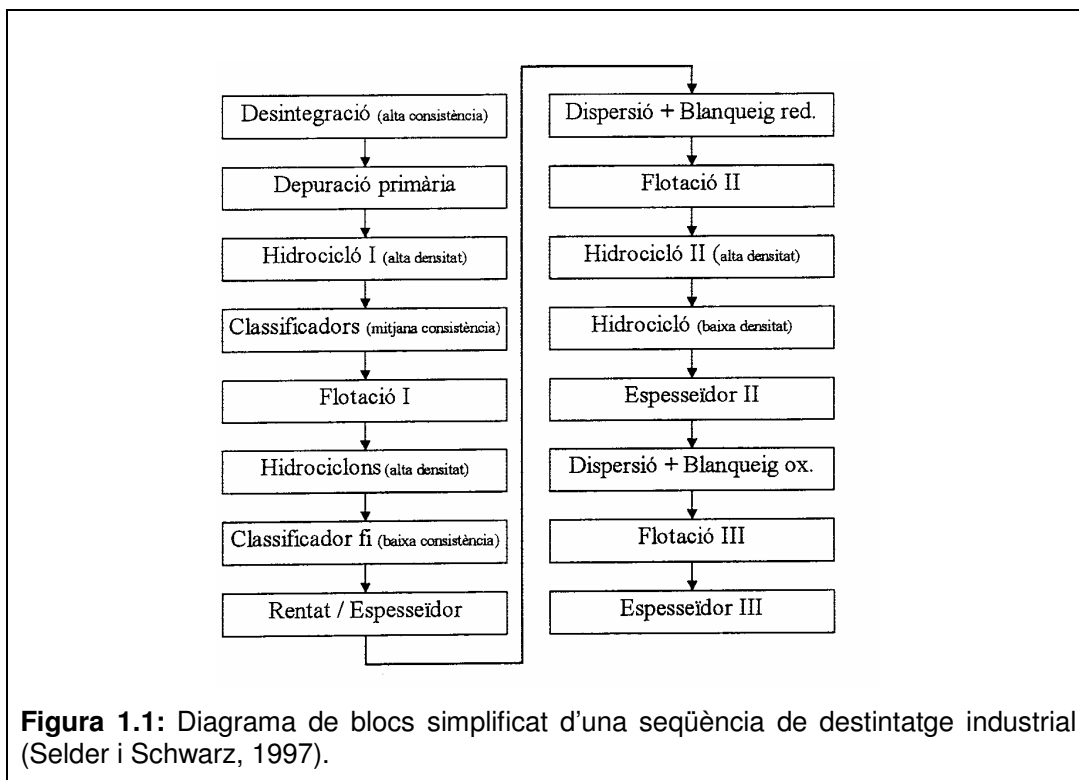

CAPÍTOL 1: FONAMENTS TEÒRICS

1.1 INTRODUCCIÓ i OBJECTIUS

En els darrers anys, s'ha observat un augment progressiu de la recuperació i reutilització de fibres secundàries procedents del paperot, entès com aquell paper que ha acabat el cicle de vida pel qual ha estat fabricat.

Aquesta tendència no sembla que hagi de canviar en el futur, sinó tot el contrari. La Unió Europea està exercint pressions legislatives per tal d'afavorir l'aprofitament dels residus paperers. Alhora també s'exigeix que aquestes pastes obtingudes a partir de paperot tinguin una millor qualitat per poder-les utilitzar en la fabricació de paper per impressió i escriptura.

Per aconseguir que el paper recuperat sigui apte per aquest ús, calen sistemes de depuració molt eficients per tal d'eliminar els contaminants (tinta, adhesius, grapes...) que conté. Els sistemes de destintatge a nivell industrial combinen de forma optimitzada un seguit d'operacions per tal d'eliminar els contaminants. La figura 1.1 mostra un diagrama de blocs de la seqüència de destintatge que s'utilitza a la indústria.



Cal dir que les operacions clau per aconseguir una bon rendiment en el destintatge del paperot són la desintegració i la flotació.

El procés de flotació es basa en la interacció entre les partícules de tinta despreses de les fibres durant el procés de desintegració i les bombolles d'aire, amb l'ajuda de tensioactius. Aquesta interacció condueix a la formació d'agregats tinta-bombolla, que són eliminats en forma d'escuma. Per tal de que el procés de flotació sigui eficient cal que les propietats superficials de la tinta i la bombolla siguin les adequades així com que l'agregat tinta-bombolla sigui prou estable com per arribar a la superfície de la cel·la de flotació on serà eliminat.

En aquest treball es pretén avaluar l'eficàcia de la col·lisió tinta-bombolla mitjançant un sistema de visió artificial. Els fenòmens que tenen lloc dins la cel·la de flotació són molt complexos i difícils d'estudiar. Per aquest motiu s'ha cregut oportú construir un model estacionari de flotació que permet simular les condicions de flotació però que simplifica l'obtenció d'imatges, a través d'un sistema de visió artificial.

El model de flotació estacionari permet observar el comportament de la tinta en acostar-se a una bombolla d'aire estàtica obtinguda a partir d'agulles o bé xeringues. Cal escollir quin és el sistema de creació de bombolles més adequat. També cal decidir quin mètode s'empra per posar en contacte la tinta amb la bombolla de manera que sigui el més reproduïble possible i el més semblant als processos de flotació. Finalment i una vegada obtingudes les imatges cal establir una metodologia que permeti quantificar la tinta que s'ha unit a la bombolla.

Una vegada s'hagi posat en funcionament el sistema estacionari, s'estudiaran els processos d'unió tinta-bombolla amb diferents tensioactius (aniònic, catiònic i no-iònic) i amb diferents concentracions de tensioactiu.

1.2 FONAMENTS TEÒRICS DE LA DESINTEGRACIÓ

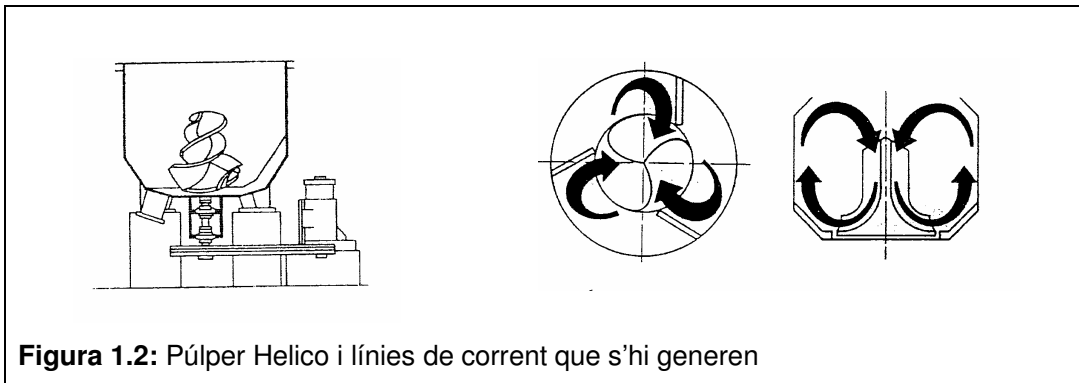
1.2.1 Aspectes fonamentals

La desintegració o desfibratge és la primera operació que es du a terme en el destintatge. Durant el procés de desintegració el paperot es transforma en una suspensió fibrosa, on l'objectiu principal és obtenir una bona individualització de les fibres i, alhora, una separació eficient de les partícules de tinta de les fibres sense

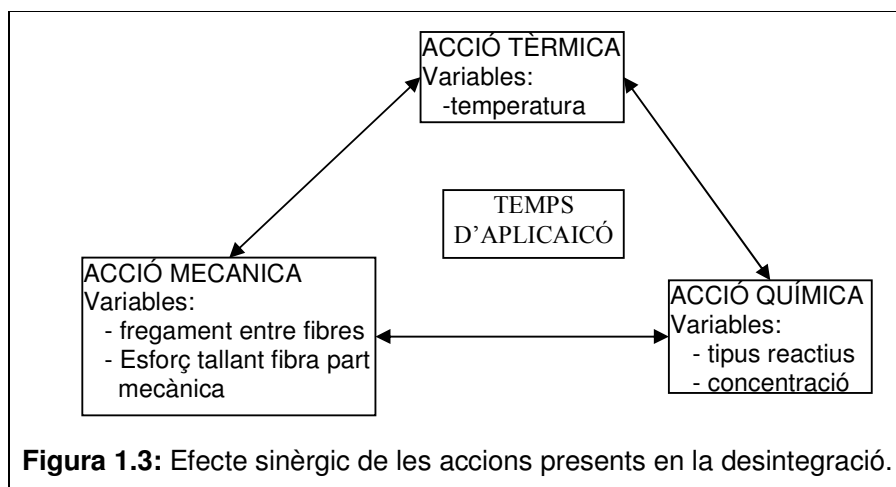
destruir la resta de contaminants presents (productes termofusibles, agents de resistència en humit, recobriments plàstics ...) (Pèlach, 1997).

La desintegració es realitza en els pùlpers on la seva acció permet obtenir una suspensió amb característiques similars a les d'un fluid per poder-lo bombejar, depurar... a més de donar suficient energia per desfibrar el paperot. Cal tenir en compte que depenent de les exigències s'hauran d'addicionar alguns reactius químics per millorar la suspensió paperera.

La figura 1.2 il·lustra el disseny d'un pùlper Helico i les línies de corrents que s'hi generen.



En el procés de desintegració intervenen variables tèrmiques, mecàniques i químiques que actuen durant un temps determinat permetent el despreniment de la tinta i individualització de les fibres. L'efecte sinèrgic de les accions presents en la desintegració es mostren a la figura 1.3.

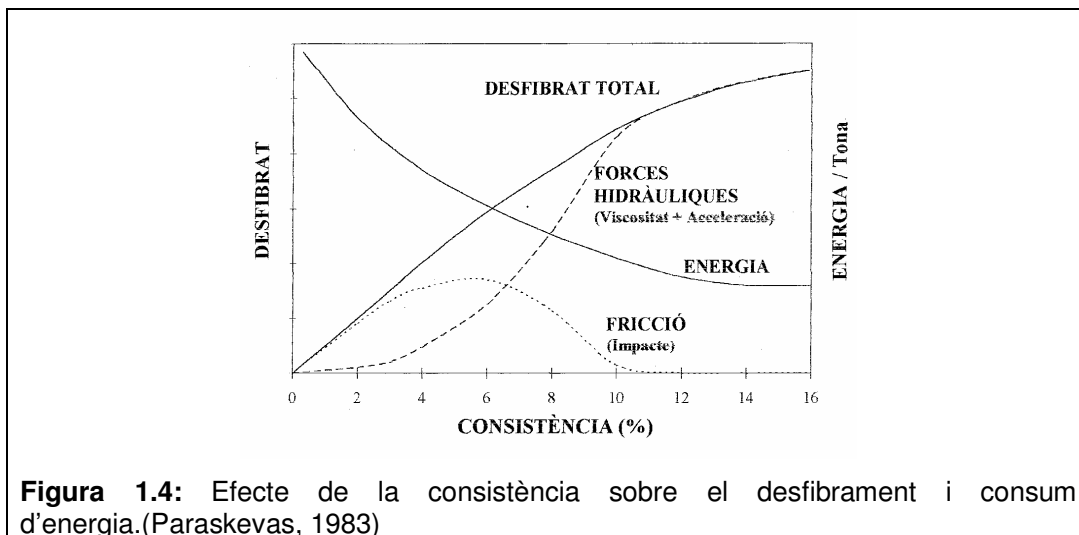


La figura 1.3 mostra que la desintegració depèn d'accions mecàniques, tèrmiques, químiques i del temps d'aplicació. Tot seguit es comentaran cada una de les accions esmentades.

1.2.2 Acció mecànica en la desintegració de papers recuperats

L'acció mecànica afecta tant el despreniment com la fragmentació de la tinta. S'admet que, tant el despreniment com la fragmentació de tinta presenten una dependència directa amb la consistència i la velocitat d'agitació, en el sentit que com més alta siguin la consistència i/o velocitat d'agitació, més gran serà el despreniment de la tinta i també el seu grau de fragmentació (Sarquella, 2005).

A mesura que s'incrementa la consistència de la suspensió fibrosa, augmenta la interacció entre fibres però per contra disminueix el fregament mecànic (efecte d'impacte). Per tant, la consistència de desintegració òptima és aquella que aprofita plenament el fregament entre fibres amb el mínim consum d'energia. La relació consistència i consum d'energia queda reflectit a la figura 1.4.



La figura mostra que a baixes consistències predominen les forces d'impacte de la suspensió fibrosa amb les parts mecàniques del púlper, mentre que a altes consistències, la interacció entre les fibres s'incrementa i no cal aportar tanta energia per tona de paper desfibrat. Com a conseqüència, el consum d'energia per pes de fibra decreix.

1.2.3 Acció tèrmica en la desintegració de papers recuperats

La temperatura de treball pot ser diferent en cada situació, ja que depèn de la matèria primera fibrosa utilitzada, els productes químics i els requeriments finals que es vulguin obtenir.

Si es treballa a temperatures baixes, aconseguim que la suspensió paperera tingui una viscositat alta, afavorint així la separació de la tinta, però per contra, l'efecte dels reactius químics és més lent. En el cas de que es treballi a temperatures altes la situació és la contrària.

Les composicions fibroses amb continguts alts en pasta mecànica es desfiben adequadament a temperatures baixes (38-71°C). En canvi les composicions d'alta qualitat es poden desintegrar entre 71-99°C tot i que la tendència és a fer-ho entre 49-60°C per reduir la formació de "*stickies*". (Pèlach, 1997).

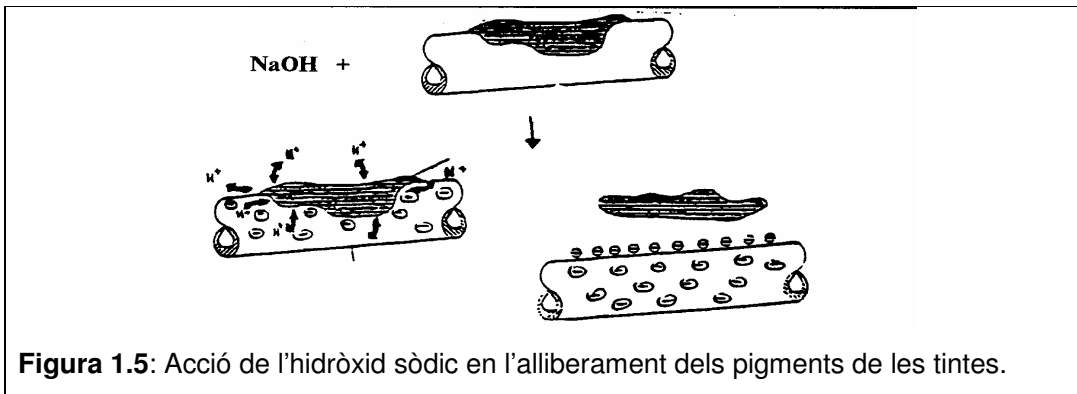
1.2.4 Acció química en la desintegració de papers recuperats.

