aprofitant-ne tots els recursos. Les fibres reciclades, juntament amb les verges, són

complementàries i essencials en la fabricació del paper. Amb els diferents cicles de reciclatge, les fibres es van deteriorant i és necessari incorporar fibra verge al procés. D'altre banda, aproximadament un 15% del paper que s'utilitza no pot ser recuperat per diversos factors.

D'una banda, per l'ús a què es destina el paper aquest és guardat pels consumidors, és el cas dels llibres o del documents oficials per citar alguns exemples. De l'altre, hi ha alguns tipus de paper que per la funció a la que estan destinats no poden ser recuperats, seria el cas del paper sanitari o del paper destinat a la fabricació de cigars (ASPAPPEL, 2003).

1.2 Producció i Consum de Paper i Cartró

1.2.1 Situació actual del paper i cartró a Europa i al món

Per a estudiar la producció de paper i cartró, es distingeixen normalment tres zones ben definides: Europa, Àsia i Amèrica del Nord, essent aquesta última la líder mundial.

Amèrica del Nord, que comprèn Estats Units i Canadà, produeix uns 100 milions de tones de paper i cartró a l'any, de les quals 80,7 són produïdes als Estats Units i 19,6 són produïdes al Canadà. En segon lloc es troba Àsia, amb una quota de mercat del 30%, destacant Japó com a principal productor de paper i cartró. I en tercer lloc es troba Europa Occidental, regió en la qual s'entrarà en detall més endavant. Llatinoamèrica, amb una producció de 20 milions de tones anuals i una quota del 5% del mercat seguiria a les tres principals zones de producció esmentades. La suma total de la producció de paper i cartró a nivell mundial és d'uns 328,1 milions de tones a l'any. Aquesta distribució de la producció tant a nivell mundial com a nivell europeu es pot veure a la Figura 1.1.

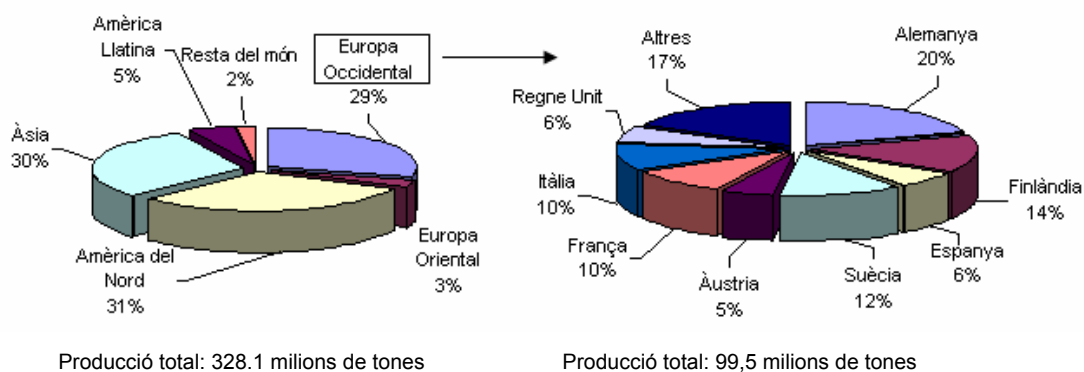


Figura 1.1: Distribució, en percentatge de la producció de paper i cartó a nivell mundial i europeu durant l'any 2004 (CEPI, 2005a).

Segons les últimes dades publicades a nivell europeu, la producció total de paper i cartró durant l'any 2004 va ser de 99,5 milions de tones, un 4,5% més que durant l'any 2003. La Figura 1.1 mostra que Alemanya és el principal productor de paper i cartró, cobrint una quota de mercat del 20%. En segon lloc es troba Finlàndia amb un 14%, seguida de molt a prop per Suècia, França i Itàlia amb un 12%, 10% i 10% respectivament. En tercer terme, es troben el Regne Unit, Àustria i Espanya, amb un 6% en tots tres.

Si s'analitza la producció de paper en funció dels diferents tipus de paper, la Figura 1.2 mostra que Europa és el principal productor de paper de impressió i escriptura, amb una producció d'aproximadament 35 milions de tones anuals, mentre que en segon lloc es troba Amèrica del Nord amb una producció al voltant dels 29 milions de tones anuals.

Pel que fa a la producció de paper premsa, Amèrica de Nord és el major productor mundial, destacant concretament Canadà com a líder mundial. El paper tipus tissú o higiènic-sanitari, així com el cartró per embalatge, són produïts principalment a Amèrica del Nord, tot i que la diferència amb Europa i Àsia no és massa gran.

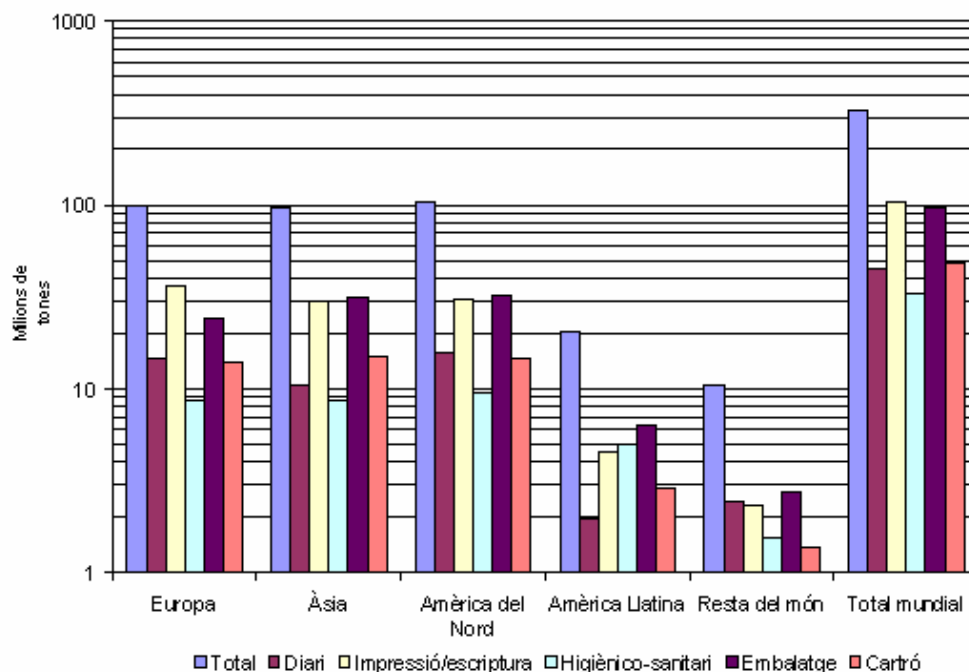


Figura 1.2: Distribució de la producció mundial de paper classificada per tipus de paper, any 2002 (CEPI, 2003).

El consum de paper i cartró segueix les mateixes tendències que la producció. Els principals països productors de paper i cartró són també els principals consumidors.

El percentatge de paper consumit depèn de dues variables. La primera i més important, és el consum per càpita de paper i cartró per habitant i any; la segona, és la població de cada país. La Figura 1.3 mostra el consum per càpita i en percentatge de paper i cartró dels principals països i regions, tant a nivell mundial com europeu.

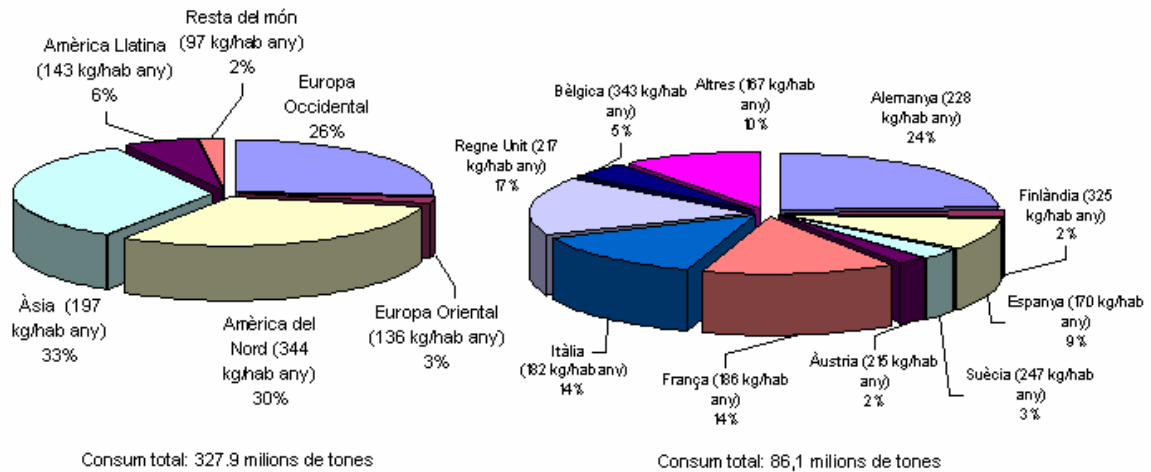


Figura 1.3: Consum per càpita i consum en percentatge de paper i cartró dels principals països i regions, a nivell mundial i europeu (CEPI, 2005 a)

A la Figura 1.3, es pot veure que els Estats Units, amb una població que sobrepassa els 290 milions de persones i amb un consum per càpita mitjà de 344 kg /hab any són els principals consumidors de paper i cartró. La regió asiàtica també presenta un consum per càpita elevat (197 kg /hab any), gràcies en gran mesura al Japó, Taiwan i Corea del Sud. El seu percentatge global de consum és superior al d'Amèrica del Nord a causa de la important població d'Àsia. Així, a mesura que altres països asiàtics es vagin desenvolupant ràpidament, com ara la Índia i la Xina, arribaran en pocs anys a ser els grans consumidors mundials de productes paperers (Paperloop, 2005).

Si ens centrem en Europa, la Figura 1.3 mostra que Bèlgica i Finlàndia són els països europeus que presenten uns valors de consum de paper i cartró per càpita més alts, 343 i 321 kg/hab any, respectivament. Altres països com ara Suècia, Dinamarca, Holanda, Regne Unit, Alemanya i Àustria, presenten un consum per càpita també molt important, que oscil·la entre els 245 i els 215 kg/hab any.

Analitzant els valors de consum globals, Amèrica del Nord, Àsia i Europa són els principals consumidors, amb uns percentatges propers al 30% cada un. La resta de regions mundials, com ara l'Amèrica Llatina, Àfrica, Oceania i l'Orient Mitjà es reparteixen el 8% restant.

Si s'estudia l'evolució de la producció de productes paperers des de l'any 1992 fins a l'actualitat (Figura 1.4a), es pot veure que al llarg d'aquests anys la producció de productes paperers ha experimentat un augment continuat, passant dels 247,5 milions de tones de l'any 1992 als 327,9 milions de tones anuals l'any 2003. El creixement promig és del 2.6%, mentre que el creixement promig del consum ha estat del 3,2%.

A la Figura 1.4 es pot observar també que la producció i el consum de paper i cartró van estretament lligats, fet evident ja que els productors intenten satisfer en tot moment les necessitats del mercat i s'adapten ràpidament a les variacions que s'hi produeixen.

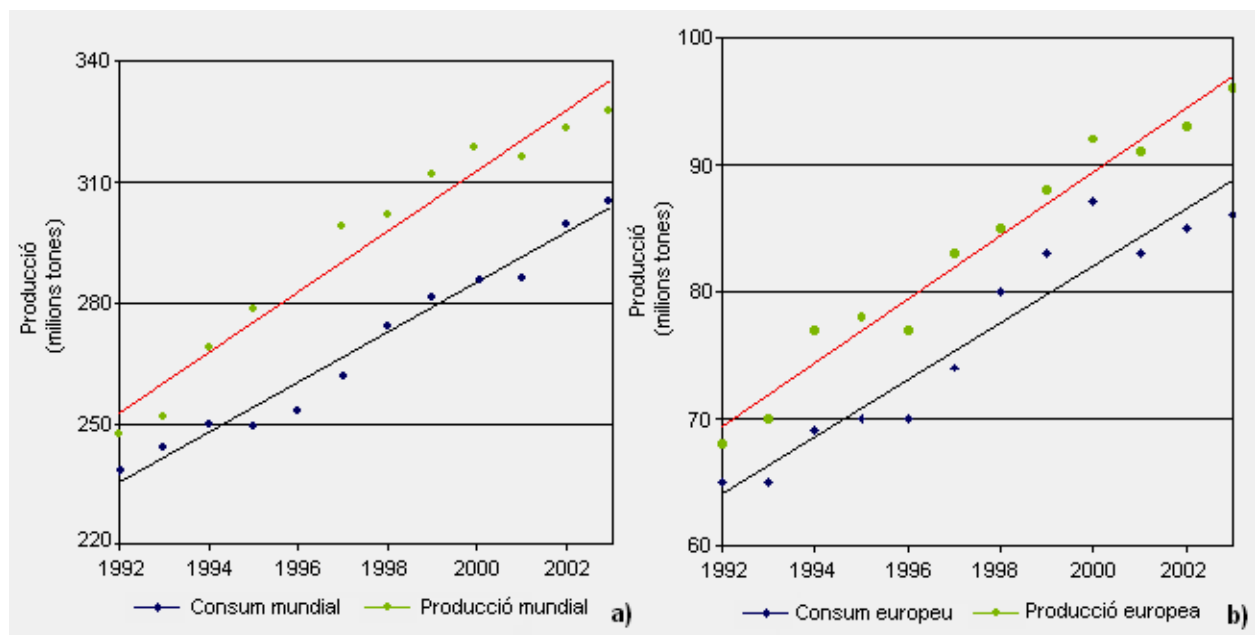


Figura 1.4: Evolució i tendència de la producció i consum de paper i cartró, a) A nivell mundial, b) A nivell europeu (CEPI, 2005 a).

Pel que fa al mercat europeu, la Figura 1.4 b) mostra que segueix una evolució semblant a la del mercat mundial. La principal dada a comentar és que, en relació a la producció i consum mundials, el creixement experimentat pel consum i la producció europea és menor.

Després de mostrar la situació actual de la producció de paper i cartró a nivell mundial i europeu, es mostrarà la situació de la producció de paper i cartró a Espanya.

1.2.2 Situació actual del paper i cartró a Espanya

Si ens fixem amb les dades del creixement de la producció i del consum de paper, representades en la Figura 1.5, es pot destacar el gran potencial de creixement que té el sector paperer espanyol. Espanya, és el setè productor europeu de paper i cartró i el 16è del món. En els darrers anys, la producció de paper i cartró ha tingut un creixement del 3,9%. El consum de productes paperers ha experimentat un creixement del 5,9% en els darrers anys.

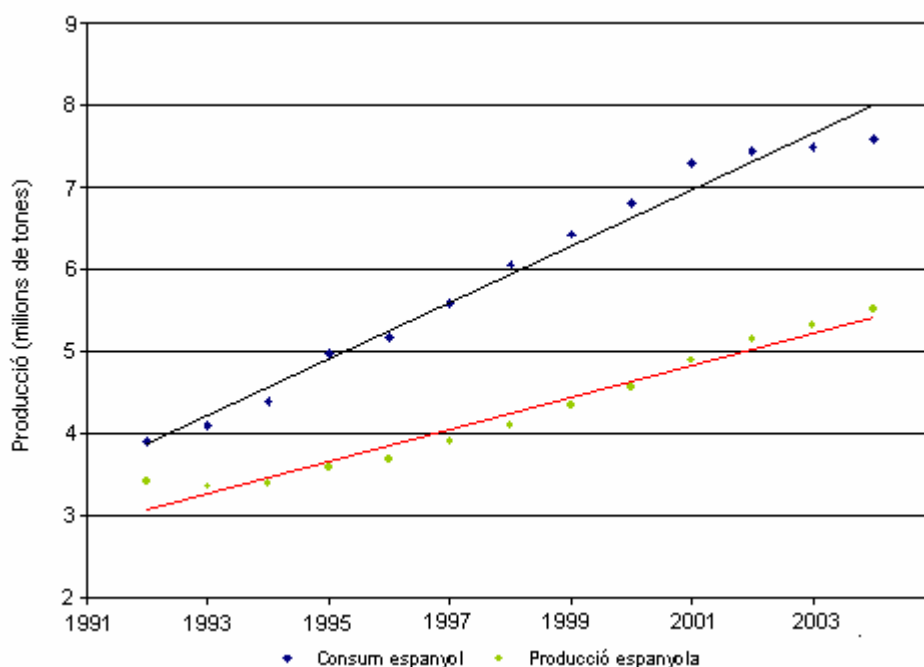


Figura 1.5: Evolució de la producció i el consum del sector paperer espanyol (Aspapel, 2005)

Tot i que els valors actuals de consum per càpita de paper i cartró a nivell espanyol són baixos, a la Figura 1.3 es pot veure que és de 170 kg/hab·any, el sector paperer espanyol no pot fer front a tota la demanda, fet que posa de manifest el gran potencial de creixement que la indústria paperera espanyola té, tal i com ja s'havia mencionat.

Després de mostrar la situació de la producció i consum de productes paperers, ens centrarem en la producció i consum de paper i cartró recuperat.

1.3 Producció i Consum de Paper i Cartró Recuperat

El paper recuperat utilitzat per a la fabricació de paper reciclat, prové normalment de recollida postindustrial o bé de la recollida selectiva. La recollida postindustrial, comprèn les pèrdues en els processos de fabricació, impressió, paper no venut, etc. És a dir, aquell paper que no ha arribat al consumidor.

La recollida selectiva comprèn el paper que ha arribat al consumidor i un cop ha finalitzat el seu cicle de vida, el consumidor decideix dipositar-lo en un contenidor de recollida selectiva.

La Taula 1.1 mostra la composició típica que es pot trobar en el reciclatge domèstic d'una llar europea i, per extensió, espanyola o catalana.

Taula 1.1: Composició dels materials reciclats per una família europea de classe mitjana.

		Films	2.9%
	Plàstic	Ampolles	2.6%
		Altres	4.6%
		Paper d'embalatge	10.4%
		Cartró d'embalatge	5.7%
	Paper i cartró	Diaris / revistes	26.2%
Reciclatge domèstic 100%	56.9%	Paper escriptura / impressió	11.5%
		Altres	3.1%
	Metall	Acer	4.2%
		Alumini	0.4%
		Vidre	3.8%
	Altres	Altres	24.6%

Del total de la recollida selectiva, la Taula 1.1 mostra que gairebé un 57% és paper i cartró i que el paper i cartró recollit, majoritàriament, són diaris i embalatges domèstics (paper i cartró d'embalatge).

Les principals regions i països que dominen la producció de paper i cartró són també els principals recol·lectors paper recuperat. Europa Occidental és el líder en la recollida de paper vell que posteriorment s'utilitza en la fabricació de nou paper, amb un valor mig del 54%, seguit d'Amèrica del Nord amb el 48% i d'Àsia amb el 45% (Paperloop, 2005).

En la Figura 1.6, s'observa clarament com Amèrica del Nord és el màxim exportador de paper recuperat, amb un valor aproximat de 12,8 milions de tones. El principal importador d'aquest paper és el continent asiàtic, destacant sobretot la Xina amb una importació anual de paper recuperat de 5,8 milions de tones. Àsia, però, també importa paper recuperat d'Europa Occidental, aproximadament uns 4 milions de tones, per tal de satisfer la seva demanda creixent de paper a causa del gran creixement econòmic.

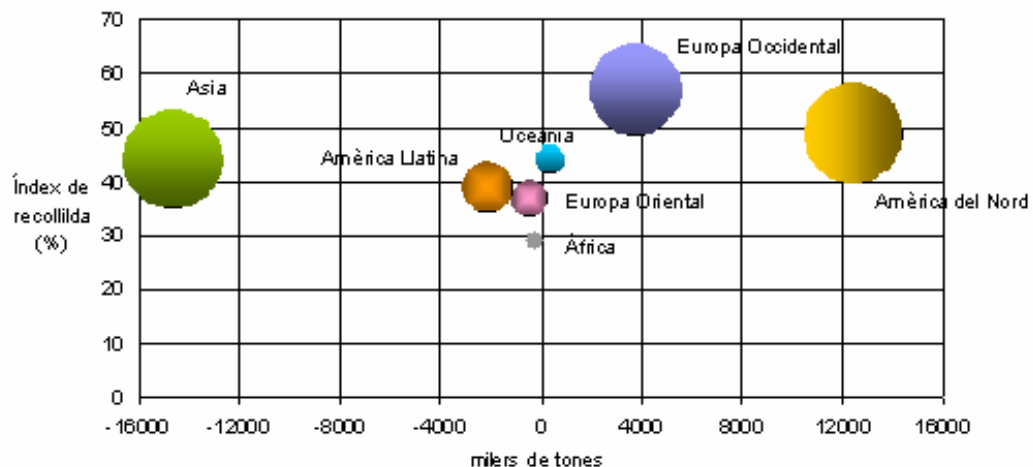


Figura 1.6: Relació entre l'índex de recollida i el volum d'importació i exportació de paper recuperat durant l'any 2004 (CEPI, 2005b).

La importació de paper recuperat per part d'Europa i Amèrica del Nord, és pràcticament nul·la. Les altres regions mundials, com per exemple el continent Africà i Oceania, tenen un pes molt menys important en el flux de volum de paper recuperat, exceptuant Amèrica Llatina, que importa 1,5 milions de tones de paper recuperat que provenen exclusivament dels Estats Units (CEPI, 2005 b).

L'índex de reciclatge, a nivell europeu l'any 2004 va ser del 53,7%, valor que és un 0,9% superior a l'índex de reciclatge de l'any 2003. A la pràctica, això significa que la indústria europea va utilitzar 1,8 milions de tones més de paper recuperat l'any 2004 respecte l'any 2003.

A la Figura 1.7 es relaciona l'índex de recollida de paper vell amb l'índex d'utilització d'aquest paper per a la fabricació d'altres productes paperers. El volum de la circumferència per a cada país és també un indicador del volum de paper recuperat consumit en cadascun dels països.

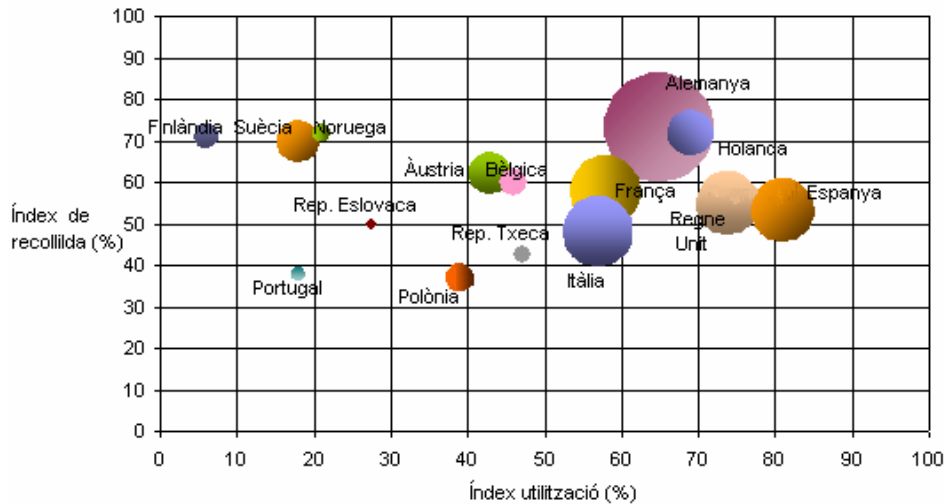


Figura 1.7: Relació entre l'índex de recollida, l'índex d'utilització i el volum de paper recuperat (CEPI, 2005b).

La Figura 1.7, mostra que els països nòrdics (Finlàndia, Noruega i Suècia) presenten una taxa de recollida elevada i un índex d'utilització de paper recuperat baix. Aquest fet s'explica perquè aquests països són els principals productors de pasta verge a nivell europeu i gairebé mundial, ja que disposen d'una gran quantitat de fusta i per tant, per a la producció de paper empenen la pasta verge que ells mateixos fabriquen. El paperot recuperat que no consumeix la indústria del país, s'exporta a altres països com Espanya, que té una taxa d'utilització elevada però un índex de recollida baix.

Un altre grup important de països que cal destacar és el format per Alemanya, Àustria i Holanda on l'índex d'utilització i l'índex de recollida és elevat. Aquests països disposen d'un bon sistema de recollida selectiva que abasteix de matèries primeres la pròpia indústria del país.

El tercer gran grup és el que comprèn França, Itàlia, el Regne Unit, Espanya i Bèlgica, on la recollida de paper es troba entre el 48% i el 60% i la taxa d'utilització també és elevada.

Pel que fa a Espanya, és el país de la Unió Europea que presenta l'índex d'utilització més elevat (81%) però l'índex de recollida és del 54%, lleugerament inferior a la mitjana europea, que és

del 57,4%. Aquests índexs indiquen que la indústria paperera espanyola utilitza una gran quantitat de paper recuperat per a la fabricació de nous productes paperers. La recollida selectiva interna, no és capaç de satisfer les necessitats de la indústria fet que obliga a importar grans quantitats de paper recuperat d'altres països com Suècia, Noruega o Finlàndia.

El baix valor de l'índex de recollida d'Espanya (54%) indica que gairebé el 50% del paper que es consumeix no és recuperat i per tant, que hi ha un ampli marge de millora.

La Figura 1.8, mostra l'evolució de l'índex de reciclatge durant els últims 13 anys a Espanya, Europa i al món.

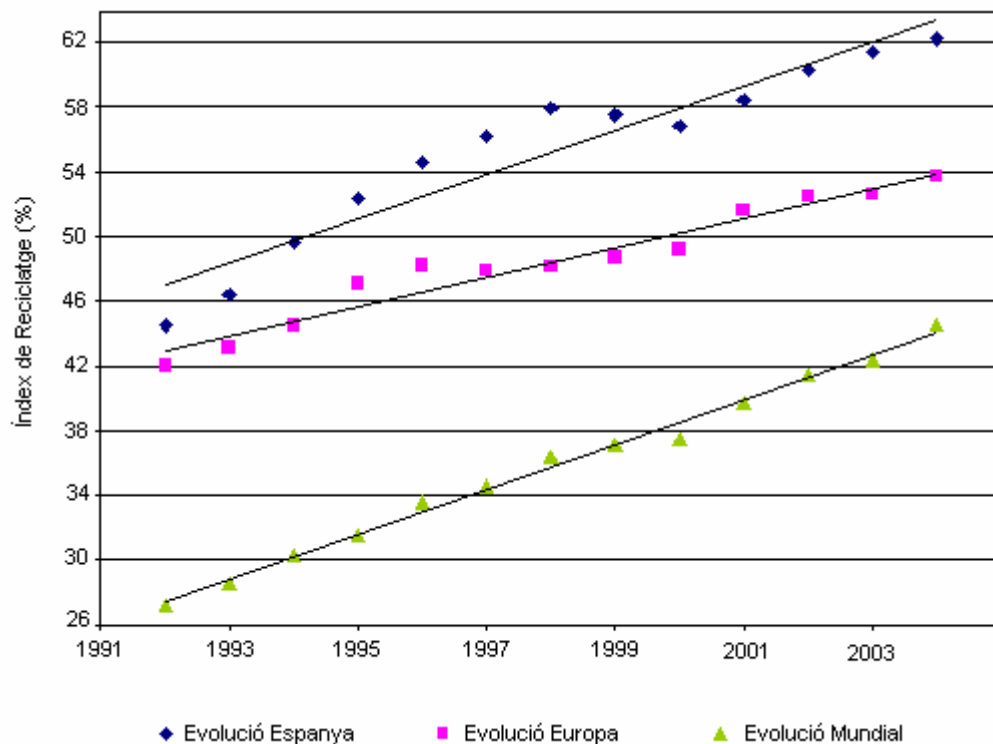


Figura 1.8: Evolució de l'índex de reciclatge a Espanya, Europa i al món (CEPI, 2005b; Paperloop, 2005)

La Figura 1.8, mostra que l'índex de reciclatge a nivell mundial ha experimentat un important increment en els últims anys. A principi dels anys 90, l'índex de reciclatge mundial era de l'ordre del 26% mentre que a l'any 2004, l'índex de reciclatge mundial és proper al 45%. A Europa i a Espanya l'índex de reciclatge també ha augmentant durant els últims anys. Aquests increments de l'índex de reciclatge posen de manifest que durant la última dècada ha anat

augmentant la quantitat de paper recuperat que s'utilitza com a matèria primera per fabricar nous productes paperers.

1.4 Justificació i Objectius

El mercat dels sistemes d'impressió viu canvis a velocitats de vertigen. De manera genèrica, l'escenari internacional a dia d'avui està format per usuaris de màquines tradicionals offset a fulles i en menor mesura, rotatives. Les tendències actuals mostren un creixement de la impressió digital a causa del gran nombre d'avantatges que presenta. A diferència de la convencional, la impressió digital incorpora una sèrie de prestacions que es distingeixen per: l'amplitud d'aplicacions, la flexibilitat, la seva efectivitat i les seves múltiples possibilitats i avantatges com la personalització dels productes impresos.

Actualment, la impressió digital creix a raó d'un 10% anual i es calcula que en els pròxims tres anys facturarà 13.000 milions d'euros dins del mercat europeu.

Dins del panorama nacional, la impressió digital en totes les seves variants, ha entrat amb força a Espanya, existint avui en dia uns 300 equips. Diversos estudis realitzats, pronostiquen que la impressió digital, en la modalitat d'injecció de tinta, cap al 2010 haurà captat entre el 25% i el 45% del mercat de la impressió. El potencial de creixement de tot el conjunt, englobat sota el terme d'impressió digital, és a raó del 18% anual i s'estima que assolirà al 2007 la xifra de 34.000 milions de dòlars, motiu suficient pel qual els grans mercats gràfics vulguin participar dins d'aquest segment de mercat.

Així, doncs, s'ha decidit estudiar el destintatge de la tinta tòner, molt utilitzada per a les impressores i fotocopiadores d'oficina i cada vegada més d'ús domèstic. Aquesta elecció es basa principalment en dues raons.; la primera, es deu al important increment d'ús d'aquest tipus de tinta en tots els àmbits i, en conseqüència, la necessitat de destintar-les; la segona raó es basa en el fet que existeixen nombrosos estudis sobre el destintatge de tintes offset, però menys sobre el destintatge de noves tintes que, com ja s'ha vist, estan guanyant terreny cada dia a les tintes tradicionals.

La tesi que es presenta es marca com a objectius principals els següents:

- Desenvolupament i aplicació dels equipaments necessaris que permetin la visualització de l'adsorció de la tinta a la superfície de bombolles d'aire en condicions estàtiques i dinàmiques.
- Aplicació dels sistemes de visualització desenvolupats en l'estudi de l'adsorció de tinta en presència de tensioactius.
- Desenvolupar un sistema de visió artificial i el programari informàtic corresponent, per dilucidar les característiques de les bombolles generades en una cel·la de flotació pilot i constatar els resultats obtinguts mitjançant un sistema d'anàlisi d'imatge clàssic.
- Estudi de les variables que tenen una major influència en l'eliminació de tinta per flotació en un sistema fonamental, sense fibres cel·lulòsiques, emprant variables tant hidrodinàmiques com físico-químiques.
- Aplicar les millors condicions que governen el procés fonamental a suspensions cada vegada més semblants a les suspensions papereres reals.

2 FONAMENTS TEÒRICS

2.1 Introducció

En aquest capítol es realitzarà una revisió bibliogràfica dels treballs publicats en els darrers anys referits a l'estudi fonamental del procés de flotació. També es mostraran els treballs referits al destintatge de papers impresos mitjançant tècniques de no-impacte i que utilitzen la tinta tòner.

2.2 Destintatge de Paper Imprès amb Sistemes de No-Impacte

Sota la denominació de sistemes d'impressió de no impacte s'inclouen les fotocopiadores, les impressores làser i en menor mesura les impressores de raig de tinta. En tots aquests sistemes durant el procés d'impressió no es produeix contacte directe entre el paper i un rodet mecànic, a diferència del que succeeix en els sistemes de litografia i rotogravat.

La tinta emprada per les màquines fotocopiadores i les impressores làser s'anomena tòner, i sovint és una pols seca i fina. Acostuma a estar constituïda per una barreja de polímers termoplàstics i pigments. A més, sol contenir petites concentracions d'additius que ajuden a millorar la capacitat de fusió i fixació de la tinta sobre el suport cel·lulòsic així com les seves propietats electrostàtiques .

Durant el procés d'impressió es produeix la fusió del polímer termoplàstic present a la tinta que s'adhereix fortament a la superfície de les fibres cel·lulòsiques. Com a conseqüència d'aquest fet, un gran nombre de partícules de tinta tòner són presents en el paper després del procés de destintatge.

El baix rendiment observat en el destintatge de paper imprès mitjançant sistemes de no-impacte és degut a un conjunt de factors atribuïbles al procés d'impressió, a les característiques de la tinta tòner i als suports cel·lulòsics emprats.

2.2.1 Procés d'impressió

El procés d'impressió emprat per les màquines fotocopiadores s'anomena xerografia. La Figura 2.1 mostra de manera esquemàtica el procés de xerografia.

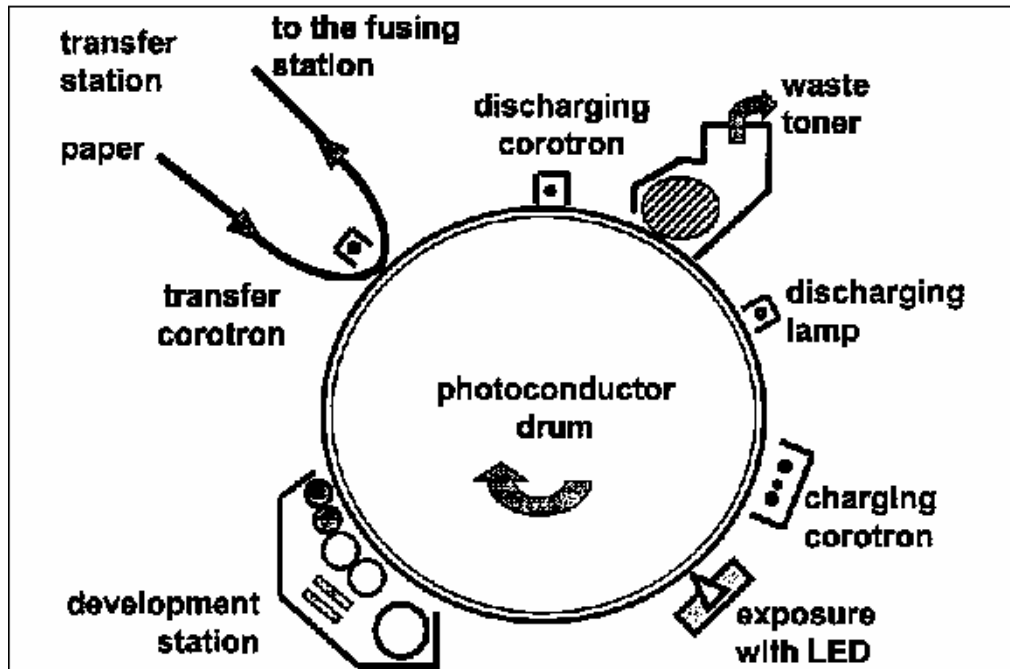


Figura 2.1: Descripció del procés de xerografia. (Magnin, *et al.* 2003)

El sistema es basa en un rodent recobert d'un material fotoconductor. En absència de llum, aquest material no és conductor però la seva conductivitat augmenta en presència de llum. S'utilitzen diferents materials per recobrir el rodent, des de compostos de seleni a formulacions més complexes que contenen compostos orgànics. La sensibilitat del material depèn de la longitud d'ona de la font d'il·luminació i per tant, la font de llum depèn del material fotoconductor que recobreix el rodent. Existeixen diferents fonts de llum com poden ser, làsers (la més habitual), LED (light emitting diode) o LCD (Liquid Crystal array Diode).

El primer pas del procés d'impressió consisteix en la creació d'una distribució de càrrega uniforme sobre la superfície no il·luminada del rodent fotoconductor. A continuació, l'original a fotocopiar és irradiat amb llum de la longitud d'ona adequada. La llum reflexada per l'original a fotocopiar és projectada sobre el rodent fotoconductor.

Les zones no impreses dissiparan la càrrega, mentre que les zones impreses mantindran la càrrega sobre el rodet.

El següent pas consisteix en la generació d'una imatge latent del que finalment serà imprès en el paper sobre el rodet fotoconductor. Per això, la tinta tòner és atreta per la càrrega generada per les zones impreses sobre el rodet. A continuació, la tinta dipositada sobre el rodet és transferida sobre el paper que circula entre el rodet i un dispositiu creant-se una càrrega en el paper de manera que les partícules de tòner són atretes pel paper. En aquest moment de la impressió, la unió entre la tinta i el paper és deguda només a interaccions de tipus electrostàtic. La fixació de la tinta sobre el paper es produeix per l'aplicació de calor (~100 °C) o bé calor i pressió, de manera que el polímer termoplàstic present en la tinta tòner es fon i s'adhereix fortament al paper (Leach *et al.*, 1993).

La principal diferència entre la xerografia i la impressió làser és que en la impressió làser, la imatge a imprimir és generada punt a punt en el moment de la impressió, mentre que en la xerografia la imatge sencera és generada sobre el rodet. Pel que fa a la seva destintabilitat, els papers es comporten de la mateixa manera.

Com s'ha vist, la tinta emprada per aquests sistemes de impressió ha de presentar unes característiques molt concretes perquè la impressió sigui de la qualitat adequada. A continuació es descriuran els principals components de la tinta tòner.

2.2.2 La tinta tòner

La tinta tòner està constituïda principalment per un polímer termoplàstic, que pot ser un copolímer estirè-butadiè, un polímer acrílic o polièster. El color ve donat per un pigment. Si la tinta és de color negre, el pigment acostuma a ser negre carbó. També solen incorporar petites concentracions d'òxid de ferro, que proporcionen a la tinta propietats magnètiques. Les partícules de tòner acostumen a tenir una distribució de mida al voltant de 20 µm per la majoria de fotocopiadores i impressores. Si la impressora és d'alta resolució, la distribució de mides acostuma a ser inferior a 10 µm (Johnson *et al.*, 1995). Durant el procés d'impressió, les temperatures elevades i la pressió moderada que s'aplica provoca la fusió del termoplàstic provocant la formació

de caràcters. Aquesta fusió també provoca una forta adhesió del tòner al substrat cel·lulòsic que dificulta enormement el procés de destintatge.

2.2.3 Destintatge de paper imprès amb tinta tòner

Els processos de destintatge convencionals estan compostos de dues etapes principals, Primerament, es realitza un procés de desintegració durant el qual el paper es transforma en una suspensió fibrosa. És en aquesta etapa que es produeix el despreniment de la tinta i de la resta de contaminants. I tot seguit, la tinta es sotmet a un procés de flotació mitjançant el qual i gràcies a l'acció conjunta de tensioactius i bombolles d'aire, s'eliminen les partícules de tinta despreses en forma d'escumes. Per tal que el procés de flotació sigui efectiu, és necessari que la distribució de diàmetres equivalents de les partícules de tinta estigui compresa entre 40 i 100 μm (Julien Saint Amand, F. *et al.*, 1991).

Diversos autors han mencionat que, durant el procés de pulpejat de papers impresos amb tinta tòner s'obté una ampla distribució de mides de tinta que pot estar compresa entre 10 i 600 μm (Azevedo, M. A. D. *et al.*, 1999, Johnson *et al.*, 1995, Kakogiannos *et al.*, 1998, Vander Wielen, L. C. *et al.*, 1999). A més, aquestes partícules de tòner presenten una forma plana, fet que els fa difícils de fragmentar i per tant, donen com a resultat un destintatge dolent (Norman *et al.*, 1994, Sell *et al.*, 1995).

La distribució de mides de les partícules de tòner obtingudes després del procés de destintatge depèn de la composició de la tinta tòner, del procés d'impressió utilitzat i de les condicions de destintatge (Borchardt *et al.*, 1995, Dorris *et al.*, 1997, Pan *et al.*, 1995, Vidotti *et al.*, 1994a, Vidotti *et al.*, 1994b). Es creu que tots aquests factors afecten a la cohesió de la capa impresa i que aquesta cohesió és el factor que determina la mida final de la tinta despresa.

Un dels fenòmens que té lloc durant la desintegració és l'adsorció d'aigua per part de les fibres cel·lulòsiques, fet que provoca el seu inflament. Aquest inflament, genera un conjunt de tensions en les partícules de tòner. El tòner pot respondre a aquestes tensions separant-se de les fibres i trencant-se o bé, pot continuar unit a les fibres. El tipus de resposta dependrà de la cohesió del tòner i de la força adhesiva que manté el tòner unit

al paper. Quan la força cohesiva del tòner és superada, aquest es trencarà en fragments petits (Vander Wielen *et al.*, 1997).

La temperatura a la que es duu a terme la desintegració també és important. Donat que un dels principals constituents del tòner és un plàstic, aquest té una temperatura de transició vítria (T_g) característica. Per sota d'aquesta temperatura, el tòner es comporta com un sòlid rígid i per tant es fractura quan se li apliquen tensions baixes. Per sobre la temperatura de transició vítria, el tòner es comporta com una goma i per tant, pateix una gran deformació abans de trencar-se. El valor de la T_g depèn del tipus de plàstic que forma el tòner però pot oscil·lar entre els 50-65°C (Magnin, *et al.* 2003). Vander Wielen (1997), ha observat que quan la desintegració es realitza a una temperatura inferior a la T_g del tòner, aquest tendeix a fragmentar-se amb facilitat.

Les condicions químiques en què es duu a terme la desintegració tenen una gran influència en la distribució final de la tinta despresa. Azevedo (1999), mostra que quan la desintegració es realitza a pH neutre, el diàmetre equivalent promig de la tinta despresa és de 188 μm . Mentre que quan la desintegració es fa a pH alcalí, el diàmetre equivalent promig que s'obté és de 390 μm . Donat que la mida de la tinta òptima per ser eliminada per flotació està entre 40-100 μm (Julien Saint Amand, F. *et al.*, 1991), les distribucions de tinta que s'obtenen tant en medi alcalí com neutre són clarament superiors a les òptimes i per tant, són les responsables de la baixa eficàcia del procés de flotació de les tintes tòner.

A l'estudiar la tinta eliminada durant un procés de flotació de paper imprès amb tinta tòner, Johnson (1995), va observar la presència de dos tipus de tinta. D'una banda hi havia partícules de tinta soles, aquestes partícules acostumaven a tenir un diàmetre equivalent inferior a 100 μm . Però també va trobar una gran quantitat de partícules de tinta que tenien fibres unides, aquestes partícules de tinta acostumaven a tenir un diàmetre equivalent superior a 250 μm . A la Figura 2.2 es mostra un exemple de partícules de tinta tòner amb fibres unides, que es coneixen com a "hairy particles".

Les partícules de tinta tòner soles, flotaran bé degut al caràcter hidrofòbic de la tinta. Però la presència de fibres cel·lulòsiques unides a la tinta, produirà una disminució del seu caràcter hidròfob i la seva flotabilitat disminuirà.

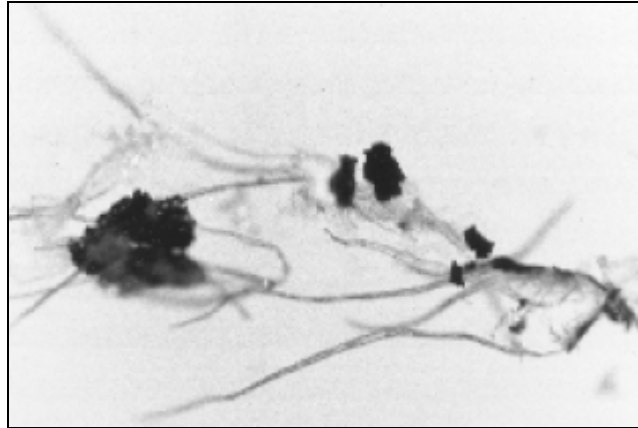


Figura 2.2: Fotografia de partícules de tinta tòner amb fibres cel·lulòsiques unides. La partícula més gran té un diàmetre equivalent de 300 μm (Johnson *et al.*, 1995)

Azevedo (1999), també va estudiar la influència del pH en la desintegració i flotació de paper imprès amb tinta tòner. Contràriament a l'observat amb paperot imprès amb tintes base oli, la màxima eliminació de tinta tòner s'aconsegueix quan el pH està comprès entre 5 i 7, és a dir, condicions neutres. La ineficàcia de la flotació a pH alcalí, cal atribuir-la al fet que les partícules de tinta despreses tenen una mida superior a pH alcalí que a pH neutre. Però també s'ha de tenir en compte que el medi alcalí modifica les propietats superficials del tòner. Aquesta autora va observar que el medi alcalí, produïa una disminució dràstica de l'angle de contacte de la tinta tòner de 105-115° en medi neutre a 75-80° en medi alcalí, posant de manifest que el medi alcalí provoca una disminució del caràcter hidròfob de la tinta.

Les dificultats observades per eliminar la tinta tòner del paper amb processos de destintatge convencionals, han fet que s'intentin buscar procediments alternatius que proporcionin una millor eliminació de la tinta.

Snyder (1994), va proposar induir l'aglomeració de la tinta tòner en partícules prou grans que puguin ser eliminades durant els processos de depuració i centrifugació. Mostrava que, quan dues partícules de tinta tòner són recobertes per un oli, com per

exemple l'hexadecà, poden formar un agregat que pot créixer fins a tenir un diàmetre equivalent superior a 1 mm. Aquests agregats poden ser eliminats en processos de depuració i/o centrifugació. Les forces que mantenen units aquests agregats són més fortes com més petites són les partícules de tòner per aglomerar. Ara bé, el mateix autor va trobar que la presència d'alguns additius, com pot ser el midó, impedeixen l'aglomeració de les partícules de tòner entre elles i afavoreixen l'aglomeració de les partícules de tinta tòner amb les fibres cel·lulòsiques, fet que disminueix l'eliminació d'aquests agregats.

Chen (2004), per la seva banda, va estudiar el procés d'aglomeració de tinta tòner procedent de cases comercials diferents. Va observar que la presència de càrregues superficials en les partícules de tòner, impedia el procés d'aglomeració. També va observar que l'addició d'un tensioactiu catiònic, pot contrarestar l'efecte negatiu del midó en els processos d'aglomeració.

Azevedo (2000), per la seva part, va proposar una etapa d'aglomeració del tòner seguit d'una separació magnètica, aprofitant les propietats magnètiques de la tinta tòner. Durant el procés d'aglomeració, les partícules de tòner magnètiques i les no magnètiques s'uneixen formant uns aglomerats magnètics que poden ser eliminats mitjançant "Wet high intensity magnetic separation" (WHIMS).

Altres autors han proposat, al llarg dels anys, tractaments per disminuir la mida de les partícules de tinta tòner despreses fins a una mida adequada per ser eliminada mitjançant processos de flotació.

Turai (1978, 1979), va utilitzar ultrasons per reduir la mida de les partícules de tòner despreses. Aquest tractament, produïa una disminució de la mida de la tinta passant d'un diàmetre promig de 1 mm (abans del tractament amb ultrasons) a 0,01 mm (després del tractament amb ultrasons) a la vegada que augmentava la resistència a la tracció i al rebentament del paper destinat. És necessari mencionar que el consum energètic del sistema d'ultrasons és elevat, tot i que pot ser compensat pels elevats consums energètics dels processos de desintegració i bombejat dels processos de destintatge convencionals. Altres autors (Norman *et al.*, 1994, Ramírez *et al.*, 2004, Sell

et al., 1995), han obtingut resultats semblants a l'aplicar ultrasons a suspensions de tinta tòner. Ara bé, perquè aquestes partícules fragmentades puguin ser eliminades de manera eficient durant la flotació és necessària l'addició d'un dispersant.

Un altre procés alternatiu al destintatge tradicional que s'ha aplicat a papers impresos amb sistemes de no impacte, és el biodestintatge o el destintatge enzimàtic. Consisteix en la utilització d'enzims per atacar, de manera selectiva, el suport cel·lulòsic o bé les resines que conformen la tinta.

Les cel·lulases, xilanases i pectinases han estat utilitzades per diversos autors (Lopez *et al.*, 2003, Pala *et al.*, 2004, Pèlach *et al.*, 2003, Viesturs *et al.*, 1999) en el destintatge de paper. Aquests enzims hidrolitzen, de manera parcial, les capes més externes de les fibres cel·lulòsiques, afavorint el desprendiment de la tinta. Aquests estudis han mostrat una lleugera millora en les propietats òptiques del paper destintat quan aquests enzims són presents en el medi, tot i que també mostren que cal un control estricte del medi on es duu a terme el destintatge degut a la sensibilitat dels enzims al pH i la temperatura.

D'altra banda, les lipases són utilitzades per provocar la degradació de les resines que constitueixen la tinta. Viesturs (1999), va mostrar que les diferències entre l'acció de les lipases i de les cel·lulases són inapreciables. Altres autors han mostrat que l'acció dels enzims no contribueix a millorar la qualitat de la pasta de paper destintada (Elegir *et al.*, 1996, Morkbak *et al.*, 1998).

Donat el previsible increment de la proporció de paperot imprès amb tinta tòner i la bona qualitat de les fibres cel·lulòsiques que el componen, cal millorar els processos de destintat d'aquest tipus de paperot.

Una altra manera de millorar el destintatge per flotació del paper imprès amb tinta tòner, seria un millor coneixement dels factors que afecten els processos de flotació. Com s'ha pogut comprovar, el procés de flotació és molt complex donat que hi intervenen tres fases (aire, líquid i sòlid) i es produeix en situacions d'una turbulència elevada. La complexitat del procés de flotació, ha fet que molts autors hagin realitzat estudis per tal

de modelitzar els processos de flotació i mostrar quins són els paràmetres que més afecten a l'eficàcia del procés. Els estudis més rellevants es mostraran a continuació.

2.3 Fonaments Teòrics de la Flotació

La flotació és una tècnica de separació dels sòlids presents en una suspensió aquosa. El procés de flotació es basa en el diferent caràcter superficial (hidròfil o hidròfob) dels sòlids a separar. Aquest procés, ha estat utilitzat per la indústria minera per separar i purificar minerals des de fa més d'un segle. A mitjans del segle XX, aquest procés es va adaptar a la indústria paperera per separar els contaminants (tinta) de les fibres cel·lulòsiques (Ortner, 1981).

Durant el procés de flotació, un conjunt de bombolles són introduïdes en el sí d'un tanc agitat que conté la suspensió fibrosa i els contaminants a eliminar. Les bombolles d'aire, de naturalesa hidròfoba, tendeixen a unir-se als contaminants hidròfobs (tinta) formant uns agregats que són eliminats a la superfície en forma d'escumes. En canvi, les fibres, més hidrofíliques, no tenen tanta afinitat per les bombolles d'aire i resten dins la suspensió. Aquest procés és capaç d'eliminar contaminants d'una mida compresa entre 40 i 100 μm .

Els primers estudis del procés de separació per flotació provenen de la indústria de la mineria (Crozier, 1992, Schulze, 1984). Moltes de les teories desenvolupades són aplicables al procés de destintatge per flotació, sempre i quan es tinguin en compte les diferències entre els dos processos. La Taula 2.1 mostra, de manera esquemàtica, les principals diferències. La principal conseqüència de les diferències observades, és una menor eficàcia del destintatge per flotació en comparació amb la flotació de minerals.

Taula 2.1: Diferències entre el procés de destintatge per flotació i la flotació de minerals. (Heindel, 1999)

Paràmetre	Destintatge per flotació	Flotació de Minerals
Energia superficial de les partícules	Molt complexa: <ul style="list-style-type: none"> - Partícules amb una baixa energia superficial, caràcter hidròfob (adhesius) - Partícules amb una energia superficial mitjana (tintes hidròfobes) - Partícules amb una energia superficial alta (càrregues i fibres) 	Acostumen a ser partícules amb una elevada energia superficial, caràcter hidrofílic
Mida de les partícules	Àmplia distribució de mides	Àmplia distribució de mides
Densitat de les partícules	Molt baixa, sovint inferior a l'aigua	Sovint superior a l'aigua
“Alliberament” de les partícules del suport	Mitjançant una desintegració i en presència de reactius químics	Mitjançant molturació sense la presència de reactius químics
Propietats de la suspensió	<ul style="list-style-type: none"> - Molt heterogènia - Temperatures elevades (40-60°C) - Possible redeposició de partícules - Presència d'una xarxa fibrosa que tendeix a formar flòculs quan es treballa a consistències superiors al 1%. 	<ul style="list-style-type: none"> - Homogènia - Està a baixes temperatures - La redeposició no és important
Caracterització final del producte	Mitjançant: <ul style="list-style-type: none"> - Blancor de la fulla final. - Anàlisi d'imatge - Contingut de stickies. 	Mitjançant anàlisis químiques
Impacte de l'eficiència del procés en la resta d'etapes	Els contaminants no eliminats disminueixen la qualitat del producte final i poden causar problemes a la màquina de paper	La puresa del producte final es veu afectada.

Els estudis sobre el procés de flotació de paper recuperat, han estat dedicats a comprendre els mecanismes de la flotació de partícules de tinta d'una suspensió de fibres recuperades i les variables que milloren l'eficàcia del procés de flotació. Per eficàcia de flotació s'entén com l'eficiència en la separació de contaminants, el control de les pèrdues de sòlids i el compliment dels requeriments de blancor de la pasta recuperada.

La complexitat del procés de flotació ha dificultat en gran mesura el desenvolupament d'un model que expliqui aquest procés. Els primers estudis d'aquest procés van descriure la flotació realitzant una analogia amb un reactor químic (Jameson *et al.*, 1977). Però aquests estudis van ser millorats per una descripció probabilística. Diversos autors (Bloom *et al.*, 1997a, Bloom *et al.*, 1997b, Heindel, 1999, Julien Saint Amand, F., 1999, Schuhmann, 1942, Schulze, 1993, Schulze, 1991, Schulze, 1994a, Schulze, 1994b), han descrit el procés de flotació com la probabilitat de que succeeixin un conjunt de micro-processos. Finalment, altres autors mostren en els seus treballs que el procés de flotació segueix una cinètica de primer ordre (Nguyen *et al.*, 1998, Ralston, 1992, Woodburn, 1970, Yoon *et al.*, 1996). Tot seguit, es descriurà amb més detall el model probabilístic i les diverses cinètiques de flotació proposades.

2.3.1 Model probabilístic del procés de flotació

En general, el procés de flotació es pot descriure com una seqüència de sub-processos que impliquen:

- L'aproximació de la partícula de tinta a la bombolla d'aire en el sí de la fase aquosa i la seva col·lisió.
- La unió de la partícula de tinta a la superfície de la bombolla.
- La formació d'un contacte entre 3 fases.
- L'estabilització de l'agregat format i el seu transport cap a la superfície on serà eliminat en forma d'escumes.

Així, el procés de flotació es pot contemplar com un procés probabilístic on la captura de les partícules de tinta per part de les bombolles d'aire implica els fenòmens de col·lisió, adhesió i estabilització ja mencionats. Per tant, es pot descriure la probabilitat de flotació (l'eficàcia de flotació) com el producte de les probabilitats de cadascun dels sub-processos mencionats segons l'equació 2.1.

$$P_f = P_c \cdot P_a \cdot P_{CTF} \cdot P_s \quad 2.1$$

A on,

P_f és la probabilitat de flotació.

P_c és la probabilitat de col·lisió.

P_a és la probabilitat d'adhesió.

P_{ctf} és la probabilitat de que es produeixi el contacte entre les tres fases.

P_s és la probabilitat d'estabilització.

Cal tenir en compte que aquests sub-processos tenen lloc en un ambient amb una turbulència elevada. Per tal de poder fer qualsevol tipus de modelització, cal assumir que la distància que separa la bombolla i la partícula de tinta en el moment de la col·lisió és prou petita com perquè en aquesta regió el flux no estigui pertorbat (Yoon *et al.*, 1989).

El model probabilístic de flotació ha estat explorat per diversos autors com Schulze (1991), Heindel (1999) o Julien Saint Amand (1999). Tot i que la modelització rigorosa de la flotació i dels diferents sub-processos permet aprofundir en el coneixement del procés, aquesta és una tasca física i matemàticament complexa, tal com mostren els articles referenciats anteriorment.

L'estudi detallat de cadascuna de les probabilitats abans esmentades, permetrà un millor coneixement del procés global de flotació. A continuació es descriuran les diferents probabilitats que afecten a cadascun dels sub-processos mencionats.

2.3.1.1 Probabilitat de col·lisió

Durant el procés de flotació, la col·lisió entre una partícula de tinta i una bombolla d'aire només es produirà si la trajectòria de la partícula està situada dins el "cilindre" de radi R_c al voltant de la bombolla d'aire, tal i com es mostra a la Figura 2.3.

R_c es coneix amb el nom de radi de captura i el seu valor dependrà de les característiques del flux i de la mida de la bombolla i la partícula de tinta.

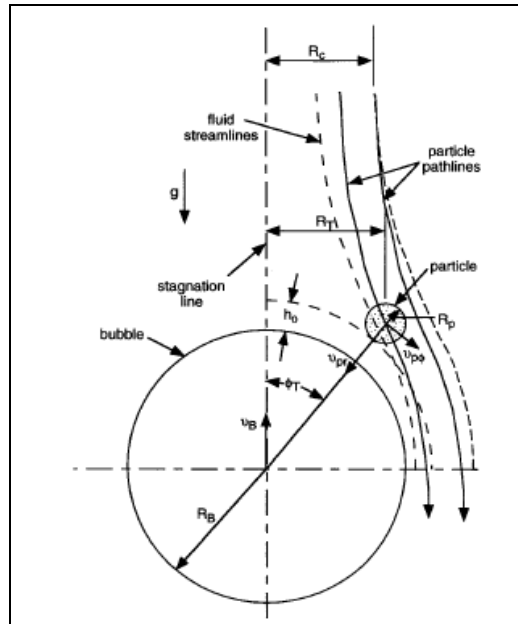


Figura 2.3: Representació del radi de captura.
(Bloom *et al.*, 1997a)

La probabilitat de que la col·lisió es produeixi es pot expressar segons l'equació 2.2 (Heindel, 1999):

$$P_c = \left(\frac{R_c}{R_B} \right)^2 \quad 2.2$$

A on:

P_c és la probabilitat de col·lisió

R_c és el radi de captura

R_b és el radi de la bombolla

Aquesta equació representa la relació entre les partícules que es troben a una distància R_c de la bombolla, i que per tant col·lisionaran amb aquesta, respecte al nombre total de partícules que s'aproximen a la bombolla. Aquesta equació assumeix que les partícules de tinta són prou petites, de manera que les forces inercials que pateixen són negligibles i per tant, tendeixen a seguir les línies de flux al voltant de la bombolla.

Tal i com s'ha mencionat, el radi de captura (R_c) depèn de les característiques del flux. Existeixen dos números adimensionals que permeten caracteritzar aquest flux; el número de Stokes (St) i el número de Reynolds (Re).

El número de Stokes, representa la relació entre les forces inercials i les forces de fregament de la partícula. Per les partícules de tinta, el número de Stokes pren valors molt petits (Heindel, 1999), indicant que les forces inercials tenen molt poca influència en el moviment de la partícula de tinta.

En canvi, el número de Reynolds defineix el flux al voltant de la bombolla. Segons Yoon (1989), quan hi ha tensioactiu present en el medi, es pot considerar que la bombolla està recoberta d'una capa de tensioactiu i es pot aproximar a una esfera rígida. Tenint en compte aquesta aproximació, quan el flux presenta una turbulència molt baixa ($Re_b \ll 1$), la probabilitat de col·lisió pot ser determinada segons l'equació 2.3:

$$P_c = \frac{3}{2} \left(\frac{R_p}{R_b} \right)^2 \quad 2.3$$

A on:

R_p és el radi de la partícula

R_b és el radi de la bombolla

Quan el flux al voltant de la bombolla és turbulent (Re_b elevat), la probabilitat de col·lisió pot ser expressada segons l'equació 2.4 (Sutherland, 1948, Yoon *et al.*, 1989).

$$P_c = 3 \left(\frac{R_p}{R_b} \right) \quad 2.4$$

En les cel·les de flotació típiques, el nombre de Re_b pren valors entre 1 i 100 i el número de Stokes és inferior a 0,1. Les bombolles es comporten com a esferes rígides i per tant, la probabilitat de col·lisió es pot expressar segons l'equació 2.5 (Bloom *et al.*, 1997a, Yoon *et al.*, 1989):

$$P_c = \left(\frac{3}{2} + \frac{4 \cdot \text{Re}_b^{0,72}}{15} \right) \left(\frac{R_p}{R_b} \right)^2 \quad 2.5$$

Aquesta equació és vàlida si el diàmetre de les bombolles és inferior a 1 mm i el diàmetre de les partícules és inferior a 100 µm.

Pan (1996), proposa un model estadístic per modelitzar l'eficàcia de flotació en funció de dues variables; el temps de flotació d'una banda i el radi de captura de l'altre (R_c). El radi de captura engloba paràmetres com el diàmetre de les bombolles, el diàmetre de les partícules, els paràmetres hidrodinàmics i la turbulència. La Figura 2.4 mostra que, segons el model proposat per Pan, un augment del radi de captura comportarà un augment de l'eficàcia de flotació. Aquest model ha estat comprovat experimentalment per l'autor.

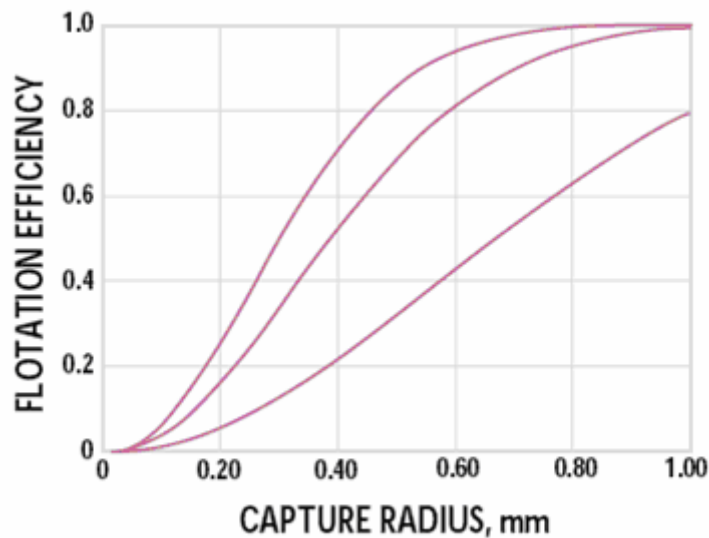


Figura 2.4: Evolució de l'eficàcia de flotació en funció del radi de captura per a tres temps de flotació (de dalt a baix: $t = 5, 3$ i 1 s) (Pan *et al.*, 1996).

Aquest comportament pot ser explicat si es té en compte la relació que existeix entre el radi de captura i la turbulència del medi. Quan la suspensió està sotmesa a nivells de turbulència baixos (valors de Re petits), les forces viscoses predominen per sobre les inercials, disminuint el valor del radi de captura. Si el radi de captura és petit, les forces

predominants entre les bombolles d'aire i les partícules de tinta són de tipus repulsiu i per tant, la unió serà molt difícil.

Però si la turbulència és elevada (valors de Re elevats), les forces inercials seran les predominants. En aquestes condicions, els valors del radi de captura augmentaran, la intensitat de les forces repulsives serà petita i es podrà produir la unió entre les bombolles i les partícules de tinta.

Segons Szatkovski (1995), existeix una mida de bombolla òptima en funció de quina sigui la mida de les partícules de tinta que cal eliminar. La bombolla d'aire ha de ser unes cinc vegades més gran que les partícules de tinta a separar. La Figura 2.5 mostra dos exemples de la relació de mides relatives bombolla-tinta.

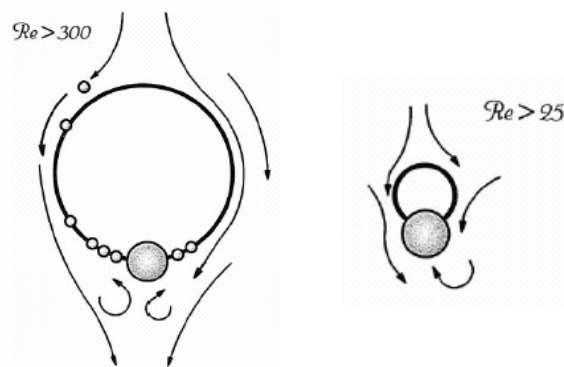


Figura 2.5: Relació de grandàries bombolla-tinta en funció del règim fluido-dinàmic (Julien Saint Amand, F., 1997).

La Figura 2.5 mostra que per nivells de turbulència elevats, l'estabilització tinta-bombolla requereix diàmetres de bombolla grans respecte la tinta. En canvi, si els diàmetres de la tinta i de la bombolla són comparables, el nivell de turbulència hauria de disminuir notablement per aconseguir que l'agregat fos estable. Aquesta figura, mostra una explicació de perquè els processos de flotació són eficients en l'eliminació de partícules de mida compresa entre 40 i 100 μm (Mac Cool, M. A., 1992). Les partícules amb un diàmetre superior a 100 μm , requeriran nivells de turbulència inferiors als presents, habitualment, a la cel·la de flotació. En canvi, les partícules de tinta petites (microscòpiques), seguiran les línies de flux al voltant de les bombolles sense arribar a col·lisionar-hi.

Julien Saint Amand (1999), creu que la col·lisió entre les bombolles i les partícules de tinta està governada pels paràmetres hidrodinàmics del sistema (mida de les bombolles i turbulència). Aquests paràmetres, han estat investigats pels fabricants dels equipaments de flotació (Barnscheidt, 1985, Barnscheidt, 1987, Britz *et al.*, 1994, Britz, 1993, Carletti *et al.*, 1996, Carlton, 1996, Chudacek *et al.*, 1995, Dessureault *et al.*, 1995, Ferguson, 1991, Floccia, 1995, Gilkey *et al.*, 1992, Gilkey *et al.*, 1994, Kurz *et al.*, 1992, Linck *et al.*, 1994, Mac Cool, M. A. *et al.*, 1990, Pfalzer *et al.*, 1988, Serres *et al.*, 1996, Torregrossa *et al.*, 1992) però cap d'ells ha proporcionat informació detallada de paràmetres com nivell de turbulència i distribució de bombolles, a la vegada que és experimentalment difícil separar el fenomen de la col·lisió entre les bombolles d'aire i la tinta de la resta de paràmetres del model (adhesió i estabilització).

Julien Saint Amand (1999), va observar que l'eficàcia de flotació augmentava a mesura que el diàmetre de les bombolles disminuïa. Però, aquesta disminució de la mida de les bombolles comportava un augment considerable de les pèrdues en fibres i càrregues.

Les equacions 2.3, 2.4 i 2.5 mostren que la probabilitat de col·lisió depèn del radi de la partícula, del radi de la bombolla i del radi de captura. Julien Saint Amand (1999), va posar de manifest que la turbulència tenia un efecte diferent en l'eficàcia de flotació segons quina fos la mida de les partícules de tinta presents a la cel·la de flotació. Les partícules que tenien un diàmetre superior a 75 μm , es veien poc afectades per un augment de la turbulència de la suspensió. Ara bé, les partícules de tinta que tenien un diàmetre comprès entre 5 i 20 μm (partícules microscòpiques), sí que es veien fortament influenciades per la turbulència. Així, un augment de la turbulència provocava una millora en l'eficàcia d'eliminació de les partícules microscòpiques.

Perquè el procés de flotació sigui eficient, cal que es produeixin col·lisions. Però, és necessari que aquestes col·lisions comportin l'adhesió de les partícules de tinta a la superfície de les bombolles. Tot seguit es descriuran els paràmetres que afecten a la probabilitat d'adhesió

2.3.1.2 Probabilitat d'adhesió

No totes les partícules que col·lisionin amb una bombolla d'aire s'hi uniran. Perquè tingui lloc l'adhesió, cal que les partícules siguin prou hidròfobes per unir-se a la bombolla mitjançant la formació d'un contacte entre les tres fases (tinta, bombolla i líquid) amb un angle de contacte finit (Yoon *et al.*, 1989).

L'adhesió d'una partícula de tinta a la bombolla d'aire està governada per un balanç de forces. Les forces que intervenen en aquest balanç es mostren a la Figura 2.6.

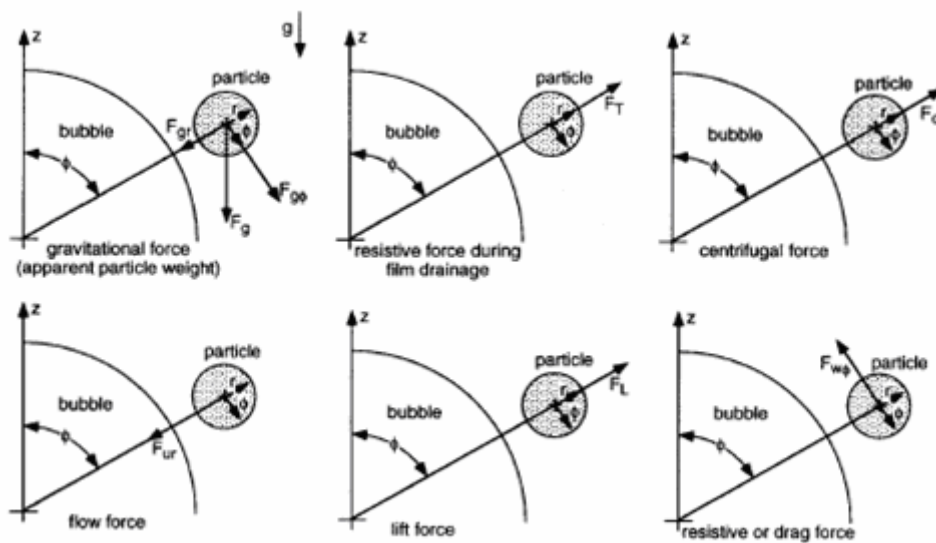


Figura 2.6: Forces que intervenen en l'adhesió de una partícula de tinta a una bombolla d'aire. (Bloom *et al.*, 1997a)

D'aquest balanç de forces, se'n poden extreure un conjunt d'equacions diferencials en funció de l'angle que forma la partícula quan s'aproxima a la bombolla d'aire (Φ) i del gruix de la capa de líquid que envolta la bombolla (h). Per tal que es produeixi l'adhesió, cal que aquesta capa de líquid es trenqui i perquè això passi, cal que la partícula s'aproximi a la bombolla amb un determinat angle, denominat angle crític (Φ_{crit}).

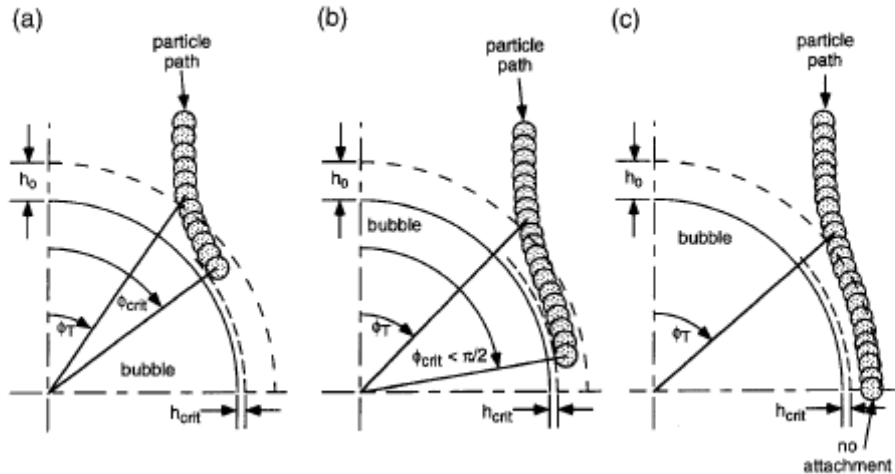


Figura 2.7: Relació entre l'angle en què s'aproxima la partícula (Φ_T) i l'angle crític (Φ_{crit}): a) $\Phi_T < \Phi_{crit}$; b) $\Phi_T = \Phi_{crit}$; c) $\Phi_T > \Phi_{crit}$ (Bloom *et al.*, 1997a).

La Figura 2.7 mostra que si l'angle amb què s'aproxima la partícula de tinta a la bombolla d'aire és superior a un valor, denominat crític, no es produirà unió entre la partícula de tinta i la bombolla d'aire. La probabilitat d'adhesió es pot expressar en funció de l'angle crític, segons l'equació 2.6:

$$P_a = \sin^2 \Phi_{crit} \quad 2.6$$

A on:

P_a és la probabilitat d'adhesió

Φ_{crit} és l'angle crític

La probabilitat d'adhesió està fortament influenciada per la físico-química de la suspensió. Donada la complexitat del procés de destintatge per flotació, hi ha hagut multitud d'autors que han estudiat la variació de les propietats superficials de les fibres cel·lulòsiques, la tinta i la resta de contaminants en funció dels reactius químics addicionats al sistema (Bechstein *et al.*, 1972, Fischer, 1982, Galland *et al.*, 1977, Hornfeck, 1982, Hou *et al.*, 1993, Larsson *et al.*, 1982, Ortner *et al.*, 1975, Putz *et al.*, 1991, Santos *et al.*, 1996, Stratton, 1992). Aquests estudis han portat a l'aparició de diverses teories per explicar els processos de flotació. Aquestes teories s'explicaran amb més detall a l'apartat 2.5 d'aquest capítol.

Per la seva banda, Nguyen (2004), ha mesurat les forces que tenen lloc quan partícules esfèriques (hidròfobes i hidròfiles) s'aproximen a una bombolla d'aire mitjançant la tècnica anomenada "Atomic Force Microscopy", desenvolupada per Binnig (1986). La Figura 2.8 mostra les forces observades en funció de la distància. Valors de força positius, indiquen repulsió entre la bombolla i la partícula, mentre que valors de força negatius, indiquen adhesió entre la bombolla i la partícula.

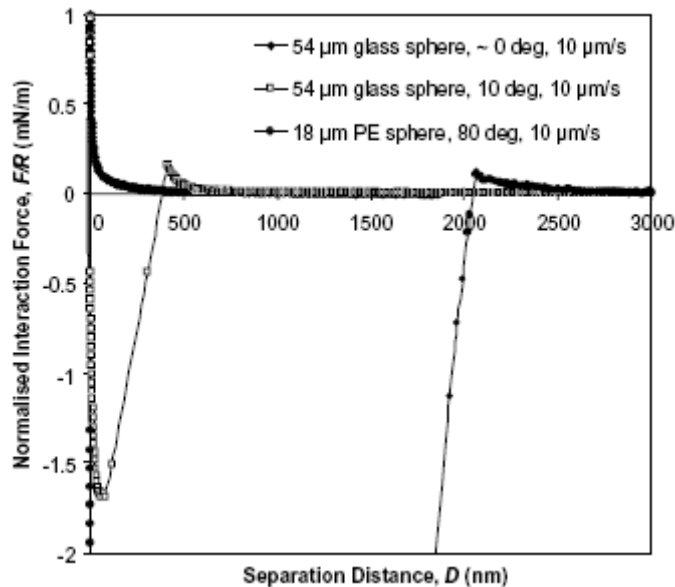


Figura 2.8: Forces presents en la interacció entre una bombolla d'aire i partícules esfèriques amb diferents nivells de hidrofobicitat. L'angle de contacte mostra la hidrofobicitat de les partícules essent les esferes de polietil·lè les més hidròfobes (Nguyen *et al.*, 2004).

La Figura 2.8 mostra que quan una partícula hidròfila (esfera de vidre amb un angle de contacte d'aproximadament 0°) s'aproxima a una bombolla d'aire, les forces que s'estableixen són repulsives. Quan la distància entre la bombolla i la partícula és molt petita (de l'ordre dels nanòmetres), es produeix la formació d'un film líquid entre la bombolla i la partícula que és molt estable, no es produeix la ruptura del film i per tant, la partícula no s'uneix a la superfície de la bombolla.

Quan una partícula hidròfoba, com el polietil·lè, es troba a una distància "elevada" de la bombolla (de l'ordre dels micròmetres), les forces existents entre la bombolla i la partícula són de tipus repulsiu (Figura 2.8). Ara bé, a una determinada distància, que depèn del grau de hidrofobicitat de la partícula de tinta, es produeix un canvi bruscat i les

forces passen a ser de tipus atractiu. En aquest punt, es produeix el trencament del film que separa la bombolla de la partícula i es produeix l'adhesió.

Nguyen (2004), també observa que la magnitud de les forces depèn de la velocitat en què s'aproxima la partícula a la bombolla, posant de manifest que l'adhesió també depèn dels paràmetres hidrodinàmics del sistema.

Omota (2006a), ha estudiat la estructura que adopten les partícules un cop s'han adsorbit a la superfície d'una bombolla d'aire. Aquest autor creu que hi ha quatre estructures possibles que es mostren a la Figura 2.9.

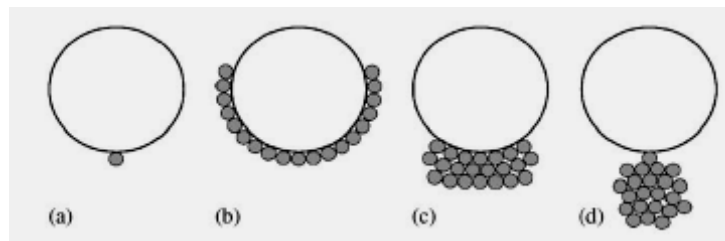


Figura 2.9: Esquema de partícules que s'adhereixen a una bombolla d'aire. **a)** Una sola partícula, **b)** Formant una monocapa, **c)** Formant una multicapa, **d)** Formant un agregat de partícules que s'uneixen a la bombolla mitjançant una sola partícula. (Omota *et al.*, 2006a)

Segons aquest autor, l'estructura d'adhesió depèn de la magnitud de les forces de cohesió entre les partícules. Si les forces de cohesió són febles, l'adsorció es produeix mitjançant una monocapa. Si les forces de cohesió són una mica més elevades, es pot produir l'adhesió d'una segona capa de partícules a les ja adherides a la bombolla. Finalment, si les forces de cohesió superen les forces d'adhesió, les partícules formaran un agregat que pot unir-se a la bombolla a través d'una sola partícula.

L'adhesió d'una partícula de tinta a la superfície d'una bombolla d'aire, comporta el trencament de la pel·lícula de suspensió que envolta la bombolla d'aire, produint-se un contacte entre tres fases (aire-tinta-suspensió).

2.3.1.3 Contacte entre les tres fases

Un cop s'ha produït la ruptura del film, cal que es produeixi un contacte entre les tres fases (partícula de tinta, bombolla d'aire, líquid de la suspensió) en un temps raonablement curt, per tal que la força d'adhesió sigui elevada i eviti que l'agregat tinta-bombolla es trenqui. Aquest contacte es mostra a la Figura 2.10.

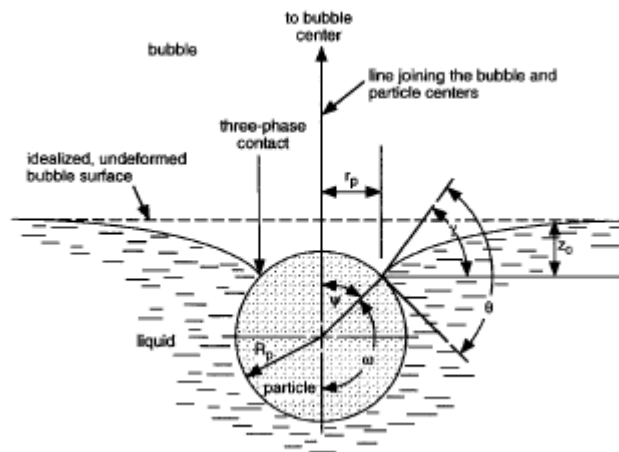


Figura 2.10: Contacte entre la bombolla, la partícula de tinta i el líquid del medi. (Bloom *et al.*, 1997a)

Diversos autors (Pan *et al.*, 1996, Paulsen *et al.*, 1996, Schulze, 1993, Schulze, 1994a, Yoon *et al.*, 1989, Yoon *et al.*, 1996), consideren que si l'adhesió entre la bombolla d'aire i la partícula de tinta es produeix, la probabilitat que es produeixi el contacte entre les tres fases és la unitat per una ampla distribució de partícules i per tant, ometen aquest terme de l'equació que expressa la probabilitat global de flotació (equació 2.1).

Un cop s'ha format l'agregat, aquest s'ha de mantenir estable durant el procés ascensional fins a la superfície de la suspensió, on serà eliminat en forma d'escumes. Tot seguit es descriuran els factors que afecten a la probabilitat d'estabilització.

2.3.1.4 Probabilitat d'estabilització

L'estabilització de l'agregat format es pot determinar mitjançant el balanç de les forces que contribueixen a mantenir-lo unit (F_a) i les forces que tendeixen a separar-lo (F_d) (Figura 2.11) (Bloom *et al.*, 1997b, Hou *et al.*, 1993, Schulze, 1993, Schulze, 1984).

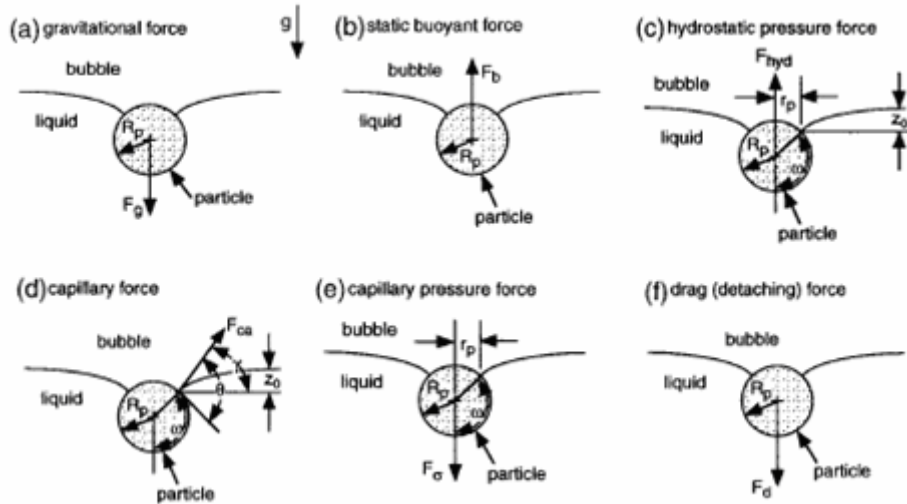


Figura 2.11: Forces que intervenen en la estabilització i la desestabilització de l'agregat tinta-bombolla. (Bloom *et al.*, 1997a)

De les forces mostrades a la Figura 2.11, la força capil·lar i la força de la pressió hidrostàtica contribueixen a mantenir unit l'agregat mentre que, la resta de forces contribueixen a separar la tinta de la bombolla. Les equacions 2.7 i 2.8 mostren els balanços de força.

$$F_a = F_{ca} + F_{hyd} \quad 2.7$$

$$F_d = F_g - F_b + F_d + F_\sigma \quad 2.8$$

A on:

F_a representa el conjunt de forces que mantenen unit l'agregat tinta-bombolla

F_d representa el conjunt de forces que tendeixen a desestabilitzar l'agregat tinta-bombolla.

F_{ca} és la força capil·lar

F_{Hyd} és la força deguda a la pressió hidrostàtica

F_g és la força gravitacional

F_b és la flotabilitat

F_d és la força de fregament

F_σ és la força deguda a la pressió capil·lar

L'estabilitat de l'agregat tinta-bombolla es pot caracteritzar realitzant un quocient entre les forces que tendeixen a desestabilitzar l'agregat i les forces que tendeixen a mantenir unit l'agregat, segons l'equació 2.9:

$$Bo' = \frac{F_d}{F_a} \quad 2.9$$

El terme adimensional Bo' , depèn del radi de la bombolla i del radi i densitat de les partícules de tinta. La probabilitat que l'agregat tinta-bombolla es mantingui unit, es pot expressar en funció del terme Bo' segons l'equació 2.10 (Schulze, 1993).

$$P_{stab} = 1 - \exp\left(1 - \frac{1}{Bo'}\right) \quad 2.10$$

Alguns estudis creuen que una vegada s'ha format l'agregat tinta-bombolla, la força d'unió entre la tinta i la bombolla és prou forta com per resistir les turbulències presents a la cel·la de flotació.

El model probabilístic està àmpliament acceptat per explicar el procés de flotació. Ara bé, aquest model és matemàticament complex i no té en compte fenòmens com la pèrdua de fibres i l'estabilitat de les escumes. A la literatura es troben altres models per explicar el procés de flotació.

2.3.2 Altres models per explicar la flotació

En el model probabilístic no es tenen en compte les escumes, que són sistemes molt dinàmics i que estan en contacte amb la suspensió paperera durant bona part del procés de flotació.

Beneventi (2005), proposa modelitzar el procés de flotació mitjançant els mecanismes que permeten transportar les partícules de tinta del si de la suspensió a les escumes. Aquests mecanismes es mostren a la Figura 2.12.

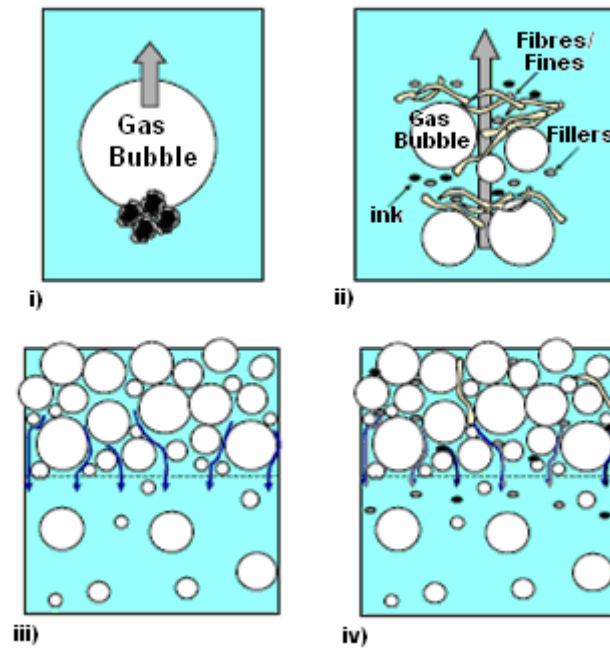


Figura 2.12: Mecanismes de transferència de sòlids utilitzats per descriure el procés de flotació. i) Flotació de partícules hidròfobes. ii) Atrapament mecànic de les partícules sòlides, iii) Formació d'escumes i drenatge de l'aigua, iv) Drenatge dels sòlids atrapats a les escumes.

A continuació es descriuran breument els diversos mecanismes de transferència de sòlids.

□ Flotació de partícules hidròfobes

Es tracta del fenomen de transport desitjat durant el procés de flotació. Les partícules hidròfobes de tinta, s'adhereixen a les bombolles d'aire que les transporten a través de la suspensió paperera fins a la superfície on formaran escumes. Aquest procés es pot descriure mitjançant una cinètica de primer ordre, segons l'equació 2.11 (Julien Saint Amand, F., 1999).

$$F = 1 - e^{-kt} \quad 2.11$$

A on:

k és la constant cinètica de flotació

t el temps

□ Atrapament mecànic de partícules sòlides

Partícules hidròfiles i hidròfobes són arrossegades cap a l'escuma per les bombolles d'aire. Segons diversos autors (Ajersch *et al.*, 1996, Deng, 2000, Dorris *et al.*, 1997), la transferència de sòlids per atrapament mecànic és proporcional a la transferència d'aigua a l'escuma, segons l'equació 2.12:

$$M_E = \phi \cdot \left(\frac{WL_0}{t_f} \right) \cdot t \quad 2.12$$

A on:

ϕ és el coeficient de transferència de sòlids

WL_0 és la pèrdua d'aigua quan l'escuma és eliminada a una alçada 0 després d'un temps de flotació t_f

□ Formació d'escumes i drenatge de l'aigua

L'aigua present entre les bombolles de les escumes de flotació està sotmesa a un drenatge degut a la força de gravetat. D'acord amb les cinètiques de drenatge d'aigua observades a les escumes de flotació (Beneventi *et al.*, 2003, Beneventi *et al.*, 2005b), la influència del drenatge de l'aigua es pot definir segons l'equació 2.13:

$$WL = \left(\frac{WL_0}{t_f} \right) \cdot e^{-L_D \cdot h} \cdot t \quad 2.13$$

A on:

L_D és el coeficient de drenatge de l'aigua

h és l'alçada de l'escuma abans de ser eliminada

□ Drenatge de partícules sòlides

Durant el procés de drenatge de l'aigua, aquesta pot arrossegat partícules sòlides que poden ser fibres, fins, càrregues o tinta. El drenatge de les partícules sòlides és proporcional al cabal d'aigua segons l'equació 2.14 :

$$S_D = -\psi \cdot \left(\frac{WL_0}{t_f} \right) \cdot (1 - e^{-L_D \cdot h}) \cdot t \quad 2.14$$

A on:

ψ és el coeficient de drenatge de les partícules sòlides

Per tant, l'eliminació de partícules d'una suspensió paperera durant el procés de flotació es pot expressar com (equació 2.15):

$$P_R = F + M_E + S_D \quad 2.15$$

A on:

P_R és la probabilitat de flotació

F és la flotació de partícules hidròfobes

M_E és l'atrapament mecànic de partícules sòlides

S_D és el drenatge de partícules sòlides

Aquestes equacions, mostren un bon ajust quan s'apliquen a resultats experimentals tal i com ha demostrat Beneventi (2005).

Si les etapes de col·lisió, adhesió i eliminació dels agregats tinta-bombolla tenen lloc de manera satisfactòria, la flotació dóna com a resultat l'eliminació de les partícules de tinta del sí de la cel·la de flotació i per tant, s'aconsegueix destintar el paper recuperat. La variació del nombre de partícules presents a la cel·la de flotació amb el temps, permetrà calcular la cinètica de flotació.

2.3.3 Cinètica de flotació

S'accepta que, per a unes condicions fixades, la flotació segueix una cinètica de primer ordre respecte la quantitat de partícules de tinta i de bombolles que interactuen per unitat de volum i de temps. Aquest fet, s'ha mostrat i estudiat extensament en el camp de la flotació mineral (Nguyen *et al.*, 1998, Ralston, 1992, Woodburn, 1970, Yoon *et al.*, 1996).