Les funcions principals dels productes químics són promoure l'alliberament de la tinta, facilitar l'estabilització i eliminació d'aquesta i evitar les pèrdues de blancor de la suspensió (Pèlach, 1997).

Els additius químics més habituals en el destintatge de paper són:

- Hidròxid sòdic (NaOH)
- Peròxid d'hidrogen (H₂O₂)
- Silicat sòdic (Na₂SiO₃)
- Tensioactius

El destintatge es du a terme en medi alcalí (pH = 9 – 12), ja que l'hidròxid sòdic penetra a les fibres canviant el comportament reològic de la suspensió i facilita el despreniment tinta-fibra tal com es mostra a la figura 1.5. Però quan la pasta de paper que es desintegra té un alt contingut en pasta mecànica, l'hidròxid sòdic provoca l'engroguiment de les fibres.



El peròxid d'hidrogen s'afegeix al procés de destintatge ja que disminueix l'efecte d'engroguiment de les fibres a causa del medi bàsic, tot i que sembla ser que el peròxid d'hidrogen no té cap efecte pel que fa al despreniment de la tinta.

Pel que fa al silicat sòdic, estabilitza el medi en el qual actua el peròxid d'hidrogen desactivant els ions metàl·lics que descomponen aquest últim. A més també ajuda a mantenir el pH a un valor de 11,3 i actua com a detergent ja que dispersa la tinta que ha estat alliberada.

Finalment els tensioactius són els encarregats d'augmentar el caràcter hidrofòbic de la superfície de la tinta i de promoure la seva adhesió a les bombolles d'aire, afavorint així l'etapa de flotació (Sarquella, 2005).

1.2.5 Acció del temps en la desintegració de papers recuperats

Cal un cert temps per aconseguir la individualització de les fibres i el correcte despreniment de la tinta. Ara bé, prolongar la desintegració a temps excessius pot provocar massa fragmentació de la tinta.

Si aquesta fragmentació és molt elevada, la tinta es pot dipositar dins les fibres essent impossible d'eliminar.

1.3 FONAMENTS TEÒRICS DE LA FLOTACIÓ

1.3.1 Aspectes fonamentals

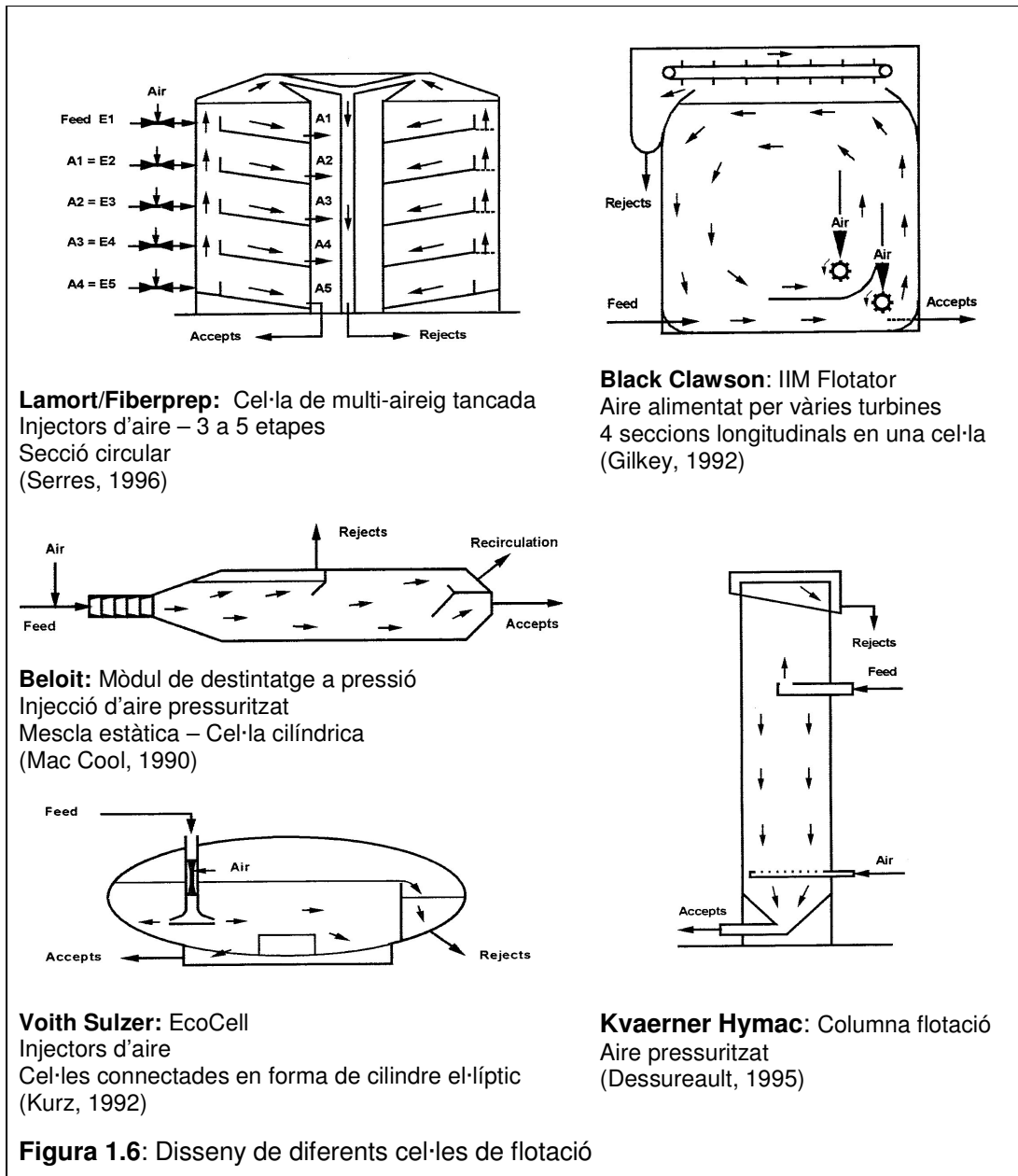
La flotació és una tècnica de separació de sòlids presents en una suspensió aquosa, basada en la diferència de densitats o de caràcters superficials (hidrofil-hidrofob) de les partícules a separar. Si les partícules a separar són molt menys denses que l'aigua, té lloc una flotació espontània. Però en el cas de que les densitats siguin semblants o els sòlids molt més pesats que l'aigua, llavors cal introduir aire en el sí de la suspensió per tal de promoure la flotabilitat de les partícules sòlides.

En la indústria paperera la flotació es fa servir per separar la tinta (hidròfoba) de les fibres cel·lulòsiques (hidròfiles). Aquest procés es porta a terme mitjançant la injecció d'aire en forma de bombolles dins d'un tanc agitat anomenat cel·la de flotació. Les bombolles (hidròfobes) s'uneixen preferentment a les partícules de tinta (hidròfobes) que són transportades cap a la superfície on poden ser eliminades en forma d'escumes (Bloon, et al. 1997)

Donat que la intenció és separar una fracció sòlida d'una suspensió aquosa, s'aprofita la hidrofobicitat de les partícules com a factor que afavoreix la seva separació de l'aigua. Per això, generalment s'addicionen additius químics que accentuen la hidrofobicitat dels sòlids sotmesos a la separació.

Aquesta tècnica de separació s'utilitza des de fa més de cent anys per processos industrials com la purificació de minerals, el refinat petroquímic o el tractament d'aigües. Però no és fins a partir del 1950 que s'aplica per a la recuperació de fibres secundàries a la indústria paperera.

Des de llavors hi ha hagut un gran desenvolupament i millora de les cel·les de flotació per part de les diferents cases comercials, de les quals se'n pot veure una petita mostra a la figura 1.6.



Malgrat la gran diversitat de dissenys, tots tenen en comú una zona d'aireig, una zona de mescla i una zona de separació de la tinta i contaminants. Més endavant ja s'explicarà quins fenòmens tenen lloc en cada una de les parts de la cel·la.

Per tal de poder entendre bé el procés de flotació cal conèixer les propietats de les fases que hi intervenen, així com estudiar-ne els aspectes hidrodinàmics i les interaccions físico-químiques que es donen entre els diferents components de la suspensió.

1.3.2 Propietats de les fases que intervenen en la flotació

Primer de tot, cal tenir en compte que en una flotació de paperot hi ha present una fase aquosa, dues fases sòlides (fibres i tintes) que cal separar i una fase gasosa corresponent a les bombolles d'aire. Totes aquestes fases es troben en contacte i en agitació dins una cel·la.

Perquè la flotació sigui efectiva cal que una de les fases sòlides sigui hidrofòbica (en aquest cas la tinta) i que per tant s'adhereixi fàcilment a les bombolles d'aire, mentre que l'altre fase sòlida (fibres cel·lulòsiques) interessa que sigui el màxim hidrofílica possible i d'aquesta manera quedi retinguda a la fase aquosa.

Per aconseguir que tingui lloc la unió entre les bombolles d'aire i les partícules de tinta és imprescindible l'estabilització de la suspensió, de forma que les partícules de tinta estiguin ben dispersades per evitar així la seva redeposició sobre les fibres. La càrrega superficial semblant i del mateix signe que presenten les partícules de tinta, generen forces de repulsió que afavoreixen l'estabilització del medi (Vilaseca, 1999).

Tot seguit, s'expliquen breument les propietats superficials dels principals components de la suspensió de flotació, per tal de tenir una idea general de per què es dona la interacció tinta - bombolla.

- D'una banda, les bombolles d'aire es considera que presenten una lleugera càrrega superficial negativa, i se'ls aplica caràcter hidrofòbic. Si no fos així, les bombolles es difondrien en el mateix líquid (Collins i Jameson, 1976)
- Per altre part, les fibres cel·lulòsiques també adquireixen una càrrega superficial negativa. La seva estructura extremadament hidrofílica és la responsable de la seva excel·lent mullabilitat (la mullabilitat d'una partícula sòlida per un líquid en aire s'entén com el desplaçament d'una interfase sòlid-aire per una altra de sòlid-líquid). Cal tenir en compte que algunes fibres cel·lulòsiques també són eliminades per flotació. Aquesta pèrdua de fibres es veu accentuada per la presència de ions calci, que s'enganxen a les fibres (de caràcter aniònic) neutralitzant la càrrega superficial, convertint-la en més hidrofòbica i augmentant per tant la seva flotabilitat (Turvey 1993).

- Finalment cal considerar la càrrega superficial negativa de les partícules de tinta. Segons quina sigui la naturalesa de la tinta es parla de tinta base oli i tintes base aigua. Les primeres són hidrofòbiques i per tant presenten una mullabilitat molt baixa. La seva eliminació natural per flotació és possible però es tendeix igualment a addicionar tensioactius que n'augmenten l'eficàcia. Les tinta base aigua, de naturalesa hidrofílica, no poden ser eliminades mitjançant processos tradicionals de flotació.

1.3.3 Hidrodinàmica de la flotació.

Durant el procés de flotació, les principals etapes que se succeeixen són (Sarquella, 2005):

- L'aproximació de la partícula de tinta a la bombolla d'aire en el sí de la fase contínua i la col·lisió.
- La formació de l'agregat tinta-bombolla.
- L'estabilització de l'agregat i el seu transport cap a la fase escumosa per ser eliminat.

Aquestes etapes d'eliminació de la tinta es duen a terme mitjançant un procés d'aireig seguit d'una mescla i posterior separació dels agregats formats. Les interaccions hidrodinàmiques estan involucrades en aquests tres mecanismes bàsics.

1.3.3.1 Aireig

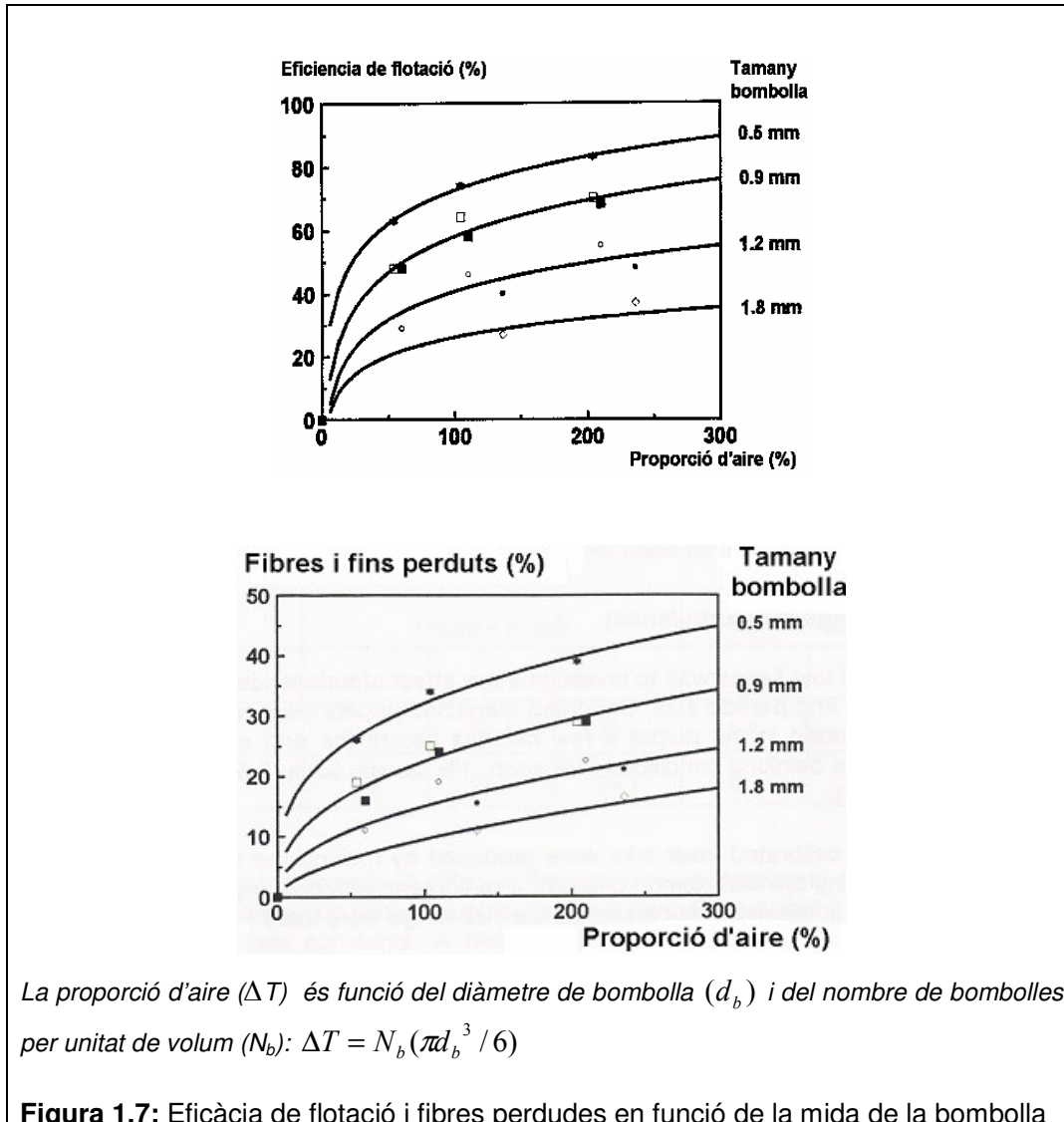
L'aireig fa referència a la introducció d'aire dins la cel·la de flotació de forma correcta i en quantitats adequades. En funció de la mida de les bombolles d'aire i de la consistència de la suspensió existeix un límit en la quantitat d'aire que es pot introduir, que es troba al voltant del 50% del volum total.

La formació de les bombolles depèn del sistema d'introducció d'aire de cada cel·la. Aquesta introducció d'aire pot ser (Serres, 1993):

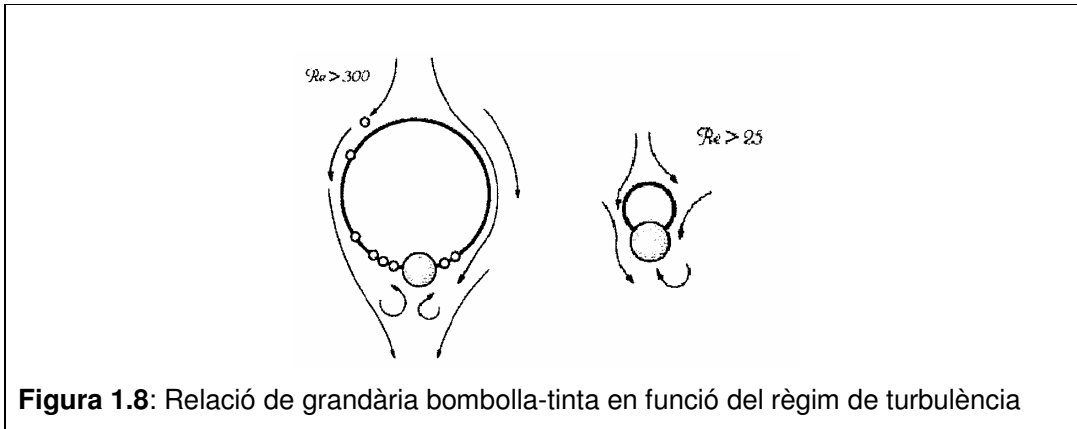
- A partir d'un mesclador dinàmic (rotor que gira al voltant d'un estator)
- A través d'un medi porós (introducció d'aire comprimit a través d'un cilindre perforat)
- A partir d'un mesclador estàtic (introducció d'aire per succió d'acord amb el principi de Venturi)

La grandària de les bombolles d'aire depèn de la grandària dels porus i del nivell de turbulència en la zona d'aireig de manera que altes turbulències provoquen la formació de bombolles d'aire més petites. A més, la presència de tensioactius també afavoreix la formació de bombolles petites. Així, quan la tensió superficial disminueix, la mida de les bombolles també disminueix (Sarquella, 2005).

L'eficiència de flotació augmenta amb bombolles petites degut a que per un mateix cabal, el nombre de bombolles és més alt, tot i que, cada bombolla recull menys tinta. Però cal tenir en compte que en disminuir la mida de la bombolla, augmenta la quantitat de fibra que es perd amb les escumes, tal com es pot veure a les gràfiques de la figura 1.7 on hi ha representat l'eficàcia de flotació i les pèrdues de fibres en funció de diferents mides de bombolla



Existeix una grandària de bombolla òptima en funció de quina sigui la grandària de les partícules de tinta. La bombolla d'aire ha de ser unes cinc vegades més gran que les partícules de tinta a separar (Szatkowski, 1995). La figura 1.8 ofereix dos exemples de la relació de grandàries relatives bombolla-tinta.



La figura 1.8 mostra que per nivells de turbulència elevats, l'estabilització tinta-bombolla requereix diàmetres de bombolles grans respecte la tinta. En canvi, si els dos diàmetres són comparables, el nivell de turbulència hauria de disminuir molt per aconseguir que l'agregat fos estable.

1.3.3.2 Mescla

La següent etapa en la cel·la de flotació és la zona de mescla. En aquesta etapa les partícules de tinta s'han d'adherir a les bombolles d'aire i mantenir-se fins a ser eliminades de la suspensió fibrosa.

Una excel·lent visió dels diferents mecanismes que es duen a terme en la col·lecció de les partícules la proposa Schulze (1991 i 1992), que descriu els microprocessos més importants que tenen lloc:

- L'aproximació de la partícula a la bombolla dins un camp de flux turbulent.
- El trencament de la fina capa de líquid (film) que separa les fases sòlida i gasosa per establir un contacte entre les tres fases.
- L'estabilització dels agregats, que lluiten contra les stressants forces externes.

Per a modelitzar el procés de flotació, aquest es pot contemplar com un procés probabilístic, on la captura de les partícules implica fenòmens de col·lisió, adhesió i estabilització (Sutherland, 1948). És a dir la probabilitat de flotació és el producte de les probabilitats de cada un dels microprocessos que tenen lloc d'acord amb l'expressió (1.1)

$$P_f = P_c \cdot P_a \cdot P_s \quad (1.1)$$

A on,

P_f és la probabilitat de flotació.

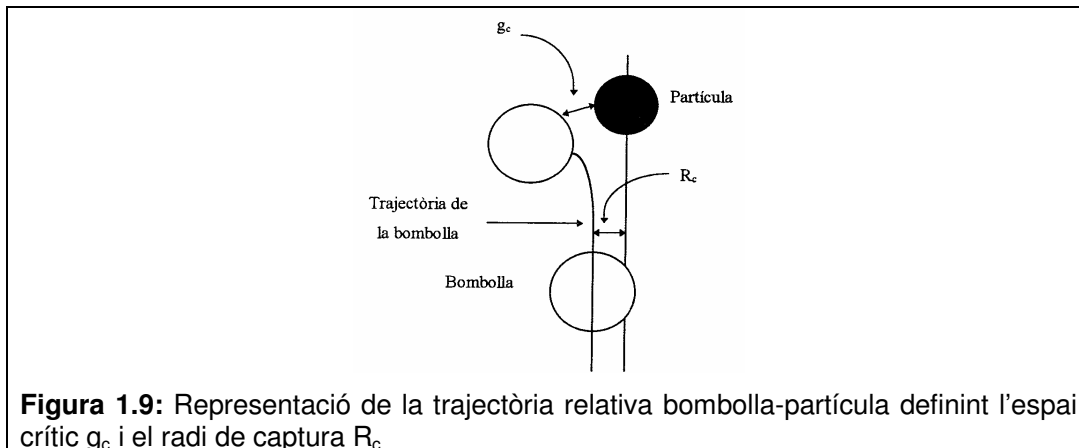
P_c és la probabilitat de col·lisió.

P_a és la probabilitat d'adhesió.

P_s és la probabilitat d'estabilització.

La probabilitat de col·lisió entre partícules de tinta i bombolles es troba controlada per les interaccions hidrodinàmiques i les condicions de turbulència que presenta la cel·la de flotació.

No totes les partícules que es mouen dins el camí de projecció d'una bombolla poden xocar amb aquesta, només ho faran aquelles que entren dins el radi de col·lisió límit R_c anomenat també radi de captura. Aquest radi i la trajectòria de la bombolla es mostren a la figura 1.9.



Es coneix com a radi de captura la distància màxima entre el centre de la bombolla i el centre de partícula perquè, al pujar la bombolla i entrar en contacte amb la partícula, estiguin separades una distància g_c suficient perquè la bombolla pugui col·lisionar amb la partícula. Aquesta distància g_c anomenada espai crític, és la distància mínima dins

la qual es donen les forces d'atracció i la unió bombolla- partícula té lloc (Pèlach, 1997).

La probabilitat d'adhesió està molt influenciada per les propietats superficials de les bombolles i de les partícules a més de la química de la fase aquosa. La interfase líquid-gas és deformable i si la partícula té prou inèrcia, aquesta pot arribar a crear una depressió a la superfície de la bombolla i col·lisionar o bé rebotar.

Pel que fa referència a la probabilitat d'estabilització de l'agregat tinta-bombolla, des del moment que es forma fins que assoleix la superfície escumosa, depèn del sumatori de forces externes que hi actuen (forces de gravetat, forces de capil·laritat i pressió capil·lar de la bombolla d'aire sobre l'àrea de contacte). Aquesta probabilitat d'estabilització està controlada per l'energia d'adhesió partícula-bombolla i en menor extensió, per les condicions hidrodinàmiques de la suspensió (Paulsen, 1996).

1.3.3.3 Separació

Finalment, l'agregat tinta-bombolla ascendeix fins a la superfície de la cel·la, on l'escuma serà eliminada de forma mecànica.

Com ja hem vist abans, les bombolles petites augmenten l'eficàcia de la flotació, però per una bona eliminació de l'escuma és aconsellable que les bombolles siguin grans, per tant és important que a la zona de separació sigui de baixa turbulència per tal de que les bombolles es puguin fer més grans i així també poder col·lectar altres partícules de tinta més grans que no s'hagin adherit abans.

1.3.4 Aspectes fisicoquímics de la flotació

L'estudi de la físico-química de la flotació es refereix a l'anàlisi de les forces d'atracció i repulsió entre els diferents elements del sistema.

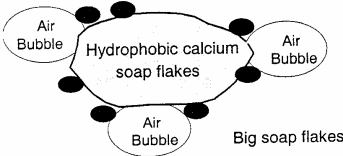
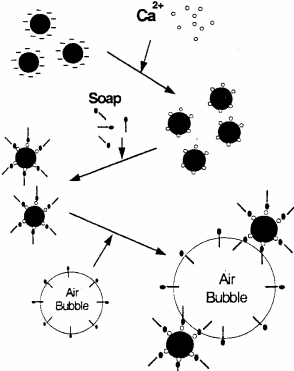
Quan parlem de destintatge per flotació, cal tenir present que en el procés s'hi addicionen tensioactius els quals interaccionen amb els sòlids presents modificant-ne la naturalesa de les seves superfícies

Per això, el tipus i quantitat de tensioactiu així com el pH de la suspensió i la presència d'altres ions, condicionaran els mecanismes fisicoquímics de la flotació, traduint-se en una major o menor eficàcia d'eliminació de tinta (Sarquella, 2005).

1.3.4.1 Mecanismes de flotació

El gran nombre de models de flotació que han anat apareixent amb el temps posa en evidència la complexitat de la físico-química de la flotació. Però tots els models se centren en el mecanisme d'actuació dels tensioactius per a la formació de l'agregat tinta-bombolla. Aquests mecanismes tenen en compte el tipus de tensioactiu (aniònic, catiònic o no-iònic), la naturalesa de la tinta (base oli o base aigua) i la presència de ions en el medi (sobretot de ions calci que precipiten amb els tensioactius carboxilats o sabons).

A continuació s'exposa un resum dels mecanismes fisicoquímics de flotació més rellevants que es troben a la bibliografia consultada.

Autor	Mecanisme	
Bechstein (1972)	Considera la precipitació de grans flocs de sabó càlcic que actuen d'agent col·lector	
Ortner (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.	

<p>Hornfeck (1982)</p>	<p>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.</p>	
<p>Larson (1982)</p>	<p>El tensioactiu s'adhereix a la tinta per la cua hidròfoba. La presència d'ions Ca^{2+} precipita el sabó a la superfície de la tinta, provocant 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.</p>	<p style="text-align: center;">$2\text{R-COONa} + \text{Ca}^{2+} \rightarrow (\text{R-COO})_2\text{Ca}$</p>
<p>Putz (1991)</p>	<p>Se suposa que la tinta 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 cap a la fase aquosa. Els ions del medi fan de pont entre la tinta i les bombolles d'aire.</p>	

1.3.5 Cinètica de flotació

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

Segons la bibliografia, es pot considerar que la flotació segueix una cinètica de primer ordre respecte el nombre de partícules 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.

La forma més simple de l'equació cinètica, ve donada per la variació amb el temps del nombre de partícules de tinta d'un volum determinat que són eliminades, segons l'expressió 1.2.

$$\frac{dC}{dt} = -k \cdot C^n \cdot C_b^m \quad (1.2)$$

on, C = Concentració de partícules (nº partícules/L)

C_b = Concentració de bombolles (nº bombolles/L)

n i m = Números d'ordre

t = Temps de flotació (min)

k = Constant de velocitat de la flotació.

Si el cabdal d'aire dins la cel·la de flotació és constant i suficientment gran per tal d'assegurar que la concentració de bombolles d'aire sigui pràcticament constant i per tant es mantingui constant la superfície lliure a la qual es poden adherir les partícules que cal eliminar, aleshores, l'expressió 1.2 es converteix en una cinètica de primer ordre:

$$\frac{dC}{dt} = -kC \quad (1.3)$$

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

La integració de l'expressió 1.3, 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:

$$\ln \frac{C_0}{C} = kt \quad (1.4)$$

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, per exemple, les partícules de tinta que durant el procés de desintegració no han estat alliberades de les fibres o de la capa d'estucat. 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 en l'equació 1.5:

$$\ln \frac{C_0 - C_\infty}{C - C_\infty} = kt \quad (1.5)$$

on, C_∞ : 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 de velocitat augmenta en augmentar el cabal d'aire fins assolir un valor màxim a partir del qual increments en el cabal d'aire disminueixen la constant de velocitat.

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

Si l'eficàcia d'un procés de flotació per un temps determinat t , s'expressa segons:

$$E_f = \left(\frac{C_0 - C}{C_0} \right) \quad (1.6)$$

i es correspon també a una cinètica de primer ordre, aleshores:

$$E_f = 1 - \exp(-kt) \quad (1.7)$$

Segons l'expressió 1.7 l'eficàcia de flotació es funció del temps, és a dir a major temps de flotació s'obtenen millors rendiments. Un exemple d'aquest fet es pot veure en el gràfic de la figura 1.10 on es mostren eficàcies de flotació (E) en funció del temps de flotació per un mateix cabal d'aire i tres radis de captura diferents, propietat característica de les bombolles d'aire.