La forma més simple de l'equació cinètica, ve donada per la variació en el temps del nombre de partícules de tinta que són eliminades d'un volum determinat, segons l'expressió 2.16.

$$\frac{dC}{dt} = -k \cdot C^n \cdot C_b^m \quad 2.16$$

A on:

C és la concentració de partícules (nº partícules/L)

C_b és la concentració de bombolles (nº bombolles/L)

n i **m** són números d'ordre

t és el temps de flotació (min)

k és la constant de velocitat de la flotació.

Si el cabal d'aire dins la cel·la de flotació és constant i suficientment gran, per tal d'assegurar que tant la concentració de bombolles d'aire com la superfície lliure a la qual es poden adherir les partícules que cal eliminar es mantinguin constants, l'expressió 2.16 es converteix en una cinètica de primer ordre:

$$\frac{dC}{dt} = -kC \quad 2.17$$

La integració de l'expressió 2.17, 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:

$$\ln \frac{C_0}{C} = kt \quad 2.18$$

Es poden fer modificacions de l'equació cinètica de primer ordre per tal d'introduir-hi la concentració d'aquelles partícules que no poden ser flotades, com pot ser el cas de les partícules de tinta que durant el procés de desintegració no han estat alliberades de les fibres o de la capa d'estucat. Un fórmula modificada en la qual es té en compte aquelles partícules sòlides que no són eliminades després d'un temps de flotació prolongat, es presenta a l'equació 2.19:

$$\ln \frac{C_0 - C_\infty}{C - C_\infty} = kt \quad 2.19$$

A on:

C_∞ és la concentració de material no flotable després d'un temps prou llarg.

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 cinètica 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 cinètica.

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. La constant cinètica, és funció del cabal d'aire introduït, de la mida mitjana de bombolles d'aire, de les característiques de la cel·la de flotació i de la composició de la suspensió.

Donada la importància de la mida de les bombolles en el procés de flotació, s'han desenvolupat diverses metodologies per mesurar la distribució de diàmetres de bombolles d'aire que s'obtenen dins una cel·la de flotació, per unes condicions químiques i hidrodinàmiques determinades. Les més significatives s'exposaran tot seguit.

2.4 Caracterització de les Bombolles Presents a la Cel·la de Flotació

El model probabilístic proposat per Heindel (Bloom *et al.*, 1997a, Heindel, 1999) i els resultats obtinguts per diversos autors (Johnson *et al.*, 1995, Julien Saint Amand, F., 1999, O'Connor *et al.*, 1995), posen de manifest la importància de la mida de les bombolles en els processos de flotació. Això ha fet que diversos autors hagin desenvolupat metodologies per caracteritzar les bombolles presents en una cel·la de flotació determinada.

Els primers estudis que van aparèixer (Banisi *et al.*, 1994, Davidson *et al.*, 1960, Dobby *et al.*, 1988, Ives, 1984), proposaven calcular de manera teòrica les bombolles formades quan un cabal d'aire passava a través d'un orifici petit. Ara bé, els resultats obtinguts no tenien en compte el possible trencament de les bombolles que pot produir la presència d'un agitador. Posteriorment, han aparegut diverses metodologies per calcular el diàmetre de les bombolles, ja sigui a partir de la freqüència de les bombolles i del volum d'aire total recuperat (Kumar *et al.*, 1970), a partir de mesures de conductivitat (Barigou *et al.*, 1996, Lewis *et al.*, 1984, Svendsen *et al.*, 1998) o mitjançant l'aplicació de la fibra òptica per mesurar la velocitat de les bombolles (Meernik *et al.*, 1988a, Meernik *et al.*, 1988b, Saberi *et al.*, 1995).

Diversos autors (Bailey *et al.*, 2005a, Bailey *et al.*, 2005b, Chen *et al.*, 2001, Grau *et al.*, 2005, Grau *et al.*, 2002, Hernandez-Aguilar *et al.*, 2004, Rodrigues *et al.*, 2003, Tucker *et al.*, 1994), han proposat aplicar la visió artificial i l'anàlisi d'imatge per caracteritzar les bombolles formades en unes determinades condicions hidrodinàmiques i en una cel·la de flotació concreta.

Jameson (1984), va desenvolupar un dispositiu que va anomenar "Bubble viewer" per tal de recollir les bombolles creades en unes determinades condicions i facilitar la seva visualització mitjançant una càmera fotogràfica o de vídeo. Aquesta tècnica ha estat emprada per altres autors (Chen *et al.*, 2001, Malysa *et al.*, 1999, Yoon *et al.*, 1989) per visualitzar les bombolles o agregats de bombolles formats en una determinada cel·la de flotació.

Tucker (1994), va desenvolupar un sistema per caracteritzar bombolles dins una cel·la de flotació que va denominar "UCT bubble size analyser". Un esquema d'aquest sistema es mostra a la Figura 2.13.

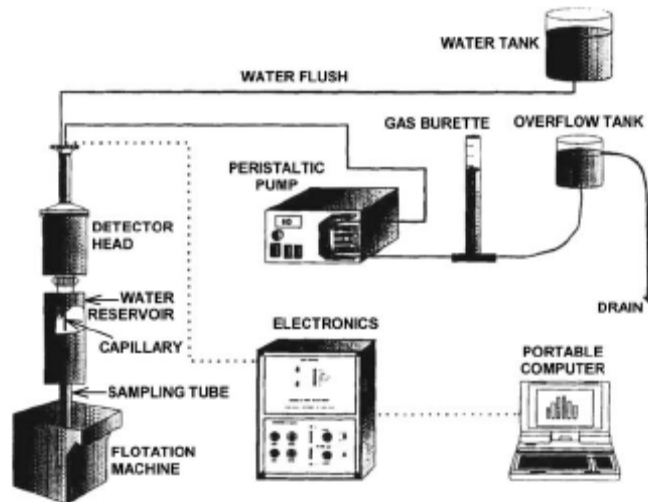


Figura 2.13: Esquema del sistema “UCT bubble size analyser”. (Tucker *et al.*, 1994)

Aquest sistema consistia en una columna de PVC que s’acoblava a la cel·la de flotació, aquesta columna estava plena d’una solució aquosa amb la mateixa composició química que l’emprada a la cel·la de flotació. La columna, succionava les bombolles creades a la cel·la de flotació a través d’un tub capil·lar que les transportava fins a la cel·la de mesura on dos detectors òptics mesuraven les seves dimensions. La mida de les bombolles d’aquest sistema, depenia de la velocitat amb què el capil·lar succionava les bombolles. Grau (2002), ha mostrat que les bombolles amb un diàmetre superior a 3mm es trenquen quan passen a través d’un capil·lar de 10 mm de diàmetre. Per tant, aquest sistema tendirà a donar diàmetres de bombolla inferiors als reals quan hi hagi una quantitat elevada de bombolles grans en el sistema.

Un altre sistema ha estat desenvolupat per la Universitat de McGill (Canadà) (Hernandez-Aguilar *et al.*, 2004). Aquest sistema mesura les bombolles també en una cel·la d’anàlisi. Un esquema d’aquest sistema es mostra a la Figura 2.14.

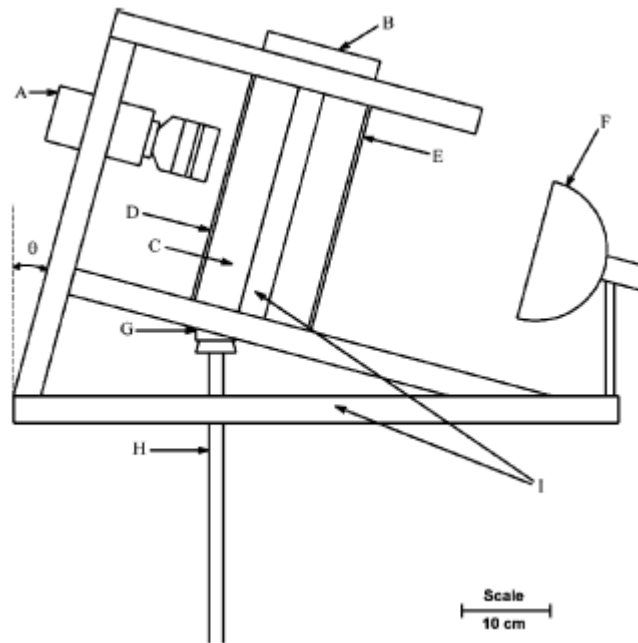


Figura 2.14: Esquema del sistema de mesura de bombolles de la Universitat de McGill. A: Càmera digital, B: Cel·la on es creen les bombolles. C: Zona on es mesuren les bombolles. D: Part frontal de la cel·la. E: Paret posterior de la cel·la. F: Font d'il·luminació. G i H: Sistema de transport de les bombolles. I: Suport d'alumini. θ : angle d'inclinació del sistema. (Hernandez-Aguilar *et al.*, 2004)

Les bombolles creades a la cel·la de flotació ascendeixen pel tub H (Figura 2.14) fins a situar-se davant el camp de visió de la càmera. Per tal de millorar el contrast de la imatge s'ha col·locat una font d'il·luminació a la part posterior de la cel·la de mesura. El sistema s'ha inclinat 15° per evitar la superposició de bombolles. El diàmetre equivalent ha estat mesurat partint de la hipòtesi que les bombolles prenen la forma d'uns esferoide ovalat (Polli *et al.*, 2002) segons la següent equació (2.20):

$$D_b = \sqrt[3]{d_{\max}^2 \cdot d_{\min}} \quad 2.20$$

A on:

D_b és el diàmetre de la bombolla calculat

d_{\max} és el diàmetre màxim de la bombolla mesurat

d_{\min} és el diàmetre mínim de la bombolla mesurat

Per tal d'eliminar els agregats de bombolles que es formen, es va prendre com a referència el factor de forma conegut com "Shape Factor" i que es calcula segons la equació 2.21:

$$SF = \frac{4 \cdot \pi \cdot A}{P^2} \quad 2.21$$

A on:

A és l'àrea de la bombolla

P és el perímetre de la bombolla

El Shape Factor (SF) pren valors compresos entre 0 i 1. Un cercle perfecte té un Shape Factor de 1 i una línia té un Shape Factor proper a 0. Per tant, una bombolla sola tindrà un Shape Factor proper a 1 mentre que un agregat de bombolles tindrà un Shape Factor més petit. El sistema de la Universitat de McGill elimina tots els objectes que tinguin un Shape Factor inferior a 0,6.

Hernandez-Aguilar (2004), realitza una comparació del sistema desenvolupat per la Universitat de McGill i el sistema UCT i arriba a la conclusió que el sistema UCT tendeix a donar un diàmetre de bombolla inferior al real, mentre que el sistema de la Universitat de McGill tendeix a donar un diàmetre de bombolla superior al real.

La Universitat de Helsinki (Grau *et al.*, 2002), ha desenvolupat un altre sistema per mesurar la distribució de bombolles obtingudes en una cel·la de flotació combinant el sistema UCT (Tucker *et al.*, 1994) i l'emprat per Chen (2001). El nou sistema, anomenat HUT, es mostra a la Figura 2.15.

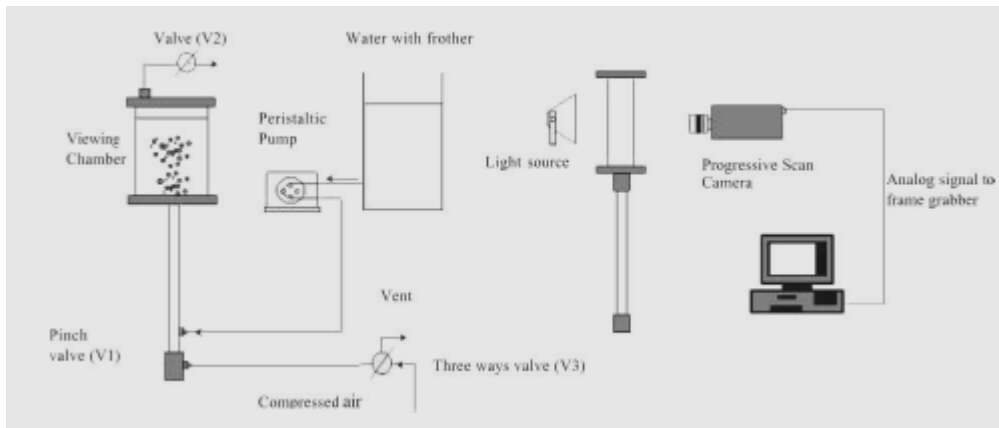


Figura 2.15: Esquema del sistema de mesura de les bombolles HUT de la Universitat de Helsinki. (Grau *et al.*, 2002)

El sistema consisteix en un tub i una càmera de visualització de les bombolles. Les bombolles d'aire són creades a la part inferior del tub i ascendeixen a través d'aquest fins a la càmera de visualització, on són enregistrades a mesura que passen per davant del camp de la càmera.

Quan una bombolla d'aire ascendeix per una suspensió d'aigua pot adoptar dos tipus de formes depenent de quin sigui el seu volum, tal i com mostra la Figura 2.16.

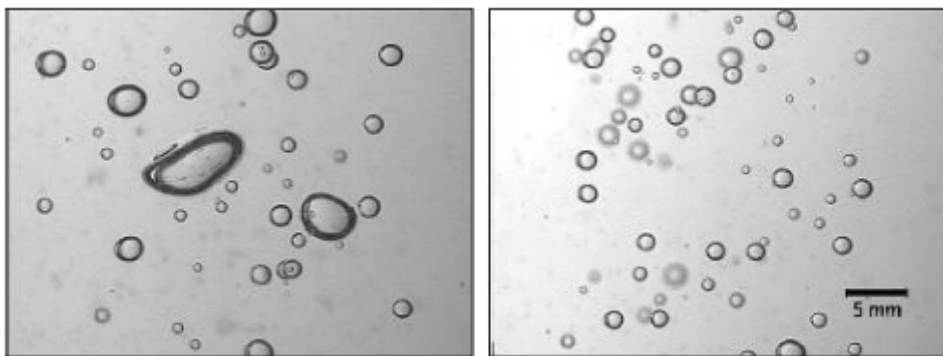


Figura 2.16: Imatges capturades mitjançant el sistema HUT, l'escala és aplicable a les dues fotografies. (Grau *et al.*, 2002)

Les bombolles poden ser aproximades a esferes o a esferoides (Raymond *et al.*, 2000). El tipus de diàmetre adequat per caracteritzar les bombolles variarà en funció de la seva forma. Quan les bombolles adoptin la forma d'esferoides, el diàmetre més adequat per caracteritzar-les serà el d_b calculat segons es mostra a l'equació 2.20, mentre que quan les bombolles adoptin la forma d'esferes, el diàmetre més adequat serà el d_{eq} calculat a partir de l'àrea de la bombolla (equació 2.22).

$$d_{eq} = 2 \cdot \sqrt{\frac{Area}{\pi}} \quad 2.22$$

Els autors comparen aquest mètode (HUT) amb el UCT i arriben a la conclusió que els dos mètodes donen resultats semblants quan hi ha una bona dispersió d'aire a la cel·la de flotació, però quan la dispersió d'aire és baixa i per tant, les bombolles són grans, el mètode UCT tendeix a trencar-les en bombolles més petites i per tant, dona un diàmetre inferior al real.

Un altre tipus de diàmetre emprat habitualment per mesurar les distribucions de bombolles és el "Sauter Mean diameter" (Deglon *et al.*, 2000, Girgin *et al.*, 2006, Grau *et al.*, 2005, Jameson *et al.*, 1984), definit segons l'equació 2.23:

$$d_{32} = \frac{\sum_{i=1}^n d_{bi}^3}{\sum_{i=1}^n d_{bi}^2} \quad 2.23$$

A on:

d_{32} és el diàmetre Sauter

d_{bi} es el diàmetre de cada una de les bombolles mesurades

Aquest diàmetre és una relació entre el volum de la bombolla i la seva superfície. L'existència de tants sistemes per caracteritzar les distribucions de bombolles posa de manifest que és un problema complex.

Tal i com s'ha comentat, els aspectes hidrodinàmics afecten la probabilitat de col·lisió entre les bombolles d'aire i les partícules de tinta, però perquè el procés de flotació sigui eficient cal que la col·lisió condueixi a l'adhesió de les partícules de tinta a la superfície de les bombolles. El fenomen d'adhesió està governat principalment per les condicions físico-químiques del medi (Julien Saint Amand, F., 1999).

Tot seguit es parlarà de la influència de les condicions físico-químiques en els processos de flotació.

2.5 Físico–Química de la Flotació

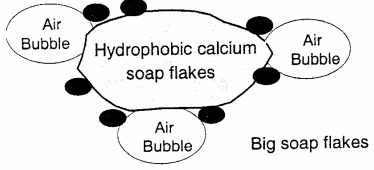
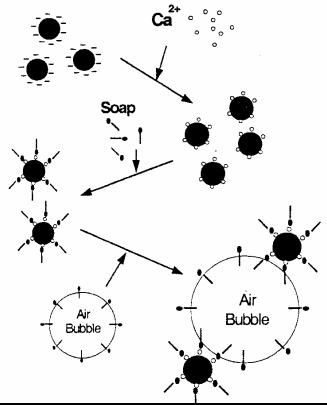
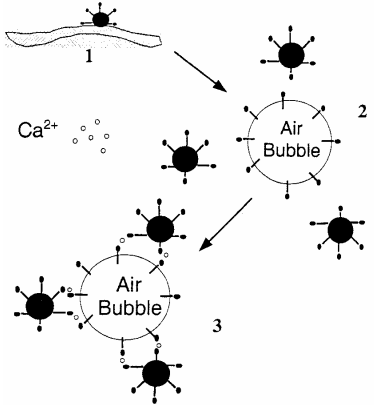
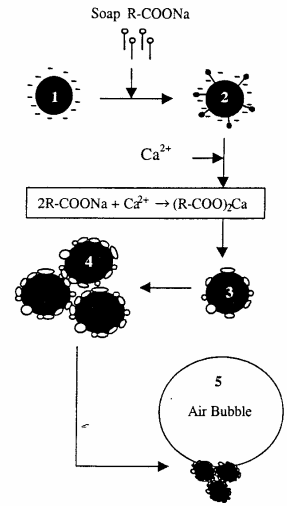
Les investigacions dedicades als aspectes físico-químics de la flotació van ser de les primeres que es van dur a terme degut a la gran importància i complexitat de les propietats superficials dels diferents components d'una suspensió de paper recuperat i per la presència dels additius químics i agents tensioactius que s'hi addicionaven per facilitar l'eliminació de la tinta. S'han proposat moltes teories i molts mecanismes que expliquen el fenomen de col·lecció de la tinta sobre les bombolles d'aire (Bechstein *et al.*, 1972, Hornfeck, 1982, Larsson *et al.*, 1982, Ortner *et al.*, 1975, Putz *et al.*, 1991).

La físico-química de la flotació estudia, principalment, les forces d'atracció i repulsió i els fenòmens interfacials entre els diferents elements del sistema (majoritàriament tinta, fibres, aire i aigua) que regeixen el procés de separació de tinta i contaminants de la suspensió aquosa (Hou *et al.*, 1993). Així, les variables que afecten la físico-química de la flotació són aquelles que alteren tant la tensió superficial del medi (pH, presència d'ions, tipus i concentració de tensioactiu) com la seva càrrega global o potencial Z.

Els mecanismes de flotació proposats, es centren en explicar els mecanismes d'actuació dels tensioactius per a la formació de l'agregat tinta-bombolla. Aquests mecanismes tenen en compte, bàsicament, el tipus de tensioactiu (aniònic, catiònic o no-iònic) i la naturalesa de la tinta (base oli o flexogràfica). A partir d'aquí, els mecanismes consideren l'estructura dels tensioactius (longitud de la cadena hidrofòbica i tipus de grup iònic) i la presència d'ions en el medi (sobretot de ions calci que precipiten amb els tensioactius carboxilats, o sabons) com els elements que modificaran l'eficàcia de l'eliminació de tinta de la suspensió.

A la Taula 2.2 es descriuen els mecanismes físico-químics de flotació més rellevants que es troben a la literatura.

Taula 2.2: Resum dels mecanismes fisico-químics de flotació.

Autor	Mecanisme	Comentaris	
Bechstein (1972)	Considera la precipitació de grans flocs de sabó càlcic que actuen d'agent col·lector.	No explica el mecanisme per altres tensioactius aniònics que no precipitin amb el Ca^{2+} .	
Ortner (1975)	Els ions Ca^{2+} que envolten la tinta (amb càrrega superficial negativa) provoquen la precipitació del tensioactiu sobre la tinta a través del cap polar. Llavors, la cua hidròfoba residual seria col·lectada per les bombolles d'aire.	Dóna molta importància a la influència de la càrrega negativa superficial de la tinta. És el primer que contempla l'adsorció del tensioactiu sobre la tinta pel cap polar.	
Hornfeck (1982)	El precipitat de sabó càlcic és el responsable de l'adhesió tinta-bombolla. El tensioactiu s'adhereix a la superfície de la tinta i de la bombolla per la seva cua hidròfoba mentre els ions calci actuen de pont entre els caps polars.	Se suposa que el sabó resta en solució i no precipita amb els ions Ca^{2+} . Donada la càrrega negativa de la superfície de les fibres, el tensioactiu també es podria aproximar a la tinta pel seu cap polar.	
Larsson (1982)	El tensioactiu s'adhereix a la tinta per la cua hidròfoba augmentant el seu potencial Z. La presència d'ions Ca^{2+} precipita el sabó a la superfície de la tinta, provocant una disminució del potencial Z i un augment de la seva hidrofobicitat. Per tant, es facilita la formació d'agregats de tinta hidròfobs que són col·lectats per les bombolles d'aire.	Mecanisme complex. L'adsorció del tensioactiu a la tinta es dona per interaccions dispersives (per la seva cua hidròfoba). Explicita que la flotabilitat depèn del diàmetre dels agregats de tinta hidròfòbics que es formen.	

<p>Putz (1991)</p>	<p>Se suposa que la tinta (sigui base oli o base aigua) sempre té càrrega superficial negativa. El tensioactiu sempre s'adhereix a la tinta i a les bombolles d'aire per la cua hidròfoba. El cap polar sempre queda orientat a la fase aquosa. Els ions del medi fan de pont entre la tinta i les bombolles d'aire.</p>	<p>Serveix tant per tintes base oli com per flexogràfiques. És l'únic que proposa un mecanisme pels tensioactius catiónics. El contrarió serà el calci o el sulfat segons sigui el tensioactiu (aniònic o catiónic). En tensioactius no-iònics l'aproximació tinta-bombolla es dona per forces de Van der Waals i tipus pont d'hidrogen.</p>	
--------------------	--	--	--

Malgrat la diversitat de propostes, tots els mecanismes de flotació tenen en comú la formació d'interaccions hidròfobes entre la tinta i les bombolles d'aire afavorides per la presència de tensioactius en el medi. El gran nombre de mecanismes proposats posa en evidència la complexitat del procés de flotació.

Els tensioactius produeixen variacions en les energies superficials dels diversos components de la suspensió paperera (fibres cel·lulòsiques, tinta i bombolles d'aire) degut a la seva estructura química.

Els tensioactius són molècules amfifíliques, l'estructura molecular de les quals els dona la majoria de les seves característiques. Aquesta estructura està formada per dos grups amb afinitats oposades, un part hidròfila i una altra hidrofòbica (Rosen, 1989). La part hidròfila, és polar i afavoreix la dissolució de la molècula en dissolvents polars mitjançant ponts d'hidrogen o altres interaccions electrostàtiques. La part hidrofòbica o lipofílica, és no polar i afavoreix la dissolució de les molècules en dissolvents no polars.

Com ja s'ha explicat, perquè l'adhesió de les partícules de tinta a les bombolles d'aire tingui lloc cal que es produeixi un contacte entre la partícula de tinta, la bombolla d'aire i la solució present a la cel·la de flotació. Per tant, dins la cel·la de flotació coexisteixen tres interfases:

- Interfase Tinta- Aigua
- Interfase Tinta- Aire
- Interfase Aigua-Aire

Cada interfase està caracteritzada per una tensió superficial. Valors de tensió superficial elevats indiquen que la interfase és termodinàmicament desfavorable. La Figura 2.17 il·lustra les tensions superficials presents en un sistema de flotació.

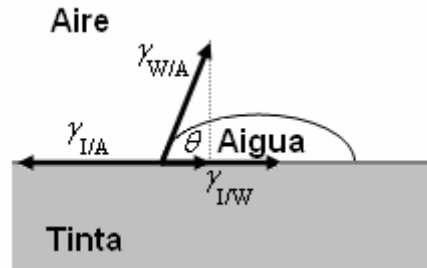


Figura 2.17: Representació de les tensions superficials presents en el sistema de flotació.

L'equació de Dupré permet calcular l'energia lliure de Gibbs del procés en funció de les tensions superficials de les interfases presents, segons l'equació 2.24:

$$\Delta G_{\text{flot}} = \gamma_{I/A} - \gamma_{I/W} - \gamma_{W/A} \quad 2.24$$

A on:

ΔG_{flot} és l'energia lliure d'equilibri a flotació.

$\gamma_{I/A}$ és la tensió superficial tinta-aire.

$\gamma_{I/W}$ és la tensió superficial tinta-aigua.

$\gamma_{W/A}$ és la tensió superficial aigua-aire.

Perquè el procés d'adhesió de la tinta a la bombolla sigui termodinàmicament favorable, cal que la Energia de Gibbs (ΔG_{flot}) prengui valors negatius. Per tant, cal que la tensió superficial tinta-aigua ($\gamma_{I/W}$) i aigua-aire ($\gamma_{W/A}$) prenguin valors el més elevats possible, és a dir, que aquestes interfases siguin el més desfavorables possible. Per contra, és necessari que la tensió superficial tinta-aire sigui el més baixa possible i per tant, que la interfase tinta-aire sigui el més favorable possible.

Mitjançant l'equació de Young és possible relacionar l'angle de contacte entre la tinta i l'aigua amb la tensió superficial de la suspensió, segons la equació 2.25 :

$$\Delta G_{\text{flot}} = \gamma_{W/A} (\cos \theta - 1) \quad 2.25$$

A on:

θ és l'angle de contacte

L'angle de contacte (θ), és una mesura del grau de hidrofobicitat d'un determinat sòlid i es determina segons l'equació 2.26:

$$\cos \theta = (\gamma_{V/A} - \gamma_{V/W}) / \gamma_{W/A} \quad 2.26$$

De l'equació 2.25, es pot desprendre que el procés de flotació serà termodinàmicament favorable ($\Delta G_{\text{flot}} < 0$), quan l'angle de contacte (θ) sigui més gran que zero. La tinta tòner té un angle de contacte que varia de 105 a 115° (Drelich *et al.*, 1996) quan el líquid és aigua i per tant, el procés serà normalment, termodinàmicament favorable.

Ara bé, quan s'addicionen agents tensioactius a la suspensió, aquests es difonen fins a arribar a la interfase tinta-aigua on s'hi adsorbeixen, modificant la tensió superficial. Magda (1999), ha observat que l'addició de tensioactius produeix una disminució de la tensió superficial aire-aigua i tinta-aigua. Per tant, els tensioactius milloren l'estabilitat de la tinta en el medi aquós i l'angle de contacte de la tinta amb la suspensió també disminueix, dels 105-115° a 50-60°, fet que indica que la hidrofobicitat de la tinta també disminueix. Però donat que els valors de l'angle de contacte són superiors a 0°, el procés d'adhesió de la tinta a la bombolla d'aire continua essent termodinàmicament favorable.

Altres autors (Drelich *et al.*, 1996), han estudiat la influència del pH alcalí en la hidrofobicitat de la tinta i han observat que el medi bàsic, també contribueix a disminuir l'angle de contacte de la tinta i per tant, la seva hidrofobicitat.

Per tant, com s'ha vist, els tensioactius són imprescindibles en els processos de destintatge per flotació i a continuació es presenten els aspectes més rellevants referits a la seva química.

2.6 Aspectes Teòrics dels Tensioactius

Tal i com s'ha exposat, els tensioactius tenen un paper molt important en el procés de destintatge per flotació. La relació entre l'estructura del tensioactiu i els fenòmens d'adsorció a les diverses interfases afecten tant el despreniment, aglomeració i dispersió de la tinta durant el procés de desintegració, com l'adhesió de la tinta a les bombolles i a l'escuma formada en la cel·la de flotació (Beneventi et *al.*, 2000). Per tant, el coneixement de les seves propietats és necessari per entendre el procés de destintatge.

2.6.1 Estructura i classificació dels tensioactius

L'estructura dels tensioactius està formada per dos grups amb afinitats oposades, un part hidròfila i una altra hidrofòbica (Rosen, 1989). La part hidròfila, és polar i afavoreix la dissolució de la molècula en dissolvents polars mitjançant ponts d'hidrogen o altres interaccions electrostàtiques. La part hidrofòbica o lipofílica, és no polar i normalment correspon a una cadena llarga hidrocarbonada de 8 a 18 carbonis.

Els grups alquils lineals o grups alquil fenil (grups alquil ramificats), són el components més usats de la cadena hidrocarbonada en els tensioactius utilitzats en el destintatge.

Una possible classificació del tensioactius es pot realitzar segons la naturalesa de la part hidrofílica, d'aquesta manera es diferencien tres grups de tensioactius: els tensioactius iònics, els no-iònics i els amfòters.

□ Tensioactius Iònics

Els tensioactius iònics, presenten un grup iònic carregat en la part hidròfila de la molècula amb molta afinitat per l'aigua gràcies a les interaccions electrostàtiques que poden bescanviar amb els dipols de les molècules d'aigua. En funció del tipus de càrrega es parla de tensioactius aniònics i de tensioactius catiònics. Els tensioactius aniònics, presenten un grup iònic carregat negativament a la part hidròfila de la molècula i en solució aquosa alliberen ions carregats positivament. Són un exemple d'aquest tipus, els tensioactius carboxilats (RCOO^-) i els tensioactius sulfatats (ROSO_3^-). Oposadament al grup descrit anteriorment, els tensioactius catiònics, presenten un grup iònic carregat positivament i reaccionen de manera contrària ja

que alliberen anions en fase aquosa i la seva activitat superficial es deu a la part catiònica, juntament amb la cadena orgànica. Són d'aquest tipus els alquilmetil amonis ($\text{RN}^+(\text{CH}_3)_3$) i les hidròxil amines.

□ Tensioactius No-Iònics

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

□ Tensioactius Amfòters

Finalment, els tensioactius amfòters es caracteritzen per tenir dos grups funcionals, l'un amb propietats àcides i l'altre amb propietats bàsiques. Segons quina sigui la naturalesa d'aquests grups i sobretot, segons el pH del medi, la molècula serà catiònica o aniònica. Es troben dins d'aquest grup les alquilbetaines ($\text{RN}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COO}^-$) i els àcids aminocarbònics.

En un sistema bi o trifàsic, la presència de tensioactiu condueix a la disminució de la energia lliure del sistema donat que el tensioactiu tendeix a concentrar-se a la interfase, on s'hi adsorbeix i forma agregats de molècules termodinàmicament estables en solució. Aquests agregats reben el nom de micel·les. En les micel·les, les molècules de tensioactiu s'organitzen de manera que les seves parts hidròfobes es disposen en contacte mutu mentre que les parts hidròfiles es troben encarades cap el medi aquós (Muller et *al.*, 1972). La Figura 2.18 mostra la formació d'una micel·la.

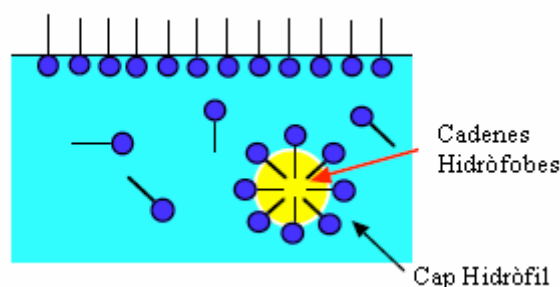


Figura 2.18: Formació de micel·les

Aquests agregats poden contenir varies desenes de molècules. Les micel·les poden presentar geometries diferents, depenent de l'estructura del tensioactiu i de la composició química del medi. La Figura 2.19 mostra diverses estructures micel·lars possibles.

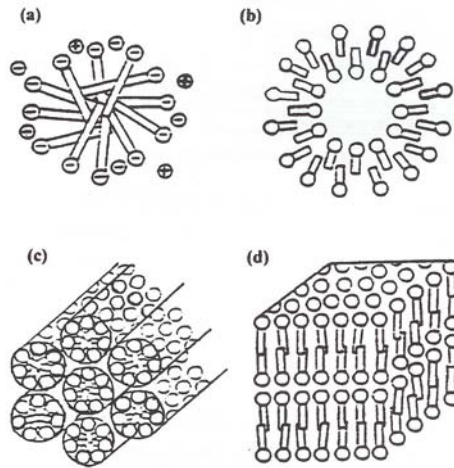


Figura 2.19: (a) Micel·les esfèriques, (b) vesícules, (c) micel·les cilíndriques, (d) micel·les laminars

La formació de micel·les esdevé important en fenòmens superficials com la detergència o la solubilització i afecta directament a la tensió superficial.

Les micel·les es comencen a formar a partir d'un valor de concentració de tensioactiu determinat i característic de cada tensioactiu. Aquest valor s'anomena Concentració Micel·lar Crítica (CMC).

2.6.2 La concentració micel·lar crítica (CMC)

La Concentració Micel·lar Crítica (CMC) representa la màxima concentració de tensioactiu monòmer en una solució a una determinada temperatura. Per sobre la CMC, es produeix la formació de micel·les. La Figura 2.20 mostra la formació de micel·les a partir de la CMC.

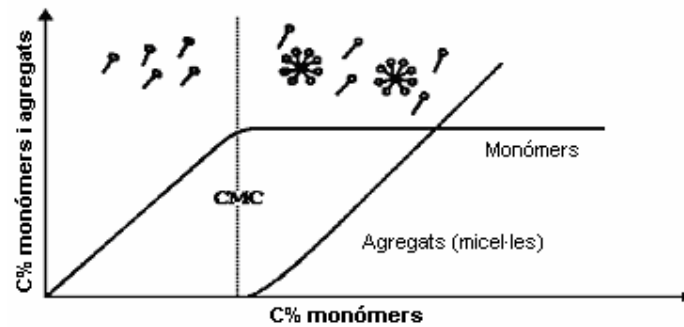


Figura 2.20: Formació de micel·les a partir de la CMC del tensioactiu (Beneventi *et al.*, 2003).

La formació de micel·les provoca variacions en diverses propietats de la solució com la tensió superficial, la conductivitat o la turbidesa. Aquests canvis en les propietats de la solució permeten calcular la CMC del tensioactiu. La Figura 2.21, mostra un exemple de la determinació de la CMC mitjançant mesures de la tensió superficial.

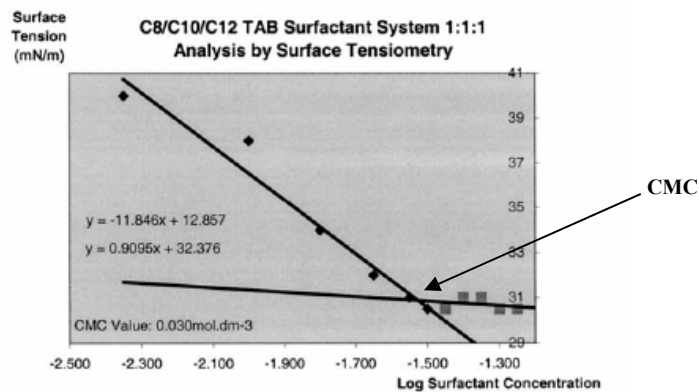


Figura 2.21: Determinació de la CMC mitjançant mesures de tensió superficial d'una barreja de tensioactius C8/C10/C12 Trimetilamoni Bromur (Murphy *et al.*, 2002).

Els principals factors que afecten el valor de la CMC són l'estructura del tensioactiu, la presència d'alguns electròlits, la presència de compostos orgànics i la temperatura de la solució. En els apartats que segueixen es detalla aquest efecte.

2.6.2.1 Influència de l'estructura del tensioactiu en la CMC

S'ha observat que la longitud de la cadena hidrocarbonada és un dels paràmetres que més afecta a la CMC. Experimentalment, s'ha observat que la CMC decreix si s'augmenta el caràcter hidrofòbic del tensioactiu (Rosen, 1989). Per aquesta raó, a

mesura que s'incrementa el nombre de carbonis en la cadena hidrofòbica, la concentració mínima a on comencen a aparèixer les micel·les disminueix.

Pel que fa als tensioactius iònics, la CMC es redueix a la meitat amb l'addició d'un grup metil a la cadena hidrofòbica, mentre que pels no-iònics i els amfòters l'addició de dos grups metil redueix fins a una desena part la CMC (Beneventi *et al.*, 2003). Aquesta influència és la mostrada a la Figura 2.22.

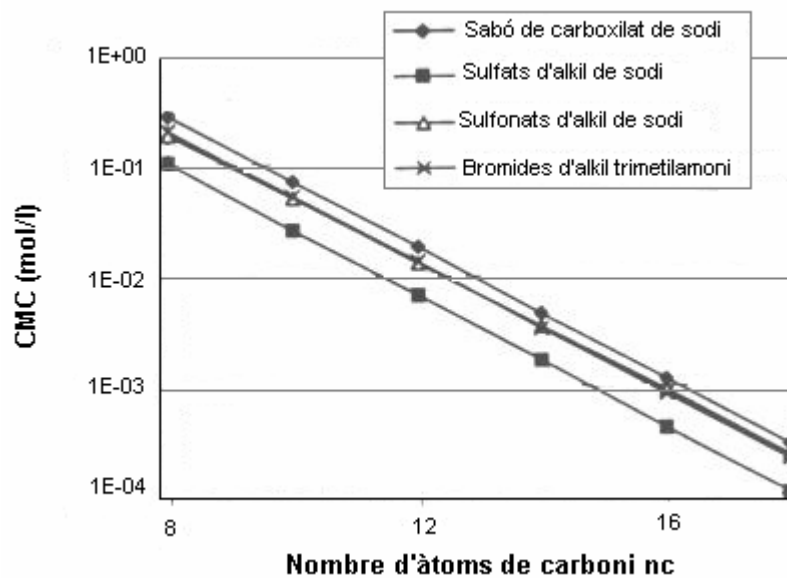


Figura 2.22: Influència de la longitud de la cadena d'alkil sobre la CMC (Beneventi, *et al.* 2003).

Quan el nombre d'àtoms a la cadena excedeix de 16, un increment en la llargada de la cadena provoca que la CMC decreixi ràpidament, però quan excedeix de 18, la molècula de tensioactiu pot mostrar invariable el seu valor de CMC (Greiss, 1955), degut principalment a l'enrotllament d'aquestes cadenes en l'aigua (Mukerjee, 1967).

També s'ha vist que la ramificació de la cadena hidrocarbonada provoca un augment de la CMC, probablement degut a l'augment de la solubilitat del tensioactiu provocat per la ramificació (Götte *et al.*, 1969).

Molts investigadors han desenvolupat equacions que prediuen el valor de la CMC tenint en compte les diferents unitats estructurals que formen els tensioactius. Per obtenir el

valor de la CMC en funció del nombre d'àtoms de carboni en la cadena hidrofòbica, s'aplica la següent equació 2.27 (Klevens, 1953):

$$\log CMC = A - B \cdot N \quad 2.27$$

A on:

A és la constant per un tensioactiu iònic en particular a una temperatura concreta.

B és la constant per un tensioactiu iònic en particular, a una temperatura concreta.

N és el nombre d'àtoms de carboni de la cadena hidrocarbonada.

Pel que fa a tensioactius no iònics i degut a l'absència de contribucions de caràcter electrostàtic en la micel·lació, la influència de les parts hidròfoba i hidròfila sobre la CMC es calcula de manera diferent que en els tensioactius iònics. Hsiao (1956), va desenvolupar una equació empírica que relaciona la CMC amb el nombre d'unitats oxoetilèniques (equació 2.28):

$$\ln CMC = A' + B' y \quad 2.28$$

A on:

A' i **B'** són les constants per una cadena hidròfoba determinada.

y és el nombre de unitats oxoetilèniques.

Pel que fa a la influència del cap hidrofílic, generalment, els tensioactius iònics presenten un valor en la CMC més elevat que els tensioactius no-iònics amb la mateixa longitud de cadena hidrofòbica.

Un exemple d'aquest fet és que els tensioactius iònics amb 12 carbonis a la cadena hidrocarbonada, presenten una CMC d'aproximadament $1 \cdot 10^{-3}$ M, mentre que el valor en els no-iònics amb la mateixa longitud de cadena, és d'aproximadament $1 \cdot 10^{-4}$ M. De manera que un tensioactiu no iònic, formarà micel·les més fàcilment que un tensioactiu iònic amb la mateixa cadena carbonada (Vilaseca, 1999). Pel que fa als tensioactius

amfòters, també acostumen a tenir un valor inferior en la CMC que els iònics amb el mateix nombre de carbonis.

En el cas que el cap hidrofílic no estigui en la posició terminal sinó en una altra més central, la CMC augmenta ja que el grup hidrofílic actua com un grup ramificat i redueix a la meitat el seu efecte normal sobre la CMC (Evans, 1956).

La CMC en medi aquós reflexa el grau d'enllaç dels ions en la micel·la. Per aquesta raó, pren importància el radi del ió que compona l'estructura. Per exemple, la CMC pel tensioactiu laurilsulfat, de tipus aniònic, decreix segons el tipus de ió, seguint el següent ordre $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Cs}^+ > \text{N}(\text{CH}_3)_4^+ > \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4^+ > \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$. El descens que pateix la CMC del Li^+ al K^+ és molt petita, però pels altres ions el descens és més substancial. Pel que fa als cations de l'amina primària RNH_3^+ , la CMC decreix a mesura que augmenta la cadena d'aquesta amina (Packter et al., 1963). Per un tensioactiu catiònic com el dodeciltrimetilamoni, l'ordre decreix seguint el següent ordre $\text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$ (Murkejee, 1967).

La introducció d'un grup polar, com el -O- o el -OH, en la cadena hidrofòbica, generalment causa un increment significatiu en la CMC ja que els àtoms de carboni entre el grup polar i el cap hidrofílic presenten la meitat de l'efecte que tindria si no hi hagués el grup polar. Si el grup polar i el grup hidrofílic estan tots dos enganxats en el mateix àtom de carboni, aquest no afecta al valor de la CMC (Rosen, 1989).

2.6.2.2 Influència de la presència d'electròlits en la CMC

La presència d'electròlits a la solució aquosa provoca, generalment, la disminució de la CMC degut a que es produeix una major concentració de ions prop de les micel·les, fet que provoca un efecte pantalla que redueix les repulsions electrostàtiques entre les parts hidrofíliques carregades. L'efecte és molt més pronunciat en els tensioactius iònics que en els no-ionics i amfòters. Els valors experimentals indiquen que la variació de la CMC es pot expressar en funció de la concentració dels ions en el medi segons l'equació 2.29 que segueix (Corrin et al., 1947):

$$\log CMC = -a \cdot \log C_i + b \quad 2.29$$

A on:

a i b són constants per un grup iònic específic a una temperatura concreta.

C_i és la concentració total de ions expressada en equivalents/litre.

L'ordre dels anions que al ser adicionats produeixen un major decreixement en el valor de la CMC és el següent, $\text{PO}_4^{3-} > \text{B}_4\text{O}_7^{2-} > \text{OH}^- > \text{CO}_3^{2-} > \text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$ (Demchenko et *al.*, 1962).

Pel que fa als tensioactius no-iònics o als amfòters, la disminució de la CMC s'atribueix a una reducció de la solubilitat del grup hidròfil per desolvatació i a un augment de les interaccions entre el grup hidrofòbic i la solució aquosa. Per tant, l'equació 2.29 no es pot aplicar sinó que la més adequada és la que segueix (equació 2.30) (Ray et *al.*, 1971):

$$\log CMC = -K_1 \cdot C_s + K_2 \quad 2.30$$

A on:

K₁ i **K₂** són unes constants per un electrolit addicionat en un tensioactiu concret.

C_s és la concentració de l'electrolit expressada en mols/litre.

Per tant, al canviar les diferents constants, l'ordre dels anions que al ser adicionats produeixen un major decreixement en el valor de la CMC també canvia, quedant $1/2 \cdot \text{SO}_4^{2-} > \text{F}^- > \text{BrO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{CO}_3^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{I}^- > \text{CNS}^- > \text{NH}_4^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+ > 1/2 \cdot \text{Ca}^{2+}$.

2.6.2.3 Influència de la presència de compostos orgànics en la CMC

Petites quantitats de compostos orgànics poden produir grans canvis en el valor de la CMC. Aquestes substàncies poden estar presents com a impureses en el medi o bé poden ser adicionades durant la fabricació dels tensioactius, causant diferències significatives en tensioactius similars. Els compostos orgànics, poden modificar la CMC incorporant-se en la micel·la del tensioactiu o bé, modificant les interaccions entre el tensioactiu i el dissolvent (Rosen, 1989).

Els compostos orgànics que tenen la cadena hidrofòbica lineal, provoquen un descens en la CMC més gran que els que presenten ramificacions. Aquest fet pot ser degut a que

la interacció entre les cadenes hidrofòbiques del tensioactiu i del compost orgànic és més gran quan la cadena hidròfoba del compost és lineal. També, s'ha de tenir en compte que un compost orgànic afectarà més a la CMC com més semblants siguin les longituds de cadenes hidròfobes del compost orgànic i del tensioactiu. Finalment, els compostos orgànics que presenten més d'un grup polar capaços de formar ponts d'hidrogen, produeix un major descens en la CMC que els compostos amb un sol grup polar.

2.6.2.4 Influència de la temperatura de la solució en la CMC

La influència de la temperatura sobre la CMC és diferent pels tensioactius iònics que pels tensioactius no-iònics. Així, la solubilitat dels tensioactius iònics varia amb la temperatura, tal com es mostra a la Figura 2.23.

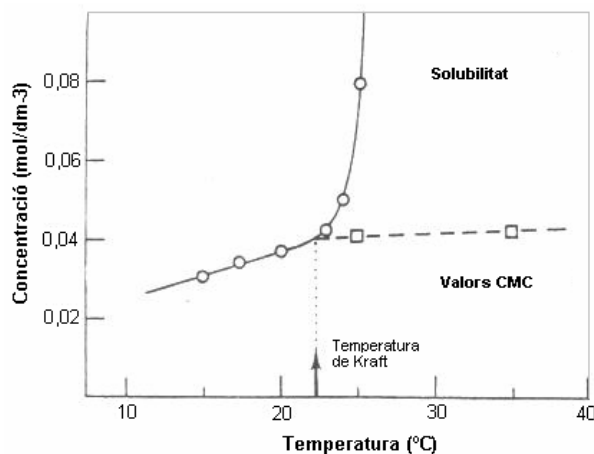


Figura 2.23: Solubilitat del dodecilsulfonat de sodi en funció de la temperatura. La fletxa indica el punt Kraft (Beneventi *et al.*, 2003).

La temperatura a la qual la solubilitat del tensioactiu iònic és igual a la CMC s'anomena temperatura de Kraft (T_K). Per sota la temperatura de Kraft, la concentració del tensioactiu no és suficient com per formar micel·les i per tant la solubilitat del tensioactiu és baixa. En canvi, per sobre la temperatura de Kraft, es produeix la formació de micel·les i per tant, la solubilitat del tensioactiu augmenta bruscament (Beneventi *et al.*, 2003).

Pel que fa als tensioactius no-iònics, el seu comportament és l'oposat als dels tensioactius iònics. Així, la seva solubilitat comença a disminuir per sobre de una temperatura crítica degut a la formació de micel·les. Quan aquestes micel·les assoleixen una mida de l'ordre de centenars d'àngstroms, comencen a interactuar amb la llum provocant la terbolesa de la solució. És per això que aquesta temperatura crítica s'anomena Punt de Terbolesa (Cloud Point). Si s'augmenta la temperatura per sobre el punt de terbolesa, les micel·les poden assolir mides de l'ordre de micròmetres i per tant, la gravetat pot actuar provocant una separació de fases. El punt de terbolesa és independent de la concentració de tensioactiu (Beneventi et al., 2003).

Per tant, els tensioactius iònics i no-iònics poden tenir papers complementaris. Així, els tensioactius iònics seran més eficients a temperatures superiors a la temperatura de Kraft mentre que els tensioactius no-iònics la seva eficiència serà major per sota la temperatura de terbolesa.

2.6.3 Adsorció dels tensioactius en la interfase sòlid-líquid

Una de les principals característiques que presenten els tensioactius és que, quan estan en baixes concentracions en el sistema, les seves molècules tendeixen a concentrar-se en les interfases orientant-se cap el seu ambient predilecte. Aquest fet crea, com a conseqüència, una disminució de la tensió superficial ja que aquest sistema porta a una situació enèrgicament més estable (Beneventi et al., 2003, Magda et al., 1999).

La disminució de la tensió superficial està directament relacionada amb l'estructura del tensioactiu i el nombre de molècules adsorbides per unitat de superfície. La concentració de la capa de tensioactiu adsorbida a diferents tensions superfícials es pot calcular mitjançant la isoterma de Gibbs, que es defineix segons l'expressió 2.31 que segueix:

$$\Gamma = -\frac{1}{RT} \cdot \frac{d\gamma}{d \ln c} \quad 2.31$$

A on:

Γ és la concentració de tensioactiu adsorbida a la interfase.

c és la concentració de tensioactiu a la solució.

γ és la tensió superficial.

Aquesta isoterma indica la concentració de tensioactiu adsorbit a la interfase a partir de la concentració d'equilibri en la fase líquida.

El procés d'adsorció de tensioactiu en la interfase es pot dividir en tres fases, mostrades en la Figura 2.24.

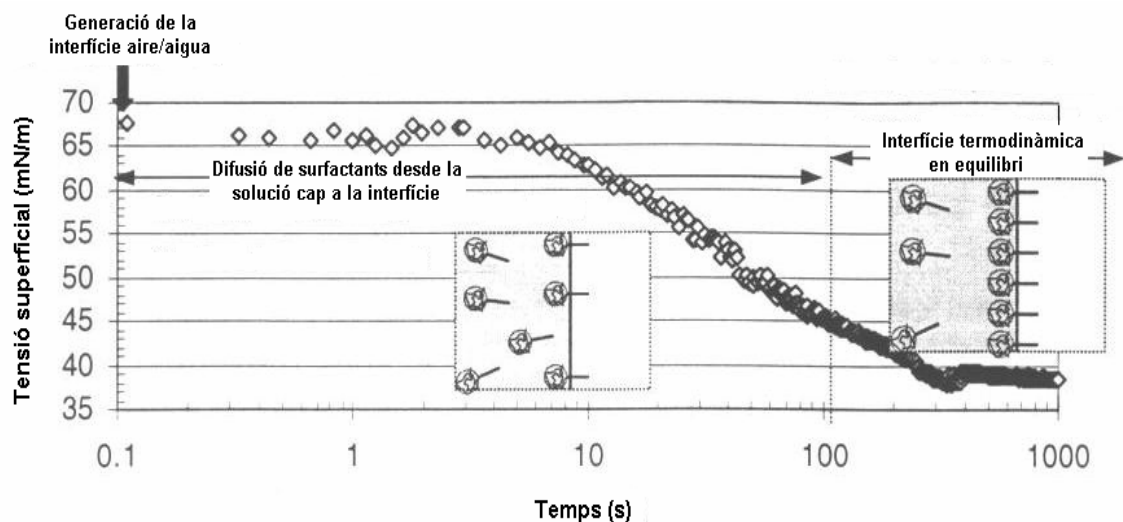


Figura 2.24: Tensió superficial dinàmica Aire-Aigua de la solució de tensioactiu no-ionic C17(PO-EO)37. $4,6 \cdot 10^{-6}$ mol/l (CMC $\sim 10^{-5}$ mol/l), 35°C (Beneventi et al., 2000).

Tot i que la Figura 2.24 mostra el fenomen d'adsorció en la interfase gas-líquid, el mecanisme és aplicable també a la interfase sòlid-líquid.

Les tres fases observades són la generació de la interfase, l'adsorció del tensioactiu del si de la solució a la interfase i finalment, l'adsorció-desorció de tensioactiu, és a dir, la situació d'equilibri (Beneventi et al., 2003).

D'aquesta manera, per sota la CMC, un augment de la concentració de tensioactiu a la solució (c) provoca un augment de la concentració adsorbida en la interfase (Γ). Prop de

la CMC, la interfase comença a saturar-se fins que Γ assoleix el seu màxim valor (Γ_{∞}), establint-se una situació d'equilibri.

L'adsorció de tensioactiu del sí de la solució a la interfase generalment ve governada per fenòmens de difusió. La variació de concentració de tensioactiu adsorbida amb el temps pot ser representada mitjançant l'equació de Ward i Tordai (2.32), que s'expressa de la següent manera (Beneventi et al., 2003):

$$\Gamma(t) = C_0 \sqrt{\frac{D \cdot t}{\pi}} \quad 2.32$$

A on:

Γ (**t**) és la concentració de tensioactiu adsorbit en la interfase en funció del temps.

C_0 és la concentració de tensioactiu en el sí de la solució.

D és el coeficient de difusió del tensioactiu a una temperatura determinada.

Les variacions de tensió superficial es poden relacionar amb el coeficient de difusió del tensioactiu (D) mitjançant l'equació 2.32 i la isoterma de Henry (2.33):

$$\gamma(t) = \gamma_0 - nRT \Gamma(t) \quad 2.33$$

A on:

γ_0 és la tensió superficial del solvent.

n és una constant que pren el valor de $n=1$ per tensioactius no-iònics i $n=2$ per tensioactius iònics.

Les equacions 2.31 i 2.32 poden servir com una aproximació per estudiar la dinàmica d'adsorció a les interfases. En les interfases sòlid-líquid, la naturalesa del sòlid determinarà el mecanisme d'adsorció.

A continuació s'exposen els mecanismes més importants (Rosen, 1989):

- **Intercanvi de ions:** Aquest mecanisme implica una substitució dels ions adsorbits a la superfície del sòlid per ions de tensioactiu de càrrega similar.
- **Aparellament de ions:** L'adsorció dels ions de tensioactiu es produeix en la superfície del sòlid no ocupada per ions de càrrega contrària.
- **Interacció àcid-base:** Aquesta interacció es produeix en el cas que es formi un enllaç d'hidrogen entre el substrat sòlid i el tensioactiu adsorbit o també, en el cas que es produeix una reacció entre un àcid i una base de Lewis.
- **Interaccions dipolars:** Aquest mecanisme és possible si el tensioactiu adsorbit conté un nucli aromàtic i el sòlid adsorbent conté llocs fortament negatius on es pugui produir l'adsorció.
- **Adsorció per forces dispersives:** En aquest cas les forces de van der Waals actuen entre l'adsorbent i les molècules adsorbides. Generalment amb aquest mecanisme, l'adsorció s'incrementa a mesura que augmenta el pes molecular de l'adsorbent i és important no només com a mecanisme independent sinó també com a un mecanisme suplementari als altres tipus.
- **Vinculació hidrofòbica:** Succeeix quan la combinació entre l'atracció mútua dels grups hidrofòbics de les molècules de tensioactius i la seva tendència a escapar-se del medi aquós esdevé prou forta per permetre que el sòlid adsorbeixi les molècules de tensioactiu per la seva cadena hidrofòbica. Amb aquest mecanisme, és possible que les molècules de tensioactiu presents en la fase líquida siguin adsorbides en la fase sòlida i fins i tot, en altres tensioactius ja adsorbits.

El tipus de superfície del sòlid determinarà quins dels mecanismes d'adsorció actuaran en cada cas.

2.6.3.1 Adsorció en sòlids amb fortes càrregues superficials

Entre els adsorbents que tenen punts fortament carregats s'inclouen substrats com la fusta, les poliamides, els òxids o superfícies cel·lulòsiques. L'adsorció en aquestes superfícies és un procés complex, ja que l'adsorció pot esdevenir per intercanvi de ions,

aparellament de ions o mecanismes hidrofòbics. La isoterma d'adsorció per un tensioactiu iònic en un sòlid de càrrega contrària es pot observar en la Figura 2.25 que segueix.

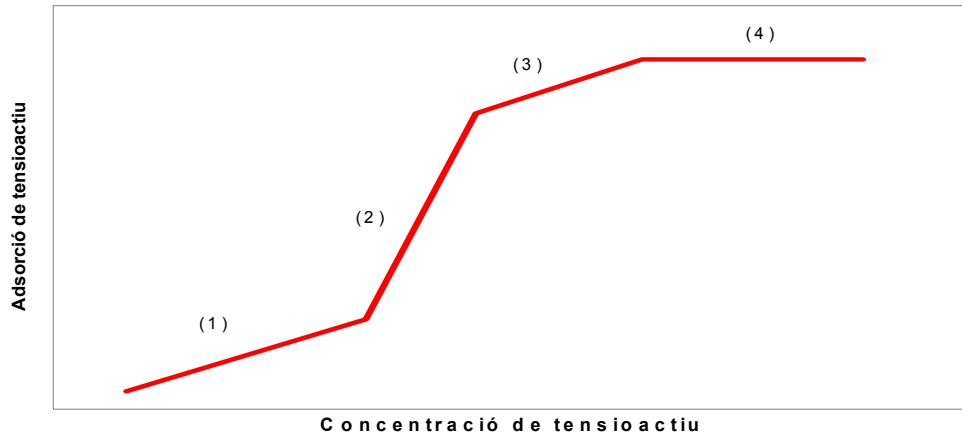


Figura 2.25: Isoterma d'adsorció per un tensioactiu iònic en un sòlid de càrrega oposada (Somasudaran et *al.*, 1966).

En la primera regió (1), el tensioactiu s'adsorbeix per intercanvi de ions, possiblement amb un grup hidrofòbic més o menys adherit a la superfície del sòlid (Scamerhorn et *al.*, 1982). En la segona regió (2), hi ha un marcat augment de l'adsorció, en el cas que es treballi amb tensioactius amb concentracions per sota la concentració micel·lar crítica, ja que s'incorpora l'efecte que realitzen els grups hidrofòbics del tensioactiu. En aquesta regió, la càrrega original de sòlid és neutralitzada per l'adsorció de ions del tensioactiu de càrrega contrària. Així, al final d'aquesta regió el sòlid ha adquirit la càrrega del mateix signe que els ions del tensioactiu. El procés en les regions (1) i (2) es pot observar en la Figura 2.26.

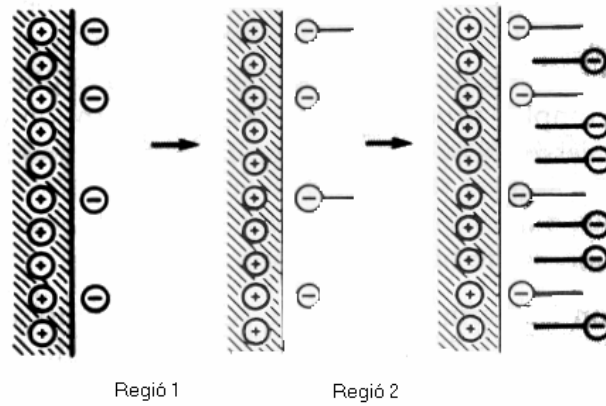


Figura 2.26: Adsorció d'un tensioactiu iònic en un sòlid de càrrega oposada per intercanvi de ions (regió 1) i aparellament de ions (regió 2) (Rosen, 1975).

En la tercera regió (3), es redueix l'adsorció del tensioactiu ja que aquest ha de vèncer la repulsió electrostàtica entre els seus ions i el sòlid, que ara té la mateixa càrrega electrostàtica que el tensioactiu. L'adsorció en la quarta etapa (4), acostuma a ser completa i la superfície és coberta amb una monocapa o bicapa de tensioactiu. En molts casos, això succeeix quan s'arriba a la concentració micel·lar crítica, ja que l'adsorció es realitza més amb ions que amb micel·les.

2.6.3.2 Adsorció en sòlids adsorbents no polars i hidrofòbics

Substrats comuns d'aquests tipus són el carbó, el polietilè o el polipropilè. A continuació es mostren les isoterms d'adsorció a on es mostra la superfície saturada en la regió de la concentració micel·lar crítica (Figura 2.27).

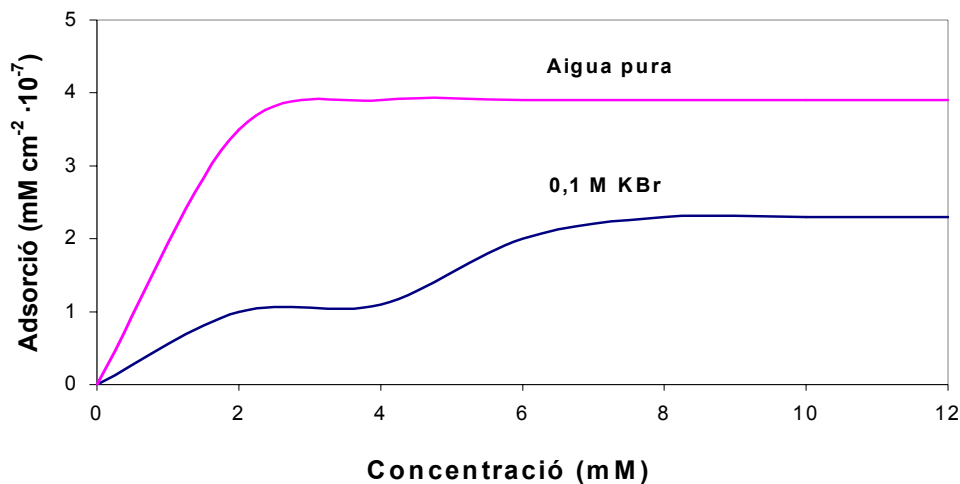


Figura 2.27: Adsorció del dodecilsulfat sòdic en carbó a 25°C (Greenwood et al., 1968).

L'adsorció en aquests substrats es realitza mitjançant el mecanisme de les forces dispersives. Inicialment, l'orientació de les molècules de tensioactiu adsorbides és paral·lela a la superfície amb el grup hidrofòbic a la superfície del sòlid i el grup hidrofílic orientat a través de la fase aquosa. L'adsorció, continua amb les molècules adsorbides orientades de forma perpendicular i amb el cap polar orientat en direcció a la solució aquosa (Corkill et *al.*, 1964). La Figura 2.28 mostra, esquemàticament, aquest mecanisme.

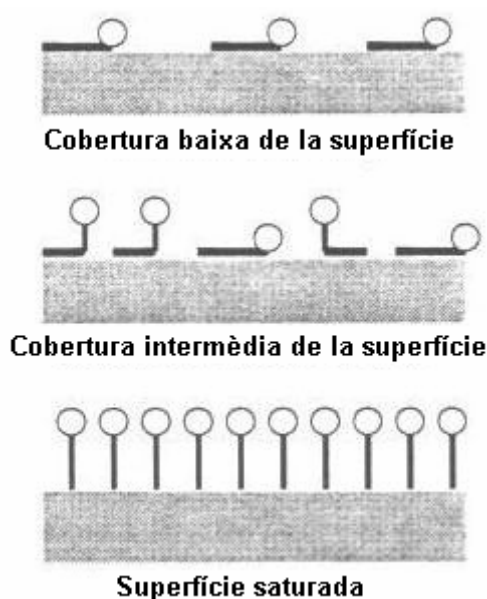


Figura 2.28: Representació esquemàtica de l'adsorció d'un surfactant iònic en el si d'una superfície polar hidrofòbica (Myers, 1988).

En alguns casos, la isoterma d'adsorció mostra un punt d'inflexió que s'atribueix a un canvi en l'orientació del tensioactiu de paral·lel a perpendicular. També es pot observar que el nivell d'adsorció és funció de la posició del grup hidrofílic en la molècula. Així, s'adsorbeixen de manera molt més ràpida els tensioactius que tenen el grup hidrofílic terminal (Zettlemoyer, 1968) ja que les molècules amb grup hidrofílic al centre presenten un coeficient de difusió més petit.

Un cop estudiades les forces que governen l'adsorció del tensioactiu sobre una superfície sòlida, cal també descriure les forces que eviten la formació d'agregats col·loïdals.

2.6.4 Principis d'estabilitat col·loidal

En absència de tensioactiu, dues partícules hidròfobes en un medi polar, com pot ser l'aigua, tendeixen a coagular reduint la tensió superficial. Ara bé, si s'addiciona tensioactiu en el medi, aquest s'adsorbirà a la superfície de les partícules evitant la seva coagulació i per tant, s'aconseguirà estabilitzar-les. Les forces responsables d'aquesta estabilitat són la repulsió electrostàtica i la repulsió estèrica (Beneventi et *al.*, 2003).

2.6.4.1 Repulsió electrostàtica

Quan una partícula es troba en un medi aquós, aquesta tendeix a adquirir una lleugera càrrega superficial, ja sigui degut a fenòmens d'ionització i/o d'adsorció. Si una partícula que conté grups funcionals com -OH, -COOH o -NH₂ a la seva superfície, com poden ser les fibres cel·lulòsiques, és suspesa en un líquid polar com l'aigua, es pot produir la ionització d'aquests grups funcionals creant càrregues a la superfície del sòlid. El grau de ionització depèn del pH del medi.

Un sòlid també pot adsorbir ions presents en el medi que crearan càrregues a la seva superfície. En una solució aquosa, la càrrega superficial del sòlid serà sovint negativa degut a que els cations estan més solvatats pel medi aquós i per tant, seran més difícils d'adsorbir pel sòlid que els anions.

La càrrega superficial creada sobre el sòlid, és compensada per ions de càrrega oposada presents en el medi, mentre que els ions de igual càrrega que la superfície del sòlid seran repel·lits. Aquest fenomen porta a la formació d'una doble capa elèctrica al voltant de les partícules. Aquesta doble capa consisteix en una primera capa enllaçada a la superfície de la partícula amb una càrrega neta exactament igual a la de la superfície del sòlid però de signe contrari i en una segona capa difusa de ions i de contra-ions que finalment porta la partícula a la electro-neutralitat. La Figura 2.29 mostra aquesta doble capa elèctrica.

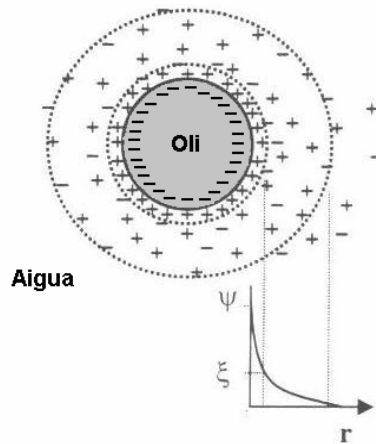


Figura 2.29: Doble capa elèctrica generada per l'adsorció de surfactants aniónics per part de la partícula (Beneventi et al., 2003).

El problema més gran per la investigació és determinar la distribució exacte de les càrregues neutralitzades en la solució que es troba al voltant de la superfície carregada. És possible determinar-la a partir de la disminució o canvi en el potencial elèctric a partir de la superfície carregada. Per aquesta raó, Stern (1924) va dividir la solució en dues parts, una primera zona on hi ha una capa adsorbida a la superfície carregada i una segona de distribució difusa de ions. D'acord amb aquest model, el potencial elèctric baixa ràpidament en la distribució fixa de ions, anomenada capa Stern i de forma molt més gradual en la zona difusa de ions. A la Figura 2.30 es mostra tant la distribució difusa d'ions com la variació del potencial en funció de la distància de la superfície.

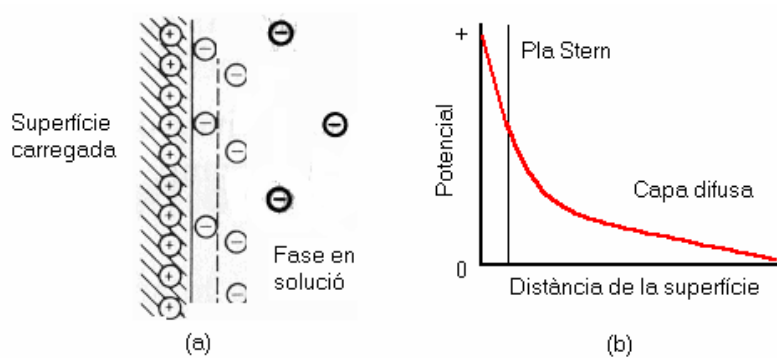


Figura 2.30: Model de Stern (1924) de la doble capa elèctrica. On (a) mostra la distribució dels ions enfront de la superfície carregada i (b) la variació del potencial elèctric amb la distància des de la superfície carregada.

Els ions que s'adhereixen a la superfície carregada formant la capa Stern, poden arribar a canviar el signe del potencial resultant, tal com s'observa la Figura 2.31.

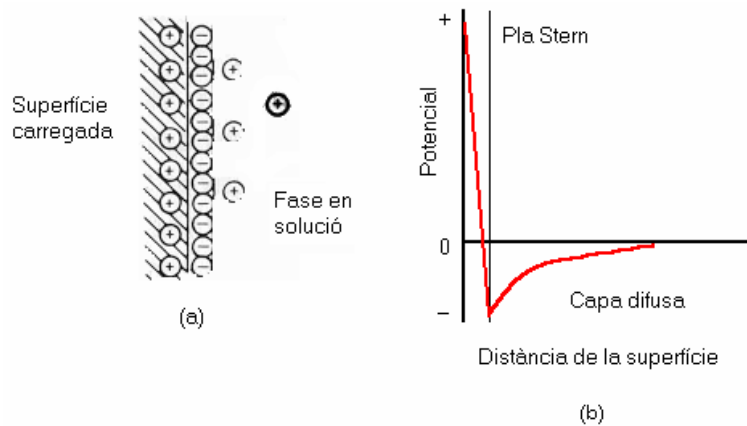


Figura 2.31: Model de Stern (1924) de la doble capa elèctrica, on es mostra el canvi de signe en la superfície carregada causada per l'adsorció de ions.

La coagulació o l'estabilització de dues partícules col·loïdals iguals, està governada per la força iònica del medi, el balanç entre les forces repulsives de la doble capa electroquímica i les forces atractives de Van der Waals. Així, quan la força iònica del medi és baixa, preval la repulsió entre la doble capa electroquímica de les dues partícules conduint a una suspensió estable. En canvi, quan la força iònica és elevada prevalen les forces d'atracció de Van der Waals i per tant, es produeix la coagulació de les dues partícules.

L'altre força responsable de la estabilitat col·loïdal, com s'ha dit anteriorment, és la repulsió estèrica.

2.6.4.2 Repulsió estèrica

Les repulsions estèriques juguen un paper molt important en l'estabilitat col·loïdal de les partícules. Les superfícies de les partícules sòlides generalment són rígides i posseeixen uns límits ben definits. Ara bé, quan s'uneixen molècules de tensioactiu a la seva superfície, aquesta es veu modificada per la longitud de les cadenes del tensioactiu i es converteix en una superfície difusa els límits de la qual depenen de la longitud d'aquestes cadenes.

La interacció entre dues d'aquestes superfícies dependrà del solapament de les capes difuses. Les forces de repulsió estèrica són generades pel solapament de les cadenes de tensioactiu unides a les partícules. Així, quan dues partícules cobertes de tensioactiu s'aproximen, la coagulació no es produeix degut a les forces de repulsió estèriques, ja que el treball necessari per vèncer les forces de repulsió estèriques i per tant, per desplaçar el tensioactiu adsorbit a la superfície de la partícula, és massa elevat.

3 VISUALIZATION OF TONER INK ADSORPTION AT BUBBLES SURFACE

3.1 Introduction

During flotation deinking processes one of the most important phenomena that occurs is the collision between ink particles and air bubbles, followed by the formation of an ink-bubble aggregate that rises to the surface of the deinking suspension where it is removed as foam. The efficiency of flotation depends on the efficiency of collisions and the stability of the formed aggregates.

Several authors (Acosta *et al.*, 2003, Ferguson, 1992a, Haynes, 1997, Pan *et al.*, 1996, Pèlach *et al.*, 2001, Vilaseca, 1999) have studied the effect that the chemistry of the suspension and the hydrodynamic parameters of the flotation cell have over the efficiency of flotation processes using indirect measurements such as brightness and effective residual ink concentration (ERIC) of the deinked pulp or by measuring the amount of ink which is removed with the foam formed. But with these techniques is difficult to study the micro-processes occurring in the flotation cell.

Davies and Duke (2002) have developed a technique based on artificial vision to observe ink adsorption phenomena occurring at the air bubbles surfaces. Two flow facilities have been developed: (1) a stationary bubble tank where bubbles are held at the tip of a needle in a quiescent fluid and (2) a suspending bubble facility where bubbles are suspended in a carefully controlled down flow of fluid. These facilities have been designed to allow optical studies with high resolution imaging equipment and processing to visualize and measure particle (ink) transport processes at the bubble surfaces and in the surrounding fluid.

During an internship done at the Chemical Engineering Department of Auburn University with Dr. Duke supervision some studies with toner ink were done using the stationary and the suspended bubble facilities. A detailed description of these imaging facilities and the work done are exposed in the following sections.

3.2 Experimental Conditions

The work done with the “Stationary Bubble Facility” and the “Suspended Bubble Facility” had two goals. The first one was to find out the influence of ink size on ink attachment to the air bubbles. To evaluate ink size influence, model toner ink was obtained and screened to have fractions of different size.

The second goal was to study the influence of the chemistry of the solution on ink attachment. Two surfactants, different pH... will be studied.

3.2.1 Model ink preparation

Toner ink used in this work was obtained from the copy centre of Universitat de Girona. It was ink from the Sharp SD 3062 photocopy machine waste bottle. Ink (JX-95NT-TC) composition is shown in Table 3.1

Table 3.1: Composition of toner ink

Component	CAS Number
Styrene Acrylic Resin	29497-14-1
Carbon black	1333-86-4
Organic Pigment	8005-02-5, 102561-46-6
Polyethylene	9002-88-4

The protocol followed to prepare the model ink consisted on drying the ink in an oven at 90° C for 30 min, ground it in a ball-mill during 4 minutes and screened to obtain 4 different fractions of particles of different size. Screens used were 400 microns (42 mesh), 200 microns (65-80 mesh), 120 microns (115 mesh) and 80 microns (200 mesh). Ink fractions used were:

- ❑ $200 \mu\text{m} < \emptyset < 400 \mu\text{m}$.
- ❑ $120 \mu\text{m} < \emptyset < 200 \mu\text{m}$.
- ❑ $80 \mu\text{m} < \emptyset < 120 \mu\text{m}$
- ❑ $\emptyset < 80 \mu\text{m}$.

The symbol \emptyset represents the ink mean diameter.

3.2.2 Surfactants

Two different surfactants have been studied:

- Sodium Oleate of analytical grade supplied by Riedel-de Haën. The commercial surfactant contains a 99,8% of active matter. This surfactant is a carboxilate surfactant. When calcium chloride is added calcium oleate is formed. Fatty acid concentration used was 0,1 g/L.

- Sulfopon 101 is a commercial surfactant supplied by Henkel. It is composed of a blend of two different surfactants: 70% of $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{11}\text{-OSO}_3^- \text{Na}^+$ and 30% of $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{14}\text{-OSO}_3^- \text{Na}^+$. The commercial blend contents 30% of active matter. The surfactant concentration used was 0,05 g/L considered as active components of the commercial blend.

3.3 Stationary Bubble Facility

The stationary bubble facility was designed and constructed by Andrew P. H. Davies (2000). A syringe was used to create stationary bubbles in a quiescent fluid by delivering a precise volume of air to a needle tip, such that the volume is large enough to create a bubble, but not large enough to detach the bubble from the needle orifice. Figure 3.1 shows a scheme of the stationary bubble facility.

This facility presented two main benefits. On one hand, an imaging system and model ink solutions could be developed and studied without involving the practical problem of the movement of a bubble. On the other hand, “measurement in the quiescent field allows understanding of the physics of the ink particle and bubble surface interactions in the absence of fluid and surface motions and turbulence”. Unfortunately, this can also be a weakness since the fluid around and the bubble itself was not stationary in the real process unit: “the flow around the rising (and often swirling) bubbles influences the particle attachment and detachment rates” (Davies, 2000).

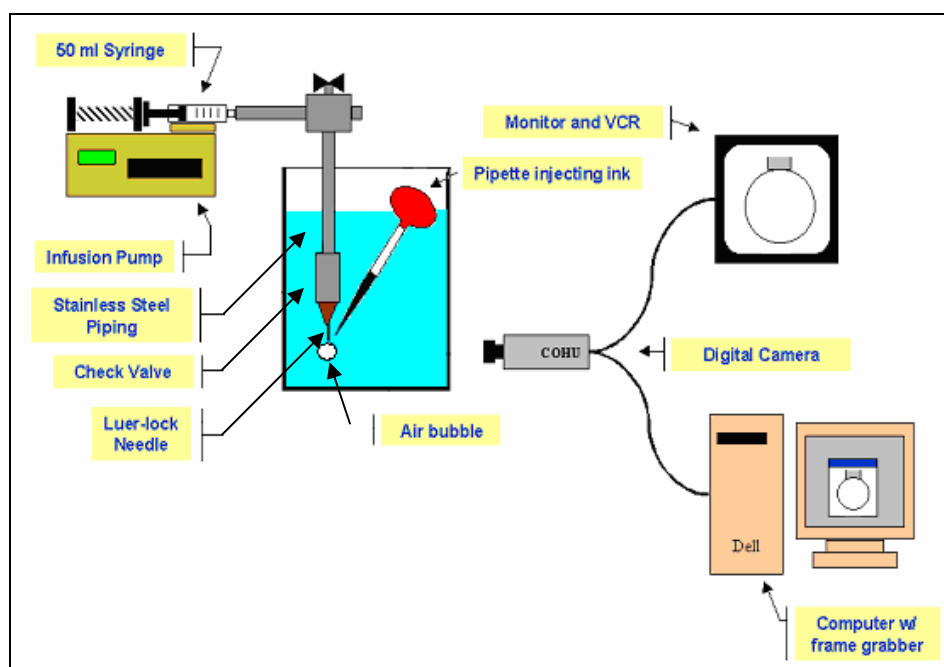


Figure 3.1: Stationary bubble facility

The solution was held in a 0.5-liters plastic tank. A pump delivered a precise volume of air from a 50-mL syringe through $\frac{5}{8}$ -cm stainless steel tubing to the orifice of a 1.5 mm medical grade needle submerged in the tank, where bubbles were generated. A check valve near the needle prevented backflow. A bubble could be suspended for several minutes, until more air was injected or if the ink solution injection in the tank knocked the bubble off the tip.

The tank was filled with solution that did not contain ink. Ink-containing solution was injected with a hand-held pipette such that it flowed to and around the stationary bubble.

3.3.1 Imaging system

A high speed imaging system was used for the particle adsorption study and the ink particles size study. It employed a Kodak SR-500 Motion Corder Analyzer (high-speed camera). It was used with a halogen light source for front lighting. A white paper was placed behind the tank to create a white background so the particles of ink could be seen and tracked. It provided an external video signal to a 4-head VCR. With the use of a VCR, the signal was sent to a Sony professional video monitor, so the field of view of the camera could be seen as the experiment proceeded (Bonometti, 2001). An Edmund Video Zoom Microscopes VZM 300I focus lens was used.

The high-speed camera was capable of a maximum resolution of 512 x 480 pixels non-interlaced at 250 frames per seconds. The high-speed system had onboard memory to record 1365 frames, which corresponded to about 5,5 seconds of video. The recorded frames could be relayed as an output signal to the computer via a SCSI connection.

Corel Photo-Paint 9.0 and Adobe Premiere 5.1 were used for the building of digital video from the individual frames. Corel built the video at 5 frames per second. Adobe Premiere built and compressed the video to a resolution of 256 x 256 and playback was at 30 frames per second. The video compression used was Indeo R2, which is a standard Windows compression tool that provides a small file without significant loss of resolution (Davies, 2000).

A detailed description of the lens and the process used to build a video is given in Annex 3.1.

3.3.2 Quantification of ink adsorption by image analysis

Images obtained have been analysed in order to obtain quantitative data of the amount of ink that has been adsorbed on the bubble surface. SigmaScan Pro software has been used for image processing.

Image analysis software defines an image as a digital representation of a scene or object. This digital representation is used to make measurements. The image is usually represented by a NxM grid (640x480 is a common size) where each cell (often referred to as a pixel) in the grid is assigned a value between 0 and 255 (for an 8-bit image).

The word PIXEL is derived from the phrase 'picture element'. This is the smallest unit of a digitized image. A digitized image is made up of a large grid of pixels. Each pixel is assigned a value which may be interpreted as a colour (for colour images), a shade of gray (for monochrome images), or simply on or off (for a binary image). For example, in an eight bit monochrome image the pixel values can range from 0 to 255. While different systems have different assignments, SigmaScan Pro uses default values of 0 for black and 255 for white. Figure 3.2 represents the grey scale used by SigmaScan Pro.



Figure 3.2: Grey scale used by SigmaScan Pro5 software.

SigmaScan allows defining areas to measure using an intensity threshold which involves specifying a range or ranges of pixel intensities to include on the areas you are defining. Selected pixels in the image that represent preselected intensities are turned on in the selected overlay plane. Intensity threshold is a very important parameter since image analysis accuracy depends on its level.

Figure 3.3 shows that it was impossible to select only ink particles from images obtained because ink intensity was very similar to bubble intensity.

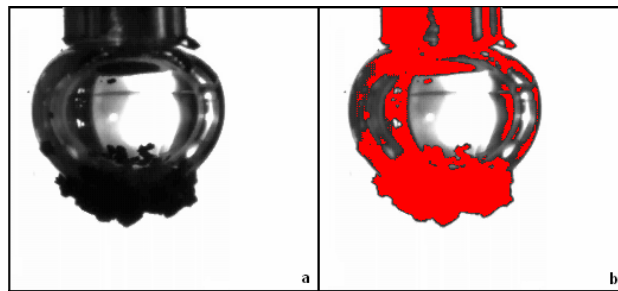


Figure 3.3: a) Image that shows toner ink attachment on a bubble surface b) The red overlay shows the selected intensities with SigmaScan Pro.

It was necessary to transform images to change either bubble or ink intensity in order to be able to select ink particles. There are several filters that allow reducing noise in an image or highlight certain aspects of that image by applying greyscale filters to it (Russ, 2002). For example, a Laplace filter highlights edges in the image, Prewitt filter detects edges in a given orientation. Some filters were applied on bubble images to modify ink or air bubble intensity but they have not given satisfactory results.

Another procedure used to remove noise and find differences between images is image arithmetic. This procedure adds, averages, subtracts... the pixel intensities of different images of the same subject. Several image arithmetic operations were applied to the images obtained in this study but only the ones that give satisfactory results have been reported.

Subtracting images procedure finds differences in images by subtracting the destination pixel intensities from the source pixel intensities. The result is rescaled to the image's original intensity range by adding the maximum grey scale level to each intensity and then dividing by 2. Subtracting images is useful for measuring the changes in a subject over time or after a procedure. Figure 3.4 shows this operation.

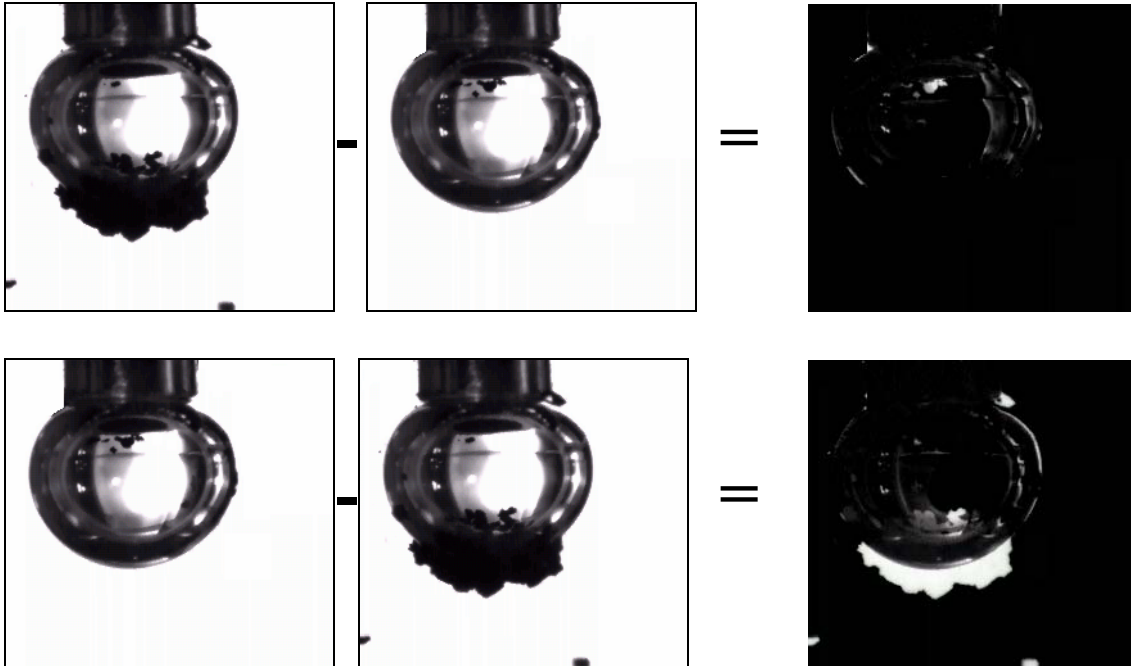


Figure 3.4: Results of subtracting pixel intensities. In the upper image bubble pixels intensity is subtracted from the ink-bubble image. In the lower image ink-bubble pixels intensity is subtracted from the bubble image.

As it happens in mathematics, subtracting operation result depends on what is subtracted from what. Figure 3.4 illustrates that when bubble image was subtracted from the bubble-ink image a black image was obtained but if the order was inverted bubble intensity was displaced towards the black region whereas ink intensity was displaced towards the white region, so this operation changed bubble and ink intensity allowing to select only the ink particles.

Another operation which finds differences between images is division. This operation divides the source image by the destination image with the results replacing the destination image. The result is rescaled to the image's original intensity. The result of applying this operation to ink-bubble image is shown in Figure 3.5.

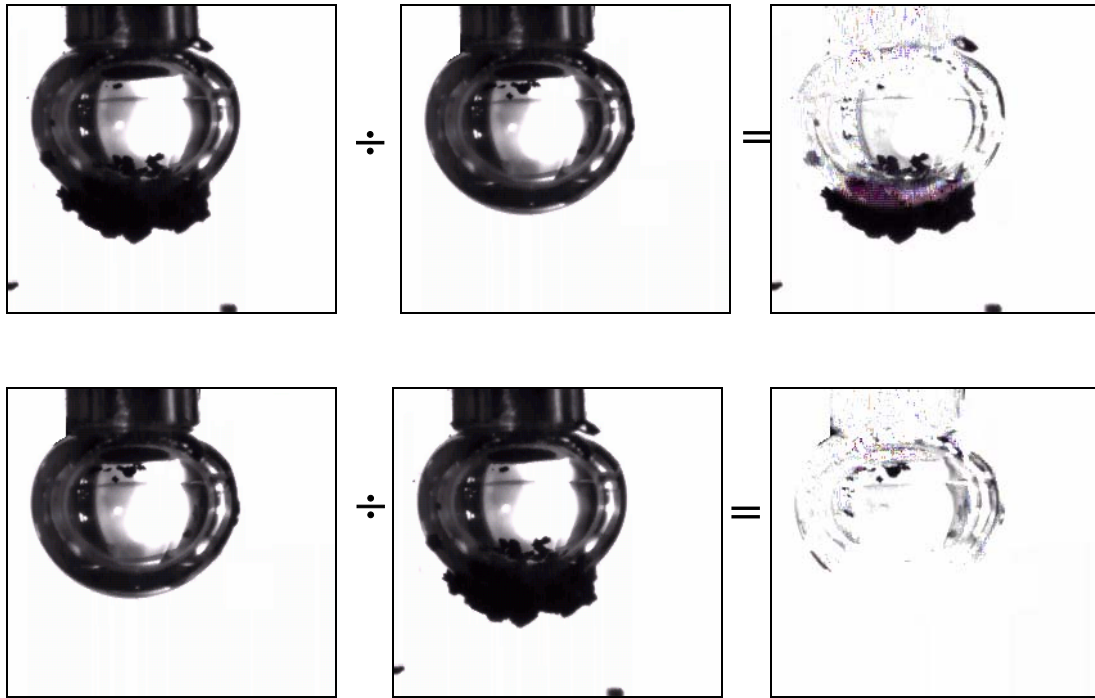


Figure 3.5: Results of combining two images with division operation

Again results depend on the source and the destination image. In this operation the correct combination was dividing ink-bubble pixel intensities by bubble pixel intensities.

These transformations showed that it is possible to modify image pixels intensity in order to discriminate between air bubble and ink. But applying image arithmetic's requires having an image of the air bubble with and without ink located in a fix position. Due to ink injection procedure sometimes a needle displacement occurs.

Figure 3.6 shows that needle or bubble displacement cause a distortion on the resulting image impeding ink area measurements.



Figure 3.6: Results of combining two images with division operation. During ink injection a needle displacement has occurred.

These two transformations will be used in section 3.3.5 to measure differences on ink adsorption at bubble surface with different chemical composition of the suspension. To obtain reliable information, calibration was needed to convert raw pixel coordinates into a specified measurement unit. So an object of known dimensions was needed to perform the conversion. The needle diameter (1.5mm) was measured in pixels and calibration was done. By using this calibration it has been possible to obtain the area of ink adsorbed at the air bubble surface in square millimetres.

As it has been mentioned before the work done with the “Stationary bubble facility” had two objectives. The first one was to study the ink size influence on the adsorption of ink particles at the air bubbles surface. The second one was to study the influence of the chemistry of the solution on ink adsorption. To achieve these objectives we have followed the next experimental protocol.

3.3.3 Experimental protocol

All the experiments in the stationary bubble facility were done following the next protocol.

1. 500 ml of deionised water were placed in the tank where the air bubble was created injecting air through a needle of 1.5 mm of diameter.
2. 0,5 g of ink were weighted and mixed with 50 ml of the deionised water.
3. The ink was injected onto the bubble with a pipette and a video was obtained. This experiment was named “Deionised water”.
4. Steps 1, 2, and 3 were repeated with all the ink distributions obtained.
5. A surfactant containing solution was prepared and transferred to the tank where the air bubble was created. The mixture was stirred for several minutes.
6. 0,5 g of ink were weighted and mixed with 50 ml of the solution that contains the surfactant, injected onto the bubble with a pipette and a video was obtained. These experiments were named “surfactant”.