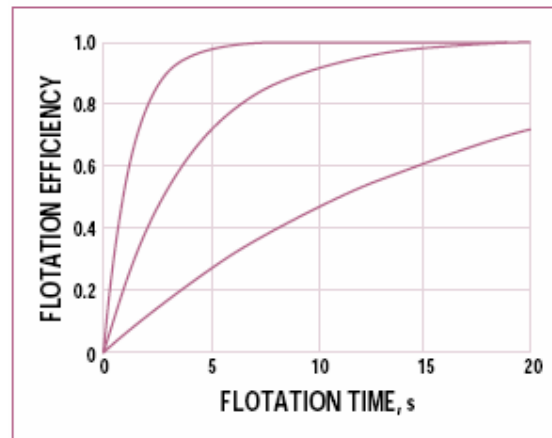
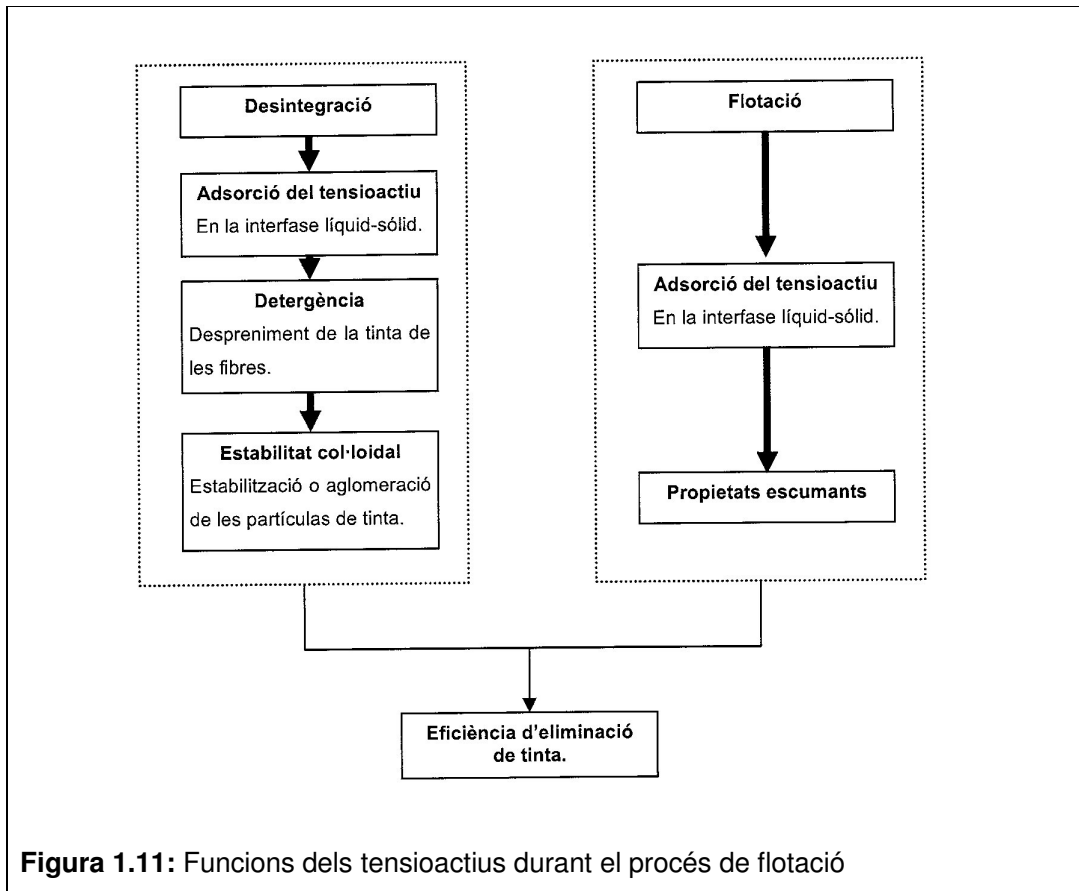


Figura 1.10: Corbes de l'eficàcia de flotació vers el temps de flotació per a 3 radis de captura (de dalt a baix: $R_{cap}=0.7, 0.4, i 0.2$ mm) (Pan *et al*, 1993)

1.4 ASPECTES TEÒRICS DELS TENSOACTIUS

L'aplicació dels tensioactius en el procés del destintatge per flotació és bàsica, ja que durant l'etapa de desintegració en modifiquen les propietats superficials dels sòlids en suspensió. La relació entre l'estructura del tensioactiu i els fenòmens d'adsorció a les diverses interfases afecten el despreniment, aglomeració i dispersió de la tinta i l'escuma formada en la cel·la de flotació (Sarquella, 2005).

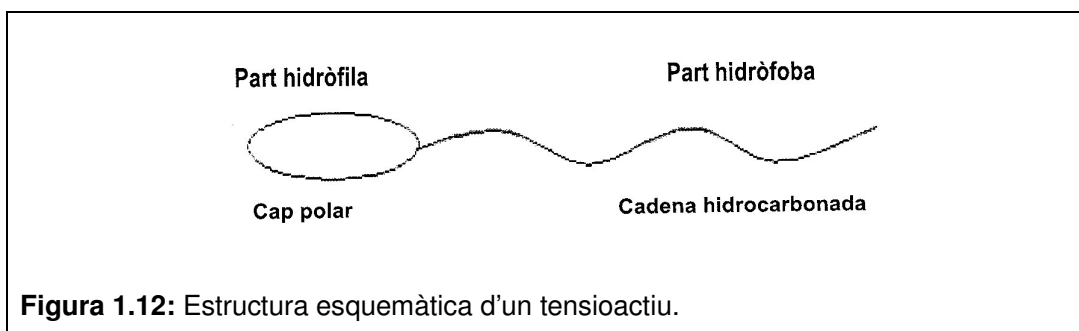
Un esquema de les diverses funcions que realitzen els tensioactius durant el procés de destintatge és el que es mostra a la figura 1.11:



1.4.1 Estructura i classificació dels tensioactius.

Els tensioactius es caracteritzen per tenir una estructura formada per dos grups amb afinitats oposades, una part és hidròfila mentre que l'altra és hidrofòbica o lipofílica. La part hidròfila és polar i es pot dissoldre en dissolvents polars mitjançant ponts d'hidrogen. En canvi la part hidrofòbica és no polar i normalment correspon a una cadena llarga hidrocarbonada de 8 a 18 àtoms de carboni.

En la figura 1.12 es mostra de forma esquematitzada l'estructura d'un tensioactiu.



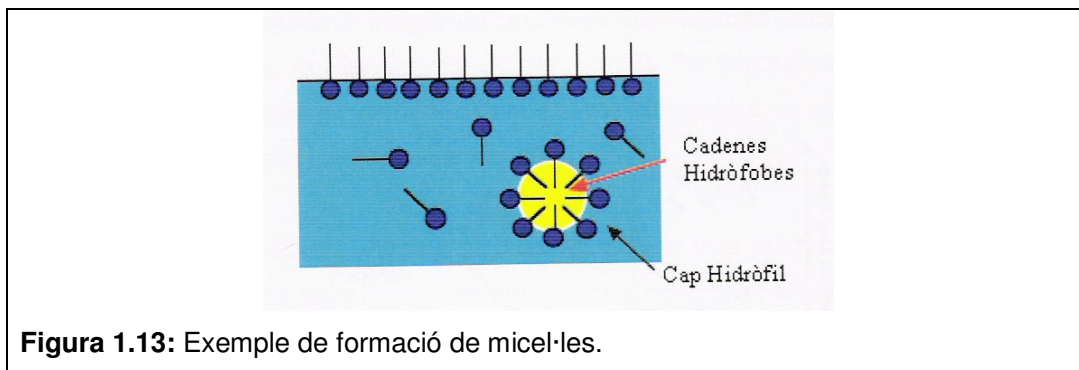
Els tensioactius es poden classificar segons la naturalesa de la part hidrofílica que pot ser iònica, no-iònica o amfòtera.

□ **Tensioactius iònics:** Tenen un grup iònic carregat en la part hidròfila de la molècula amb molta afinat per l'aigua. Si la càrrega és negativa és parla de tensioactius aniònics i en solució aquosa alliberen ions carregats positivament. Si la càrrega és positiva llavors parlem de tensioactius catiònics i reaccionen de manera contrària ja que alliberen anions a la fase aquosa.

□ **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 afinat per l'aigua però la unió d'uns quants d'aquests grups confereix una certa solubilitat.

□ **Tensioactius amfòters:** Aquests es caracteritzen per tenir dos grups funcionals, l'un amb propietats àcides i l'altre amb propietats bàsiques, per tant segons quin sigui el pH del medi la molècula serà catiònica o aniònica.

En un sistema bi o trifàsic els tensioactius tendeixen a concentrar-se a la interfase, on s'hi adsorbeixen i formen agregats moleculars termodinàmicament estables. Aquests agregats reben el nom de micel·les, on els tensioactius s'organitzen de manera que les seves parts hidròfobes es disposen en contacte mutu mentre que les parts hidròfiles en troben encarades en el medi aquós, tal com es pot veure a la figura 1.11.



La formació de micel·les esdevé important en fenòmens interfacials com la detergència o la solubilització, i indueix a una disminució en la tensió superficial. S'entén la tensió superficial com la variació d'energia lliure per unitat de superfície ($\gamma = \delta G / \delta A$)

expressada en J/m^2 . Com més gran sigui la tensió superficial d'un líquid, més força caldrà aplicar per augmentar la superfície líquid/aire.

La formació de micel·les comença a partir d'una determinada concentració de tensioactiu, diferent per a cada tipus. Aquest valor s'anomena Concentració Micel·lar Crítica (CMC)

1.4.2 La Concentració Micel·lar Crítica (CMC)

La Concentració Micel·lar Crítica representa la màxima concentració de tensioactiu monòmer en una solució a una determinada temperatura. Per sobre del valor de la CMC es produeix la formació de micel·les. La figura 1.12 mostra la formació de micel·les a partir de la CMC.

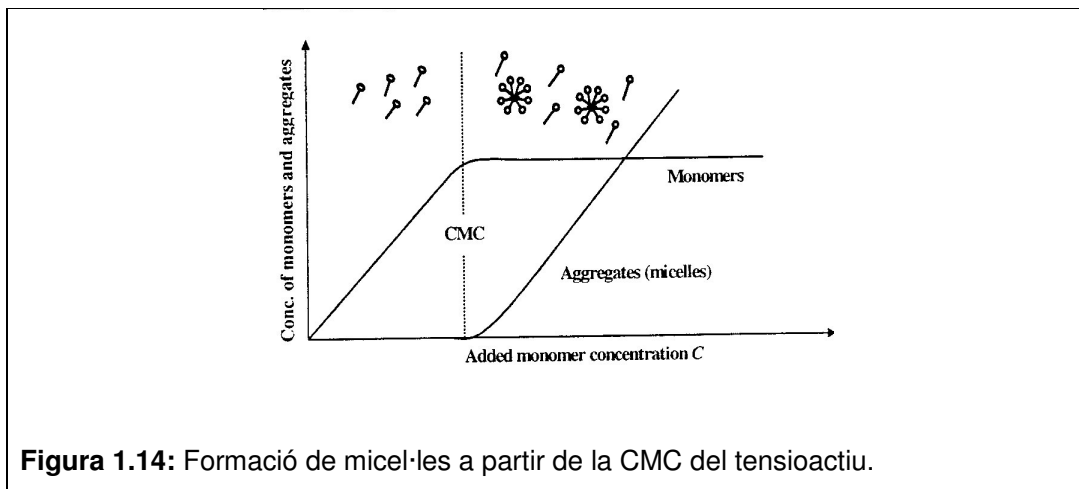


Figura 1.14: Formació de micel·les a partir de la CMC del tensioactiu.

La formació de micel·les provoca variacions de diverses propietats de la solució com la tensió superficial, la conductivitat o la turbidesa de la solució, paràmetres que es poden mesurar i permeten determinar la CMC del tensioactiu. Els principals factors que afecten el valor de CMC són l'estructura del tensioactiu, la presència d'algun electròlit, la presència de compostos orgànics i la temperatura de la solució.

En sistemes heterogenis, les interaccions entre les diverses fases poden provocar modificacions en el comportament dels tensioactius. És per això, que cal conèixer els mecanismes que governen l'actuació dels tensioactius i estudiar els fenòmens d'adsorció en la interfase sòlid-líquid.

1.4.3 Adsorció dels tensioactius en la interfase sòlid-líquid

Com ja s'ha comentat anteriorment, una característica dels tensioactius és que quan estan a baixes concentracions aquests es concentren a les interfases orientant-se segons les seves afinitats. Aquest fet, provoca una disminució de la tensió superficial.

La disminució de la tensió superficial està relacionada amb l'estructura del tensioactiu i amb el nombre de molècules adsorbides per unitat de superfície. Aquesta concentració de tensioactiu a la interfase es pot calcular a través de l'equació 1.10

$$\Gamma = -\frac{1}{RT} \cdot \frac{d\gamma}{d \ln c} \quad (1.10)$$

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.

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 que s'expressa de la següent manera (Beneventi, 2003):

$$\Gamma(t) = C_0 \sqrt{\frac{D \cdot t}{\pi}} \quad (1.11)$$

A on,

$\Gamma(t)$ és la concentració de tensioactiu adsorbit en la interfase en funció del temps.

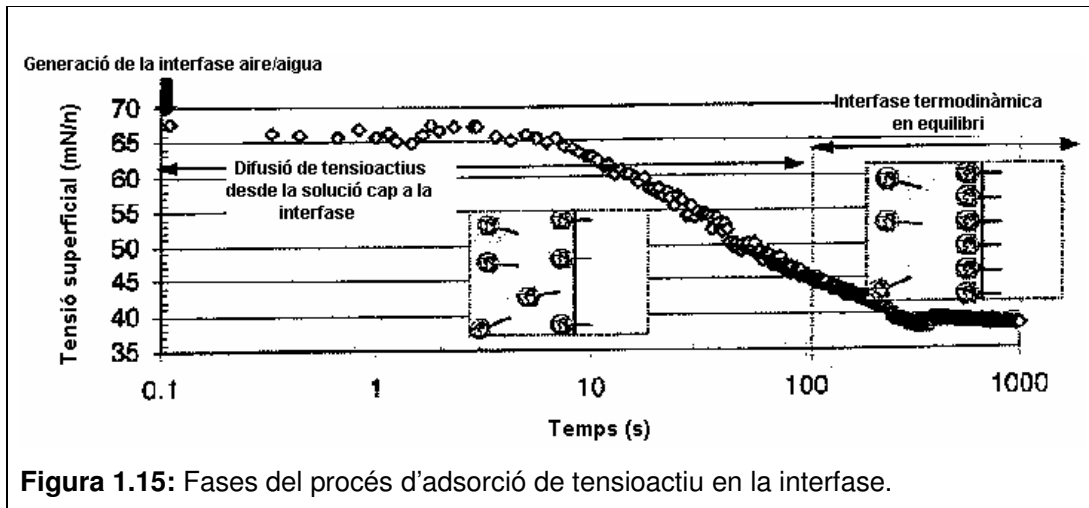
C_0 és la concentració de tensioactiu en el sí de la solució.

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

Cal tenir en compte que, per sota la CMC del tensioactiu, un augment de la concentració de tensioactiu a la solució (c) provoca una augment de la concentració adsorbida en la interfase (Γ). Però, com més a prop estem de la CMC, la interfase

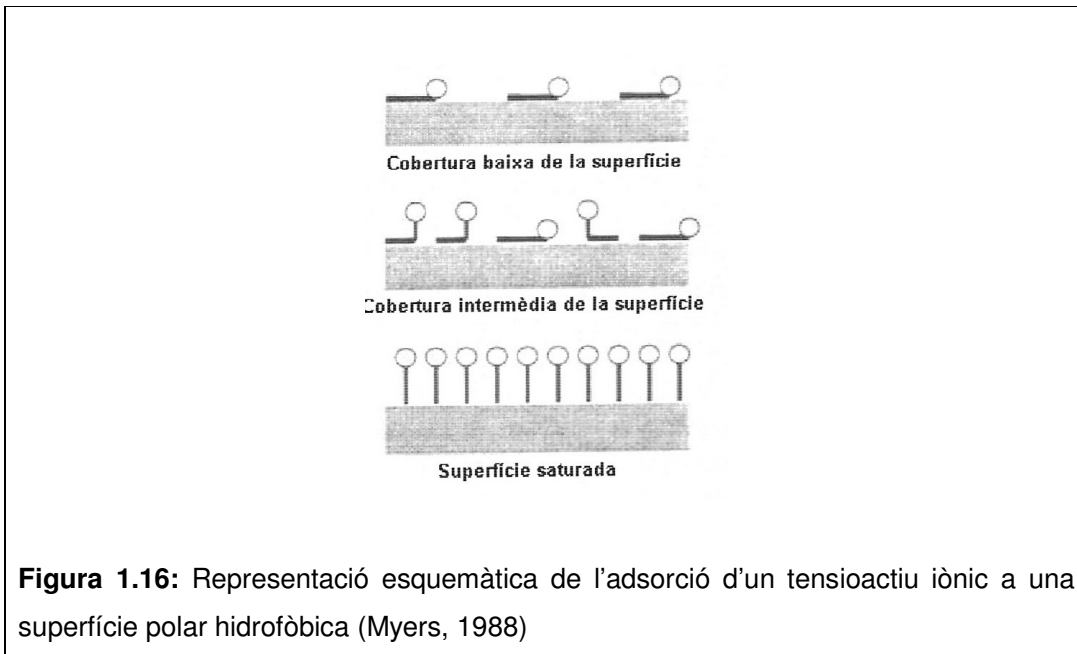
comença a saturar-se fins que Γ assoleix el seu màxim valor, arribant a una situació d'equilibri.

El procés d'adsorció de tensioactiu en la interfase es pot dividir en tres fases tal com es pot veure a la figura 1.13.



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

En un sistema amb dues fases (sòlid i líquid) existeixen dues interfases, d'una banda la interfase líquid-aire i de l'altre la interfase sòlid-líquid. L'adsorció de tensioactius en la superfície de sòlids no polars i hidrofòbics (com pot ser la tinta) està constituïda per tres etapes mostrades esquemàticament a la figura 1.16.



Inicialment, l'orientació de les molècules de tensioactiu adsorbides és paral·lela a la superfície del sòlid 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 a la superfície del sòlid i amb el cap polar orientat en direcció a la solució aquosa (Corkill et al, 1964).

CAPÍTOL 2: MATERIALS I METODOLOGIA
EXPERIMENTAL

1.5 INTRODUCCIÓ

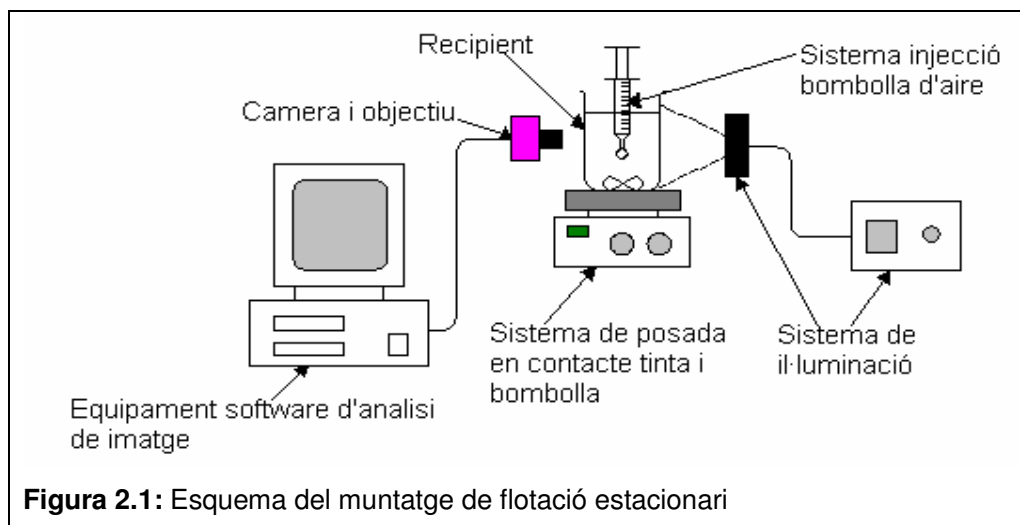
L'objectiu d'aquest capítol és descriure els aparells i la metodologia de treball emprada en l'estudi hidrodinàmic de l'etapa de flotació, en que es requereix l'obtenció d'imatges cada cop més acostades a la realitat d'una cel·la de flotació. El model de flotació estacionari és una bona solució per a l'obtenció d'aquestes imatges.

Un model de flotació estacionari permet observar el comportament de la tinta en acostar-se a una bombolla d'aire estàtica obtinguda a partir d'una xeringa. Aquest mètode de flotació estacionari s'ha de posar en funcionament i establir la metodologia per realitzar la quantificació dels paràmetres i variables relacionats per poder fer l'estudi cinètic.

La part experimental d'aquest treball s'ha dut a terme al Laboratori d'Enginyeria Paperera i Materials Polímers (LEPAMAP) del Departament d'Enginyeria Química Agrària i Tecnologia Agroalimentària de la Universitat de Girona. Aquest laboratori disposa dels recursos necessaris per a dur a terme aquest projecte així com els assaigs necessaris.

1.6 POSADA A PUNT DEL MUNTATGE ESTACIONARI

El model de flotació estacionari consta de diferents parts tal com es pot veure a la figura 2.1. A continuació es descriurà cada un dels components que formen part del muntatge.



2.2.1 Càmera

Per la captació de les imatges del procés d'unió de la tinta amb la bombolla es disposa d'una càmera de vídeo digital d'alta velocitat, acabada d'adquirir a través de la casa comercial Infaimon (Barcelona). En aquest estudi s'ha utilitzat el model Photonfocus MV-D640. Aquesta càmera està connectada a la tarja X64_CL d'un ordinador mitjançant un cable Cameralink. Els programes que permeten operar amb la càmera són: PFRemote i Sopera Camexpert.

La figura 2.2 mostra una fotografia de la càmera i a la taula 2.1 s'especifiquen les seves característiques tècniques.



Taula tècnica 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 mm ²
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

Taula 2.1: Característiques tècniques de la càmera

2.2.2 Objectiu i anells extensors

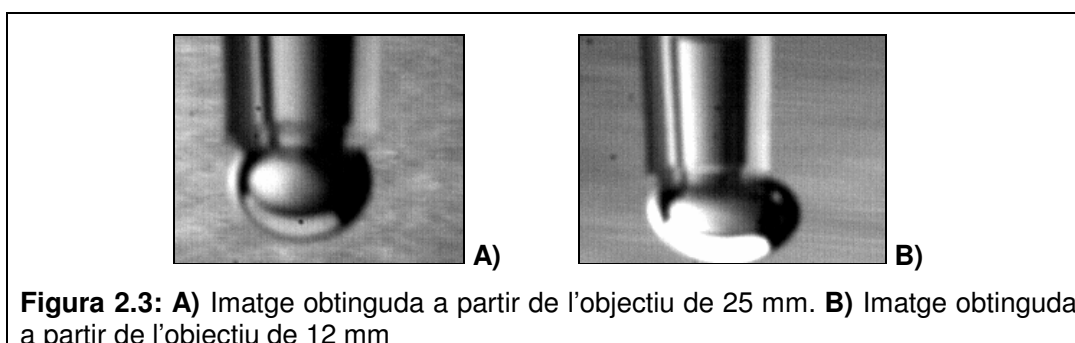
Per tal d'aconseguir un bona qualitat de les imatges cal, a part de la càmera, escollir l'objectiu adequat. La casa comercial també ha proporcionat un parell d'objectius de "rosca C" que incorporen cargols fixadors pel focus i l'iris. Es tracta d'un conjunt de lents que assoleixen les distàncies focals de 12 i 25 mm. La mida de les òptiques varia en cada model, però en tots els casos les seves dimensions són aproximadament de 35 mm de longitud i 30 mm de diàmetre.

Les característiques dels diferents objectius es mostren a la següent taula.

Model	Distància focal	Obertura	Angle de visió (HxV)	Dimensions (DaimxLong)	Pes (g)	Distància mínima a l'objecte (mm)
INFW21214MCN	12	1,4	32x33	29x29,5	75	0,3
INFW32514MNC	25	1,4	20x15	30x34,5	40	0,5

Taula 2.2: Característiques de les òptiques comprades

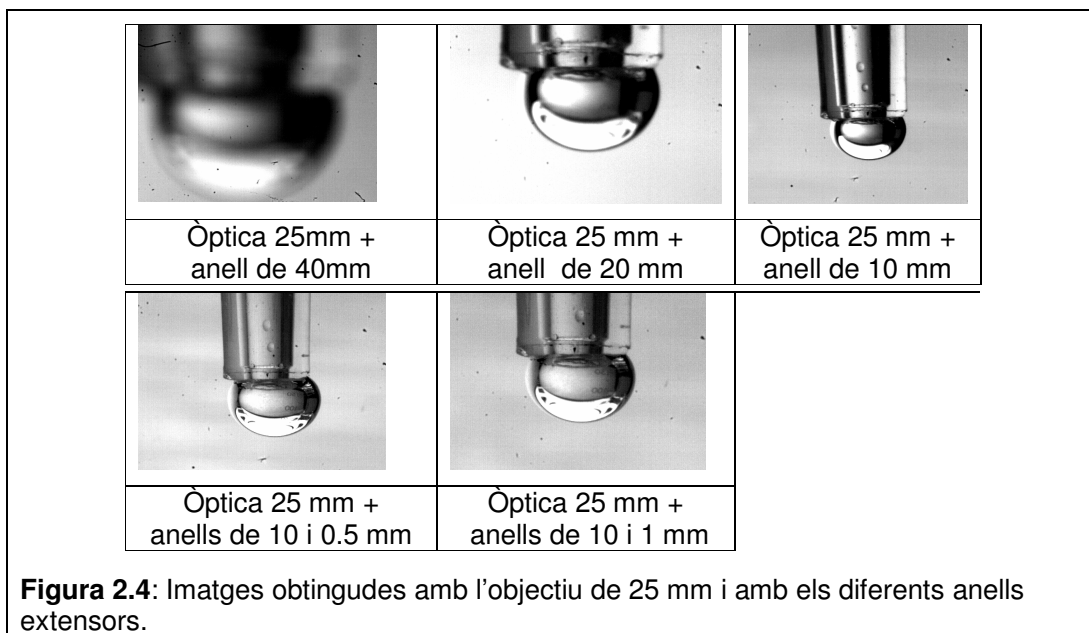
A l'hora d'escollir l'objectiu, s'ha comparat la qualitat de les imatges obtingudes a partir de les dues òptiques, fotografiant una mateixa bombolla estàtica. Els resultats es mostren a la figura 2.3 .



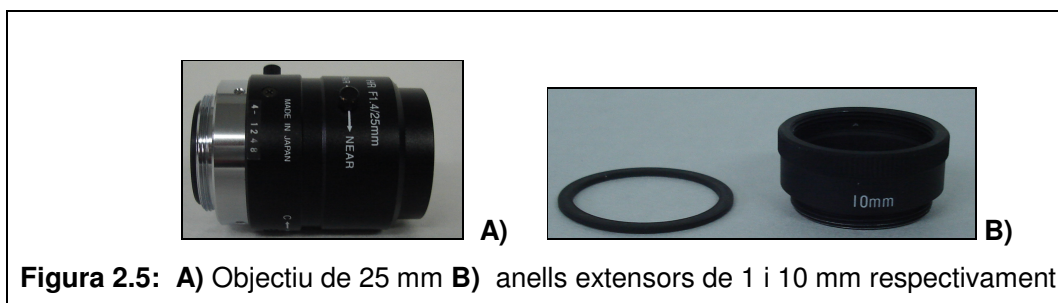
Com es pot veure a la figura 2.3 , la imatge obtinguda a partir de l'objectiu de 25 mm és més clara i nítida en comparació amb la fotografia feta amb l'objectiu de 12 mm. Tot i així la imatge que s'aconsegueix (amb l'objectiu de 25 mm) encara es pot millorar, ja que ens interessa que la bombolla es vegi més gran per facilitar el procés d'anàlisi d'imatges.

Per tal d'obtenir imatges amb els augments desitjats, és necessari augmentar la distància entre el sensor de la càmera i l'òptica emprada. En aquests casos es fa necessària la utilització d'anells extensors, anells roscats que es col·loquen entre la càmera i l'objectiu.

Per aquest motiu també s'han adquirit una sèrie d'anells extensors de les mides de 0.5, 1, 5, 10, 20 i 40 mm per poder acabar d'ajustar la imatge que volem fotografiar. La figura 2.4 mostra les proves que s'han fet amb els diferents anells extensors i amb l'objectiu de 25 mm.



A partir de les diferents fotografies que es poden veure a figura anterior, s'ha decidit que cal allunyar l'objectiu 11 mm respecte el sensor de la càmera, és a dir que s'han de col·locar els anells extensors de 1 i 10 mm conjuntament. Un detall de l'objectiu i els anells seleccionats es mostra a la figura 2.5



2.2.3 Sistema d'il·luminació

La il·luminació es pot considerar la part més crítica dins d'un sistema de visió artificial. Les càmeres, de moment, són molt menys sensibles i versàtils que la visió humana, per això, les condicions d'il·luminació s'han d'ajustar al màxim perquè una càmera pugui capturar una imatge que l'ull humà podria distingir fàcilment. Aquest fet es fa més evident quan l'objecte a il·luminar té formes complexes o superfícies molt reflectants.

Les càmeres capturen la llum reflectida dels objectes. La llum es reflecteix de forma diferent en una bola d'acer que en un full de paper en blanc, per tant, el sistema d'il·luminació s'ha d'ajustar a l'objecte a il·luminar.

Si s'utilitza una il·luminació adequada, l'aplicació es resoldrà fàcilment, per contra, si la mateixa aplicació rep una mala il·luminació pot ser que no es resolgui. Si per aconseguir una aplicació és necessari l'ús de molts filtres de software, significa que la il·luminació que s'hi aplica no és la correcta. Una bona il·luminació permet utilitzar menys filtres a la imatge i per tant augmentar la velocitat de processat d'aquesta aplicació.

En el cas del muntatge estacionari ha estat bastant complex trobar un bon sistema d'il·luminació, ja que ha calgut fer diferents proves per tal d'aconseguir una bona imatge de la bombolla.

En aquest cas en particular, les primeres proves s'han fet amb una font d'il·luminació de fibra òptica, model DCR III fabricat per Schott. Es tracta d'una font de llum de 150 W, compacte, amb un potenciòmetre (reòstat) que permet variar la intensitat de llum. Incorpora una sistema "Modulamp" que facilita el canvi del llum. Aquests es col·loquen de tal forma que la totalitat de la llum s'introdueixi per la fibra òptica.