7. Steps 5 and 6 were repeated with all the ink distributions obtained.
8. The solution was transferred to the vessel and CaCl_2 was added in order to adjust water hardness to 19°HF .
9. 0,5 g of ink were weighted and mixed with 50 ml of the solution that contains CaCl_2 , injected onto the bubble with a pipette and a video was obtained. This experiment was named “ 19°HF ”.
10. Steps 8 and 9 were repeated with all the ink distributions obtained.
11. The solution was transferred again to the vessel, and pH was adjusted with a sodium hydroxide solution to 9-10. The solution was stirred enough time to allow the stabilization of pH.
12. 0,5 g of ink were weighted and mixed with 50 ml of the solution that had an alkaline pH, injected onto the bubble with a pipette and a video was obtained. This experiment was named “Alkaline pH”.
13. Steps 11 and 12 were repeated with all ink distributions obtained.
14. The solution was transferred to the vessel and sodium silicate was added to the solution in order to have a concentration of 0,0017 M.
15. 0,5 g of ink were weighted and mixed with 50 ml of the sodium silicate containing solution, injected onto the bubble with a pipette and a video was obtained. This experiment was named “0,0017 M Sodium Silicate”.
16. Steps 14 and 15 were repeated with all ink distributions obtained.
17. The solution was transferred again to the vessel and more sodium silicate was added to obtain a concentration of 0,017 M.
18. 0,5 g of ink were weighted and mixed with 50 ml of the sodium silicate solution, injected onto the bubble with a pipette and a video was obtained. This experiment was named “0,017 M Sodium Silicate”.

19. Steps 17 and 18 were repeated with all ink distributions obtained.

Figure 3.7 shows in a scheme all the experiments that have been done and the videos obtained.

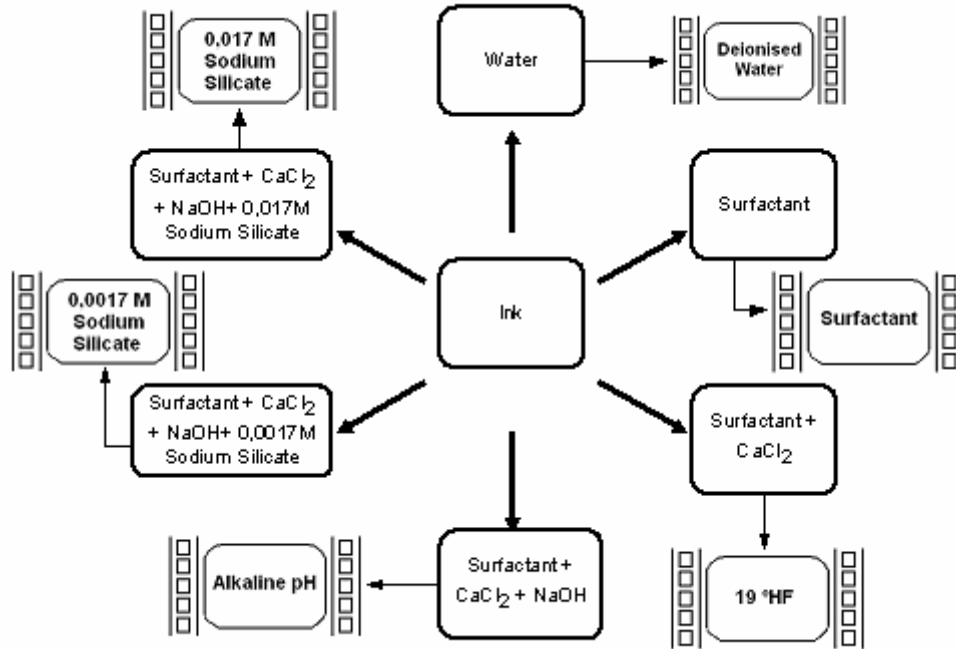


Figure 3.7: Scheme of the experiments and the videos that have been obtained.

3.3.4 Influence of ink size on its adsorption at bubbles surface

Ink removal efficiency in flotation depends on ink size distribution. Mac Cool (1992) showed that flotation maximum efficiency was obtained when ink size was comprised between 40 and 100 μm . For bigger and smaller ink, collision and adhesion efficiency experiment a significant drop.

With the images available, which came from a single or a duplicate ink injection, it has not been possible to compare ink attachment efficiency of different ink size distributions. Since an increase or decrease of the ink area adsorbed to the air bubble for different ink distributions can be attributed to either a variation on adsorption efficiency or to a variation due to the mean diameter of the ink injected. In other words, the ink fraction $200 < \varnothing < 400$ has a mean area of $0,07 \text{ mm}^2$ whereas the ink fraction $80 < \varnothing < 120$ has a mean area of $0,007 \text{ mm}^2$, so the adsorption of an ink particle of the bigger size

will increase the area measured by $0,07 \text{ mm}^2$ approximately whereas the adsorption of an ink particle of the smaller size will increase the ink area $0,007 \text{ mm}^2$.

Different ink size distributions have been injected on bubble surface. Figure 3.8 shows ink adsorbed on bubble surface with different ink size distributions.

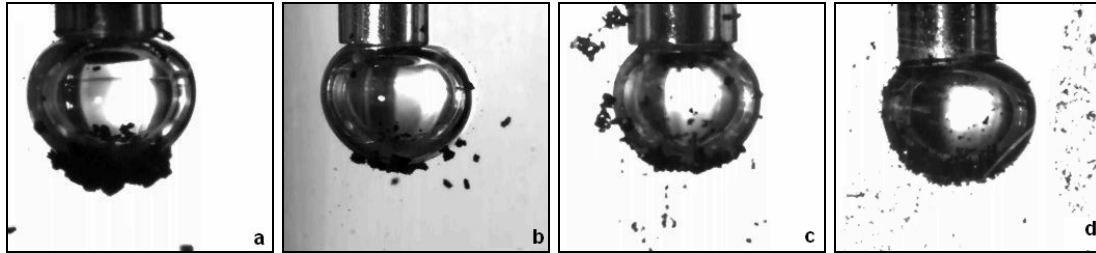


Figure 3.8: Images illustrate ink adhesion on bubble surface. Different ink distributions have been injected. a) $200 < \varnothing < 400$. b) $120 < \varnothing < 200$, c) $80 < \varnothing < 120$, d) $\varnothing < 80$. Surfactant used: Sulfofon 101.

Figure 3.8 shows that ink adhesion on bubble surface was observed for all ink distributions tested. In these conditions it was difficult to quantify which ink distribution has a bigger adsorption on the air bubble surface.

In the following sections all the comparisons will be done within each ink distribution.

3.3.5 Influence of chemical composition of the suspension on ink-bubble adhesion

In this section the influence of the suspension chemical composition on ink-bubble adhesion will be studied.

Videos have been obtained following the protocol described in section 3.3.3. using ink with a mean diameter comprised between 400 and 200 μm .

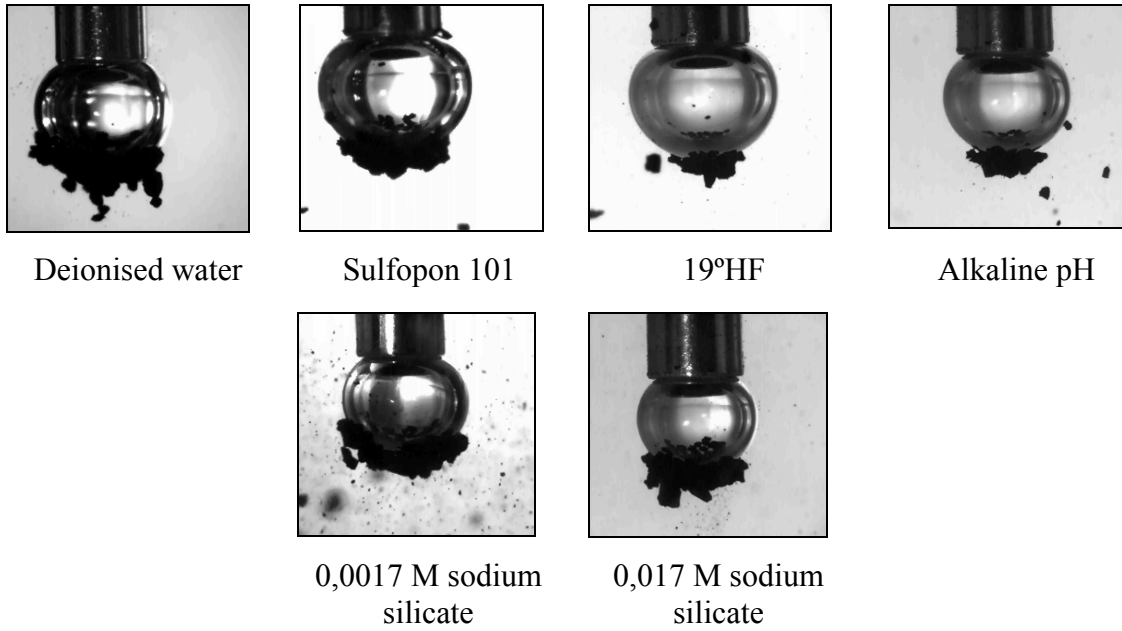


Figure 3.9: Evolution of ink adhesion on bubble surface with different suspensions. Ink distribution $200 < \varnothing < 400 \mu\text{m}$

Figure 3.9 shows an example of the evolution of ink adsorption on bubble surface with different solutions. These images have been analysed with SigmaScan Pro software following the procedure described in section 3.3.2. using the needle diameter of each picture as a calibration parameter. When subtracting operation was applied to each picture, Figure 3.10 was obtained.

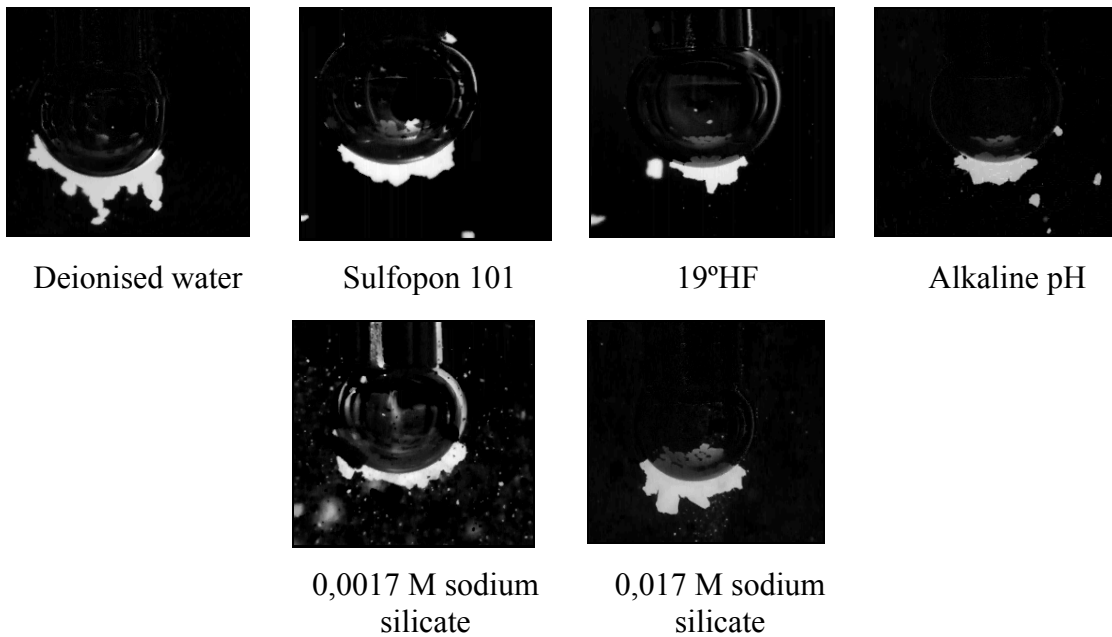


Figure 3.10: Resulting images obtained when ink-bubble image (Figure 3.9) was subtracted from bubble image.

When 0,0017 M sodium silicate was used a white outline around the air bubble was observed. This outline indicated that the needle and the bubble had moved during ink injection, but it did not affect ink area measurement. When division operation was applied to each picture, Figure 3.11 was obtained.

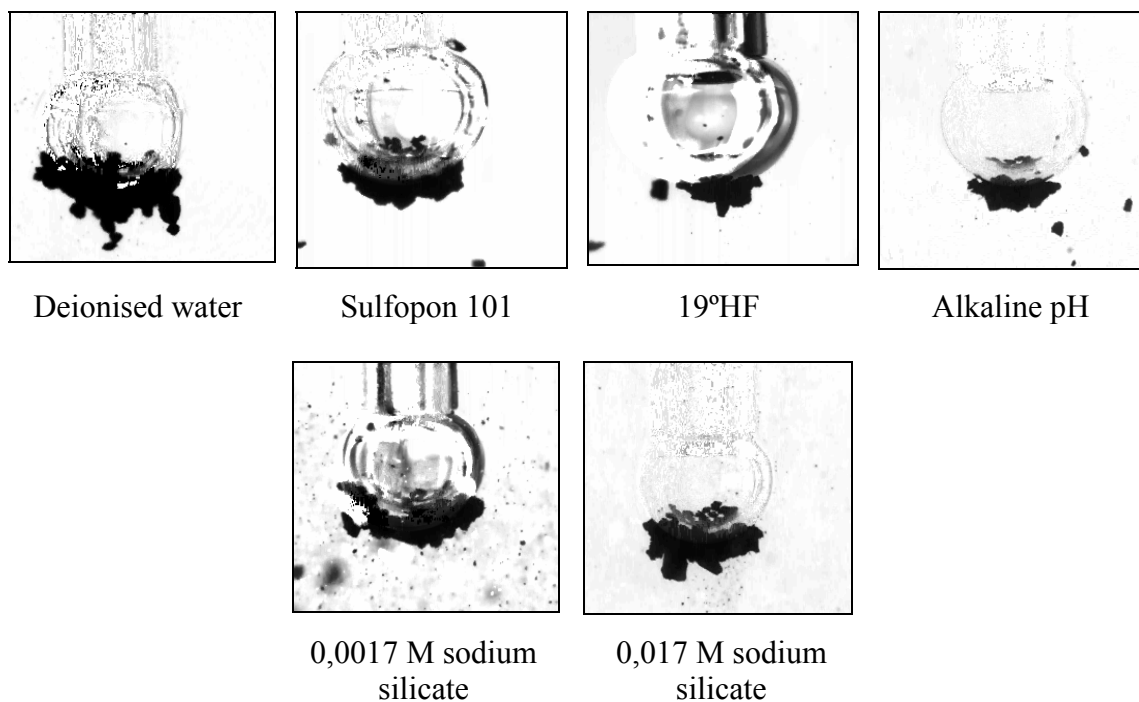


Figure 3.11: Resulting images obtained dividing bubble pixel intensities from the ink-bubble image (Figure 3.9).

When ink was suspended with surfactant and calcium chloride (19°HF) a grey outline around the air bubble was observed (Figure 3.11) indicating that a movement of the air bubble had occurred during ink injection. But in Figure 3.11, no clear indication of displacement of the air bubble was observed when 0,0017 M sodium silicate was used. So subtracting and division operations are sensitive to air bubble displacement in a different way. Visually, division operation gives an ink area more similar to the real amount of ink adsorbed at the air bubble surface than subtraction.

Figure 3.12 represents the ink area measured when division and subtraction operations were applied to the images obtained.

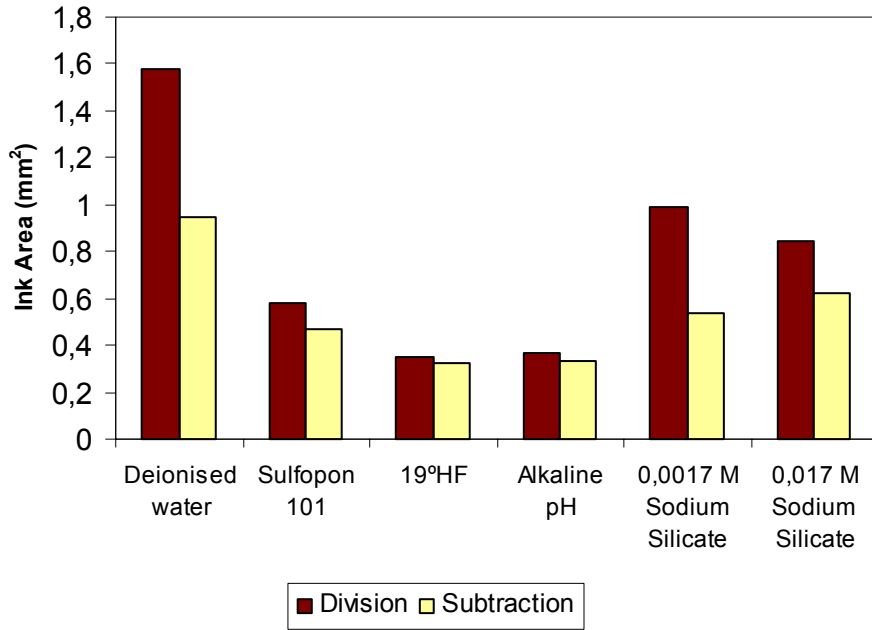


Figure 3.12: Evolution of area of ink adsorbed at a bubble surface in function of chemical composition of the suspension. Ink distribution: $200 < \varnothing < 400$, Surfactant: Sulfofon 101.

First of all it can be observed that areas obtained when division operation was applied are bigger than the areas obtained when subtraction operation was applied, but in both cases the same trend in function of suspension chemical composition was observed.

The area of ink adsorbed at the air bubble surface decreased when any chemical was added to the suspension. This result agrees with Magda (1999) who find out that the addition of a surfactant reduced the contact angle between the ink and the solution decreasing ink hydrophobicity and ink-bubble affinity.

No significant differences in the area of ink adsorbed at bubble surface were observed between “surfactant”, “19° HF” and “Alkaline pH” videos. This fact could be related to the chemical composition of the surfactant. Sulfofon is composed by a mixture of two sulfuric acid ester salts. It maintains its interfacial activity in hard water and it is soluble at neutral and alkaline pH (Rosen, 1989).

An increase on the area of ink adsorbed at the bubble surface was observed when sodium silicate was added. Sodium silicate had been attributed different roles in flotation deinking processes. Almost all authors agree that sodium silicate's main function is to stabilize the hydrogen peroxide used to bleach the pulp in the pulper. In

addition sodium silicate has buffering and saponification properties (Ferguson, 1992a; Ferguson, 1992b). Sodium silicate assists in the dispersion of the ink particles and influences their size (Ali *et al.*, 1994; Mahagaonkar *et al.*, 1997; Pèlach *et al.*, 2001; Read, 1991). Also, it appears to act as an ink collector (Santos *et al.*, 1996), and it reduces fiber losses and suppresses the flotation of fillers (Liphard *et al.*, 1993; Mathur, 1995; Turvey, 1990). However, some authors claim that sodium silicate has no influence on the final brightness (Mak *et al.*, 1993; Mathur, 1995; Zabala *et al.*, 1988). The increase of ink adsorption at bubble surface observed in the present work when sodium silicate was added could agree with the ink collector role reported by Santos (1996).

When sodium oleate was used as a surfactant, instead of Sulfopon, the pictures obtained are shown in Figure 3.13.

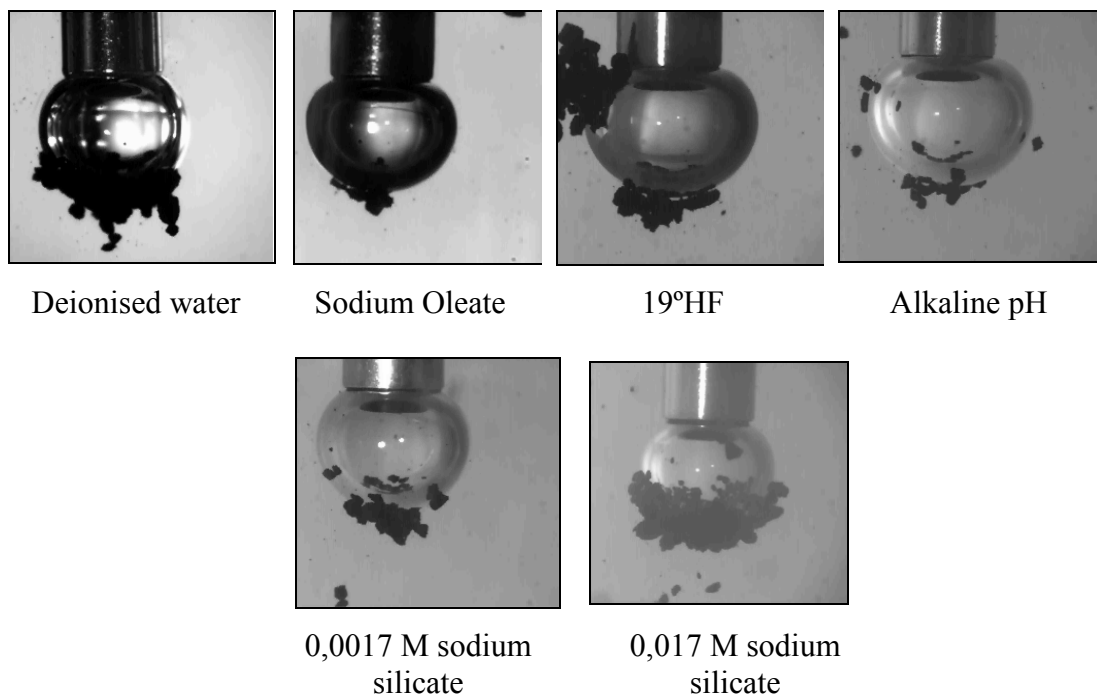


Figure 3.13: Evolution of ink adhesion on bubble surface when sodium oleate was used as a surfactant. Ink distribution $200 < \varnothing < 400 \mu\text{m}$

The area of ink adsorbed at bubble surface had been measured applying division and subtraction operation as it had been previously described. The evolution of the area of ink adsorbed to the air bubble surface is shown in Figure 3.14.

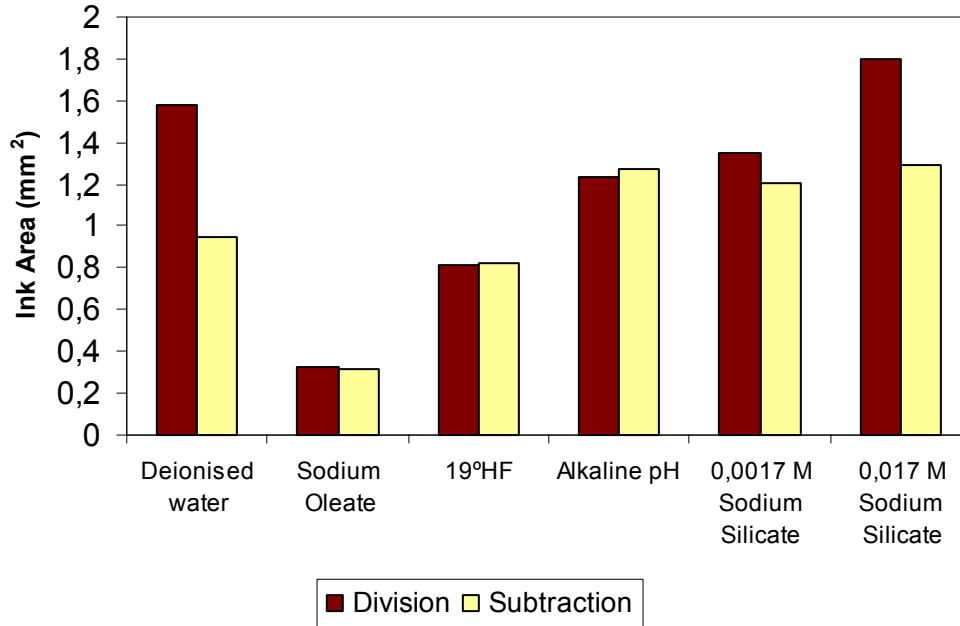


Figure 3.14: Evolution of area of ink adsorbed at a bubble surface in function of chemical composition of the suspension. Ink distribution: $200 < \varnothing < 400$, Surfactant: Sodium Oleate.

Figure 3.14 shows that there were some differences between division and subtraction operations. Ink areas obtained with subtraction operation were smaller than the ones obtained with division operation. Comparing results of Figure 3.14 with the pictures of Figure 3.13 it can be observed that division best represents ink adsorption evolution in function of the chemical composition of the suspension than subtraction.

A decrease on the area of ink attached to the air bubble was observed, in Figure 3.14, when sodium oleate was added to the solution, but an increase of the area of ink attached to the air bubble was observed when calcium chloride was added. This fact may be due to the sodium /calcium oleate chemistry.

Sodium oleate is a well known dispersant that can be activated for flotation after repulping by addition of calcium (Johansson *et al.*, 1996). Masamitsu (1994) found that the dispersant solution that gave the best results for ink removal during repulping gave poor results for ink separation during flotation.

When sodium oleate was used in deionised water it behaved as dispersant giving good ink dispersion on the solution but poor ink adsorption at bubble surface. When calcium

was added to the solution calcium oleate precipitation occurred. Calcium oleate is a collector that promotes ink adsorption at bubble surface. Calcium oleate precipitation is increased at alkaline pH so calcium oleate concentration increases in the solution increasing ink adsorption (Johansson *et al.*, 1996).

The stationary bubble facility was a good tool to qualitatively measure the influence of the chemistry on ink-bubble adsorption but it was not a reproducible system. Figure 3.15 shows two repetitions of different assays.

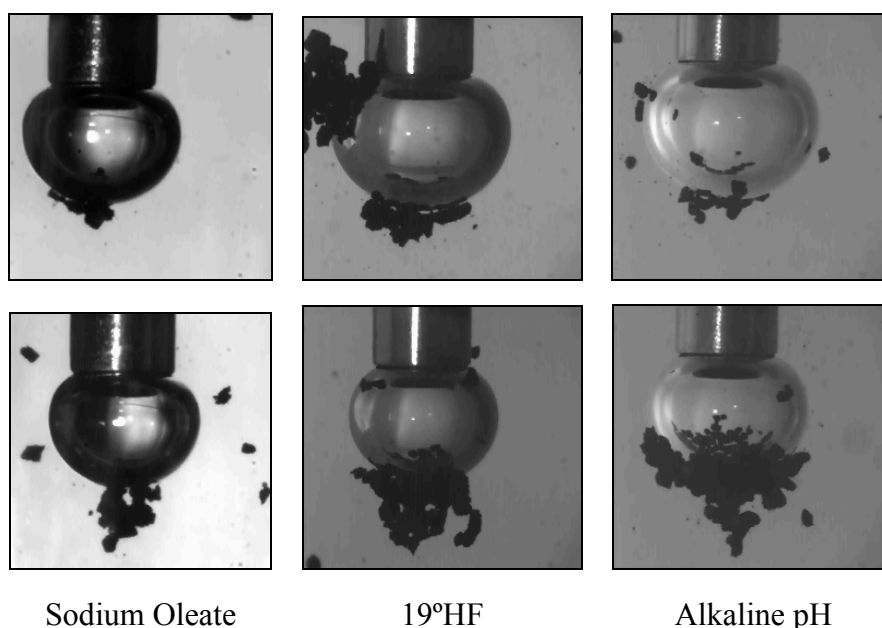


Figure 3.15: Repetitions of ink-bubble adsorption assays.

It can be seen that the amount of ink adsorbed on the air bubble depended on many conditions. The one that had a major influence was the position of the pipette during ink injection. With this injection system it was impossible to fix injection conditions. So ink area values must not be considered strictly but as indicators that a given chemical improves or gets worse ink adsorption at bubble surface. In this project if duplicate videos were available, ink areas measured were averaged.

With regard of the two image arithmetics (division and subtraction) used to measure the ink area adsorbed at the bubble surface, it has been found that they gave comparable results. Division was chosen to study the rest of the conditions since during the procedure the air bubble is removed from the image whereas with subtraction air bubble and ink were modified.

In order to compare the effectiveness of the two surfactants studied, in the ink adsorption process, a new ink adsorption ratio has been defined as the increase or decrease of ink adsorption area at bubble surface when an additive is added to the solution. It can be calculated using the following equation 3.1.

$$\text{Ink adsorption ratio} = \frac{\text{Ink area with an additive}}{\text{Ink area with water}} \quad 3.1$$

To use this equation it is necessary to assume that in each assay the same amount of ink was injected on the bubble surface. Considering that in all the assays done the same amount of ink was suspended in the same volume of suspension (section 3.3.3). When surfactant was in the solution good ink dispersion was obtained, but when deionised water was used, it was very difficult to mix the ink particles with water due to ink hydrophobicity.

Figure 3.16 compares oleate and sulfofon efficiency using ink adsorption ratio.

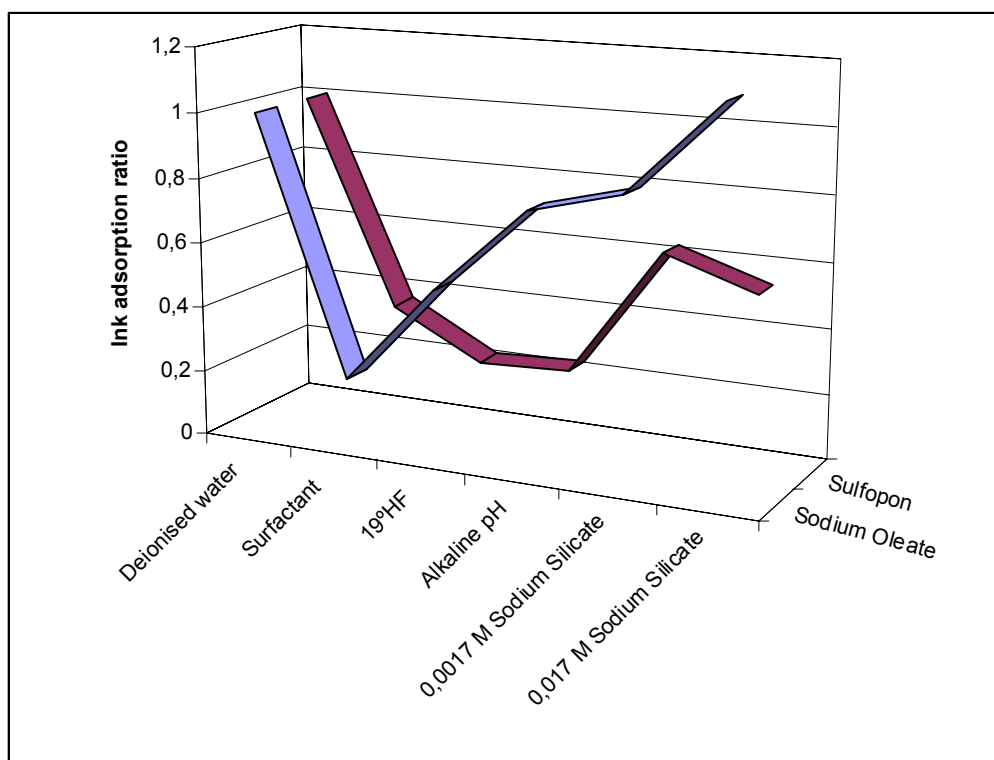


Figure 3.16: Ink adsorption ratio for different chemistries. Surfactants: Sulfofon and sodium oleate.

Surfactant addition reduced ink adsorption ratio for the two surfactants studied. It is possible that both surfactants reduce ink hydrophobicity as it has been previously reported (Magda *et al.*, 1999).

When calcium was added, differences between the two surfactants arise. When sulfofon was used no variation on in adsorption ratio was observed. This agrees with sulphuric acid ester salts chemistry, which maintains its interfacial activity in hard water (Rosen, 1989). A pronounced increase on ink adsorption ratio was observed when oleate was used. This fact also agrees with sodium/ calcium oleate chemistry.

Sodium oleate is a well known dispersant, so it disperses ink in the aqueous solution but it not enhances ink adsorption at the air bubble surface. When calcium is added, calcium oleate formation occurs. Calcium oleate is a well known collector that promotes ink adsorption at the air bubbles surface. In Figure 3.16 this collection capacity is shown by an increase of ink adsorption ratio. Figure 3.16 highlights the oleate calcium dependence in flotation deinking systems.

Other ink size distributions have been studied. Figure 3.17 plots ink adsorption ratio against solution chemical composition for an ink size distribution $120\mu\text{m} < \varnothing < 200 \mu\text{m}$.

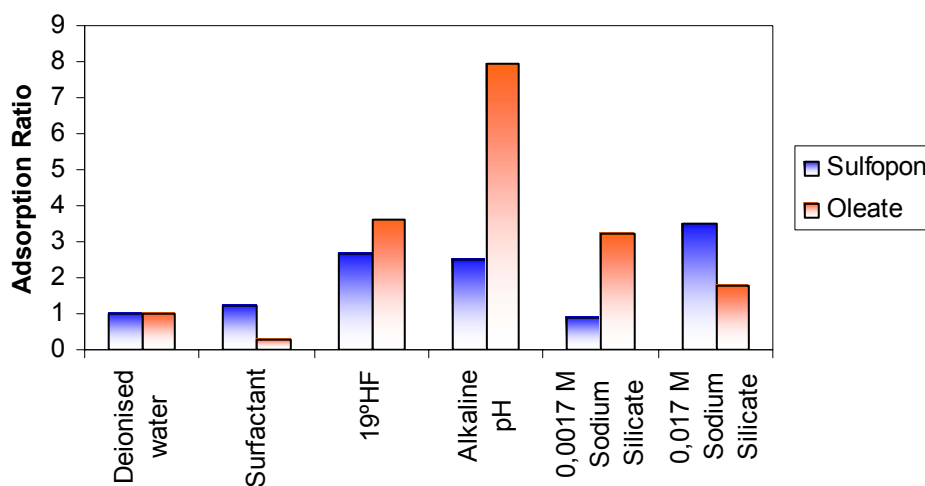


Figure 3.17: Adsorption ratio for different chemistries. Ink distribution: $120\mu\text{m} < \varnothing < 200 \mu\text{m}$

Regarding oleate a decrease in the adsorption ratio was observed when surfactant was added to the solution, but adsorption ratio increased when calcium was added. The

adsorption ratio obtained at alkaline pH is very high. The videos showed that more ink was injected over the air bubble in alkaline conditions than in other conditions studied. So this could explain the high value of ink adsorption ratio obtained. As it has been previously mentioned it was very difficult to inject always the same amount of ink, with the pipette placed in the same position. All these parameters may cause variations on the amount of ink injected and adsorbed at the air bubble surface. In order to obtain quantitative and reliable values it is necessary to change ink injection procedure to assure that always the same amount of ink is injected over the air bubble.

When sulfopon was used as a surfactant, the adsorption ratio increased when calcium or alkaline medium was added. Figure 3.18 shows the images used to calculate the ink adsorption ratio. It can be seen that ink adsorption when there was only water in the solution was very poor, so this could be the cause of the high adsorption ratios obtained for all the other conditions.

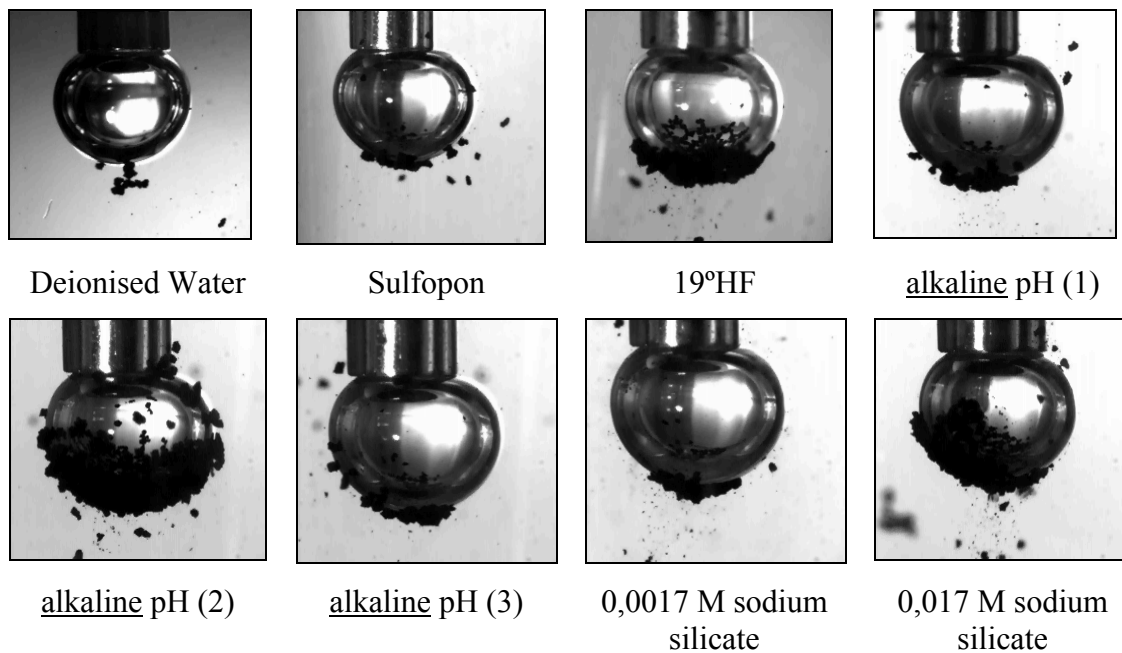


Figure 3.18: Evolution of ink adhesion on bubble surface with different suspensions. Ink distribution: $120\mu\text{m} < \varnothing < 200\mu\text{m}$.

Figure 3.18 also shows the results of three ink injections in alkaline conditions. It can be observed that the amount of ink adsorbed was different after each injection pointing out the lack of reproducibility that the system had.

Also smaller ink fractions ($80 \mu\text{m} < \varnothing < 120 \mu\text{m}$ and $\varnothing < 80 \mu\text{m}$) have been studied but ink particles were too small to be quantified with image analysis. With these ink distributions an imperceptible movement of the air bubble modifies ink area measurements.

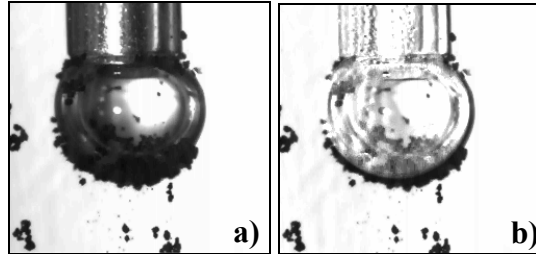


Figure 3.19: Ink distribution $80 \mu\text{m} < \varnothing < 120 \mu\text{m}$. a) Sulfofon in water with 19°HF hardness. b) Image after having applied division operation.

Figure 3.19 illustrates the black outline around the air bubble which makes impossible to quantify the area of ink adsorbed at the bubble surface. This effect was more important when ink size was $\varnothing < 80 \mu\text{m}$.

The stationary bubble facility could be a useful tool to perform preliminary studies of the influence of different chemicals on ink-bubble adsorption provided that ink injection system is modified to assure the reproducibility of the results.

The suspended bubble facility is a system where all conditions are more similar to a flotation process, but it is more difficult to operate. In the next section a description of the suspended bubble facility and the experiments done is given.

3.4 Suspended Bubble Facility

This section describes visualization of toner ink in the suspended bubble facility. In this facility, bubbles are suspended in a down flow of water in an observation pipe.

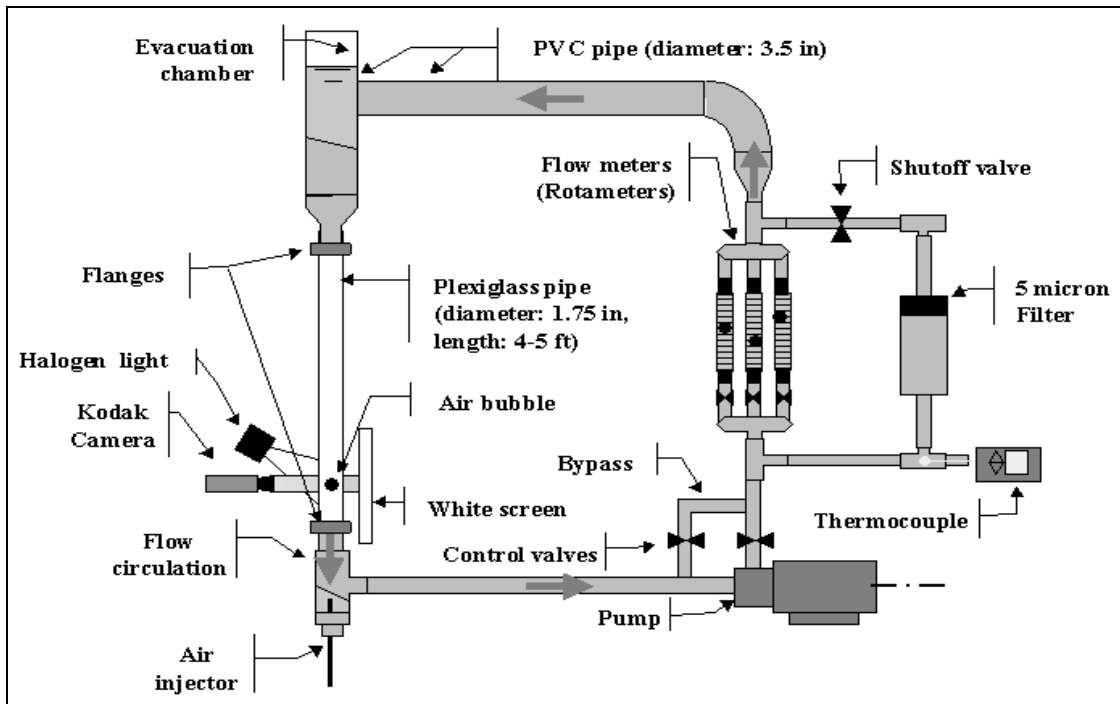


Figure 3.20: Bubble suspending facility schematic diagram (Davies *et al.*, 2002).

The bubble suspending facility was designed to model the bubbly flow in a DAF unit. As the bubbles rise in a fluid, ink adsorbed to the bubble surface. To observe this adsorption, rather than having a camera following a bubble when the bubble was rising, having a stationary camera where a carefully controlled down flow of water kept a bubble in a fixed field of view was chosen because the mechanics of a rising camera were unfeasible.

The current facility stood about 8.5 feet (2.4m) tall and held 7.5 liters of water. Figure 3.20 shows the detailed schematic drawing of the bubble suspending facility. Arrows on the facility diagram (Figure 3.20) showed the circulation of water from the pump, through the flow meters, through a large elbow and holding chamber made from 3½ - inch (9cm) PVC, down through the clear Plexiglas 2-inch (5cm) I.D. pipe, and then back to the suction of the pump. The pump was a 1/8 HP Cole-Parmer Magnetic Drive Pump. It ran at 3200 radians per minutes and was specified to deliver 14 GPM (GLM = Gallon Per Minute, 14GPM=64L/min) at 10 ft (3m) of head. The inlet was 1 inch (2.5cm) and the outlet was ½ inch (1.3cm). The rotameters were Cole-Parmer polysulfonone direct reading in line flow meters with 316 stainless steel floats. Three flow meters were piped in parallel each for measuring different flow regimes: 0.1-1.0 GPM (0.4-4.0 L/min), 0.2-2.0 GPM (0.75-7.5 L/min), and 2.0-20.0 GPM (7.5-75.0

L/min). The holding chamber allowed bubbles to leave the water stream. At the base of the chamber were close-packed, vertical $\frac{1}{4}$ inch tubes that aligned the down flow entering the clear vertical tube (Rossi, 1998). An Omni Water Filter with a 5-micron filter cleaned and removed any contaminants that were in the system. It was installed in a bypass loop, so it could be shut off or the whole flow could pass through it for cleaning.

The facility suspended bubbles in a clear pipe for observation. The bubble injection system used a compressed gas cylinder for the injection of air. The cylinder provided enough pressure to overcome a check valve and the pressure of the down flow of water. The check-valve was placed in the needle connection outside the loop to prevent back flow of air or water. Medical grade needles with luer hubs were connected to a luer-lock connection at the end of $\frac{1}{4}$ -inch (0.65cm) stainless steel tubing and connected to the column with a swagelock bolt and ferrule. This supplied air through tubing to flat-tip medical grade needles to create bubbles with consistent sizes. Bubbles were injected at the base of the clear tube through the orifice of the needle. This injection mechanism allowed bubbles to be injected so particles (ink) in flow around the suspended bubble can be imaged over time to quantify adsorption rates.

3.4.1 Imaging system

The imaging system described in section 3.3.1 was used replacing the Edmund Video Zoom Microscopes VZM 300I focus lens by a Micro-Nikkor 60mm AF close-up lens.

Videos were recorded with a mean field of view of 1.2 cm^2 (maximum of 1.7 cm^2 and a minimum of 0.74 cm^2). With this lens some resolution was lost, but the field of view was increased.

A detailed description of the lens is given in Annex 3.1

3.4.2 Experimental protocol

All the experiments in the suspended bubble facility were done following the next protocol.

1. The loop was filled with a model chemistry solution.
2. A flow of bubbles was created on the column.
3. The loop was turned on and the water flow was adjusted to make the bubbles stay in the field of view of the camera for at least 1 second. (For the videos recorded, the flow was around 2gpm= 7,5 Lpm).
4. The loop was stopped (but not the bubble flow) and the ink solution was added on the top of the column.
5. The camera was set on Rec Ready.
6. The loop was turned on and when some bubbles went through the camera field of view Trigger was pressed. A long video was recorded, but only the frames where a bubble was present were downloaded.
7. A calibration frame of the column was recorded once the camera was focused. This frame had been inserted at the beginning of each video.

The suspending bubble flow facility needed 7,5 liters of water. For each experiment 8,5 liters of solution were prepared to have enough solution to prepare ink suspensions.

Two model solutions were chosen from all the series done in the stationary bubble facility.

- 0,01 g/l of Sulfofon 101, 19°HF, pH= 9,5-10
- 0,1 g/L of sodium Oleate, 19°HF, pH= 9,5-10

With the suspended bubble facility toner ink from two different sources had been compared:

- Black LaserJet Toner Cartridge 92298A used in a Hewlett Packard LaserJet 4 Printer.
- Sharp- JX-95NT-TC Toner kit used in a Sharp SD 3062 photocopy machine.

Sharp-model ink was prepared according to the procedure described in section 3.2.1. HP-model ink was prepared following the same procedure, but screens size was slightly different. The screens used were: 475 μm , 250 μm , 150 μm , 75 μm . Ink fractions used were:

- 250 $\mu\text{m} < \varnothing < 475 \mu\text{m}$
- 150 $\mu\text{m} < \varnothing < 250 \mu\text{m}$
- 75 $\mu\text{m} < \varnothing < 150 \mu\text{m}$
- $\varnothing < 75 \mu\text{m}$

The symbol \varnothing represents the ink mean diameter.

To decide the amount of ink that must be added on the loop, videos were recorded with 2, 3 and 5g of ink.

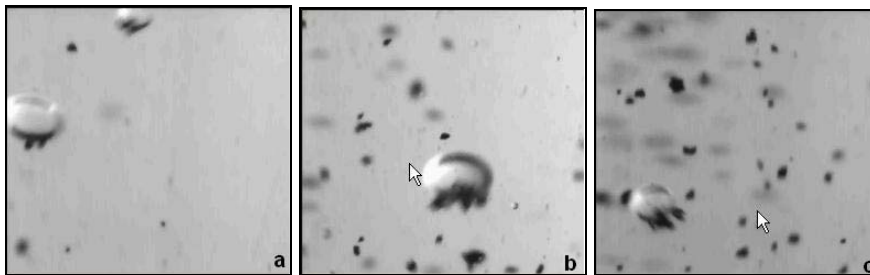


Figure 3.21: Frames corresponding to the injection of 2 (a), 3 (b) and 5(c) grams of toner ink of $250 \mu\text{m} < \varnothing < 475 \mu\text{m}$ in the suspended bubble facility.

No significant differences were observed between adding 3 or 5 grams of ink, so in the following experiments 3 grams of ink were injected on the suspended bubble facility.

3.4.3 Quantification of ink adsorption by image analysis

Some attempts to quantify the amount of ink adsorbed on the bubble surface were done with images obtained in the suspended bubble facility. Figure 3.22 shows an example of an image obtained.

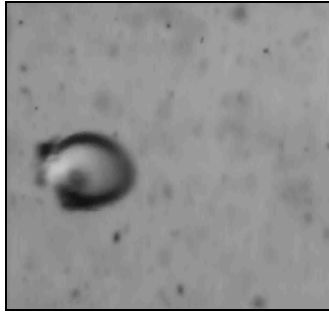


Figure 3.22: Ink adsorbed at a bubble surface in the suspended bubble facility. Ink HP $75 \mu\text{m} < \varnothing < 150 \mu\text{m}$. Surfactant: Sulfofon

With this facility it was impossible to have images of the air bubble with and without ink located in the same position in order to apply image arithmetic's in the same way done with the stationary bubble facility. It was necessary to find a transformation able to change either air bubble or ink intensity using the image of the air bubble with ink.

Image arithmetic's were applied, but combining the same image. Since in this case we wanted to highlight ink particles attached to the air bubble, subtraction or division operations were not suitable, on the other hand addition operation could be a good option. Addition operation adds the source image to the destination image with the results replacing the destination image.



Figure 3.23: Result of applying addition operation to an image.

As a result of addition operation we obtained an image (Figure 3.23) where the background was removed from the picture, but it had not been able to separate ink and air bubble intensities.

Some filters were applied. Clearfield was used to correct images with uneven lighting. This command required a clearfield image (an image taken with no objects in the field,

thus it showed only the lighting pattern). The image was then, pixel by pixel, divided by the clearfield image. The resulting image was rescaled to the intensity range of the original image.

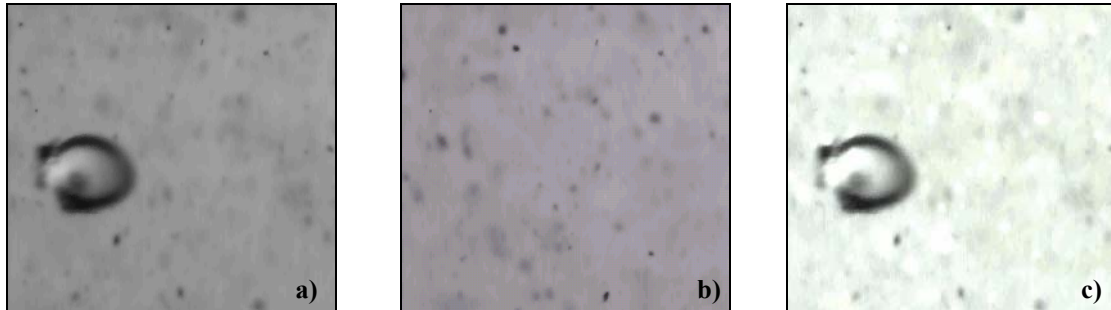


Figure 3.24: a) Original Image, b) Clearfield image, c) Result of applying clearfield filter

Figure 3.24 shows that clearfield was able to remove some of the background but it did not change ink or air bubble intensity.

Other filters such as a laplacian, a sharpening filter were tried but no success was obtained. In the following sections only visual comparison of the pictures obtained will be done.

3.4.4 Surfactant influence on ink adsorption at bubble surface

Photocopy toner ink was added to the suspended bubble facility. Figure 3.25 shows ink adsorption in function of ink size distribution.

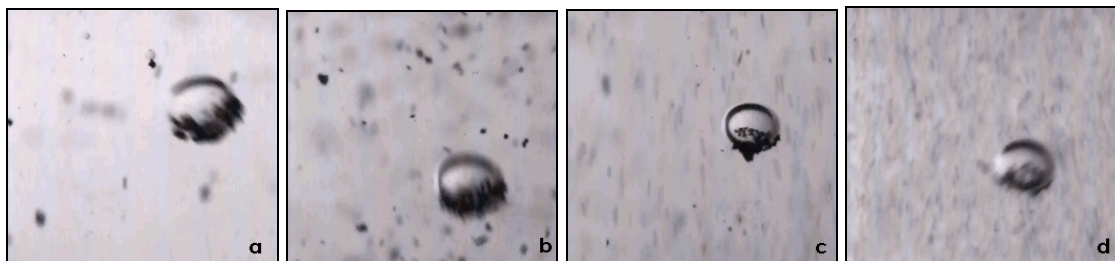


Figure 3.25: Frames extracted from the videos of the suspended bubble facility. Surfactant: Sulfopon.
a) ink size $200\ \mu\text{m} < \varnothing < 400\ \mu\text{m}$ b) $120\ \mu\text{m} < \varnothing < 200\ \mu\text{m}$ c) $80\ \mu\text{m} < \varnothing < 120\ \mu\text{m}$ d) $\varnothing < 80\ \mu\text{m}$

No significant differences were observed between images **a** and **b** of Figure 3.25. A decrease of ink adsorption was observed for the smaller ink fractions studied (frames **c** and **d** of Figure 3.25). All ink particles were located at the lower part of the air bubble. This fact could be caused by the water flow around the air bubble.

Figure 3.26 was obtained using sulfofon as a surfactant. It can be observed that two air bubbles were held together by ink particles while each air bubble had other ink particles adsorbed on its surface.



Figure 3.26: Frame corresponding to the video july21_susp_shp_120_200_sulf_1fast, two bubbles were held together by ink particles.

Figure 3.27 shows ink adsorbed at bubbles surface when oleate was used as a surfactant. Ink attachment was observed for all ink distributions studied.

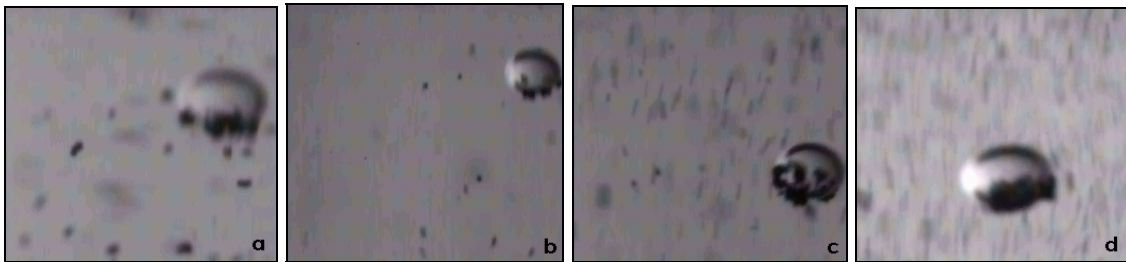


Figure 3.27: Frames extracted from the videos of the suspended bubble facility. Surfactant: Oleate
a) ink size $200\ \mu\text{m} < \varnothing < 400\ \mu\text{m}$ b) $120\ \mu\text{m} < \varnothing < 200\ \mu\text{m}$ c) $80\ \mu\text{m} < \varnothing < 120\ \mu\text{m}$ d) $\varnothing < 80\ \mu\text{m}$

Comparing sulfofon and oleate (Figure 3.25 and Figure 3.27), an increase of the small ink ($\varnothing < 80\ \mu\text{m}$) adsorption on the air bubble was observed when oleate was used. Calcium oleate could be able to agglomerate small ink particles into a bigger ones improving ink adsorption at the air bubble surface. Sulfofon did not have this agglomeration capacity.

3.4.5 Printer (Hp) ink adsorption visualization

Ink from a LaserJet printer, prepared following the procedure described in section 3.2.1, was added to the suspended bubble facility.

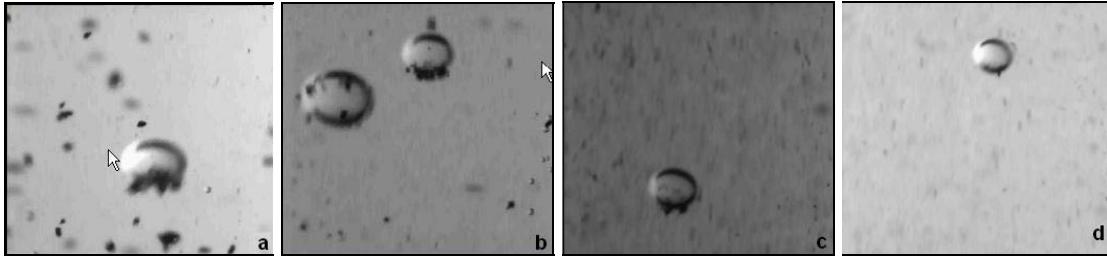


Figure 3.28: Frames extracted from the videos of the suspended bubble facility. Surfactant: Sulfopon. a) ink size $250\ \mu\text{m} < \varnothing < 475\ \mu\text{m}$ b) $150\ \mu\text{m} < \varnothing < 250\ \mu\text{m}$ c) $75\ \mu\text{m} < \varnothing < 150\ \mu\text{m}$ d) $\varnothing < 75\ \mu\text{m}$.

Figure 3.28 shows that as ink size decreased ink adsorption also decreased. This behaviour was also observed when ink from the photocopy machine was added to the suspended bubble facility (Figure 3.25). The two types of ink tested are toner, so it is logical that they have the same behaviour with regard to the adsorption at bubble surface.

When oleate was used as a surfactant (Figure 3.29) an increase of the adsorption of the small ink fractions was observed in comparison with sulfopon images (Figure 3.28). The agglomeration capacity of the sodium oleate solution with CaCl_2 and alkaline pH was also observed.

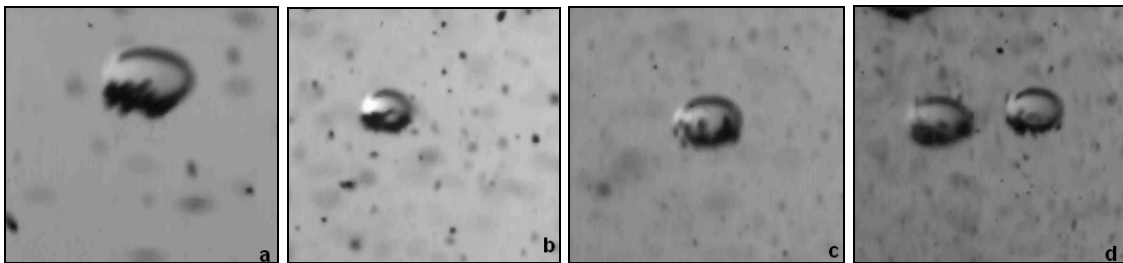


Figure 3.29: Frames extracted from the videos of the suspended bubble facility. Surfactant: Oleate, a) ink size $250\ \mu\text{m} < \varnothing < 475\ \mu\text{m}$ b) $150\ \mu\text{m} < \varnothing < 250\ \mu\text{m}$ c) $75\ \mu\text{m} < \varnothing < 150\ \mu\text{m}$ d) $\varnothing < 75\ \mu\text{m}$

No differences have been observed between the two toner inks studied. In both inks adsorption decreased when ink size distribution decreased. Oleate was able to agglomerate small ink particles into large ones promoting ink adsorption at the air bubble surface.

3.4.6 Evolution of bubble surface coverage with time

In this section we wanted to study the influence of the residence time, of the air bubble inside the column, on the adsorption of ink. An air bubble was kept during 10 minutes inside the column while ink was flowing around it.

No increase of the bubble surface coverage was observed when ink size was $250 \mu\text{m} < \varnothing < 475 \mu\text{m}$, $150 \mu\text{m} < \varnothing < 275 \mu\text{m}$ or $75 \mu\text{m} < \varnothing < 150 \mu\text{m}$. Whereas when ink was $\varnothing < 75 \mu\text{m}$ an increase of the bubble surface coverage with time was observed as Figure 3.30 shows.

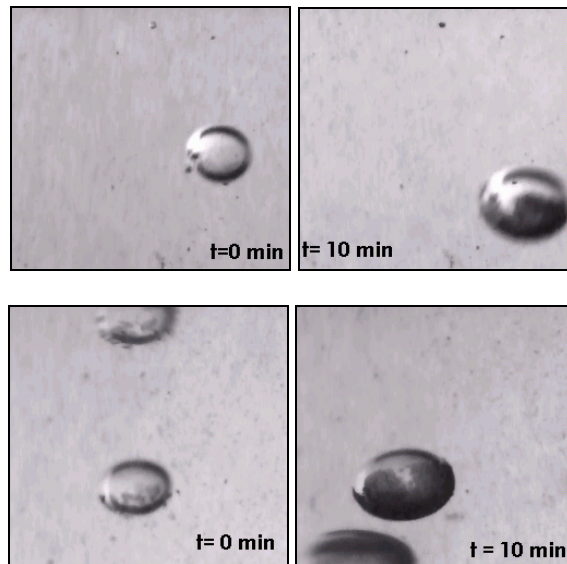


Figure 3.30: Evolution of bubble surface coverage with time. Top pictures, surfactant was sulfopon. Bottom pictures, surfactant was Oleate.

Any conclusion draw from these pictures must be considered with care because only one video could be recorded and the air bubbles of these videos were big, so they have a different movement in the column than smaller bubbles. It is possible that small bubbles have different bubble surface coverage.

Bubble surface covered faster when oleate was used as a surfactant. After 10 minutes about the 80% of the bubble surface was covered with ink whereas with sulfopon, after 10 minutes about 40-50% of the bubble surface was covered with ink.

Figure 3.30 allows seeing that toner ink adsorbs onto a bubble surface by forming a monolayer; this may indicate that ink-bubble adhesion forces are stronger than toner ink cohesive forces (Omota *et al.*, 2006).

3.5 Conclusions

The stationary bubble facility can be a good tool to study ink adsorption at air bubbles surface provided that ink injection system is modified in order to ensure that in each injection the same quantity of ink is injected over the air bubble surface and that the position of the pipette do not modify ink adsorption.

With image analysis we are able to measure the area of ink adsorbed on the air bubble. The role that calcium cations have on the activity of sodium/ calcium oleate system has been studied. Results obtained show an increase of the area of ink adsorbed to the air bubble when calcium is added to the system, confirming the collector activity attributed to calcium oleate. When the surfactant was a sulphuric acid ester salt (sulfofon), calcium showed no influence on ink adsorption.

It has been found that sodium silicate helps to collect ink particles enhancing its adsorption at air bubbles surface, but more experimentation is needed in order to clarify its role in flotation deinking processes.

The suspended bubble facility gives more reliable information about ink collision and adhesion processes to an air bubble surface but it has not been possible to measure the area of ink adsorbed at the air bubble. It would be necessary to change lighting conditions in order to have a higher contrast between ink particles and air bubble.

From the comparison of the videos obtained it has been found that calcium oleate can agglomerate small ink particles ($\varnothing < 80 \mu\text{m}$) into a size that can successfully collide and attach to the air bubble. Sulfofon has not shown this capacity.

The comparison of toner ink from two different sources has shown no differences regarding its adsorption at the air bubble surface.

**4 QUANTIFICACIÓ DE L'ADSORCIÓ DE TINTA TÒNER A LA
SUPERFÍCIE DE BOMBOLLES D'AIRE**

4.1 Introducció

Els resultats presentats en el capítol anterior han mostrat la capacitat del sistema estacionari per estudiar l'adsorció de tinta a la superfície de les bombolles d'aire. Però també han posat de manifest les limitacions d'aquest sistema, la principal ha estat la manca de reproduïbilitat del sistema d'injecció de la tinta.

L'objectiu d'aquest capítol ha estat construir el sistema estacionari a la Universitat de Girona, millorant el sistema de injecció de la tinta per assegurar la reproduïbilitat dels assaigs, així com estudiar el fenomen d'adhesió de la tinta a la superfície de la bombolla d'aire.

4.2 Millora del Sistema Estacionari

El sistema estacionari, tal i com s'ha explicat en el capítol anterior, consisteix en la creació d'una bombolla d'aire mitjançant una xeringa o agulla dins un recipient. Aquesta bombolla es manté en una posició fixa i s'indueixen les col·lisions entre la tinta i la bombolla. Els processos de col·lisió i adsorció de la tinta a la superfície de la bombolla són enregistrats mitjançant una càmera d'alta resolució. La Figura 4.1 mostra un esquema del muntatge fet a la Universitat de Girona.

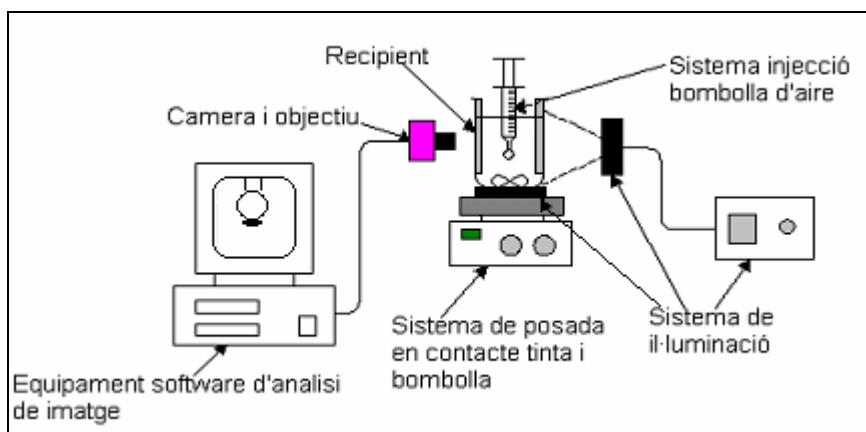


Figura 4.1: Esquema del sistema estacionari.

En aquest cas s'ha emprat una càmera d'alta velocitat Photonfocus MV-D640 amb un objectiu INFW32514MNC amb una distància focal de 25mm. Per tal d'obtenir una

magnificació adequada ha estat necessari acoblar un anell extensor entre l'objectiu i la càmera. Les característiques principals de la càmera, l'objectiu i la font de il·luminació utilitzada es descriuen a l'apartat A2 dels Annexes.

Tal i com s'ha pogut constatar en el capítol anterior, el principal paràmetre que cal modificar en el sistema estacionari és el mecanisme mitjançant el qual es posa en contacte la tinta i la bombolla d'aire. És necessari que aquest sistema no depengui de les condicions de injecció i que pugui ser repetitiu.

En lloc de crear la bombolla d'aire en el si d'una suspensió que no conté tinta, s'ha optat per crear la bombolla dins un recipient que ja conté la suspensió de tinta. La col·lisió entre la tinta i la bombolla s'indueix gràcies a l'acció d'un agitador magnètic.

S'ha utilitzat un agitador magnètic, model MR 3002 de la casa Hidolph, amb un imant de 2,9 cm de longitud i un diàmetre de 6 mm amb una velocitat de rotació de 250 rpm. Aquesta velocitat de rotació proporciona la turbulència adequada per induir un nombre elevat de col·lisions però no prou elevada com per provocar la separació de la bombolla de l'agulla.

També ha estat necessari modificar el recipient on es duen a terme els experiments ja que al situar l'agitador a l'interior d'un recipient cilíndric la tinta donava voltes al voltant de la bombolla sense arribar a col·lisionar-hi. Per aquest motiu s'ha decidit col·locar dos deflectors al recipient per tal d'afavorir aquestes col·lisions.

La Figura 4.2 mostra les línies de flux que es produeixen dins un recipient cilíndric amb i sense deflectors.

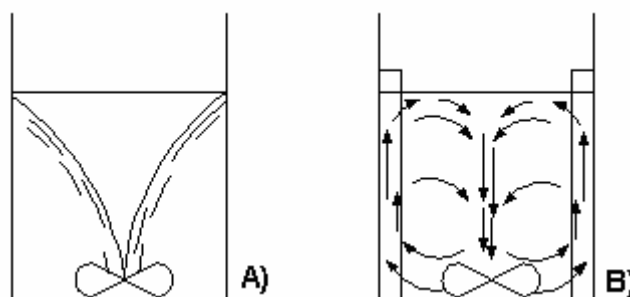


Figura 4.2: **A)** Línies de flux que es produeixen en un recipient sense deflectors. **B)** Línies de flux en un recipient amb deflectors

A la figura es pot observar que en el cas en que no hi ha deflectors el fluid va donant voltes circulars pel recipient, creant una petita depressió al centre d'aquest (just sobre on es troba situat l'imant). Per contra, la presència de deflectors provoca que es creïn corrents ascendents a les parets del recipient i corrents descendents al centre, d'aquesta manera s'aconsegueix una millor barreja de la solució que conté el recipient.

Els deflectors emprats són peces de plàstic rectangulars amb una longitud de 12,65 cm i una amplada de 1,3 cm. A la Figura 4.3 es mostra un esquema del recipient, amb els deflectors, on es crea la bombolla estacionària. El recipient té un volum de 250 ml.

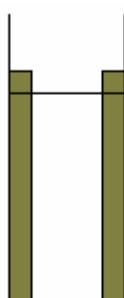


Figura 4.3: Recipient on es genera la bombolla estacionària.

Per tal de crear la bombolla estacionària dins el recipient s'ha emprat una agulla acoblada a una xeringa tal i com mostra la Figura 4.4.



Figura 4.4: Xeringa i agulla utilitzades per crear la bombolla estacionària, i un exemple de la bombolla obtinguda.

Ara bé, amb aquest sistema la bombolla roman poc temps unida a l'agulla, probablement perquè l'àrea de contacte entre l'agulla i la bombolla és petita. Per aquest motiu s'ha decidit generar la bombolla només amb una xeringa, tal i com mostra la Figura 4.5. Amb aquest segon dispositiu, l'àrea de contacte entre la bombolla i la

xeringa és més elevada fet que permet que la bombolla es mantingui estable durant més temps.

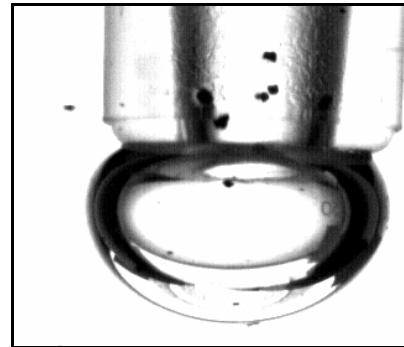


Figura 4.5: Xeringa utilitzada per crear la bombolla estacionaria i un exemple de la bombolla obtinguda.

Si es comparen les figures Figura 4.4 i Figura 4.5 es pot observar que mitjançant l'agulla s'obtenen bombolles petites i esfèriques mentre que amb la xeringa s'obtenen bombolles més grans i ovalades. En l'estudi realitzat s'han fet servir els dos sistemes.

Finalment, per tal de millorar el contrast entre la tinta i la bombolla, s'ha afegit una segona font de il·luminació sota el recipient on es crea la bombolla, tal i com mostra la Figura 4.6.



Figura 4.6: Configuració final del sistema estacionari

Amb aquesta segona font de il·luminació s'ha aconseguit que la part inferior de la bombolla sigui molt més clara, tal i com es pot veure a la Figura 4.7, de manera que el contrast entre la tinta adsorbida i la bombolla serà més elevat.

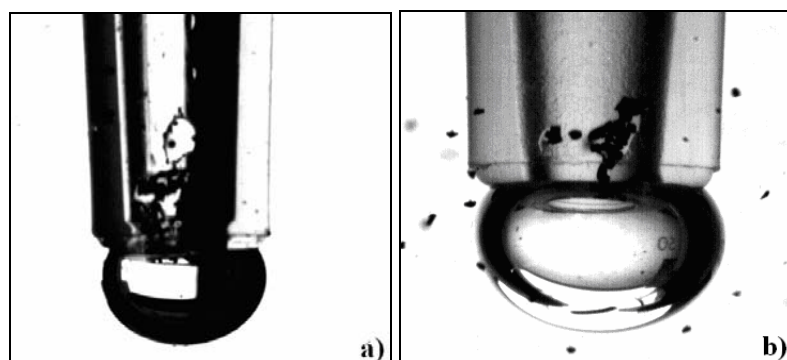


Figura 4.7: a) Imatge obtinguda amb una font d'il·luminació posterior.
b) Imatge obtinguda amb una font d'il·luminació a sota del recipient.

4.3 Quantificació de l'Adsorció de Tinta Mitjançant Anàlisi d'Imatge.

Una vegada s'han obtingut i gravat les imatges a l'ordinador és necessari tractar aquestes imatges per tal de quantificar la tinta que s'ha unit a la bombolla. La Figura 4.8 mostra un esquema del procediment i dels programes informàtics utilitzats.

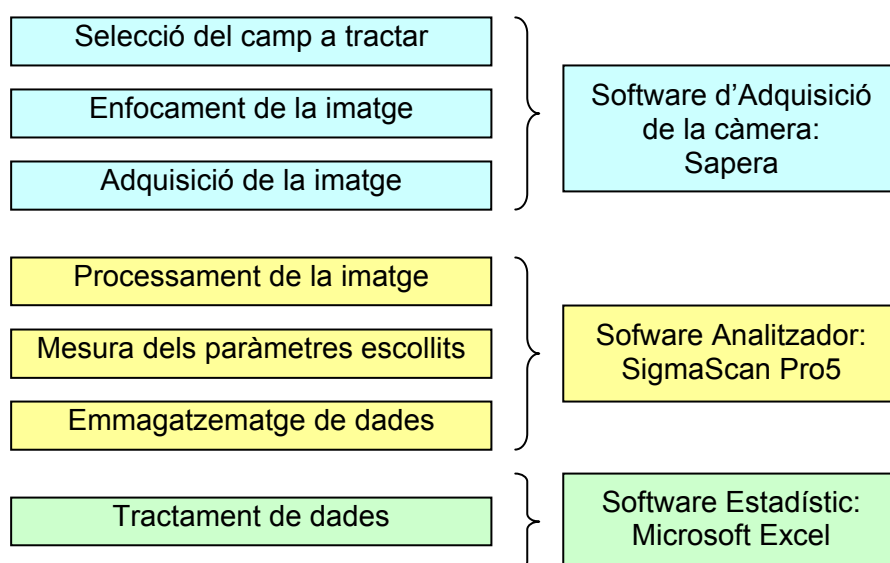


Figura 4.8: Procediment i programes informàtics utilitzats

Com es pot veure el procés consta de tres etapes. En primer lloc es duu a terme la captació de les imatges de la bombolla i la tinta. A continuació es realitza el processament de la imatge, fet que permetrà quantificar la tinta adsorbida a la superfície de la bombolla. Finalment es tractaran les dades obtingudes.

Tal i com s'ha realitzat en el capítol anterior, les imatges obtingudes han estat analitzades mitjançant un programa d'anàlisi d'imatge (SigmaScan Pro) per tal de quantificar la tinta adsorbida a la superfície de la bombolla. La Figura 4.9 mostra que la bombolla no està uniformement il·luminada, sinó que presenta multitud d'ombres a la seva superfície.

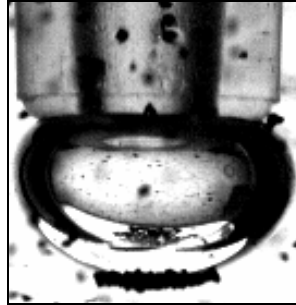


Figura 4.9: Imatge d'una bombolla d'aire amb tinta adsorbida a la part inferior.

Aquestes ombres tenen la mateixa intensitat de grisos que la tinta o molt semblant. Aquest fet pot provocar que el programa d'anàlisi d'imatges no sigui capaç de distingir entre la tinta i la bombolla. Un exemple es mostra a la Figura 4.10.

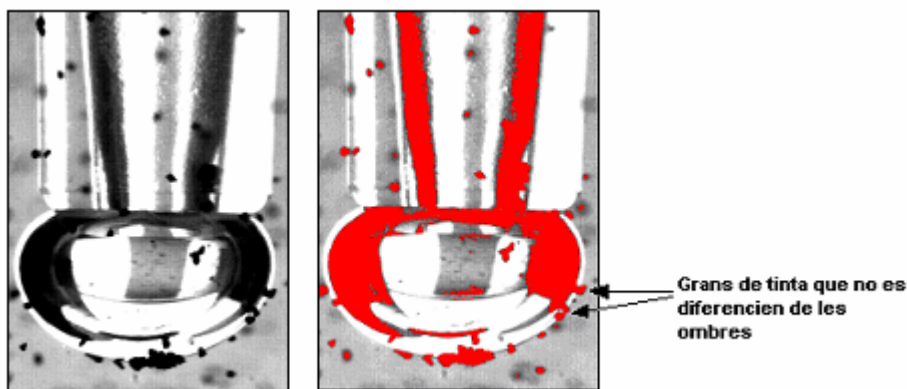


Figura 4.10: Exemple d'una imatge on algunes partícules de tinta es confonen amb les ombres de la bombolla a l'aplicar-li el valor "llindar" i que per tant, no es poden quantificar.

Per tal de poder mesurar la major quantitat de tinta possible i per tant, ajustar-nos el màxim possible a la realitat, s'han aplicat diversos filtres anàlogament al que s'ha mostrat en l'apartat 3.3.2 del capítol anterior. Si es combina la imatge de la bombolla d'aire sense tinta i la imatge de la mateixa bombolla situada en la mateixa posició un cop ha adsorbit tinta mitjançant la operació de divisió (Figura 4.11) es pot observar que no s'aconsegueix eliminar completament la bombolla de la imatge.

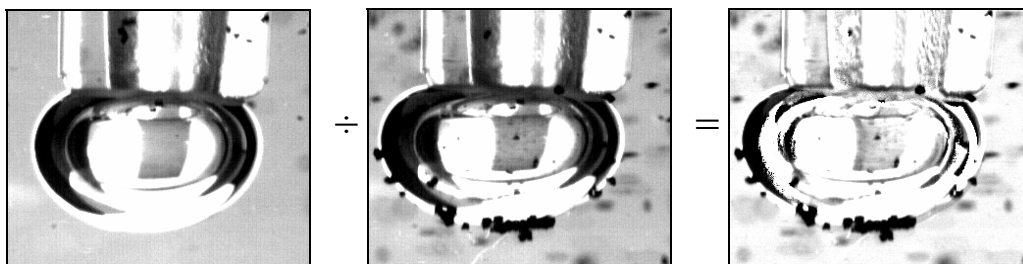


Figura 4.11: Resultat de combinar dues imatges mitjançant l'operació de la divisió.

Perquè la operació de divisió sigui eficaç cal que la bombolla inicial (sense tinta) i la bombolla amb tinta tinguin exactament la mateixa forma. Malauradament, quan la tinta col·lisiona amb la bombolla, la deforma lleugerament. Aquesta deformació impedeix que aquestes dues imatges es puguin combinar de manera efectiva mitjançant la operació de divisió. La deformació de la bombolla és més important com més col·lisions pateix la bombolla, i per tant com més temps dura l'anàlisi. Una bona manera de veure la deformació de la bombolla és superposant dues imatges de la bombolla a temps diferents tal com es mostra a la Figura 4.12.

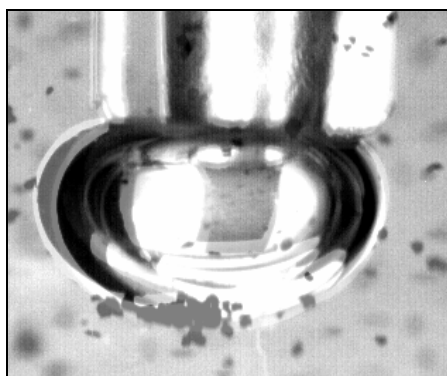


Figura 4.12: Superposició d'una fotografia amb la bombolla sense tinta ($t=0$) amb una fotografia de la mateixa bombolla al cap de 2 minuts.

Si s'aconseguís mantenir durant tot l'estudi la forma inicial de la bombolla, la divisió seria un bon procediment per mesurar la tinta que s'ha unit a la bombolla. De fet, si s'aplica la divisió de la bombolla sola amb una imatge de la bombolla al cap de 30 segons d'estar en contacte amb la tinta, la bombolla pràcticament no s'ha deformat i la divisió d'imatges és una bona aplicació. Un exemple en que la divisió d'imatges dona bons resultats es mostra a la Figura 4.13.

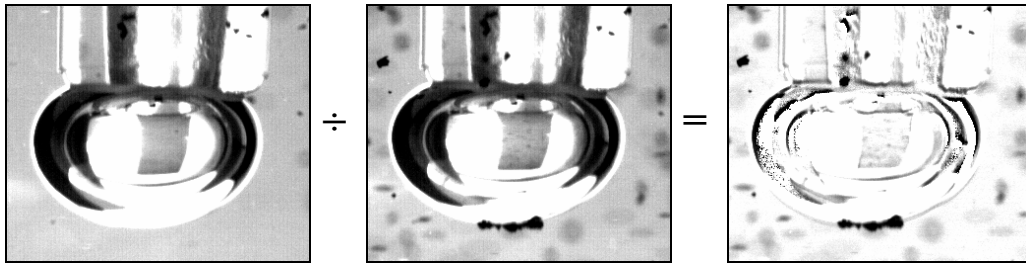


Figura 4.13: Operació de divisió entre la imatge de la bombolla sense tinta i de la bombolla amb tinta al cap de 30 segons d’haver iniciat l’assaig.

Donat que cap de les operacions ni dels filtres aplicats a les imatges permeten eliminar les ombres de la bombolla, s’ha optat per tallar la part de la imatge on es veu la major quantitat de tinta unida a la bombolla i treballar només amb aquest petit fragment de la fotografia.

A la Figura 4.14 es mostra un exemple on s’ha retallat el fragment de la bombolla on hi ha la tinta adsorbida per tal de facilitar-ne l’anàlisi d’imatge.



Figura 4.14: a) Fotografia completa d’una bombolla amb tinta. b) Secció de la fotografia anterior on es desitja fer l’anàlisi d’imatges. c) Fotografia b) un cop s’ha aplicat el llindar.

A la fotografia c) de la Figura 4.14 es pot observar que després d’aplicar el llindar escollit, el programa ha detectat 8 àrees diferents, els valors de les quals es presenten a la Taula 4.1 .

Taula 4.1: Valors de les àrees mesurades a la Figura 4.14 c).

	Àrea (sq pixels)	Àrea (sq mm)	C
1	2	0,0008162	
2	37	0,0151005	
3	504	0,2056933	
4	54	0,0220386	
5	47	0,0191817	
6	1	0,0004081	
7	3	0,0012244	
8			

El número de fila que apareix a la Taula 4.1 es correspon amb l'àrea mesurada a la Figura 4.14 c). Les àrees 1, 6 i 7 no es corresponen a tinta unida a la bombolla, com es pot veure a la Figura 4.14 c), a part del fet que presenten àrees de 2-3 píxels² i es considera soroll. Aquestes àrees no es tenen en compte. Per aquest exemple l'àrea de tinta adsorbida a la bombolla seria la suma de les àrees 2, 3, 4 i 5. Aquesta distinció del que correspon a la tinta i del que no, cal fer-la manualment i per cadascuna de les imatges.

La Taula 4.1 mostra els valors de les àrees mesurades en píxels² i en mm². Per tal de poder convertir els píxels en mil·límetres cal realitzar una calibració. Per tant és necessari mesurar les dimensions, en píxels, d'un objecte de mides conegudes. Com a objecte de calibració s'ha escollit el diàmetre de la xeringa (4 mm) i el de l'agulla (1,47 mm), segons correspongui.

Donat que la calibració depèn de la distància d'enfocament, cal realitzar la calibració per cadascuna de les imatges estudiades.

4.4 Materials Utilitzats

En aquest treball s'estudiarà l'adsorció de suspensions de tinta (sense fibres) a la superfície d'una bombolla estàtica en presència de diferents tensioactius. Tot seguit es descriurà la tinta i els tensioactius utilitzats.

4.4.1 Tinta

La tinta que es farà servir en aquest estudi és de tipus tòner i s'utilitza per impressió xerogràfica (sistema d'impressió que utilitzen les màquines fotocopiadores). La tinta amb què s'han realitzat els assaigs és de la casa comercial Kyocera Mita Corporation amb seu a Osaka (Japó) i ha estat subministrada pel servei de fotocòpies i copisteria de l'edifici P1 de l'Escola Politècnica Superior de la Universitat de Girona. Els principals components de la tinta tòner es mostren a la Taula 4.2:

Taula 4.2: Components de la tinta tòner.

Components	CAS Number
Styrene Acrylic Resin	58048-89-8
Carbon black	1333-86-4
Organic Pigment	M.C.
Polypropylene	9003-07-0

Aquesta tinta ha estat sotmesa a un procés d'assecatament a una estufa a 90°C durant 30 minuts, per tal d'afavorir la fusió dels polímers termoplàstics que componen la tinta tòner. A continuació s'ha molturat i tamisat per tal d'obtenir una fracció de tinta amb una distribució de mida controlada.

En aquest estudi s'ha utilitzat la fracció que conté partícules de tinta de diàmetres equivalent compresos entre 120 i 150 µm. La preparació i obtenció de la fracció de tinta utilitzada es troba descrita a l'apartat A2 dels Annexes.

A la Figura 4.15 es representa el histograma que s'obté després de fer l'anàlisi d'imatge de les partícules de tinta recollides entre els tamisos de 120 i 150 µm de pas de llum, un cop ha finalitzat el tamisat de la tinta.

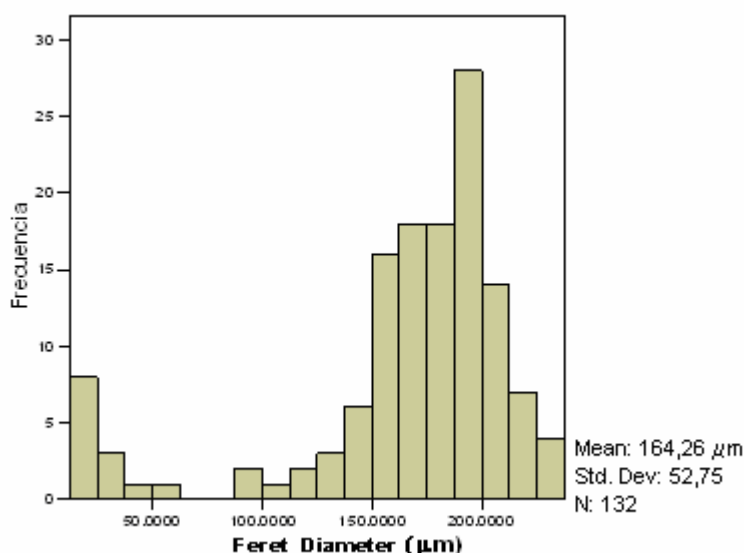


Figura 4.15: Histograma de la fracció de tinta recollida entre els tamisos de 120 i 150 µm.

A la Figura 4.15 es pot observar, que tot i que els tamisos tenen una obertura compresa entre 120 i 150 µm, hi ha una part important de la tinta que té un diàmetre inferior a 100 µm i una altra part amb un diàmetre superior a 200 µm. Aquest fet es pot explicar degut a que els grans de tinta obtinguts després de la trituració amb el molinet, no són totalment esfèrics sinó que presenten una gran varietat de formes: plans, allargats.... , de manera que, segons com es col·loquin els grans de tinta poden passar pel pas de llum del tamís o bé quedar retinguts.

També cal tenir en compte que el programa d'anàlisi d'imatge, SigmaScan, calcula el diàmetre d'un objecte suposant que aquest és una circumferència, és a dir a partir de l'equació 4.1:

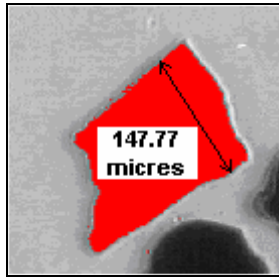
$$d = 2 \cdot \sqrt{\frac{A}{\pi}} \quad 4.1$$

A on:

A és àrea de l'objecte

d és el diàmetre de l'objecte

La Figura 4.16 mostra l'exemple d'una partícula de tinta que ha passat a través del tamís de 150 µm, però a l'hora de calcular el seu diàmetre equivalent s'obté un valor de 183,13 µm, valor que està per sobre del pas de llum del tamís.



$$\text{Àrea} = 26340,184 \mu\text{m}^2$$

$$d = 2 \cdot \sqrt{\frac{A}{\pi}} \rightarrow d = 2 \cdot \sqrt{\frac{26340,184}{\pi}} \rightarrow d = 183,13 \mu\text{m}$$

Figura 4.16: Partícula de tinta que es troba compresa entre els tamisos de 120 i 150 µm però amb un diàmetre equivalent de 183,13 µm.

Aquest fet caldrà tenir-lo en compte durant l'anàlisi dels resultats obtinguts.

4.4.2 Tensioactius

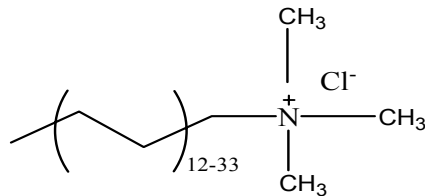
En aquest estudi s'han utilitzat tres tensioactius amb grups iònics diferents, sota el nom comercial de Quatarmin, Sulfofon i DI-767B, a continuació es mostren les característiques més importants de cadascun d'ells:

□ **Quatarmin**

Característiques generals

Nom del producte químic actiu	: Clorur d'alquil trimetil amoni.
Tipus tensioactiu	: Catiónic
Matèria activa	: 50 %
Fabricant	: Kao Corporation

Estructura molecular:



□ **Sulfopon 101**

Característiques generals	
Nom del producte químic actiu	: Lauril sulfat sòdic,
Matèria activa	: 30 %
Tipus tensioactiu	: Aniónic
Fabricant	: Henkel
Estructura molecular:	70 % de $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na}$ 30 % de $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{OSO}_3\text{Na}$

□ **DI-767B**

Característiques generals	
Nom del producte químic actiu	: Alcohol gras alcoxilat
Matèria activa	: 100 %
Tipus tensioactiu	: No iònic
Fabricant	: Kao Corporation
Estructura molecular:	$\text{RO} - (\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O})_n - \text{H}$

4.4.2.1 Caracterització dels tensioactius

Un paràmetre adequat per caracteritzar els tensioactius és la Concentració Micel·lar Crítica (CMC). La CMC és el valor de concentració de tensioactiu a partir del qual es comencen a formar les micel·les i que és un valor característic per cada tensioactiu.

La formació de micel·les provoca variacions en diverses propietats mesurables de la solució com per exemple la tensió superficial, la conductivitat i la turbidesa. En aquest estudi s'ha optat per determinar la CMC a partir de la variació de la tensió superficial.