Les característiques generals de la font d'il·luminació es detallen a la taula 2.3

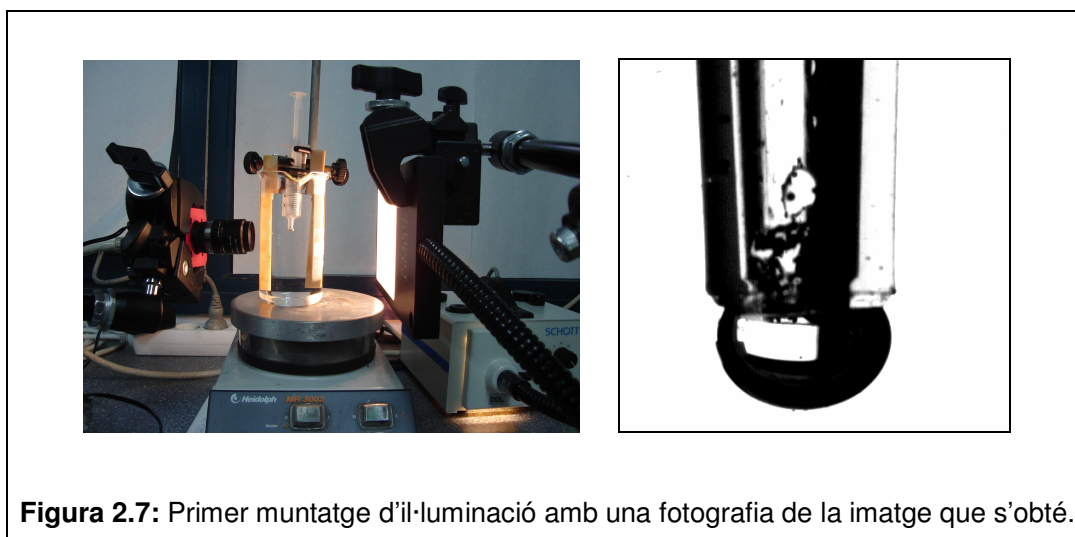
<i>Característiques generals de la font d'il·luminació</i>
- Filtre infraroig d'interferència (llum freda)
- Sistema de seguretat davant escalfament (incorpora fusible)
- Baixa temperatura de carcassa.
- Compleix normatives CSA/UL, TUV i 1997 CE.
- Font d'alimentació de 220V
- Circuit de protecció d'encesa SOFT-STAR
- Circuit d'estabilització de corrent d'entrada
- Control de reòstat remot

Taula 2.3: Característiques Generals de la font d'il·luminació model DCR III.

La figura 2.6 mostra una fotografia de la font d'il·luminació.



A les primeres proves, s'ha col·locat la font d'il·luminació alineada amb la càmera, interposant el sistema estacionari entre la càmera i la font d'il·luminació, tal i com mostra la figura 2.7 però els resultats obtinguts no han estat prou bons, ja que apareixen massa ombres a la part inferior de la bombolla, cosa que dificulta poder distingir la tinta de la bombolla.



Per resoldre els problemes de les ombres, s'opta per col·locar el focus d'il·luminació variable a sota el recipient que conté la bombolla i un segon focus davant la càmera. D'aquesta forma s'aconsegueix una imatge de la bombolla sense ombres a la part inferior, que és on la major part de la tinta es col·loca una cop s'ha produït la unió tinta-bombolla.

En la figura 2.8 es pot veure el muntatge amb els dos focus i un exemple de les fotografies que s'obtenen. Amb aquest sistema s'ha considerat que les imatges són prou bones per poder fer després l'anàlisi d'imatge sense gaire dificultats.

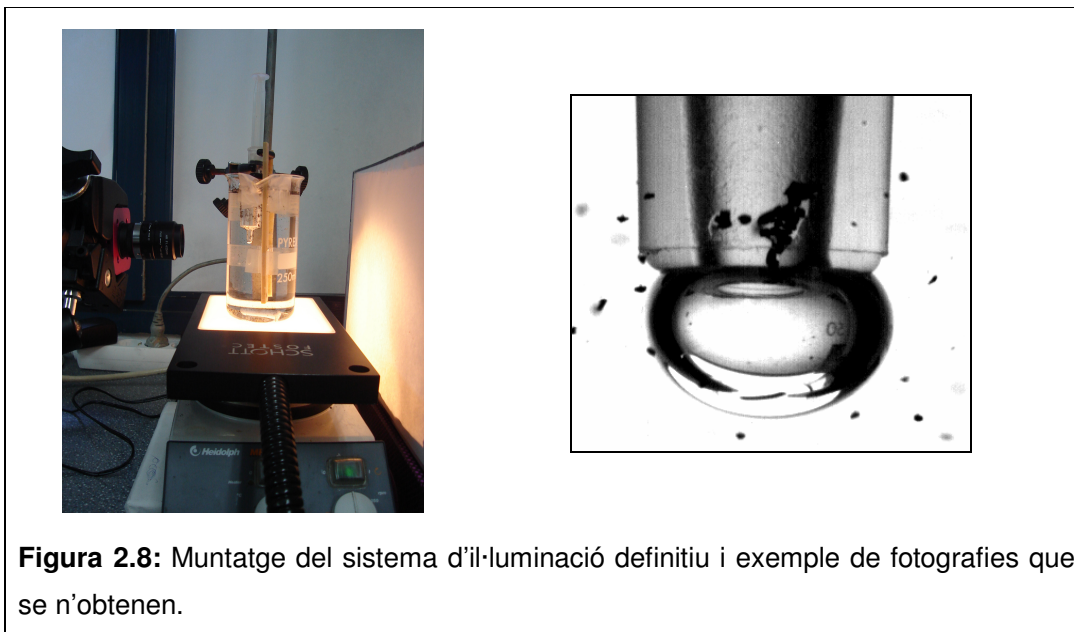


Figura 2.8: Muntatge del sistema d'il·luminació definitiu i exemple de fotografies que se n'obtenen.

La segona font d'il·luminació proporciona una intensitat constant. Entre la font de llum i el sistema estacionari s'ha instal·lat una pantalla "difusora" per tal de disminuir la intensitat de llum que arriba a la bombolla i fer que aquesta sigui difusa. Sense la pantalla difusora les imatges que s'obtenen estan saturades de llum tal i com es veu a la figura 2.9.

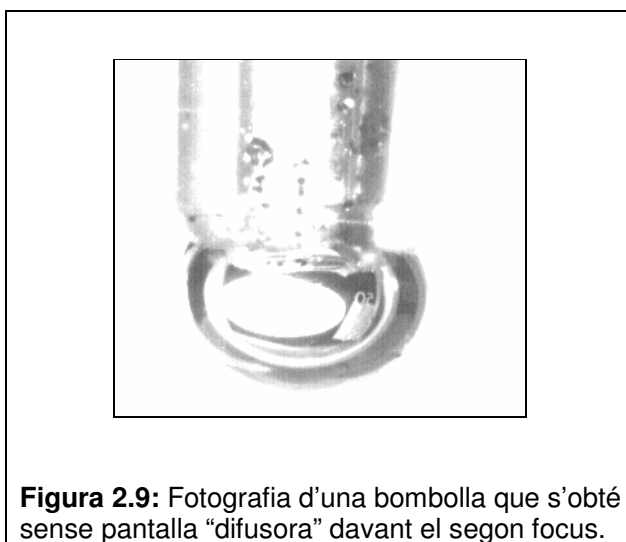


Figura 2.9: Fotografia d'una bombolla que s'obté sense pantalla "difusora" davant el segon focus.

2.2.4 Sistema d'injecció de la bombolla d'aire

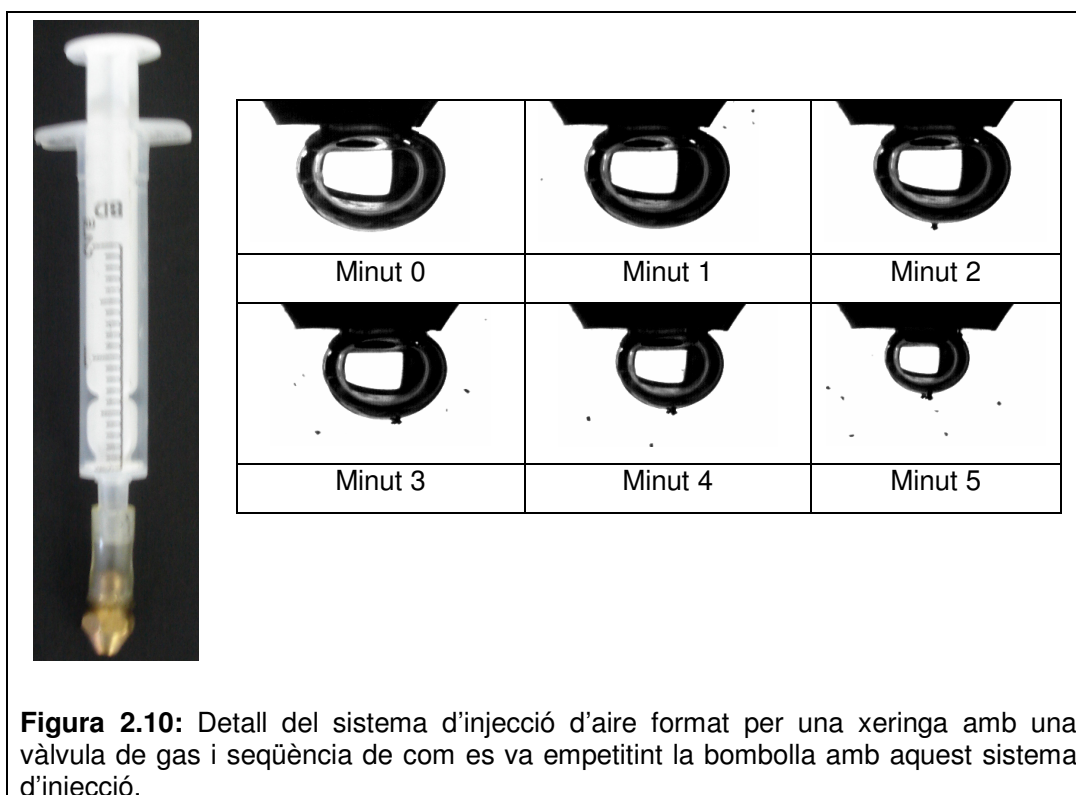
La característica que defineix el model estacionari és la creació d'una bombolla d'aire estàtica dins un recipient ple d'aigua. És important que el sistema d'injecció d'aire permeti obtenir bombolles semblants entre elles i que aquestes es mantinguin estables amb el temps.

Per tal de complir aquests requisits s'han fet diverses proves amb diferents sistemes d'injecció d'aire com:

□ Xeringa amb embocadura de gas.

Aquest sistema s'ha descartat ràpidament degut a que la bombolla d'aire no es manté estable, ja que es va fent petita a mesura que passa el temps.

La figura 2.10 mostra el detall de la xeringa amb embocadura de gas i una seqüència de com es va empetitint la bombolla amb aquest sistema d'injecció.



□ **Xeringa amb vàlvula antiretorn**

D'aquesta forma s'aconsegueix que la bombolla no es vagi fent petita, però costa molt poder mantenir la bombolla més de 1 minut

La figura 2.11 mostra una fotografia de la xeringa on se l'hi ha col·locat una vàlvula antiretorn i un exemple de la bombolla que se n'obté.



Figura 2.11: Sistema d'injecció format per una xeringa amb vàlvula antiretorn petita i exemple de la bombolla que s'obté.

□ **Xeringa amb una agulla de cromatògraf de gasos.**

Amb aquest sistema s'aconsegueixen solucionar els problemes anteriors però s'obté una bombolla massa petita i podria ser que tinguessin lloc menys unions tinta-bombolla.

En la Figura 2.12 es pot veure una fotografia de la bombolla que se n'obté.

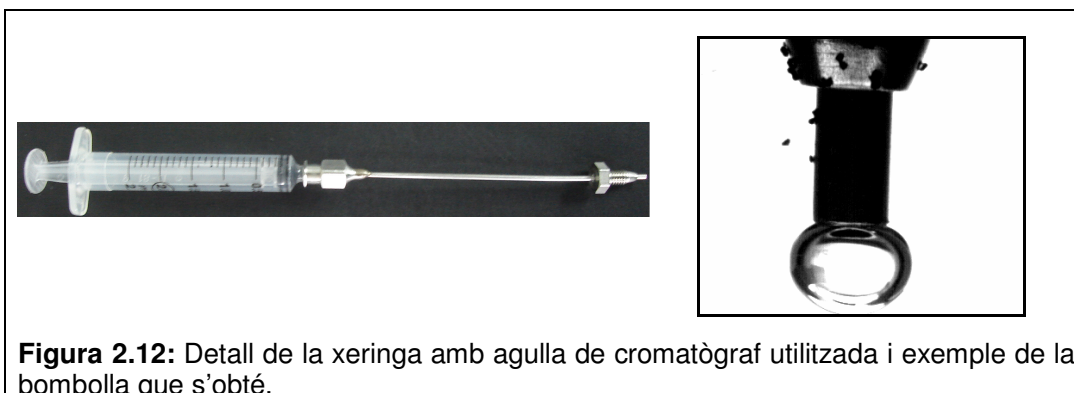


Figura 2.12: Detall de la xeringa amb agulla de cromatògraf utilitzada i exemple de la bombolla que s'obté.

□ Xeringa de plàstic sola

Si es prova de fer una bombolla d'aire només amb la xeringa de plàstic s'aconsegueix que la bombolla es mantingui estable durant un període de temps llarg (més de 8 minuts), però aquesta es veu deformada al no ser totalment esfèrica.

Una imatge de la bombolla que s'obté a partir de la xeringa és la figura 2.13.

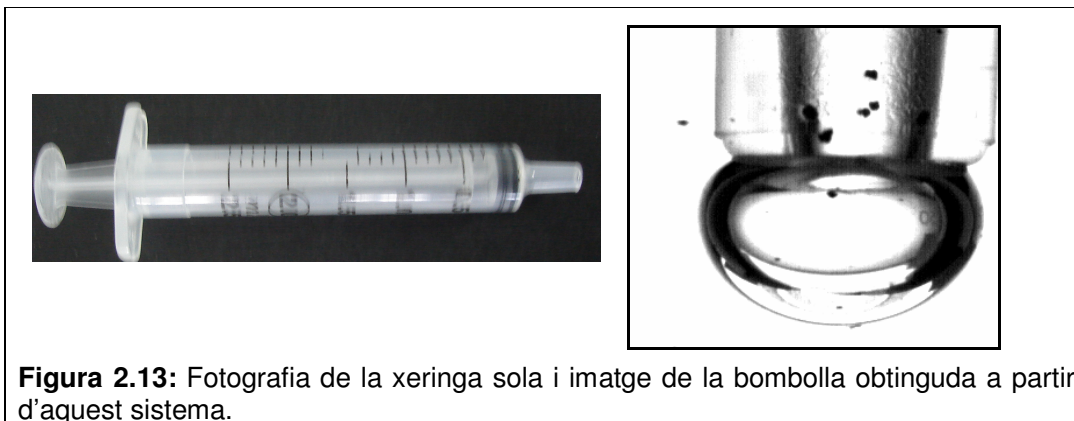


Figura 2.13: Fotografia de la xeringa sola i imatge de la bombolla obtinguda a partir d'aquest sistema.

De tots els sistemes de creació de bombolles provats, els dos darrers són els que permeten obtenir bombolles d'aire estables al llarg del temps, però no acaben de ser del tot satisfactoris, ja sigui perquè la bombolla és massa petita o perquè no és totalment esfèrica. No se sap si aquests fets poden afectar la hidrodinàmica de flotació. Es decideix que les proves de cinètica es realitzin tan amb bombolles obtingudes amb xeringa sola com amb agulla de cromatògraf i a partir dels resultats obtinguts es decidirà quin és el millor sistema d'injecció de bombolles d'aire per simular el model estacionari.

S'ha de dir, que per aconseguir que la bombolla sigui estàtica, la xeringa es manté immòbil gràcies a que se subjecta a un suport amb pinces.

2.2.5 Sistema de posada en contacte tinta-bombolla.

Un altre punt a tenir en compte per l'estudi de la cinètica de flotació és com es posa en contacte la tinta amb la bombolla perquè es pugui produir la col·lisió i posterior unió.

En els primers intents, s'injecta la tinta dissolta amb aigua a través d'una pipeta a tocar de la superfície de la bombolla, però el problema és que la unió tinta-bombolla depèn

massa de l'angle que forma la pipeta amb la bombolla, de la quantitat de tinta que hi ha a la pipeta i d'altres factors. La figura 2.14 mostra dues injeccions de tinta consecutives sobre bombolles d'aire. S'observa que en ambdós casos la quantitat de tinta que s'uneix a la bombolla és molt diferent.



Aquesta variabilitat no permet comparar condicions diferents, ja que la principal font de variació és el propi sistema d'injecció de tinta.

En vista d'aquests problemes, es decideix buscar un sistema que no depengui tant de les condicions de injecció i que pugui ser repetitiu, per això s'opta per introduir una quantitat determinada de tinta dins el recipient d'aigua on hi ha la bombolla estàtica i posar la tinta en moviment pel voltant de la bombolla a través d'un agitador magnètic.

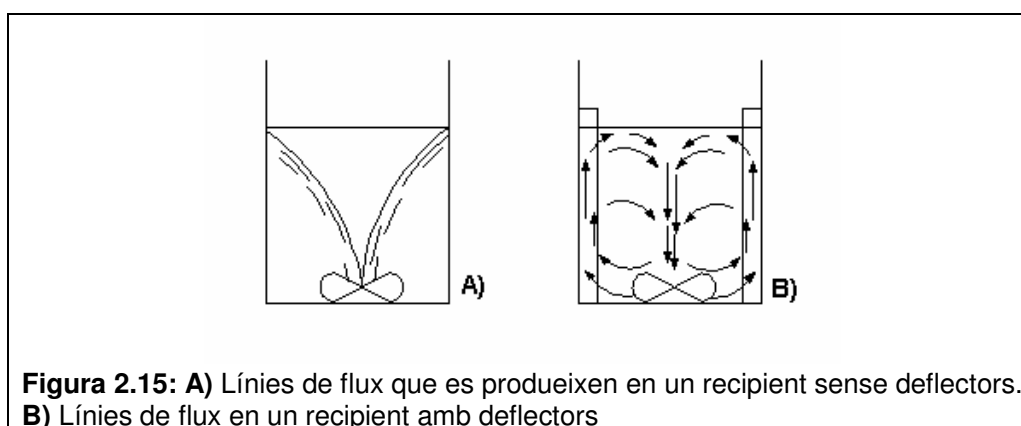
Cal tenir en compte, que s'ha de decidir quina ha de ser la quantitat de tinta, la mida de l'agitador, així com el nivell d'agitació, perquè hi hagi prou turbulència per tal que hi hagi un nombre elevat de col·lisions entre la bombolla i la tinta, però que aquesta no sigui massa forta per separar la bombolla de la xeringa o l'agulla.

Per tal d'aconseguir el nivell de turbulència necessari, s'ha vist que es convenient utilitzar un agitador de 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. S'han fet proves amb un imant més petit però no s'aconsegueix que hi hagi prou turbulència. També s'ha provat de variar la velocitat d'agitació i s'ha comprovat que a menys velocitat no hi ha prou agitació. Per contra, a velocitats més elevades, la turbulència és massa alta i provoca la separació de la bombolla i l'agulla o xeringa.

2.2.6 Recipient.

Per acabar la simulació del model estacionari de flotació, és important escollir bé el recipient. En un primer moment es va emprar un recipient cilíndric, però en aquest cas, la tinta donava voltes al voltant de la bombolla sense arribar a col·lisonar. Per aquest motiu es va decidir col·locar uns deflectors al recipient per tal d'afavorir aquestes col·lisions.

La figura 2.15 mostra les línies de flux que es produeixen dins un recipient cilíndric amb i sense deflectors.



A la figura s'observa 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 hi ha 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.

A l'hora d'escollir el recipient s'ha fet proves amb:

- Un vas de precipitats de 500 ml amb 2 i 4 deflectors
- Un vas de precipitats de 250 ml amb 2 i 4 deflectors.

En el cas del vas de precipitats de 500 ml les condicions són millors amb 4 deflectors, però el recipient és massa gran i es fa més difícil enfocar correctament la bombolla. Pel que fa les proves amb el vas de 250 ml, aquest és massa petit perquè hi càpiguen 4 deflectors, però amb 2 deflectors hi ha prou agitació perquè es donin xocs constantment i amb comparació amb les proves anteriors, sembla ser que aquest sistema (250 ml i 2 deflectors) és el millor.

Els deflectors emprats són peces de plàstic rectangulars amb una longitud de 12.65 cm i una amplada de 1.3 cm

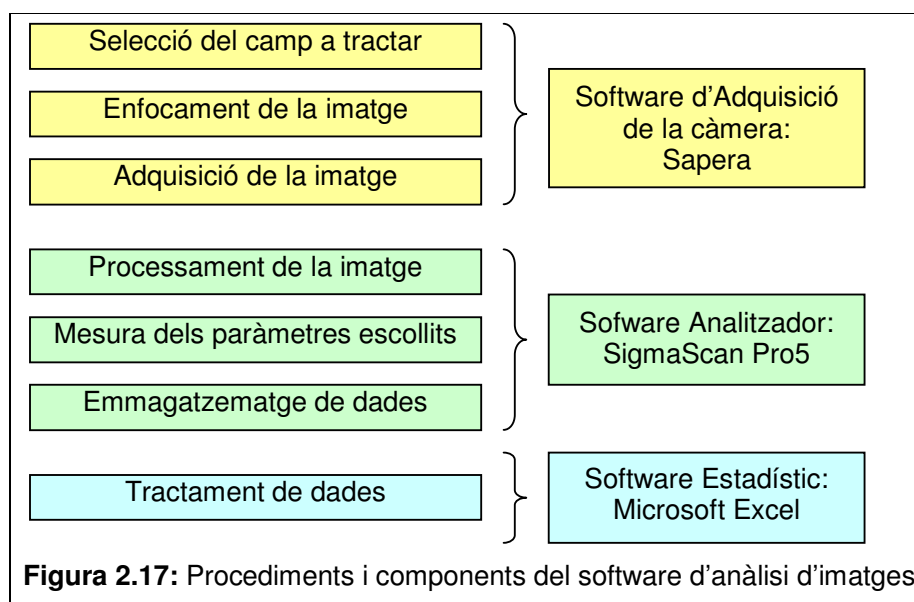
A la figura 2.16 es pot veure el recipient seleccionat per dur a terme el model estacionari.



Finalment, per tal de poder extreure dades concloents del sistema estacionari de flotació cal l'equipament necessari d'anàlisi d'imatge.

2.2.7 Equipament software d'anàlisi d'imatges.

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. Un software d'anàlisi d'imatges es basa en la captació d'imatges de vídeo, la seva digitalització i el tractament adequat mitjançant el suport informàtic corresponent. Un esquema del mètode i dels components del sistema d'anàlisi d'imatges és el de la figura 2.17



El sistema d'adquisició de la imatge utilitzat en aquest estudi consta dels següents programes informàtics:

- **PFRremote:** Permet la configuració de la velocitat de captació de les imatges de la càmera.
- **Came Expert Sopera:** Permet enfocar correctament la bombolla a analitzar i fer-ne fotografies en blanc i negre a diferent temps del procés.
- **Sequential:** S'utilitza per gravar pel·lícules de curta durada i així poder veure com es produeix la unió tinta-bombolla.

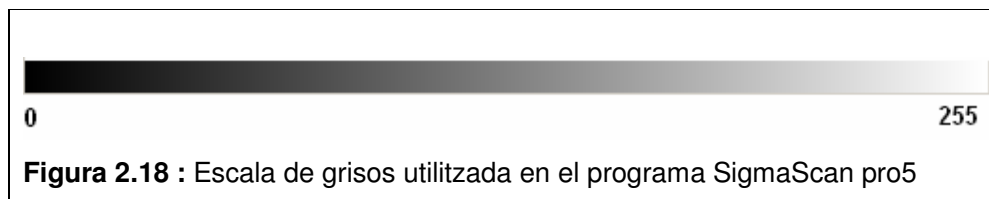
Pel que fa al software d'anàlisi, s'ha utilitzat el programa:

- **Sigma Scan Pro 5:** El programa defineix una imatge, creada a través d'una càmera de vídeo o un escàner, com la representació digital d'un objecte. Aquesta representació digital és utilitzada per realitzar mesures. La imatge es representa com una matriu de dimensions $N \times M$ (640x480 és una mida comú) on cadascuna de les cel·les (sovint anomenades píxels) de la matriu té assignat un valor comprès entre 0 i 255 (per imatges de 8-bits).

Una imatge de 8-bits vol dir que la intensitat de cada píxel està descrita per la combinació de vuit xifres composta per 1 i 0. Així 0000 0000 representa la intensitat

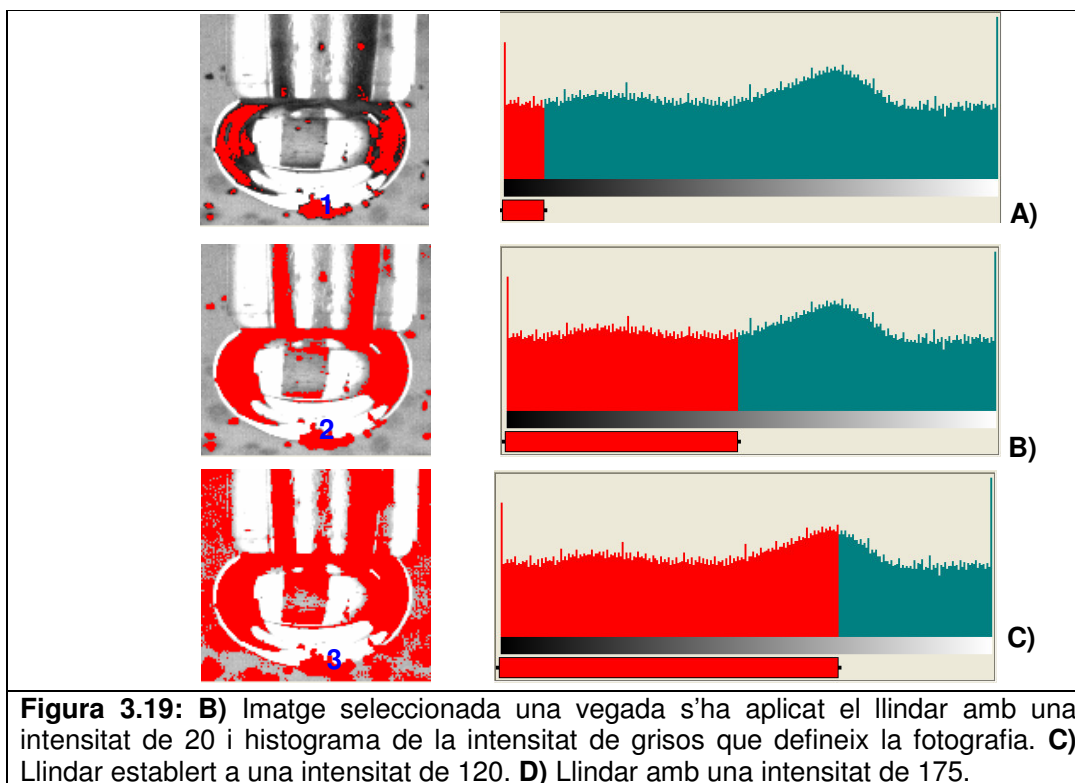
0 en l'escala de grisos (corresponent al negre pur) i 255 representa la intensitat 255 en l'escala de grisos (que representa el blanc pur).

A la figura 2.18 hi ha representada l'escala de grisos amb què es basa el programa per definir la imatge.



El SigmaScan també permet realitzar la discriminació entre la tinta i la bombolla. Aquesta discriminació es duu a terme mitjançant el "*Threshold*" o llindar, que permet delimitar quins nivells de grisos, dels 256 possibles, formen part de partícules de tinta i quins formen part de la bombolla. El llindar escollit és un paràmetre molt important en l'anàlisi d'imatges i d'ell dependran els resultats finals obtinguts.

La figura 2.19 mostra un exemple d'imatge on se l'hi ha aplicat diferents intensitats de llindar i a la taula 2.4 apareixen els valors de les àrees de tinta mesurades.



Objecte	Àrea tinta (mm ²)
1	0,2666
2	0,3448
3	2,0771

Taula 2.4: Valors de les àrees de tinta mesurades corresponents a la figura 2.19

Com es pot veure a la figura anterior, la determinació de la intensitat del llindar és molt important, ja que ens pot fer variar molt el valor de l'àrea de la tinta unida a la bombolla (taula 2.4). En aquest exemple la intensitat del llindar més adequada és la de 120 ja que ens queda seleccionada la totalitat de la tinta i es pot diferenciar del fons i de la bombolla.

Per últim, el tractament de les dades obtingudes s'ha fet amb el programa estadístic:

□ **Excel:** Permet l'elaboració de la gràfica àrea de tinta unida a la bombolla versus temps i així poder estudiar la cinètica de flotació en el model estacionari. Aquest programa també ens calcula l'equació de corba obtinguda i les diferents desviacions de cada prova.

(Tots els programes descrits anteriorment són operatius en un entorn Windows)

Un cop explicats els components que formen part del model estacionari, cal especificar els diferents tensioactius utilitzats per la realització dels experiments així com les característiques de la tinta emprada.