La mesura de la tensió superficial s'ha dut a terme als laboratoris de l'École Française de Papeterie et des Industries Graphiques de Grenoble i s'ha utilitzat un tensiòmetre Krüss K 10 ST i la proveta utilitzada ha estat la làmina de Wilhemy, mostrats a la Figura 4.17.

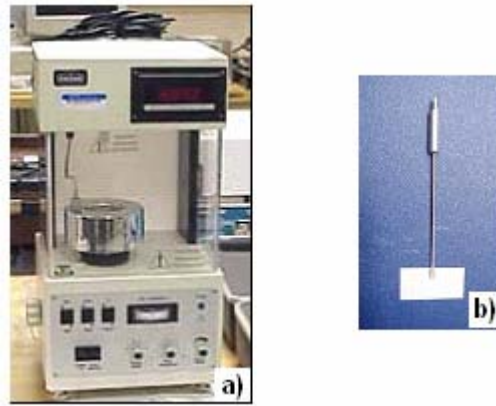


Figura 4.17: a) Tensiometre Krüss K10 ST.
b) Làmina de Wilhemy

La tensió superficial es defineix com el treball necessari per canviar la forma d'una interfase. Es determina mitjançant una proveta suspesa d'una balança de precisió. Tan bon punt es posa en contacte la proveta amb la solució, una força actua sobre la balança (Figura 4.18). Si es coneixen les dimensions de la proveta, la força mesurada per la balança pot ser utilitzada per calcular la tensió superficial. És necessari que la proveta tingui una elevada energia superficial, és per aquest motiu que s'utilitzen aliatges de Platí i Iridi.

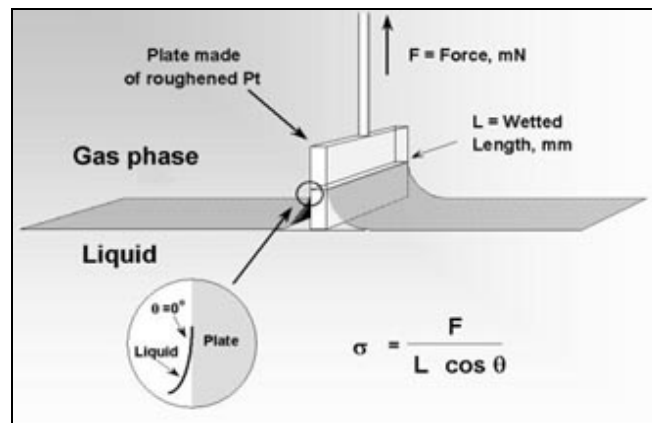


Figura 4.18: Principi de mesura de la tensió superficial.

La tensió superficial es calcula a partir de l'equació 4.2:

$$\gamma = \frac{F}{L \cdot \cos \theta} \quad 4.2$$

A on:

F és la força que actua sobre la balança

L és la longitud de la proveta que ha estat mullada pel líquid.

θ és angle de contacte

Donat que la longitud de la proveta mullada pel líquid és constant, l'angle de contacte entre la suspensió i la làmina és gairebé 0° . Per tant, el $\cos \theta$ és aproximadament 1, de manera que només s'han de tenir en compte, a l'hora de fer les mesures, la força mesurada (**F**) i la longitud de la proveta que ha estat mullada (**L**).

El procediment emprat per realitzar les determinacions ha consistit en preparar un seguit de dissolucions de diferents concentracions de tensioactiu, deixant-les en repòs el temps suficient com perquè arribin a l'equilibri. Seguidament s'ha procedit a realitzar les mesures de tensió superficial. Per a cada dissolució preparada s'han realitzat tres mesures.

La tensió superficial de les dissolucions estudiades varia linealment amb el logaritme de la concentració de tensioactiu fins a un determinat valor de concentració a partir del qual un increment de la concentració del tensioactiu no comporta una disminució de la tensió superficial. Aquest punt es coneix com la concentració micel·lar crítica (CMC) del tensioactiu.

La Figura 4.19 mostra la variació de la tensió superficial en funció del logaritme de la concentració de tensioactiu.

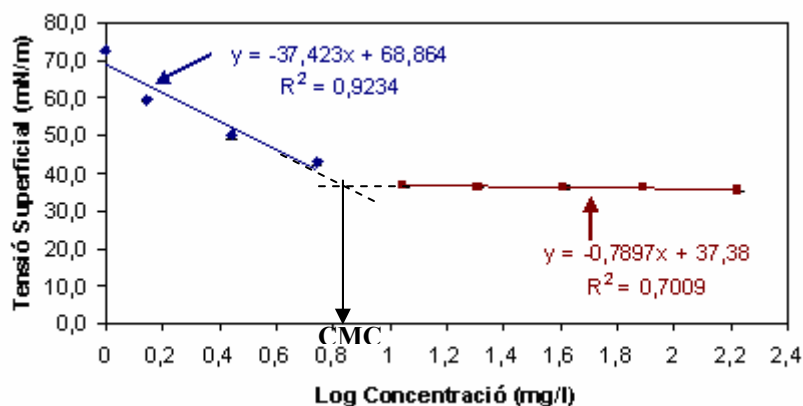


Figura 4.19: Evolució de la tensió superficial en funció del logaritme de la concentració del tensioactiu DI-767B

Els resultats obtinguts pels tres tensioactius estudiats es mostren a l'apartat A2 dels Annexes. La següent taula resumeix els valors de la CMC mesurats.

Taula 4.3: Valors de la Concentració Micel·lar Crítica dels tensioactius utilitzats en aquest estudi.

Tensioactiu	CMC (g/L)
No iònic (DI-767 B)	0,007
Catiònic (Quatarmin)	0,05
Aniònic (Sulfopon 101)	0,16

En els diferents assaigs s'han escollit unes concentracions de tensioactiu que estan situades tant per sobre com per sota de la CMC de cada tensioactiu. S'ha de dir que la concentració habitual en que treballa actualment la indústria paperera és de 0,04 g/L.

4.4.3 Metodologia experimental

En aquest apartat es descriu un experiment tipus que s'ha dut a terme per a l'estudi de l'adsorció de tinta a la superfície d'una bombolla mitjançant el muntatge estacionari descrit anteriorment.

1. Es comença omplint el recipient (vas de precipitats de 250 ml amb 2 deflectors) amb 200 ml d'aigua destil·lada i es col·loca un imant a l'interior.
2. Es pesen 0,125 g de tinta de la fracció de $120 < \varnothing < 150 \mu\text{m}$ i la quantitat de tensioactiu necessària (diferent per a cada tipus d'assaig).
3. Es dissol el tensioactiu amb 50 ml d'aigua destil·lada, s'hi afegeix la tinta i es remena amb una espàtula per tal d'obtenir una suspensió de tinta i tensioactiu.
4. S'addiciona la suspensió de tinta al recipient que conté l'imant i s'agita durant 5 minuts per aconseguir la homogeneïtzació de la suspensió.
5. Col·loquem el sistema de creació de bombolla subjectat per un suport amb pinces i creem una bombolla d'aire dins el recipient. Es mira que la bombolla quedi a una mitja alçada del recipient.

6. Amb l'ajuda del programa informàtic Came Expert s'enfoca la bombolla procurant que hi hagi el mínim d'ombres possibles. Amb aquestes condicions es fa una fotografia de la bombolla sola.
7. A continuació, es posa l'agitació en funcionament a una velocitat de 250 rpm i al cap del temps desitjat s'atura. D'aquesta manera que la tinta que s'ha unit a la bombolla es desplaça a la part inferior d'aquesta i es realitzen 2 o 3 fotografies.
8. Es torna a engegar l'agitació durant un temps determinat i es para a l'hora de captar les imatges. Es repeteix el procés successivament fins a la desaparició de la bombolla.
9. Tot seguit, les fotografies obtingudes es tracten mitjançant el programa d'anàlisi d'imatges SigmaScan. De cada imatge es calcula l'àrea de tinta que ha capturat la bombolla, d'aquesta manera podem representar, utilitzant l'Excel, una gràfica de l'àrea de la tinta unida a la bombolla en funció del temps, és a dir, poder fer l'estudi de la cinètica d'adsorció.

Cada condició s'ha repetit com a mínim cinc vegades. S'han estudiat diversos tensioactius i diverses concentracions de tensioactiu. La Taula 4.4 mostra un resum de les condicions estudiades.

Taula 4.4: Resum de les condicions estudiades.

Resum de les condicions estudiades	
Tensioactius	Quatarmin, Sulfopon i DI-767B
Concentracions	0,02; 0,04; 0,08 i 0,16 g/L pel Quatarmin i el Sulfopon 0,0015; 0,003; 0,02 i 0,04 g/L pel DI-767B
Sistema de formació de la bombolla	Xeringa o agulla
Temps	<input type="checkbox"/> Cada 30 segons durant els primers 2 minuts i després cada 1 minut fins a la desaparició de la bombolla. <input type="checkbox"/> Agitació continua durant 4 minuts.

La Taula 4.4 mostra que amb el sistema estacionari s'han dut a terme 2 metodologies d'anàlisi diferents. En primer lloc s'ha estudiat la cinètica d'adsorció de tinta a la

superfície de la bombolla. Per fer-ho ha estat necessari anar engegant i parant l'agitació durant diferents intervals de temps per permetre que la tinta es situï a la part inferior de la bombolla. Però, s'ha volgut comprovar que el fet de parar i engegar l'agitació no afecti els resultats obtinguts, de manera que s'han fet uns assaigs mantenint l'agitació continua durant 4 minuts, al cap d'aquest període de temps s'ha aturat l'agitació i s'han fet les fotografies necessàries. Els resultats obtinguts amb les dues metodologies seran comparats.

4.5 Limitacions del Sistema d'Adquisició d'Imatges

El sistema estacionari desenvolupat simplifica en gran mesura la captació d'imatges i permet estudiar els fenòmens d'adhesió de les partícules de tinta a les bombolles d'aire. Ara bé, cal tenir en compte que s'està estudiant un fenomen que té lloc en tres dimensions a partir d'imatges obtingudes en dues dimensions.

Les bombolles d'aire són esfèriques però en el moment en que en fem una fotografia aquesta es converteix en un objecte de dues dimensions i per tant en una circumferència. A la Figura 4.20 s'ha fet una aproximació del que succeeix en el moment de fotografiar una esfera.

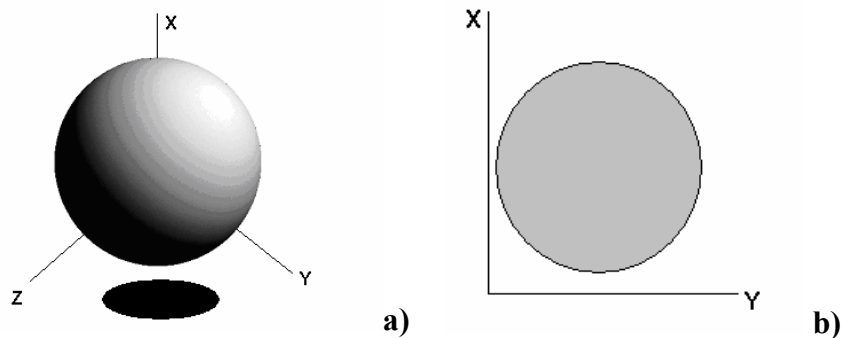


Figura 4.20: a) Esfera en tres dimensions. b) Imatge que s'obténdria al fer una fotografia a l'esfera de la imatge a).

La Figura 4.20 il·lustra que el fet de passar de tres dimensions a dues comporta la pèrdua d'una gran quantitat d'informació. A més de perdre una dimensió, només som capaços de veure una cara de la bombolla. Les col·lisions entre la tinta i la bombolla es produeixen a qualsevol punt de la superfície de la bombolla, però el sistema només és capaç de quantificar la tinta adherida a la superfície de la bombolla que està situada davant de la càmera.

Si en el medi no hi ha turbulència, per l'efecte de la força de la gravetat, la tinta tendeix a situar-se a la part inferior de la bombolla, ocupant tota la superfície inferior. Ara bé el sistema de visió artificial només és capaç de captar la tinta que es disposa a la part frontal de la bombolla (entre la càmera i la bombolla). Els grans de tinta que quedin situats a la part del darrera de la bombolla o darrera d'altres grans de tinta són impossibles de captar i per tant, d'analitzar.

Per tal de poder mesurar la major quantitat de tinta possible s'han realitzat proves en les que s'ha situat un mirall sota la bombolla i la càmera enfocava al mirall. D'aquesta manera es pretenia obtenir informació de la tinta unida a la part inferior de la bombolla. Ara bé, aquest procediment no ha donat resultats satisfactoris ja que la tinta present a la suspensió es dipositava sobre el mirall, essent impossible de distingir la tinta que estava adsorbida a la superfície de la bombolla de la que estava dipositada a la superfície del mirall. D'altre banda, la presència del mirall ha fet variar les línies de flux del recipient, fet que ha provocat una disminució del nombre de col·lisions entre la tinta i la bombolla. Per aquests motius l'opció del mirall s'ha descartat.

Un altre fet important i que també s'ha de tenir en compte a l'hora de fer l'anàlisi d'imatges és el moviment de la tinta així com la seva geometria.

4.5.1 Efecte del moviment i geometria de la tinta.

Un cop la bombolla ha capturat una partícula de tinta, aquesta es va movent per tota la superfície de la bombolla degut a les turbulències que hi ha en el recipient. Amb el temps o bé quan s'atura l'agitació, la tinta tendeix a situar-se a la part inferior de la bombolla, però la tinta pot estar situada en diferents plans de la bombolla d'aire. El punt on estigui situada la tinta sobre la superfície de la bombolla determinarà la mida de tinta que nosaltres observem. Una mateixa àrea de partícules de tinta si està situada davant de la bombolla d'aire es veurà més gran que si està situat darrera. La Figura 4.21 mostra tres fotografies de la mateixa bombolla preses al mateix temps d'assaig.

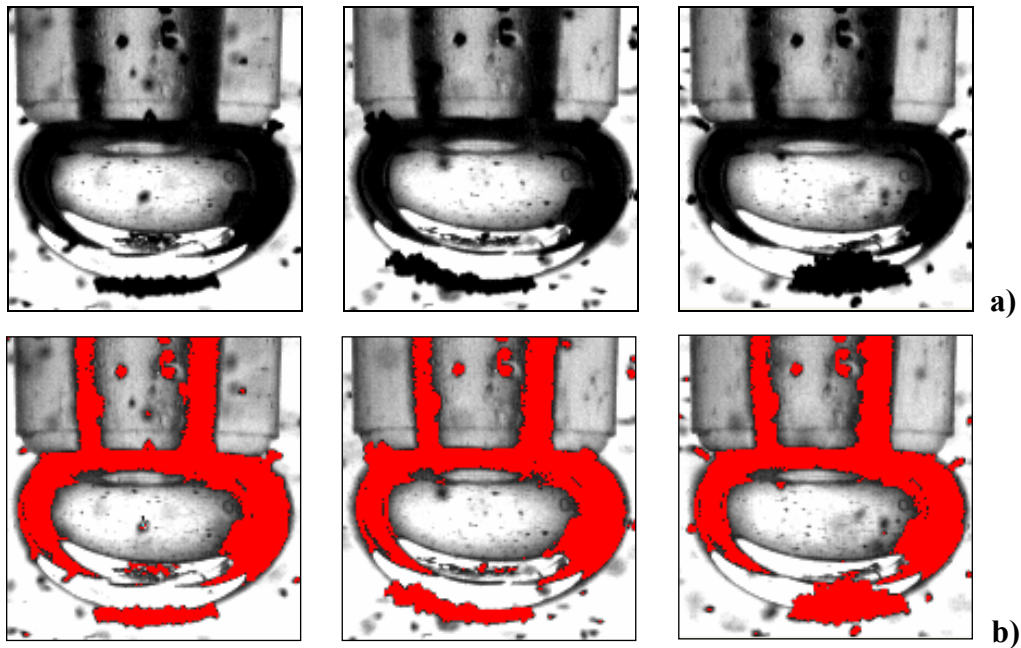


Figura 4.21: a) Imatges obtingudes al cap de 10 minuts d’haver iniciat l’agitació. b) Aplicació del “llindar” a les figures anteriors.

Com es pot veure a la figura, la quantitat de tinta que hi ha unida a la bombolla és diferent en cada una de les imatges. Les diferències observades són degudes en part, a que la tinta està situada en punts diferents sobre la superfície de la bombolla. Per minimitzar aquest problema, en cada temps s’han fet vàries fotografies (Figura 4.21 a)) procurant que la tinta estigui situada en diferents punts sobre la superfície de la bombolla i s’ha fet la mitjana de les àrees obtingudes. La Taula 4.5 mostra els valors de les àrees de tinta mesurades a la Figura 4.21.

Taula 4.5: Valors de les àrees de tinta mesurades a les imatges de la Figura 4.21.

Objecte	Àrea tinta (mm ²)
1	0,41217
2	0,55767
3	0,85034
<i>Mitjana:</i>	<i>0,60673</i>
<i>Desv. est:</i>	<i>0,22317</i>

La Taula 4.5 mostra que les diferències entre les àrees poden arribar a ser importants.

Ara bé, les diferències entre les àrees mesurades per diferents temps també poden ser degudes a la distribució de mides de la tinta utilitzada.

L'histograma de la Figura 4.15 mostra que la tinta utilitzada en aquest assaig presenta diàmetres equivalents compresos entre 80 i 250 μm i aquests presenten formes diverses. Com a conseqüència d'això, a l'hora de mesurar la quantitat de tinta, l'àrea pot presentar variacions depenent de si la tinta es col·loca de forma plana o de forma perpendicular.

Aquests fenòmens fan que l'evolució de la quantitat de tinta que s'ha unit a la bombolla pugui semblar que no augmenti amb el temps, quan en realitat no és així, ja que en cap dels experiments realitzats no s'ha observat la separació d'una partícula de tinta de la bombolla d'aire una vegada unida, per tant, l'àrea de tinta col·lectada per la bombolla sempre augmentarà amb el temps o bé es mantindrà constant, però mai no disminuirà.

La Figura 4.22 mostra la seqüència d'imatges que s'han obtingut en una de les proves. En aquest exemple es pot veure que en la fotografia obtinguda amb un temps d'agitació de 4 minuts, la tinta capturada per la bombolla no sembla haver augmentat respecte la fotografia feta amb un temps d'agitació de 3 minuts. En canvi al cap de 12 minuts sembla que hi ha menys tinta unida a la bombolla que al cap de 10 minuts. Aquest fet és degut que en la imatge corresponent a 10 minuts, part de la tinta que estava situada a la part posterior de la bombolla s'ha desplaçat al davant, probablement degut a la turbulència present en el recipient on s'ha fet l'assaig, i això ha fet que l'àrea mesurada sigui més elevada. Com a conseqüència d'aquest fet, a l'hora de fer la representació gràfica de l'àrea de tinta adsorbida a la bombolla en funció del temps, s'obté una corba de "pendent positiu" però no del tot lineal.

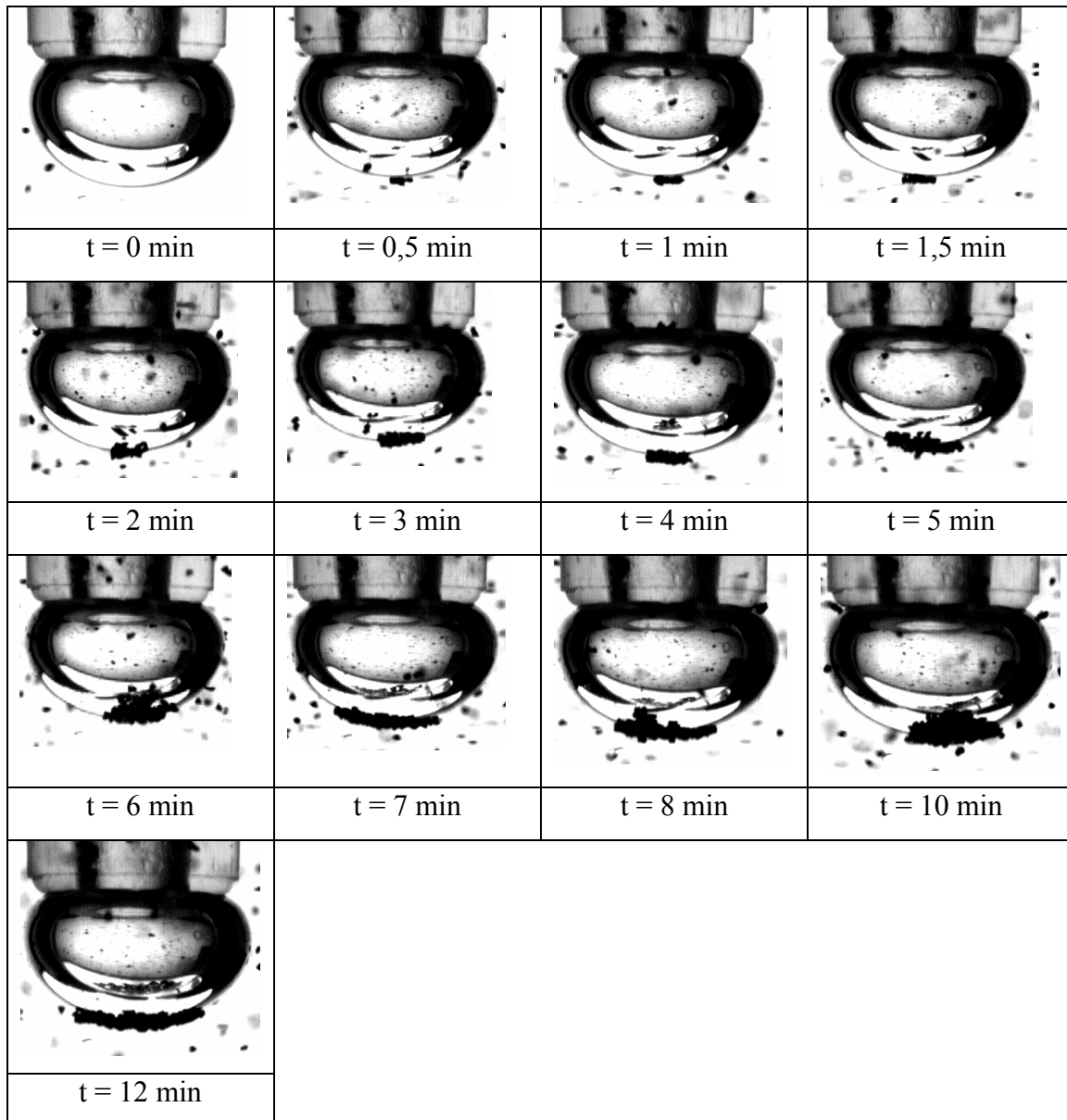


Figura 4.22: Seqüència d'imatges obtingudes en un assaig

La Figura 4.23 mostra la corba que s'obté després de fer l'anàlisi d'imatges de la seqüència de fotografies de la figura anterior.

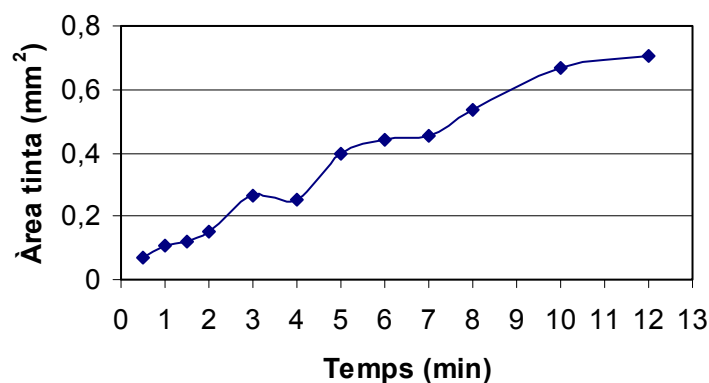


Figura 4.23: Àrea de tinta adsorbida a la superfície de la bombolla en funció del temps per les imatges de la Figura 4.22.

Per intentar reduir la variabilitat de resultats degut al moviment de la tinta sobre la superfície de la bombolla s'ha optat per fer un mínim de 5 repeticions de cada assaig.

Tot seguit es presentaran els resultats obtinguts en l'estudi de l'adsorció de tinta a la superfície d'una bombolla estàtica utilitzant diferents tensioactius

4.6 Estudi de l'Adsorció de Tensioactiu en Diferents Condicions Químiques.

Com s'ha dit anteriorment, en aquest treball es pretén estudiar quina és la influència del tipus de tensioactiu i la seva concentració en l'adhesió de la tinta a la bombolla d'aire.

La probabilitat de col·lisió entre la tinta i una bombolla d'aire, en una cel·la de flotació convencional, depèn del radi de la partícula i del radi de la bombolla (Heindel, 1999, Yoon *et al.*, 1989). En el nostre sistema la probabilitat de col·lisió dependrà, a més de la turbulència generada per l'agitador magnètic. Donat que en tots els assaigs l'agitador s'ha mantingut a una velocitat constant de 250 rpm i la distància que separa el sistema de creació de la bombolla (agulla o xeringa) de l'agitador també s'ha mantingut constant és possible afirmar que la probabilitat de col·lisió serà constant per totes les condicions estudiades. L'adsorció de la tinta a la bombolla d'aire dependrà només de les condicions químiques del sistema.

Per a realitzar l'estudi s'han utilitzat tres tensioactius amb grups iònics diferents que són el Quatarmin (tensioactiu catiònic), el Sulfopon (aniònic), amb unes concentracions de 0,02, 0,04 0,08 i 0,16 g/L de matèria activa i el DI-767B (no iònic) amb unes concentracions de 0,0015g/L, 0,003g/L, 0,02g/L, 0,04g/L.

Els assaigs s'han fet tant amb la xeringa com amb l'agulla de cromatògraf, pel que fa al sistema de creació de la bombolla, i a partir del resultats obtinguts es decidirà també quin és el millor sistema d'injecció d'aire.

En primer lloc s'estudiarà la influència de la concentració de cada tensioactiu en l'adsorció de tinta a la superfície de la bombolla i tot seguit es compararan els tres tensioactius estudiats.

4.6.1 Influència de la concentració de tensioactiu catiònic en l'adsorció de tinta a la superfície d'una bombolla d'aire.

Tal i com s'ha exposat en els apartats anteriors, cada assaig s'ha repetit un mínim de 5 vegades per tal d'intentar minimitzar la variabilitat, en les mesures de l'àrea de tinta, causades per la distribució de la granulometria de la tinta i pel moviment d'aquesta per la superfície de la bombolla d'aire.

La Figura 4.24 mostra les repeticions dutes a terme amb la concentració de tensioactiu catiònic de 0,02 g/L i amb l'agulla com a sistema de creació de la bombolla.

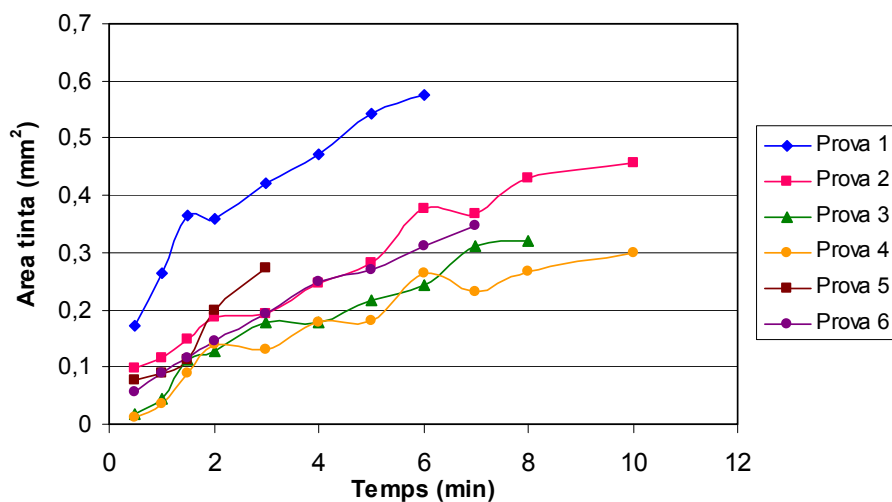


Figura 4.24: Àrea de tinta vs temps. Concentració: 0,02g/L , Tensioactiu: Quatarmin., Bombolla: Agulla

A la Figura 4.24 es pot observar que les corbes obtingudes en cada una de les repeticions realitzades segueixen la mateixa evolució amb el temps. Cal destacar que en la prova 1 la bombolla ha capturat més quantitat de tinta en comparació amb els altres experiments.

De fet, si s'observen les imatges de la bombolla d'aire al cap de 30 segons d'haver iniciat l'agitació per totes les repeticions realitzades (Figura 4.25), es pot veure que des de bon començament en la prova 1 hi ha més tinta unida a la bombolla que en la resta d'assaigs.

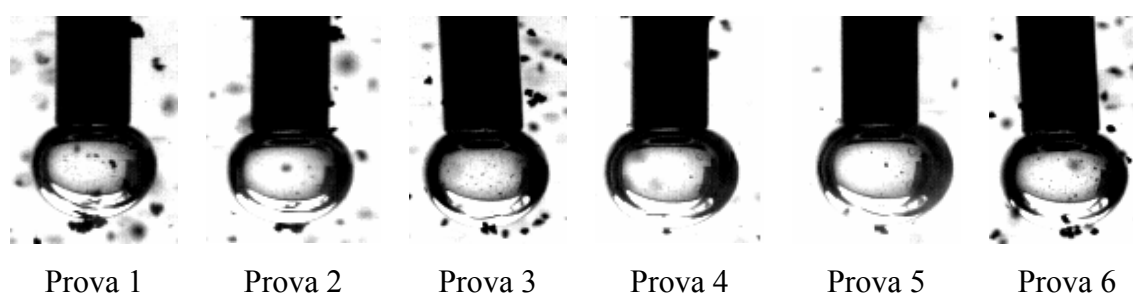


Figura 4.25: Fotografia de la bombolla al cap de 30 segons d'haver iniciat l'agitació. Condicions: 0,02g/L, Quatarmin, Agulla.

Degut a la gran variabilitat dels resultats obtinguts per unes mateixes condicions de treball, s'ha optat per fer la mitjana de les 6 corbes obtingudes anteriorment. El resultat de fer la mitjana a les corbes es mostra a la Figura 4.26.

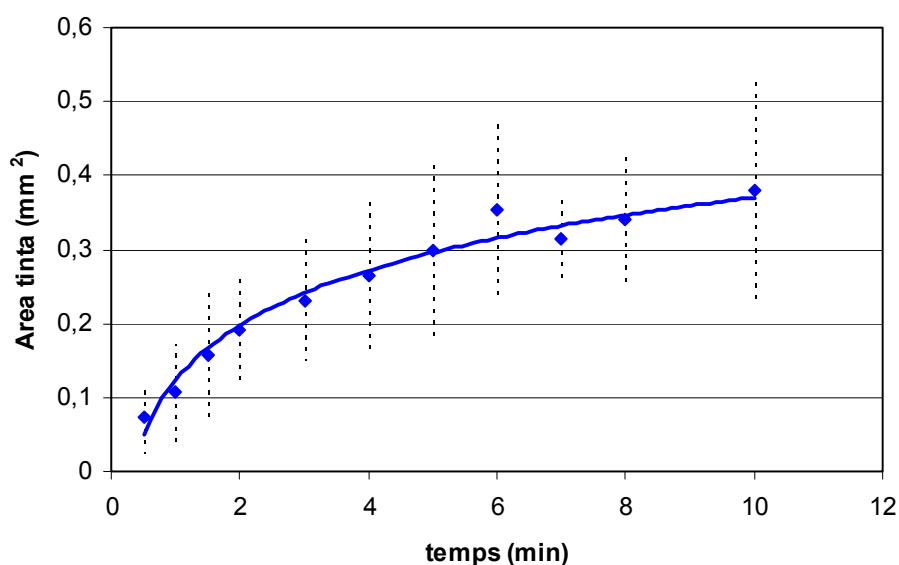


Figura 4.26: Corba obtinguda a partir de realitzar al promig de les corbes representades a la Figura 4.24. Condicions: 0,02g/L, Quatarmin, Agulla.

La Figura 4.26 permet veure que durant els primers 3 minuts l'àrea de la tinta unida a la bombolla experimenta un gran augment. Aquest fet és degut a que al principi, mitjançant el sistema de visió artificial, és possible mesurar tota la tinta que hi ha adsorbida a la superfície de la bombolla. Però passat un cert temps la tinta acumulada a la part inferior de la bombolla es compacta, de forma que només és visible una part de la tinta adsorbida a la superfície de la bombolla. Per tant, a partir dels 3 minuts cal que s'adsorbeixi una quantitat més elevada de tinta per poder mesurar l'increment d'àrea mitjançant anàlisi d'imatge.

A la Figura 4.26 també s'han representat els intervals de confiança de cadascun dels valors representats. Aquests intervals de confiança depenen de la desviació estàndard i del nombre de repeticions. Es pot comprovar que l'interval de confiança és elevat degut a les variacions que s'han comentat.

Com ja s'ha mencionat, els tensioactius modifiquen les propietats de les interfases tinta-aire i tinta-aigua. Les variacions en les propietats interfacials depenen de la concentració de tensioactiu. La Figura 4.27 mostra l'àrea de tinta adsorbida a la superfície de la bombolla en funció del temps i de la concentració de tensioactiu catiónic (Quatarmin). Cal recordar que les corbes representades són el promig d'un mínim de 5 assaigs.

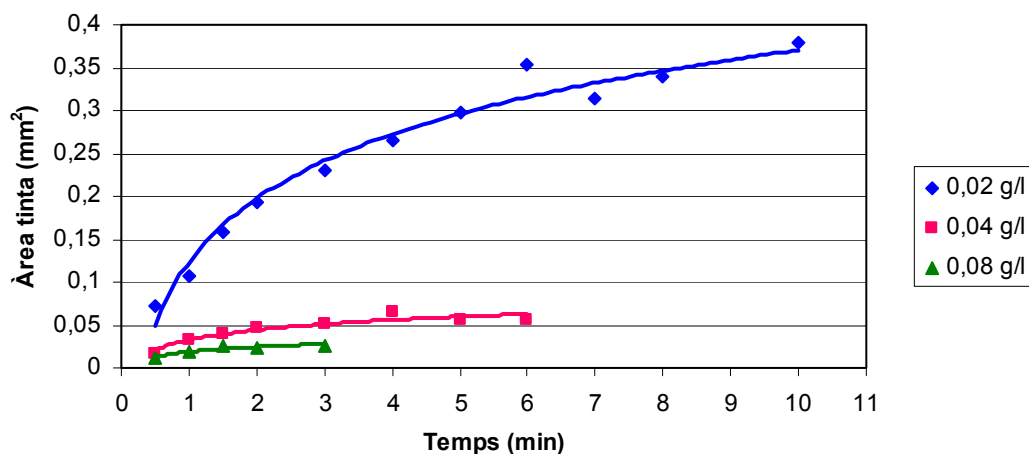


Figura 4.27: Evolució de l'àrea de tinta adsorbida a la superfície de la bombolla en funció del temps per diverses concentracions de tensioactiu. Condicions: Quatarmin, Agulla.

La Figura 4.27 mostra que un augment de la concentració de tensioactiu produeix una disminució de l'àrea de tinta adsorbida a la bombolla d'aire. A la figura no s'hi ha representat la corba corresponent a una concentració de 0,16 g/L, ja que amb aquesta

concentració de tensioactiu no s'observa adsorció de tinta a la superfície de la bombolla tot i que es produeixen col·lisions. La Figura 4.28 mostra una seqüència de fotografies obtingudes a diferents intervals de temps quan la concentració de tensioactiu catiónic (Quatarmin) és de 0,16 g/L.

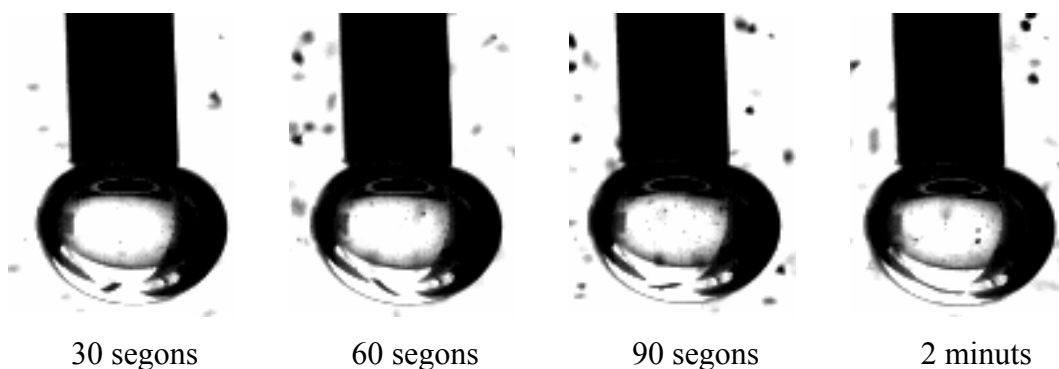


Figura 4.28: Seqüència d'imatges obtingudes quan la concentració de tensioactiu és de 0,16 g/L. Condicions: Quatarmin, Agulla.

En aquesta seqüència de imatges, es pot veure que la bombolla no ha capturat cap partícula de tinta durant el temps en que s'ha mantingut la bombolla unida a l'agulla. Aquest fet justifica la no representació d'aquesta concentració.

A la Figura 4.27 s'ha pogut observar que l'adsorció de tinta a la superfície de la bombolla d'aire disminuïa en augmentar la concentració de tensioactiu catiónic. La Taula 4.6 mostra l'àrea de tinta adsorbida a la superfície de la bombolla al cap de 2 minuts d'haver iniciat l'agitació.

Taula 4.6: Àrea de tinta adsorbida a la superfície de la bombolla d'aire en funció de la concentració de tensioactiu. $t=2$ minuts, Quatarmin, Agulla

Concentració Quatarmin (g/L)	Àrea de tinta adsorbida (mm ²) ($t=2$ min)
0,02	0,193
0,04	0,047
0,047	CMC
0,08	0,024
0,16	0,000

Els resultats de la Taula 4.6 mostren la disminució en la quantitat de tinta adsorbida a la superfície de la bombolla en augmentar la concentració de tensioactiu catiònic i posa de manifest que quan la concentració de tensioactiu està molt per sobre de la concentració micel·lar crítica del tensioactiu no es produeix adsorció. Per poder explicar aquest fet cal estudiar com actuen els tensioactius.

Els tensioactius són molècules que tendeixen a acumular-se a les interfases disminuint la tensió superficial del medi. La Figura 4.29 mostra com varia, de forma general, la tensió superficial amb la concentració de tensioactiu.

En els assaigs realitzats existeixen tres interfases, tinta-aigua, tinta-aire i aigua-aire. Perquè les col·lisions acabin produint com a resultat l'adhesió de la tinta a la superfície de la bombolla d'aire és necessari que la interfase tinta-aigua sigui el menys favorable possible, i que la interfase tinta-aire sigui el més favorable possible.

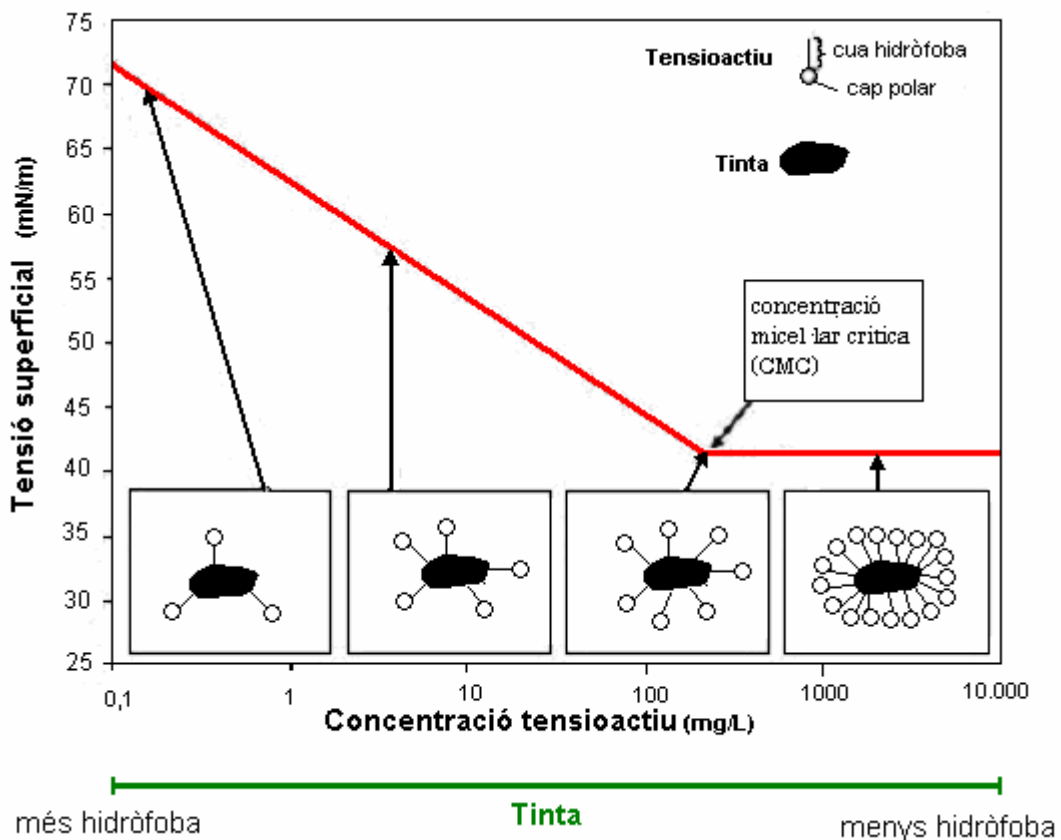


Figura 4.29: Evolució de la tensió superficial del medi en funció de la concentració de tensioactiu.

La tinta tòner està formada principalment per polietilè i pigment negre carbó. Aquests dos compostos són altament hidròfobs i per tant presenten molt poca afinitat per l'aigua. Aquest fet ha estat posat de manifest per diversos autors (Drelich *et al.*, 1996, Magda *et al.*, 1999) que han quantificat l'angle de contacte entre la tinta tòner i l'aigua en 105-115°. Quan s'addiciona tensioactiu, les molècules tendeixen a disposar-se a la interfase entre el sòlid i el líquid de manera que la tensió superficial disminueix.

Quan la concentració de tensioactiu iònic és baixa, algunes molècules de tensioactiu se situen sobre la interfase tinta-aigua amb la cua apolar en direcció a la tinta i el cap polar orientat cap al medi aquós. La tensió superficial ha disminuït una mica, però la tinta encara conserva el seu caràcter hidròfob i per tant es pot unir amb facilitat a la superfície de la bombolla, també hidròfoba.

A mesura que la concentració de tensioactiu augmenta, el nombre de molècules que se situen a la interfase tinta-aigua també augmenta, augmentant el caràcter "hidrofilic" de la tinta i per tant la tinta cada vegada presenta més afinitat per l'aigua i menys afinitat per les bombolles d'aire. Per això, tal com s'observa a la Taula 4.6, la quantitat de tinta adsorbida a la superfície de la bombolla és cada vegada més petita quan la concentració de tensioactiu augmenta.

Quan la concentració de tensioactiu iònic és superior a la CMC d'aquest, es produeix la formació de micel·les de tensioactiu. La tinta és atrapada dins les micel·les i per tant la seva superfície ara és completament hidrofílica. En aquestes condicions la tinta no presenta cap afinitat per la superfície hidròfoba de la bombolla. Aquest fet podria explicar que quan la concentració de tensioactiu catiònic està molt per sobre de la CMC d'aquest (0,16g/L) no s'observi adsorció de tensioactiu a la superfície de la bombolla.

Com ja s'ha dit, en aquest estudi s'han utilitzat dos sistemes per crear la bombolla estàtica en el si de la solució, fins ara s'han discutit els resultats obtinguts amb l'agulla, tot seguit es presentaran els resultats obtinguts utilitzant una xeringa. A la Figura 4.30 es representa l'àrea de tinta en funció del temps per les diferents concentracions de tensioactiu estudiades, emprant la xeringa per crear la bombolla d'aire.

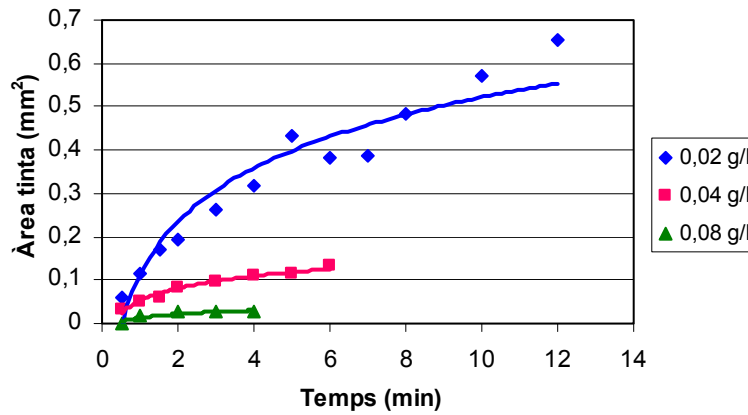


Figura 4.30: Àrea de tinta adsorbida a la superfície de la bombolla d'aire en funció del temps i la concentració de tensioactiu. Condicions: Quatarmin, Xeringa.

La Figura 4.30 mostra que quan la bombolla és creada amb la xeringa, la quantitat de tinta adsorbida a la superfície de la bombolla disminueix a l'augmentar la concentració de tensioactiu de manera anàloga a l'observat quan la bombolla era creada mitjançant una agulla (Figura 4.27). En aquest cas tampoc s'ha observat adsorció de tinta a la superfície de la bombolla quan la concentració de tensioactiu catiónic era de 0,16 g/L.

La Figura 4.31 compara els resultats obtinguts amb els dos sistemes de creació de la bombolla per cadascuna de les concentracions de tensioactiu catiónic estudiades.

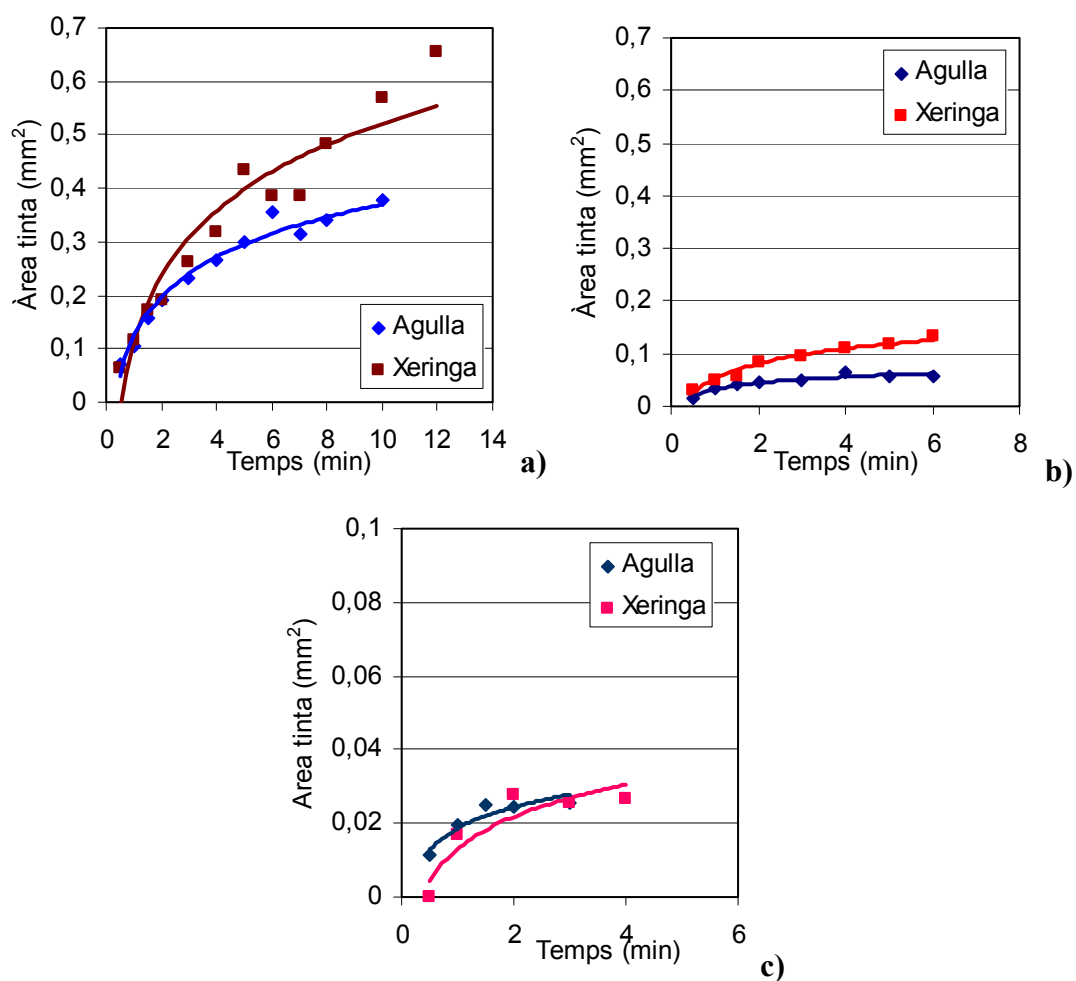


Figura 4.31: Comparació dels dos sistemes de creació de bombolla estudiats pel tensioactiu Quatamin. **a)** 0,02g/L, **b)** 0,04g/L, **c)** 0,08 g/L

La Figura 4.31 mostra que, excepte per la concentració de tensioactiu de 0,08 g/L, quan la bombolla és creada mitjançant la xeringa és capaç de col·lectar més tinta que quan la bombolla és creada amb l'agulla. Quan la concentració de tensioactiu és de 0,08 g/L, ja per sobre la CMC, la quantitat de tinta adsorbida a la superfície de la bombolla és molt petita i gairebé no s'observen diferències entre els dos sistemes de creació de la bombolla.

Aquest fet podria ser degut a les diferències en les dimensions de les bombolles creades amb els dos sistemes estudiats. La Figura 4.32 mostra que la bombolla obtinguda mitjançant la xeringa és més gran que la bombolla obtinguda mitjançant l'agulla. Per tant la bombolla creada mitjançant la xeringa presenta una superfície més gran on poden produir-se les col·lisions.

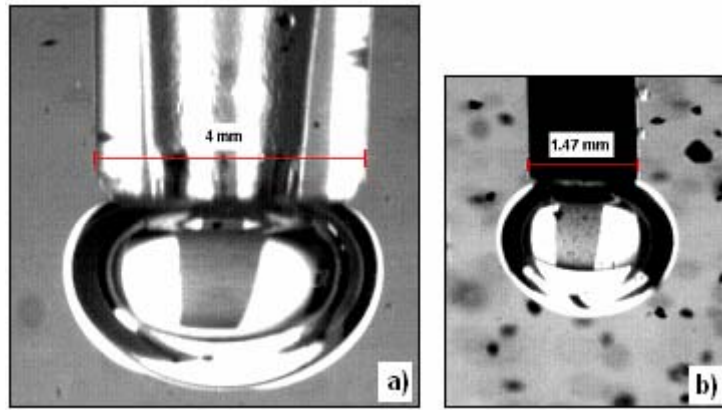


Figura 4.32: a) Imatge de la bombolla que s’obté mitjançant la xeringa, b) Imatge de la bombolla que s’obté mitjançant l’agulla.

En els assaigs mostrats fins a aquest moment, l’agitació s’aturava per tal de que la tinta adsorbida es situés a la part inferior de la bombolla i així poder adquirir imatges de bona qualitat en els diferents temps estudiats i poder construir la corba cinètica. En aquest treball s’ha volgut comprovar si el fet d’anar aturant l’agitació té efectes en la quantitat de tinta que s’adsorbeix a la superfície de la bombolla d’aire. Per aquesta raó s’han dut a terme un seguit de proves en les que l’agitació s’ha mantingut durant un període de 4 minuts sense interrupcions. Al cap de 4 minuts, l’agitació s’ha parat per tal de permetre que la tinta es situï a la part inferior de la bombolla i poder fer les fotografies corresponents. La Figura 4.33 compara els resultats obtinguts amb les dues metodologies de treball.

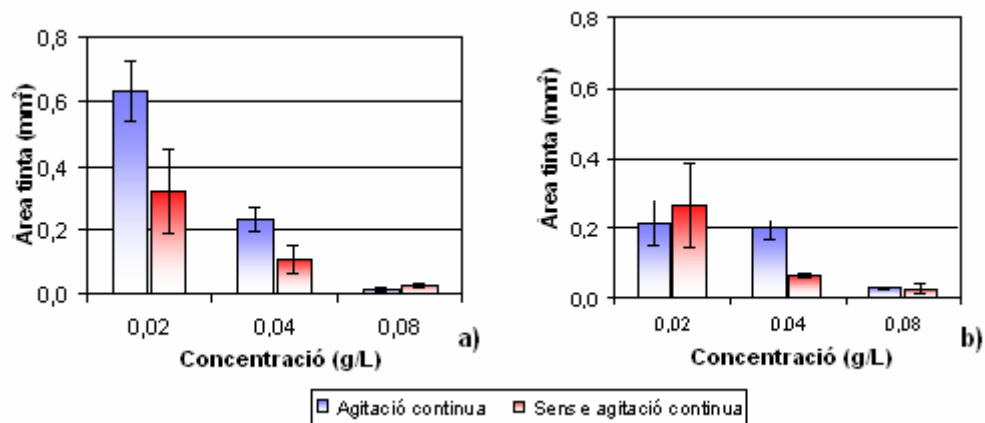


Figura 4.33: Diferències entre els resultats obtinguts mitjançant agitació continua i sense agitació continua. Tensioactiu: Quatarmin. a) Xeringa, b) Agulla

La Figura 4.33 a mostra que quan no s’atura l’agitació la quantitat de tinta que s’uneix a la bombolla generada per un xeringa és més elevada que quan l’agitació no és continua.

Les diferències entre els valors obtinguts són importants. Aquestes diferències s'escurcen quan s'utilitza l'agulla com a sistema d'injecció. Ambdues metodologies presenten un comportament respecte la concentració de tensioactiu igual, és a dir, l'àrea de tinta adsorbida a la superfície de la bombolla d'aire disminueix en incrementar la concentració de tensioactiu.

Donat que s'ha mesurat l'evolució de l'àrea de tinta adsorbida a la superfície de la bombolla en funció del temps, és possible mesurar la cinètica d'adsorció. Tot i que de manera estricta no és correcte mesurar una cinètica quan es van produint aturades en el temps, en aquest estudi es considera que el fet de parar l'agitació per tal de realitzar les fotografies corresponents no influeix de manera significativa en els resultats.

Tal i com s'ha exposat en el capítol 2, la variació de la concentració de tinta dins la cel·la de flotació es pot expressar en funció de la concentració de bombolles i el temps (Nguyen *et al.*, 1998, Ralston, 1992, Woodburn, 1970, Yoon *et al.*, 1996) segons l'equació 4.3:

$$\frac{dC}{dt} = -k \cdot C^n \cdot C_b^m \quad 4.3$$

A on:

C és la concentració de partícules a l'interior de la cel·la de flotació (nº partícules/L)

C_b és la concentració de bombolles (nº bombolles/L)

n i m són els números d'ordre

t és el temps de flotació (min)

En els assaigs realitzats, la concentració de bombolles d'aire es manté constant i igual a 1, per tant és possible incloure el terme C_b dins la constant i per tant l'equació 4.3 queda modificada segons:

$$\frac{dC}{dt} = -kC \quad 4.4$$

Aquesta equació correspon a una cinètica de primer ordre on el terme C representa la concentració de partícules de tinta dins la cel·la de flotació.

Durant un procés de flotació estàndard la concentració de tinta en la suspensió disminueix, per tant el signe de la constant cinètica k és negatiu. En els nostres assaigs mesurem la quantitat de tinta que s'adsorbeix a la superfície de la bombolla mitjançant l'àrea de tinta adsorbida a la bombolla. Per tant es una mesura de la quantitat de tinta que s'eliminarà durant un procés de flotació que augmenta en funció del temps, per aquest motiu és necessari canviar el signe de la constant cinètica. Així l'equació 4.4 queda transformada en:

$$\frac{dA}{dt} = -kA \quad 4.5$$

A on:

A és l'àrea de tinta adsorbida a la superfície de la bombolla

t és el temps que s'ha mantingut l'assaig

k és la constant cinètica.

Si s'integra l'equació 4.5 s'obté:

$$\ln A = \ln A_0 - k \cdot t \quad 4.6$$

A on:

A és l'àrea de tinta adsorbida a la superfície de la bombolla

A_0 és l'àrea de tinta adsorbida a la superfície de la bombolla quan $t=0$

t és el temps que s'ha mantingut l'assaig

k és la constant cinètica

La constant cinètica de flotació depèn de la naturalesa de les partícules, de la temperatura, dels productes químics afegits, composició de la suspensió, grandària de les bombolles, angles de contacte bombolla-partícula i geometria de la cel·la de flotació. En aquest cas tots els paràmetres s'han mantingut constants a excepció de la composició química de la suspensió. Per tant en aquest cas la constant cinètica dependrà de la composició química de la suspensió, que a la vegada afectarà l'angle de contacte entre la bombolla i la partícula.

A la Figura 4.34 es representa el Ln de l'àrea de la tinta respecte el temps. Com es pot veure la corba que s'obté no és una línia recta, com correspondria a una cinètica de primer ordre. Es creu que això és degut a la impossibilitat de mesurar la totalitat de la tinta que s'adsorbeix a la superfície de la bombolla quan la quantitat de tinta adsorbida és elevada, tal i com s'ha exposat a l'apartat 4.5. Per aquest motiu s'ha decidit determinar la constant cinètica utilitzant només les dades obtingudes durant els primers 2 minuts de l'assaig, que correspon a la part lineal de la corba.

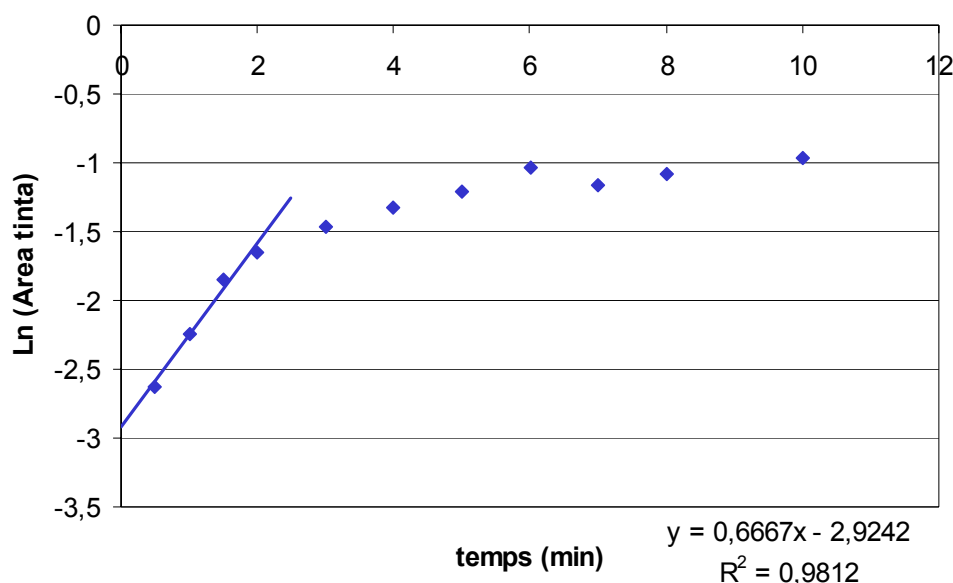


Figura 4.34: Representació del Ln (Àrea tinta) vs el temps. Condicions: 0,02 g/L, Quatarmin, Agulla

La constant cinètica k que s'obté amb aquest assaig és de $k=0,667$, i el coeficient de correlació és de 0,98.

En les taules de l'apartat A2 dels Annexes, es presenten els valors de les constants cinètiques i els temps utilitzats per a obtenir-les per totes les condicions estudiades.

En tots els assaigs realitzats, s'ha calculat la constant cinètica corresponent fent servir les dades corresponents als dos primers minuts de l'assaig. Els valors obtinguts es mostren a la Taula 4.7.

Taula 4.7: Valors de les constants cinètiques obtingudes per les diferents concentracions de tensioactiu i sistemes de creació de la bombolla estudiats.

Quatarmin (g/L)	k (s ⁻¹)	
	Agulla	Xeringa
0,02	0,667	0,761
0,04	0,656	0,625
0,08	0,510	0,516

La Taula 4.7 mostra que les diferències més importants entre els valors de les constants cinètiques s'observen a baixes concentracions de tensioactiu. Una constant cinètica elevada es correspon amb una major quantitat de tinta adsorbida a la superfície de la bombolla.

Després d'estudiar la influència de la concentració de tensioactiu i sistema de injecció en l'adsorció de tinta a la superfície d'una bombolla d'aire per un tensioactiu catiónic es presentaran els resultats obtinguts amb un tensioactiu aniònic.

4.6.2 Influència de la concentració de tensioactiu aniònic en l'adsorció de tinta a la superfície d'una bombolla d'aire

En aquest apartat es presentaran els resultats obtinguts amb el tensioactiu aniònic Sulfojon 101, la concentració micel·lar crítica d'aquest tensioactiu és de 0,12 g/L. S'han estudiat les concentracions 0,02, 0,04, 0,08 i 0,16 g/L expressades com a matèria activa de tensioactiu.

Tots els resultats obtinguts en les repeticions dels assaigs es presenten també en l'apartat A2 dels Annexes.

A la Figura 4.35 es representa l'àrea de tinta adsorbida a la bombolla respecte el temps per les diferents concentracions de tensioactiu i sistema de creació de la bombolla estudiats. Recordar que les corbes representades són el promig d'un mínim de 5 assaigs.

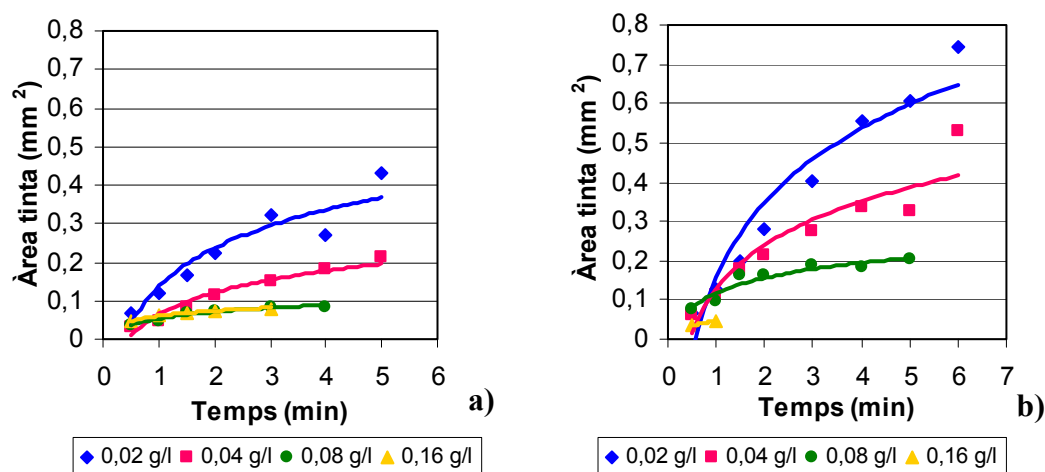


Figura 4.35: Àrea de tinta adsorbida respecte al temps i a la concentració de tensioactiu aniónic. a) Agulla, b) Xeringa.

La Figura 4.35 mostra que un augment en la concentració de tensioactiu provoca una disminució en l'àrea de tinta adsorbida a la superfície de la bombolla pels dos sistemes de creació de la bombolla d'aire estudiats. Aquest comportament és molt semblant a l'observat amb el tensioactiu catiónic (Quatarmin). És interessant comentar que quan la concentració de tensioactiu és de 0,16g/L, valor lleugerament superior a la CMC del tensioactiu, s'observa adsorció de tinta a la superfície de la bombolla. Aquest fet pot ser degut a que, tot i estar per sobre de la CMC del tensioactiu, el valor assajat és molt proper a la CMC i per tant la formació de micel·les pot ser que no sigui del tot complerta. En el cas del Quatarmin, també s'observava adsorció de tinta quan s'estava lleugerament per sobre de la CMC del tensioactiu (concentració de 0,08g/L, Figura 4.30).

A la Figura 4.36 es comparen els resultats obtinguts amb els dos sistemes utilitzats per crear la bombolla, xeringa i agulla, per les diferents concentracions estudiades.

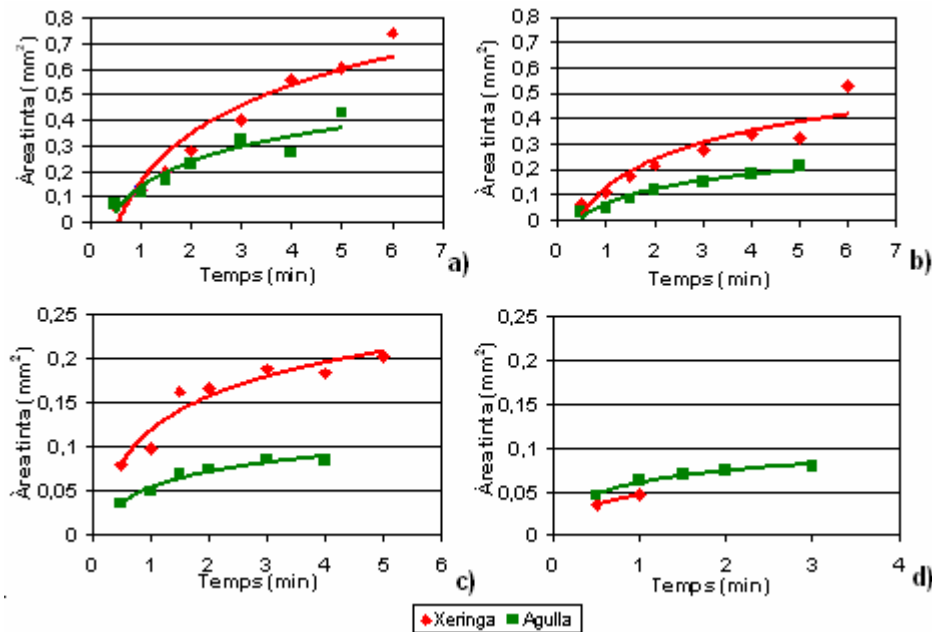


Figura 4.36: Comparació entre els dos sistemes de creació de la bombolla d'aire. Tensioactiu: Sulfopon. **a)** 0,02 g/L, **b)** 0,04 g/L, **c)** 0,08 g/L, **d)** 0,16 g/L

Les gràfiques de la Figura 4.36 mostren que la bombolla creada mitjançant la xeringa és capaç de col·lectar més quantitat de tinta que la bombolla creada mitjançant l'agulla. Aquest fet s'observa per les concentracions de 0,02, 0,04 i 0,08 g/L. Quan la concentració de tensioactiu aniònic és de 0,16 g/L l'àrea de tinta adsorbida la bombolla quan aquesta és creada amb l'agulla és lleugerament superior que quan la bombolla és creada mitjançant la xeringa.

Si observem amb més detall aquestes diferències, quan la concentració de tensioactiu és de 0,16g/L i el temps de 1 minut el diferencial d'àrea mesurat entre l'agulla i la xeringa és de 0,016 mm², el que representa que l'àrea mesurada amb la xeringa és un 25% superior a l'àrea mesurada amb l'agulla. Si fem aquestes comparacions quan la concentració de tensioactiu és de 0,08 g/L, la diferència entre l'àrea mesurada en la xeringa i l'agulla és d'un 50% (0,048 mm²) és a dir, una diferència molt més elevada. Es pot concloure que quan la concentració de tensioactiu és de 0,16 g/L les diferències entre les dues corbes són mínimes. Aquest comportament és el mateix que l'observat amb el Quatamin.

Les constants cinètiques corresponents als assaigs realitzats amb el Sulfopon es presenten a la Taula 4.8.

Taula 4.8: Valors de les constants cinètiques obtingudes per les diferents concentracions de tensioactiu i sistemes de creació de la bombolla estudiats.

Sulfofon 101 (g/L)	k (s ⁻¹)	
	Agulla	Xeringa
0,02	0,780	0,976
0,04	0,900	0,845
0,08	0,502	0,546
0,16	0,319	-

Dels valors mostrats a la Taula 4.8 es pot destacar que són valors més elevats que els obtinguts amb el Quatarmin (Taula 4.7), la qual cosa concorda amb el fet que l'àrea de tinta adsorbida a la superfície de la bombolla quan el tensioactiu és el sulfofon també és superior a l'àrea mesurada quan el tensioactiu és el Quatarmin. També s'observa que a concentracions de tensioactiu petites, la constant cinètica pel sistema d'injecció amb xeringa és més elevada que quan s'utilitza l'agulla. I pels dos sistemes utilitzats en incrementar la concentració de tensioactiu, la velocitat d'adsorció de tinta a la bombolla d'aire disminueix.

A l'igual que s'ha fet amb el Quatarmin, també s'ha estudiat la influència que pot tenir en el procés d'adsorció de tinta el fet d'engegar i parar l'agitació. A la Figura 4.37 es representen les diferències observades en fer els assaigs amb agitació continuada durant 4 minuts o fer els assaigs aturant el sistema als diferents temps per a captar les imatges.

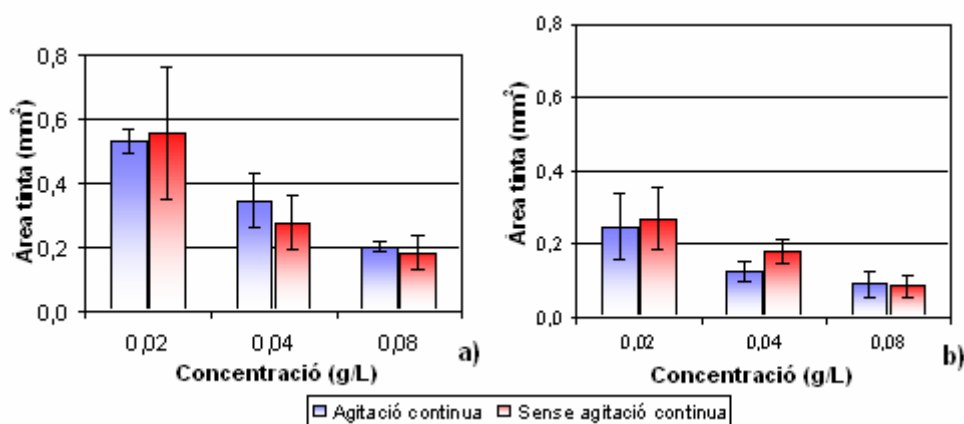


Figura 4.37: Diferències entre els resultats obtinguts mitjançant agitació continua i sense agitació continua. Tensioactiu: Sulfofon. **a)** Xeringa, **b)** Agulla

La Figura 4.37 mostra que pel tensioactiu aniònic les diferències entre els valors d'àrea promig obtingudes amb agitació continuada o bé parant l'agitació per a captar les imatges no són importants. Els valors de desviació estàndard representats ho confirmen. Donat que els dos gràfics tenen la mateixa escala, es pot comprovar que la quantitat de tinta adsorbida quan la bombolla és creada amb la xeringa és molt més elevada que quan la bombolla és creada amb l'agulla.

Finalment, cal presentar els resultats dels assaigs fets amb el tensioactiu no-iònic DI-767B.

4.6.3 Influència de la concentració de tensioactiu no-iònic en l'adsorció de tensioactiu a la superfície d'una bombolla d'aire

En els apartats anteriors (4.6.1 i 4.6.2) s'ha pogut comprovar que els dos sistemes de creació de la bombolla estudiats proporcionen resultats semblants si bé la xeringa permet que la bombolla romangui estàtica més temps i també que la bombolla creada amb aquest sistema és més gran, col·lecta més tinta i per tant l'error comès en les mesures serà inferior. Per aquest motiu s'ha considerat que en les proves amb el DI-767B no era necessari repetir els assaigs amb la bombolla generada mitjançant l'agulla.

En l'estudi realitzat amb el tensioactiu no-iònic, ha estat necessari modificar les concentracions a les quals s'ha treballat ja que aquest tensioactiu té un valor de la CMC molt baix (0,007 g/L). Donat que l'objectiu és estudiar els fenòmens d'adsorció de tinta per sobre i per sota la CMC del tensioactiu, les concentracions estudiades han estat 0,0015; 0,003; 0,02 i 0,04 g/L.

La Figura 4.38 representa l'evolució de l'àrea de tinta adsorbida a la superfície de la bombolla en funció del temps i la concentració de tensioactiu.

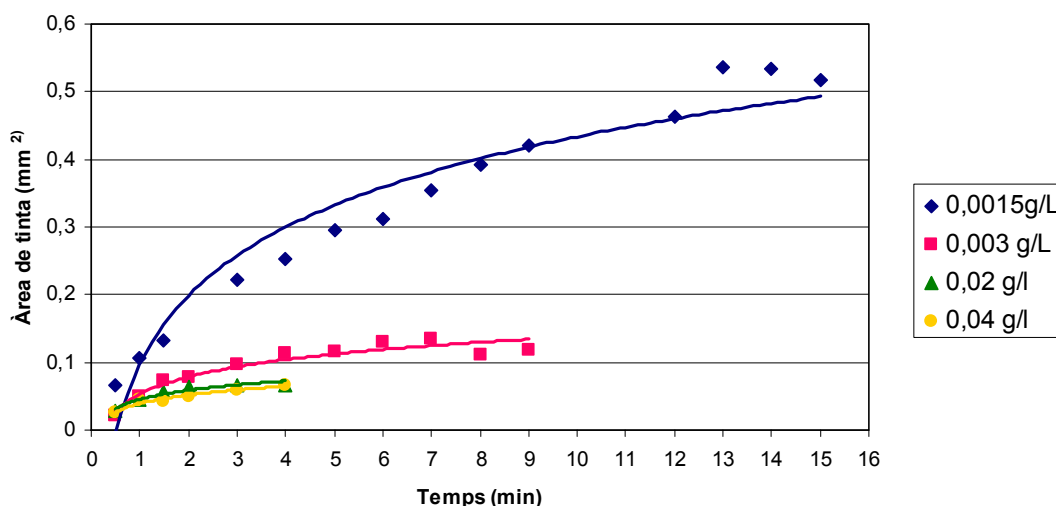


Figura 4.38: Evolució de l'àrea de tinta adsorbida en funció del temps i de la concentració de tensioactiu. Condicions: DI-767B, Xeringa

La Figura 4.38 mostra que un augment de la concentració de tensioactiu produeix una disminució en l'àrea de tinta adsorbida a la superfície de la bombolla. Per tant l'addició de tensioactiu contribueix a disminuir el caràcter hidròfob de la tinta disminuint la seva afinitat per la bombolla d'aire. En aquest cas és important destacar que per concentracions de tensioactiu molt superiors a la CMC (0,02 i 0,04 g/L) s'observa adsorció de tinta a la superfície de la bombolla d'aire.

Ara bé, amb aquest tensioactiu no-iònic, quan es treballa per sobre dels valors de la CMC, l'adhesió de la tinta a la bombolla és inferior, però es continua produint. Aquest fet pot indicar que no s'ha produït la "hidrofilització" de la tinta per part del tensioactiu. L'explicació cal buscar-la en la naturalesa química d'aquest tensioactiu.

Segons Torn (2005), l'adsorció dels tensioactius no-iònics sobre suports hidròfobs presenta tres etapes: a molt baixes concentracions (10 vegades per sota la CMC) només algunes molècules aïllades de tensioactiu s'adsorbeixen sobre la tinta. Quan la concentració augmenta, encara que sigui per sota la CMC, una gran quantitat de tensioactiu s'adsorbeix sobre la superfície de la tinta. Alguns autors creuen que aquest augment en l'adsorció és degut a interaccions entre els àtoms de carboni de la cadena del tensioactiu. Per últim, per sobre de la CMC l'adsorció de tensioactiu s'estabilitza ja que es produeix la formació de micel·les. La Figura 4.39 mostra de manera esquemàtica

les possibles micel·les formades en presència de tensioactius iònics i de tensioactius no-iònics.

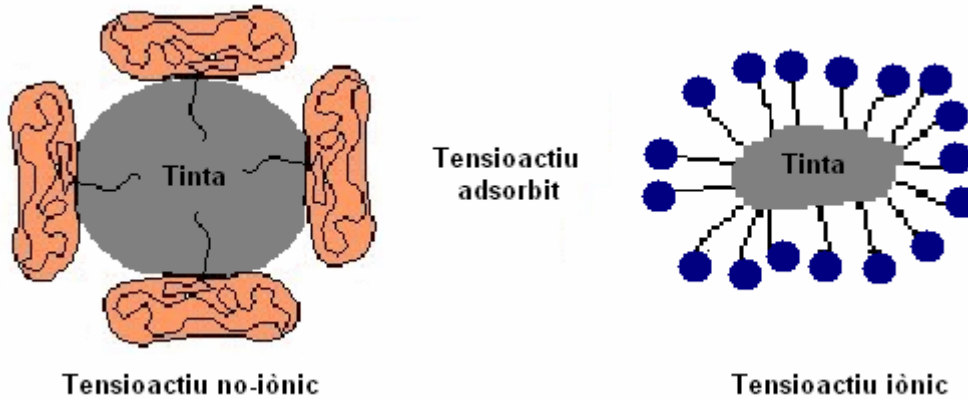


Figura 4.39: Esquema de l'estructura de l'adsorció de tensioactiu a la superfície de la tinta en presència de tensioactius no-iònics i de tensioactius iònics.

La Figura 4.39 mostra que les micel·les formades pels tensioactius iònics en una solució aquosa presenten una elevada polaritat ja que la major part dels grups polars estan orientats cap a la solució aquosa. Mentre que quan el tensioactiu és no-iònic, la micel·la formada continua presentant un cert caràcter hidròfob, fet que permet l'adsorció de la tinta a la superfície de la bombolla d'aire.

Les constants cinètiques obtingudes amb els assaigs duts a terme amb el DI-767B es presenten a la Taula 4.9.

Taula 4.9: Constants cinètiques obtingudes en els assaigs amb el tensioactiu no-iònic DI-767B

DI-767B (g/L)	k (s ⁻¹) (xeringa)
0,0015	0,672
0,003	0,886
0,02	0,541
0,04	0,395

Dels resultats obtinguts es pot observar que la constant cinètica disminueix a l'augmentar la concentració de tensioactiu, excepte per la concentració de 0,003 g/L. És important destacar que tot i estar per sota de la CMC en les dues últimes concentracions estudiades, els valors de les constants cinètiques són elevats.

Finalment s'ha estudiat si el fet d'engegar i parar l'agitació provocava variacions en la quantitat de tinta adsorbida a la superfície de la bombolla. Aquesta comparació es pot veure a la Figura 4.40.

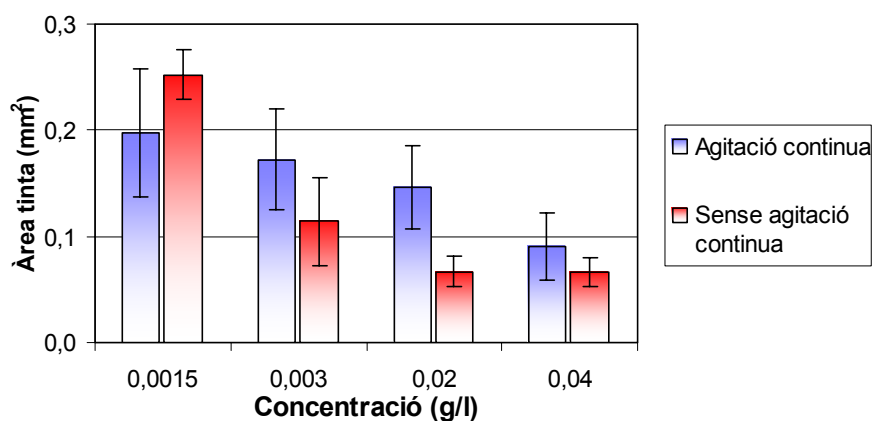


Figura 4.40: Comparació entre els resultats obtinguts mitjançant agitació continua, i aturant l'agitació. Temps= 4 minuts, Tensioactiu: DI-767B

A la Figura 4.40 es pot observar que amb aquest tensioactiu és on s'observen més diferències entre els assaigs realitzats amb agitació continua i els assaigs realitzats aturant l'agitació. Ara bé la tendència observada en funció de la concentració de tensioactiu és la mateixa.

Fins a aquest moment s'ha estudiat cadascun dels tensioactius per separat, ara cal comparar els tres tensioactius per tal de veure quin afavoreix l'adsorció de la tinta tòner a la superfície de la bombolla d'aire.

4.6.4 Comparació dels tensioactius estudiats

En aquest apartat es compararà l'eficiència dels tres tensioactius en el procés d'adsorció tinta-bombolla. S'utilitzaran els resultats obtinguts emprant la xeringa com a sistema per crear la bombolla d'aire.

Cal recordar que el Sulfofon i el Quatarmin són 2 tensioactius iònics. El Quatarmin presenta una càrrega positiva a la seva estructura i el Sulfofon una carrega negativa, mentre que el DI-767B és no iònic. Per a tots tres tensioactius només coincideixen les concentracions de 0,02 i 0,04 g/L .

En primer lloc s'estudiarà com evoluciona l'adhesió de la tinta a la superfície de la bombolla en funció del temps en el cas dels dos tensioactius iònics, el Quatarmin i el Sulfofon. La Figura 4.41 compara la concentració de tensioactiu amb l'àrea de tinta adherida a la bombolla d'aire després de 30 segons d'haver iniciat l'agitació.

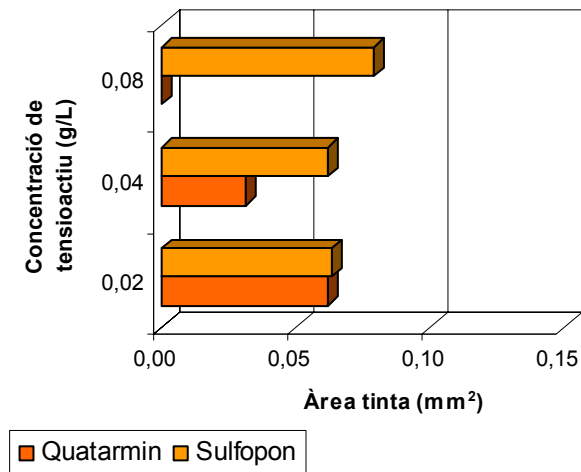


Figura 4.41: Evolució de l'àrea de tinta unida a la bombolla en funció de la concentració de tensioactiu al cap de 30 segons d'haver iniciat l'agitació.

La figura mostra que amb una concentració de tensioactiu de 0,02g/L gairebé no es produeixen diferències entre els dos tensioactius iònics. A mesura que augmentem la concentració de tensioactiu, el Quatarmin (catiònic) i el Sulfofon (aniònic) presenten comportaments oposats. Així, amb el Quatarmin, la quantitat de tinta que s'uneix a la bombolla disminueix en augmentar la concentració de tensioactiu fins al punt que quan la concentració de tensioactiu és 0,08g/L no s'ha unit gens de tinta a la bombolla. Pel Sulfofon el comportament és l'oposat, la quantitat de tinta augmenta en augmentar la concentració de tensioactiu.

La CMC del Quatarmin és 0,047g/L, per tant quan treballem a una concentració de 0,08g/L estem lleugerament per sobre de la seva CMC. En aquest moment els grans de tinta estan gairebé completament envoltats per molècules de tensioactiu i per tant la tinta presenta un caràcter hidrofílic important. En canvi la CMC del Sulfofon és de 0,16 g/L, per tant encara no s'ha produït la formació de micel·les, la tinta conserva el seu caràcter hidròfob i per tant es pot unir a la bombolla.

Si ara mirem què passa al cap de 3 minuts de contacte entre la tinta i la bombolla, l'evolució és la següent (Figura 4.42).

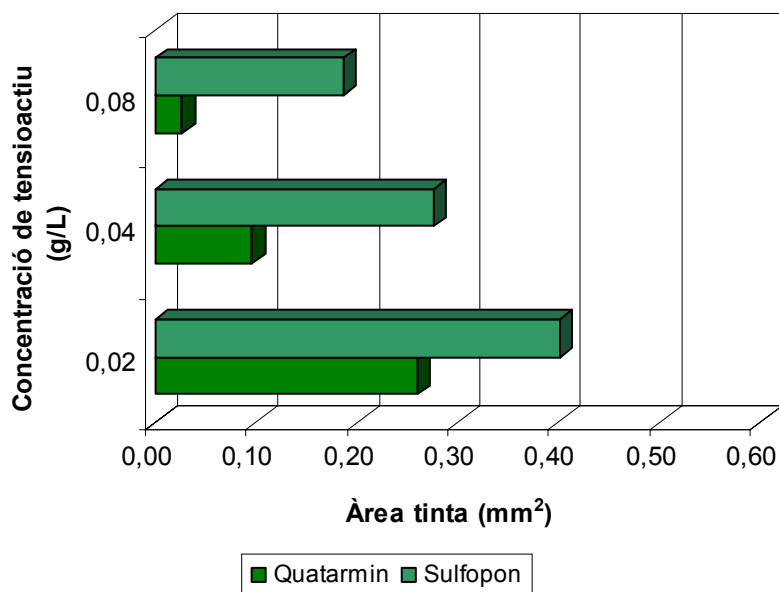


Figura 4.42: Evolució de l'àrea de tinta unida a la bombolla en funció de la concentració de tensioactiu al cap de 3 minuts d'haver iniciat l'agitació.

La Figura 4.42 mostra que pel Quatarmin, la tendència és la mateixa a l'observada al cap de 30 segons de contacte entre la tinta i la bombolla, la quantitat de tinta que s'uneix a la bombolla disminueix a mesura que la concentració de tensioactiu augmenta.

Pel que fa al Sulfopon, la quantitat de tinta unida a la bombolla disminueix en augmentar la concentració, per tant s'ha invertit la tendència observada als 30 segons. Aquest fet pot ser degut a que 30 segons és un temps molt curt, per tant s'han produït poques col·lisions entre la bombolla i la tinta. En canvi al cap de 3 minuts s'observa la tendència que també presenta el Quatarmin, és a dir, a mesura que la concentració de tensioactiu s'acosta a la CMC la quantitat de tinta que s'uneix a la bombolla disminueix.

A continuació es compararan els tres tensioactius estudiats (Figura 4.43) per les diferents concentracions estudiades.

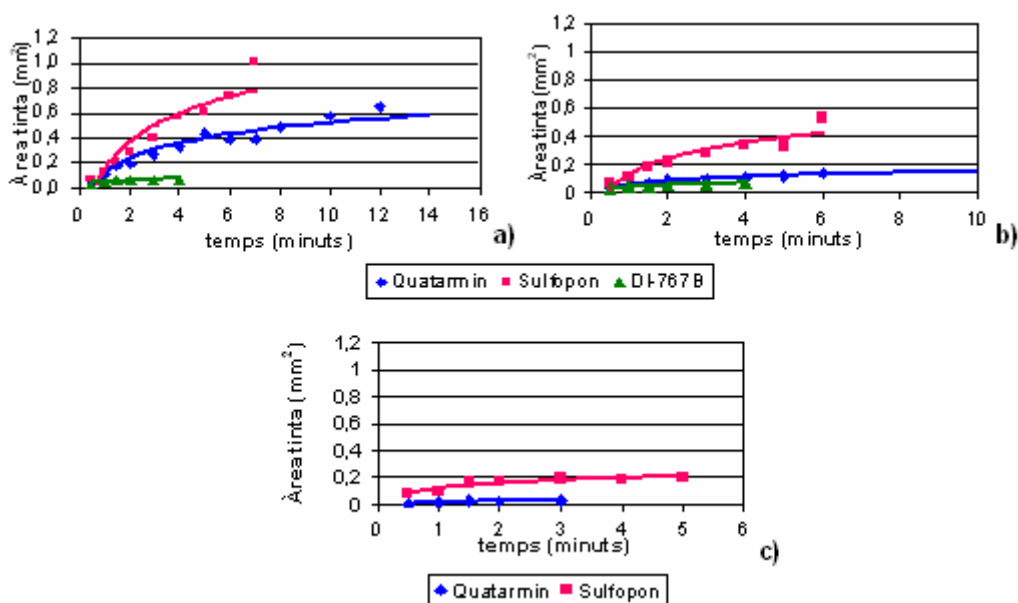


Figura 4.43: Comparació dels resultats obtinguts amb els tres tensioactius estudiats. a) 0,02g/L, b) 0,04 g/L, c) 0,08 g/L

A la Figura 4.43 es pot observar que per les tres concentracions de tensioactiu estudiades, el tensioactiu aniònic (Sulfopon) és el que és capaç d'induir una major adsorció de tinta a la superfície de la bombolla. Les constants cinètiques calculades (Taula 4.10) pel tensioactiu aniònic (Sulfopon) són les més elevades.

Taula 4.10: Constants cinètiques obtingues pels tres tensioactius estudiats.

Concentració (g/L)	k (s ⁻¹)		
	Sulfopon	Quatarmin	DI-767B
0,0015	-	-	0,672
0,02	0,976	0,761	0,541
0,04	0,845	0,625	0,395
0,08	0,546	0,516	-

L'explicació a aquest fet cal buscar-la en les característiques de cadascun dels tensioactius estudiats. Com s'ha descrit en l'apartat 4.4.2, el Quatarmin és un tensioactiu catiònic fabricat a partir d'oli de seu. L'oli de seu és un oli natural que s'extreu de la llana. Està format per una barreja d'àcids grassos amb cadenes que contenen entre 14 i 35 àtoms de carboni. El Sulfopon és un tensioactiu sintètic format per la barreja de dos cadenes d'àcids grassos. Les estructures d'aquests tensioactius es mostren a la Figura 4.44.

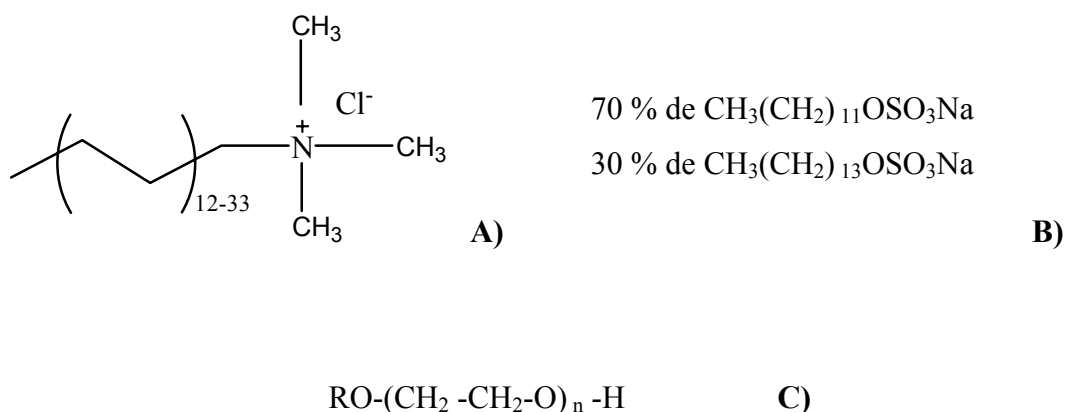


Figura 4.44: Estructura molecular dels tensioactius utilitzats. **A)** Quatarmin, **B)** Sulfofon 101, **C)** DI-767B

Com es pot observar, la longitud de la cadena de carbonis del Quatarmin és molt superior a la longitud de la cadena de carbonis del Sulfofon, per tant el Quatarmin té un caràcter més hidrofòbic que el Sulfofon. Les concentracions micel·lars crítiques mesurades també confirmen aquest fet ja que com més petita és la CMC, més hidrofòbic és el tensioactiu i aquest tindrà més afinitat per unir-se a la tinta. L'ordre dels valors de CMC és:

$$\text{DI-767B (0,007 g/L)} < \text{Quatarmin (0,047 g/L)} < \text{Sulfofon 101 (0,12 g/L)}$$

L'addició de tensioactius a una solució produeix una disminució de la tensió superficial. La Figura 4.45 a) mostra les variacions que produeixen els tensioactius estudiats en la tensió superficial d'una solució aquosa.

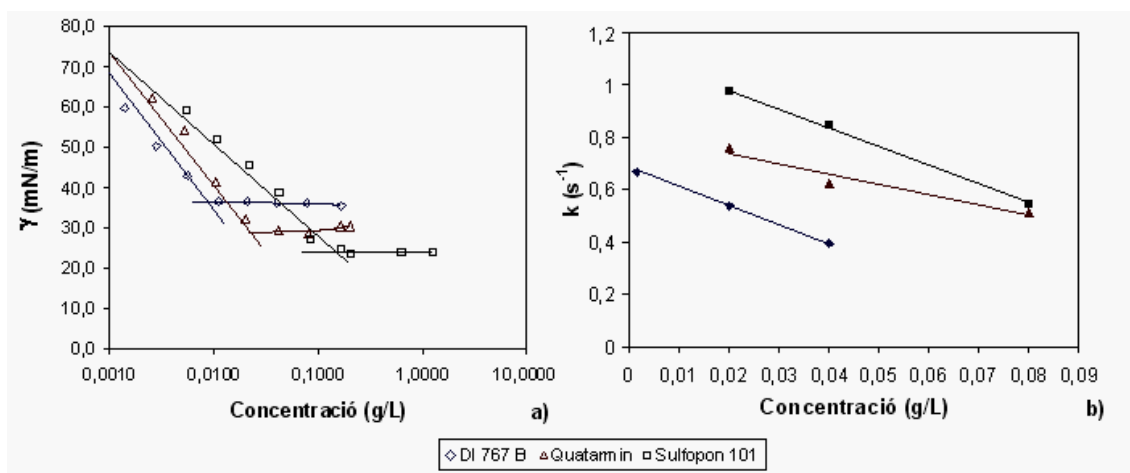


Figura 4.45: a) Variació de la tensió superficial en funció de la concentració dels tensioactius estudiats. b) Constants cinètiques d'adsorció en funció de la concentració de tensioactiu.

Es pot observar que per una mateixa concentració de tensioactiu (sempre que sigui inferior a la CMC), la tensió superficial aire-aigua és més elevada quan hi ha el sulfofon, seguit del Quatarmin i finalment el DI-767B. Cal recordar que quan més elevada és la tensió superficial, més inestable és la interfase.

La Figura 4.45 b) mostra els valors de les constants cinètiques d'adsorció de tinta a la superfície de la bombolla. En els apartats anteriors s'ha pogut comprovar que un valor més elevat de la constant cinètica indica una major quantitat de tinta adsorbida a la superfície de la bombolla.

Comparant les dues gràfiques de la Figura 4.45 es pot veure que una major tensió superficial aire-aigua es correspon amb una major constant cinètica, i per tant amb una major adsorció de tinta a la bombolla. Aquests resultats semblen indicar que com més inestable és la interfase aire-aigua (tensió superficial més elevada), més s'afavoreix la formació de la interfase aire-tinta (adsorció) que és termodinàmicament més favorable.

Per tant, per tal d'afavorir el procés de flotació, és a dir l'adsorció de tinta a la superfície de la bombolla, cal una concentració de tensioactiu molt baixa, ja que un excés de tensioactiu estabilitza la tinta en la solució aquosa dificultant els processos d'adsorció. Aquest fet seria interessant d'un punt de vista industrial per tal de disminuir els costos associats als tensioactius necessaris per a la flotació.

Ara bé, cal tenir en compte que en aquest estudi en cap moment hi ha hagut fibres cel·lulòsiques. Sarquella (2005), ha mostrat que els components d'una suspensió paperera (fibres, càrregues...) poden adsorbir aproximadament un 50% del tensioactiu aniónic addicionat a la suspensió, aquest percentatge pot arribar a ser superior al 95% pels tensioactius catiónics. Per tant la presència de fibres cel·lulòsiques produeix una disminució en la concentració de tensioactiu en solució que cal tenir en compte. A més en els processos industrials de flotació es necessita una mínima generació d'escumes per a l'eliminació de la tinta per flotació. Caldrà estudiar en una cel·la de flotació semi-industrial si el poder escumant d'aquests tensioactius a baixes concentracions és suficient per permetre l'eliminació de tinta amb unes eficàcies acceptables. Els resultats d'aquest estudi s'exposaran en el capítol 6.

4.7 Conclusions

Un cop finalitzat el treball, es pot concloure que el sistema estacionari és un bon mètode per estudiar els fenòmens d'adhesió de la tinta a una bombolla d'aire que es produeixen durant els processos de destintatge per flotació i pot ser una eina útil per avaluar l'eficàcia de nous tensioactius. Les modificacions aplicades al sistema han permès mantenir una probabilitat de col·lisió entre la bombolla estàtica i la tinta constant i independent de l'operador fet que ha augmentat la reproduïbilitat del sistema. La principal limitació del sistema estacionari és la impossibilitat de poder tenir imatges de la totalitat de la superfície de la bombolla, això ha fet que es perdi precisió quan la quantitat de tinta adsorbida a la bombolla és elevada.

Dels dos sistemes de creació de la bombolla estudiats: xeringa i agulla, la xeringa permet crear una bombolla més gran i estable durant més temps que no pas l'agulla. Per tant es considera el sistema més adequat.

El fet d'estudiar les cinètiques d'adsorció de tinta aturant l'agitació a intervals de temps determinats no produeix diferències en la tendència de l'adsorció en funció de la concentració de tensioactiu. Les constants cinètiques reflecteixen els comportaments observats en les gràfiques presentades. Quan la concentració de tensioactiu augmenta, la velocitat d'adsorció de la tinta a la bombolla disminueix.

Pels tensioactius iònics estudiats (Quatarmin i Sulfopon), com més baixa i allunyada de la CMC del tensioactiu és la concentració que s'utilitza, millor és la unió de la tinta amb la bombolla. Per concentracions molt superiors a la CMC del tensioactiu no s'observa que es produeixi adhesió de la tinta a la superfície de la bombolla, probablement perquè la tinta queda "ocluida" dins les micel·les de tensioactiu, fet que fa canviar el seu caràcter superficial, de hidròfob a hidrofílic.

Pel tensioactiu no iònic (DI-767B), a concentracions inferiors a la CMC el seu comportament és igual a l'observat amb els tensioactius iònics, però per concentracions molt superiors a la CMC, també s'observa adsorció de tinta a la superfície de la bombolla. Aquest fet pot ser degut a que aquest tensioactiu té els grups polar distribuïts

per la molècula, fet que pot provocar que les micel·les formades presentin un lleuger caràcter hidròfob i per tant permetin la unió tinta bombolla.

Per tant, per tal d'afavorir el procés de flotació, és a dir l'adsorció de tinta a la superfície de la bombolla, cal una concentració de tensioactiu molt baixa, ja que un excés de tensioactiu estabilitza la tinta en la solució aquosa dificultant els processos d'adsorció a la superfície de la bombolla. Aquest fet seria interessant des d'un punt de vista industrial per tal de disminuir els costos associats als tensioactius necessaris per a la flotació. Ara bé, cal tenir en compte que la presència de fibres cel·lulòsiques pot produir una disminució en la concentració de tensioactiu en solució. A més en els processos industrials de flotació es necessita una mínima generació d'escumes per a l'eliminació de la tinta per flotació. Per tant és necessari assegurar que a aquestes concentracions els tensioactius són capaços de generar una quantitat d'escuma suficient per permetre la eliminació de tinta de la cel·la de flotació.

**5 BUBBLE SIZE CHARACTERIZATION IN A FLOTATION
DEINKING CELL**

5.1 Introduction

Bubble size is a key parameter in froth flotation which defines how efficiently the air is dispersed in a flotation cell. Bubble size diameter is intrinsically related with collision and attachment probabilities (Bloom *et al.*, 2002). According to Szatkowski (1995), air bubbles must be five times bigger than ink particles in order to have efficient ink removal. Accurate knowledge of bubble size is essential to understand the physical interactions that govern flotation systems.

The determination of bubble size within flotation cells has been an area of much interest. A variety of methods have been proposed for performing measurements of bubble size in two- three- phase systems, revealing the complexity of the problem. These methods have been reviewed in chapter 2 section 2.4. The majority of these methods (Grau *et al.*, 2002, Hernandez-Aguilar *et al.*, 2004, Tucker *et al.*, 1994), have a system to transport air bubbles from the flotation cell to a “viewing chamber” where bubbles are imaged and analyzed off-line. Only a limited number of techniques are available which can operate at any scale from laboratory to plant.

The objective of this part was to develop a software that was able to analyze air bubbles imaged directly from the flotation cell. Several filters and shape criterion have been implemented in the software to distinguish between air bubbles and bubble clusters.

It has been necessary to build a methacrylate flotation cell in order to have transparent walls that will simplify the image acquisition process.

5.2 Experimental

The software developed was based on direct measurement of air bubbles inside the flotation cell where they were produced. The experimental setup is shown in Figure 5.1.

A subaeration flotation cell has been build. It consisted on a plastic vessel (PMMA, 40 cm height and 20 cm of diameter) with 4 deflectors. The flotation cell could hold a nominal volume of 11 L. The air was supplied direct to a rotary agitator, mechanically

driven, situated at depth in the flotation cell so that air is churned with pulp.

Turbulence and air bubble distribution inside the flotation cell can be adjusted by changing impeller rotating speed and air flow rate.

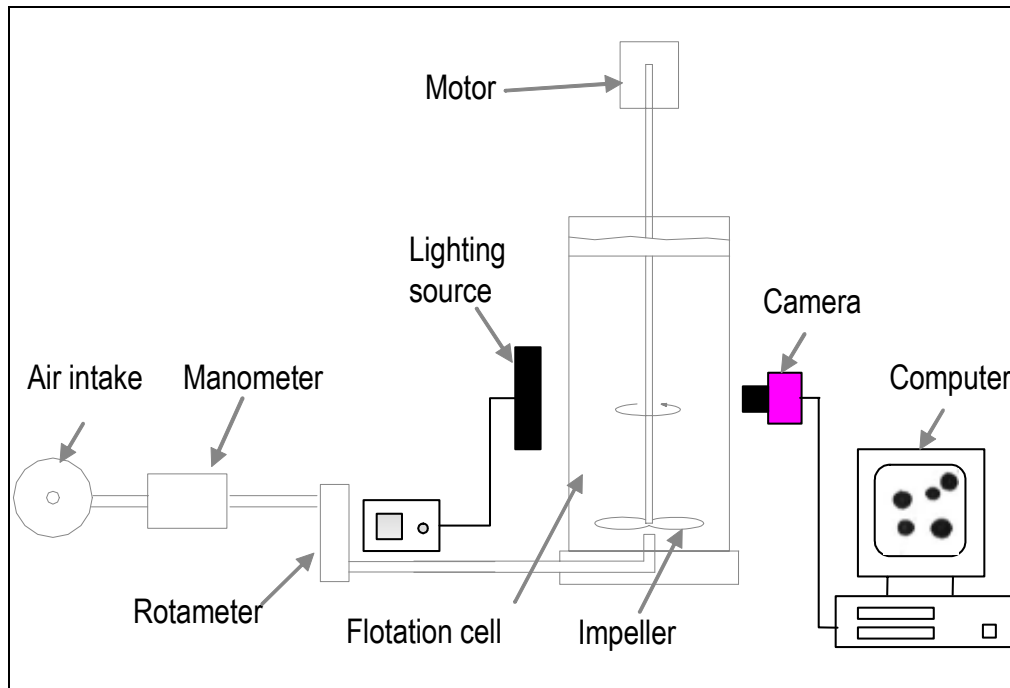


Figure 5.1: Experimental setup used for sizing bubbles

The imaging system consisted on a high speed–high resolution camera JAI CV-M70 with a Nikkor lens (60 mm f/2.8D). The camera and lens used is described in section A3 of Annexes. In order to enhance image contrast a light diffuser was placed on the back of the flotation cell.

The camera was connected to a personal computer equipped with a Matrox Inspector frame grabber board used to capture and digitize the images. Colour images with a resolution of 659×494 pixels have been saved in a tif format. These images have been analyzed with the own-developed software.

5.2.1 Image analysis software

The image analysis software has been developed using Visual C++ 6.0. This software will perform the quantification of air bubbles obtained. Figure 5.2 shows an example of the images obtained.

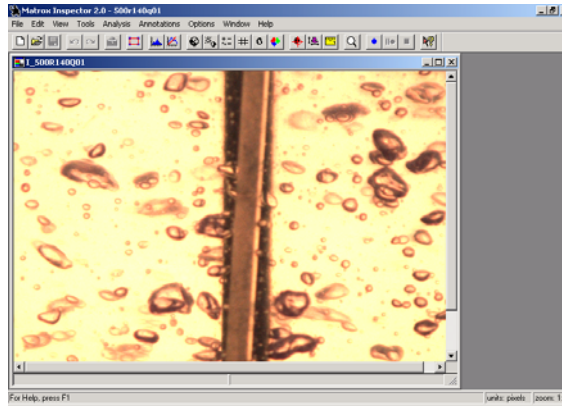


Figure 5.2: Image of the air bubbles inside the flotation cell.

It can be seen a deflector and the impeller in the middle of the image. These components have to be removed from the picture before air bubbles sizing was done.

The image analysis software applies some transformations to the images in order to remove the components of the flotation cell and also the air-bubble clusters. The steps that have to be done are:

1. Calibration

It is necessary to perform a calibration in order to convert raw pixels into millimeters. Calibration was done by taking a picture of a ruler placed inside the flotation cell when the camera and lighting conditions were set. By doing this we were able to correct the distortion that the cylindrical walls of the cell caused to the images obtained.

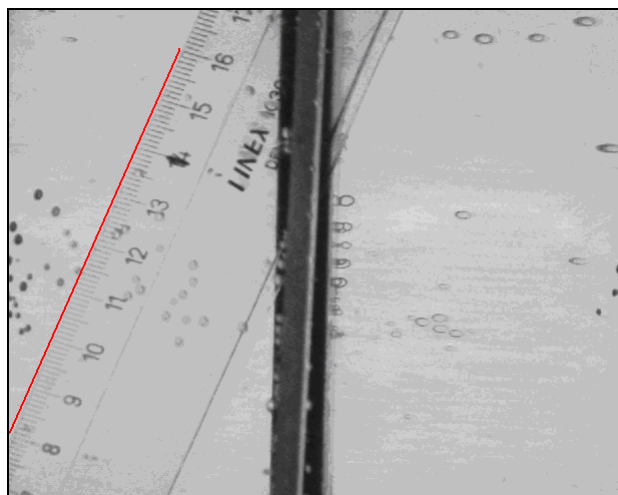


Figure 5.3: Calibration image

Calibration was done by measuring a known distance in the picture. In this example the calibration was: $8\text{cm} = 420 \text{ pixels}$. The software reports the calibration as the ratio between $\text{mm}^2/\text{pixels}^2$, in this case this ratio would be equal to 0,03.

2. Convert the color image into a grey-scale image

The original color image was converted into a 8-bit grey scale image

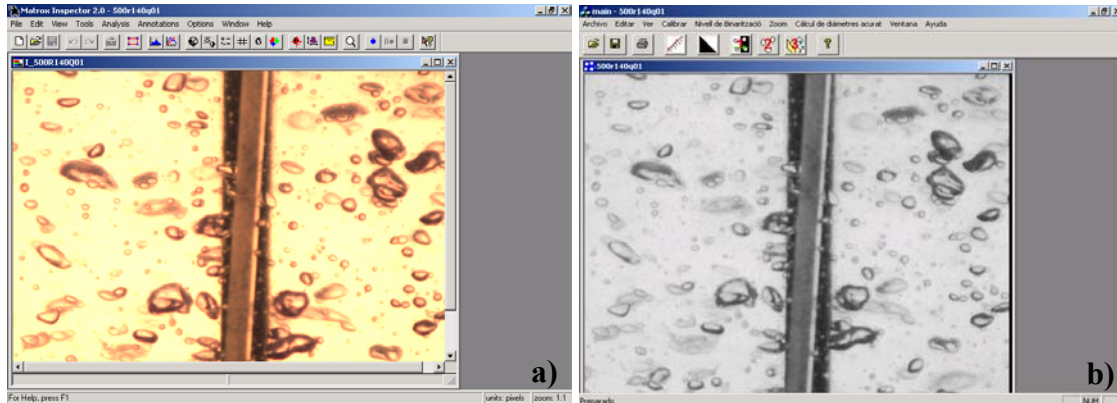


Figure 5.4: a) Original image, b) grey-scale image

3. Image enhancement

As it has been described in previous chapters (3 and 4), each pixel has assigned an intensity value which could range from 0 to 255. This value is interpreted as a shade of grey in 8-bits images. 0 means black and 255 means white. In the grey scale image of Figure 5.4 it can be seen that some bubbles have a good contrast with the background whereas other are confused with it. If we look at the intensity histogram of the picture (Figure 5.5) there are no pixels within the black region (close to 0).

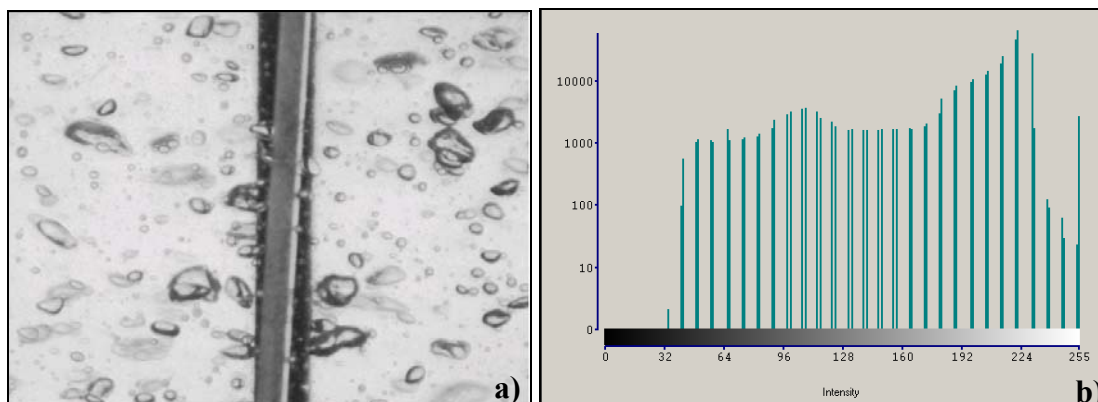


Figure 5.5: a) Grey scale image. b) Intensity pixels histogram.

If pixel intensity values are modified by displacing them towards the black region, contrast between air bubbles and the background will be increased. Figure 5.6 shows the result of equalizing the histogram.

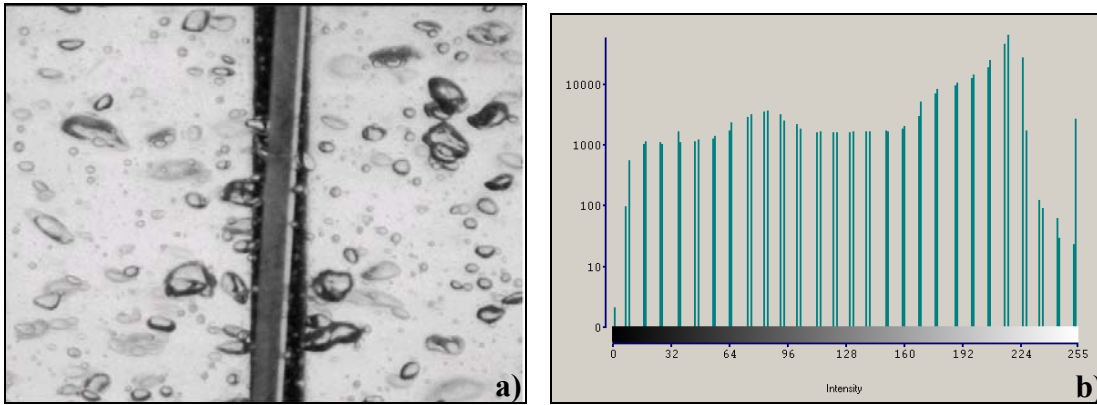


Figure 5.6: a) Image obtained after having modified Figure 5.5 intensity histogram. b) Resulting intensity histogram

4. Binarization

After improving image contrast it was necessary to select the elements on the image that have to be analyzed. Selection was done by means of binarization.

Image binarization converts an image of up to 256 gray levels to a black and white image. The simplest way to use image binarization is to choose a threshold value, and classify all pixels with values above this threshold as black (0), and all other pixels as white (255). Our software measures “white” objects. Figure 5.7 shows the original and the binarized image.

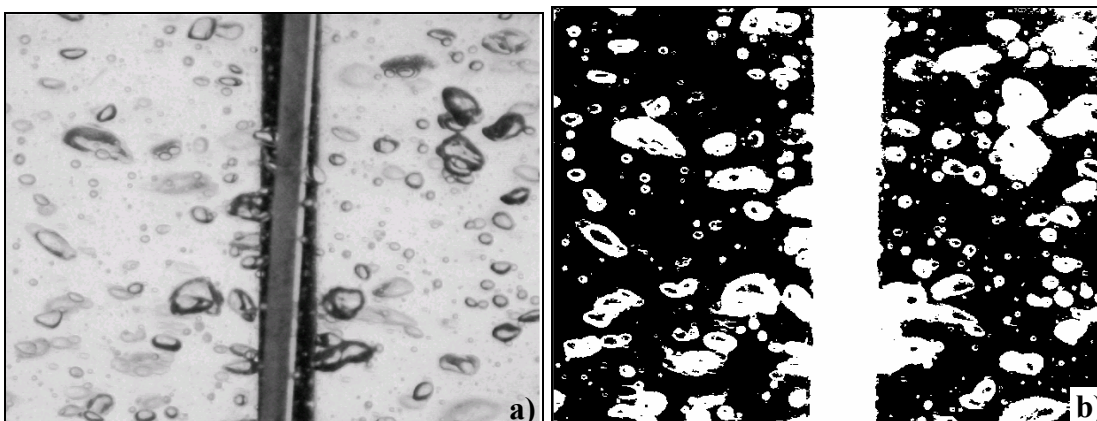


Figure 5.7: a) Air bubbles image. b) Binarised image

In this example binarization level was set to an intensity of 195. That means that all the pixels with an intensity value below 195 were assigned a value of 1 (white) whereas the

rest of the pixels were assigned an intensity value of 0 (black). This threshold has to be adjusted each time lighting and focusing conditions are changed. It is important to correctly choose the binarization level since this value will decide which air bubbles are selected.

5. Filters

Figure 5.7 shows that after binarization in addition to air bubbles, the impeller and some bubble clusters have been selected, all these elements have to be removed from the selection before air bubbles sizing.

To remove the impeller and the biggest bubble-clusters all the objects with an area higher than 1000 pixels² were deleted.

To remove small bubble clusters shape factor was used. Shape factor is a simple indication of the sphericity of an object and it is obtained by means of equation 5.1:

$$SF = \frac{4\pi A}{P^2} \quad 5.1$$

Where:

A, **P** are the area and the perimeter of the bubble respectively.

With this definition any object in the image will have a SF value from zero to one (1 for a circle and 0 for a line). Figure 5.8 shows different shapes that air bubbles adopt in the flotation cell and the corresponding shape factor.

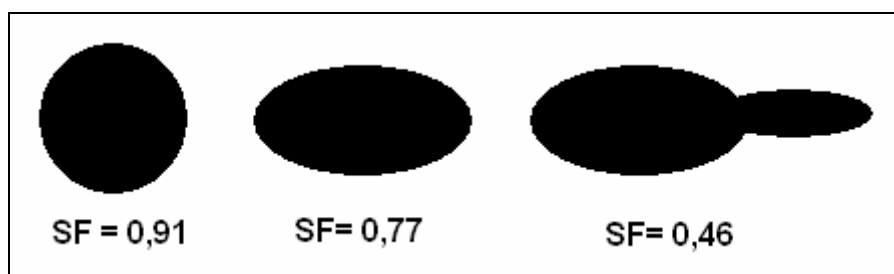


Figure 5.8: Different “air bubble” shape and its shape factor value

A perfect circular air bubble will have a shape factor close to 1 whereas bubble clusters will have a small shape factor. Bailey (2005b), use a standard minimum shape factor of

0,7 for accepted objects when working with the McGill bubble size analyzer (MBSA), but by adopting this value some ellipsoidal air bubbles would be removed from the selection. Our software will reject all objects with $SF < 0,5$. Figure 5.9 shows the resulting binary image after having applied the shape factor criterion.

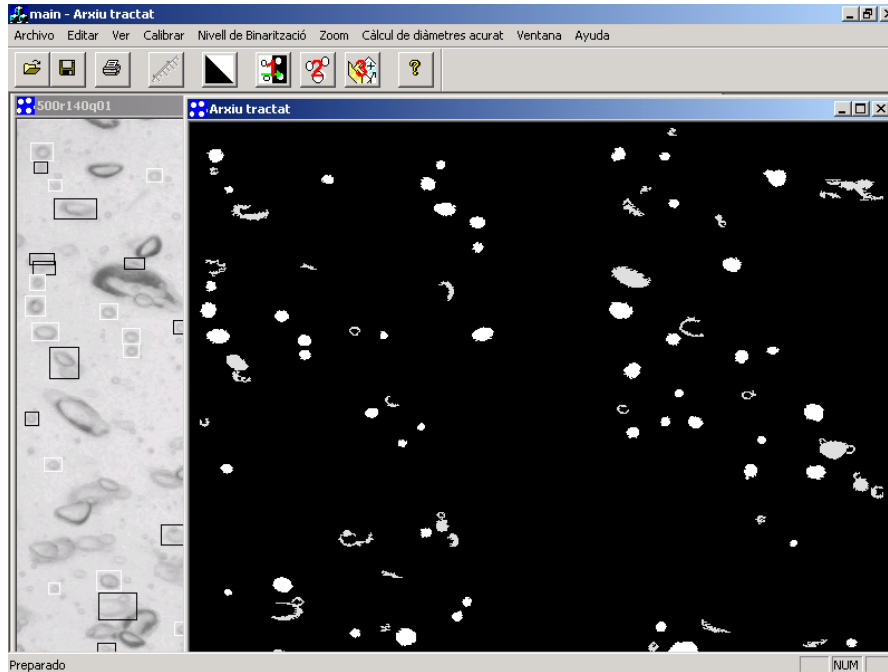


Figure 5.9: Binary image after having applied shape factor criterion.

Figure 5.9, shows the original and the binary image. On the original image, some air bubbles are marked with a white square, these bubbles fulfill shape factor criterion. In the same picture, some bubbles are marked with a black square, these bubbles are also selected but their shape factor is slightly below 0,5. The user can choose whether they are included or removed from the selection by clicking on them.

Finally, the software fits an ellipsoid to each bubble selected (Figure 5.10). Bubbles with a difference between the ellipsoid and the real bubble higher than 5 pixel^2 were rejected.

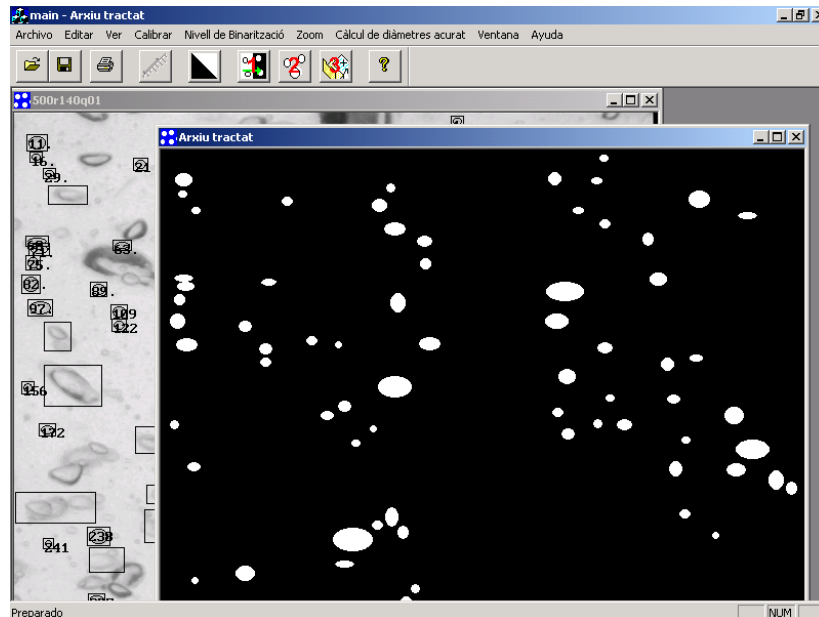


Figure 5.10: An ellipsoid is adjusted to each bubble selected.

6. Results

Finally air bubble area was measured. The image analysis software outputs directly the bubble area (Area blob) and perimeter, and the ellipsoid area (area dibuix).

Label	Area blob	Area dibuix	Perimetre
1	1.223187	1.331115	0.531086
11	4.676890	5.396411	1.062172
13	4.101273	4.065297	0.872499
14	1.942708	1.690876	0.625923
15	1.906732	1.798804	0.569021
16	1.223187	1.331115	0.531086
17	7.878761	9.029995	1.365650
21	2.518325	2.230517	0.682825
23	4.532986	4.712866	0.967335
29	1.295139	1.331115	0.531086
30	1.223187	1.690876	0.625923
32	2.194541	3.021990	1.081140
40	2.086612	2.230517	0.682825
41	6.403742	6.763502	1.289781
54	1.978684	3.381751	0.777662

Figure 5.11: Results given by the image analysis software

The ellipsoid area corresponding to the bubble is taken into consideration because, beyond spherical, bubbles observed assume a variety of shapes, being the ellipsoid the simplest and more common (Grau *et al.*, 2002).

From area measurements, it has been possible to calculate air bubbles equivalent diameter using the following equation:

$$d = 2(\sqrt{A/\pi}) \quad 5.2$$

Since we have bubble area and ellipsoid area, two different bubble equivalent diameters have been obtained: bubble equivalent diameter (d_{b_i}) and ellipsoid equivalent diameter (d_{ellip_i}).

From perimeter measurement, it has also been possible to calculate another air bubble diameter (d_{p_i}) using the following equation 5.3:

$$d_p = \frac{P}{\pi} \quad 5.3$$

Air bubbles equivalent diameters measured on each picture have been averaged to obtain air bubble equivalent diameter mean (D), for a given hydrodynamic condition.

$$D = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n d_i \quad 5.4$$

Some authors (Tavlarides *et al.*, 1981) have shown that air bubbles distribution is log-normal, so bubble equivalent diameters logarithms have been calculated and averaged according to the following equation 5.5:

$$\text{Log}_e D = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \log(d_i) \quad 5.5$$

Diameter would be the simplest output directly but as objects become progressively less spherical, diameter becomes less representative of the true bubble size (Bailey *et al.*, 2005a). In the literature, some other parameters which give a more representative description of bubble diameters can be found such as:

- Weighted mean diameter (d_{21}), calculated as:

$$d_{21} = \frac{\sum_{i=1}^n d_i^2}{\sum_{i=1}^n d_i} \quad 5.6$$

- Volume mean diameter (d_{30}), which is the bubble diameter below or above which lies 50% of the volume of the bubbles and expressed as:

$$d_{30} = \sqrt[3]{\left(\frac{\sum_{i=1}^n d_i^3}{n} \right)} \quad 5.7$$

- Surface mean diameter (d_{20}), which is the bubble diameter with a surface area equal to the mean surface area of all the bubbles. It is expressed as:

$$d_{20} = \sqrt{\left(\frac{\sum_{i=1}^n d_i^2}{n} \right)} \quad 5.8$$

- By combining volume mean diameter (d_{30}) and surface mean diameter (d_{20}), the Sauter mean diameter (d_{32}), defined as volume-to-surface mean bubble diameter, can be obtained (Grau *et al.*, 2002):

$$d_{32} = \frac{\sum_{i=1}^n d_i^3}{\sum_{i=1}^n d_i^2} \quad 5.9$$

This last one is the most referenced parameter. Jameson and Allum (1984), suggested that the Sauter mean diameter is the appropriate average bubble diameter to represent bubble size distributions in flotation machines. Lately, several authors (Deglon *et al.*, 2000, Girgin *et al.*, 2006, Grau *et al.*, 2005, Jameson *et al.*, 1984), have adopted the

Sauter mean diameter to describe bubble size distributions in flotation cells and columns.

Each one of these parameters has been calculated for each picture obtained at each hydrodynamic conditions studied. Figure 5.12 summarizes all the parameters that have been calculated.

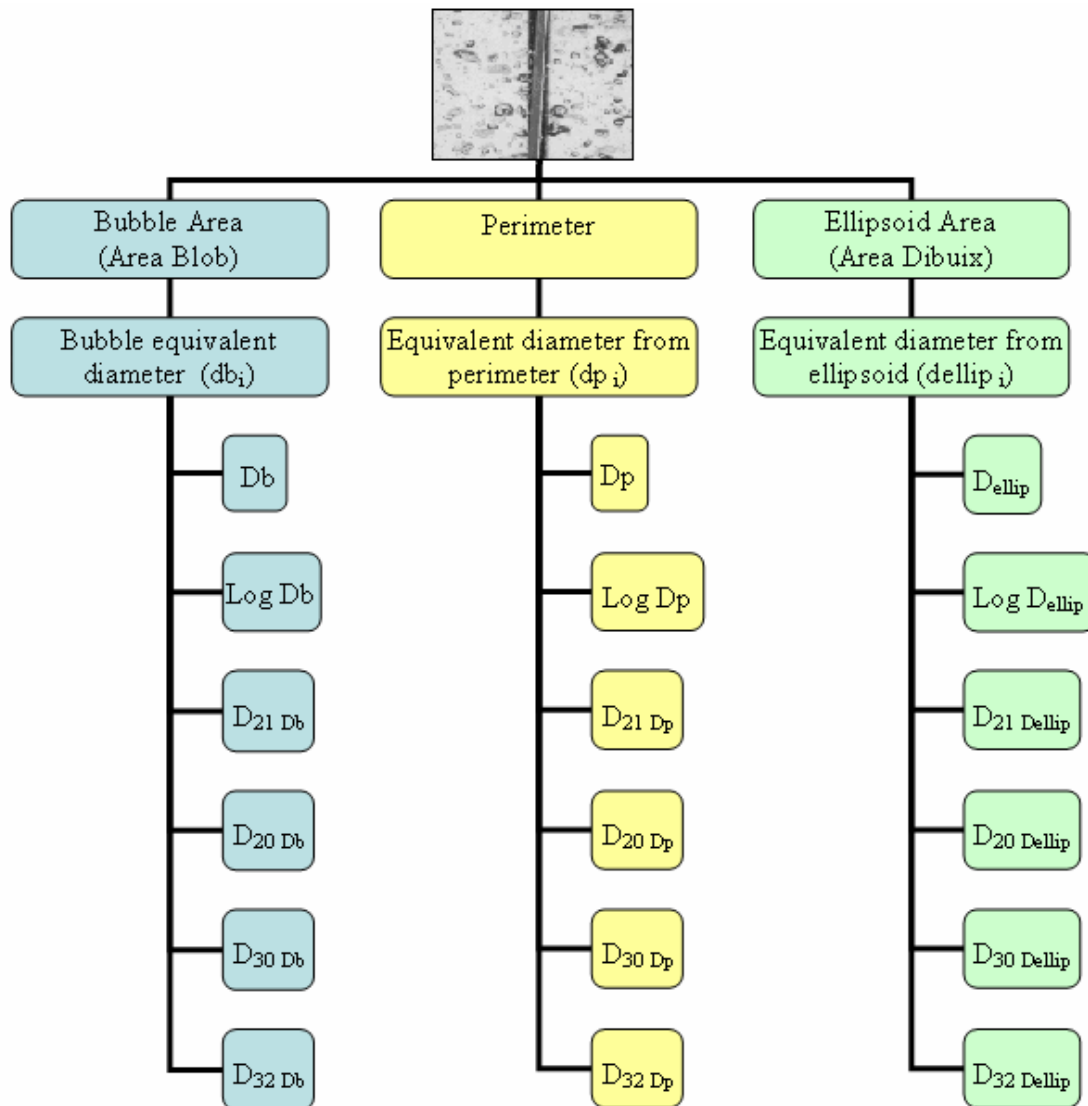


Figure 5.12: Parameters calculated for each picture obtained.

It is important to note that lower-case d represents single bubble diameter whereas capital D represents the average of all the diameters measured in a picture.

Table 5.1 summarizes the parameters calculated for one picture obtained with an aeration rate of 140 L/h and an agitation of 500 rpm.

Table 5.1: Summary of the parameters calculated for one picture obtained at an aeration rate of 140 L/h and an agitation of 500 rpm.

	D	Log D	D₂₁	D₂₀	D₃₀	D₃₂
Bubble	2,0694	0,2857	2,4176	2,2367	2,4245	2,8486
Ellipsoid	2,1975	0,3120	2,5612	2,3724	2,5710	3,0195
Perimeter	0,2910	-0,5710	0,3481	0,3183	0,3498	0,4226

For each hydrodynamic condition studied 20 pictures have been obtained and analyzed by our own developed software (automatic analysis) and by an operator.

The operator decided which air bubbles that do not fulfill shape factor criterion should be measured (manual analysis). Results from manual analysis have been used to test the performance of the software developed. Visual inspection and manual analysis can be considered the absolute technique.

After air bubbles sizing, all the parameters summarized in Figure 5.12 have been calculated for each picture. All the values obtained with the manual and automatic analysis are given section A3 of Annexes.

5.2.2 Hydrodynamic conditions

Aeration and agitation conditions have been changed in the flotation cell. Agitation level was varied between 500 and 700 rpm and air flow rate varied from 60 to 160 L/h.

Table 5.2: Hydrodynamic conditions studied.

Air Flow (L/h)	60	80	100	120	140	160	180
Agitation (rpm)	500	600	700	800	900		

20 pictures have been taken of each hydrodynamic condition studied which means that 700 pictures have been analyzed. Typically between 1000 and 5000 bubbles were counted for each hydrodynamic condition. From the bubble areas obtained with the software equivalent diameters summarized in Figure 5.12 have been calculated.

In the following sections, the performance of the software will be evaluated by comparing “automatic results” with “manual results”. Afterwards the influence of the hydrodynamic parameters on bubble size will be studied. SPSS 13.0 statistical software has been used to perform the statistical analysis.

5.3 Software validation

First of all it is necessary to study within all the diameters calculated which one best represents the air bubbles distributions we have. This it has been done by means of a bifactorial variance analysis. Aeration rate and agitation level have been considered independent variables and the different diameters calculated (Figure 5.12) have been considered dependent variables

First of all it is necessary to test whether independent variables (aeration rate and agitation level) cause a variation on air bubble diameter by means of a factorial ANOVA. This test evaluates the null hypothesis that for all the independent variables and all the interactions between these variables dependent variable do not change. What it means that aeration rate, agitation level and its interaction do not change air bubble diameter (Statsoft, 2006).

Factorial ANOVA result for the “automatic results” is shown in section A3 of Annexes. First of all it is noticeable that almost all the diameters tested have a signification $<0,05$ which means that the independent variables cause the variations observed in the dependent variables. Factorial ANOVA also gives R^2 which is the percentage of variation in bubble diameter explained by the dependent variables. Table 5.3 shows R^2 values obtained for the dependent variables studied.

Table 5.3: R^2 values for all dependent variables tested

Variable	R^2	Variable	R^2
Db	0,267	D ₂₀ Db	0,272
Dellip	0,336	D ₂₁ Dellip	0,196
Dp	0,326	D ₃₂ Dellip	0,188
Log Db	0,252	D ₃₀ Dellip	0,203
Log Dellip	0,476	D ₂₀ Dellip	0,246
Log Dp	0,442	D ₂₁ Dp	0,269
D ₂₁ Db	0,267	D ₃₂ Dp	0,253
D ₃₂ Db	0,246	D ₃₀ Dp	0,263
D ₃₀ Db	0,267	D ₂₀ Dp	0,280

Table 5.3 shows that the independent variables (air flow and agitation) explain a 47,6% of the variance observed in the variable Log Dellip. Or what is the same; Log Dellip is the parameter that best represents air bubble distribution.

This is for the results obtained with the automatic analysis. It is necessary to check what variable best represents air bubbles distribution when the analysis is done by an operator (manual analysis). Factorial Anova results (section A3 of Annexes) show that a 44.9% of the variability observed in the variables Log Dellip is explained by the dependent variables, this suggests that the air bubble distribution obtained is log-normal as Tavlarides (1981) had reported.

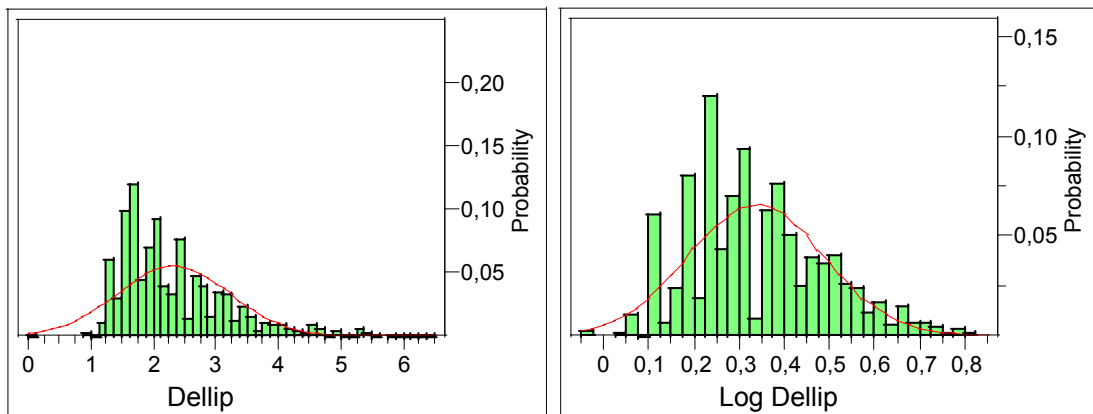


Figure 5.13: Histogram of ellipse diameter and Log Dellip

From Figure 5.13 it can be seen that Log Dellip fits a normal distribution whereas Dellip distribution is not normal.

From all the parameters tested Log Dellip is the one that best characterises air bubbles distributions in manual analysis as well as in automatic analysis. To validate the automatic analysis methodology it is necessary that both parameters give comparable results. Figure 5.14 shows the correlation of “automatic” and “manual” values of Log Dellip.

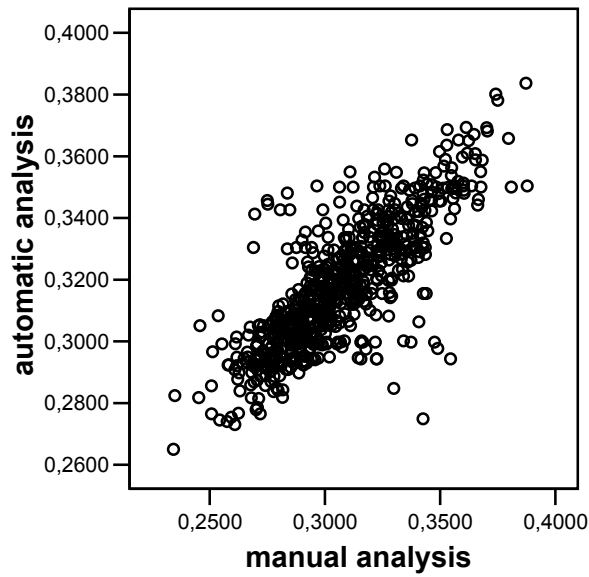


Figure 5.14: Correlation between manual and automatic analysis for the variable log Dellip

Pearson correlation coefficient is 0,803 which mean that there is good correlation between automatic and manual values showing that the own-developed software gives reliable information about air bubbles distribution inside the flotation cell.

In the next section it will be studied the influence of air flow and agitation on air bubbles size using the Log Dellip as a parameter to characterize air bubbles.

5.4 Influence of Air Flow and Agitation on Air Bubbles Size

After assuring the own-developed software performance and knowing that air flow and agitation change air bubbles size, it was necessary to know how these parameters change air bubbles diameters.

Log Dellip, which has been calculated using equation5.5, it is the geometric mean of Dellip. This relation is showed in equation 5.10:

$$\text{Log_Dellip} = \underbrace{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \log(d_i)}_{\text{Arithmetic mean}} = \log \underbrace{\left(\sqrt[n]{\prod_{i=1}^n d_i} \right)}_{\text{Geometric mean}}$$

5.10

In order to facilitate interpretation, geometric mean of Dellip will be represented. Figure 5.15 shows the evolution of air bubble diameter in function of air flow.

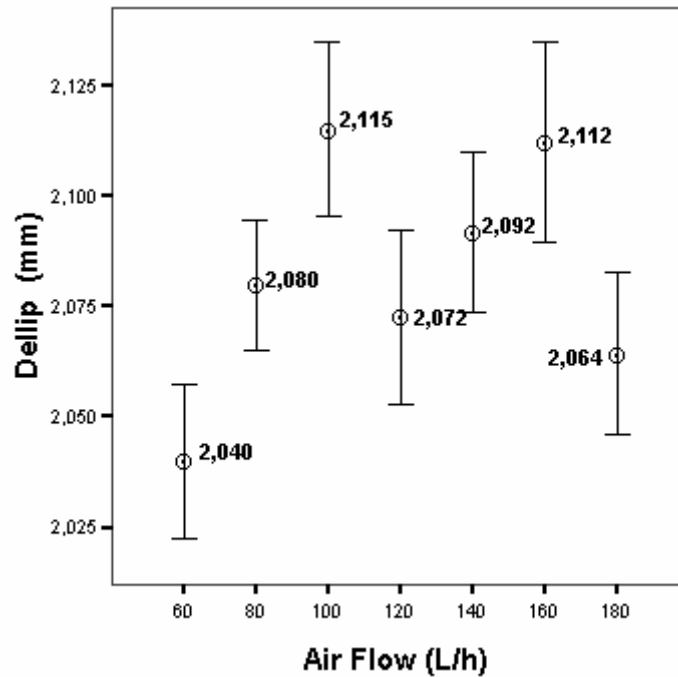


Figure 5.15: Evolution of air bubble diameter in function of air flow.

It can be seen that bubble diameter increased when air flow rate went from 60 L/h to 100 L/h, but when air flow rate is increased to 120 L/h a significant drop on bubble diameter is observed.

Tukey HSD is a post hoc test (or multiple comparison test) that can be used to determine the significant differences between group means in an analysis of variance setting (NIST/ SEMATECH, 2006). Results of this test when air flow is tested are shown in Table 5.4.

Table 5.4: Tukey HSD test. Variables tested: Air flow, Log Dellip

		Log Dellip		
Air Flow	N	Subset		
		1	2	3
DHS de Tukey ^a	60	100	,309212	
	180	100	,314344	,314344
	120	100		,315988
	80	100		,317741
	140	100		,320069
	160	100		,324105
	100	100		,324846
	Significance		,193	,101
				,270

a. Alfa = ,05.

According to this test air bubble diameters can be summarised in three groups. The first one is composed by 60 L/h, the second one is composed by 80 and 120 L/h and the third group is composed by 100 and 160 L/h. Air flow rates that appear in two subsets have no been considered.

These results in combination with confidence intervals showed in Figure 5.15 point out that air flow, is not sufficient to explain air bubble size variation and the influence of agitation rate must also be considered.

When plotting air bubble diameters against agitation rate (Figure 5.16), a decrease of air bubble diameter can be observed when agitation increases. This behaviour is in accordance with most authors (Deglon, 2005, Grau *et al.*, 2005, Grau *et al.*, 2002, Van de Ven, T. G. M. *et al.*, 2001). Higher turbulence leads to smaller bubbles due to the break-ups of larger ones.

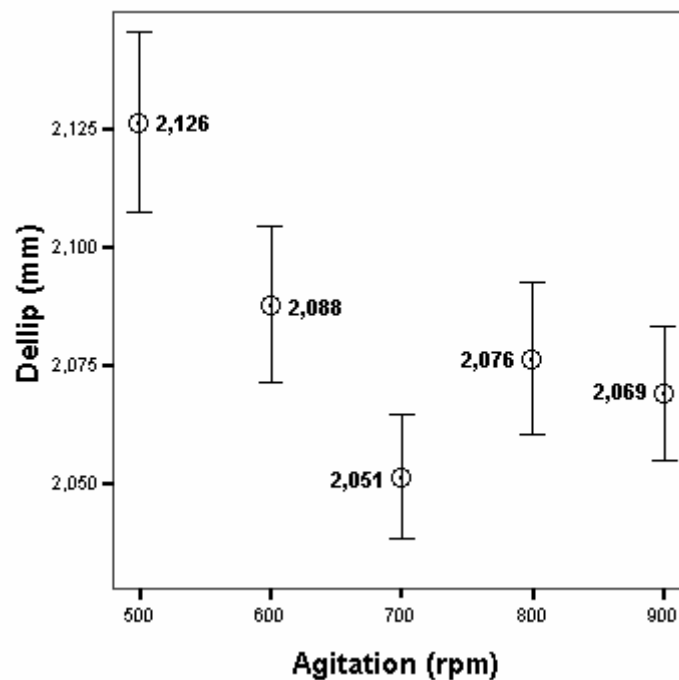


Figure 5.16: Evolution of air bubble diameter in function of agitation.

Tukey HSD test has also been done with agitation; results are shown in Table 5.5.

Table 5.5: Tukey HSD test. Variables: Log Dellip, Agitation

		Log Dellip			
Agitation	N	Subset			
		1	2	3	
DHS de Tukey ^a 700	140	,311729			
900	140	,315403	,315403		
800	140		,316837		
600	140		,319225		
500	140			,327025	
Significance		,245	,209	1,000	

a. Alfa = ,05.

This test shows that air bubbles can also be grouped in three groups. The first group was composed by 500 rpm, the second group was composed by 600 and 800 rpm and the third group was composed by 700 rpm. These groups agree with the results plotted in Figure 5.16. Differences between the first group and the second are bigger than differences between the second and third group.

Figures Figure 5.15 and Figure 5.16 only show either air flow or agitation level influence on bubble diameter. But Analysis of Variance (Table 5.6) points out that both parameters interaction have a great influence on air bubble diameter.

Table 5.6: ANOVA results. Dependent variable: Log Dellip

Dependent Variable: Log Dellip					
Source	Type III Sum of Squares	df	Mean Square	F	Sig.
Corrected Model	,136 ^a	34	3,997E-03	17,734	,000
Intercept	70,806	1	70,806	314130,6	,000
Air Flow	1,831E-02	6	3,052E-03	13,539	,000
Agitation	1,825E-02	4	4,563E-03	20,243	,000
Air Flow*Agitation	9,935E-02	24	4,139E-03	18,364	,000
Error	,150	665	2,254E-04		
Total	71,092	700			
Corrected Total	,286	699			

a. R Square = ,476

In order to visualise agitation and air flow interaction a contour plot is represented. The drawing lines that follow an agitation level and an air flow represent the air bubble diameter.

From Figure 5.17 it can be seen that at low air flows, impeller speed has no influence on air bubble diameter since at any tested speed the impeller is capable of dispersing air into small air bubbles. As air flow increase, more air is introduced into the flotation cell, more agitation is needed to obtain small air bubbles. The reason for increasing average bubble diameters with increasing air flow can be due to the fact that bubble size distribution is affected by the level of mixing energy, obtained by the agitation speed. At a constant agitation speed, the kinetic energy is constant but the need for mixing energy rises with higher air flow rates, because a larger air volume must be mixed in. If sufficient kinetic energy cannot be transformed into mixing energy, the average bubble size will increase (Hunold *et al.*, 1997).

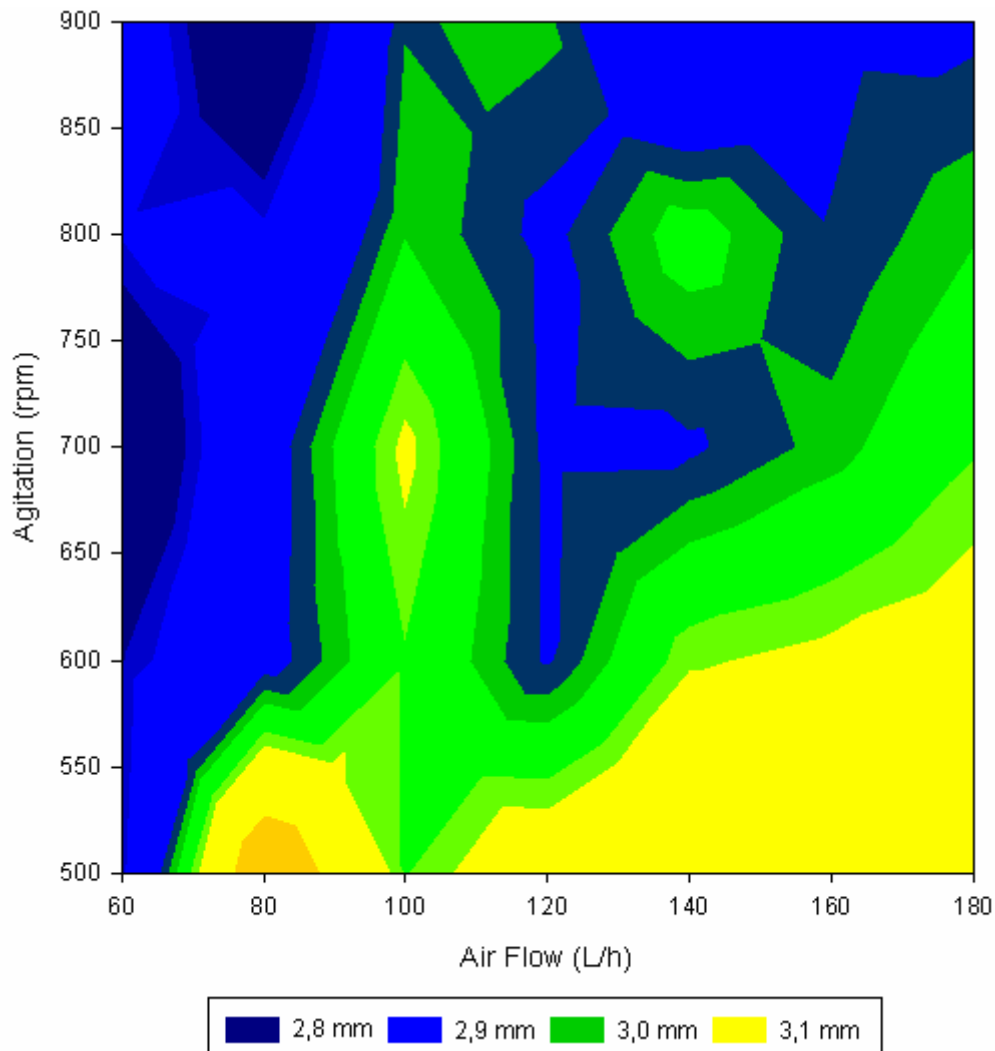


Figure 5.17: Contour plot. Air bubble diameter in function of agitation and air flow.

It is also observed that the width of air bubble distribution increases with increasing the air flow rate. These results agree with Grau (2005) findings, also without surfactant.

Air flow number (N_{AF}) is a dimensionless parameter used as scale-up criterion. It defines a critical ratio between the aeration rate and the impeller pumping rate (Deglon *et al.*, 2000); it is defined by equation 5.11:

$$N_{AF} = \frac{Q}{N \cdot D^3} \quad 5.11$$

Where:

Q is the air flow rate [m^3/min]

N is the impeller speed [rpm]

D is the impeller diameter [m]

Figure 5.18 is a contour plot in which each colour represents an air flow number for a given agitation speed and air flow value.

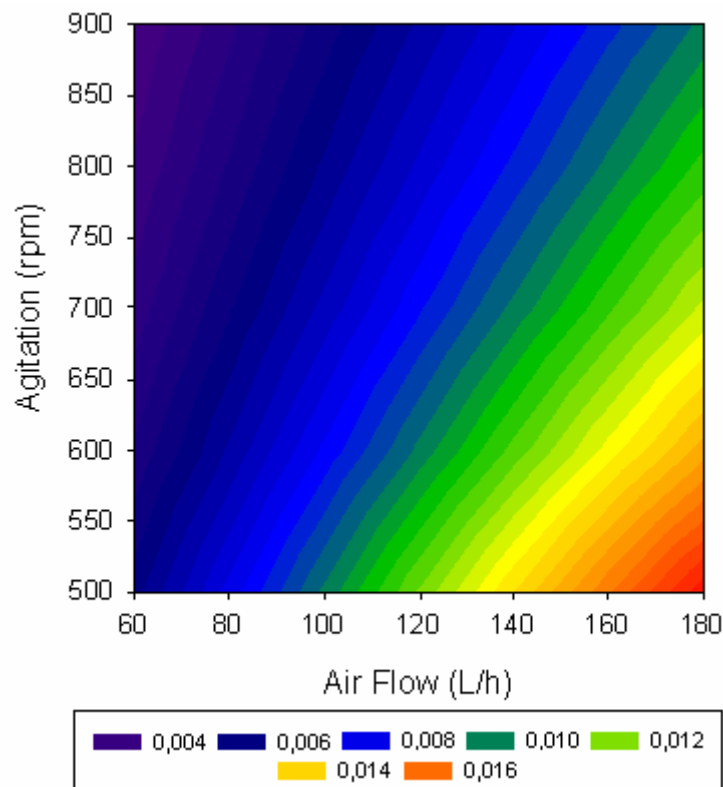


Figure 5.18: Contour plot. Air flow number is plotted against agitation and air flow.

In Figure 5.18 it can be observed that at low air flow, air flow number is small for all the agitation speeds tested showing that good air dispersion is achieved. As air flow increases, air flow number also increases. At high air flow, agitation causes differences on air flow numbers.

From the comparison of Figure 5.17 and Figure 5.18 a good agreement is found between air flow numbers and air bubble diameters. Figure 5.19 plots air bubble diameter against air flow number.

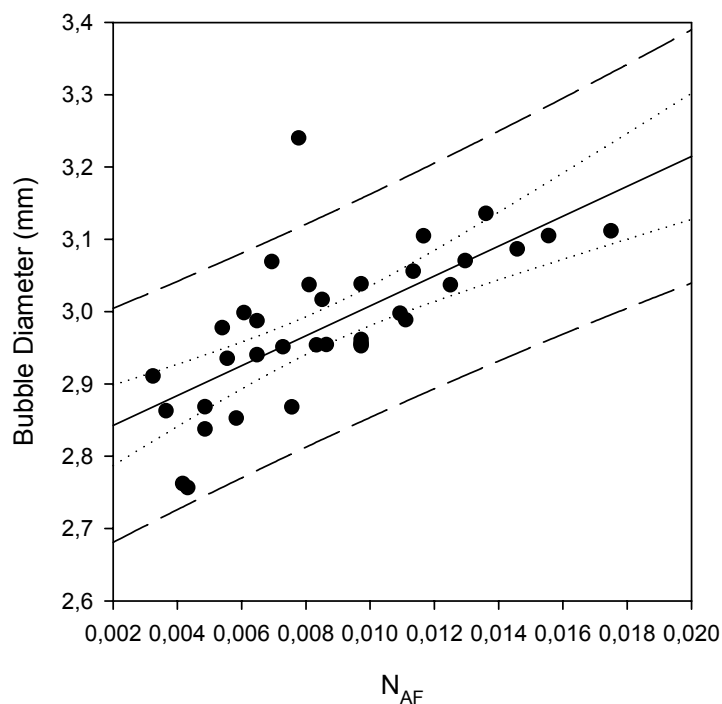


Figure 5.19: Air bubble diameter is plotted against air flow number.

Figure 5.19 shows that both variables are related even though the correlation coefficient is low ($R^2 = 0,49$). But almost all represented values fall within prediction intervals. High air flow numbers, which could be interpreted as poor air dispersion, correspond to high bubble diameters.

5.5 Conclusions

This study has presented the complexity of analyzing bubble distributions generated in a laboratory flotation cell by means of image analysis.

The flotation cell that has been built, with transparent walls has allowed the acquisition of air bubbles images. The software developed has been able to measure bubble size distribution with a reasonable correlation with the results obtained when images were analyzed by an operator. The parameter that best represents the bubble size distribution is the logarithm of the ellipsoid area adjusted on each bubble. This diameter explains almost the 50% of the bubble size variation in function of air flow rate and agitation speed.

Results showed that bubble size decreased with increasing impeller speed. Air flow influence cannot be studied without considering impeller speed influence. At low air flows, impeller speed has no influence on air bubble diameter since at any tested speed the impeller is capable of dispersing air into small air bubbles. As air flow increase, more agitation is needed to obtain small air bubbles. These results agree with previous studies and confirm that the software developed is able to measure real variations on bubble size distribution in a flotation deinking cell.

Knowing bubble size distribution for a given hydrodynamic conditions will help to explain efficiencies obtained in flotation studies.

6 ESTUDI DE LA FLOTACIÓ DE SUSPENSIONS DE TINTA MODEL

6.1 Introducció

En capítols anteriors d'aquesta tesi (3 i 4) s'ha estudiat, de manera separada, el procés d'adhesió de la tinta tòner a la superfície de bombolles d'aire en condicions hidrodinàmiques controlades, mitjançant una bombolla d'aire que es mantenia en una posició fixa i amb la qual xocaven les partícules de tinta.

En el capítol 5, s'han caracteritzat les bombolles generades en una cel·la de flotació i s'ha pogut comprovar que la combinació del cabal d'aire i la turbulència present a la cel·la de flotació són els paràmetres que conformen la distribució final d'aquestes bombolles d'aire.

L'objectiu d'aquest capítol, és comprovar si els factors que mostraven una major influència en l'adhesió de la tinta a la superfície de les bombolles en condicions estacionàries, mantenen la seva influència en un procés de flotació on la turbulència és elevada i l'agregat format ha de romandre estable fins a la superfície, on serà eliminat en forma d'escumes.

Donat que l'objectiu d'aquest treball és estudiar la col·lisió, adhesió i eliminació dels agregats tinta-bombolla, s'han realitzat flotacions de suspensions de tinta model en absència de fibres cel·lulòsiques. El fet de no incloure les fibres cel·lulòsiques ha de permetre analitzar la influència dels xocs i adhesió tinta-bombolla, sense la interacció d'elements distorsionadors.

Mitjançant un disseny d'experiments, s'ha estudiat la influència de les variables físico-químiques, com el tipus i concentració de tensioactiu, pH i duresa i les variables hidrodinàmiques, com la granulometria de la tinta, el cabal i el nivell de turbulència en la cel·la, en l'eficàcia del procés de flotació.

L'eficàcia del procés de flotació, s'ha determinat gravimètricament mitjançant la mesura de la quantitat de tinta eliminada amb les escumes, fet que ha permès calcular l'eficàcia de la flotació (EF).

A continuació es descriurà la metodologia emprada en aquest estudi i es presentaran els resultats obtinguts.

6.2 Materials i Metodologia

En aquest estudi s'han realitzat flotacions de suspensions de tinta model de diferent granulometria, en una cel·la de flotació de laboratori.

6.2.1 La tinta

La tinta utilitzada en aquest estudi, és la tinta de tipus tòner descrita en el capítol quatre.

6.2.1.1 Preparació de la tinta model

Aquesta tinta ha estat sotmesa a un procés d'assecament en una estufa a 100°C durant 30 minuts per tal d'afavorir la fusió dels polímers termoplàstics que la componen. A continuació, la tinta s'ha molturat amb l'ajuda d'un molinet durant 10 minuts, en intervals de 2 minuts, i deixant el molinet en repòs durant 1 minut per evitar-ne el sobrecalfament. Posteriorment, la tinta s'ha tamisat en una bateria de tamisos composta pels tamisos de 80, 100, 120, 150 i 200 µm. El procés de tamisatge s'ha realitzat durant 8 minuts amb un període de vibració de 2 segons. Tot seguit, s'ha recollit la tinta continguda en els tamisos de 80µm i de 120 µm. La tinta que ha quedat en la resta de tamisos s'ha tornat a triturar i a tamisar amb el molinet.

La tinta que ha passat a través del tamís de 80 µm, s'ha triturat en un molí de boles a una freqüència de 30 Hz durant 20 minuts. A continuació, s'ha tornat a tamisar amb una bateria de tamisos composta pels tamisos de 80, 60 i 40 µm i s'ha recollit la fracció que ha passat a través del tamís de 40 µm.

Les tres fraccions de tinta obtingudes, han estat caracteritzades mitjançant anàlisi d'imatge.

6.2.1.2 Caracterització de les fraccions de tinta obtingudes

La determinació de la distribució de diàmetres de les fraccions de tinta obtingudes s'ha realitzat mitjançant microscòpia òptica i posterior anàlisi de les imatges obtingudes.

S'ha preparat una suspensió de cadascuna de les fraccions de tinta en una dissolució de tensioactiu amb una concentració de 0,01g/L. Tot seguit, s'ha dipositat una petita quantitat de suspensió sobre un porta objectes. S'han realitzat fotos de cada fracció amb els augments adequats que s'especifiquen a continuació:

- Objectiu $\times 10$ per les fraccions de $150 < \varnothing < 120 \mu\text{m}$ i $100 < \varnothing < 80 \mu\text{m}$
- Objectiu $\times 20$ per la fracció de $\varnothing < 40 \mu\text{m}$

S'han realitzat un mínim de 200 fotografies de cada fracció de tinta canviant la suspensió de tinta cada 50 fotografies. Tot seguit, s'han analitzat les fotografies obtingudes amb el programa d'anàlisi d'imatge SigmaScan Pro.

En primer lloc, s'ha realitzat una calibració fent una fotografia d'una regla micromètrica amb cadascun dels augments utilitzats. La Figura 6.1 mostra aquesta regla micromètrica.

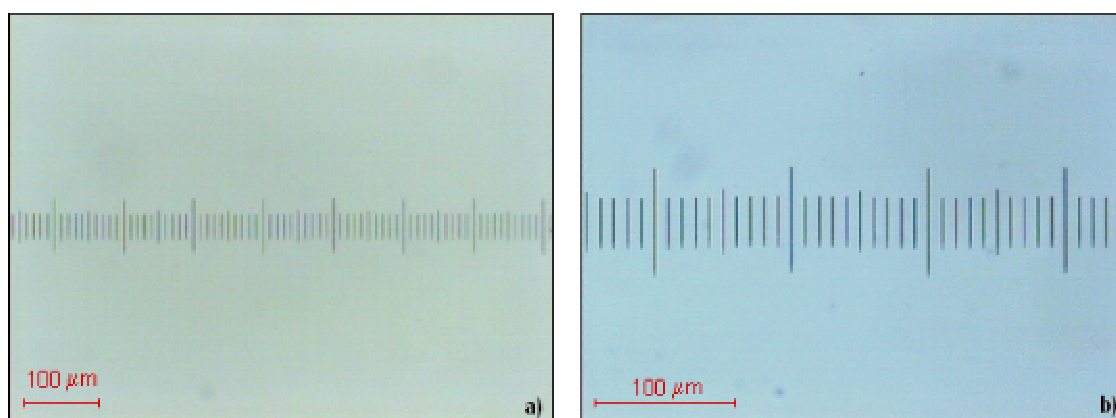


Figura 6.1: Fotografies de la regla micromètrica **a)** Objectiu $\times 10$, **b)** Objectiu $\times 20$

Tot seguit, ha estat necessari seleccionar les partícules de tinta que es volen mesurar de la fotografia establint el nivell llindar, tal i com es mostra a la Figura 6.2.

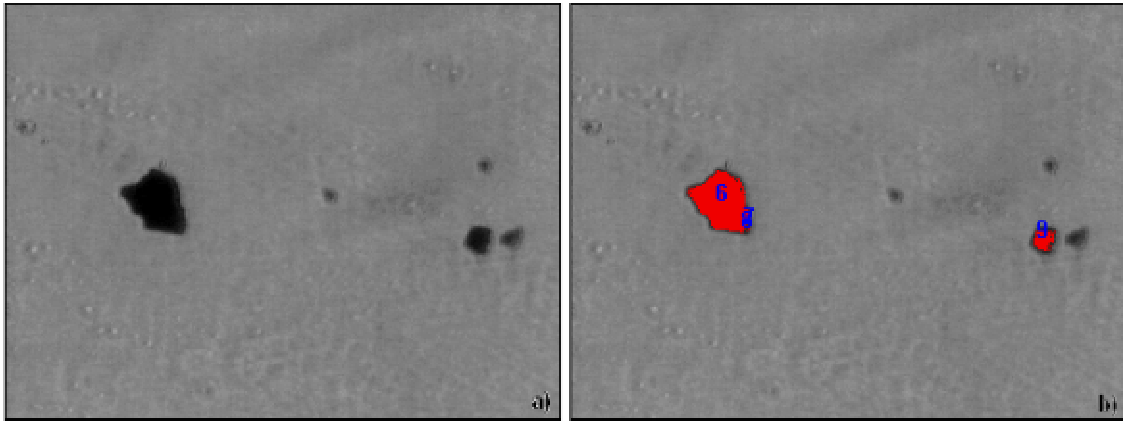


Figura 6.2: a) Fotografia de la fracció de tinta $\varnothing < 40\mu\text{m}$, b) Fotografia amb les partícules de tinta seleccionades.

A continuació, el programa mesura el diàmetre equivalent dels elements seleccionats. Per tal d'agilitzar el procés d'anàlisi de la tinta, s'ha programat una macro mitjançant Visual Basic que automatitza aquest procés.

Finalment, els resultats obtinguts han estat analitzats amb el programa estadístic SPSS.

La Taula 6.1 mostra els diàmetres equivalent promig de cada una de les fraccions de tinta obtingudes amb el corresponent interval de confiança. També es mostra el diàmetre equivalent mínim i màxim de cada distribució.

Taula 6.1: Diàmetre equivalent promig de cadascuna de les fraccions de tinta estudiades i diàmetre equivalent màxim i mínim.

	Diàmetre Equivalent (μm)	Mínim (μm)	Màxim (μm)
$\varnothing < 40 \mu\text{m}$	$12,9 \pm 0,4$	2,6	35,6
$80 < \varnothing < 100 \mu\text{m}$	$102,1 \pm 1,0$	84,1	120,0
$120 < \varnothing < 150 \mu\text{m}$	$164,0 \pm 4,0$	15,8	233,3

La Figura 6.3 mostra els histogrames de les distribucions de diàmetre equivalent de cadascuna de les fraccions de tinta estudiades.

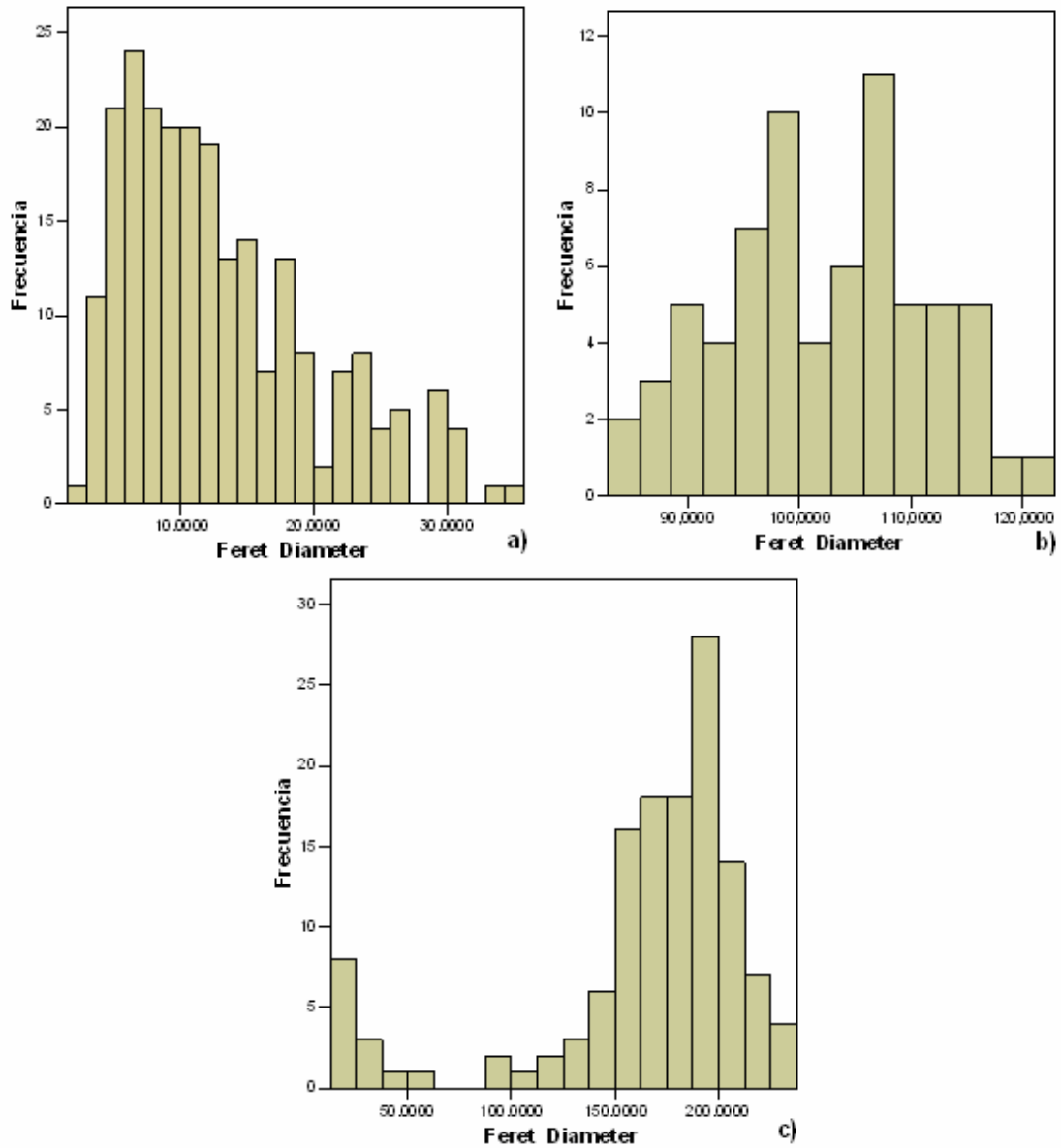


Figura 6.3: Histogrames de les fraccions de tinta utilitzades en aquest estudi. a) Fracció $\varnothing < 40 \mu\text{m}$, b) Fracció $80 < \varnothing < 100 \mu\text{m}$, c) $120 < \varnothing < 150 \mu\text{m}$

Com es pot observar, el solapament entre totes les distribucions de tinta és mínim.

Les diferents etapes d'eliminació de tinta en un procés de destintatge, cobreixen rangs de diàmetres o grandàries de partícules diferents. La Figura 6.4 mostra les diferents eficiències d'eliminació de tinta per cada etapa de depuració.

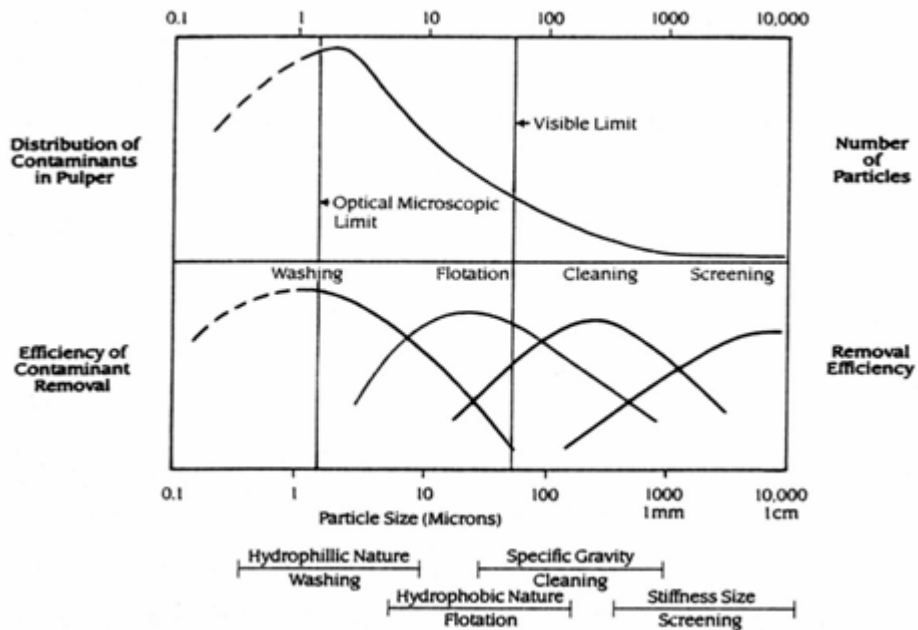


Figura 6.4: Distributions de partícules i eficiència dels diferents processos en l’eliminació d’aquestes partícules (Mac Cool,1992).

Com es pot veure, el procés de flotació és eficient en l’eliminació de partícules amb un diàmetre comprès entre les 10 i les 100 μm .

La Taula 6.1 mostra que els valors de diàmetre equivalent promig de les fraccions de tinta utilitzades, estan repartits al llarg de l’interval de distribucions de partícules on el procés de flotació és efectiu.

La primera fracció de tinta utilitzada en aquest estudi, presenta un diàmetre promig de 13 μm . Per tant, es troba al límit inferior d’eficiència del procés de flotació. La segona fracció de tinta, presenta un diàmetre promig de 100 μm indicant que és un valor lleugerament superior a la zona de màxima eficiència del procés de flotació. Finalment, la darrera fracció de tinta utilitzada té un diàmetre promig de 164 μm i per tant, se situa al límit superior d’eficiència del procés de flotació.

És previsible doncs, que les tres fraccions de tinta estudiades donin eficiències diferents en el procés de flotació.

En aquest estudi, s’ha volgut utilitzar una quantitat de tinta que fos representativa de la tinta present en un procés de flotació convencional. Per aquesta raó s’ha imprès, en una fotocopiadora model Kyocera KM6330 del servei de fotocòpies i copisteria

de l'edifici P1 de l'Escola Politècnica Superior de la Universitat de Girona, un text model que s'ha repetit en tots els casos. També s'han realitzat "fotocòpies" de fulls en blanc per tal de comprovar si el procés de fotocopiats afecta el gramatge del full de paper. Així, s'ha comparat els papers impresos i sense imprimir sotmesos exactament al mateix procediment. S'han pres mostres de 0,1×0,1m de cada un dels fulls i s'han pesat. Els resultats es mostren a la Taula 6.2.

Taula 6.2: Pes de les mostres de 0,1×0,1m que s'han utilitzat per mesurar la quantitat de tinta

	Mostra impresa	Mostra no impresa
	0,8388	0,809
	0,8179	0,7927
	0,8275	0,8025
	0,8361	0,7988
	0,8092	0,807
	0,8337	0,801
	0,8259	0,8256
	0,8258	0,8003
	0,8354	0,8318
	0,8322	0,81
Promig	0,8283	0,8079
Tinta (g)		0,0204
% Tinta		2,52
Grams de Tinta /m²		2,038
Grams de tinta/ Gram de paper		0,025

Com es pot observar, els folis contenen 0,025 g de tinta per gram de paper. Per tant, quan la flotació es realitza a una consistència del 1%, la concentració de tinta que hi ha en la cel·la de flotació és de 0,25 g de tinta/L. Aquesta valor de concentració de tinta serà el que s'emprarà en les flotacions de suspensions de tinta model d'aquest capítol. Per tant, per a cada flotació s'utilitzarà un total de 2,75 g de tinta de cada granulometria determinada.

6.2.2 Reactius químics utilitzats

Per a dur a terme les diferents flotacions de tinta model, s'ha utilitzat aigua destil·lada en tots els experiments. Per ajustar el pH de la suspensió, s'ha utilitzat hidròxid sòdic (NaOH en lleties amb una puresa del 98-100%, qualitat PRS de la casa comercial Panreac). Per ajustar la duresa de la suspensió, s'ha emprat clorur

calcic (CaCl_2 amb una puresa del 95%, PRS, de la casa comercial Panreac). S'ha utilitzat l'equivalència 1 HF són 0,011 g de CaCl_2/L .

S'han estudiat els tres tensioactius amb diferent grup iònic descrits en el capítol 4 i ja utilitzats en capítols anteriors, com són:

- Tensioactiu Catiònic: Quatarmin
- Tensioactiu Aniònic: Sulfopon 101
- Tensioactiu No-iònic: DI-767B

6.2.3 La cel·la de flotació

Per realitzar les flotacions, s'ha utilitzat la cel·la de flotació pilot amb un volum nominal de 11 litres, amb 4 deflectors per afavorir la barreja de la suspensió. La introducció de l'aire es realitza per la part inferior de la cel·la i la barreja de la suspensió mitjançant un agitador mecànic. Aquesta cel·la de flotació ha estat descrita de forma més detallada en el capítol 5.

6.2.4 Metodologia experimental

El procediment seguit en la realització dels diferents experiments ha estat el següent:

1. Omplir la cel·la de flotació amb 4 litres d'aigua desionitzada
2. En un vas de precipitats pesar la tinta, el tensioactiu i la resta de reactius químics necessaris, afegir aigua desionitzada i transvasar-ho quantitativament a la cel·la de flotació.
3. Acabar d'omplir la cel·la de flotació fins a un volum de 11 L.
4. Homogeneïtzar la suspensió durant 1 minut.
5. Posar en marxa l'agitador a les revolucions corresponents i l'aire comprimit.
6. Realitzar la flotació durant 5 minuts recollint les escumes formades mitjançant aspiració.

7. Filtrar les escumes amb un filtre prèviament assecat a l'estufa a 105° durant dues hores

Les escumes filtrades contenen tinta i tensioactiu que ha estat eliminat juntament amb la tinta. Per tal de calcular l'eficàcia de flotació, s'ha tingut en compte la massa inicial de tinta i de tensioactiu segons l'equació 6.1:

$$EF(\%) = \frac{T_{i_{escumes}}}{T_{i_0} + T} \times 100 \quad 6.1$$

A on:

$T_{i_{escumes}}$ és la massa de les escumes filtrades i assecades (g)

T_{i_0} és la massa inicial de tinta (g)

T és la massa inicial de tensioactiu (g)

Per tal de poder estudiar la influència de diversos paràmetres (pH, granulometria de tinta, concentració i estructura del tensioactiu, duresa, cabal d'aire i turbulència de la cel·la de flotació) s'ha realitzat un disseny d'experiments que tot seguit es descriu.

6.3 Disseny d'Experiments

El disseny d'experiments, consisteix en un conjunt de models estadístics l'objectiu dels quals és descobrir si uns determinats factors influeixen en la variable d'interès i, en el cas de que existeix influència d'algun factor, quantificar-la.

La metodologia del disseny d'experiments estudia com variar les condicions habituals de realització d'un procés empíric per augmentar la probabilitat de detectar canvis significatius en la resposta. D'aquesta manera, s'obté un major coneixement del comportament del procés.

La manera tradicional d'estudiar els factors que afecten un determinat procés, consisteix en variar els factors, un a un, mantenint la resta fixos. Aquesta metodologia presenta alguns inconvenients. D'una banda, són necessaris un gran nombre de proves i de l'altra, no és possible estudiar les interaccions entre factors. El

disseny d'experiments, permet estudiar de forma simultània els efectes de tots els factors d'interès i les seves interaccions.

Les etapes que cal seguir per realitzar un disseny d'experiments són les següents:

1. Definir els objectius de l'experiment.

2. Identificar les possibles fonts de variació.

Es defineix una font de variació com qualsevol paràmetre que pugui generar variabilitat en la resposta. N'hi ha de dos tipus:

- Factors del tractament: Són aquelles fonts l'efecte de les quals, sobre la variable resposta, es vol estudiar. Aquests factors poden ser qualitatiu i/o quantitatiu. Els factors quantitius acostumen a codificar-se.

- Factors soroll: Són aquelles fonts que no són d'interès però que produeixen variabilitat sobre la variable resposta.

3. Escollir una regla d'assignació de les unitats experimentals a les condicions d'estudi.

Existeixen diferents possibilitats com poden ser, un disseny factorial o bé l'assignació a l'atzar de determinats nivells d'observació.

4. Escollir quins paràmetres s'utilitzaran per avaluar la influència dels factors.

Cal especificar les mesures amb les que es treballarà i el procediment experimental i comprovar que tenen la precisió adequada.

5. Determinar la mida de la mostra i els experiments a realitzar.

És necessari calcular el nombre d'observacions que s'han de fer per assolir els objectius de l'experiment. Depenent del model, existeixen algunes fórmules per determinar el nombre d'experiments a realitzar.

6. Especificar el model.

El model matemàtic ha d'indicar la relació que es proposa que existeix entre la variable resposta i les principals fonts de variació. És fonamental que el model

escollit s'ajusti a la realitat amb la major precisió possible. El model més habitual és el model lineal que s'expressa segons l'equació 6.2.

$$Y = \sum_{i=1}^k \alpha_i + \varepsilon. \quad 6.2$$

A on:

α_i representa cada una de les variables independents estudiades

ε representa l'error aleatori.

En aquest model, la resposta ve donada per una combinació lineal dels termes que representen les principals fonts de variació planificada més un terme residual degut a les fonts de variació no planificada.

El disseny d'experiments, s'ha dut a terme amb el programa informàtic JMP desenvolupat per SAS i operatiu en l'entorn Windows.

L'objectiu de l'experiment ha estat determinar quins factors influeixen en l'eliminació de tinta per flotació d'unes suspensions de tinta tòner model.

Els factors o variables que s'han estudiat inclouen variables contínues (granulometria de la tinta, pH, concentració de tensioactiu, duresa, cabal i nivell d'agitació) i una variable nominal (tipus de tensioactiu).

El paràmetre escollit per avaluar la influència dels factors ha estat l'eficàcia del procés de flotació.

Per determinar la mida de la mostra i els experiments a realitzar, s'ha optat per aplicar un algoritme iteratiu anomenat d'intercanvi coordinat (Meyer *et al.*, 1995) que permet la combinació d'aquestes tipologies de variables. L'algoritme, en cada iteració que duu a terme, prova cada valor de cada factor en el disseny d'experiments per determinar si, substituint un valor per un altre s'incrementa el criteri òptim. Si aquest criteri és modificat, el nou valor substitueix l'antic. El procés iteratiu continua

fins que no es produeixen canvis. Per evitar convergir en un punt òptim local, el procés és repetit diverses vegades variant de manera aleatòria la variable amb la que s'inicia el procés.

Aquest model és útil quan es vol estudiar l'efecte de moltes variables de manera simultània i permet discriminar quines afecten de manera més significativa el procés i quines no tenen cap efecte sobre el procés.

Finalment, cal decidir quin model matemàtic es vol emprar per explicar la variació de les variables resposta en funció dels factors estudiats. S'ha decidit començar amb un model de segon ordre, segons l'equació 6.3:

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^n \beta_i \cdot x_i + \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \leq j}}^n \beta_i \cdot x_i \cdot x_j \quad 6.3$$

A on:

X_i representa cada una de les variables independents estudiades.

β representa el pes que té cada variable en la variable dependent estudiada

$X_i \cdot X_j$ representa la interacció entre dues variables independents.

S'intentarà emprar el model més simple que expliqui la variació de la variable resposta en funció dels factors estudiats. Per tal de decidir quins termes formen part de l'equació, s'utilitzaran les proves estadístiques necessàries.

Per realitzar aquest estudi sense disseny d'experiments caldria fer 2187 assaigs. Mitjançant el disseny d'experiments es pot conèixer la influència d'aquestes variables realitzant 97 experiments. Els experiments realitzats i els resultats obtinguts es mostren a l'apartat A4 dels Annexes.

6.3.1 Variables

Les variables seleccionades en aquest treball són: el pH, el tipus de tensioactiu, la concentració de tensioactiu, la duresa del medi, la granulometria de la tinta, el cabal i el nivell d'agitació. És a dir, per un costat les variables físico-químiques, que en capítols anteriors s'ha vist que influeixen en la quantitat de tinta que s'adhereix a la superfície d'una bombolla d'aire i per l'altre costat, les variables hidrodinàmiques que, com s'ha pogut comprovar en el capítol anterior, afecten a la generació i mida de les bombolles d'aire.

Tal i com ja s'ha explicat, ha estat necessari codificar aquestes variables. Per realitzar la codificació s'ha utilitzat l'equació 6.4:

$$X_n = 2 \cdot \frac{x - \bar{x}}{x_{\max} - x_{\min}} \quad 6.4$$

A on:

X_n és el valor de la variable normalitzada

X és el valor que es vol normalitzar

\bar{X} és el promig dels valors a estudiar

X_{\max} és el valor màxim que es vol estudiar

X_{\min} és el valor mínim que es vol estudiar

La Taula 6.3 mostra les variables estudiades i els seus corresponents valors normalitzats

Taula 6.3: Valors de les variables estudiades i el seu corresponent valor normalitzat

Variable	Valor	Valor normalitzat
Tipus de tensioactiu	T. Catiònic	L1
	T. Aniónic	L2
	T. No-iònic	L3
Granulometria tinta	$\varnothing < 12 \mu\text{m}$	-1
	$\varnothing = 100 \mu\text{m}$	0
	$\varnothing = 160 \mu\text{m}$	+1
pH	pH= 7	-1
	pH=9	0
	pH= 11	+1
Concentració de tensioactiu*	0,004 g/L	-1
	0,04 g/L	0
	0,4 g/L	+1
Duresa	0°HF	-1
	19°HF	0
	40°HF	+1
Cabal	70 L/h	-1
	200 L/h	0
	400 L/h	+1
Nivell d'agitació	500 rpm	-1
	600 rpm	0
	700 rpm	+1

El paràmetre concentració de tensioactiu, s'expressa sempre com a concentració de matèria activa. En aquest paràmetre, l'equació de normalització no s'ha aplicat de manera estricta i igual per a tots els tensioactius. A l'hora de decidir els nivells de concentració que calia estudiar, s'ha tingut en compte la naturalesa del tensioactiu, les seves propietats químiques (CMC) i la seva capacitat per generar escumes.

En capítols anteriors, s'ha posat de manifest la importància de les variacions en la tensió superficial de la suspensió que produeix el tensioactiu, així com de la concentració micel·lar crítica del tensioactiu en els processos de flotació. Tal i com s'ha descrit en el capítol 4, s'ha determinat la CMC dels tres tensioactius estudiats. La Taula 6.4 mostra els valors de la CMC pels tres tensioactius estudiats.

Taula 6.4: Valors de la concentració micel·lar crítica dels tensioactius estudiats.

Tensioactiu	CMC (g/L)
No iònic (DI-767 B)	0,007
Catiònic (Quatarmin)	0,05
Aniònic (Sulfopon 101)	0,16

El criteri utilitzat per fixar les concentracions a estudiar ha estat el següent: la concentració central, que correspon al nivell 0, s'ha fixat en 0,04 g/L, valor que correspon a un 0,4% de matèria activa de tensioactiu i que, a més, és la concentració emprada habitualment en processos de destintatge. El nivell -1 de concentració ha de ser inferior a 0,04g/L i a la vegada inferior a la CMC del tensioactiu. El nivell +1 ha de ser superior a 0,04 g/L i superior a la CMC del tensioactiu. Per aquest motiu les concentracions de tensioactiu que s'han utilitzat es resumeixen a la següent taula.

Taula 6.5: Concentracions de tensioactiu emprades en aquest estudi, corresponent als valors -1, 0 i +1 del disseny d'experiments.

	Concentració (g/L)		
	-1	0	+1
T. Catiònic (Quatarmin)	0,004	0,04	0,16
T. Aniònic (Sulfopon)	0,004	0,04	0,3
T. No-iònic (DI-767B)	0,001	0,04	0,1

A la Taula 6.5 es pot observar que la concentració màxima (+1) de cada tensioactiu és diferent. Aquest fet és degut a que la condició pre-fixada per la concentració més elevada (+1) era que estigués molt per sobre de la CMC. Per mantenir aquesta concentració constant era necessari treballar a 0,3 g/L de cada tensioactiu. Amb aquesta concentració els tensioactius catiònic i no-iònic generaven moltes escumes, fet que complicava molt la seva aspiració i posterior filtració. Per aquest motiu es va decidir fixar un valor de concentració diferent per cada tensioactiu amb la condició que fos molt superior a la seva CMC.

Pel que fa al tensioactiu no-iònic, la seva CMC és molt inferior a la dels tensioactius iònics (Taula 6.4), per aquests motius es va decidir que la concentració més baixa (-1) també fos inferior a la dels tensioactius iònics.

Un cop realitzats els experiments en les condicions que proposa el disseny d'experiments, els quals es mostren a l'apartat A3 dels Annexes, cal estudiar estadísticament els resultats obtinguts per tal de poder ajustar una equació que expliqui les variacions de la variable dependent (eficàcia de flotació) en funció de combinacions de variables independents.

6.3.2 Anàlisi estadística de la variable eficàcia de flotació

Amb l'estudi estadístic es pretén discernir si els factors estudiats produeixen variacions significatives en la variable resposta estudiada i quins dels factors estudiats tenen una major influència en aquesta variable.

El primer estudi que s'ha dut a terme és una anàlisi de la varianza dels resultats obtinguts mitjançant una ANOVA. Aquesta prova estadística ha avaluat la hipòtesis nul·la que els factors estudiats no produeixen variacions significatives en la variable resposta. Si aquesta hipòtesis és acceptada, indica que les variacions observades en l'eficàcia de flotació són degudes, de forma majoritària, a l'error aleatori i no als factors escollits del model.

Taula 6.6: Anàlisi de la varianza. Variable: Eficàcia de flotació.

	Graus de Llibertat	Suma de Quadrats	Quadrat Mitjà	F Ratio
Model	40	65188,968	1629,72	35,8472
Error	56	2545,930	45,46	Prob > F
C. Total	96	67734,898		<.0001

La Taula 6.6 mostra la taula ANOVA per l'eficàcia de flotació. Donat que Prob>F és inferior a 0,05, això ens indica que per un 95% de probabilitat, la hipòtesis nul·la és falsa. Per tant, les variacions observades en l'eficàcia són degudes majoritàriament a les variables independents incloses en el model.

Amb aquestes condicions, l'equació que s'obté inclou totes les variables independents estudiades i totes les interaccions de primer ordre entre aquestes variables, tal i com mostra l'equació 6.5:

$$\begin{aligned}
 EF = & 73,66 + 2,95 * Ti + T \{T.C = -4,12; T.A = -10,15; T.NI = 14,27\} + 0,43 * pH + \\
 & 1,86 * d - 25,95 * ct + 0,82 * c + 1,44 * r + Ti * T \{T.C=1,08; T.A= 0,65; T.NI=-1,72\} + \\
 & 0,36 * Ti * pH + pH * T \{ T.C=-1,34; T.A=1,23; T. NI= 0,12\} - 1,06 * pH * pH - \\
 & 0,76 * Ti * d + d * T \{T.C= -0,72; T.A= 3,23; T.NI=-2,51\} + 1,31 * pH * d + 1,72 * d * d + \\
 & 0,08 * Ti * ct + ct * T \{T.C=-7,28; T.A= -8,29; T.NI=15,57\} - 0,18 * pH * ct + 0,68 * d * ct - \\
 & 6,05 * ct * ct - 0,21 * Ti * c + c * T \{T.C= 2,69; T.A=-1,03; T.NI=-1,66\} + 0,82 * pH * c - \\
 & 0,81 * d * c + 2,45 * ct * c - 3,37 * c * c - 0,27 * Ti * r + r * T \{T.C= 1,61; T.A= -0,43; T.NI=- \\
 & 1,19\} + 1,44 * pH * r - 0,033 * d * r + 0,13 * ct * r + 0,045 * c * r + 1,09 * r * r
 \end{aligned}$$

6.5

A on:

Ti és la granulometria de tinta

T és el tipus de tensioactiu: T.C=T.Catiònic, T.A=T.Aniónic, T.NI=T.No-iònic

ct és la concentració de tensioactiu

pH és el pH de la suspensió

d és la duresa de la suspensió

c és el cabal

r és el nivell d'agitació

Si es representen els valors d'eficàcia de flotació experimentals respecte als calculats mitjançant l'equació del model (equació 6.5) s'obté la Figura 6.5.

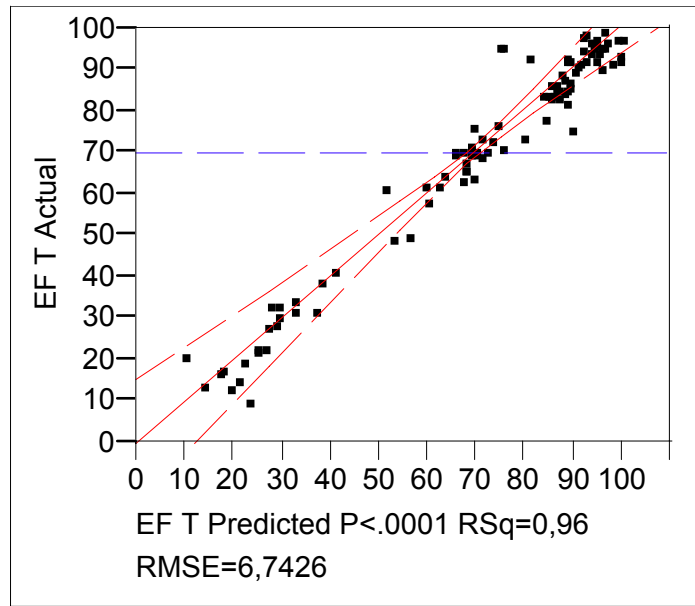


Figura 6.5: Representació dels valors d'eficàcia experimentals vs els valors d'eficàcia predits pel model

La línia horitzontal, mostra la mitjana aritmètica de totes les mesures d'eficàcia obtingudes. La línia recta de color vermell, mostra la zona on s'haurien de situar els punts si la correlació entre els valors experimentals i els valors calculats mitjançant l'equació 6.5 fos perfecte. Els intervals de confiança d'aquesta recta mostren també, la significació del model, tal i com mostra la Figura 6.6.

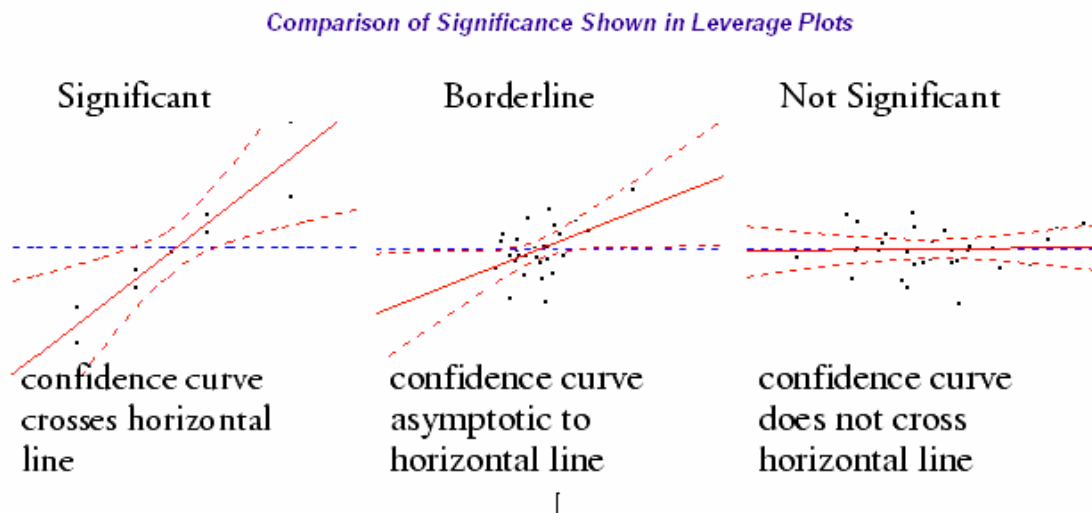


Figura 6.6: Interpretació dels intervals de confiança de les rectes ajustades. (SAS Institute Inc., 2003)

Si els intervals de confiança de la recta creuen la línia horitzontal, mostra que el model és estadísticament representatiu del que succeeix a la realitat. Si els intervals de confiança són asimptòtics respecte l'horitzontal, és indicatiu de que el model està

al límit de la significació. Finalment, si els intervals de confiança inclouen la línia horitzontal, indica que el model no és significatiu i que per tant, no representa les variacions de la variable dependent estudiada en funció de les variables independents.

A la Figura 6.5, es pot veure que els intervals de confiança de la recta creuen la línia horitzontal indicant que l'equació 6.5 representa correctament la variació de l'eficàcia de flotació en funció de les variables estudiades. A la mateixa figura, es pot observar que Rsq és igual a 0,96, fet que indica que el model explica un 96% de la variabilitat observada en l'eficàcia de flotació.

A l'equació 6.5, hi apareixen totes les variables i totes les interaccions de primer ordre i el més probable és que moltes de les interaccions presents no produeixin variacions significatives en l'eficàcia de flotació. Una manera d'estudiar la significació de cadascun dels paràmetres i interaccions presents en el model és mitjançant un test d'efectes. Aquesta prova estadística avalua la hipòtesis nul·la de que cadascun dels paràmetres presents en el model no provoca variacions significatives en la variable estudiada, és a dir, en l'eficàcia de flotació. Com a estadístic de contrast, es fa servir la distribució F de Snedecor. Si $Prob > F$ d'un terme és inferior a 0,05, es considera que per una probabilitat del 95% es pot refusar la hipòtesis nul·la i per tant, indica que el factor produeix variacions significatives en la variable estudiada.

Quan totes les variables i les interaccions de primer ordre entre variables són considerades, el test d'efectes que s'obté es mostra a la Taula 6.7.

Taula 6.7: Test d'efectes. Variable: Eficàcia de flotació

	G. LI	Suma de Quadrats	F Ratio	Prob > F	Significació
Tinta	1	536,383	11,7982	0,0011	Si
Tensioactiu	2	9345,550	102,7818	<.0001	Si
pH	1	11,221	0,2468	0,6213	No
Duresa	1	220,417	4,8483	0,0318	Si
Concentració	1	40800,503	897,4433	<.0001	Si
Cabal	1	41,311	0,9087	0,3446	No
Rev	1	121,536	2,6733	0,1077	No
Tinta×Tensioactiu	2	80,181	0,8818	0,4197	No
Tinta×pH	1	5,376	0,1182	0,7322	No
Tensioactiu×pH	2	72,564	0,7981	0,4553	No
pH×pH	1	19,352	0,4257	0,5168	No
Tinta×Duresa	1	24,723	0,5438	0,4639	No
Tensioactiu×Duresa	2	345,508	3,7999	0,0283	Si
pH×Duresa	1	79,084	1,7395	0,1926	No
Duresa×Duresa	1	49,387	1,0863	0,3018	No
Tinta×Concentració	1	0,262	0,0058	0,9398	No
Tensioactiu×Concentració	2	6391,282	70,2910	<.0001	Si
pH×Concentració	1	1,480	0,0326	0,8575	No
Duresa×Concentració	1	21,829	0,4801	0,4912	No
Concentració×Concentració	1	622,553	13,6936	0,0005	Si
Tinta×Cabal	1	1,761	0,0387	0,8447	No
Tensioactiu×Cabal	2	225,735	2,4826	0,0927	No
pH×Cabal	1	29,445	0,6477	0,4243	No
Duresa×Cabal	1	30,834	0,6782	0,4137	No
Concentració×Cabal	1	270,606	5,9522	0,0179	Si
Cabal×Cabal	1	180,509	3,9705	0,0512	
Tinta×Rev	1	2,915	0,0641	0,8010	No
Tensioactiu×Rev	2	79,178	0,8708	0,4242	No
pH×Rev	1	92,883	2,0430	0,1585	No
Duresa×Rev	1	0,049	0,0011	0,9738	No
Concentració×Rev	1	0,743	0,0163	0,8987	No
Cabal×Rev	1	0,095	0,0021	0,9638	No
Rev×Rev	1	20,296	0,4464	0,5068	No

El terme **G. LI** són els graus de llibertat associats a la variable independent estudiada.

Suma de quadrats és la suma de quadrats per la hipòtesi que el factor o interacció estudiada no provoca cap variació en la variable dependent.

F Ratio és l'estadístic F calculat per cadascun dels efectes. És el quocient entre la suma de quadrats de l'efecte i la suma de quadrats de l'error.

Prob>F és la probabilitat de significació. Si Prob>F és inferior a 0,05 es considera que, per una probabilitat del 95%, la hipòtesis nul·la és falsa i per tant els factors estudiats produeixen variacions significatives en la variable dependent avaluada.

El següent pas, consisteix en eliminar del model les interaccions entre les variables que no provoquin variacions significatives en el paràmetre eficàcia de flotació. Les variables independents (granulometria de la tinta, pH, tipus de tensioactiu, concentració de tensioactiu, duresa, cabal i nivell d'agitació) s'han mantingut en el model, tot i que algunes d'elles no siguin significatives. Per tant, es repeteix l'anàlisi estadística considerant les següents variables: tinta, tensioactiu, pH, duresa, concentració de tensioactiu, cabal i nivell d'agitació, tensioactiu×duresa, tensioactiu×concentració, concentració×concentració, concentració×cabal i cabal×cabal.

Una vegada eliminades totes les interaccions estadísticament no significatives, l'anàlisi de la varianza que s'obté (Taula 6.8) mostra que Prob>F és inferior a 0,05 i per tant, els efectes inclosos en el model segueixen essent els responsables de les variacions observades en l'eficàcia de flotació.

Taula 6.8: Anàlisi de la varianza. Variable: Eficàcia de flotació

	G. LI.	Suma de Quadrats	Quadrat Mitjà	F Ratio
Model	15	64347,318	4289,82	102,5734
Error	81	3387,581	41,82	Prob > F
C. Total	96	67734,898		<.0001

Si es representen els valors d'eficàcia experimental respecte els valors d'eficàcia calculats mitjançant els paràmetres presents en el model (Figura 6.7), es pot veure que el model és capaç d'explicar un 95% de les variacions observades en l'eficàcia de flotació.

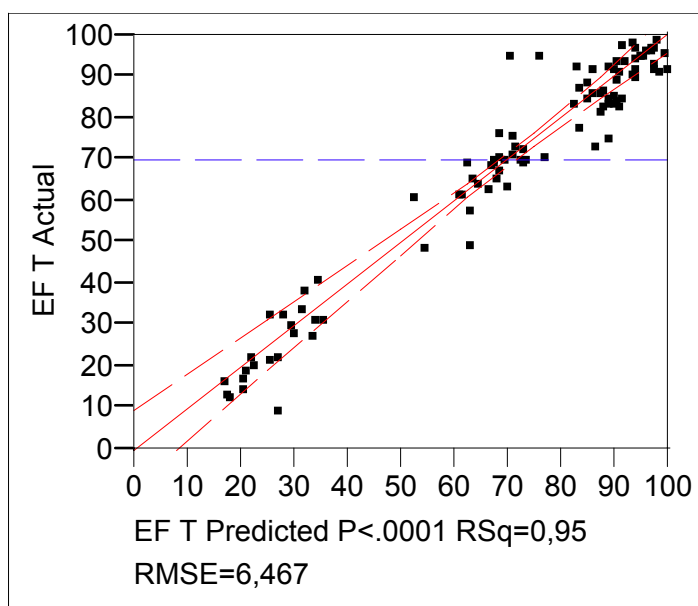


Figura 6.7: Valors d'eficàcia experimentals respecte els valors d'eficàcia calculats pel model

Finalment, cal realitzar una altra vegada el test d'efectes per comprovar que totes les interaccions presents en el model són estadísticament significatives.

Taula 6.9: Test d'efectes. Variable: Eficàcia

	G. LI	Suma de Quadrats	F Ratio	Prob > F	Significació
Tinta	1	490,132	11,7195	0,0010	Si
Tensioactiu	2	10180,977	121,7180	<.0001	Si
pH	1	5,844	0,1397	0,7095	No
Duresa	1	222,486	5,3198	0,0236	Si
Concentració	1	41609,332	994,9154	<.0001	Si
Cabal	1	34,989	0,8366	0,3631	No
Rev	1	92,247	2,2057	0,1414	No
Tensioactiu×Duresa	2	353,069	4,2211	0,0180	Si
Tensioactiu×Concentració	2	6849,008	81,8829	<.0001	Si
Concentració×Concentració	1	563,907	13,4835	0,0004	Si
Concentració×Cabal	1	262,704	6,2815	0,0142	Si
Cabal×Cabal	1	130,098	3,1108	0,0815	No

La Taula 6.9, mostra que totes les interaccions presents en el model són estadísticament significatives a excepció de cabal×cabal. S'ha decidit eliminar aquesta interacció del model i repetir l'anàlisi estadística.

La Figura 6.8, mostra la representació dels valors d'eficàcia experimentals respecte els valors d'eficàcia calculats pel model. Es pot observar que el model segueix explicant un 95% de les variacions observades en l'eficàcia de flotació.

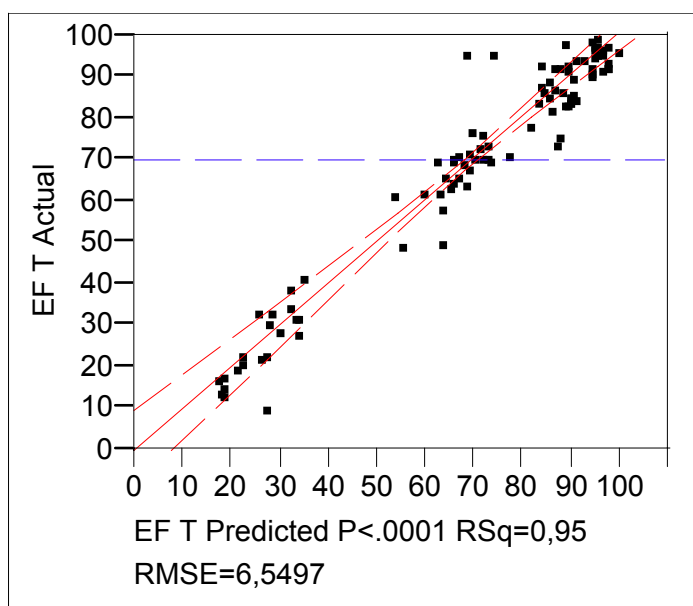


Figura 6.8: Representació dels valors d'eficàcia experimentals respecte els valors d'eficàcia predits pel model.

Finalment, cal tornar a repetir el test d'efectes per comprovar si les interaccions presents en el model són estadísticament significatives. La Taula 6.10 mostra els resultats del test d'efectes.

Taula 6.10: Test d'efectes. Variable Eficàcia de flotació

	G. LI	Suma de Quadrats	F Ratio	Prob > F	Significació
Tinta	1	490,526	11,4346	0,0011	Si
Tensioactiu	2	10150,492	118,3082	<.0001	Si
pH	1	2,995	0,0698	0,7923	No
Duresa	1	202,163	4,7126	0,0328	Si
Concentració	1	42019,377	979,5065	<.0001	Si
Cabal	1	38,038	0,8867	0,3491	No
Rev	1	101,725	2,3713	0,1274	No
Tensioactiu×Duresa	2	347,673	4,0523	0,0210	Si
Tensioactiu×Concentració	2	6924,123	80,7035	<.0001	Si
Concentració×Concentració	1	770,343	17,9573	<.0001	Si
Concentració×Cabal	1	263,905	6,1518	0,0152	Si

Com es pot observar, a excepció del que passa amb alguna de les variables principals, les interaccions presents en el model són estadísticament significatives.

Amb aquestes condicions, l'equació que descriu la variació de l'eficàcia de flotació en funció de les variables estudiades és:

$$EF = 72,62 + 2,72 * Ti + T \{T.C= -4,08; T.A= -10,40; T.NI= 14,48\} + 0,21 * pH + 1,74 * d - 25,97 * ct + 0,76 * c + 1,27 * r + d * T \{T.C= -0,62; T.A= 3,12; T.NI= -2,50\} + ct * T \{T.C= -7,25; T.A= -8,24; T.NI= 15,48\} - 6,08 * ct * ct + 2,34 * ct * c$$

6.6

A on:

Ti és la granulometria de tinta

T és el tipus de tensioactiu: T.C=T.Catiònic, T.A=T.Aniónic, T.NI=T.No-iònic

ct és la concentració de tensioactiu

pH és el pH de la suspensió

d és la duresa de la suspensió

c és el cabal

r és el nivell d'agitació

Tot seguit, s'estudiarà de manera més detallada com influeixen cadascuna de les variables en els valors de l'eficàcia de flotació.

6.4 Discussió de Resultats

Mitjançant l'anàlisi estadístic, s'ha obtingut una equació que explica la variació de l'eficàcia del procés de flotació (EF) en funció de les variables independents estudiades (granulometria de la tinta, tipus de tensioactiu, concentració de tensioactiu, pH, duresa, cabal i nivell d'agitació). Aquesta equació s'utilitza en aquest apartat per a discutir la influència de cadascuna de les variables independents en el procés de flotació.

Una eina que permet fer un primer estudi de quina és la influència de les variables estudiades en l'eficàcia de flotació és el gràfic de predicció. Els gràfics de predicció mostren com evolucionarà una variable dependent quan es van variant alguna de les variables independents (tinta, tensioactiu,...). La Figura 6.9 mostra un exemple de gràfic de predicció.

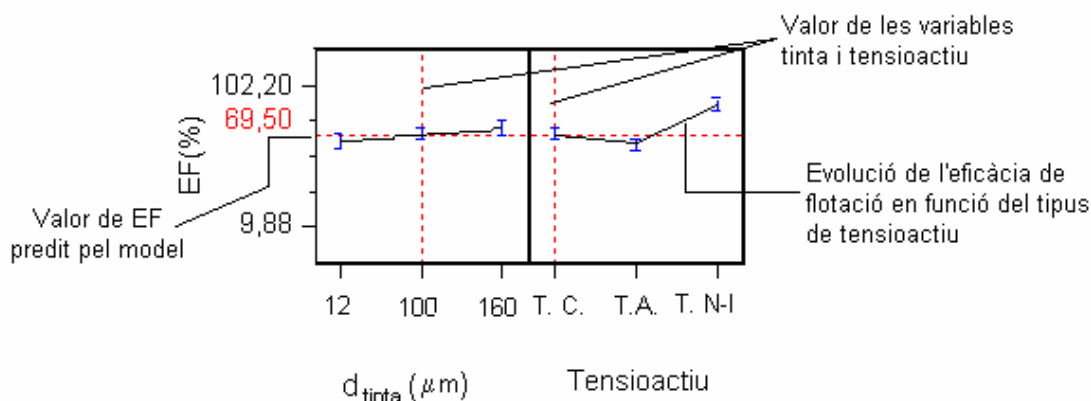


Figura 6.9: Gràfic de predicció

Les línies discontinues vermelles, mostren els valors de les variables independents que condueixen al valor d'eficàcia mostrat en vermell. Les traces negres, indiquen com variarà la variable dependent (EF) al variar alguna variable independent (diàmetre de la tinta, tipus de tensioactiu,...). També es mostren els intervals de confiança dels valors predits per una probabilitat del 95%. A la Figura 6.9, l'eficàcia de flotació té un valor de 69,5% quan la tinta té una granulometria de 100 μm i s'utilitza el tensioactiu catiònic. La mateixa figura mostra que l'eficàcia de flotació augmentarà si el tensioactiu catiònic se substitueix pel tensioactiu no-iònic i també augmentarà, lleugerament (encara que no de forma significativa), si la granulometria de la tinta utilitzada és superior.

A la Figura 6.10 es mostra el gràfic de predicció per l'Eficàcia de Flotació (EF) en funció de totes les variables estudiades.

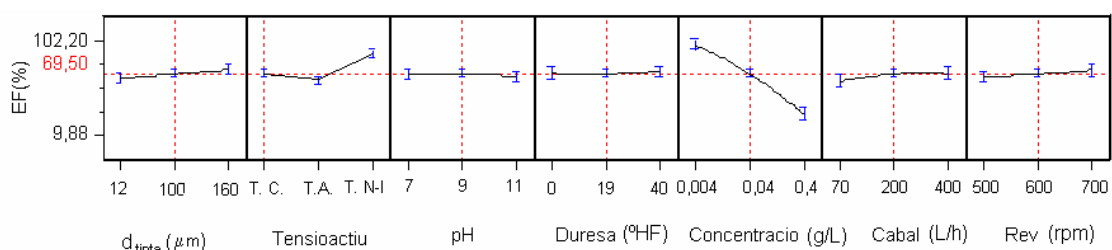


Figura 6.10: Gràfic de predicció de l'Eficàcia de Flotació (EF) en funció de la granulometria de la tinta, el tipus de tensioactiu, pH, duresa, concentració de tensioactiu, cabal i nivell d'agitació.

Aquesta figura mostra que el tensioactiu no-iònic és capaç d'eliminar una major quantitat de tinta de la suspensió que els tensioactius iònics estudiats. També es pot observar que la concentració de tensioactiu és un dels paràmetres que més afecta l'eficàcia del procés de flotació.

Ara bé, els gràfics de predicció no permeten estudiar les interaccions entre les variables. Els test d'efectes i l'equació obtinguda posen de manifest que en aquest estudi, les interaccions tenen un pes important en el procés d'eliminació de tinta per flotació.

Tot seguit, s'estudiarà amb més detall la influència de cadascun dels paràmetres estudiats mitjançant la representació de l'equació 6.7:

$$EF = 72,62 + 2,72 * Ti + T \{T.C= -4,08; T.A= -10,40; T.NI= 14,48\} + 0,21 * pH + 1,74 * d - 25,97 * ct + 0,76 * c + 1,27 * r + d * T \{T.C= -0,62; T.A= 3,12; T.NI= -2,50\} + ct * T \{T.C= -7,25; T.A= -8,24; T.NI= 15,48\} - 6,08 * ct * ct + 2,34 * ct * c$$

6.7

A on:

Ti és la granulometria de tinta

T és el tipus de tensioactiu: T.C=T.Catiònic, T.A=T.Aniónic, T.NI=T.No-iònic

ct és la concentració de tensioactiu

pH és el pH de la suspensió

d és la duresa de la suspensió

c és el cabal

r és el nivell d'agitació

L'equació 6.7 mostra que el tensioactiu i la seva concentració són els paràmetres estudiats que tenen una major influència en l'eficàcia del procés de flotació ja que són les variables que tenen un factor multiplicador més elevat i al test d'efectes (Taula 6.10) són les variables que tenen un valor de F ratio més elevat. Segons la mateixa equació, la granulometria de la tinta també té un pes important.

Per fer un estudi més detallat, se separarà la discussió de les variables hidrodinàmiques de les variables físico-químiques.

6.4.1 Influència de les variables hidrodinàmiques

Les variables hidrodinàmiques tenen un paper fonamental en el procés de flotació. Les variables que es discutiran en aquest apartat són, el cabal d'aire introduït a la

cel·la de flotació i la velocitat a la que gira l'agitador en el procés d'eliminació de tinta per flotació. La seva influència en l'eficàcia de flotació i la relació que presenten amb les diferents granulometries de tinta emprades es veuran tot seguit.

Per tal de poder discutir de manera més detallada la influència d'aquestes variables hidrodinàmiques, s'ha decidit mantenir constants la resta de variables físico-químiques.

El pH de la cel·la de flotació s'ha mantingut constant a un valor alcalí (+1), que es correspon a pH=11, considerant que en els processos de flotació industrials, la suspensió prové d'una desintegració alcalina i per tant, tot i les dilucions que pateix la suspensió fins el procés de flotació, el pH és manté lleugerament alcalí.

Pel que fa a la duresa, el seu valor s'ha mantingut constant a 19 °HF (nivell 0) ja que és un valor de duresa mig i habitual en l'aigua de xarxa.

Finalment, la concentració de tensioactiu s'ha mantingut constant a 0,04 g/L (nivell 0), ja que aquesta concentració correspon al 0,4% de tensioactiu respecte la suspensió i és la concentració habitual de treball.

Amb aquestes condicions fixades, s'estudiarà l'efecte de la granulometria de la tinta i del cabal i nivell d'agitació de la cel·la de flotació.

La Figura 6.11, mostra la variació de l'eficàcia de flotació en funció de les variables hidrodinàmiques (diàmetre de la tinta, cabal i nivell d'agitació) quan s'utilitza el tensioactiu catiónic.

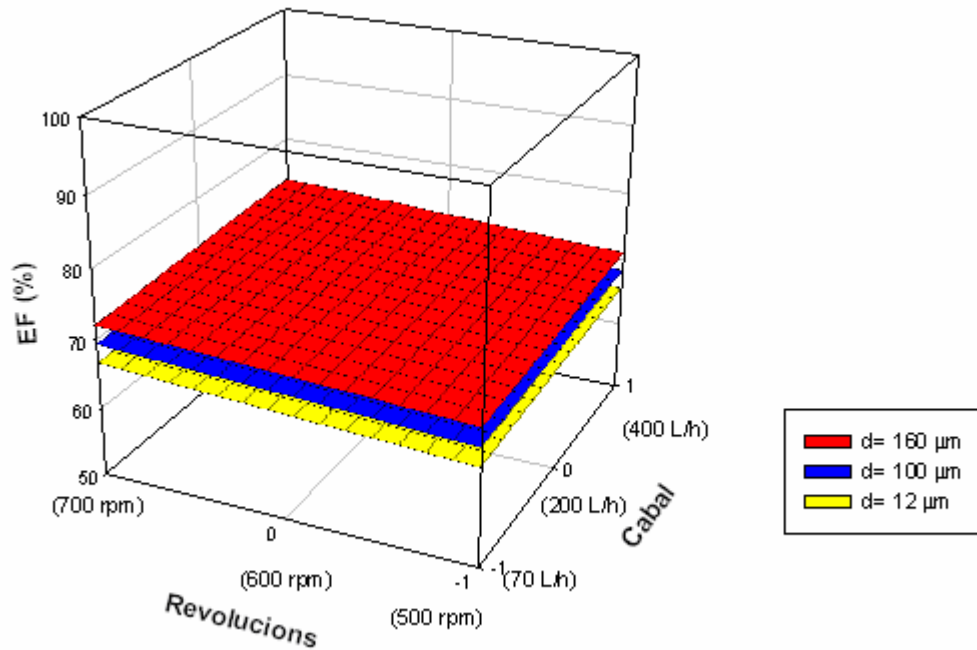


Figura 6.11: Evolució de l'eficàcia en funció de la granulometria de la tinta, del cabal d'aire introduït a la cel·la de flotació i del nivell d'agitació. Tensioactiu catiònic.

A la Figura 6.11, es pot observar que el paràmetre granulometria de tinta té efecte sobre l'eficàcia de flotació. Es pot veure que un augment de la granulometria de la tinta produeix un augment en l'eficàcia del procés de flotació.

Pel que fa al cabal i al nivell d'agitació, la Figura 6.11 no permet extreure'n una conclusió clara ja que la variació de l'eficàcia en funció d'aquests paràmetres és molt petita. Aquest fet ja el mostrava el test d'efectes (Taula 6.10) on es podia veure que el cabal d'aire i la velocitat de l'agitador no influeixen de manera significativa en l'eficàcia de flotació en aquest estudi.

La Figura 6.11, ha mostrat l'evolució de l'eficàcia de flotació en funció de les variables hidrodinàmiques quan hi ha un tensioactiu catiònic present en el medi. A continuació, cal comprovar si aquesta evolució està influenciada pel grup iònic del tensioactiu.

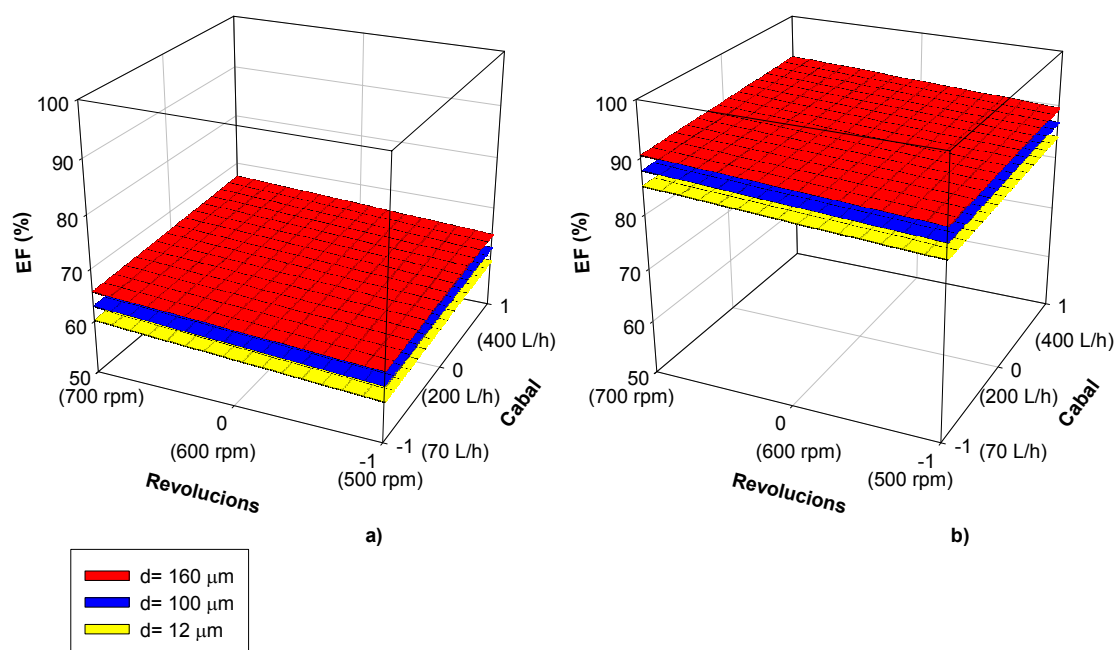


Figura 6.12: Evolució de l'eficàcia de flotació (EF) en funció de la granulometria de la tinta, cabal i nivell d'agitació. **a)** Tensioactiu aniònic, **b)** Tensioactiu no-iònic

La Figura 6.12, mostra que independentment del tipus de tensioactiu, un augment de la granulometria de la tinta produeix un augment de l'eficàcia de flotació. El tipus de tensioactiu fa que globalment l'eficàcia sigui més o menys elevada. La comparació de les figures 6.11i 6.12 mostren que, en les condicions físico-químiques representades, el tensioactiu no-iònic és el que proporciona de manera global unes eficàcies més elevades seguit del tensioactiu catiònic i finalment el no-iònic. L'efecte de l'estructura i grup iònic del tensioactiu, així com de la resta de paràmetres físico-químics estudiats es discutirà de forma detallada en el següent apartat.

La granulometria de la tinta és un paràmetre crític en el procés de flotació. Diversos autors (Mac Cool, 1992, Julien Saint Amand *et al.*, 1991) han establert que el procés de flotació és eficaç quan els diàmetres equivalents de les partícules estan compresos entre 10 i 100 μm .

La Figura 6.13, representa l'evolució de l'eficàcia de flotació en funció només de la granulometria de la tinta pels tres tensioactius estudiats.

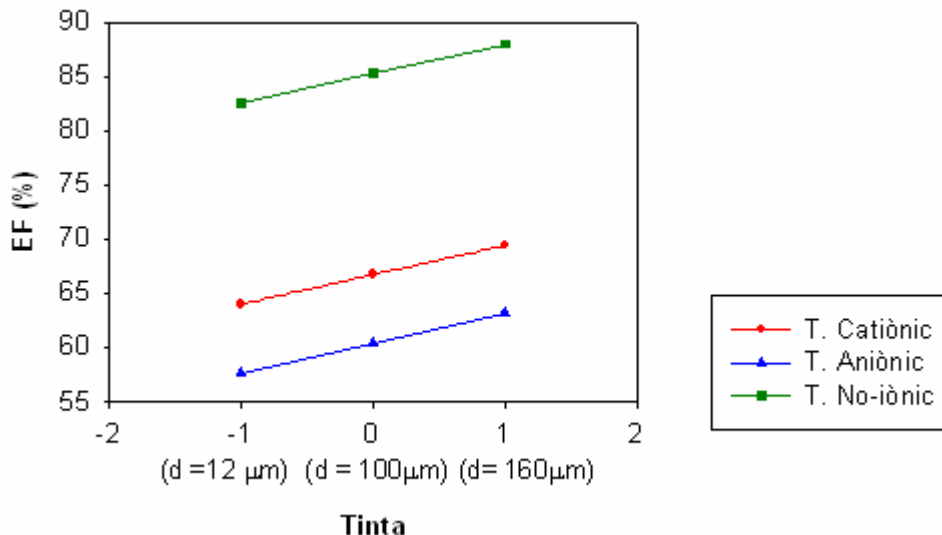


Figura 6.13: Evolució de l'eficàcia de flotació en funció de la granulometria de la tinta pels tres tensioactius estudiats. Cabal: 70 L/h, Nivell d'agitació: 500 rpm

Com es pot veure a la Figura 6.13, pels tensioactius estudiats, un augment del diàmetre equivalent de la tinta comporta un augment de l'eficàcia del procés de flotació. Pel tensioactiu aniònic, l'eficàcia de flotació passa del 57 al 63% quan la granulometria de la tinta passa de 12 a 160 μm. Pel tensioactiu no-iònic i pel mateix interval de granulometria de tinta, l'eficàcia de flotació augmenta del 82 al 88%.

És interessant destacar que els resultats obtinguts mostren que l'eficàcia del procés de flotació disminueix quan les partícules de tinta tenen una granulometria de 12 μm i per tant, proper a la mínima granulometria que segons la bibliografia es pot eliminar per flotació.

En canvi, quan les partícules de tinta tenen una granulometria de 160 μm, l'eficàcia de flotació és elevada tot i estar per sobre de 100 μm, que segons la bibliografia és la màxima mida de partícula que es pot eliminar.

Donat que l'estudi de la influència de les variables hidrodinàmiques s'ha dut a terme mitjançant un disseny d'experiments i per tant, no tots els punt representats a la Figura 6.13 són resultats experimentals sinó que són conseqüència de l'aplicació de l'equació 6.7, s'ha volgut comprovar la validesa del model mitjançant la realització d'un seguit d'experiments addicionals.

S'han realitzat tres experiments en què s'han mantingut tots els paràmetres constants a excepció de la granulometria de la tinta. Les condicions estudiades i els resultats obtinguts es mostren a la Taula 6.11.

Taula 6.11: Condicions i resultats dels experiments addicionals realitzats

Tinta	Tensioactiu	Concentració	pH	Duresa	Cabal	Rev	EF _{exp}	EF _{model}
Ø~12 µm	T. Catiònic	0,04 g/L	11	19°HF	70	500	69,3	64,0
Ø~100µm	T. Catiònic	0,04 g/L	11	19°HF	70	500	72,4	66,7
Ø~164µm	T. Catiònic	0,04 g/L	11	19°HF	70	500	76,24	69,4

La Figura 6.14 compara gràficament els valors d'eficàcia experimentals i els obtinguts mitjançant el model, mostrats a la taula anterior.

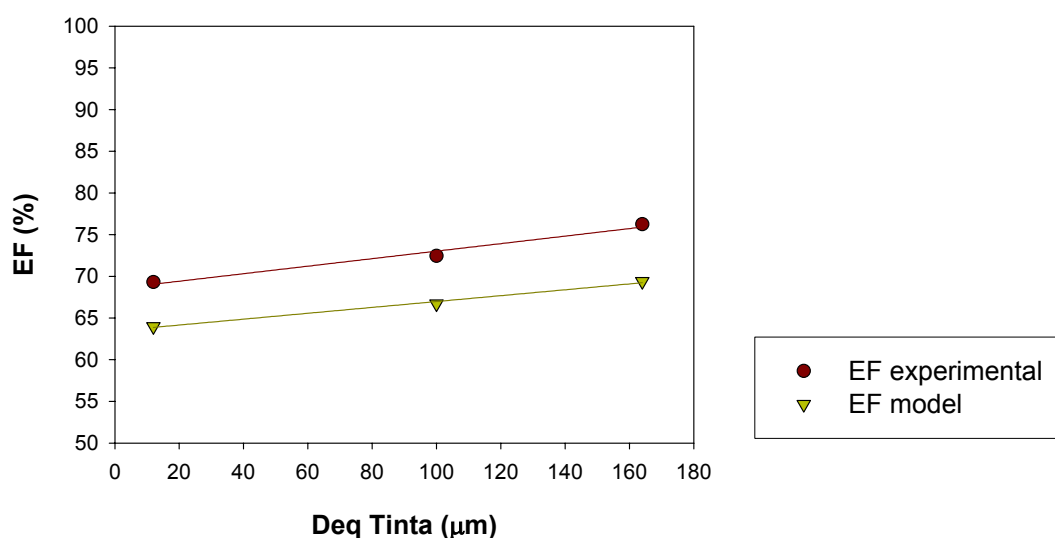


Figura 6.14: Comparació entre els valors experimentals i els obtinguts mitjançant el model.

Es pot observar que els valors experimentals d'eficàcia evolucionen de la mateixa manera que els valors d'eficàcia predits pel model. La mateixa figura permet comprovar que les diferències entre els valors experimentals i els valors predits pel model són d'un 5%, aproximadament, fet que confirma la bondat del model obtingut per disseny experimental.

Per tant, es pot concloure que un augment de la granulometria de la tinta produeix un augment de l'eficàcia de flotació. Aquest fet podria estar relacionat amb la relació

que s'estableix entre el diàmetre de partícula i el diàmetre de bombolla i que afecta els fenòmens de col·lisió i adhesió que tenen lloc durant el procés de flotació.

La probabilitat de col·lisió depèn, majoritàriament, del radi de les partícules de tinta i del radi de les bombolles d'aire. Un augment del radi de les partícules i/o una disminució del radi de les bombolles produeix un augment de la probabilitat de col·lisió (Sutherland, 1948, Yoon *et al.*, 1989). Per tant, distribucions de diàmetres de tinta més grans tindran una probabilitat de col·lisió més elevada donant eficàcies millors.

La dependència de la probabilitat de col·lisió del radi de partícula pot ser causada per la relació que existeix entre les forces inercials i les forces de fregament que actuen sobre les partícules de tinta (Heindel, 1999). El número de Stokes relaciona les forces inercials i les forces de fregament segons l'equació 6.8. Valors del número de Stokes elevats indiquen que les forces inercials són les predominants mentre que valors del número de Stokes petits indiquen que les forces de fregament predominen.

$$St = \frac{\rho_p \cdot d_p^2 \cdot v_B}{9 \cdot \mu_l \cdot d_B} \quad 6.8$$

A on:

St és el número de Stokes

ρ_p és la densitat de les partícules de tinta a eliminar

d_p és el diàmetre de les partícules

v_B és la velocitat ascensional de les bombolles

μ_l és la viscositat dinàmica del fluid

d_B és el diàmetre de les bombolles

Com es pot veure a l'equació 6.8, el número de Stokes és proporcional al quadrat del diàmetre de partícula i inversament proporcional al diàmetre de bombolla. Si el diàmetre de les partícules és molt petit, el número de Stokes prendrà valors baixos amb la qual cosa, la contribució de les forces inercials serà negligible i les partícules

de tinta seran arrossegades pel fluid, pel que no arribaran a col·lisionar amb la bombolla d'aire (Heindel, 1999).

En canvi, quan s'incrementa el diàmetre de partícula, el valor del número de Stokes creix, indicant que augmenta la contribució de les forces inercials i per tant, fent que les partícules de tinta siguin capaces de col·lisionar i adherir-se a les bombolles d'aire. Si el número de Stokes prengué un valor superior a la unitat, les col·lisions que es produirien tampoc conduirien a l'adsorció de la tinta a la superfície de la bombolla (Heindel, 1999).

Si les condicions químiques i hidrodinàmiques de la cel·la de flotació es mantenen constants, com en el cas dels assaigs mostrats a la Taula 6.11, la densitat de les partícules de tinta, la velocitat ascensional de les bombolles i la viscositat dinàmica del fluid seran constants i per tant, el número de Stokes serà proporcional al diàmetre de la partícula de tinta i al diàmetre de la bombolla d'aire. La Taula 6.12 mostra els valors del número de Stokes pels assaigs mostrats a la Taula 6.11.

Taula 6.12: Valors del número de Stokes en funció del diàmetre de la tinta. Diàmetre de la bombolla=2,3mm

Diàmetre Tinta (μm)	Número de Stokes
12	$K \cdot 6,15 \cdot 10^{-8}$
100	$K \cdot 4,27 \cdot 10^{-6}$
160	$K \cdot 1,09 \cdot 10^{-5}$

A la Taula 6.12, es pot observar que el número de Stokes en tots els casos és inferior a la unitat. Per tant, indica que les col·lisions que es produeixen entre la tinta i la bombolla poden conduir a la formació de l'agregat tinta-bombolla.

També és important destacar que el valor del número de Stokes augmenta en augmentar el diàmetre equivalent de la tinta utilitzada, indicant que a mesura que el diàmetre equivalent de la tinta és superior, les forces inercials presenten una major influència, fet que afavorirà les col·lisions entre les bombolles d'aire i les partícules de tinta.

Pel que fa a les altres variables hidrodinàmiques estudiades com són el cabal d'aire introduït a la cel·la de flotació i la velocitat de l'agitador, l'anàlisi estadística ha mostrat que no són significatives. Les figures 6.12 i 6.13, mostren que l'eficàcia evoluciona de manera semblant en funció del cabal i del nivell d'agitació pels tres tensioactius estudiats. Per tal de facilitar la discussió dels resultats, s'ha decidit utilitzar el tensioactiu catiònic com a tensioactiu mostra.

La Figura 6.15, mostra l'evolució de l'eficàcia de flotació en funció del cabal d'aire introduït a la cel·la de flotació i de la granulometria de la tinta present a la cel·la de flotació.

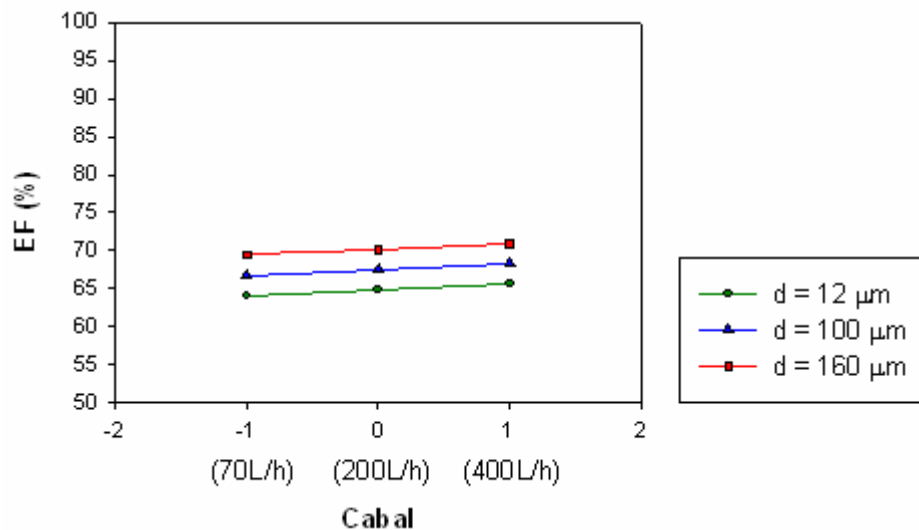


Figura 6.15: Evolució de l'eficàcia d'eliminació de tinta en funció del cabal d'aire introduït a la cel·la de flotació. Velocitat de l'agitador: 500 rpm, Tensioactiu catiònic.

Quan el cabal d'aire introduït a la cel·la de flotació és de 70L/h, la relació Volum aire/Volum de suspensió és igual a 0,5 mentre que quan el cabal d'aire introduït a la cel·la de flotació és de 400 L/h, la relació Volum aire/Volum de suspensió és de 3.

La Figura 6.15 mostra que, tot i les grans variacions de relació Volum aire/Volum de suspensió produïdes, aquestes no generen variacions importants en l'eficàcia de flotació.

Respecte al nivell d'agitació, la Figura 6.16 mostra que l'eficàcia de flotació gairebé no varia en modificar la velocitat de l'agitador i que la tendència observada en les

figures anteriors, és a dir, que incrementant la granulometria de la tinta es millora l'eficàcia de flotació, es manté.

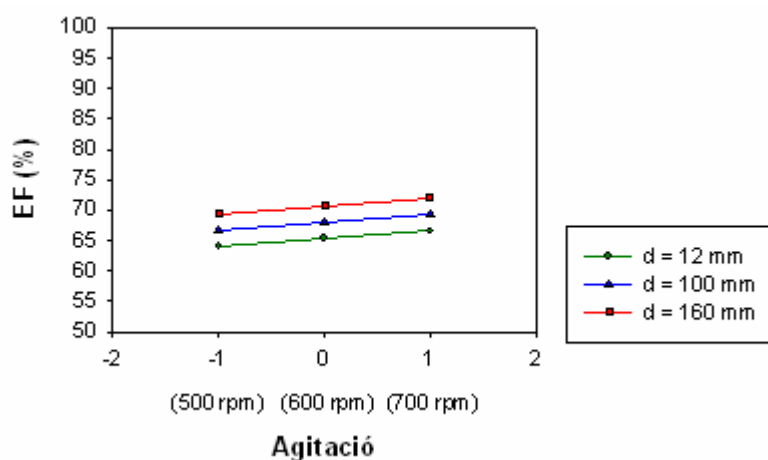


Figura 6.16: Evolució de l'eficàcia de flotació en funció de la velocitat de l'agitador i de la granulometria de la tinta. Cabal: 70 L/h, Tensioactiu: Catiónic.

Per confirmar aquests resultats, s'han dut a terme un seguit d'assaigs addicionals en els que s'han mantingut constants tots els paràmetres físico-químics i la granulometria de la tinta i s'ha variat el cabal d'aire i el nivell d'agitació. Les condicions experimentals i els resultats obtinguts es mostren a la Taula 6.13.

Taula 6.13: Condicions i resultats dels experiments addicionals realitzats.

Tinta	Tensioactiu	Concentració	pH	Duresa	Cabal	Rev	EF _{exp}	EF _{model}
Ø~100µm	T. Catiónic	0,04 g/L	11	19°HF	70	500	72,4	66,7
Ø~100µm	T. Catiónic	0,04 g/L	11	19°HF	400	500	73,55	68,24
Ø~100µm	T. Catiónic	0,04 g/L	11	19°HF	70	700	73,18	69,26
Ø~100µm	T. Catiónic	0,04 g/L	11	19°HF	400	700	74,29	70,78

La Figura 6.17, mostra de manera gràfica l'evolució de l'eficàcia de flotació en funció del nivell d'agitació i del cabal d'aire introduït a la cel·la de flotació.

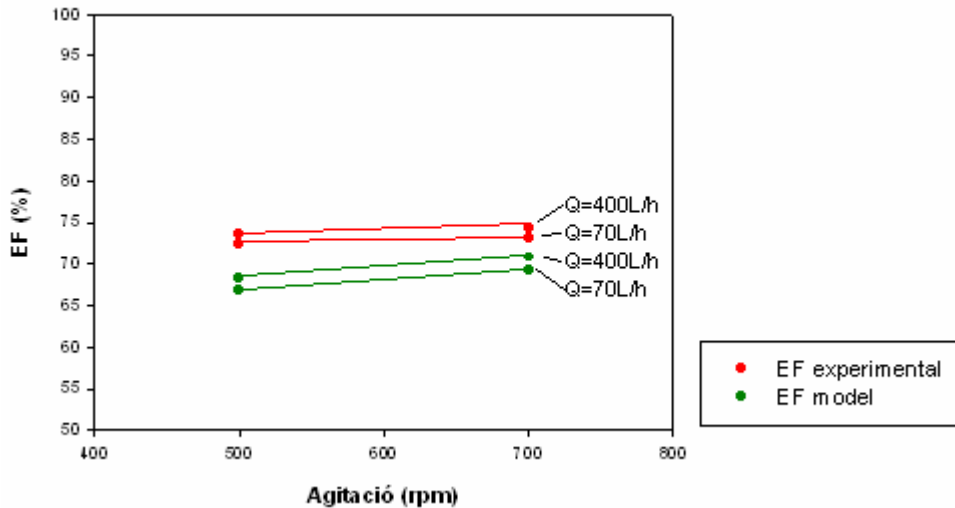


Figura 6.17: Representació de l'eficàcia de flotació en funció de la velocitat de l'agitador i el cabal d'aire.

Els resultats experimentals de la Figura 6.17 confirmen que l'eficàcia de flotació gairebé no presenta variacions en augmentar la velocitat del agitador i/o augmentar el cabal d'aire introduït a la cel·la de flotació. També mostra que els resultats predits pel model són lleugerament inferiors als obtinguts experimentalment, però la diferència entre els valors experimentals i els predits pel model és inferior al 5% fet que confirma de nou la bondat del model.

Durant el procés de flotació hi ha tres números adimensionals que permeten caracteritzar els paràmetres hidrodinàmics que afecten el procés de flotació, com són el número de Reynolds, el número de Froude i el número de Weber (Rodrigues *et al.*, 2001). Aquests números adimensionals es poden calcular segons les equacions següents:

$$Re = \frac{N \cdot D^2 \cdot \rho}{\mu} \quad 6.9$$

$$Fr = \frac{N \cdot D^2}{g} \quad 6.10$$

$$We = \frac{N^2 \cdot D^3 \cdot \rho}{\gamma} \quad 6.11$$

A on:

N és la velocitat de l'agitador expressada en revolucions per segon

D és el diàmetre de l'agitador expressat en metres

ρ és la densitat de la suspensió expressada en Kg/m³

μ és la viscositat dinàmica de la suspensió expressada en Pa·s

g és l'acceleració de la gravetat en m/s²

γ és la tensió superficial a la interfase aire/solució

El número de Reynolds (Re) és el paràmetre que permet caracteritzar el flux present en un dipòsit. Aquest número adimensional expressa la relació entre les forces inercials i les forces viscoses. Les forces inercials estan caracteritzades pel producte de la densitat per la velocitat mentre que les forces viscoses estan caracteritzades per la viscositat dinàmica de la suspensió. El número de Reynolds serveix per determinar el tipus de flux que hi ha en un tanc agitat (Dickey *et al.*, 1976). Si el número de Reynolds és superior a 10000, el flux serà turbulent mentre que si el número de Reynolds pren valors entre 10 i 10000, el flux serà semi-turbulent.

El número de Froude (Fr) representa la relació entre les forces inercials i les forces gravitacionals. Si el número de Froude és inferior a 1, les forces gravitacionals predominaran per sobre les inercials mentre que si el número de Froude és superior a 1, les forces predominants seran de tipus inercial (Rodrigues *et al.*, 2001).

Finalment, el número de Weber (We) és útil per analitzar fluxos en els quals existeixen interfases, com és el cas de la flotació. Aquest número adimensional representa la relació entre les forces inercials i les forces superficials. Valors del número de Weber baixos, indiquen que les forces superficials tenen un pes important.

La Taula 6.14 mostra els valors d'aquests números adimensionals en les condicions experimentals utilitzades en aquest capítol.

Els valors de densitat i viscositat dinàmica de la suspensió s'han pres iguals als de l'aigua, ja que la fracció de volum ocupada per les partícules de tinta és mínima. Pel que fa a la tensió superficial, necessària per calcular el número de Weber, el valor

s'ha extret de la Figura 6.19 que mostra l'evolució de la tensió superficial en funció de la concentració dels tensioactius estudiats. S'ha pres com a model el tensioactiu catiónic, amb una concentració de 0,04g/L al qual li correspon un valor de tensió superficial igual a 29,2 mN/m.

Taula 6.14: Valors del número de Reynolds, Froude i Weber per les condicions estudiades

N (rpm)	Re	Fr	We
500	40678	0,4960	0,8143
600	48814	0,7143	1,1725
700	56950	0,9722	1,5960

Els valors del número de Reynolds calculats són superiors en tots els casos a 10000 per tant, en totes les situacions estudiades ens trobem en un règim turbulent. El fet de que en variar la velocitat d'agitació no es modifiqui el tipus de flux present a la cel·la de flotació fa que no s'observin diferències importants en l'eficàcia de flotació quan es modifica la velocitat de l'agitador.

Els valors del número de Froude obtinguts en les diferents condicions hidrodinàmiques són tots lleugerament inferiors a la unitat per tant, es pot dir que ens trobem al límit entre la zona de domini de les forces inercials i les forces de gravetat.

Finalment, pel que fa al número de Weber, els valors obtinguts són propers a la unitat, la qual cosa indica, clarament, el predomini de les forces superficials respecte les forces inercials.

Dels valors dels números adimensionals calculats, es pot arribar a la conclusió que el fet de trobar-nos, en tots els casos estudiats, en un regim turbulent fa que no s'observin diferències en l'eficàcia de flotació al variar la velocitat de l'agitador.

D'altra banda, les forces superficials i per tant, la hidrofobicitat de la tinta i l'estabilitat de les interfases tinta-aire i tinta-solució, predominen per sobre les forces inercials, fet que explica la major significació en el model estadístic de les variables físico-químiques, com el tipus de tensioactiu i la concentració de tensioactiu, en l'eficàcia d'eliminació de tinta per flotació.

Així doncs, un cop s'ha vist que, en les condicions estudiades, la granulometria de la tinta és la variable que presenta una major influència en el procés d'eliminació de tinta per flotació i també observat que, les forces superficials tenen una gran influència en el procés de flotació, cal centrar-nos en l'estudi de la influència de les variables físico-químiques.

6.4.2 Influència de les variables físico-químiques

Les variables físico-químiques del sistema tenen una gran importància durant el procés de flotació ja que produeixen modificacions en les forces superficials de la tinta. Com ja s'ha anat dient anteriorment, les variables físico-químiques que s'han estudiat han estat:

- Tipus de tensioactiu
- Concentració de tensioactiu
- Duresa
- pH

Pel que fa al tipus de tensioactiu, s'han utilitzat els tres tensioactius amb grup iònic diferent utilitzats anteriorment i amb les concentracions compreses per sota i per sobre de la CMC de cadascun dels tensioactius ja mostrades a la Taula 6.5.

Pel que fa a la duresa, s'ha comparat l'activitat dels tensioactius amb aigua desionitzada i per tant, aigua amb absència d'ions Ca^{2+} , amb una aigua d'una duresa intermitja (19°HF) i amb una aigua molt dura (40°HF). L'objectiu de l'estudi era poder determinar si la presència de ions calci afectava l'eficàcia dels tensioactius en el procés d'adhesió de la tinta a la bombolla d'aire, tot i que teòricament els tensioactius catiónic i no-iònic, per la seva estructura química, no s'han de veure afectats.

Finalment, la influència del pH també ha estat estudiada. Tradicionalment els processos de destintatge s'han dut a terme en condicions alcalines però, actualment, cada cop es tendeix més a realitzar el destintatge en condicions el més properes possible a la neutralitat. Cal tenir en compte que la formació de paper es duu a terme en medi neutre i per tant, com més s'assemblin les condicions de sortida de les

pastes destintades a les condicions necessàries per a formar un full de paper, molt millor. En aquest treball s'ha estudiat el procés de flotació a tres pH diferents: pH neutre, pH=9 i pH=11.

Per tal de simplificar l'estudi, s'ha fixat el cabal d'aire introduït a 70 L/h i el nivell d'agitació a 500 rpm.

En la Figura 6.18, es representa la variació de l'eficàcia de flotació en funció de la concentració de tensioactiu, pels tres tensioactius estudiats.

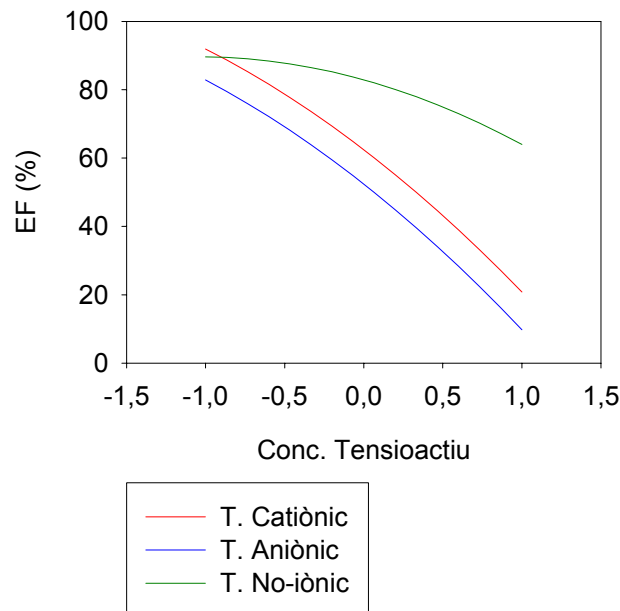


Figura 6.18: Evolució de l'eficàcia en funció de la concentració i tipus de tensioactiu. Granulometria de la tinta 12 micres.

La Figura 6.18, mostra que el grup iònic del tensioactiu té una gran importància en el procés d'eliminació de tinta per flotació. El tensioactiu no-iònic és el tensioactiu capaç d'eliminar la tinta de la cel·la de flotació amb una millor eficàcia.

Pel que fa als tensioactius iònics, el seu comportament és semblant, tot i que el tensioactiu catiònic presenta una eficàcia lleugerament superior a l'aniònic.

Aquests valors d'eficàcia no estan d'acord amb els resultats obtinguts en el capítol 4 en el que s'ha estudiat el procés d'adsorció de tinta sobre la superfície d'una

bombolla que es mantenia en una posició fixa. En el capítol 4, s'estudiava el procés d'adsorció de tinta a la superfície d'una bombolla sense tenir en compte el moviment ascensional d'aquesta bombolla amb la tinta adherida fins a la superfície de la suspensió. Quan la bombolla es mantenia en una posició fixa, el tensioactiu que afavoria una major adsorció de la tinta a la superfície de la bombolla era el tensioactiu aniònic, seguit del tensioactiu catiònic i finalment el tensioactiu no-iònic.

La comparació dels resultats obtinguts en els dos capítols mostra que una bona adhesió de la tinta a la superfície de la bombolla no és suficient per tenir una bona eliminació de tinta en la cel·la de flotació.

És possible que quan una bombolla porta una gran quantitat de tinta adsorbida a la seva superfície, no sigui capaç de transportar-la fins a la superfície de la suspensió on pugui ser eliminada degut a la turbulència del medi.

Els resultats obtinguts semblen indicar que durant el procés de flotació, les bombolles que porten menys quantitat de tinta són més eficients que les bombolles que porten una quantitat molt elevada de tinta. Donat que a la cel·la de flotació el nombre de bombolles és molt elevat en comparació al nombre de partícules de tinta, encara que cada bombolla transporti poques partícules de tinta el procés d'eliminació de tinta serà eficient.

Per tant, les conclusions extretes en els assaigs referits al tipus de tensioactiu en el sistema estacionari no són extrapolables a un sistema de flotació real.

En la Figura 6.18 s'ha representat també, l'evolució de l'eficàcia de flotació en funció de la concentració de tensioactiu. Es pot observar que un augment de la concentració de tensioactiu, produeix una disminució de l'eficàcia de flotació pels tres tensioactius estudiats. Aquest descens és especialment pronunciat quan la concentració de tensioactiu es troba per sobre la concentració micel·lar crítica dels tensioactius iònics estudiats.

Aquests resultats estan d'acord amb els obtinguts amb el sistema estacionari (Capítol 4). Aquest capítol, ha posat de manifest que un augment de la concentració de

tensioactiu produïa una disminució de la quantitat de tinta adsorbida a la superfície de la bombolla fins al punt que, quan la concentració de tensioactiu iònic era molt superior a la CMC no es produïa adsorció de tinta a la superfície de les bombolles, tot i produir-se igualment les col·lisions. En el mateix capítol, també s'ha observat que la concentració de tensioactiu no té una influència tant important quan el tensioactiu és de tipus no-iònic.

Com ja s'ha exposat, els tensioactius s'adsorbeixen a les interfases produint variacions en la tensió superficial del medi. Durant el procés de flotació hi intervenen tres interfases: tinta-aigua, tinta-aire, aire-aigua. El procés que es vol promoure és la transferència de la tinta present en la suspensió aquosa a les bombolles d'aire. Per tant, per tal d'afavorir el procés de flotació cal que la interfase tinta-aigua sigui el més desfavorable possible i que la interfase tinta-aire sigui el més favorable possible. Valors de tensió superficial elevats són indicatius d'una interfase desfavorable.

Els tensioactius produeixen variacions en la tensió superficial i aquesta variació depèn de la concentració de tensioactiu. La Figura 6.19, mostra la variació de la tensió superficial en funció de la concentració de tensioactiu.

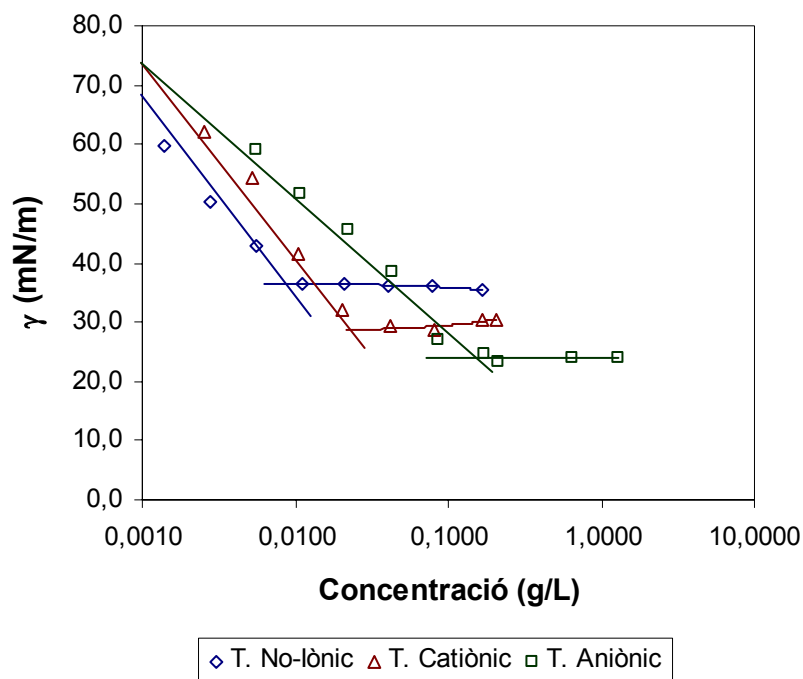


Figura 6.19: Variació de la tensió superficial en funció de la concentració de tensioactiu pels tres tensioactius estudiats.

Com es pot observar, un augment de la concentració de tensioactiu produeix una disminució de la tensió superficial del medi. Per tant, en augmentar la concentració de tensioactiu a la cel·la de flotació s'està estabilitzant la interfase tinta-aigua i dificultant la formació de la interfase tinta-aire i com a conseqüència, el procés de flotació és menys eficient.

L'adsorció de tensioactius iònics (catiònics i aniònics) sobre substrats hidròfobs (com per exemple la tinta) segueix una isoterma de Langmuir (Rosen, 1989). L'equació 6.12 mostra la isoterma de Langmuir:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \cdot \frac{c}{a_L + c} \quad 6.12$$

A on:

Γ s'anomena excés superficial i representa la quantitat de tensioactiu adsorbit per unitat de superfície

Γ_{∞} és l'excés superficial a la interfase aire/aigua saturada

c és la concentració de tensioactiu a la fase líquida a l'equilibri

a_L és la constant d'equilibri adsorció/desorció

Aquesta equació és vàlida sempre que es compleixin un seguit de condicions:

- La superfície de l'adsorbent és homogènia.
- El tensioactiu s'adsorbeix formant una monocapa.
- No existeix interacció entre el tensioactiu i la solució ni entre molècules de tensioactiu.
- Les molècules de tensioactiu i de la solució tenen el mateix valor d'àrea superficial de contacte.

La primera condició acostuma a complir-se sempre. La segona és certa sempre que s'estigui per sota la CMC del tensioactiu. Les dues últimes condicions no acostumen a complir-se mai. Però, la contribució de la interacció entre molècules de tensioactiu i de solució actua en sentit contrari a la última condició i per tant, tendeixen a

contrarestar-se. D'altra banda, hi ha un gran nombre de solucions de tensioactiu que tenen comportaments que s'ajusten a la isoterma de Langmuir però que no compleixen aquestes condicions (Rosen, 1989).

De l'equació 6.12 es pot deduir que la concentració de tensioactiu adsorbit augmentarà en incrementar la concentració de tensioactiu a la solució fins a la total saturació de la superfície del sòlid adsorbent.

En el capítol 4, s'ha constatat que un augment en l'adsorció de tensioactiu a la superfície de la tinta produeix una disminució de la hidrofobicitat de la tinta i per tant, una disminució de l'afinitat de la tinta per la bombolla d'aire. Aquesta disminució de la hidrofobicitat de la tinta és més notable quan hi ha tensioactius iònics en el medi, fins el punt que quan la concentració de tensioactiu iònic és superior a la CMC no s'observa adsorció de tinta a la superfície de les bombolles d'aire.

Aquesta disminució de la hidrofobicitat de la tinta està ben relacionada amb l'eficàcia de flotació. La Figura 6.18, mostra que quan la concentració de tensioactiu iònic és superior a la CMC i per tant, la hidrofobicitat de la tinta ha disminuït fins al màxim valor possible, l'eficàcia de flotació disminueix de forma considerable. Passa d'aproximadament el 80% quan la concentració de tensioactiu pren el seu valor més baix fins al 20% quan la concentració de tensioactiu és superior a la CMC.

Quan el tensioactiu present en el medi és no-iònic, la influència de la concentració no és tant pronunciada. Aquest fet s'ha observat tant en el sistema estàtic com en les flotacions realitzades.

Un altre aspecte que afecta la físico-química del procés de flotació és el pH. El pH de la suspensió té una gran importància en els processos de destintatge ja que durant l'etapa de desintegració, el pH alcalí afavoreix el despreniment de la tinta de les fibres cel·lulòsiques (Beneventi *et al.*, 2003, Smook, 1990). En aquest estudi, s'ha partit de suspensions de tinta model que mai han estat en contacte amb fibres cel·lulòsiques. Per tant, el despreniment de la tinta no és una variable en aquest estudi.

El pH de la suspensió pot ser important durant el procés de flotació quan cal afavorir la dissociació de les sals sòdiques que componen determinats sabons. Ara bé, en aquest estudi s'han utilitzat tensioactius l'activitat dels quals no depèn del pH. Aquest fet està confirmat per l'anàlisi estadístic dels resultats. Els tests d'efectes duts a terme amb la variable EF mostra que la interacció entre el tensioactiu i el pH no és significativa.

El pH també pot modificar les propietats superficials de la tinta. Diversos autors (Azevedo *et al.*, 2000, Oki *et al.*, 2001) han mostrat que el potencial Z de la tinta tòner augmenta (en valor absolut) en presència d'un medi alcalí. Un augment de la càrrega superficial negativa de les partícules de tinta podria augmentar de manera considerable la seva estabilitat en la fase aquosa.

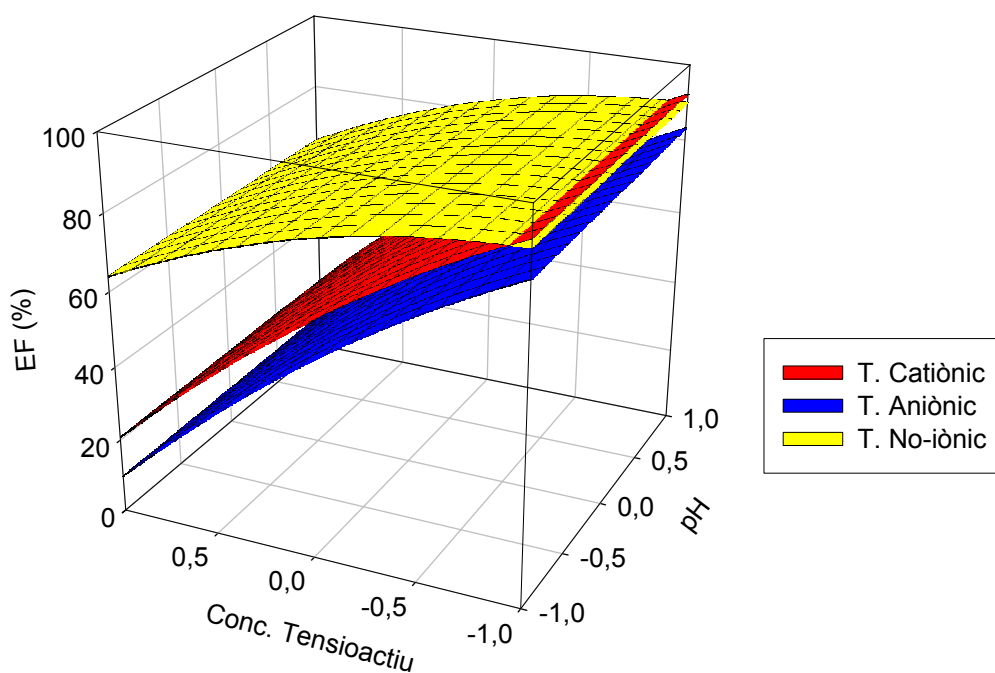


Figura 6.20: Evolució de l'eficàcia de flotació en funció del tipus i concentració de tensioactiu i del pH.

La Figura 6.20, mostra que el pH té molt poca influència en l'eficàcia de flotació. La Figura 6.21 mostra, clarament, que el pH de la suspensió no produeix variacions en l'eficàcia de flotació.

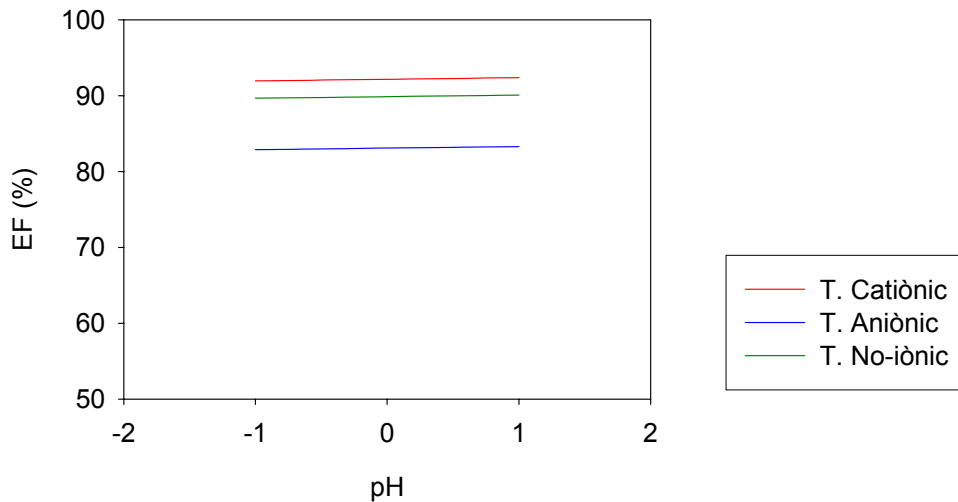


Figura 6.21: Evolució de l'eficàcia en funció del pH pels tres tipus de tensioactiu estudiats.

Finalment, l'últim paràmetre que cal discutir és la influència de la duresa del medi en l'eficàcia de flotació.

En els assaigs de flotació realitzats, la duresa del medi s'ha ajustat amb l'addició de CaCl_2 . S'han estudiat tres nivells de duresa completament diferents:

- 0°HF: Aigua destil·lada
- 19°HF: Aigua de duresa mitjana
- 40°HF: Aigua molt dura

La presència de ions Ca^{2+} ha mostrat una influència important en els processos de destintatge per flotació en presència de sabons (àcids grassos saponificats). Diversos autors (Johansson *et al.*, 1996, Masamizu *et al.*, 1994) han mostrat que la presència de ions Ca^{2+} en solucions de sabons sòdics, afavoreix la precipitació d'un sabó càlcic que actua com a col·lector i per tant, afavoreix l'adsorció de la tinta a la superfície de la bombolla.

L'activitat dels tensioactius catiònic i no-iònic utilitzats en aquest estudi no es veu influenciada per la duresa de l'aigua. Només en presència de partícules amb una elevada càrrega superficial es podria produir un procés competitiu entre l'adsorció

dels ions calci i el tensioactiu catiònic. Pel que fa al tensioactiu aniònic, la duresa del medi pot afectar la seva capacitat de generar escumes.

El test d'efectes ha mostrat que la duresa produeix variacions en l'eficàcia de flotació, tot i que el valor de la F Ratio és petit en comparació amb variables com la concentració de tensioactiu que presenten una significació elevada. La interacció entre la duresa del medi i el tipus de tensioactiu també presenta una lleugera significació.

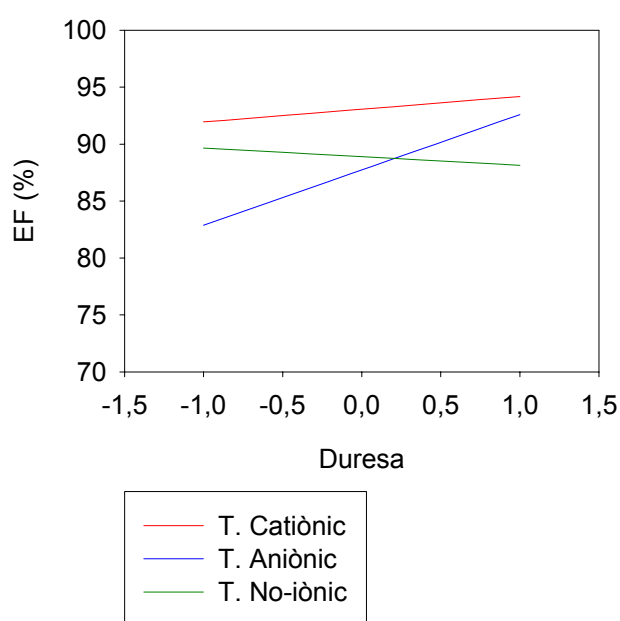


Figura 6.22: Evolució de l'eficàcia en funció de la duresa pels tres tensioactius estudiats

La Figura 6.22, mostra que l'eficàcia dels tensioactius catiònic i no-iònic gairebé no es veu afectada per la duresa del medi. Per tant, es confirma el fet que l'activitat d'aquests tensioactius no es veu afectada per la presència de ions Ca^{2+} . Pel que fa a l'efectivitat del tensioactiu aniònic, augmenta considerablement quan la duresa del medi augmenta.

Els tensioactius que tenen com a grup iònic el grup sulfat, com el tensioactiu aniònic utilitzat en aquest estudi, augmenten de manera considerable la seva capacitat de generar escumes quan la duresa del medi augmenta (Rosen, 1989). Els tensioactius catiònics i els no-iònics, en canvi, la capacitat per generar escumes no es veu tant

afectada per la presència de ions Ca^{2+} . Durant el procés de flotació, l'eliminació d'escumes s'ha produït mitjançant aspiració i per tant, la millora observada en la Figura 6.22 per part del tensioactiu aniònic, pot ser deguda a la millora en la formació d'escumes que aquest tensioactiu experimenta en presència de ions Ca^{2+} .

6.5 Conclusions

Els assaigs realitzats en aquest capítol han mostrat que quan en la cel·la de flotació només hi ha partícules de tinta, les variables que afecten de manera significativa el procés d'eliminació de tinta són la naturalesa i concentració de tensioactiu.

També, s'ha observat que el tensioactiu no-iònic és el més adequat pel que fa al procés d'eliminació de tinta, seguit del tensioactiu catiònic i del tensioactiu aniònic.

A més, els tensioactius iònics es veuen molt afectats per la concentració de tensioactiu. Així, quan la concentració utilitzada supera la CMC, l'eficàcia d'eliminació de tinta disminueix de forma considerable. En canvi, el tensioactiu no-iònic no es veu tant afectat pel valor de la CMC.

Tal i com calia esperar per la naturalesa química dels tensioactius utilitzats, el pH del medi no produeix cap variació en l'eficàcia d'eliminació de tinta per flotació.

Pel que fa a la duresa del medi, no s'han observat variacions importants en l'eficàcia de flotació en funció de la duresa quan s'utilitza un tensioactiu catiònic i/o no-iònic. En canvi, en presència del tensioactiu aniònic, s'observa un augment significatiu de l'eficàcia de flotació quan la duresa del medi augmenta. Aquest augment és atribuïble a l'increment de la capacitat escumant del tensioactiu aniònic en presència de ions calci.

Pel que fa a les variables hidrodinàmiques estudiades, la granulometria de la tinta ha mostrat ser la més significativa. S'ha observat que l'eficàcia de flotació augmenta a mesura que el diàmetre equivalent de la tinta augmenta fins i tot, per sobre dels límits mostrats a la bibliografia.

Pel que fa al cabal d'aire, s'ha vist que el cabal més baix estudiat ja era capaç d'eliminar una quantitat molt important de tinta i que un augment del cabal no era capaç de millorar l'eficàcia de flotació.

I respecte al nivell d'agitació, tampoc ha mostrat tenir cap influència en el procés d'eliminació de tinta per flotació, principalment perquè l'interval de revolucions que permet treballar aquesta cel·la no produeix canvis en el règim de flux.

7 ESTUDI DE L'ELIMINACIÓ DE TINTA DE SUSPENSIONS

FIBROSES

7.1 Introducció

En el capítol anterior s'ha realitzat un estudi fonamental de la influència de les variables físico-químiques i hidrodinàmiques en el procés d'eliminació de tinta per flotació. S'ha pogut comprovar que, en absència de fibres cel·lulòsiques, la granulometria de la tinta i el tipus i concentració de tensioactiu eren les variables que tenien una major influència.

Per finalitzar aquest estudi fonamental, s'han realitzat un seguit de flotacions complementaries per comprovar si la presència de fibres cel·lulòsiques modifica les conclusions obtingudes en el capítol anterior. S'han realitzat dos estudis, d'una banda s'ha emprat una suspensió de fibres cel·lulòsiques sense imprimir a la que s'ha afegit una determinada quantitat de tinta i per tant, s'ha partit d'una suspensió model en la que el despreniment de tinta és del 100%. De l'altre, s'han emprat suspensions de paperot imprès amb tinta tòner.

S'ha utilitzat el tensioactiu no-iònic ja que, com s'ha pogut comprovar, és el tensioactiu que proporciona una millor eficàcia d'eliminació de tinta. A més, l'eficàcia del procés d'eliminació de tinta de suspensions fibroses en presència de tensioactius aniònics sulfatats i tensioactius catiònics amoni quaternari ja ha estat estudiada en treballs anteriors (Sarquella, 2005; Vilaseca, 1999).

Pel que fa a la concentració de tensioactiu, s'ha utilitzat una concentració de 0,04g/L tot i que en el capítol anterior s'observava que la concentració de tensioactiu més eficaç era de 0,001 g/L. Aquest canvi ha estat motivat per dues raons; d'una banda el fabricant recomana utilitzar aquesta concentració de tensioactiu, de l'altre i com s'explicarà més endavant, en aquest estudi s'ha utilitzat una concentració de tinta més elevada que en el capítol anterior. Si s'empraven els 0,001g/L, no s'aconseguia una bona dispersió de la tinta, fet que augmentava l'error experimental.

Pel que fa a la duresa de la suspensió, s'ha utilitzat 19°HF ja que correspon a la duresa promig de l'aigua de xarxa de Girona.

Pel que fa al pH, en el capítol anterior s'ha observat que l'activitat del tensioactiu no es veia afectada per canvis en el pH com era d'esperar per la seva estructura química. Però,

un canvi en el pH de la suspensió, canvia de forma considerable, les característiques físico-químiques de les suspensions fibroses. Oki (2001), ha mostrat que el potencial Z d'una suspensió fibrosa passa de -21 mV a pH neutre a -31 mV a pH alcalí. Aquest augment en els valors de potencial Z és degut a la ionització dels grups carboxílics superficials de les fibres cel·lulòsiques. Per aquest motiu, en aquest estudi es treballarà amb suspensions desintegrades a diferents pH (pH 7 i pH 11).

D'altre banda, el pH de la suspensió també produeix variacions en la càrrega superficial de la tinta tòner. Azevedo (2000), mostra que el potencial Z de la tinta tòner passa de -85 mV a pH neutre a -110 mV a pH alcalí, probablement a causa de l'adsorció superficial de ions del medi per part de la tinta. Malgrat aquests canvis en la càrrega superficial de la suspensió, en el capítol anterior s'ha comprovat que el pH del medi no afectava el procés d'eliminació de tinta per flotació.

Pel que fa a la granulometria de la tinta, en el capítol anterior s'ha observat que un augment del diàmetre equivalent de la tinta produïa un augment en l'eficàcia de flotació. En aquest estudi s'ha utilitzat la tinta amb un diàmetre equivalent de 100 μm , ja que el seu histograma és el que més s'ajusta a la distribució de diàmetres equivalents de les formetes obtingudes després de desintegrar paper imprès amb tinta tòner, tal i com es veurà més endavant.

Finalment, pel que fa al cabal d'aire introduït a la cel·la de flotació, en el capítol anterior s'ha observat que variacions en el cabal i per tant, en la relació Volum aire/Volum de suspensió, no produïen diferències importants en el procés d'eliminació de tinta per flotació. En el capítol 5, en el que s'han caracteritzat les bombolles d'aire presents a la cel·la de flotació, també s'ha vist que variacions en el cabal d'aire no produïen diferències importants en el diàmetre de les bombolles d'aire creades a l'interior de la cel·la de flotació.

Amb aquestes condicions físico-químiques fixades, s'han realitzat un seguit de flotacions a la cel·la de flotació pilot tal i com ja s'ha mencionat. D'una banda, s'ha emprant una suspensió de fibres no impresa a la que s'ha addicionat una certa quantitat de tinta i de l'altre, amb les mateixes condicions físico-químiques, s'han realitzat

flotacions de paper imprès amb l'objectiu de poder comparar l'eficàcia del procés d'eliminació de tinta del procés modelitzat amb una situació real.

Per finalitzar aquest estudi, s'han realitzat un seguit de flotacions de paper imprès en una cel·la de flotació semi-industrial, amb les mateixes condicions físico-químiques i amb les condicions hidrodinàmiques el més semblants possibles a les de la cel·la de flotació pilot.

La suspensió de paper imprès desintegrada ha estat caracteritzada mitjançant anàlisi de imatge i s'han avaluat les propietats òptiques (ERIC i blancor). S'ha intentat quantificar la tinta despresa mitjançant un hiper-rentat però, malgrat que s'han realitzat diverses proves amb diferents tamisos, els resultats obtinguts no eren representatius de la tinta despresa o bé, després del procés de hiper-rentat, no quedava suficient pasta com per poder fer una formeta que permetés mesurar les propietats òptiques. Per aquest motiu, es prendran com a referència els valors d'ERIC de flotació.

A continuació es descriuran els materials i la metodologia utilitzada en aquest capítol.

7.2 Materials i Metodologia

En aquest apartat es descriuran els materials i la metodologia utilitzada en aquest capítol i que no hagi estat descrita en capítols anteriors.

7.2.1 Materials utilitzats

Els materials emprats en aquest estudi han estat, la tinta tòner, suport cel·lulòsic, paper imprès amb tinta tòner, i diversos reactius químics (tensioactiu, clorur càlcic, hidròxid sòdic).

7.2.1.1 La Tinta model

La tinta que s'ha utilitzat en aquest estudi és una tinta tipus tòner, descrita a l'apartat 6.2 del capítol 6. La fracció que s'ha utilitzat té un diàmetre equivalent de 100 µm, tal i com mostra l'histograma de la Figura 7.1 a). Com es pot veure a la mateixa figura, quan es

realitza una desintegració de paper imprès amb tinta tòner, la major part de les partícules tenen un diàmetre equivalent comprès entre 0 i 150 μm (Figura 7.1 b) tot i que hi ha un cert percentatge de partícules amb un diàmetre equivalent superior a les 200 μm .

De totes les fraccions de tinta estudiades en el capítol anterior, s'ha considerat que la fracció amb un diàmetre promig de 100 μm era la que millor s'ajustava a la distribució de diàmetres de tinta obtinguts a la formeta de desintegració.

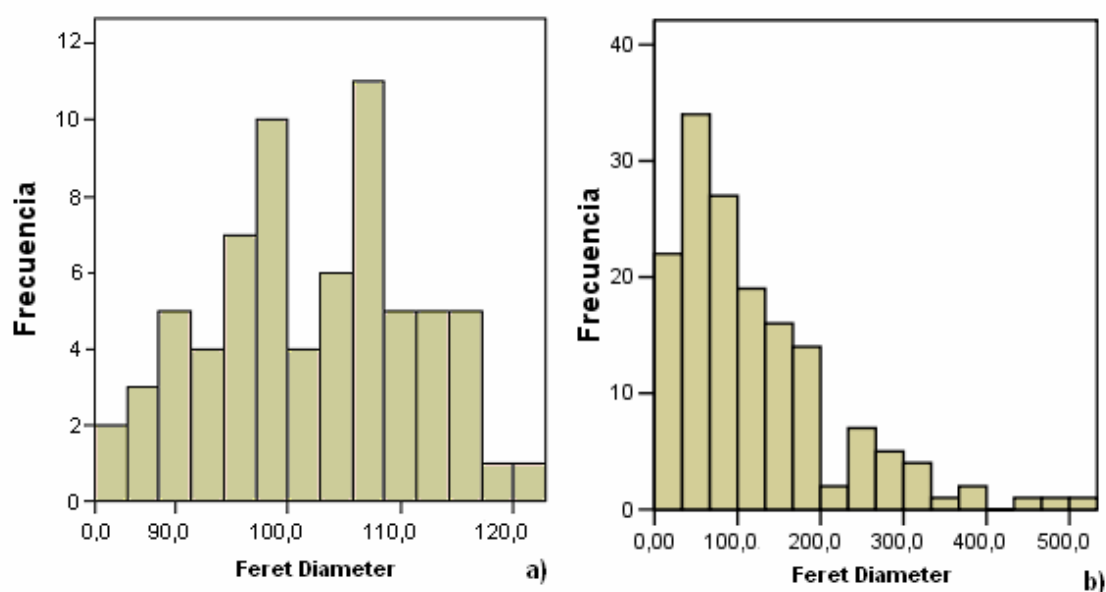


Figura 7.1: a) Histograma de la fracció de tinta model amb un diàmetre equivalent de 100 μm , b) Histograma de l'anàlisi d'imatge d'una formeta de desintegració de paper imprès amb tinta tòner.

L'histograma mostrat a la Figura 7.1b), també mostra el motiu pel qual ha estat impossible obtenir un hiper-ventat que sigui representatiu del despreniment de la tinta. Com es pot veure, hi ha un nombre relativament gran de partícules amb un diàmetre equivalent superior a 200 μm . El tamís necessari per eliminar aquestes partícules, té un pas de llum massa gran fet que també permet el pas de les fibres cel·lulòsiques. Per tant, a l'intentar eliminar tota la tinta despresa també s'eliminen les fibres cel·lulòsiques. La utilització de tamisos amb un pas de llum més petit, no permet la eliminació de tota la tinta despresa.

7.2.1.2 El suport cel·lulòsic

El suport cel·lulòsic que s'ha utilitzat en aquest estudi ha estat folis blancs ja que és el suport on habitualment s'imprimeix la tinta tòner. Les principals característiques d'aquest suport es mostren a la Taula 7.1.

Taula 7.1: Característiques del suport cel·lulòsic utilitzat.

Especificacions tècniques	
Gramatge	80 g/m ²
Càrregues	16,3 %
Opacitat	93,75%
Blancor ISO	90,5%
ERIC	1,3 ± 0,03
Cobb	14,65 (encolat normal)
Resistència a l'esquinçament	82,66gF
Índex d'esquinçament	103,35 gF/m ² g
Longitud de ruptura	Longitudinal: 3937,5m Transversal: 2316,67 m
% allargament	Longitudinal: 11,30 Transversal: 28,31

Quan s'han realitzat assaigs amb paper imprès, aquest ha estat imprès sobre el suport cel·lulòsic mostrat a la Taula 7.1 amb la tinta tòner descrita a l'apartat anterior i mitjançant una màquina fotocopiadora model KM 6330 de la casa comercial Kyocera.

7.2.1.3 Reactius químics utilitzats

Els reactius químics que s'han utilitzat en aquest estudi, han estat:

- Hidròxid sòdic
- Clorur Càlcic
- Tensioactiu no-iònic DI-767B

Tots ells de qualitat analítica i que han estat descrits a l'apartat 6.2.2 del capítol anterior i a l'apartat 4.4.2 del capítol 4.

Finalment, cal descriure els equipaments que s'han utilitzat en aquest capítol i que no han estat descrits en capítols anteriors.

7.2.2 Equips utilitzats

Donat que en aquest estudi s'han utilitzat fibres cel·lulòsiques, ha estat necessari desintegrar-les i per tant, ha calgut utilitzar un púlper que es descriurà en l'apartat 7.2.2.1.

Pel que fa a les flotacions, s'han realitzat flotacions en dues cel·les de flotació diferents. D'una banda, s'ha utilitzat la cel·la de flotació pilot que ja s'ha utilitzat i descrit en els capítols anteriors (Capítols 5 i 6). També s'ha utilitzat una cel·la de flotació semi-industrial que es descriurà a continuació. De les diverses flotacions que s'han realitzat, s'han avaluat les propietats òptiques de les pastes obtingudes utilitzant un espectrofotòmetre TB-1C de Technibrite.

Tot seguit es descriurà la cel·la Pulcel i l'espectrofotòmetre utilitzats.

7.2.2.1 La cel·la Pulcel

La cel·la que s'utilitza en el laboratori LEPAMAP per realitzar el destintatge de paperot és una cel·la Pulcel, adquirida a través de la casa comercial Metrotec (San Sebastián). Està basada en l'estructura d'una cel·la Voith i dissenyada per Varein (Tolosa). Aquesta cel·la, construïda en acer inoxidable, està pensada per a ser operativa a les dues etapes del destintatge com són, la desintegració i la flotació i consta dels següents elements:

- Dipòsit amb un volum útil de 20 a 50 L, proveït de quatre deflectors laterals i de sortida de descàrrega per la part inferior.
- Turbina helicoïdal per treballar a altra consistència, equilibrada a 1500 rpm i amb rotació en sentit horari.
- 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 v.
- 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, que permet una variació de 0 a 1500 rpm.
- Altres accessoris com són un temporitzador, termòmetre, pHmetre, rotàmetre, amperímetre i tapa amb tancament hermètic.

Aquesta cel·la, s'ha utilitzat tant per desintegrar el paper com per realitzar algunes flotacions. La desintegració, s'ha dut a terme amb la turbina helicoïdal a una consistència del 12%, una temperatura de 70°C i durant 13 minuts. Aquestes condicions van ser fixades per Presta (2005), que va determinar que eren les òptimes per assolir la màxima individualització de les fibres i la fragmentació de la tinta òptima.

Quan ha estat necessari realitzar flotacions, s'ha canviat la turbina helicoïdal per la turbina clàssica de baixa consistència i s'hi ha acoblat el sistema difusor d'aire i el sistema de col·lecció d'escumes.

Per avaluar les propietats òptiques de les suspensions desintegrades i/o sotmeses a processos de flotació, s'han preparat formetes mitjançant un formador de fulls FO.02 de la casa Metrotec i seguint els procediments estandarditzats per a l'elaboració de formetes (normes UNE 57-042-74 i Tappi T272-0m92). De les formetes obtingudes, s'ha mesurat la blancor i la concentració efectiva de tinta residual (ERIC) mitjançant un espectrofotòmetre Technibrite Micro TB-1C que es descriu a continuació.

7.2.2.2 Espectrofotòmetre Technibrite Micro TB-1C

L'espectrofotòmetre TechnibriteTM Micro TB-1C de la casa comercial Technidyne Corporation de New Albany (Indiana, USA), permet avaluar els dos paràmetres bàsics en l'anàlisi de les propietats òptiques de les formetes com són, la blancor i la concentració efectiva de tinta residual (ERIC).

□ **Mesura de la blancor**

La blancor és la propietat òptica més utilitzada industrialment per valorar la qualitat de les pastes destintades. Es defineix com la reflectància de la llum difusa intrínseca mesurada a la longitud d'ona de 457 nm (llum blava) i amb una distribució espectral definida per la norma TAPPI T-452 i ISO 2469. El valor de blancor assignat a una formeta serà el promig de 6 mesures, 3 per cada cara.

Degut al procés d'elaboració de les formetes, les dues cares presenten valors de blancor diferents. En la formació del full, la cara superior de la formeta és on s'hi acumulen més contaminants (partícules de tinta). De manera que aquesta cara presentarà valors de blancor inferiors. Degut a aquesta diferència, la desviació estàndard de la blancor de les formetes de desintegració serà superior.

□ **Mesura de la concentració efectiva de tinta residual (ERIC).**

El sistema òptic de l'espectrofotòmetre Technibrite Micro TB-1C està basat en una gran esfera integradora, de 150 mm de diàmetre, coberta per una capa de pintura de sulfat de bari d'alta reflectància. L'aparell, mesura la reflectància a través d'un filtre de banda ampla que permet l'arribada de molta llum per tal de millorar el quocient senyal/soroll. L'espectrofotòmetre funciona amb una font d'il·luminació (de tungstè) que conté molt poca energia de longitud d'ona curta (ultraviolada i blava) però una gran quantitat d'energia de longitud d'ona llarga (vermell i infraroig). Per aquest motiu, per a cada feix de llum hi ha dos filtres d'absorció de calor infraroja. Amb l'opció ERIC 950, aquests dos filtres d'absorció de la llum infraroja es poden desplaçar temporalment, mesurar les reflectàncies a la regió de l'infraroig proper (NIR) i obtenir així el valor de concentració efectiva de tinta residual (ERIC).

7.2.3 Metodologia

L'objectiu d'aquest estudi ha estat estudiar la influència de les fibres cel·lulòsiques en el procés d'eliminació de tinta per flotació. Aquest estudi s'ha dividit en tres etapes:

1. Estudi de l'eliminació de tinta per flotació d'una suspensió model, en la que el despreniment és del 100% a la cel·la de flotació pilot.

2. Estudi de l'eliminació de tinta per flotació de paper imprès per xerografia a la cel·la de flotació pilot.
3. Estudi de l'eliminació de tinta per flotació de paper imprès per xerografia en una cel·la de flotació semi-industrial.

Tot seguit es descriurà la metodologia seguida en cadascuna de les etapes de l'estudi.

7.2.3.1 Metodologia seguida en l'estudi de l'eliminació de tinta per flotació d'una suspensió model de fibres i tinta.

L'estudi fonamental d'eliminació de tinta de la suspensió model constituïda per fibres i tinta s'ha realitzat a la cel·la de flotació pilot. Per suspensió model s'entén una suspensió de fibres cel·lulòsiques a les que s'hi ha afegit una determinada quantitat de tinta. Per tant, tota la tinta present en la suspensió està despresada i és susceptible de ser eliminada durant el procés de flotació. El procediment seguit per aquest estudi es mostra a la Figura 7.2.

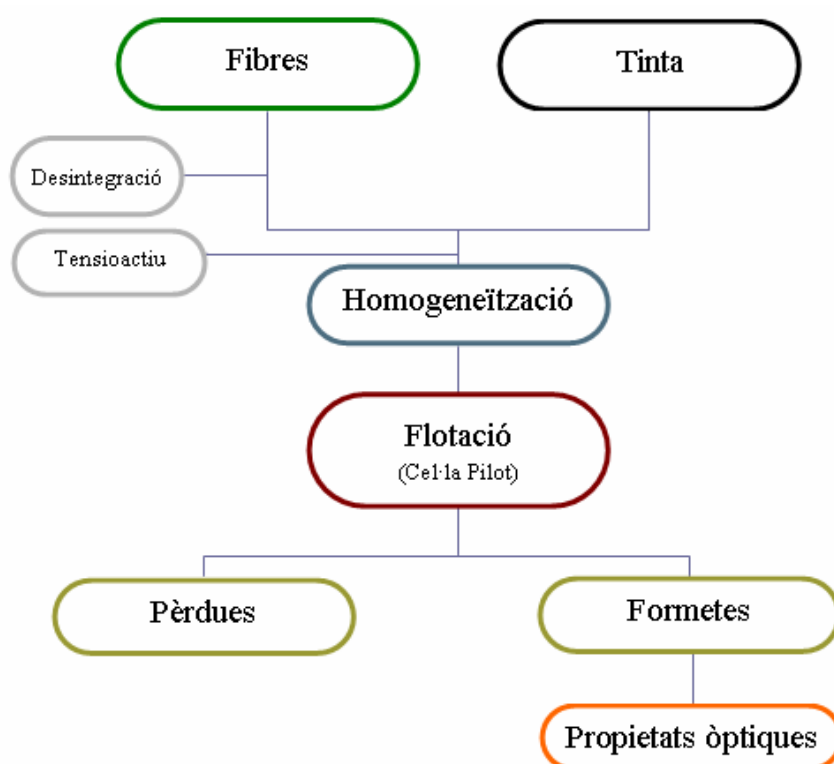


Figura 7.2: Esquema del procediment seguit en l'estudi de l'eliminació de tinta per flotació de suspensions model.

Com es pot veure a la Figura 7.2, d'una banda s'ha desintegrat la suspensió fibrosa, que ha consistit en folis blancs sense imprimir, descrits a l'apartat 7.2.1.2. La desintegració s'ha dut a terme a la cel·la pulcel a una consistència del 12%, una temperatura de 70°C, a 1200 rpm d'agitació i durant 13 minuts. Amb aquestes condicions l'índex de somerville de la suspensió és inferior a 0,01% (Presta *et al.*, 2005). S'han realitzat dues desintegracions, una a pH 7 i una altre a pH alcalí addicionant un 1% de NaOH respecte pes sec de fibres.

Pel que fa a la tinta, tal i com s'ha explicat, s'ha utilitzat la fracció de tinta model que té un diàmetre equivalent d'aproximadament 100 µm. Per determinar la quantitat de tinta que cal afegir a la cel·la de flotació, s'han realitzat diverses proves amb diferents quantitats de tinta inicials fins que els valors d'ERIC de formetes elaborades abans de iniciar la flotació han estat semblants als valors d'ERIC de les formetes obtingudes a partir de paper imprès. La concentració de tinta resultant ha estat de 0,8 g/L. Aquest valor difereix del valor calculat en el capítol 6, de forma gravimètrica, on s'obtenia que la concentració de tinta necessària per simular una concentració fibrosa del 1% procedent d'un procés d'impressió era de 0,25g/L. En aquest cas, el que es vol aconseguir és el mateix efecte enfosquidor, és a dir, els mateixos valors d'ERIC en ambdues suspensions. Per aquest motiu ha estat necessari afegir 0,8 g/L.

La suspensió fibrosa, la tinta i el tensioactiu s'han homogeneïtzat durant 5 minuts per tal d'assegurar que la tinta i les fibres estan completament barrejades. S'ha pres una mostra i s'han elaborat formetes per mesurar les propietats òptiques de la suspensió inicial.

Tot seguit, s'ha realitzat la flotació durant 5 minuts amb un cabal d'aire de 200 L/h, el que implica una relació Volum d'aire/Volum de la cel·la de 1,5. El nivell d'agitació dins la cel·la de flotació s'ha anat variant.

Un cop finalitzada la flotació, s'han elaborat formetes per poder mesurar les propietats òptiques de la suspensió destintada.

Pel que fa a les escumes eliminades, s'han recollit per poder calcular el percentatge de pèrdues. Per fer-ho, s'ha mesurat el volum d'escumes eliminades, s'ha pres una alíquota

de 50ml i s'ha evaporat per poder determinar la matèria seca. Les pèrdues s'han calculat segons l'equació 7.1:

$$\%Pèrdues = \frac{C_s \times V_{escumes}}{C_0 \times V_0 + T_i + T} \times 100 \quad 7.1$$

A on:

C_s és la concentració de sòlids a l'aliquota de les escumes

$V_{escumes}$ és el volum total d'escumes eliminades durant la flotació

C_0 és la concentració inicial de fibres a la cel·la de flotació (10g/L)

V_0 és el volum de suspensió al inici de la flotació (11 L)

T_i és la massa de tinta inicial (9g)

T és la massa de tensioactiu addicionat (0,44g)

7.2.3.2 Metodologia seguida en l'estudi de l'eliminació de tinta per flotació d'una suspensió de paper recuperat.

El primer estudi realitzat de l'eliminació de tinta de paper recuperat s'ha dut a terme a la cel·la de flotació pilot. El procediment seguit en aquest estudi es mostra a la Figura 7.3.

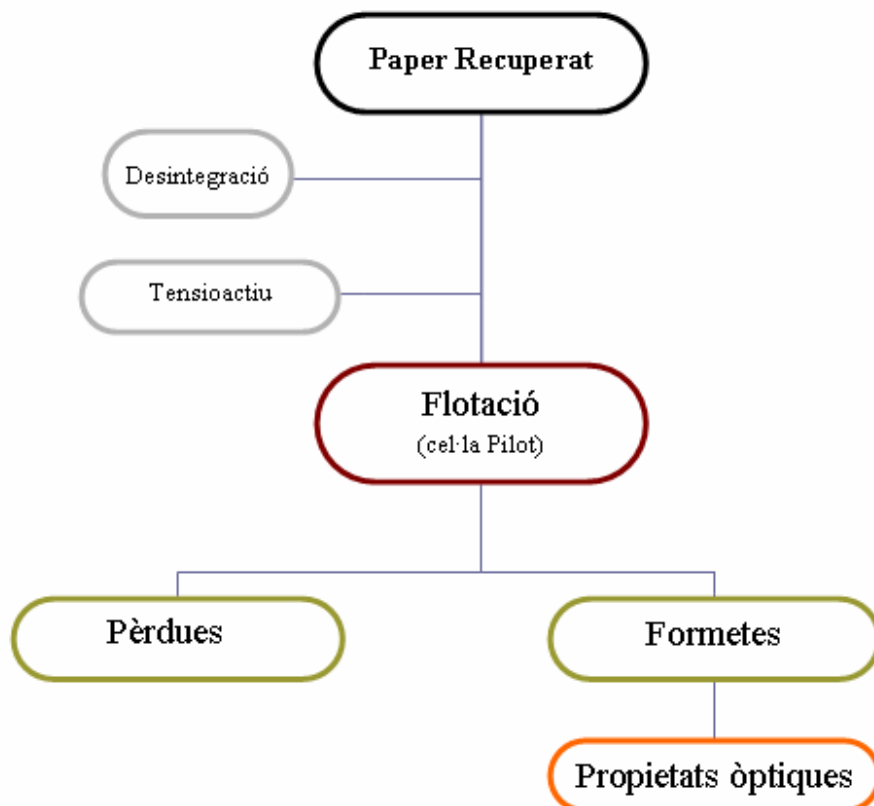


Figura 7.3: Esquema del procediment seguit en l'estudi d'eliminació de tinta per flotació d'una suspensió de paper recuperat.

Tal i com mostra la Figura 7.3, el procediment seguit en l'estudi d'eliminació de tinta d'una suspensió de paper recuperat a la cel·la de flotació pilot ha estat el mateix que el seguit amb la suspensió fibrosa model, amb la única diferència que no ha estat necessari barrejar la suspensió fibrosa amb la tinta ja que s'ha partit d'una suspensió fibrosa impresa. A l'igual que en l'estudi de la suspensió model, s'ha estudiat una suspensió desintegrada a pH neutre i una suspensió desintegrada a pH alcalí. Les condicions de flotació han estat les mateixes a les emprades en el capítol anterior.

Pel que fa al càlcul del percentatge de pèrdues, la massa de tinta addicionada s'ha eliminat del denominador de la equació 7.1. i per tant, l'equació utilitzada per calcular el percentatge de pèrdues ha estat la següent:

$$\%Pèrdues = \frac{C_s \times V_{escumes}}{C_0 \times V_0 + T} \times 100 \quad 7.2$$

A on:

C_s és la concentració de sòlids a l'alíquota de les escumes

$V_{escumes}$ és el volum total d'escumes eliminades durant la flotació

C_0 és la concentració inicial de fibres a la cel·la de flotació (10g/L)

V_0 és el volum de suspensió al inici de la flotació (11 L)

T és la massa de tensioactiu addicionat (0,44g)

7.2.3.3 Metodologia seguida en l'estudi de l'eliminació de tinta en una cel·la de flotació semi-industrial.

La última part de l'estudi ha consistit en un estudi de la influència de les variables hidrodinàmiques en el destintatge de paper imprès per xerografia en una cel·la de flotació semi-industrial. El procediment descrit es mostra a la Figura 7.4.

A l'igual que en els apartats anteriors, s'ha desintegrat el paper recuperat a la cel·la pulcel, a una consistència del 12%, a 1200 rpm, 70°C i durant 13 minuts. S'han estudiat suspensions desintegrades a pH neutre i a pH alcalí. Les flotacions s'han realitzat a una consistència del 1% i durant 5 minuts. A l'igual que en els assaigs realitzats a la cel·la pilot, un cop finalitzada la flotació, s'ha preparat formetes de la suspensió destintada i s'han mesurat les propietats òptiques.

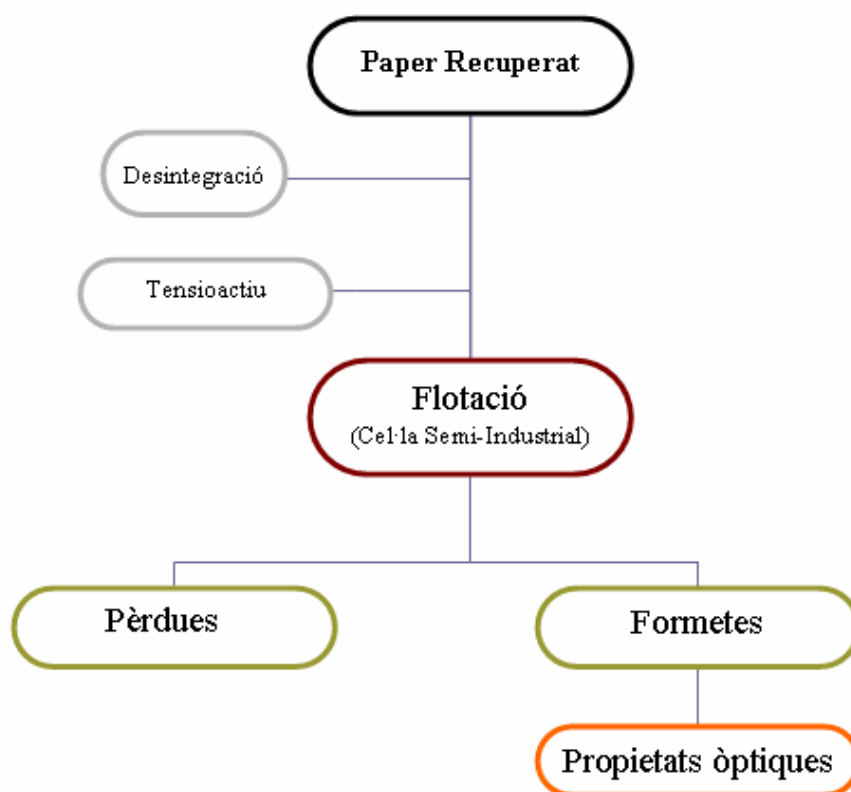


Figura 7.4: Esquema del procediment seguit en l'estudi de l'eliminació de tinta per flotació de paper recuperat en una cel·la de flotació semi-industrial.

S'han recollit les escumes eliminades durant el procés de flotació per tal de mesurar les pèrdues. Pel que fa al càlcul del percentatge de pèrdues s'ha aplicat la següent equació:

$$\%Pèrdues = \frac{C_s \times V_{escumes}}{C_0 \times V_0 + T} \times 100 \quad 7.3$$

A on:

C_s és la concentració de sòlids a l'alíquota de les escumes

$V_{escumes}$ és el volum total d'escumes eliminades durant la flotació

C_0 és la concentració inicial de fibres a la cel·la de flotació (10g/L)

V_0 és el volum de suspensió al inici de la flotació (50 L)

T és la massa de tensioactiu addicionat (2g)

Una cop descrita la metodologia seguida en aquest capítol, es presentaran i discutiran els resultats obtinguts.

7.3 Estudi de l'Etapa de Flotació en una Cel·la Pilot.

En primer lloc, s'ha estudiat l'eliminació de tinta tòner en una suspensió modelitzada en la que el despreniment de la tinta és del 100%. S'ha preparat una suspensió de fibres no impreses a la que s'hi ha addicionat la tinta model dispersada en el tensioactiu. La suspensió fibrosa s'ha desintegrat a pH 7 i a pH 11. La Taula 7.2 mostra els valors d'ERIC obtinguts abans i després de realitzar la flotació.

Taula 7.2: Valors d'ERIC obtinguts en les flotacions de suspensions fibroses i tinta. Cabal d'aire 200 L/h, Agitació 600 rpm.

	ERIC_{Fibres inicial}	ERIC_{Fibres+Tinta inicial}	ERIC_{Flotació}
pH 7	12,7	381,9	15,05
pH 11	14,5	385,3	17,83

La Taula 7.2, mostra que l'ERIC inicial de la suspensió fibrosa amb tinta era de 380 ppm, aproximadament. La mateixa taula mostra que, després del procés de flotació, l'ERIC és d'aproximadament 15 ppm. Per tant, aquests resultats indiquen que el procés de flotació ha estat altament eficient, ja que ha aconseguit eliminar gairebé tota la tinta que s'havia addicionat a la suspensió.

Pel que fa al pH de la suspensió, la Taula 7.2 mostra que gairebé no hi ha diferències entre les dues suspensions (a pH 7 i pH 11). Aquest fet era d'esperar, ja que el pH a què es duu a terme la desintegració afecta principalment a la conformació de les fibres cel·lulòsiques i al despreniment de la tinta. En aquest cas, donat que el paper no estava imprès, no hi ha diferències en el despreniment i per tant, és lògic que no hi hagi diferències en el procés de flotació.

El fet que el pH de la suspensió no influeixi en l'eficiència del procés d'eliminació de tinta també posa de manifest que els canvis que, segons la bibliografia (Azevedo, M. A. D. *et al.*, 2000), es produeixen en la càrrega superficial de la tinta tòner a causa del pH, no afecten a l'eficàcia de flotació. Aquests resultats confirmen els resultats obtinguts en el capítol anterior, en el que s'ha comprovat que canvis en el pH de la suspensió no produeixen canvis en l'eficàcia del procés de flotació.

Pel que fa a les variables hidrodinàmiques, en el capítol anterior s'ha vist que, en absència de fibres cel·lulòsiques, aquestes no produïen diferències significatives en l'eficàcia de flotació degut a que no es produïen modificacions en el tipus de flux present a la cel·la de flotació. Ara bé, la presència de fibres cel·lulòsiques modifica de forma considerable la reologia de la suspensió fet que pot produir alguna diferència en el procés d'eliminació de tinta. Els canvis en la reologia de la suspensió, provocats per la presència de fibres cel·lulòsiques, s'estudiaran més endavant.

S'han realitzat assaigs en els que el cabal d'aire s'ha mantingut constant a 200 L/h però s'ha variat el nivell d'agitació dins la cel·la de flotació i per tant, la turbulència. La Taula 7.3 mostra els valors d'ERIC que s'han obtingut.

Taula 7.3: Valors d'ERIC obtinguts en les flotacions de suspensions fibroses i tinta al variar l'agitació. Cabal d'aire 200 L/h.

	ERIC _{500 rpm}	ERIC _{600 rpm}	ERIC _{700 rpm}
pH 7	15,65	15,05	14,29
pH 11	16,79	17,83	15,03

Si es representa la variació de l'ERIC en funció de la velocitat d'agitació i el pH en el que s'ha desintegrat la suspensió fibrosa s'obté la Figura 7.5. En aquesta figura el nivell d'agitació 0 representa l'ERIC inicial de la suspensió.

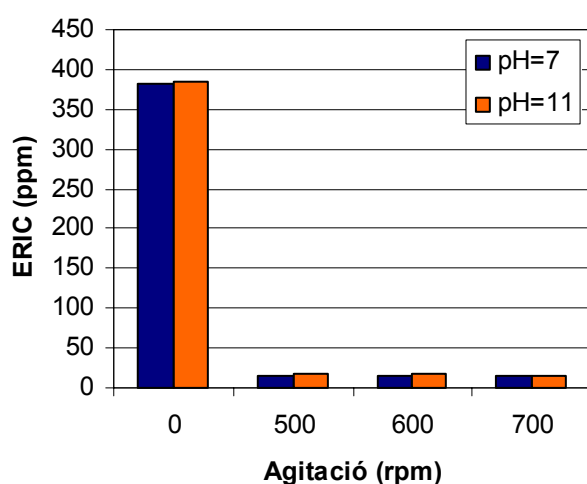


Figura 7.5: Evolució de l'ERIC en funció del pH de desintegració i el nivell d'agitació.

Com es pot observar, per tots els nivells d'agitació estudiats, la tinta s'elimina gairebé totalment. Aquests resultats estan d'acord amb els obtinguts en el capítol anterior. En el capítol 6, s'ha vist que els canvis produïts en la velocitat de l'agitador no produïen canvis en el tipus de flux present en la cel·la. En tots els casos, el flux era de tipus turbulent i no hi havia diferències importants en els valors del número de Reynolds. Per aquest motiu, no s'observaven diferències en l'eficàcia de flotació al variar la velocitat de l'agitador. Els resultats obtinguts en aquest capítol semblen indicar que la presència de fibres cel·lulòsiques i les conseqüents modificacions que aquestes produeixen en la densitat i la viscositat de la suspensió, tampoc produeixen canvis importants en el flux, ja que els valors d'ERIC de flotació no presenten diferències importants. Els canvis en la turbulència produïda en la cel·la de flotació en presència de fibres cel·lulòsiques es discutiran més endavant.

En presència de fibres cel·lulòsiques, a més d'estudiar les propietats òptiques de la pasta destintada, és interessant estudiar el rendiment en pasta del procés. La Taula 7.4 mostra l'evolució de les pèrdues en matèria sòlida en funció de la velocitat d'agitació.

Taula 7.4: Percentatge de pèrdues de matèria sòlida obtinguts a les diferents velocitats d'agitació.

	500 rpm	600 rpm	700 rpm
pH 7	13,7 %	15,97 %	18,83 %
pH 11	13,2 %	16,99 %	17,43 %

La Figura 7.6, representa l'evolució de les pèrdues de matèria sòlida en funció de la velocitat de l'agitador.

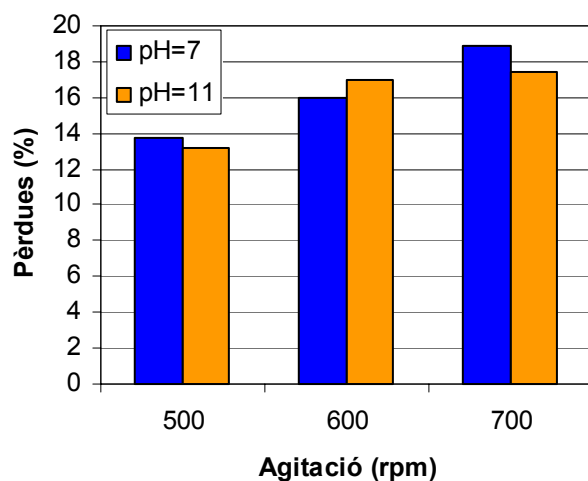


Figura 7.6: Evolució de les pèrdues en matèria sòlida en funció de la velocitat d'agitació.

En primer lloc, cal destacar que les pèrdues en material fibrós són inferiors al 20% en tots els casos. Aquests nivells de pèrdues es situen al límit superior fixat per Lopez (2005) com a màxims acceptables en un procés de flotació de paper d'impressió i escriptura.

És remarcable el fet que a pH alcalí, les pèrdues obtingudes no siguin superiors a les pèrdues obtingudes a pH neutre. Finalment, també s'observa que el percentatge de pèrdues obtingut, s'incrementa a l'augmentar la turbulència present a la cel·la de flotació. Aquest fet ja era d'esperar, ja que una major turbulència dins la cel·la de flotació implica un major moviment de la suspensió fibrosa i per tant, augmenta la probabilitat de que paquets fibrosos siguin arrossegats per les bombolles d'aire per atrapament mecànic (Ajersch *et al.*, 1996, Beneventi *et al.*, 2005a, Beneventi *et al.*, 2005b, Deng, 2000, Dorris *et al.*, 1997), augmentant les pèrdues.

Per tant, s'ha pogut comprovar que quan el despreniment de la tinta és total, el procés de flotació és capaç d'eliminar tota la tinta present. El següent pas d'aquest estudi ha consistit en estudiar el que succeeix en una situació real de destintatge. És a dir, partir d'un paper imprès que ha estat sotmès a un procés de desintegració i seguir amb un procés de flotació.

S'ha realitzat una desintegració a pH neutre i una desintegració a pH alcalí de paper imprès mitjançant xerografia i s'han realitzat les flotacions corresponents. Cal indicar

que, degut a la distribució de diàmetres de partícula de la tinta obtinguts al finalitzar el procés de flotació i que s'han mostrat a la Figura 7.1b), no ha estat possible obtenir formetes d'hyper-reatat que siguin representatives de la quantitat de tinta despresa. Per tant, com a única referència d'eliminació de tinta es prendran els valors d'ERIC de les formetes de flotació.

La Taula 7.5, mostra els valors d'ERIC inicials i els obtinguts després de realitzar la flotació de les suspensions de paper recuperat imprès amb tinta tòner.

Taula 7.5: Valors d'ERIC obtinguts en les flotacions de paper recuperat. Cabal d'aire 200 L/h, Agitació 600 rpm.

	ERIC_{Fibres+Tinta inicial}	ERIC_{Flotació}	Pèrdues (%)
pH 7	373,6	17,08	18,85
pH 11	335,7	19,63	18,25

La Taula 7.5, mostra que els valors d'ERIC de flotació són extremadament baixos i comparables als obtinguts amb les suspensions model, en les que el despreniment de la tinta era complert. Si es comparen les pèrdues en matèria fibrosa, es pot veure que quan es parteix de paper recuperat, les pèrdues són aproximadament un 2% superiors a les obtingudes quan es parteix de la suspensió model.

Els bons resultats d'eliminació de tinta aconseguits amb la flotació de paper recuperat poden ser atribuïbles a l'eliminació de la tinta despresa però també, a l'eliminació de partícules de tinta que estan unides a paquets fibrosos. Teòricament, la presència de fibres cel·lulòsiques unides a les partícules de tinta tòner hauria de provocar la disminució de la seva hidrofobicitat i per tant, disminuir la seva afinitat per les bombolles d'aire. A més, la presència de fibres cel·lulòsiques unides a la tinta provoca impediments estèrics, fet que dificulta l'aproximació i col·lisió del paquet fibrós amb les bombolles d'aire. No obstant, Johnson (1995), mostrava l'existència del que anomena "hairy toner particles" i que són partícules de tinta tòner unides a fibres cel·lulòsiques a les escumes de flotació.

Pel que fa a la influència del pH de desintegració, no s'observen diferències significatives entre la desintegració realitzada a pH 7 i la desintegració realitzada a pH

11. Teòricament, quan la desintegració es realitza a pH alcalí es produeix un major inflament de les fibres degut a que la paret secundària principal de les fibres (S1) augmenta la seva permeabilitat a pH alcalí i per tant, augmenta la quantitat d'aigua adsorbida, provocant un major inflament de les fibres (Smook, 1990). Donat que les fibres són més elàstiques que la tinta, aquest inflament hauria d'afavorir un major despreniment de la tinta. Si hi ha més tinta despresa, seria d'esperar que durant la flotació s'eliminés més quantitat de tinta en la suspensió desintegrada a pH 11 que en la suspensió desintegrada a pH 7. Malauradament i tal i com s'ha explicat, no ha estat possible quantificar el despreniment de la tinta de les dues suspensions. Però, tot i que hi haguessin diferències en la quantitat de tinta despresa, si durant la flotació s'elimina una gran quantitat de tinta unida a paquets fibrosos, seria possible que al final del procés de flotació, la quantitat de tinta que resta a les formetes fos semblant per les dues suspensions estudiades.

També s'ha estudiat la influència de la velocitat de l'agitador en el procés de flotació de paper recuperat. La Taula 7.6 mostra els valors d'ERIC i les pèrdues en material fibrós obtingudes.

Taula 7.6: Valors d'ERIC obtinguts en les flotacions de paperot al variar l'agitació. Cabal d'aire 200 L/h.

	500 rpm		600 rpm		700 rpm	
	ERIC	Pèrdues	ERIC	Pèrdues	ERIC	Pèrdues
pH 7	17,65	16,3 %	17,08	18,85 %	15,07	21,93 %
pH 11	18,44	16,01 %	19,63	18,25 %	22,88	20,01 %

La Taula 7.6, mostra que un augment del nivell d'agitació no produeix diferències importants en els valors d'ERIC de flotació. Pel que fa a les pèrdues en matèria sòlida, s'observa que un increment del nivell d'agitació, produeix un lleuger augment de les pèrdues en matèria fibrosa. Tal i com s'ha vist en el capítol anterior i en el capítol 5, en el que s'han caracteritzat les bombolles d'aire presents a la cel·la de flotació, passar d'un nivell d'agitació de 500 rpm a 700 rpm provoca poques diferències en el nivell de turbulència present a la cel·la de flotació.

La Figura 7.7, compara els valors d'ERIC i les pèrdues en matèria fibrosa obtingudes quan la desintegració s'ha realitzat a pH 7.

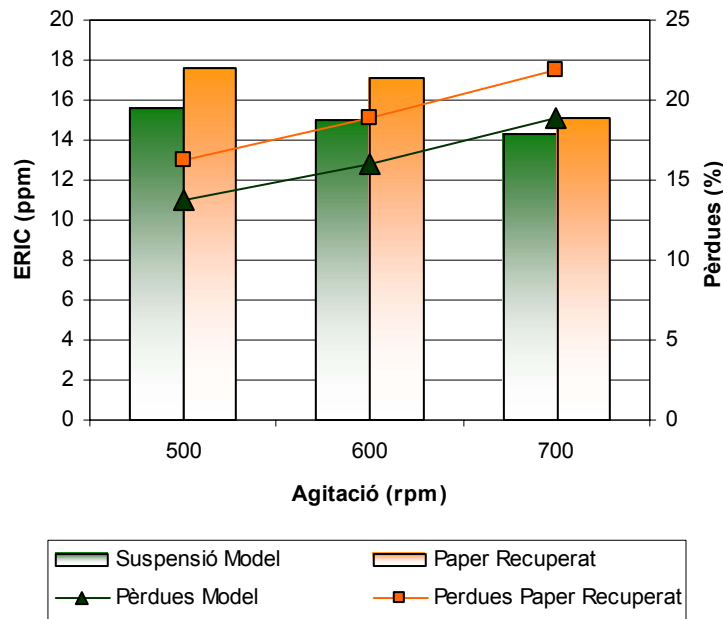


Figura 7.7: Evolució de l'ERIC i les pèrdues en funció de la velocitat d'agitació per la suspensió model i la suspensió de paper recuperat, desintegrades a pH 7.

La Figura 7.7, mostra que els valors d'ERIC obtinguts després de realitzar la flotació de la suspensió de paper recuperat són lleugerament superiors als valors d'ERIC obtinguts amb la flotació de la suspensió model. Aquests resultats mostren que durant el procés de flotació de la suspensió de paper recuperat, s'ha eliminat gairebé tota la tinta present, fet que semblaria indicar que durant el procés de desintegració s'ha aconseguit un despreniment gairebé total de la tinta. Ara bé, si es comparen les pèrdues en matèria fibrosa, es pot veure que les pèrdues de la suspensió de paper recuperat són aproximadament un 2% superiors a les pèrdues obtingudes en les flotacions de la suspensió model.

Una possible explicació dels baixos valors d'ERIC obtinguts en les flotacions de suspensions de paper recuperat, podria ser que durant el procés de flotació s'eliminés una quantitat elevada de tinta unida a paquets fibrosos.

Johnson (1995), va examinar amb l'ajuda d'un microscopi òptic, les partícules de tinta eliminades durant la flotació de suspensions impreses amb tinta tòner i va arribar a la conclusió que un 65% de les partícules de tinta eliminades amb un diàmetre superior a 100 μm tenien fibres cel·lulòsiques unides. Les partícules de tinta podien tenir una o

dues fibres cel·lulòsiques unides, tal i com mostra la Figura 7.8a), o bé moltes fibres cel·lulòsiques unides, com es pot veure a la Figura 7.8b).

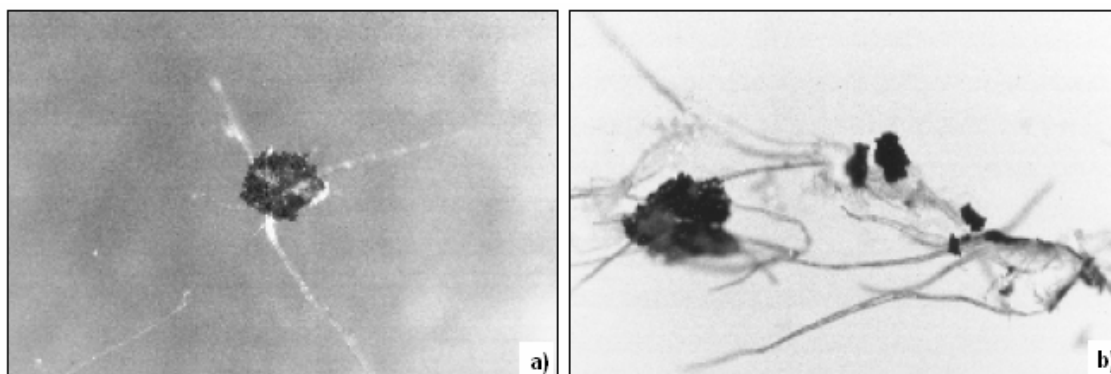


Figura 7.8: Imatges de partícules de tinta tòner unides a fibres cel·lulòsiques, extretes de les escumes de flotació. **a)** Partícula de tinta amb tres fibres cel·lulòsiques unides, **b)** Partícules de tinta amb moltes fibres cel·lulòsiques unides. (Johnson *et al.*, 1995)

Si aquest tipus de partícules són eliminades durant el procés de flotació, aquest fet podria explicar que en les flotacions de paper recuperat s'obtinguin valors d'ERIC comparables als obtinguts en les flotacions de suspensions model i també uns percentatges de pèrdues superiors.

En el capítol anterior, s'ha vist que les variacions que s'han produït en la velocitat de l'agitador no produïen canvis en el flux present a la cel·la de flotació, motiu pel qual la velocitat de l'agitador no apareixia com a variable que afectés la eficàcia de flotació. La presència de fibres cel·lulòsiques, produeix modificacions considerables en la suspensió i per tant, és possible que també produeixi variacions en el flux a l'interior de la cel·la. Tot seguit s'estudiarà amb més detall com varia el flux a l'interior de la cel·la de flotació pilot en presència de fibres cel·lulòsiques.

7.3.1 Caracterització de la cel·la de flotació pilot

Un paràmetre que permet caracteritzar el flux present a l'interior d'un tanc agitat és el número de Reynolds. Aquest número adimensional expressa la relació entre les forces inercials i les forces viscoses segons l'equació 7.4

$$\text{Re} = \frac{N \cdot D^2 \cdot \rho}{\mu} \quad 7.4$$

A on:

N és la velocitat de l'agitador expressada en revolucions per segon

D és el diàmetre de l'agitador expressat en metres

ρ és la densitat de la suspensió expressada en Kg/m³

μ és la viscositat dinàmica de la suspensió expressada en Pa·s

Les forces inercials estan caracteritzades pel producte de la densitat per la velocitat, mentre que les forces viscoses estan caracteritzades per la viscositat dinàmica de la suspensió.

En el capítol anterior, pel càlcul del número de Reynolds s'han utilitzat els valors de densitat i viscositat dinàmica de l'aigua, ja que la tinta present en la suspensió produïa poques variacions en la suspensió. Ara bé, la presència de fibres cel·lulòsiques modifica de forma considerable la densitat i la viscositat de la suspensió.

Pel que fa a la densitat de la suspensió paperera, aquesta depèn de la consistència i el contingut en càrregues del paper.

Una kilogram de una suspensió de fibres cel·lulòsiques a una consistència del 1% conté 990 grams d'aigua i 10 grams de sòlids. Aquests sòlids estan constituïts per fibres cel·lulòsiques i càrregues minerals. Tal i com s'ha mostrat a la Taula 7.1, el suport utilitzat conté un 16,3% (1,63 g) de càrregues minerals i per tant, un 83,7% (8,37 g) de fibres cel·lulòsiques.

Amb aquesta informació i amb les densitats de l'aigua, de les fibres cel·lulòsiques i de les càrregues minerals és possible calcular la densitat de la suspensió mitjançant l'equació 7.5.

$$\rho_{Suspensió} = \frac{1000}{\frac{M_{H_2O}}{\rho_{H_2O}} + \frac{M_{Fibres}}{\rho_{Fibres}} + \frac{M_{Càrregues}}{\rho_{Càrregues}}} \quad 7.5$$

A on:

M_{H_2O} és la massa d'aigua present a la suspensió.

M_{Fibres} és la massa de fibres presents a la suspensió.

$M_{Càrregues}$ és la massa de càrregues minerals presents a la suspensió.

ρ és la densitat de cadascun dels components de la suspensió.

La Taula 7.7 mostra els valors utilitzats per calcular la densitat de la suspensió paperera.

Taula 7.7: Valors utilitzats per calcular la densitat de la suspensió paperera. Els valors de densitat s'han obtingut del treball de Puig (2004).

	Massa (g)	Densitat (g/L)
H₂O	990	0,998
Fibres	8,37	1,5
Càrregues	1,63	2,6

Aplicant aquests valors a la equació 7.5, s'obté que la suspensió fibrosa utilitzada en aquest estudi a una consistència del 1% té una densitat de 1000,82 Kg/m³.

Per tal de poder calcular el número de Reynolds de la suspensió fibrosa, l'altre paràmetre que cal determinar és la viscositat dinàmica de la suspensió. La viscositat dinàmica es defineix com la resistència d'un fluid a fluir i és linealment dependent a la tensió aplicada i al gradient de velocitat. Quan un fluid compleix aquestes característiques s'anomena fluid newtonià. Les suspensions fibroses no són fluids newtonians i per tant, la determinació de la viscositat dinàmica és un procés complex.

Diversos autors han estudiat la variació de la viscositat de suspensions papereres. Així, Chase (1989) i Radoslavova (1996), han observat que la viscositat aparent d'una suspensió paperera disminueix quan la consistència disminueix. Savolainen (1991), ha observat que la viscositat de la suspensió paperera disminueix a l'augmentar la temperatura. Finalment Radoslavova (1996), ha mostrat que la viscositat de la suspensió paperera disminueix quan la relació entre la llargada i el diàmetre de les fibres disminueix.

Altres autors han proposat equacions que relacionen la viscositat aparent de la suspensió paperera amb la consistència o fracció màssica.

□ Roscoe (1952)

Proposa una equació que relaciona la viscositat aparent de la suspensió paperera i la fracció màssica de la suspensió segons l'equació 7.6:

$$\mu_p = \mu_{H_2O} (1 - \Phi)^{-2,5} \quad 7.6$$

A on:

μ_p és la viscositat aparent de la suspensió

μ_{H_2O} és la viscositat aparent de l'aigua

Φ és la fracció màssica de la suspensió

□ Bennington i Kerekes (1996)

Van proposar una equació per expressar la variació de la viscositat aparent de la pasta kraft en funció de la consistència de la suspensió.

$$\mu_a = 1,5 \cdot 10^{-3} \cdot C_m^{3,1} \quad 7.7$$

A on:

μ_a és la viscositat aparent de la suspensió paperera

C_m és la consistència

Aquesta equació és vàlida per valors de consistència compresos entre el 1 i el 12%.

Aplicant l'equació de Roscoe (7.6), s'ha obtingut que la viscositat d'una suspensió paperera a una consistència del 1% és de $9,13 \cdot 10^{-4}$ Pa·s. Mitjançant l'equació de Bennington (7.7), s'ha obtingut que la viscositat és de $15 \cdot 10^{-4}$ Pa·s. Com es pot veure, els valors de viscositat obtinguts amb les dues metodologies donen valors del mateix ordre però lleugerament diferents. Per aquest motiu, es calcularà el número de Reynolds emprant els dos valors obtinguts.

Si es calcula el número de Reynolds de la suspensió utilitzant el valor de la densitat, calculat anteriorment i el valor de viscositat aparent, calculat mitjançant la equació de Roscoe (equació 7.6) i l'equació de Bennington (equació 7.7)) s'obtenen els valors del número de Reynolds de la Taula 7.8.

Taula 7.8: Valors del número de Reynolds calculats amb els diferents valors de viscositat aparent.

	Re_{Roscoe} $\mu_a=9,13 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}\cdot\text{s}$	Re_{Bennington} $\mu_a=15 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}\cdot\text{s}$
500 rpm	44778	27245
600 rpm	53734	32693
700 rpm	62690	38142

La Taula 7.8, mostra que els valors del número de Reynolds obtinguts utilitzant la viscositat aparent de Bennington, són considerablement inferiors als obtinguts quan s'utilitza la viscositat aparent obtinguda segons Roscoe. Ara bé, les dues metodologies mostren que ens trobem en un flux turbulent i que la presència de fibres cel·lulòsiques no modifica el tipus de flux respecte a quan només hi havia tinta present (Capítol 6).

Els valors del número de Reynolds obtinguts, confirmen que tant en presència de fibres cel·lulòsiques com en absència d'elles, les variacions en l'agitació produïdes no modifiquen de manera considerable el tipus de flux present a la cel·la de flotació i per tant, és lògic que no s'observin variacions en l'eficàcia de flotació de les suspensions estudiades al variar el nivell d'agitació dins la cel·la.

Un cop s'ha estudiat el procés d'eliminació de tinta de suspensions fibroses a la cel·la de flotació pilot, cal ara veure el comportament de la suspensió en una cel·la de flotació semi-industrial.

7.4 Estudi del Procés de Flotació en una Cel·la Semi-Industrial

La cel·la de flotació utilitzada en aquest estudi es denomina Pulcel i ha estat descrita a l'apartat 7.2.2.1. S'ha pretès que les condicions hidrodinàmiques fossin el més semblants possible a les condicions utilitzades en les flotacions a la cel·la pilot.

A l'apartat anterior, s'ha vist la dificultat que comporta el càlcul de la viscositat aparent d'una suspensió paperera, ja que el seu comportament difereix del dels fluids newtonians.

Alguns autors (Amaral *et al.*, 2000, Fabry *et al.*, 2003, Fabry *et al.*, 2001, Roux, 1999) proposen caracteritzar reològicament el púlp per tal de trobar una expressió que mostri la variació de la viscositat aparent d'un fluid en funció de diversos paràmetres hidrodinàmics.

Metzner i Otto (1957), van definir el concepte de viscositat aparent com la viscositat de un fluid newtonià que, en unes mateixes condicions geomètriques i operatòries, requereixi la mateixa potència neta d'agitació.

Fabry (2001), va mostrar que el comportament de les suspensions fibroses feia aconsellable substituir el terme viscositat aparent pel factor de cisallament.

Seguint la metodologia de Metzner i Otto i introduint el factor de cisallament, Puig (2004) va realitzar la caracterització de la cel·la Pulcel. Va observar que el factor de cisallament evolucionava de forma exponencial amb la consistència de la suspensió, tal i com mostra la Figura 7.9.

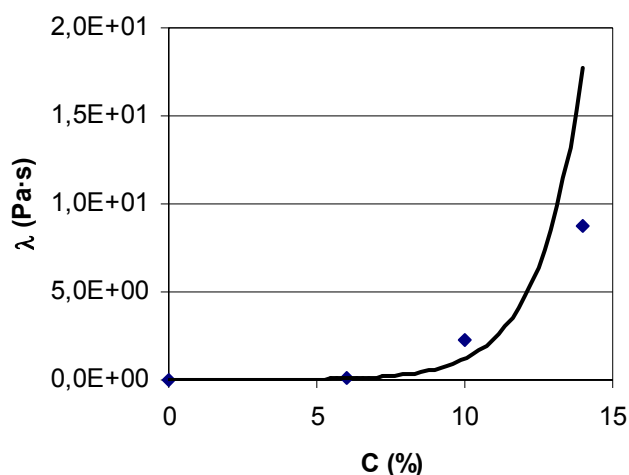


Figura 7.9: Evolució del factor de cisalla en funció de la consistència de la suspensió (Puig, 2004)

De la Figura 7.9, es pot extreure que quan la consistència de la suspensió és del 1%, el factor de cisalla pren un valor de $2,93 \cdot 10^{-3}$ Pa·s.

Per tant, per la cel·la Pulcel, el número de Reynolds es pot expressar segons l'equació 7.8:

$$Re = \frac{\rho \cdot n \cdot d^2}{\mu} = \frac{1000,82 \cdot n \cdot 0,175^2}{2,93 \cdot 10^{-3}} \quad 7.8$$

A l'equació 7.8, s'han substituït els valors de número de Reynolds de la Taula 7.8 per tal de determinar quina ha de ser la velocitat de l'agitador de la cel·la Pulcel per tenir nivells de turbulència comparables als de la cel·la de flotació pilot. Els resultats obtinguts es mostren a la Taula 7.9

Taula 7.9: Valors de velocitat d'agitació de la cel·la de flotació pilot i la cel·la pulcel que condueixen a valors del número de Reynolds iguals.

Cel·la pilot	Re	Cel·la Pulcel
500 rpm	44854	260 rpm
600 rpm	53825	300 rpm
700 rpm	62796	360 rpm

Com es pot veure a la Taula 7.9, per aconseguir els mateixos valors de turbulència a la cel·la Pulcel, és necessari treballar a un interval de velocitats d'agitació comprès entre 260 i 360 rpm. A aquestes velocitats, la suspensió paperera a la cel·la pulcel gairebé no es mou. Per aquest motiu, s'ha decidit treballar amb les següents velocitats d'agitació.

Taula 7.10: Valors del número de Reynolds a les diferents velocitats de l'agitador de la cel·la pulcel.

Re	Cel·la Pulcel
69739	400 rpm
104608	600 rpm
139477	800 rpm
174346	1000 rpm

S'ha decidit començar l'estudi amb 400 rpm ja que és el valor mínim que permet treballar la cel·la Pulcel i que proporciona un valor del número de Reynolds semblant al obtingut amb les flotacions realitzades a la cel·la pilot.

Finalment, pel que fa al cabal d'aire, s'han escollit cabals que proporcionin les mateixes relacions Vaire/Volum de suspensió a les utilitzades en el capítol anterior, és a dir 0,5; 1,5 i 3. Aquestes relacions es corresponen a 300 L/h, 1000 L/h i 2000 L/h.

7.4.1 Influència de la velocitat d'agitació en el procés de flotació.

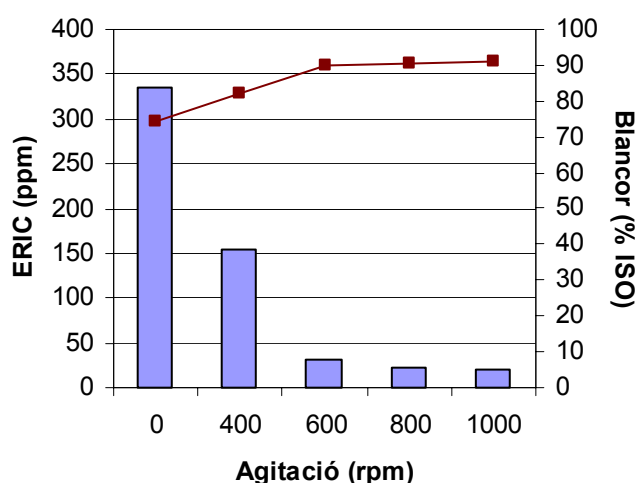
Tal i com s'ha exposat, s'han escollit velocitats d'agitació que d'una banda, proporcionin alguna condició semblant a les estudiades a la cel·la de flotació pilot i de l'altre, proporcionin variacions en el flux present a la cel·la de flotació.

La Taula 7.11, mostra els valors d'ERIC, blancor i pèrdues en fibres obtingudes al realitzar flotacions de paperot desintegrat a pH 7.

Taula 7.11: Valors d'ERIC, blancor i pèrdues en material fibrós obtinguts en les flotacions de paper recuperat, desintegrat a pH 7. Cabal d'aire: 1000 L/h

	ERIC (ppm)	Blancor (% ISO)	Pèrdues (%)
Desintegració	335,0 ± 15,0	74,4 ± 0,5	---
400 rpm	155,1 ± 3,0	82,1 ± 0,2	4,18
600 rpm	31,9 ± 1,0	89,7 ± 0,15	9,88
800 rpm	22,0 ± 0,5	90,7 ± 0,1	20,08
1000 rpm	19,3 ± 0,8	91,2 ± 0,1	29,02

La Figura 7.10, mostra l'evolució de l'ERIC i la blancor de la suspensió després de 5 minuts de flotació, en funció de la velocitat de l'agitador.

**Figura 7.10:** Evolució de l'ERIC i la blancor en funció de la velocitat de l'agitador.

La Figura 7.10, mostra que es produeix una disminució important en els valors d'ERIC de flotació al passar de 400 a 600 rpm; és a dir, quan el número de Reynolds augmenta un ordre de magnitud. A partir de 600 rpm, els valors d'ERIC disminueixen, però en menor mesura. Els valors de blancor representats mostren la mateixa tendència, s'observa que la blancor de la suspensió augmenta al passar de 400 a 600 rpm i a partir d'aquest nivell de turbulència, no s'observa cap millora en la blancor de la suspensió.

Pel que fa a les pèrdues, la Figura 7.11 representa l'evolució de l'ERIC de la suspensió i de les pèrdues en funció del nivell d'agitació.

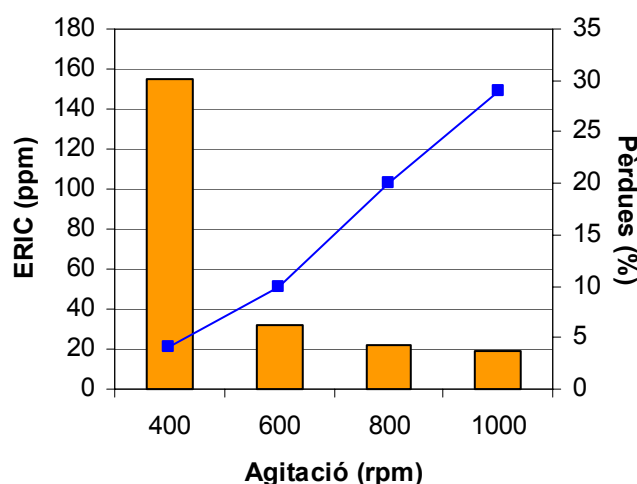


Figura 7.11: Evolució de l'ERIC de flotació i de les pèrdues en funció de la velocitat d'agitació.

La figura mostra que entre 400 i 600 rpm, interval en el que els valors d'ERIC disminueixen de 155 ppm a 32 ppm, el percentatge de pèrdues augmenta només un 6%. Ara bé, la mateixa figura mostra que a partir d'aquest punt, les disminucions en els valors d'ERIC obtingudes són a costa d'augmentar les pèrdues en matèria sòlida com a mínim un 10%. Per tant, els resultats obtinguts semblen indicar que per obtenir valors d'ERIC similars als obtinguts en la suspensió model, és necessari eliminar una gran quantitat de tinta que està unida a fibres cel·lulòsiques.

Els resultats que s'han mostrat fins ara s'han obtingut a partir d'una desintegració realitzada a pH neutre, tot seguit es presentaran els resultats obtinguts al realitzar una desintegració a pH alcalí.

Taula 7.12: Valors d'ERIC, blancor i pèrdues en material fibrós obtinguts en les flotacions de paper recuperat, desintegrat a pH 11. Cabal d'aire: 1000 L/h

	ERIC (ppm)	Blancor (% ISO)	Pèrdues (%)
Desintegració	320,0± 19	71,4 ± 0,9	---
400 rpm	88,2 ± 10	81,3 ± 0,7	5,3
600 rpm	26,4 ± 4	87,9 ± 0,3	7,25
800 rpm	19,2 ± 0,5	88,3 ± 0,4	22,11
1000 rpm	19,7 ± 1,6	88,7 ± 0,2	28,05

La Taula 7.12, mostra que quan el paperot es desintegra a pH 11 l'agitació té el mateix efecte que quan el paperot es desintegra a pH 7. És a dir, s'observa una disminució considerable dels valors d'ERIC a l'augmentar l'agitació de 400 a 600 rpm sense que aquesta disminució comporti un increment substancial de les pèrdues en material fibrós. La realització de flotacions a nivells d'agitació superiors, produeix una lleugera disminució dels valors d'ERIC però les pèrdues s'incrementen de manera considerable.

Tot seguit, cal comparar els resultats obtinguts al realitzar les flotacions de suspensions desintegrades a pH 7 i a pH 11.

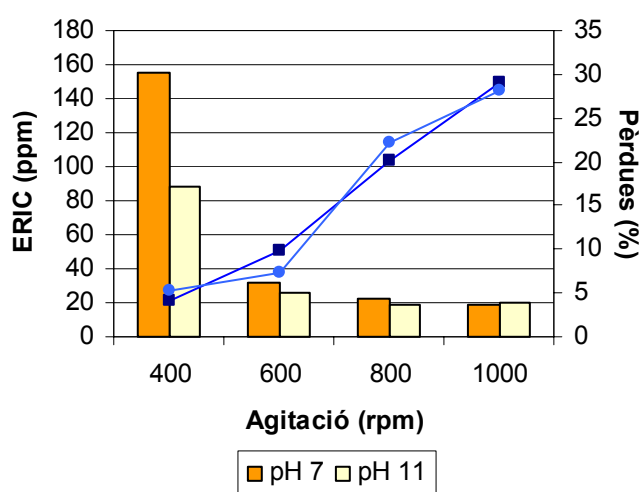


Figura 7.12: Comparació dels valors d'ERIC i les pèrdues en material fibrós de les flotacions realitzades a partir de suspensions desintegrades a pH 7 i a pH 11.

La Figura 7.12, mostra que quan la velocitat d'agitació és baixa (400 rpm), els valors d'ERIC obtinguts en la flotació de la suspensió desintegrada en medi bàsic són considerablement inferiors als obtinguts a partir de la suspensió desintegrada a pH neutre. Per tant, sembla que quan la turbulència del medi és "baixa", un major despreniment de la tinta comporta una millor eliminació. Aquest fet està d'acord amb els baixos nivells de pèrdues en matèria sòlida obtinguts. Ara bé, quan la turbulència del medi augmenta, els valors d'ERIC obtinguts en les dues suspensions s'igualen, a la vegada que augmenten de forma considerable les pèrdues en matèria fibrosa. Per tant, aquests resultats semblen confirmar el fet que gran part de la tinta eliminada conté fibres unides a la seva superfície.

Els resultats obtinguts també semblen indicar que les condicions òptimes de flotació de la suspensió a la cel·la Pulcel, seria un nivell d'agitació de 700 rpm. D'acord amb la Figura 7.12, a 700 rpm s'obtidrien uns valors d'ERIC de 20 ppm aproximadament, però les pèrdues en fibres serien de l'ordre del 10%, que és un nivell acceptable industrialment.

Si es representa l'evolució de la blancor en funció del nivell de turbulència pels dos pH de desintegració estudiats, s'obté la Figura 7.13.

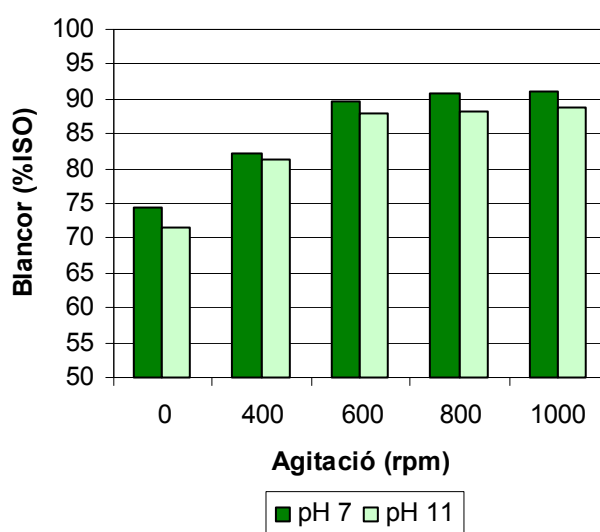


Figura 7.13: Evolució de la blancor en funció del nivell d'agitació, pels dos pH de desintegració estudiats.

Com es pot veure a la Figura 7.13, els valors de blancor obtinguts quan la desintegració es realitza a pH alcalí són inferiors als obtinguts quan la desintegració es realitza a pH neutre. Per tant, la blancor evoluciona de manera oposada als valors d'ERIC. Cal tenir present que la blancor és sensible a la tinta present a la formeta però també, és sensible a l'engrogiment de les fibres cel·lulòsiques. És conegut que la presència de hidròxid sòdic provoca l'engrogiment de les fibres cel·lulòsiques. Per contrarestar l'efecte de l'hidròxid sòdic acostuma a afegir-se peròxid de hidrogen durant el procés de pulpejat (Beneventi, 2003).

Per comprovar si l'engrogiment de les fibres és el responsable de la disminució de la blancor quan la desintegració es realitza a pH alcalí, s'han realitzat dues desintegracions i flotacions en condicions tradicionals. És a dir, en la desintegració en medi neutre s'ha

addicionat el tensioactiu abans de iniciar la desintegració i en la desintegració a pH alcalí, a més de l'hidròxid sòdic, s'ha addicionat el tensioactiu i peròxid de hidrogen per contrarestar l'engrogiment de les fibres provocat pel medi alcalí.

La Taula 7.13, mostra els valors de blancor obtinguts en les desintegracions realitzades fins a aquest moment, és a dir, sense addicionar tensioactiu i amb les desintegracions tradicionals, és a dir, addicionant tensioactiu quan la desintegració es realitza a pH neutre i addicionant tensioactiu i un 1% de peròxid de hidrogen quan la desintegració es realitza a pH alcalí.

A la Taula 7.13 també s'ha inclòs els resultats d'una flotació realitzada amb cada suspensió amb un cabal d'aire de 1000 L/h i 1000 rpm.

Taula 7.13: Comparació dels valors de Blancor (%ISO) obtinguts en les desintegracions i flotacions realitzades sense tensioactiu i amb tensioactiu, pels dos pH estudiats

rpm	pH 7		pH 11	
	Sense Tensioactiu	Tensioactiu	Sense tensioactiu	Tensioactiu+ H ₂ O ₂
0	74,4	77,1	71,4	73,7
1000	91,2	90,7	88,7	90,9

La Taula 7.13, mostra que quan la desintegració s'ha realitzat a pH neutre, l'addició de tensioactiu provoca un augment de la blancor de les formetes de desintegració, però aquest augment de la blancor inicial no es veu reflectit en les flotacions posteriors, ja que, tant si es parteix de una desintegració que ja conté tensioactiu com si no conté tensioactiu, la blancor després del procés de flotació és del 91%ISO.

En canvi, quan la desintegració es realitza a pH alcalí, s'observa que la presència de peròxid de hidrogen provoca un augment considerable dels valors de blancor. Al finalitzar el procés de desintegració, l'addició de peròxid de hidrogen i tensioactiu fa que la blancor augmenti més de dos punts. Aquest augment de la blancor inicial es veu reflectit en la blancor de la suspensió després del procés de flotació. Com es pot veure a la Taula 7.13, l'addició de peròxid de hidrogen fa que la blancor final augmenti 2 punts i s'iguali a la blancor obtinguda a partir de la suspensió desintegrada a pH neutre.

Aquests resultats permeten afirmar que la disminució en els valors de blancor observats a la Figura 7.13, quan la flotació es realitza a partir de la suspensió desintegrada a pH alcalí, són deguts a l'efecte d'engrogiment de les fibres provocat per l'hidròxid sòdic. Aquest engrogiment, es contrarestat de forma efectiva si s'addiciona un 1% de H₂O₂ durant el procés de desintegració.

Un cop s'ha estudiat la influència de la turbulència en la cel·la de flotació, cal estudiar la influència del cabal d'aire introduït a la cel·la de flotació en el procés d'eliminació de tinta.

7.4.2 Influència del cabal d'aire en el procés de flotació.

Per estudiar la influència del cabal d'aire en el procés de flotació s'han escollit cabals que proporcionen relacions $V_{\text{aire}}/V_{\text{suspensió}}$ ben diferenciades i comparables a les estudiades en el capítol anterior. Els cabals escollits han estat 300 L/h, 1000 L/h i 2000L/h, que fan que la relació $V_{\text{aire}}/V_{\text{suspensió}}$ sigui 0,5, 1,5 i 3 respectivament.

Donades les diferències observades en els valors d'ERIC al variar el nivell de turbulència, especialment entre 400 rpm i la resta de condicions, s'ha decidit realitzar assaigs a 400 rpm i a 1000 rpm amb l'objectiu de veure si la variació del cabal d'aire és significativa sobre el producte final.

La Taula 7.14, mostra els valors d'ERIC, blancor i pèrdues en funció del cabal d'aire i del nivell d'agitació per la suspensió desintegrada a pH 7.

Taula 7.14: Evolució de l'ERIC, la blancor i les pèrdues de flotació en funció del cabal d'aire i de la velocitat del rotor. Desintegració realitzada a pH 7.

Cabal (L/h)	400 rpm			1000 rpm		
	ERIC (ppm)	Blancor (%ISO)	Pèrdues (%)	ERIC (ppm)	Blancor (%ISO)	Pèrdues (%)
300	159,6± 6	84,97±0,5	4,5	41,11±0,99	90,28±0,15	16,31
1000	155,09± 4	82,14±0,5	4,1	19,27±0,8	91,63±0,14	29,02
2000	151,57± 2	84,61±0,1	5,38	17,97±0,68	92,09±0,1	35,38

La Taula 7.14, mostra que si el nivell de turbulència es manté constant a 400 rpm, un augment del cabal d'aire no provoca canvis significatius en els valors d'ERIC i/o

blancor de la suspensió paperera. Mentre que quan s'augmenta el nivell d'agitació fins a 1000 rpm, un increment del cabal d'aire de 300 L/h a 1000 L/h comporta una davallada significativa dels valors d'ERIC de la suspensió, fet que no es manté en passar al cabal d'aire més elevat (2000L/h).

La Figura 7.14, mostra l'evolució dels valors d'ERIC en funció del cabal d'aire introduït a la cel·la de flotació i del nivell d'agitació.

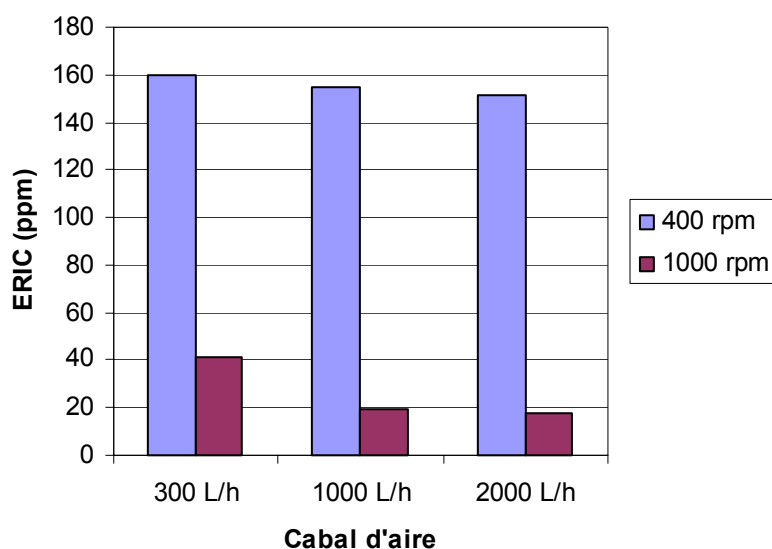


Figura 7.14: Evolució de l'ERIC de flotació en funció del cabal d'aire introduït a la cel·la de flotació.

La Figura 7.14, mostra que el paràmetre que domina el procés d'eliminació de tinta de la cel·la de flotació és la turbulència present en el medi, ja que els valors d'ERIC disminueixen de forma considerable quan la velocitat del rotor varia de 400 a 1000 rpm, obtenint-se els valors d'ERIC més baixos al nivell de turbulència més elevat.

Pel que fa a les pèrdues, la Figura 7.15 representa l'evolució de les pèrdues en matèria sòlida en funció del cabal d'aire i del nivell d'agitació.

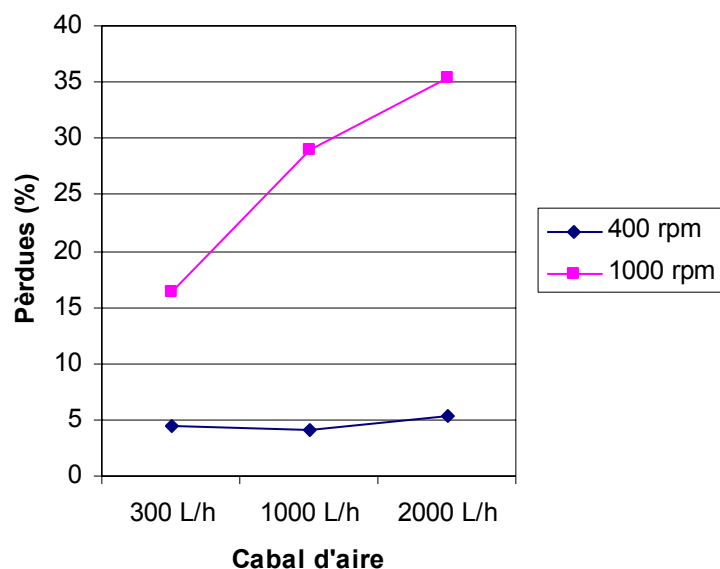


Figura 7.15: Evolució de les pèrdues en funció de la velocitat de l'agitador i el cabal d'aire.

La Figura 7.15, mostra que quan la turbulència a la cel·la de flotació és baixa (400 rpm), les pèrdues es mantenen a un nivell baix, proper al 5% i no es veuen afectades pel cabal d'aire introduït a la cel·la de flotació. Cal recordar que en aquestes condicions, els valors d'ERIC obtinguts són elevats, indicant que encara queda una gran quantitat de tinta a la suspensió.

En canvi, quan la turbulència és elevada, un augment del cabal d'aire fa augmentar de forma considerable les pèrdues en matèria fibrosa. Quan el cabal d'aire passa de 300 a 1000 L/h, les pèrdues augmenten un 13%. Aquest augment de les pèrdues comporta una disminució de 22 ppm en els valors d'ERIC. Quan el cabal d'aire augmenta de 1000L/h a 2000L/h, les pèrdues augmenten aproximadament un 5%, però aquest augment no comporta una disminució important dels valors d'ERIC.

A continuació cal veure si la tendència observada es manté quan la desintegració es realitza a pH 11. La Taula 7.15 mostra els resultats obtinguts.

Taula 7.15: Evolució de l'ERIC, la blancor i les pèrdues en funció de la velocitat de l'agitador i el cabal d'aire introduït a la cel·la de flotació. Desintegració realitzada a pH 11

Cabal (L/h)	400 rpm			1000 rpm		
	ERIC (ppm)	Blancor (%ISO)	Pèrdues (%)	ERIC (ppm)	Blancor (%ISO)	Pèrdues (%)
300	98,1±2	80,8±0,2	4,78	35,4±1,6	88,6±0,3	18,65
1000	88,2±3	81,3±0,5	5,30	19,7±1,5	88,7±0,3	28,05
2000	81,9±3	80,6±0,3	6,37	17,2±2	88,4±0,3	39,28

Els resultat obtinguts a partir de la suspensió desintegrada a pH 11 segueixen la mateixa tendència als obtinguts quan la suspensió s'ha desintegrat a pH 7. Un augment del cabal d'aire, gairebé no millora els valors d'ERIC de flotació. Quan el nivell d'agitació és de 1000 rpm, s'observa que una disminució del cabal fins a 300L/h comporta un augment significatiu dels valors d'ERIC de flotació i per tant, un empitjorament del procés de eliminació de tinta. Aquest fet ja havia estat observat quan la desintegració s'havia realitzat a pH neutre. La variable que ha mostrat tenir una major influència en el procés de eliminació de tinta és el nivell d'agitació.

La Figura 7.16, compara els valors d'ERIC pels dos pH de desintegració estudiats en funció del cabal d'aire i la velocitat de l'agitador.

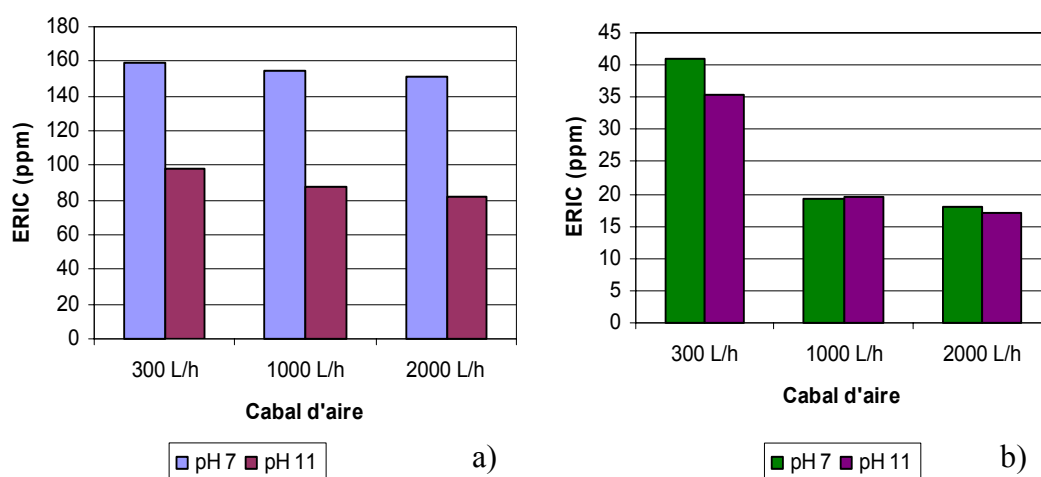


Figura 7.16: Evolució de l'ERIC en funció del cabal d'aire i el pH de desintegració. a) 400 rpm, b) 1000 rpm

La Figura 7.16, mostra que el pH de desintegració produeix variacions en els valors d'ERIC de flotació quan la turbulència present a la cel·la de flotació és baixa, és a dir, a

400rpm. Mentre que quan la turbulència augmenta, els valors d'ERIC obtinguts a partir de les dues suspensions tendeixen a igualar-se.

Les diferències observades entre les dues suspensions quan el nivell d'agitació és de 400 rpm, han de ser atribuïdes a diferències en el despreniment de la tinta, ja que les taules Taula 7.14 i Taula 7.15 mostren que el percentatge de pèrdues entre les dues suspensions estudiades és semblant i d'aproximadament un 5%. Per tant, les diferències entre els valors d'ERIC no poden ser degudes a una major eliminació de fibres cel·lulòsiques quan la suspensió és desintegrada a pH alcalí.

La Figura 7.16b), mostra que quan la turbulència augmenta, els valors d'ERIC entre les dues suspensions tendeixen a igualar-se. En aquestes condicions, les pèrdues en matèria sòlida són elevades en les dues suspensions estudiades i augmenten a mesura que augmenta el cabal d'aire. Aquestes pèrdues de matèria sòlida emmascaren l'efecte del despreniment de tinta a pH alcalí.

Donat que en les flotacions realitzades s'han obtingut una bona eliminació de tinta, ja que els valors d'ERIC són molt baixos, s'ha volgut estudiar la possibilitat d'augmentar la consistència de flotació. D'aquesta manera s'aconseguiria una major quantitat de pasta destintada en un temps menor. Les consistències estudiades han estat 1%, 1,25% i 1,5%.

El cabal d'aire introduït a la cel·la de flotació s'ha fixat en 1000L/h perquè els resultats obtinguts quan la flotació s'ha realitzat a una consistència del 1% han mostrat que era el cabal d'aire que proporcionava uns valors d'ERIC més baixos amb les mínimes pèrdues possibles. Una disminució del cabal, produïa un augment dels valors d'ERIC i un augment del cabal, produïa un augment de les pèrdues sense que els valors d'ERIC disminuïssin.

Per decidir quins nivells de turbulència era convenient estudiar, s'ha calculat la densitat de les suspensions estudiades mitjançant l'equació 7.5 i la viscositat dinàmica s'ha calculat mitjançant la Figura 7.9, de manera anàloga amb el que s'ha realitzat quan la consistència de la suspensió era del 1%, la Taula 7.16 mostra els valors de densitat i de viscositat aparent obtinguts.

Taula 7.16: Valors de densitat i viscositat aparent en funció de la consistència de la suspensió.

C (%)	ρ (Kg/m³)	λ (Pa·s)
1	1000,82	$2,93 \cdot 10^{-3}$
1,25	1001,78	$3,46 \cdot 10^{-3}$
1,5	1002,73	$4,09 \cdot 10^{-3}$

Mitjançant aquests valors, s'ha calculat el número de Reynolds en funció del nivell d'agitació. La Taula 7.17 mostra els valors obtinguts per les tres consistències estudiades.

Taula 7.17: Valors del número de Reynolds en funció del nivell d'agitació i de la consistència de la suspensió.

rpm	1%	1,25%	1,5%
400	69739	59077	50025
600	104608	88616	75037
800	139477	118155	100049
1000	174346	147693	125061

En l'estudi realitzat quan la consistència de flotació era del 1%, s'ha observat que l'eficiència del procés de flotació augmentava quan el número de Reynolds augmentava un ordre de magnitud.

Per fer l'estudi de la influència de la consistència de flotació en el procés d'eliminació de tinta, s'han buscat unes condicions en les que el número de Reynolds també canviï un ordre de magnitud, per aquest motiu s'han escollit 600 i 800 rpm, ja que la Taula 7.17 mostra que entre aquests nivells d'agitació el número de Reynolds augmenta un ordre de magnitud.

La Taula 7.18, mostra els valors d'ERIC, blancor i pèrdues obtinguts en funció del nivell d'agitació i la consistència de flotació.

Taula 7.18: Evolució de l'ERIC i la blancor en funció de la consistència de flotació i la velocitat de l'agitador. Cabal d'aire: 1000 L/h

C	600 rpm		800 rpm	
	ERIC (ppm)	Blancor (% ISO)	ERIC (ppm)	Blancor (% ISO)
1%	31,9	89,7	22,0	90,7
1,25%	66,0	86,8	36,0	89,9
1,5%	108,4	84,6	73,2	88,1

La Taula 7.18, mostra que un augment de la consistència de flotació produeix un augment dels valors d'ERIC de flotació i per tant, l'eficàcia del procés d'eliminació de tinta empitjora. La mateixa taula mostra que, independentment de la consistència de flotació, quan més elevada és la turbulència més baixos són els valors d'ERIC obtinguts.

Si es representen els valors d'ERIC en funció de la turbulència, és a dir, en funció del número de Reynolds, s'obté la Figura 7.17.

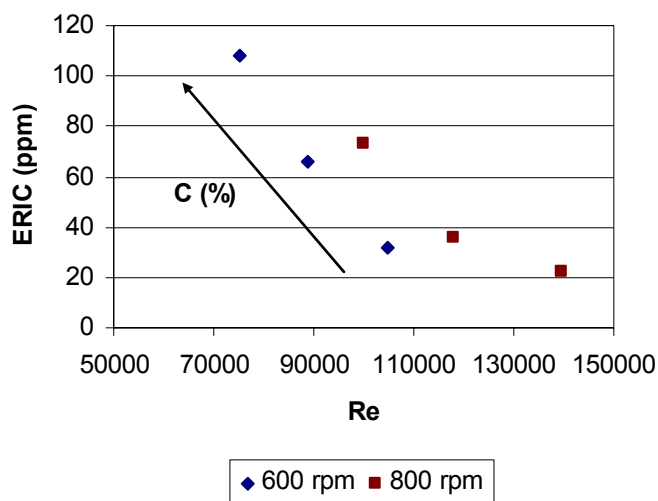


Figura 7.17: Evolució dels valors d'ERIC en funció de la turbulència del medi.

La Figura 7.17, mostra que el procés d'eliminació de tinta és proporcional a la turbulència present a la cel·la de flotació. Es pot veure que valors del número de Reynolds semblants, condueixen a valors d'ERIC semblants independentment de quina sigui la consistència de flotació. Així, es pot veure que el valor d'ERIC quan la consistència de flotació és del 1,25% i el nivell de turbulència és de 600 rpm, és

semblant al obtingut quan la consistència de flotació és de 1,5% i el nivell de turbulència de 800 rpm. La mateixa equivalència s'observa entre la consistència de flotació del 1% i 600 rpm i la consistència de flotació del 1,25% i 800 rpm. Aquest darrer cas, és interessant ja que els valors d'ERIC són d'aproximadament 30 ppm i per tant, indiquen que l'eficiència del procés d'eliminació de tinta és bona. La relació observada entre la turbulència present a la cel·la de flotació i els valors d'ERIC pot ser útil per explorar la possibilitat de realitzar la flotació a consistències més elevades.

Finalment, cal veure com es veuen afectades les pèrdues en matèria sòlida a l'augmentar la consistència de flotació.

Taula 7.19: Evolució de les pèrdues en funció de la consistència de flotació.

	600 rpm	800 rpm
1%	9,88	20,08
1,25%	12,91	25,90
1,5%	8,96	22,41

La Taula 7.19, mostra que un augment de la consistència de flotació gairebé no provoca variacions en les pèrdues en matèria fibrosa, la variable que té un efecte més important és el nivell d'agitació.

7.5 Conclusions

L'estudi de l'eliminació de tinta de suspensions fibroses ha permès estudiar, amb més profunditat, la influència de les variables hidrodinàmiques en el procés d'eliminació de tinta per flotació.

Els assaigs realitzats amb la suspensió model, és a dir, en la suspensió en la que el despreniment de la tinta era total, s'ha pogut comprovar que tot i les modificacions que el pH provoca en el potencial electrocinètic de la suspensió, que afecten tant a la tinta com a les fibres, aquest no afecta a l'efectivitat del procés d'eliminació de tinta per flotació.

Els baixos valors d'ERIC obtinguts en la flotació de suspensions model, indiquen que durant el procés de flotació s'ha eliminat gairebé tota la tinta que s'havia addicionat.

Variacions en el nivell de turbulència de la cel·la de flotació, no produeixen canvis en la quantitat de tinta eliminada però un augment de la turbulència augmenta les pèrdues de material fibrós.

Aquests resultats estan d'acord amb els obtinguts en el capítol anterior, en el que s'ha vist que ni la tinta i l'activitat del tensioactiu es veien afectades pel pH de la suspensió i que l'eficàcia d'eliminació de tinta per flotació no es veia afectada per la turbulència del medi.

Els assaigs realitzats a la cel·la pilot amb paper imprès, han mostrat que els valors d'ERIC obtinguts després de realitzar la flotació eren comparables als obtinguts amb la suspensió model i per tant, indicatius de que s'ha eliminat la major part de la tinta present en el medi. Aquests bons resultats s'han atribuït a l'eliminació de paquets fibrosos que contenen tinta unida.

A l'igual que s'ha observat amb la suspensió model, variacions en la turbulència del medi no produeixen canvis importants en els valors d'ERIC de la suspensió. La caracterització hidrodinàmica de la cel·la pilot ha mostrat que els canvis en el nivell d'agitació a la cel·la, no produeix variacions en l'eficàcia d'eliminació de tinta malgrat que el número de Reynolds passa de 40000 a 60000.

S'han intentat traslladar les condicions físico-químiques i hidrodinàmiques de la cel·la pilot a la cel·la semi-industrial. S'ha comprovat que un augment de la turbulència, produeix una disminució significativa dels valors d'ERIC obtinguts en les flotacions realitzades a la cel·la semi-industrial. També s'ha observat que aquesta millora del procés d'eliminació de tinta, corresponia a l'augment d'un ordre de magnitud del número de Reynolds de la cel·la de flotació.

A més s'ha vist que, per arribar a valors d'ERIC semblants als obtinguts a la cel·la pilot, era necessari que el percentatge de pèrdues també fos del mateix ordre. Aquests

resultats confirmen que durant el procés de flotació s'elimina una certa quantitat de tinta no despresa.

Al comparar els valors de blancor de les desintegracions i flotacions realitzades a pH neutre i a pH alcalí, s'ha constatat una disminució dels valors de blancor quan la suspensió s'havia desintegrat a pH alcalí. S'ha pogut comprovar que la disminució de la blancor era deguda a l'engroguiment de les fibres cel·lulòsiques provocat pel medi alcalí. L'efecte negatiu de l'hidròxid sòdic ha pogut ser contrarestat mitjançant l'addició de peròxid de hidrògen a l'etapa de desintegració.

L'estudi de la influència del cabal d'aire en l'eliminació de tinta per flotació ha mostrat que té poca influència i que és la turbulència la variable que té un efecte més importat en el procés d'eliminació de tinta per flotació.

Finalment, s'ha observat una bona correlació entre els valors d'ERIC de flotació i el número de Reynolds de la cel·la de flotació. En una mateixa cel·la de flotació, números de Reynolds semblants condueixen a valors d'ERIC similars, encara que la consistència de flotació i/o les revolucions siguin diferents.

8 RESUM I CONCLUSIONS

8.1 Resum del treball realitzat

Aquesta tesi es planteja com un estudi fonamental de les variables que afecten el procés d'eliminació de tinta per flotació. Per realitzar aquest estudi s'ha escollit la tinta tòner perquè és la tinta utilitzada en els sistemes de impressió digitals, l'ús dels quals creix dia a dia.

El treball s'inicia amb un estudi fonamental de l'adsorció de la tinta a la superfície de les bombolles d'aire aplicant tècniques de visió artificial i anàlisi d'imatge. A continuació, es caracteritzen les bombolles presents en una cel·la de flotació pilot també mitjançant visió artificial.

Amb la cel·la de flotació pilot s'han estudiat la influència de variables físico-químiques i hidrodinàmiques en l'eliminació de tinta per flotació, en absència de fibres cel·lulòsiques. Per finalitzar aquest treball, s'ha estudiat la influència de les fibres cel·lulòsiques en el procés de flotació.

La tesi s'ha iniciat amb un estudi de l'estat de la recuperació de residus paperers, posant de manifest que el paper recuperat ha deixat de ser un residu per convertir-se en una matèria primera amb la que es comercia internacionalment. En el mateix capítol, s'han presentat els objectius de la tesi realitzada.

En el capítol 2, s'ha realitzat una revisió bibliogràfica dels darrers treballs publicats referits a tots els aspectes de la flotació. S'inicia l'estudi amb una revisió d'aquells treballs que fan referència al destintatge de paper imprès amb tinta tòner. A continuació, es presenta la diferent informació referida als processos hidrodinàmics i físico-químics que influeixen en el procés de flotació. Es posa de manifest en aquest capítol la dificultat de caracteritzar les bombolles presents en una cel·la de flotació i es mostren les diverses metodologies proposades a la bibliografia. Finalment, es detallen les principals característiques dels tensioactius i la influència que tenen en el procés de destintatge per flotació.

En el capítol 3, es desenvolupen dos dispositius diferents que permeten visualitzar l'adsorció de tinta a la superfície de bombolles d'aire. El primer dispositiu desenvolupat, el sistema estacionari, consisteix en la creació d'una bombolla a la punta d'una agulla, a l'interior d'un recipient. El sistema de visió artificial se situa davant la bombolla. El fet que la bombolla estigui situada en un punt fix, simplifica el procés de captura de les imatges. La tinta s'injecta amb l'ajuda d'una pipeta sobre la superfície de la bombolla. Aquest sistema ha demostrat que és efectiu per visualitzar la tinta adsorbida a la superfície de la bombolla però per tal d'obtenir informació quantitativa cal millora el sistema d'injecció de la tinta per a fer-lo més repetitiu.

El segon sistema desenvolupat, el sistema dinàmic, consisteix en la creació d'una bombolla a l'interior d'un flux de suspensió, que circula contracorrent, perfectament controlat. Controlant la velocitat del flux, és possible mantenir la bombolla d'aire davant el camp de visió de la càmera durant un cert temps. El sistema dinàmic ha permès estudiar els fenòmens de col·lisió i adhesió de tinta a les bombolles en condicions més semblants a les de flotació que el sistema estàtic. L'obtenció d'informació quantitativa del sistema dinàmic presenta una gran dificultat a causa del moviment de les bombolles.

Els estudis realitzats mitjançant el sistema estacionari i el sistema dinàmic han permès comprovar el caràcter aglomerant/dispersant de l'oleat sòdic en presència i/o absència de ions calci.

En el capítol 4, s'apliquen una sèrie de millores al sistema estacionari que permeten augmentar-ne la repetitivitat. La millora consisteix en crear la bombolla d'aire a l'interior d'un recipient que conté una suspensió de tinta. Les col·lisions entre la tinta i la bombolla s'han induït mitjançant un agitador magnètic. Les millores introduïdes han permès estudiar l'adsorció de tinta a la superfície de la bombolla d'aire en presència de diferents tensioactius i diferents concentracions de tensioactiu.

Els resultats obtinguts, han posat de manifest la dependència entre el procés d'adsorció i la concentració de tensioactiu. S'ha comprovat que un augment de la concentració de tensioactiu produeix una disminució en la quantitat de tinta adsorbida a les bombolles. Pels tensioactius iònics, s'ha observat que quan la concentració de tensioactiu és

superior a la concentració micel·lar crítica (CMC) no es produeix adsorció de tensioactiu a la superfície de la bombolla, tot i produir-se col·lisions. Quan el tensioactiu és no-iònic, també s'observa la disminució de la quantitat de tinta adsorbida quan la concentració de tensioactiu augmenta però l'efecte de la CMC no és tant pronunciat, observant-se adsorció de tinta per valors de concentració superiors a la CMC.

En el capítol 5, s'ha dissenyat una cel·la de flotació de metacrilat per tal de simplificar el procés de captura i anàlisi d'imatge de les bombolles creades al seu interior. L'objectiu d'aquesta cel·la de flotació és el de caracteritzar-ne el seu comportament hidrodinàmic. També s'ha desenvolupat un sistema de visió artificial amb el corresponent programa informàtic que permet automatitzar el procés de captura i anàlisi de les bombolles d'aire.

S'ha pogut constatar que la turbulència dins la cel·la de flotació i la impossibilitat de tenir enfocades totes les bombolles d'aire, que estan situades a diferents plans a l'interior de la cel·la, limita l'anàlisi de les bombolles. L'altre limitació és la impossibilitat de captar imatges de les bombolles en presència de tensioactiu per l'augment de la terbolesa del medi que aquest provoca.

En el capítol 6, s'ha realitzat un estudi de les variables físico-químiques i hidrodinàmiques que afecten el procés d'eliminació de tinta per flotació. S'ha constatat que el tipus i l'estructura del tensioactiu són les variables que tenen una major influència en el procés d'eliminació de tinta per flotació. Aquests resultats estan d'acord amb els obtinguts en el capítol 4. En ambdós estudis s'ha comprovat que un augment de la concentració de tensioactiu, produeix una disminució de la quantitat de tinta adsorbida a la bombolla, fet que produeix una disminució en l'eficàcia de flotació. El pH i la duresa han mostrat no influir en l'eficàcia d'eliminació de tinta per flotació, tal i com era d'esperar per l'estructura química dels tensioactius estudiats.

També s'ha estudiat la influència de la granulometria de la tinta en el procés de flotació i s'ha vist que una disminució del diàmetre equivalent promig de la tinta produïa una disminució de l'eficàcia de flotació.

Finalment, s'ha estudiat la influència de les variables hidrodinàmiques, cabal d'aire i nivell d'agitació, en l'eliminació de tinta per flotació. S'ha comprovat que els nivells estudiats, produeixen eficàcies d'eliminació de tinta elevades. Les variacions produïdes en aquests paràmetres, no han provocat variacions en l'eficàcia d'eliminació de tinta.

Per finalitzar aquest estudi, en el capítol 7, s'ha estudiat la influència de les fibres cel·lulòsiques en el procés de flotació prenent com a punt de partida les condicions físico-químiques que, en l'estudi fonamental (capítol 6), han mostrat una major eficàcia.

Com a aproximació a la situació real de flotació, s'ha introduït suport cel·lulòsic no imprès a la cel·la de flotació pilot al que s'ha addicionat una determinada quantitat de tinta. L'estudi ha mostrat que durant el procés de flotació, s'ha aconseguit eliminar gairebé totalment tota la tinta que s'havia addicionat. També s'ha observat que variacions en el nivell de turbulència de la cel·la de flotació pilot, no produeixen canvis en la quantitat de tinta eliminada. No obstant, un augment de la turbulència augmenta les pèrdues de material fibrós. Aquests resultats estan d'acord amb l'estudi fonamental realitzat.

A continuació, s'ha realitzat un estudi de l'eliminació de tinta per flotació partint de paper imprès i utilitzant la cel·la pilot. Els resultats obtinguts han mostrat que també s'ha eliminat la major part de la tinta present en el medi. Aquests bons resultats s'han atribuït a l'eliminació de paquets fibrosos que contenen tinta unida.

Finalment, per completar l'estudi s'ha estudiat l'eliminació de tinta de paper imprès a una cel·la de flotació semi-industrial. S'ha comprovat que un augment de la turbulència sí que produeix una disminució significativa de la quantitat de tinta present a la suspensió final. S'ha comprovat que aquesta millora del procés d'eliminació de tinta es correspon amb l'augment d'un ordre de magnitud del número de Reynolds de la cel·la de flotació. També s'ha observat que per arribar a valors de ERIC comparables als obtinguts a la cel·la pilot, és necessari que el percentatge de pèrdues també sigui del mateix ordre. Aquests resultats confirmen que durant el procés de flotació s'elimina una certa quantitat de tinta no despesa.

Tot i que el suport utilitzat està fabricat a partir de pasta química, s'ha observat una disminució de la blancor quan la desintegració es realitza a pH alcalí. S'ha comprovat que aquesta disminució de la blancor era deguda a l'engroguiment de les fibres cel·lulòsiques provocat pel medi alcalí. L'efecte negatiu de l'hidròxid sòdic ha pogut ser contrarestat mitjançant l'addició de peròxid de hidrogen a l'etapa de desintegració.

L'estudi de la influència del cabal d'aire en l'eliminació de tinta per flotació ha mostrat que és poc significatiu i que és la turbulència la variable que té un efecte més importat en el procés d'eliminació de tinta per flotació.

Finalment, s'ha observat una bona correlació entre els valors de ERIC de flotació i el número de Reynolds de la cel·la de flotació. En una mateixa cel·la de flotació, números de Reynolds semblants condueixen a valors de ERIC semblants, encara que la consistència de flotació i/o les revolucions siguin diferents.

8.2 Conclusions

El treball realitzat ha permès extreure les següents conclusions:

- El sistema estacionari desenvolupat en el capítol 3, és una bona eina per mesurar l'adsorció de tinta a la superfície d'una bombolla d'aire, sempre i quan es millori el sistema d'injecció de la tinta per tal d'assegurar-ne la repetitivitat, tal i com s'ha constatat en el capítol 4.
- El sistema dinàmic, permet estudiar els fenòmens de col·lisió i adsorció de la tinta a la superfície de la bombolla, en condicions més semblants a les d'una cel·la de flotació que el sistema estacionari. La obtenció de dades quantitatives d'aquest sistema seria motiu d'un nou estudi.

- Com a exemple d'aplicació, el sistema estacionari i el sistema dinàmic s'han utilitzat per constatar el paper dels ions calci en la química de l'oleat sòdic. Tant el sistema estàtic com el sistema dinàmic han mostrat el caràcter dispersant/col·lector d'aquest tensioactiu en absència o en presència de ions calci.

- Les modificacions realitzades en el sistema estacionari en el capítol 4, han permès mantenir la probabilitat de col·lisió entre la bombolla estàtica i la tinta constant i independent de l'operador, fet que ha augmentat la reproduïbilitat del sistema. La principal limitació del sistema estacionari és la impossibilitat de tenir imatges de la totalitat de la superfície de la bombolla, fet que produeix una pèrdua de precisió en les mesures quan la quantitat de tinta adsorbida a la superfície de la bombolla és elevada.

- Pels tensioactius iònics estudiats, com més baixa i allunyada de la CMC del tensioactiu és la concentració utilitzada, millor és la unió de la tinta amb la bombolla d'aire. Per concentracions molt superiors a la CMC del tensioactiu, no s'observa que es produeixi adhesió de la tinta a la superfície de la bombolla.

- Pel tensioactiu no-iònic, a concentracions inferiors a la CMC, el seu comportament és igual al observat amb els tensioactius iònics però a concentracions molt superiors a la CMC, s'observa adsorció de tinta a la superfície de la bombolla.

- En el capítol 5, s'ha dissenyat una cel·la de flotació pilot de metacrilat que facilita el procés de captació de imatges de les bombolles creades al seu interior. S'ha desenvolupat un sistema de visió artificial amb el corresponent programa informàtic que automatitza el procés de captura i anàlisi de les imatges de les bombolles d'aire.

- La turbulència dins la cel·la de flotació, la impossibilitat de tenir enfocades bombolles situades en diferents plans a l'interior de la cel·la de flotació, així com la impossibilitat de realitzar estudis en presència de tensioactiu per l'augment en la terbolesa del medi que provoca, són les principals limitacions del sistema.

- La cel·la de flotació pilot permet realitzar flotacions de tinta en absència de fibres cel·lulòsiques. S'ha realitzat un estudi de la influència de les variables hidrodinàmiques i físico-químiques en el procés d'eliminació de tinta per flotació. S'ha constatat la major influència de les variables físico-químiques respecte les hidrodinàmiques.
- El nivell d'agitació i la relació $V_{aire}/V_{suspensió}$ són bons i no produeixen canvis substancials en l'eficàcia d'eliminació de tinta per flotació, probablement perquè el sistema no és capaç de produir variacions importants en el nivell d'agitació a l'interior de la cel·la de flotació.
- De les variables físico-químiques estudiades, el tipus i concentració de tensioactiu són les que presenten una major influència en l'eficàcia d'eliminació de tinta per flotació. S'ha constatat que el pH i la duresa del medi no influeixen, tal i com era d'esperar per la estructura química dels tensioactius.
- S'ha observat que l'eficàcia de flotació augmenta en augmentar la granulometria de la tinta, fins i tot per sobre els límits mostrats a la bibliografia.
- L'estudi fonamental, ha permès discernir quines són les millors condicions físico-químiques per a l'eliminació per flotació de tinta tòner.
- En el capítol 7, com a aproximació a la situació real de flotació, s'ha introduït suport cel·lulòsic no imprès conservant les condicions físico-químiques que proporcionaven un millor resultat en l'estudi fonamental. S'ha pogut comprovar que, tot i les modificacions en el potencial electrocinètic que provoca el pH, aquest no afecta a l'efectivitat del procés d'eliminació de tinta per flotació.
- Els baixos valors d'ERIC obtinguts en la flotació de suspensions de fibres i tinta model, indiquen que el procés de flotació ha estat capaç d'eliminar gairebé tota la tinta que s'havia addicionat.

- Variacions en el nivell de turbulència de la cel·la de flotació pilot, no produeixen canvis en la quantitat de tinta eliminada. No obstant, un augment de la turbulència, augmenta les pèrdues de material fibrós. Aquests resultats estan d'acord amb l'estudi fonamental realitzat.

- Els assaigs realitzats a la cel·la pilot amb paper imprès, han mostrat que els valors de ERIC obtinguts després de realitzar la flotació eren comparables als obtinguts amb la suspensió model (fibres i tinta) i per tant, indicatius de que s'ha eliminat la major part de la tinta present en el medi. Aquests bons resultats s'han atribuït a l'eliminació de paquets fibrosos que contenen tinta unida.

- Pel que fa a l'estudi realitzat a la cel·la de flotació semi-industrial, s'ha comprovat que un augment de la turbulència sí que produeix una disminució significativa dels valors de ERIC. S'ha comprovat que aquesta millora del procés d'eliminació de tinta es correspon amb l'augment d'un ordre de magnitud del número de Reynolds de la cel·la de flotació.

- També s'ha observat que per arribar a valors de ERIC comparables als obtinguts a la cel·la pilot, era necessari que el percentatge de pèrdues també fos del mateix ordre. Aquests resultats confirmen que durant el procés de flotació s'elimina una certa quantitat de tinta no despresa.

- Al comparar els valors de blancor de les desintegracions i flotacions realitzades a pH neutre i a pH alcalí, s'ha constatat una disminució dels valors de blancor quan la suspensió s'havia desintegrat a pH alcalí. S'ha pogut comprovar que la disminució de la blancor era deguda a l'engrogiment de les fibres cel·lulòsiques provocat pel medi alcalí. L'efecte negatiu del hidròxid sòdic ha pogut ser contrarestat mitjançant l'addició de peròxid de hidrogen a l'etapa de desintegració.

- L'estudi de la influència del cabal d'aire en l'eliminació de tinta per flotació ha mostrat que és poc significatiu i que és la turbulència la variable que té un efecte més importat en el procés d'eliminació de tinta per flotació.

□ Finalment, s'ha observat una bona correlació entre els valors de ERIC de flotació i el número de Reynolds de la cel·la de flotació. En una mateixa cel·la de flotació, números de Reynolds semblants condueixen a valors de ERIC semblants, encara que la consistència de flotació i/o les revolucions siguin diferents.

9 BIBLIOGRAFIA

Acosta, D. A.; Scamehorn, J. F.; Christian, S. D., (2003) "Flotation deinking of sorted office papers using sodium octanoate and sodium dodecanoate as surfactants and calcium as the activator", *Journal of pulp and paper science*, vol. 29, no. 2, pp. 35-41.

Ajersch, M.; Pelton, R., (1996) "Mechanisms of pulp loss in flotation deinking", *Journal of Pulp and Paper Science*, vol. 22, no. 9, pp. 338-345.

Ali, T.; McLellan, F.; Adiwinata, J.; May, M.; Evans, T., (1994) "Functional and performance characteristics of soluble silicates in deinking. Part I: alkaline deinking of newsprint/magazine", *Journal of Pulp and Paper Science*, vol. 20, no. 1, pp. 3-8.

Amaral, M. E.; Renaud, M.; Roux, J. C., (2000) "Cinétique de désintégration des pâtes a papier: modelisation du phenomene", *Revue ATIP*, vol. 54, no. 3-4, pp. 76.

Aspapel (2003) Diagnóstico de la recuperación de papel y cartón en España.

Aspapel (2005) Estadísticas resumen año 2004

Azevedo, M. A. D.; Drelich, J.; Miller, J. D., (1999) "The effect of pH on pulping and flotation of mixed office wastepaper", *Journal of Pulp and Paper Science*, vol. 25, no. 9, pp. 317-320.

Azevedo, M. A. D.; Miller, J. D., (2000a) "Agglomeration and magnetic deinking for office paper", *Tappi Journal*, vol. 83, no. 3, pp. 66-72.

Azevedo, M. A. D.; Miller, J. D., (2000b), "Interaction forces between toner surfaces", *2000 TAPPI Recycling Symposium*, pp. 251.

Bailey, M.; Gómez, C. O.; Finch, J. A., (2005a) "A method of bubble diameter assignment", *Minerals Engineering*, vol. 18, pp. 53-61.

Bailey, M.; Gomez, C. O.; Finch, J. A., (2005b) "Development and application of an image analysis method for wide bubble size distributions", *Minerals Engineering*, vol. 18, no. 12, pp. 1214-1221.

Banisi, S.; Finch, J. A., (1994) "Reconciliation of bubble size estimation methods using drift flux analysis", *Minerals Engineering*, vol. 7, no. 12, pp. 1555-1559.

Barigou, M.; Greaves, M., (1996) "Gas holdup and interfacial area distributions in a mechanically agitated gas-liquid contactor", *Transactions of the Institution of Chemical Engineering*, vol. 76, no. A, pp. 397-407.

Barnscheidt, W., (1985) "Die Weiterentwicklung des Verticell Verfahrens", *Wochenblatt für Papier-fabrikation*, vol. 113, no. 13, pp. 484-485.

Barnscheidt, W., (1987) "Überlegungen zur Auslegung eines Deinkinginjektors", *PTS Deinking Symposium*, pp. 85.

Bechstein, G.; Unger, E., (1972) "Ein Beitrag zur Klärung der Wirkungsweise von Sammlern beim Deinkingflotationsprozess", *Zellstoff und Papier*, vol. 10 pp. 297-306.

Beneventi, D.; Carré, B., (2000) "The mechanisms of flotation deinking and the role of fillers", *Progress in paper recycling*, pp. 77-85.

Beneventi, D.; Carré, B., (2003) " Physico-Chemical aspects of deinking", *The 6th Advanced Training course on denking technology*, Grenoble, 18-20 March.

Beneventi, D.; Cid, A.; Fabry, B.; Pèlach, M. A.; Mutjé, P., (2005a) "Modelling of flotation de-inking: contribution of froth removal height and silicate on ink removal and yield", *New developments in paper recycling technology*, Instituto Papelero Español, Madrid.

Beneventi, D.; Ottenio, P.; Carré, B., (2005b) "A new set of semi-empirical equations for modelling flotation deinking: from laboratory to pilot plant", *Proceedings of Centenary flotation symposium*.

Beneventi, D.; Pugh, R. J.; Carre, B.; Gandini, A., (2003) "Surface rheology and foaming properties of sodium oleate and C12(EO)6 aqueous solutions", *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 268, no. 1, pp. 221-229.

Bennington, C. P. J.; Kerekes, R. J., (1996) "Power requirements for pulp suspension fluidization", *Tappi Journal*, vol. 79, no. 2, pp. 253-258.

Binnig, G.; Quate, C. F.; Gerber, C., (1986) "Atomic force microscope", *Phys. Rev. Lett*, vol. 53 pp. 930-933.

Bloom, F.; Heindel, T. J., (1997a) "A Theoretical Model of Flotation Deinking Efficiency", *Journal Of Colloid and Interface Science*, vol. 190 pp. 182-197.

Bloom, F.; Heindel, T. J., (1997b) "Mathematical modelling of the flotation deinking process", *Mathematical and Computer Modelling*, vol. 25, no. 5, pp. 13-58.

Bloom, F., Heindel, T. J., (2002), "On the structure of collision and detachment frequencies in flotation models", *Chemical Engineering Science*, vol. 57, no. 13, pp. 2467-2473.

Bonometti, T., (2001) "Visualization and study of ink adsorption at bubbles surface", Master thesis, Auburn University.

Borchardt, J. K.; Lott, V. G., (1995) "Deinking toner ink containing furnishes. Part 3. Are microscopic ink particles formed on repulping", *Proceedings of 1995 TAPPI Recycling Symposium Atlanta (USA)*, pp. 17.

Britz, H., (1993) "Flotations deinking—Grundlagen und Systemeinbindung", *Wochenblatt für Papier-fabrikation*, vol. 10 pp. 394-401.

Britz, H.; Peschl, A., (1994) "Flotationsdeinken bei erhöhten Stoffdichten—oder wirtschaftlich flotiert", *Wochenblatt für Papier-fabrikation*, vol. 15 pp. 603-608.

Carletti, C.; Wood, R. J., (1996) "Spidercel Reactor technology improves flotation deinking efficiency", *Proceedings 1996 TAPPI Recycling Symposium* Tappi Press, Atlanta, pp. 321.

Carlton, K. A., (1996) "New deinking system combines GSC contacting with tower flotation technology", *Proceedings of 1996 TAPPI Recycling Symposium* Tappi Press, Atlanta, pp. 325.

CEPI (2003) Annual report 2002

CEPI (2005 a) Annual report 2004

CEPI (2005 b) Special recycling 2004 statistics

Chase, W. C.; Donatelli, A. A.; Walkinshaw, J. W., (1989), "Effects of freeness and consistency on the viscosity of hardwood and softwood pulp suspensions.", *TAPPI Journal*, vol. 72, no. 5, pp. 199-204.

Chen, F.; Gomez, C. O.; Finch, J. A., (2001) "Bubble size measurement in flotation machines", *Minerals Engineering*, vol. 14, no. 4, pp. 427-432.

Chen, J.; Heitmann, J. A.; Chang, H. M.; Hubbe, M. A.; Venditti, R. A., (2004) "The effect of paper additives on toner agglomeration during the recycling process", *Progress in Paper recycling*, vol. 13, no. 4, pp. 16-23.

Chudacek, M. W.; Fichera, M. A.; Estrina, H.; Marshall, S. H., (1995) "Initial experiments on newsprint deinking by the Fastflot process", *Progress in Paper Recycling*, pp. 26-31.

Corkill, J.M.; Goodman J.F.; Tate, J.R., (1964) "Colorimetric determination of the heats of micelle formation of some nonionic detergents", *Trans. Faraday Soc.*, 60, 996-1002.

Corrin, M.L.; Harkins, W.D., (1947) *Journal American Chemical Society*, 69, en Rosen, M. J. (1989) "Surfactants and interfacial phenomena", 2nd edition, John Wiley & Sons, Inc., New York.

Crozier, R. D., (1992) "Flotation theory, reagents and ore testing", Pergamon Press, New York.

Davidson, J. F.; Schuler, B. O. G., (1960) "Bubble formation at an orifice in a viscous liquid", *Trans. Int. Chem. Engrs.*, vol. 38, pp. 335.

Davies, A. P. H., (2000) "Visualization of flexographic and offset ink at bubble surfaces", Thesis, Auburn University.

Davies, A. P. H.; Duke, S. R., (2002) "Visualizations of offset and flexographic inks at bubble surfaces", *TAPPI Journal*, vol. 1, no. 1, pp. 41-47.

Deglon, D. A., (2005) "The effect of agitation on the flotation of platinum ores", *Minerals Engineering*, vol. 18, no. 8, pp. 839-844.

Deglon, D. A.; Egya-mensah, D.; Franzidis, J. P., (2000) "Review of hydrodynamics and gas dispersion in flotation cells on South African platinum concentrators", *Minerals Engineering*, vol. 13, no. 3, pp. 235-244.

Demchenko, P.A.; Zakharova, N.N.; Demchenko, L.G., (1963) Ukr. Khim, Zh., 28, en Rosen, M. J. (1989) "Surfactants and interfacial phenomena", 2nd edition, John Wiley & Sons, Inc., New York

Deng, Y., (2000) "Effect of fiber surface chemistry on the fiber loss in flotation deinking", *TAPPI Journal*, vol. 83, no. 6, pp. 1-8.

Dessureault, S.; Levesque, M.; Barbe, M. C., (1995) "Column flotation: a new technology for deinking recycled pulp.", *Proceedings of 1995 Tappi Recycling Symposium* Tappi Press, Atlanta, pp. 251.

Dickey, D. S.; Fenic, J. C., (1976) "Dimensional analysis for fluid agitation systems", *Chemical Engineering*, vol. 83, no. 1, pp. 139-145.

Dobby, G. S.; Yianatos, J. B.; Finch, J. A., (1988) "Estimation of bubble diameter in flotation columns from drift flux analysis", *Canadian Metallurgical Quarterly*, vol. 27, no. 2, pp. 85-90.

Dorris, G. M.; Page, N., (1997) "Deinking of toner-printed papers. Part I: Flotation kinetics, froth stability and fibre entrainment", *Journal of Pulp and Paper Science*, vol. 23, pp. 206-215.

Dorris, G. M.; Sayegh, N. N., (1997) "The role of print layer thickness and cohesiveness on deinking of toner-printed papers", *Tappi Journal*, vol. 80, no. 4, pp. 181-191.

Drelich, J.; Azevedo, M. A. D.; Miller, J. D.; Dryden, P., (1996) "Hydrophobicity and elemental composition of laser printed toner films", *Progress in Paper Recycling*, vol. 5, no. 9, pp. 31-38.

Elegir, G.; Berri, M., (1996) "Comparison of two different cellulases on enzymatic deinking of sized xerographic papers", *Proceedings of Fourth European Workshop on Lignocellulosics and Pulp: Advances in Characterization and Processing of Wood, Nonwoody and secondary fibers*.

Evans, H.C., (1956) Journal of Chemical Society, en Rosen, M. J. (1989) "Surfactants and interfacial phenomena", 2nd edition, John Wiley & Sons, Inc., New York.

Fabry, B.; Renaud, M.; Roux, J. C., (2003) "Modelling of agitation in the disintegration process of pulp suspensions", *Revue ATIP*, vol. 57, pp. 6-12.

Fabry, B.; Roux, J. C.; Carré, B.; Duffy, G. C., (2001) "Shear factor: A new way to characterize pulper performance", *Solutions!for people, processes and paper*, vol. 84, no. 11, pp. 1-16.

Ferguson, L. D., (1991) "A review of flotation deinking technology", *Progress in Paper Recycling*, pp. 17-23.

Ferguson, L. D., (1992a) "Deinking Chemistry, Part 1", *Tappi Journal*, vol. 75, no. 7, pp. 75-83.

Ferguson, L. D., (1992b) "Deinking chemistry: Part 2", *Tappi Journal*, vol. 75, no. 8,.

Fischer, S., (1982) "Modellvorstellungen für die physikalisch-chemischen Vorgänge in der Flotationsstufe des Deinking-Prozesses", *Wochenblatt für Papier-fabrikation*, vol. 110, no. 14, pp. 511-514.

Floccia, L., (1995) "Some comments about industrial cells for DIP", *International Wastepaper Technology Conference London*, pp. 4.

Galland, G.; Bernard, E.; Sauret, G., (1977) "Aspect physico-chimique du désencrage", *Revue ATIP*, vol. 31, no. 10, pp. 364-378.

Gilkey, M. W.; Conte, T. O.; Seifert, P., (1994) "Field experiences with a new high air rate flotator", *Proceedings of 1994 Tappi Recycling Symposium*Tappi Press, Atlanta, pp. 163.

Gilkey, M. W.; Yoshida, H., (1992) "A new high efficiency flotation device", *Proceedings, 78th Annual meeting CPPA*, pp. B153.

Girgin, E. H.; Do, S.; Gomez, C. O.; Finch, J. A., (2006) "Bubble size as a function of impeller speed in a self-aeration laboratory flotation cell", *Minerals Engineering*, vol. 19, no. 2, pp. 201-203.

Götte, E.; Schwuger, M.J., (1969) *Tenside*, 3, en Rosen, M. J. (1989) "Surfactants and interfacial phenomena", 2nd edition, John Wiley & Sons, Inc., New York

Grau, R. A.; Heiskanen, K., (2002) "Visual technique for measuring bubble size in flotation machines", *Minerals Engineering*, vol. 15, no. 2002, pp. 507-513.

Grau, R. A.; Heiskanen, K., (2005) "Bubble size distribution in laboratory scale flotation cells", *Minerals Engineering*, vol. 18, no. 12, pp. 1164-1172.

Greiss, W., (1955) *Fette, Seifen, Anstrichm.*, 57, en Rosen, M. J. (1989) "Surfactants and interfacial phenomena", 2nd edition, John Wiley & Sons, Inc., New

Haynes, R. D., (1997) "Evaluation of deinking chemicals based on ink removal and water quality using lock cycle testing", *Proceedings of the 1997 TAPPI Recycling Symposium*, pp. 243.

Heindel, T. J., (1999) "Fundamentals of flotation deinking", *TAPPI Journal*, vol. 82, no. 3, pp. 115-124.

Hernandez-Aguilar, J. R.; Coleman, R. G.; Gomez, C. O.; Finch, J. A., (2004) "A comparison between capillary and imaging techniques for sizing bubbles in flotation systems", *Minerals Engineering*, vol. 17 pp. 53-61.

Hornfeck, K., (1982) "Flotationshilfsmittel und deren Einfluss auf den Deinking Prozess", *Wochenblatt für Papier-fabrikation*, vol. 110, no. 15, pp. 542-544.

Hou, M. J.; Hui, S. H., (1993) "Interfacial phenomena in deinking: Stability of ink particle- air bubble aggregates in flotation deinking", , pp. 1125.

Hsiao, L.; Dunning, H. N.; Lorenz, P. B., (1956) *Journal of Physical Chemistry*, vol. 60 pp. 657.

Hunold, M.; Krauthauf, T.; Müller, J.; Putz, H. J., (1997) "Effect of air volume and air bubble size distribution on flotation in injector-aerated deinking cells", *Journal of Pulp and Paper Science*, vol. 23, no. 12, pp. 555-560.

Ives, K. J., (1984) "The Scientific Basis of Flotation.", Martinus Nijhoff Publishers.

Jameson, G. J.; Nam, S.; Moo Young, M., (1977) "Physical factors affecting recovery rates in flotation", *Minerals Science Engineering*, vol. 9, no. 3, pp. 103-118.

Jameson, G.; Allum, P., (1984) "A survey of bubble sizes in industrial flotation cells".

Johansson, B.; Wickman, M.; Ström, G., (1996) "The mechanism of offset ink particles agglomeration in a calcium-fatty acid collector system", *Journal of Pulp and Paper Science*, vol. 22, no. 10, pp. 381-385.

Johnson, D. A.; Thompson, E. V., (1995) "Fiber and toner detachment during repulping of mixed office waste containing photocopied and laser-printed paper", *Tappi Journal*, vol. 78, no. 2, pp. 41-46.

Julien Saint Amand, F., (1997) "Hydrodynamics of flotation: Experimental studies and theoretical analysis", *Proceedings of 1997 TAPPI Recycling Symposium*, Tappi Press, Atlanta.

Julien Saint Amand, F., (1999) "Hydrodynamics of deinking flotation", *International Journal of Mineral Processing*, vol. 56 pp. 277-316.

Julien Saint Amand, F.; Perrin, B., (1991) "The effect on particle size on ink and speck removal efficiency of the deinking steps", pp. 39.

Kakogiannos, A.; Johnson, D. A.; Thompson, E. V., (1998) "Laboratory high-consistency dispersion studies of laser-printed office copy paper, part II", *Tappi Journal*, vol. 81, no. 4, pp. 159-166.

Klevens, H. B., (1953) "Structure and aggregation in dilute solutions of surface-active agents", *Journal of the American Oil Chemistry Society*, vol. 30 pp. 74-80.

Kumar, R.; Kuloor, N. R., (1970) "The formation of bubbles and drops" en *Advances in chemical engineering* Academic Press, New York.

Kurz, E.; Frymark, J., (1992) "The voith multi injector flotation cell", *Proceedings of Pan Pacific Pulp and Paper Technology Conference*, pp. 131.

Larsson, A.; Stenius, P.; Ström, G., (1982) "Zur Oberflächenchemie des Deinking Prozess", *Wochenblatt für Papier-fabrikation*, vol. 110, no. 14, pp. 502-506.

Leach, R.; Pierce, R. J.; Hickman, E. P.; Mckenzie, M. J.; Smith, H. G., (1993) "The Printing Ink Manual.", 5th edn, Ed. Blueprint, London.

Lewis, D. A.; Nicole, R. S.; Thompson, J. W., (1984) "Measurement of bubble sizes and velocities in gas-liquid dispersions", *Chemical Engineering Research and Desing*, vol. 62, pp. 334-336.

Linck, E.; Siewert, W. H., (1994) "The new Escher Wyss flotation cell in an improved deinking system.", *Proceedings of 1994 Tappi Pulping Conference* Tappi Press, Atlanta, pp. 605.

Liphard, M.; Schreck, B.; Hornfeck, K., (1993) "Surface chemical aspects of filler flotation in waste paper recycling", *Pulp & Paper Canada*, vol. 94, no. 8, pp. 27-31.

López, D., (2005) "Estudio del destintado de papel calidad impresión-escritura mediante la aplicación de procesos fisicoquímicos y biotecnológicos", Tesis Doctoral, Universitat Politècnica de Catalunya.

Lopez, D.; Colom, J. F.; Vidal, T.; Pastor, J.; Torres, A. L., (2003) "Flotation deinking of xerographic printed paper: a study of the effect of the dispersant, collector and cellulases on handsheet visual appearance", *APPITA Journal*, vol. 56, no. 6, pp. 449-454.

Mac Cool, M. A., (1992) "Deinking and Separation Technology", *Recent developments in waste paper processing and use, Pira Conference*, Session 2, Paper 15, London.

Mac Cool, M. A.; Carroll, W. P., (1990) "Pressurized deinking module", *Proceedings of 1990 TAPPI Pulping Conference*, pp. 145.

Magda, J. J.; Lee, J. Y., (1999) "A critical examination of the role of ink surface hydrophobicity in flotation deinking", *TAPPI Journal*, vol. 82, no. 3, pp. 139-145.

Magnin, L.; Carré, B., (2003) " Recycling office recovered paper: State of the art" .

Mahagaonkar, M.; Banham, P.; Stack, K., (1997) "The effects of different furnishes and flotation conditions on the deinking of newsprint", *Progress in Paper Recycling*, pp. 50-57.

Mak, N.; Stevens, J. S., (1993) "Characteristics of fatty acid as an effective flotation deinking collector", *Proceedings: Second Research Forum on Recycling Montreal, Quebec, Canada*, pp. 145.

Malysa, K.; Ng, S.; Cymbalista, L.; Czarnecki, J.; Masliyah, J., (1999) " A method of visualization and characterization of aggregate flow inside a separation vessel, Part 1. Size, shape and rise velocity of the aggregates", *International Journal of Mineral Processing*, vol. 55 pp. 171-188.

Masamizu, K.; Tai, Y.; Hagiwara, M.; Ukigai, T., (1994) "Development of Deinking Agents for Flotation Systems", *Tappi Recycling Symposium Proceedings*, Atlanta, pp. 39-45.

Mathur, I., (1995) "Preferred method of removal of filler from deinked pulp", *Proceedings: 1994 Recycling Symposium*, Atlanta, Georgia, pp. 53.

Meernik, P. R.; Yuen, M. C., (1988a) "An optical method for determining bubble size distributions. Part I: Theory", *Journal of Fluid Engineering*, vol. 110, pp. 325-331.

Meernik, P. R.; Yuen, M. C., (1988b) "An optical method for determining bubble size distributions. Part II: Application to bubble size measurement in a three-phase fluidized bed", *Journal of Fluid Engineering*, vol. 110, pp. 332-338.

Metzner, A. B.; Otto, R. E., (1957) "Agitation of non Newtonian fluids", *Journal of American Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 49, no. 3, pp. 3-10.

Meyer, R. K.; Nachtsheim, C. J., (1995) "The coordinate exchange algorithm for constructing exact optimal designs", *Technometrics*, vol. 37, pp. 60-69.

Morkbak, A.; Zimmermann, W., (1998) "Deinking of mixed office paper: Old newspaper and vegetable oil-based ink", *Progress in Paper Recycling*, vol. 7, no. 2, pp. 14.

Mukerjee, P. (1967) *Advanced of Collid Interface Science*, 1, en Rosen, M. J. (1989) "Surfactants and interfacial phenomena", 2nd edition, John Wiley & Sons, Inc., New York

Muller, N.; Pellerin, J.; Chen, J., (1972) *Journal of Physical Chemistry*, 76, 3012, en Rosen, M. J. (1989) "Surfactants and interfacial phenomena", 2nd edition, John Wiley & Sons, Inc., New York

Murphy, A.; Taggart, G., (2002) "A comparison of predicted and experimental critical micelle concentration values of cationic and anionic ternary surfactant mixtures using molecular-thermodynamic theory and pseudophase separation theory", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 205, no. 3, pp. 237-248.

Nguyen, A. V.; Evans, G. M.; Nalaskowski, J.; Miller, J. D., (2004) "Hydrodynamic interaction between an air bubble and a particle: atomic force microscopy measurements", *Experimental Thermal and Fluid Science*, vol. 28, no. 5, pp. 387-394.

Nguyen, A. V.; Ralston, J.; Schulze, H. J., (1998) "On modelling of bubble-particle attachment probability in flotation", *International Journal of Mineral Processing*, vol. 53, no. 4, pp. 225-249.

NIST/SEMATECH, (2006) "e-Handbook of Statistical Methods", <http://www.itl.nist.gov/div898/handbook>.

Norman, J. C.; Sell, N. J.; Danelski, M., (1994) "Deinking laser-print paper using ultrasound", *Tappi Journal*, vol. 77, no. 3, pp. 151-158.

O'Connor, C. T.; Mills, P. J. T., (1995) "The influence of bubble size on scale-up of column flotation cells", *Minerals Engineering*, vol. 8, no. 10, pp. 1185-1195.

Oki, T.; Owada, S.; Yotsumoto, H.; Tanuma, H., (2001) "Comparison of toner content determination under substandard conditions for laboratory scale recycling studies", *Progress in Paper Recycling*, vol. 10, no. 3, pp. 25-35.

Omota, F.; Dimian, A. C.; Bliiek, A., (2006a) "Adhesion of solid particles to gas bubbles. Part 1: Modelling", *Chemical Engineering Science*, vol. 61, no. 2, pp. 823-834.

Omota, F.; Dimian, A. C.; Bliet, A., (2006b) "Adhesion of solid particles to gas bubbles. Part 2: Experimental", *Chemical Engineering Science*, vol. 61, no. 2, pp. 835-844.

Ortner, H. E., (1981) "Recycling of papermaking fibers: Flotation deinking", TAPPI Press, Atlanta.

Ortner, H.; Wood, R. F.; Gartemann, H., (1975) "Deinking – Stand und Entwicklung", *Wochenblatt für Papier-fabrikation*, vol. 103, no. 6, pp. 597-601.

Packter, A.; Donbrow, M., (1963) *Journal of pharmacy and pharmacology*, 15, en Rosen, M. J. (1989) "Surfactants and interfacial phenomena", 2nd edition, John Wiley & Sons, Inc., New York

Pala, H.; Mota, M.; Gama, F. M., (2004) "Enzymatic versus chemical deinking of non-impact ink printed paper", *Journal of Biotechnology*, vol. 108 pp. 79-89.

Pan, R.; Johnson, D. A.; Thompson, E. V., (1995) "Fiber/ toner detachment studies: Repulping and flotation of laser printed paper. Part II.", *Proceedings of 1995 TAPPI Recycling Symposium Atlanta*, pp. 37.

Pan, R.; Paulsen, F. G.; Johnson, D. A.; Bousfield, D. W.; Thompson, E. V., (1996) "A global model for predicting flotation efficiency Part 1: model results and experimental studies", *TAPPI Journal*, vol. 79, no. 4, pp. 177-185.

Paperloop, (2005) Annual Statistics. <http://custom.paperloop.com/annualreview>.

Paulsen, F. G.; Pan, R.; Bousfield, D. W.; Thompson, E. V., (1996), "The Dynamics of Bubble/Particle Attachment and the Application of Two Disjoining Film Rupture Models to Flotation.: I. Nondraining Model", *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 178, no. 2, pp. 400-410.

Pèlach, M. A.; Pastor, F. J.; Puig, J.; Vilaseca, F.; Mutjé, P., (2003) "Enzymic deinking of old newspapers with cellulase", *Process Biochemistry*, vol. 38 pp. 1063-1067.

Pèlach, M. A.; Puig, J.; Vilaseca, F.; Mutjé, P., (2001) "Influence of chemicals on deinkability of wood-free fully coated fine papers.", *Journal of Pulp and Paper Science*, vol. 27, no. 10, pp. 353-358.

Pfalzer, L.; Schweiss, P., (1988) "Die Voith Multi-Injectorzelle-Fonktionsweise und Anwendung in einer modernen Deinkinganlage", *Wochenblatt für Papier-fabrikation*, vol. 8 pp. 303-307.

Polli, M.; Di Stanislao, M.; Bagatin, R.; Abu Bakr, E.; Masi, M., (2002) "Bubble size distribution in the saprger region of bubble columns", *Chemical Engineering Science*, vol. 57, pp. 197-205.

Presta, S.; Mutjé, P.; Puig, J.; López, A., Pèlach, M. A., (2005) "El papel del hidróxido sódico en los procesos de destintado de papelote impreso mediante métodos de no impacto", *Afinidad*, .

Puig, J., (2004) "Avaluació del procés de desintegració de papers recuperats", Tesis Doctoral, Universitat de Girona.

Putz, H. J.; Schaffrath, H. J.; Göttching, L., (1991) "Deinking of oil and water-born printing inks - a new flotation deinking model", *Proceedings of the 1st Research Forum on Recycling*, pp. 183.

Radoslavova, D.; Silvy, J.; Roux, J. C., (1996) "The concept of apparent viscosity of pulp for beating analysis and the development of the paper properties.", *TAPPI Papermakers Conference*, pp. 195.

Ralston, J., (1992) "The influence of particle size and contact angle in flotation" en *Colloid chemistry in mineral processing*, eds. J.S. Laskowski & J. Ralston, Elsevier, Amsterdam.

Ramírez, R. C.; Ramos, J. Q.; Turrado, J. S., (2004) "Deinking of laser printed paper by ultrasound, flotation and washing systems", *Progress in paper recycling*, vol. 13, no. 2, pp. 29-36.

Ray, A.; Nemethy, J., (1971) Journal of American Chemistry Society, 93, en Rosen, M. J. (1989) "Surfactants and interfacial phenomena", 2nd edition, John Wiley & Sons, Inc., New York.

Raymond, F.; Rosant, J. , (2000) "A numerical and experimental study of the terminal velocity and shape of bubbles in viscous liquids", *Chemical Engineering Science*, vol. 55, no. 5, pp. 943-955.

Read, B. R., (1991) "The chemistry of flotation deinking", *Proceedings of the TAPPI Pulping Conference*, Atlanta, Georgia, pp. 851.

Rodrigues, R. T.; Rubio, J., (2003) "New basis for measuring the size distribution of bubbles.", *Minerals Engineering*, vol. 16 pp. 757-765.

Rodrigues, W. J.; Leal Filho, L. S.; Masini, E. A., (2001) "Hydrodynamic dimensionless parameters and their influence on flotation performance of coarse particles", *Minerals Engineering*, vol. 14, no. 9, pp. 1047-1054.

Roscoe, R., (1952) "The viscosity of suspensions of rigid spheres.", *British Journal of Applied Physics*, vol. 3, pp. 267-269.

Rosen, M. J., (1989) "Surfactants and interfacial phenomena", 2nd edn, John Wiley & Sons, New York (USA).

Rossi, L., (1998) "Suspended bubble facility", Master thesis, Auburn University.

Roux, J. C., (1999) "How to characterize operation of disintegration", *Visión Actual de las tecnologías relacionadas con el destintado del papel*.

Russ, J. C., (2002) "The image processing handbook", 4th edition edn, CRC Press, Boca Raton (Florida, USA).

Saberi, S.; Shakourzadeh, K.; Bastoul, D.; Militzer, D., (1995) "Bubble size and velocity measurement in gas-liquid systems: application of fiber optic technique to pilot plant scale", *Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol. 73, pp. 253-257.

- Santos, A.; Carré, B.; Røring, A., (1996)** "Contribution to a better understanding of the basic mechanisms involved in the pulping and flotation of offset ink particles", *TAPPI Recycling symposium*, Atlanta, Georgia, pp. 339.
- Sarquella, P., (2005)** "Aspectes físics i químics del destintatge de paper revista mitjançant tensioactius catiónics", Tesis Doctoral, Universitat de Girona.
- SAS Institute Inc., (2003)** "Standard Least Squares: Introduction" en *JMP Statistics and Graphics Guide, Version 5.1*, ed. SAS Institute Inc.,NC, USA.
- Savolainen, A.; Jussila, T.; Nikula, S., (1991)** "Defibering and specific energy consumption in bale pulpers", *TAPPI Journal*, vol. 71, no. 11, pp. 147-153.
- Scamerhorn, J.F.; Schechter, R.S.; Wade, W.H., (1982)** "Micelle formation in mixtures of anionic and nonionic surfactants", *J. Disper. Sci. Technol*, 3, 261-278.
- Schuhmann, R., (1942)** "Flotation kinetics I", *Journal of Physical Chemistry*, vol. 46 pp. 891-902.
- Schulze, H. J., (1984)** "Physico-chemical elementary processes in flotation", Elsevier, Berlin.
- Schulze, H. J., (1991)** "The fundamentals of flotation deinking in comparison to mineral flotation", *1st Research Forum on Recycling* CPPA Press, , pp. 161.
- Schulze, H. J., (1993)** "Flotation as a heterocoagulation process: Possibilities of calculating the probability of flotation." en *Coagulation and flocculation* Dobias, B., New York.
- Schulze, H. J., (1994a)** "Comparison of the elementary steps of particle/bubble interaction in mineral and deinking flotation", *Eighth International Conference on Colloid and Surface Science*.
- Schulze, H. J., (1994b)** "Zur hydrodynamik der flotations-elementarvorgänge", *Wochenblatt Für Papierfabrikation*, vol. 122, no. 5, pp. 160-168.
- Sell, N. J.; Norman, J. C.; Jayaprakash, D., (1995)** "Deinking secondary fiber using ultrasound", *Progress in Paper Recycling*, vol. 4, no. 4, pp. 28-34.

Serres, A.; Colin, E., (1996) "The MAC flotation cell on a new deinking concept: Theory and practical results", *7th PTS Deinking Symposium*.

Smook, G. A., (1990) "Manual para técnicas de pulpa y papel", Tappi Press, Atlanta (EE.UU).

Snyder, B. A.; Berg, J. C., (1994) "Liquid bridge agglomeration: a fundamental approach to toner deinking", *Tappi Journal*, vol. 77, no. 5, pp. 79-84.

Statsoft, I., (2006) "Electronic Statistics Textbook", StatSoft, Tulsa (OK), <http://www.statsoft.com/textbook/stathome.html>.

Stern, O., (1924) "Zur Theorie der elektrolytischen Doppelschicht", *Z Electrochem*, 30, 508.

Stratton, R. A., (1992) "The surface chemistry of flotation of stickies and laser printed inks", *Journal of Pulp and Paper Science*, vol. 18, no. 9, pp. 221-224.

Sutherland, K. L., (1948) "Physical chemistry of flotation. XI Kinetics of the flotation process", *Journal of Physical and Colloidal Chemistry*, vol. 52 pp. 394-425.

Svendsen, H. F.; He'an, L.; Hjarbo, K. W.; Jacobsen, H. A., (1998) "Experimental determination and modelling of bubbles size distributions in bubble columns", *Chinese Journal of Chemical Engineering*, vol. 6, no. 1, pp. 29-41.

Szatkovski, M.; Frayberger, W. L., (1995) "Model description mechanisms of the flotation process", *Trans. Instn. Min. Metall (Sect. C: Mineral Process Estr. Metall.)*, pp. 129.

Tavlarides, L.; Stamatoudis, M., (1981) "The analysis of interphase reactions and mass transfer in liquid-liquid dispersions", *Advances in Chemical Engineering*, vol. 11, pp. 199-273.

Torn, L. H.; Koopal, L. K.; Keizer, A.; Lyklema, J., (2005) "Adsorption of nonionic surfactants on cellulose surfaces: Adsorbed amounts and kinetics", *Langmuir*, vol. 21, no. 17, pp. 7768-7775.

Torregrossa, L. A.; Chamblee, J. W.; Platner, G., (1992) "Flotation deinking with the gas sparged cyclone", *Proceedings of Pan-Pacific Pulp and Paper Technology Conference*, pp. 101.

Tucker, J. P.; Deglon, D. A.; Franzidis, J. P.; Harris, M. C.; O'Connor, C. T., (1994) "An evaluation of a direct method of bubble size distribution measurement in a laboratory batch flotation cell", *Minerals Engineering*, vol. 7, no. 5-6, pp. 667-680.

Turai, L. L.; Teng, C. H., (1978) "Ultrasonic deinking of waste paper", *Tappi Journal*, vol. 61, no. 2, pp. 31-34.

Turai, L. L.; Teng, C. H., (1979) "Ultrasonic deinking of waste paper (a pilot plant study)", *Tappi Journal*, vol. 62, no. 1, pp. 45-47.

Turvey, R. W., (1990) "The role of calcium ions in flotation deinking", *Proceedings of PITA Annual Conference*, pp. 47.

Van de Ven, T. G. M.; Sauvé, C. P.; Garnier, G., (2001) "Deinking of recycled fibers in a flotation flow loop", *Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects*, vol. 192 pp. 53-60.

Vander Wielen, L. C.; Panek, J. C.; Pfromm, P. H., (1997) "Effect of temperature and pH on the fracture of toner due to paper swelling", *Recycling Symposium*, pp. 125.

Vander Wielen, L. C.; Panek, J. C.; Pfromm, P. H., (1999) "Fracture of toner due to paper swelling", *Tappi Journal*, vol. 82, no. 5, pp. 115-121.

Vidotti, R. M.; Johnson, D. A.; Thompson, E. V., (1994a) "Repulping and flotation studies of photocopied and laser-printed office paper. Part II: Flotation", *Progress in Paper Recycling*, vol. 3, no. 3, pp. 39-42.

Vidotti, R. M.; Johnson, D. A.; Thompson, E. V., (1994b) "Repulping and flotation studies of photocopied and laser-printed office waste paper. Part I: Repulping and image analysis", *Progress in Paper Recycling*, vol. 2, no. 4, pp. 30-34.

Viesturs, U.; Leite, M.; Eisimonte, M.; Eremeeva, T.; Treimanis, A., (1999) "Biological deinking, technology for the recycling of office waste papers", *Bioresource Technology*, vol. 67 pp. 255-265.

Vilaseca, F., (1999) "Tensioactius aniónics aplicats al destintatge per flotació de barreges de paper premsa i revista", Tesis Doctoral, Universitat de Girona.

Woodburn, E. T., (1970) "Mathematical modelling of flotation processes", *Minerals Science and Engineering*, vol. 2 pp. 3-17.

Yoon, R. H.; Luttrell, G. H., (1989) "The effect of bubble size on fine particle flotation", *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, vol. 5 pp. 101-122.

Yoon, R. H.; Mao, L., (1996) "Application of extended DLVO theory, IV—derivation of flotation rate equation from first principles", *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 181 pp. 613-626.

Zabala, J. M.; McCool, M. A., (1988) "Deinking at Papelera Peninsular and the philosophy of deinking system design", *Tappi Journal*, vol. 71, no. 8, pp. 62-68.

Zettlemoyer, A.C., (1968) *Journal Colloid Interface Science*, 28, 343-369, en Rosen, M. J. (1989) "Surfactants and interfacial phenomena", 2nd edition, John Wiley & Sons, Inc., New York

ANNEXES

A1 CHAPTER 3

A 1.1 Imaging lens

- Edmund Video Zoom Microscopes VZM 300I

(from Edmund official website: <http://www.edmundoptics.com>)



Figura A. 1: Edmund Video Zoom Microscopes VZM 300I

Taula A. 1: Lens characteristic's

	Min	Max
Primary Magnification	0.75X	3X
FOV (1/2" CCD, Horizontal)	8.0mm	2.0mm
Resolution in Object Space	46.5 lp/mm	115 lp/mm
Resolution in Image Space	62 lp/mm	35 lp/mm
Working Distance	60mm	60mm
Weight	13.6 oz.(428g)	

- AF-Micro Nikkor 60 mm f/2,8 D

(from Nikon official website: <http://nikon.com>)



Figura A. 2: AF-Micro Nikkor 60 mm f/2,8 D

Taula A. 2: Lens characteristic's

Magnification	0.219X to 2X
Lens Construction	8 elements in 7 groups
Picture Angle	39 degree 40 minutes / span
Minimum Focus Distance	8.24 inches
Maximum Reproduction Ratio (Macro Setting)	1
Attachment/ Filter Size	62mm
Dimensions	2.8 x 2.9 inches
Weight (oz.)	16 oz (440g)
Nikon Lens Hood	HN-22
Case	CL-32S

A 1.2 The movie building

These instructions are for use in processing the images from the Kodak MotionCorder to make a digital movie {{74}}.

A 1.2.1 File batch change

- 1) Open Corel Photo-Paint.
- 2) Click file > Batch change on the toolbar.
- 3) When window opens up, click add file.
- 4) Go to the folder the images are in, click on the first file (f_000001.bmp) in the directory and then scroll to the 300th file (f_000300.bmp) and click it holding the SHIFT key.
- 5) Make sure save as new file is highlighted.
- 6) Set the save folder to the folder you are taking images from, this makes the job easier in seeing the files already converted.
- 7) Set the save as type to JPG, this is a higher compression than BMP and provides a movie, which is less than 5 megabytes.
- 8) If all the above is correct in the window, click PLAY.
- 9) Corel will start opening and closing windows while it is converting the BMP pictures to JPG.
- 10) When the process is finished, go back to the batch change and select f_000301.bmp through f_000600.bmp until all of the images are changed.
- 11) Once all the images are all converted, open windows explorer.
- 12) Copy and run the batch file "batch.com" in the directory the files were just converted. This changes all the file names via dos from f_000001.jpg to f_1.jpg

by the dos command, rename f_000001.jpg f_1.jpg. All frames for a download are in the file so it can be run once.

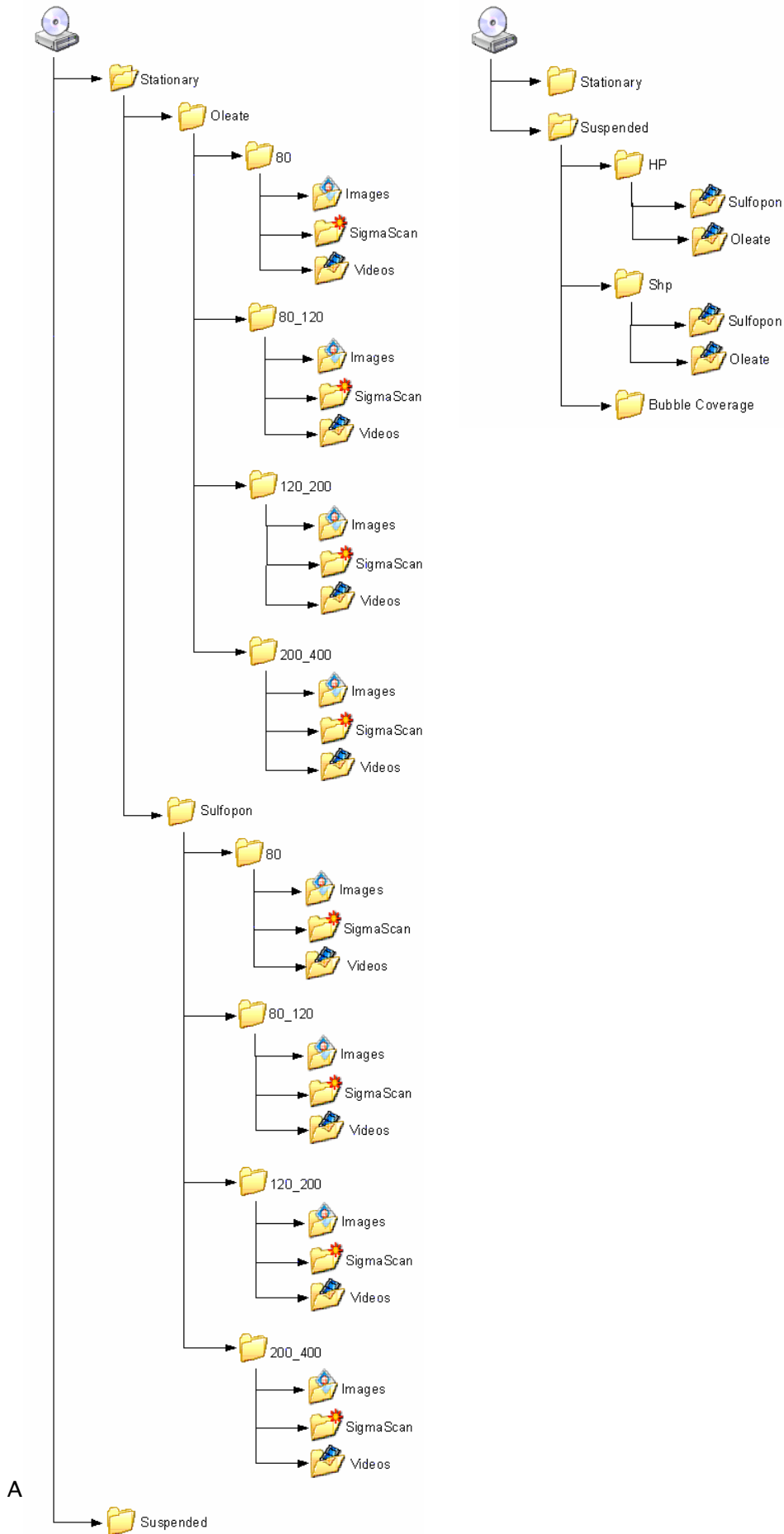
A 1.2.2 Movie building

- 1) Once the batch change is done and all the files are converted, open Coral Photo-Paint.
- 2) Click Tools > Corel Script. Open up the script directory in the window it opens, and choose and open the “MovieBuilder” script.
- 3) Another window will open up. Click Open to set the directory where all the files are.
- 4) IN the file name prompt, type in “f_”.
- 5) For start at and number of images to load it can vary. If you only downloaded 100 frames and I started at frame number 450. The start at would be 450 and number of images to load 100. For a full download, the number of frames in the download is 1364 and the start at would be 1.
- 6) Click on the open button in the save as box, and choose where the movie will be building and saving.
- 7) Name the save file.
- 8) Save as: AVI .
- 9) Make sure nothing on the computer is running, click OK.
- 10) The movie building takes about 5-15 minutes to complete depending on memory load and number of frames.
- 11) When the building is done it shows the movie in the Corel window. To open the movie, go to the directory and double click it. Windows media player opens it up and plays the 5 frames per second movie.

A 1.2.3 Movie speed and compression

- 1) To speed up the frame per second and compress the movie, open up Adobe Premiere.
- 2) On the window that opens, click OK.
- 3) Click on File > Open. The movie will open up in the monitor window.
- 4) Click on the movie inside the monitor windows and drag it towards the timeline window. Release the button when it drops in the Video1 slot.
- 5) Right click on the movie on the Video 1 slot.
- 6) Right click on the movie bar and choose Speed in the window.
- 7) Make sure rate is highlighted and type in 1000%, and click ok.
- 8) To build the movie, Click on File > Export > Movie.
- 9) In the Export Movie window, make sure the video compression is Inter Indeo® Video R3.2, the video size 256 x 240, and the frames per second is 29.97. To change these, click settings in the bottom right corner of the export window and choose video settings in the drop down menu of export movie settings window.
- 10) Type in file name of the movie and choose folder to save in and click Save.
- 11) The movie should build in about 5 minutes, and double click it in the folder to view.

A 1.3 Videos recorded



A2 CAPÍTOL 4

A 2.1 Càmera

- Photonfocus MV-D640

(De la casa comercial Infaimon, SL: www.infaimon.com)



Figura A. 3: Càmera Photonfocus MV-D640

Taula A.3: Característiques tècniques de la càmera Photonfocus MV-D640

Nombre de píxels	640 x 480
Dimensions píxel	9,9 x 9,9 μm^2
Àrea òptica activa	6,3 x 4,8 mm²
Resposta	Lineal
Extensió dinàmica	Designat per 60 dB
Extensió espectral	400 nm – 1100 nm
Màxima velocitat de captació	200 imatges/segon
Tipus obturador	Obturador global
Temps exposició obturador	16 μseg a 1 seg
Eficiència obturador	98,5 %
Configuració	RS 232
Subministrament voltatge	5V \pm 10%
Consum energètic	2 W
Lents	C – mount, 1/2
Dimensions	54 x 54 x 40 mm
Pes	180 g

A 2.2 Objectius i anells extensors

- Objectiu INFW32514MNC i anells extensors

(De la casa comercial Infaimon, SL: www.infaimon.com)



Figura A. 4: a) Objectiu INFW32514MNC de 25 mm b) anells extensors de 1 i 10 mm respectivament

Taula A. 4: Característiques tècniques de l'objectiu INFW32514MNC

Distància focal	25 f
Obertura	1,4
Angle de visió	20x15 mm
Dimensions	30x34,5 mm
Pes	40 g
Distància mínima a l'objecte	0,5 mm

A 2.3 Sistema d'il·luminació

- Font d'il·luminació de fibra òptica DCR III

(De la casa comercial Schott: www.schott.com/iberica/spanish/index.html)



Figura A. 5: Font d'il·luminació de fibra òptica DCR III i llum utilitzat.

Taula A. 5: Característiques de la font d'il·luminació de fibra òptica DCR III

Filtre infraroig d'interferència (llum freda)
Sistema de seguretat davant escalfament (incorpora fusible)
Baixa temperatura de carcassa.
Compleix normatives CSA/UL, TUV i 1997 CE.
Font d'alimentació de 220V
Circuit de protecció d'encesa SOFT-STAR
Circuit d'estabilització de corrent d'entrada
Control de reòstat remot

A 2.4 Caracterització dels tensioactius

A 2.4.1 Tensioactiu no iònic DI-767B

Taula A. 6: Concentracions de les diverses dissolucions emprades per a la determinació de la CMC i valors de tensió superficials mesurats pel tensioactiu no iònic DI-767B.

Concentració (g/L)	Log C (mg/L)	γ_1	γ_2	γ_3	γ_{Promig}
0,1693	2,2286	35,4	35,4	35,2	35,3
0,0788	1,8967	36,2	36,2	36,3	36,2
0,0410	1,6128	36,5	36,2	35,9	36,2
0,0207	1,3170	36,4	36,3	36,2	36,3
0,0113	1,0519	36,4	36,7	36,2	36,4
0,0056	0,7447	43,6	43,1	42,1	42,9
0,0028	0,4430	49,3	50,7	50,8	50,3
0,0014	0,1427	59,9	59,5	59,6	59,7
0,0000	0,0000	72,9	72,8	72,7	72,8

A 2.4.2 Tensioactiu catiònic Quatarmin

Taula A. 7: Concentracions de les diverses dissolucions emprades per a la determinació de la CMC i valors de tensió superficials mesurats pel tensioactiu catiònic Quatarmin.

Concentració (g/L)	Log C (mg/L)	γ_1	γ_2	γ_3	γ_{Promig}
0,2076	2,3173	31,3	30,1	29,6	30,3
0,1655	2,2187	30,4	29,8	31,1	30,4
0,0814	1,9105	28,5	29,1	28,8	28,8
0,0416	1,6195	29,7	29,1	28,8	29,2
0,0206	1,3129	32,2	31,5	32,9	32,2
0,0104	1,0172	41,7	41,7	41,4	41,6
0,0053	0,7237	54,8	54	54,2	54,3
0,0026	0,4102	62,6	61,8	61,9	62,1
0,0000	0,0000	72,9	72,8	72,7	72,8

A 2.4.3 Tensioactiu aniònic Sulfofon 101

Taula A. 8: Concentracions de les diverses dissolucions emprades per a la determinació de la CMC i valors de tensió superficials mesurats pel tensioactiu anionic Sulfofon 101.

Concentració (g/L)	Log C (mg/L)	γ_1	γ_2	γ_3	γ_{Promig}
1,2930	3,1116	23,6	24,4	24,13	24,0
0,6478	2,8114	24,7	23,9	23,8	24,1
0,2113	2,3250	23,4	23,3	23,3	23,3
0,1724	2,2366	24	24,4	24,7	24,5
0,0859	1,9342	26	27,2	27,6	26,9
0,0430	1,6333	39,1	37,6	38,4	38,4
0,0221	1,3451	45,2	45,8	45,8	45,6
0,0108	1,0319	51,4	51,5	52,1	51,7
0,0055	0,7399	59	58,8	59,5	59,1
0,0000	0,0000	72,9	72,8	72,7	72,8

A 2.5 Constants cinètiques

A 2.5.1 Tensioactiu no iònic DI-767B

□ 0,0015 g/L

Proves amb xeringa

<i>Temps (min)</i>	<i>Prova 1</i>	<i>Prova 2</i>	<i>Prova 3</i>	<i>Prova 4</i>	<i>Area prom. (mm²)</i>	<i>Desvest.</i>
0,5	0,1842	0,0141	0,0184	0,0525	0,0673	0,0798
1	0,2506	0,0667	0,0281	0,0844	0,1074	0,0983
1,5	0,2338	0,0551	0,0514	0,1870	0,1318	0,0928
2		0,0591	0,0875	0,2350	0,1272	0,0945
3		0,1567	0,1905	0,3184	0,2219	0,0853
4		0,2468	0,2318	0,2786	0,2524	0,0239
5		0,2890	0,2599	0,3381	0,2957	0,0395
6		0,2810	0,2745	0,3781	0,3112	0,0580
7		0,2423	0,3744	0,4487	0,3551	0,1046
8		0,3005	0,3678	0,5047	0,3910	0,1041
9		0,2654	0,3981	0,5975	0,4203	0,1671
10		0,3346	0,3726	0,6834	0,4636	0,1913
11		0,3317		0,7386	0,5352	0,2877
13		0,3199	0,5328	0,7513	0,5347	0,2157
15		0,3050		0,7294	0,5172	0,3001

Valor de k=0,672 prenent els 2 primers minuts d'assaig

□ 0,003 g/L

Proves amb xeringa

<i>Temps (min)</i>	Prova 1	Prova 2	Prova 3	Prova 4	Prova 5	Prova 6	<i>Area prom. (mm²)</i>	<i>Desvest.</i>
0,5	0,0267	0,0088	0,0565	0,0000	0,0077	0,0219	0,0203	0,0203
1	0,0384	0,0333	0,0968	0,0545	0,0048	0,0641	0,0486	0,0312
1,5	0,0898	0,0394	0,0951	0,1161	0,0423	0,0616	0,0741	0,0311
2	0,1134	0,0413	0,1235	0,0993	0,0334	0,0522	0,0772	0,0394
3	0,1312	0,0574	0,1405	0,1287	0,0458	0,0777	0,0969	0,0416
4		0,0709	0,1524	0,1622	0,0808	0,1028	0,1139	0,0415
5		0,0700	0,1522	0,1792	0,0784	0,1033	0,1166	0,0474
6		0,0937	0,1678				0,1308	0,0524
7		0,0963	0,1724				0,1344	0,0538
8		0,0910	0,1331				0,1121	0,0298
9		0,0843	0,1519				0,1181	0,0478
10		0,0896					0,0896	0,0000

Valor de k=0,886 prenent els 2 primers minuts d'assaig

□ 0,02 g/L

Proves amb xeringa

<i>Temps (min)</i>	Prova 1	Prova 2	Prova 3	Prova 4	Prova 5	Prova 6	<i>Area prom. (mm²)</i>	<i>Desvest.</i>
0,5	0,0269	0,0326	0,0464	0,0100	0,0334	0,0233	0,0288	0,0111
1	0,0465	0,0360	0,0614	0,0189	0,0346	0,0657	0,0438	0,0161
1,5	0,0615	0,0466	0,0684	0,0281	0,0461	0,0941	0,0575	0,0208
2	0,0620	0,0608	0,0985	0,0436	0,0423	0,0814	0,0648	0,0199
3	0,0727		0,1042	0,0338	0,0554		0,0665	0,0257
4	0,0809			0,0528			0,0668	0,0140

Valor de k=0,541 prenent els 2 primers minuts d'assaig

□ 0,04 g/L

Proves amb xeringa

<i>Temps (min)</i>	<i>Prova 1</i>	<i>Prova 2</i>	<i>Prova 3</i>	<i>Prova 4</i>	<i>Prova 5</i>	<i>Prova 6</i>	<i>Prova 7</i>	<i>Àrea prom. (mm²)</i>	<i>Desvest.</i>
0,5	0,0237	0,0582	0,038	0,0157	0,0075	0,0150	0,0206	0,025528	0,017265
1	0,0922	0,0724	0,0399	0,0221	0,0122	0,0261	0,0448	0,044243	0,028769
1,5	0,0844	0,0584	0,0387	0,0175	0,0153	0,0320	0,0488	0,042170	0,024263
2	0,0849	0,0696	0,0652	0,0320	0,0168	0,0395	0,0428	0,050104	0,023860
3	0,1046	0,0915	0,0671	0,0361	0,0218	0,0348	0,0588	0,059239	0,030797
4		0,0793	0,0683	0,0517				0,066447	0,013871

Valor de $k=0,395$ prenent els 2 primers minuts d'assaig

A 2.5.2 Tensioactiu catiònic Quatarmin

□ 0,02 g/L

Proves amb agulla

<i>Temps (min)</i>	<i>Prova 1</i>	<i>Prova 2</i>	<i>Prova 3</i>	<i>Prova 4</i>	<i>Prova 5</i>	<i>Prova 6</i>	<i>Àrees prom. (mm²)</i>	<i>Desvest.</i>
0,5	0,1733	0,0981	0,0169	0,0122	0,076	0,0571	0,0722	0,0596
1	0,2650	0,1152	0,0441	0,0346	0,090	0,0902	0,1065	0,0834
1,5	0,3658	0,1489	0,1119	0,0899	0,114	0,1147	0,1575	0,1038
2	0,3603	0,1856	0,1266	0,1401	0,199	0,144	0,1925	0,0868
3	0,4201	0,193	0,1775	0,1298	0,273	0,1924	0,2310	0,1035
4	0,4707	0,2467	0,1778	0,178		0,2489	0,2644	0,1205
5	0,5432	0,2809	0,2162	0,1812		0,2697	0,2982	0,1428
6	0,5751	0,377	0,2422	0,2649		0,312	0,3543	0,1338
7		0,3688	0,3123	0,23		0,3464	0,3144	0,0609
8		0,431	0,321	0,2677			0,3399	0,0833
9		0,4578		0,3007			0,3792	0,1111

Valor de $k=0,667$ prenent els 2 primers minuts d'assaig

Proves amb xeringa

<i>Temps (min)</i>	Prova 1	Prova 2	Prova 3	Prova 4	Prova 5	Prova 6	<i>Àrees prom. (mm²)</i>	<i>Desvest.</i>
0,5	0,0095	0,0663	0,0343	0,0843	0,0893	0,0871	0,0618	0,0329
1	0,0422	0,1043	0,1919	0,1148	0,1406	0,0985	0,1154	0,0495
1,5	0,1026	0,1205	0,2780	0,2458	0,1543	0,1320	0,1722	0,0722
2	0,1455	0,1521	0,3055	0,2207	0,1695	0,1609	0,1924	0,0615
3	0,1601	0,2625	0,3959	0,2779	0,2222	0,2436	0,2604	0,0781
4	0,2157	0,2534	0,4780	0,4935	0,1991	0,2732	0,3188	0,1321
5	0,2500	0,3953	0,6176	0,7157	0,2472	0,3783	0,4340	0,1931
6	0,2593	0,4397	0,5867		0,2888	0,3466	0,3842	0,1325
7	0,3538	0,4553			0,3635	0,3678	0,3851	0,0472
8	0,4392	0,5333			0,3621	0,5929	0,4818	0,1019
9	0,4365	0,6689				0,6056	0,5703	0,1202
10	0,5685	0,7056				0,6883	0,6541	0,0747

Valor de $k=0,761$ prenent els 2 primers minuts d'assaig

□ 0,04 g/L

Proves amb agulla

<i>Temps (min)</i>	Prova 1	Prova 2	Prova 3	Prova 4	Prova 5	Prova 6	Prova 7	Prova 8	Prova 9	<i>Àrea prom. (mm²)</i>	<i>Desvest.</i>
0,5	0,016	0,010	0,018	0,022	0,018					0,017	0,004
1	0,036	0,050	0,024	0,026	0,029	0,054	0,026	0,017	0,040	0,033	0,013
1,5	0,054	0,048	0,039	0,027	0,034					0,040	0,011
2	0,055	0,050	0,041	0,053	0,049	0,052	0,048	0,035	0,044	0,047	0,007
3	0,071		0,047	0,050	0,038	0,051	0,054	0,046	0,048	0,051	0,010
4						0,068	0,064	0,062		0,065	0,003
5						0,053	0,059			0,056	0,004
6						0,060	0,053			0,057	0,004

Valor de $k=0,656$ prenent els 2 primers minuts d'assaig

Proves amb xeringa

<i>Temps (min)</i>	Prova 1	Prova 2	Prova 3	Prova 4	Prova 5	Prova 6	Prova 7	Prova 8	prova 9	Àrea prom. (mm ²)	Desvest.
0,5	0,057	0,038	0,037	0,043	0,046	0,026	0,017	0,014	0,017	0,031	0,015
1	0,061	0,062	0,038	0,057	0,055	0,082	0,037	0,058	0,017	0,051	0,019
1,5	0,074	0,066	0,032	0,078	0,086	0,109	0,035	0,050	0,026	0,058	0,028
2	0,103	0,093	0,099	0,125	0,145	0,098	0,043	0,082	0,028	0,084	0,036
3	0,098	0,091	0,091	0,146	0,148	0,128	0,034	0,088	0,044	0,096	0,040
4	0,118	0,109	0,103	0,175	0,183	0,129	0,047	0,084	0,071	0,109	0,045
5	0,131	0,106			0,160	0,154	0,061	0,098	0,080	0,116	0,037
6		0,099			0,185	0,193	0,080			0,133	0,058

Valor de k=0,625 prenent els 2 primers minuts d'assaig

□ **0,08 g/L**

Proves amb agulla

<i>Temps (min)</i>	Prova 1	Prova 2	Prova 3	Prova 4	Prova 5	Prova 6	Àrea prom. (mm ²)	Desvest.
0,5	0,0162	0,0128	0,0000	0,0111	0,0076	0,0204	0,0114	0,0071
1	0,0167	0,0155	0,0370	0,0150	0,0088	0,0235	0,0194	0,0098
1,5	0,0175	0,0125	0,0559	0,0170	0,0250	0,0222	0,0250	0,0158
2	0,0129	0,0128	0,0511	0,0141	0,0340	0,0215	0,0244	0,0154
3		0,0159	0,0438	0,0198		0,0232	0,0257	0,0125
4		0,0172	0,0469	0,0204		0,0264	0,0277	0,0133

Valor de k=0, prenent els 2 primers minuts d'assaig

Proves amb xeringa

<i>Temps (min)</i>	Prova 1	Prova 2	Prova 3	Prova 4	Prova 5	Àrea prom. (mm ²)	Desvest.
0,5	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
1	0,0335	0,0133	0,0203	0,0195	0,0148	0,0203	0,0079
1,5	0,0323	0,0475	0,0263	0,0217	0,0382	0,0332	0,0101
2	0,0374	0,0468	0,0306	0,0177		0,0340	0,0122
3	0,0296			0,0193		0,0265	0,0073

Valor de k=0,625 prenent els 2 primers minuts d'assaig

A 2.5.3 Tensioactiu aniònic Sulfopon 101

□ 0,02 g/L

Proves amb agulla

temps (min)	Prova 1	Prova 2	Prova 3	Prova 4	Prova 5	Prova 6	Àrea prom. (mm ²)	Desvest.
0,5	0,1517	0,0773	0,0617	0,0160	0,0154	0,0889	0,0685	0,0511
1	0,2857	0,0981	0,1005	0,0479	0,0619	0,1217	0,1193	0,0859
1,5	0,2960	0,1429	0,1763	0,0766	0,0867	0,2134	0,1653	0,0825
2	0,4523	0,1785	0,2137	0,1127	0,1415	0,2548	0,2256	0,1220
3	0,5364	0,2860	0,2919		0,1820		0,3241	0,1503
4		0,3302			0,2107		0,2705	0,0845
5		0,4968			0,3631		0,4299	0,0946

Valor de k=0,780 prenent els 2 primers minuts d'assaig

Proves amb xeringa

Temps (min)	Prova 1	Prova 2	Prova 3	Prova 4	Prova 5	Prova 6	Àrea prom. (mm ²)	Desvest.
0,5	0,0205	0,0643	0,1145	0,0519	0,0975	0,0339	0,0638	0,0364
1	0,0362	0,0945	0,2356	0,1116	0,1500	0,1412	0,1282	0,0664
1,5	0,1453	0,1193	0,3180	0,1254	0,2720	0,2196	0,1999	0,0831
2	0,1981	0,2003	0,3562	0,2328	0,3335	0,3567	0,2796	0,0772
3	0,3379	0,3058	0,4841	0,3023	0,5129	0,4688	0,4019	0,0968
4	0,3897	0,3325	0,5742	0,4727	0,6838	0,8867	0,5566	0,2052
5	0,3030	0,4380	0,7584	0,4827	0,8081	0,8412	0,6052	0,2257
6	0,6868	0,5078	0,8294	0,6302	0,8913	0,9168	0,7437	0,1618
7			0,8511		1,1806		1,0159	0,2330

Valor de k=0,976 prenent els 2 primers minuts d'assaig

□ 0,04 g/L

Proves amb agulla

Temps (min)	Prova 1	Prova 2	Prova 3	Prova 4	Prova 5	Prova 6	Àrea prom. (mm ²)	Desvest.
0,5	0,0352	0,0324	0,0339	0,0220	0,0343	0,0345	0,0321	0,0050
1	0,0356	0,0336	0,0577	0,0523	0,0659	0,0244	0,0449	0,0161
1,5	0,1172	0,0657	0,1039	0,0640	0,0952	0,0556	0,0836	0,0251
2	0,1397	0,0970	0,1668	0,0990	0,1269	0,0714	0,1168	0,0343
3	0,1490	0,2069	0,1988	0,1104	0,1313	0,1152	0,1519	0,0418
4	0,1517	0,2026	0,2306	0,1530	0,1643	0,1830	0,1808	0,0312
5			0,1719	0,1456		0,3151	0,2109	0,0912

Valor de k=0,900 prenent els 2 primers minuts d'assaig

Proves amb xeringa

<i>Temps (min)</i>	Prova 1	Prova 2	Prova 3	Prova 4	Prova 5	Prova 6	<i>Àrea prom. (mm²)</i>	<i>Desvest.</i>
1	0,0326	0,0148	0,0504	0,1087	0,0792	0,0858	0,0619	0,0354
1,5	0,0791	0,0364	0,1057	0,1381	0,0870	0,2141	0,1101	0,0609
2	0,1689	0,0870	0,1604	0,2222	0,1502	0,2688	0,1762	0,0627
3	0,2255	0,0792	0,2170	0,2421	0,1833	0,3507	0,2163	0,0880
4	0,3786	0,1572	0,2031	0,3349	0,2566	0,3241	0,2758	0,0850
5	0,5100	0,2676	0,2661	0,3347	0,2342	0,4204	0,3388	0,1070
6	0,4327	0,3069	0,3152	0,3142	0,2570	0,4331	0,3252	0,0727
7	0,6632	0,3905				0,5298	0,5278	0,1364

Valor de k=0,845 prenent els 2 primers minuts d'assaig

□ 0,08 g/L

Proves amb agulla

<i>Temps (min)</i>	Prova 1	Prova 2	Prova 3	Prova 4	Prova 5	Prova 6	<i>Àrea prom. (mm²)</i>	<i>Desvest.</i>
0,5	0,0146	0,0216	0,0672	0,0213	0,0586	0,0302	0,0356	0,0219
1	0,0242	0,0612	0,0421	0,0412	0,0610	0,0638	0,0489	0,0157
1,5	0,0297	0,0843	0,0736	0,0531	0,0598	0,1089	0,0683	0,0273
2	0,0424	0,0784	0,0632	0,0696	0,0651	0,1227	0,0736	0,0268
3	0,0452	0,0928	0,0648	0,0896	0,0829	0,1340	0,0849	0,0299
4	0,0700	0,0931	0,0953	0,0817	0,0784		0,0837	0,0105

Valor de k=0,502 prenent els 2 primers minuts d'assaig

Proves amb xeringa

<i>Temps (min)</i>	Prova 1	Prova 2	Prova 3	Prova 4	Prova 5	Prova 6	<i>Àrea prom, (mm2)</i>	<i>Desvest,</i>
0,5	0,0693	0,0747	0,1499	0,0202	0,1179	0,0411	0,0788	0,0480
1	0,1393	0,0791	0,1005	0,0336		0,0877	0,0974	0,0382
1,5	0,2453	0,1128	0,2134	0,1563	0,1440	0,0826	0,1621	0,0610
2	0,2721	0,1727	0,1889	0,0717	0,1190	0,1665	0,1652	0,0677
3	0,2256	0,1726	0,2519	0,1227	0,2070	0,1421	0,1870	0,0499
4	0,2056	0,1298	0,2460	0,1988	0,2307	0,0848	0,1826	0,0624
5				0,1598	0,2445		0,2022	0,0599

Valor de k=0,546 prenent els 2 primers minuts d'assaig

□ 0,16 g/L

Proves amb agulla

<i>Temps (min)</i>	<i>Prova 1</i>	<i>Prova 2</i>	<i>Prova 3</i>	<i>Prova 4</i>	<i>Prova 5</i>	<i>Àrea prom. (mm²)</i>	<i>Desvest.</i>
0,5	0,023	0,0595	0,021	0,0426	0,08144	0,0455	0,02552
1	0,0278	0,0749	0,0505	0,0353	0,12293	0,06229	0,03837
1,5	0,0398	0,0565	0,0867	0,0399	0,12389	0,06936	0,03599
2	0,0266	0,0516	0,085	0,0495	0,16077	0,07469	0,05243
3		0,0794				0,07942	0

Valor de k=0,319 prenent els 2 primers minuts d'assaig

A3 CAPÍTOL 5

A 3.1 Càmera



Figura A. 6: Càmera JAI-CV M70

Taula A. 9: Característiques de la càmera JAI-CV M70

Digital/Analògic	Analògica
Color/ Blanc i negre	Color
Velocitat	30 fps
Resolució	659*494
Mida dels píxels	9,9*9,9 μm
Muntura de la lent	C
Relació senyal/soroll	48dB
Àrea activa	6,33*489 mm
Escanejat	Progressiu

A4 CAPÍTOL 6

Taula A. 10: Taula del disseny d'experiments i resultats obtinguts.

	Tinta	Tensioactiu	pH	Duresa	Concentració	Cabal	Rev	EF(%)
1	-1	L1	-1	-1	-1	-1	1	92,45
2	-1	L1	-1	0	1	0	1	30,82
3	-1	L1	-1	1	-1	-1	-1	91,24
4	-1	L1	-1	1	0	0	0	65,99
5	-1	L1	0	-1	1	1	-1	23,08
6	-1	L1	0	0	0	-1	-1	49,86
7	-1	L1	0	0	0	0	0	70,43
8	-1	L1	0	0	0	0	0	69,70
9	-1	L1	1	-1	-1	1	0	86,33
10	-1	L1	1	-1	1	-1	0	20,68
11	-1	L1	1	1	-1	0	1	97,80
12	-1	L1	1	1	1	1	1	39,33
13	-1	L2	-1	-1	0	-1	0	61,64
14	-1	L2	-1	0	-1	1	1	73,76
15	-1	L2	-1	1	0	1	-1	58,46
16	-1	L2	0	-1	-1	0	-1	78,40
17	-1	L2	0	0	0	0	0	62,56
18	-1	L2	0	1	-1	1	0	84,73
19	-1	L2	0	1	1	-1	1	22,86
20	-1	L2	1	-1	1	1	0	13,98
21	-1	L2	1	0	-1	-1	1	90,26
22	-1	L2	1	0	1	0	-1	17,72
23	-1	L2	1	1	-1	-1	0	90,83
24	-1	L3	-1	-1	-1	1	-1	92,76
25	-1	L3	-1	-1	1	-1	-1	66,29
26	-1	L3	-1	1	-1	0	0	92,76
27	-1	L3	-1	1	1	1	0	70,38
28	-1	L3	0	-1	1	1	1	70,53
29	-1	L3	0	0	0	0	0	86,59
30	-1	L3	0	1	0	-1	1	87,88
31	-1	L3	0	1	1	-1	-1	69,90
32	-1	L3	1	-1	0	0	1	87,30
33	-1	L3	1	0	-1	-1	-1	93,27
34	-1	L3	1	1	0	1	-1	84,30
35	0	L1	-1	-1	0	1	0	69,06
36	0	L1	-1	-1	1	-1	1	21,94
37	0	L1	-1	0	0	0	-1	71,04
38	0	L1	-1	1	-1	1	1	96,03
39	0	L1	-1	1	1	1	-1	34,79
40	0	L1	0	0	-1	0	0	99,51
41	0	L1	0	0	0	0	0	64,44
42	0	L1	1	-1	0	1	1	77,03
43	0	L1	1	1	-1	1	-1	98,79
44	0	L1	1	1	1	-1	0	9,88
45	0	L2	-1	-1	-1	1	0	93,14
46	0	L2	-1	0	1	-1	-1	16,83
47	0	L2	-1	1	-1	-1	1	92,49
48	0	L2	0	-1	1	0	1	15,33

ANNEXES

	Tinta	Tensioactiu	pH	Duresa	Concentracio	Cabal	Rev	EF(%)
49	0	L2	0	0	-1	0	-1	98,63
50	0	L2	0	0	0	-1	1	62,04
51	0	L2	0	1	1	1	0	29,00
52	0	L2	1	-1	0	-1	-1	49,51
53	0	L2	1	1	0	0	1	95,77
54	0	L3	-1	-1	0	0	0	75,58
55	0	L3	-1	0	1	0	1	70,59
56	0	L3	-1	1	-1	-1	-1	94,76
57	0	L3	0	-1	-1	-1	-1	94,70
58	0	L3	0	0	0	0	-1	82,10
59	0	L3	0	1	0	1	1	86,47
60	0	L3	1	-1	-1	-1	1	95,62
61	0	L3	1	-1	1	1	-1	69,82
62	0	L3	1	0	-1	1	0	84,34
63	0	L3	1	0	1	-1	1	68,03
64	0	L3	1	1	0	-1	0	85,78
65	1	L1	-1	-1	-1	-1	-1	97,94
66	1	L1	-1	-1	1	1	1	41,51
67	1	L1	-1	0	-1	1	-1	95,49
68	1	L1	-1	1	0	-1	1	73,82
69	1	L1	-1	1	1	-1	-1	33,03
70	1	L1	0	0	0	0	0	73,11
71	1	L1	0	1	-1	1	-1	97,08
72	1	L1	0	1	1	0	0	32,19
73	1	L1	1	-1	-1	0	0	92,28
74	1	L1	1	-1	0	0	-1	72,02
75	1	L1	1	0	0	-1	1	76,14
76	1	L1	1	0	1	1	-1	32,22
77	1	L1	1	1	-1	-1	-1	96,67
78	1	L2	-1	-1	-1	0	1	91,89
79	1	L2	-1	-1	1	1	-1	19,67
80	1	L2	-1	1	-1	0	-1	91,99
81	1	L2	-1	1	1	1	1	28,34
82	1	L2	0	0	-1	-1	0	97,63
83	1	L2	0	0	0	0	0	63,35
84	1	L2	0	0	0	1	0	64,71
85	1	L2	1	-1	-1	1	-1	89,21
86	1	L2	1	-1	1	-1	1	13,16
87	1	L2	1	1	-1	1	1	94,01
88	1	L2	1	1	1	-1	-1	33,40
89	1	L3	-1	0	0	-1	1	84,28
90	1	L3	-1	0	0	0	0	83,68
91	1	L3	0	-1	-1	1	1	94,85
92	1	L3	0	-1	1	0	0	95,68
93	1	L3	0	1	-1	0	1	96,90
94	1	L3	0	1	0	1	-1	83,50
95	1	L3	1	-1	0	-1	0	85,21
96	1	L3	1	0	0	0	0	85,64
97	1	L3	1	1	1	1	1	71,28