1.7 MATERIALS UTILITZATS

2.3.1 Tensioactius

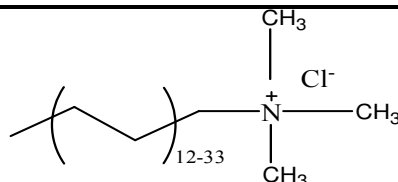
En aquest estudi s'han utilitzat tres tipus de tensioactius diferents, sota el nom comercial de:

□ Quatarmin

Característiques generals

Nom del producte químic actiu : Clorur d'alquil trimetil amoni
Matèria activa : 50 %
Tipus tensioactiu : Catiònic
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

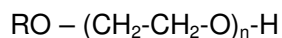
Estructura molecular: 70 % de $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na}$
 30 % de $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{OSO}_3\text{Na}$

□ DI-767B

Característiques generals

Nom del producte químic actiu : Alcohol gras alcoxilat
Matèria activa : 100 %
Tipus tensioactiu : No iònic
Fabricant : Kao Corporation

Estructura molecular:



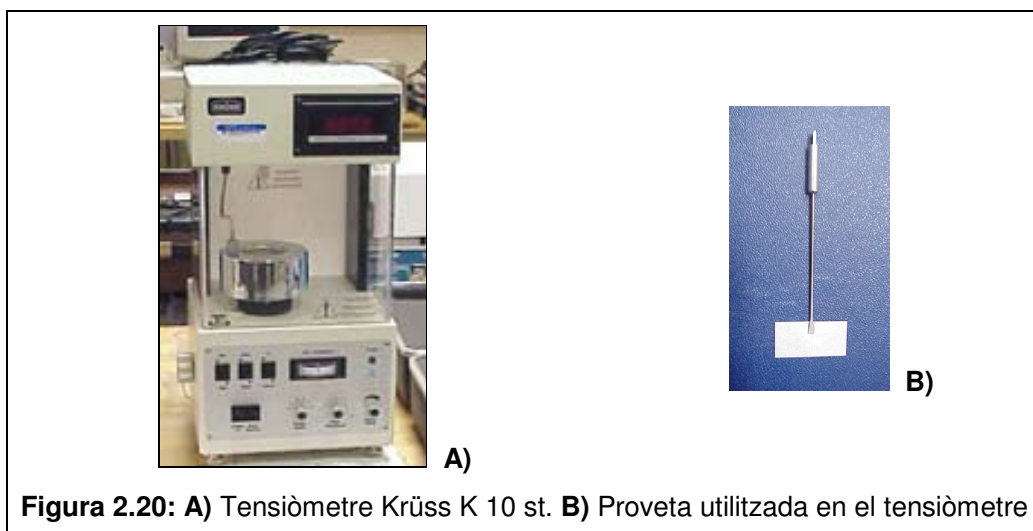
2.3.1.1 Caracterització dels tensioactius

Un paràmetre òptim per caracteritzar els tensioactius és la Concentració Micel·lar Crítica (CMC). Recordar del capítol anterior que 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.

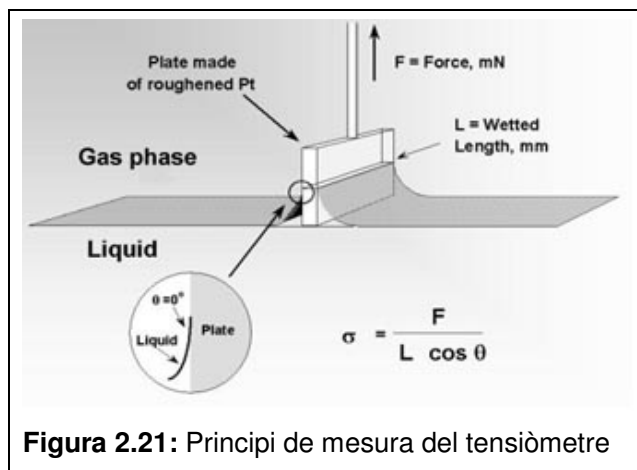
Cal tenir en compte que la formació de micel·les provoca variacions en diverses propietats mesurables de la solució com per exemple la tensió superficial, la conductivitat, terbolesa... . En aquest estudi s'ha optat per calcular la CMC a partir de la variació de la tensió superficial.

La tensió superficial es defineix com el treball necessari per canviar la forma d'una superfície. 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. 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.

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 2.20.



La suspensió es posa en contacte amb la làmina, en aquest moment actua la màxima tensió sobre la làmina i la balança. El principi de mesura es mostra a la següent figura.



La tensió superficial es mesura segons la següent equació:

$$\gamma = \frac{F}{L \cdot \cos \theta} \quad (2.1)$$

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

La làmina està fabricada de Platí i la longitud de la proveta mullada pel líquid és constant, de manera que 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).

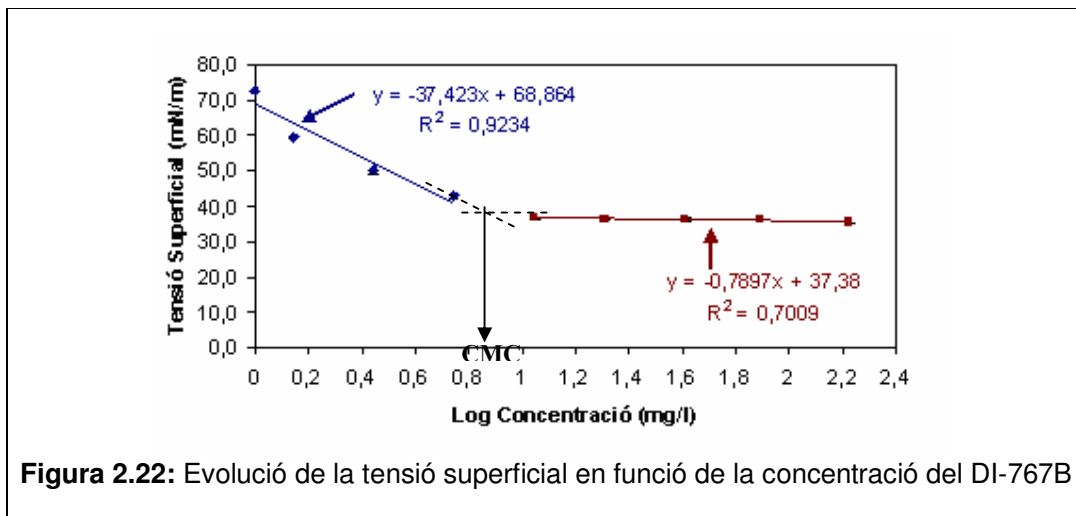
El procediment emprat per realitzar les determinacions ha consistit en preparar un seguit de dissolucions de diferents concentracions de tensioactiu, deixant-les en repòs el temps suficient com perquè arribin a l'equilibri. Seguidament s'ha procedit a realitzar les mesures de tensió superficial. Per 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 un augment de la tensió superficial. Aquest punt es coneix com la concentració micel·lar crítica del tensioactiu.

Els resultats obtinguts per cada tensioactiu estudiat es mostren a les taules i figures següents:

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	0,0000	72,9	72,8	72,7	72,8

Taula 2.5: Concentracions de les diverses dissolucions emprades per a la determinació de la CMC i valors de tensió superficials mesurats pel tensioactiu DI-767B, no iònic

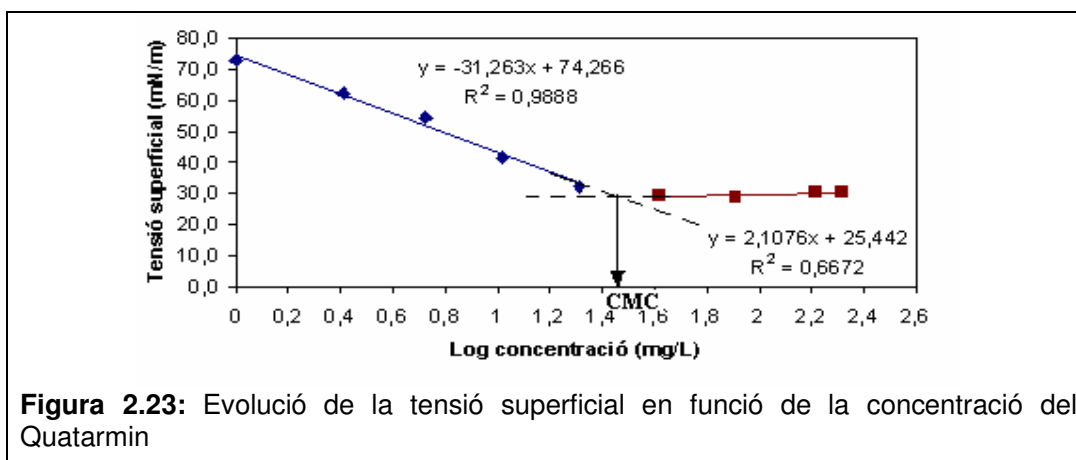


La intersecció de les dues rectes donarà el valor de la CMC. Pel tensioactiu no iònic DI-767B és de 0,0072 g/L.

Pel tensioactiu catiònic Quatarmin els valors i la representació gràfica es mostra tot seguit.

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	0	72,9	72,8	72,7	72,8

Taula 2.6: Concentracions de les diverses dissolucions emprades per a la determinació de la CMC i valors de tensió superficials mesurats pel tensioactiu Quatarmin, catiònic

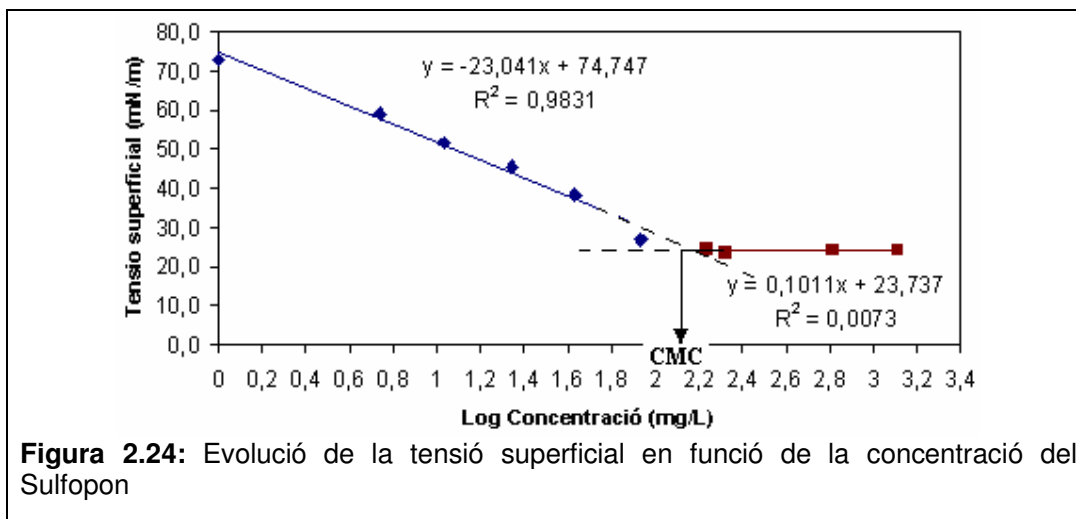


La concentració micel·lar crítica pel tensioactiu catiònic Quatarmin és 0,05g/L.

Finalment pel tensioactiu aniònic Sulfopon 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	0	72,9	72,8	72,7	72,8

Taula 2.7: Concentracions de les diverses dissolucions emprades per a la determinació de la CMC i valors de tensió superficials mesurats pel tensioactiu aniònic



El valor de la concentració micel·lar crítica pel tensioactiu aniònic Sulfopon 101 és de 0,12g/L.

La següent taula resumeix els valors de la CMC mesurats.

Tensioactiu	CMC (g/L)
No iònic (DI-767 B)	0,007
Catiònic (Quatarmin)	0,047
Aniònic (Sulfopon 101)	0,12

Taula 2.8: CMC dels tensioactius utilitzats en aquest estudi

En els diferents assaigs s'ha treballat a les concentracions de tensioactiu de 0,02 g/L, 0,04 g/L, 0,08 g/L i 0,16 g/L de matèria activa per el Quatarmin i el Sulfopon i 0,0015g/L 0,003 g/L 0,2g/L i 0,04g/L en el cas del DI-767B. S'ha de dir que la concentració habitual en que treballa actualment la indústria paperera és de 0,04 g/L.

Amb aquestes concentracions estem treballant tant per sota com per sobre de la CMC en tots els tensioactius que estudiem.

2.3.2 Tinta

La tinta que utilitzem per a l'estudi es de tipus tòner i s'utilitza per impressió xerogràfica (sistema d'impressió que utilitzen les màquines fotocopiadores). Està formada principalment d'una resina i un pigment. Acostuma a incorporar en petites quantitats un modificador de resina (millora la unió de les partícules de tòner amb el paper) i agents

de control de càrrega (proporcionen la càrrega necessària pel procés d'impressió a les partícules de tòner).

□ **La Resina.**

La funció de la resina és unir el pigment i la tinta durant el procés d'impressió. Les resines solen ser copolímers estirè-acrilat, estirè-metracilat o estirè-butadiè. La temperatura de transició vítria està compresa entre 50 i 65°C. Si és necessari treballar a temperatures inferiors s'utilitzen copolímers de poliester.

□ **El pigment.**

El pigment negre més utilitzat és el negre-carbó. En la formulació de les tintes tòner hi és present en forma de partícules finament dividides d'uns 10 µm de diàmetre.

La tinta amb que realitzem els assaigs és de la casa comercial Katun amb seu a Minneapolis U.S.A i ens la proporciona el servei de fotocòpies de P1.

Els principals components de la tinta es mostren a la taula 2.4

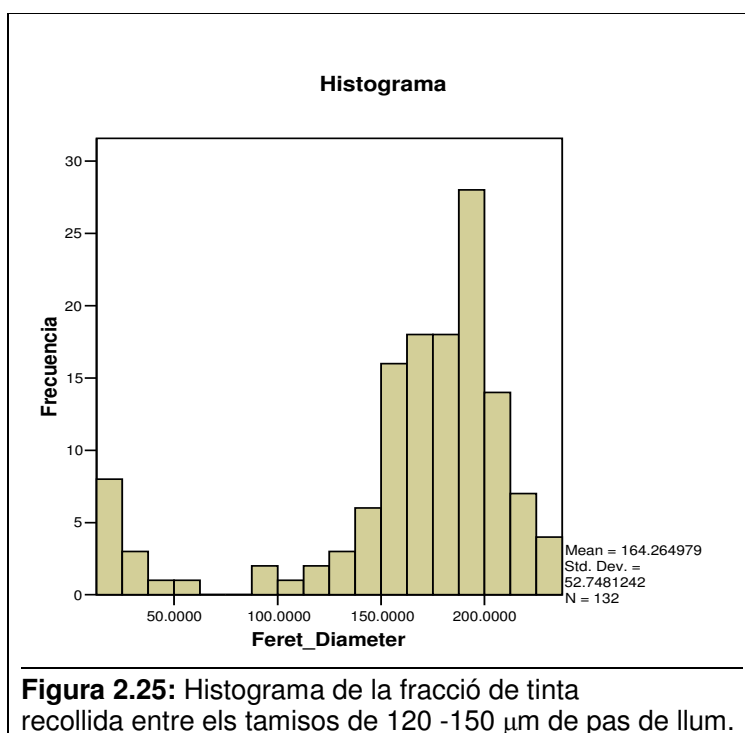
Component	Número CAS	Funció
Resina estirè acrílica	29497-14-1	Unir el pigment i la tinta durant el procés d'impressió
Polietilè	9002-88-4	
Negre Carbó	1333-86-4	Aportar el color negre
Pigment Orgànic	8005-02-5, 102564-46-6	

Taula 2.9: Principals components de la tinta tòner utilitzada

2.3.2.1 Caracterització de la tinta

Cal tenir present que la tinta s'ha tractat prèviament per tal d'obtenir-ne diferents fraccions. En aquest estudi s'ha utilitzat la fracció que conté partícules de tinta de diàmetres compreses entre 120 i 150 µm. La preparació i obtenció de les diferents fraccions es troba descrita a l'annex 1.

A la figura 2.25 es representa l'histograma que s'obté després de fer l'anàlisi d'imatge de les partícules de tinta recollides entre els sedassos de 120 i 150 µm de pas de llum, un cap ha finalitzat el tamisat de la tinta.



A la figura s'observa, que tot i la tinta estar compresa entre els tamisos de 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 s'explica 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.

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

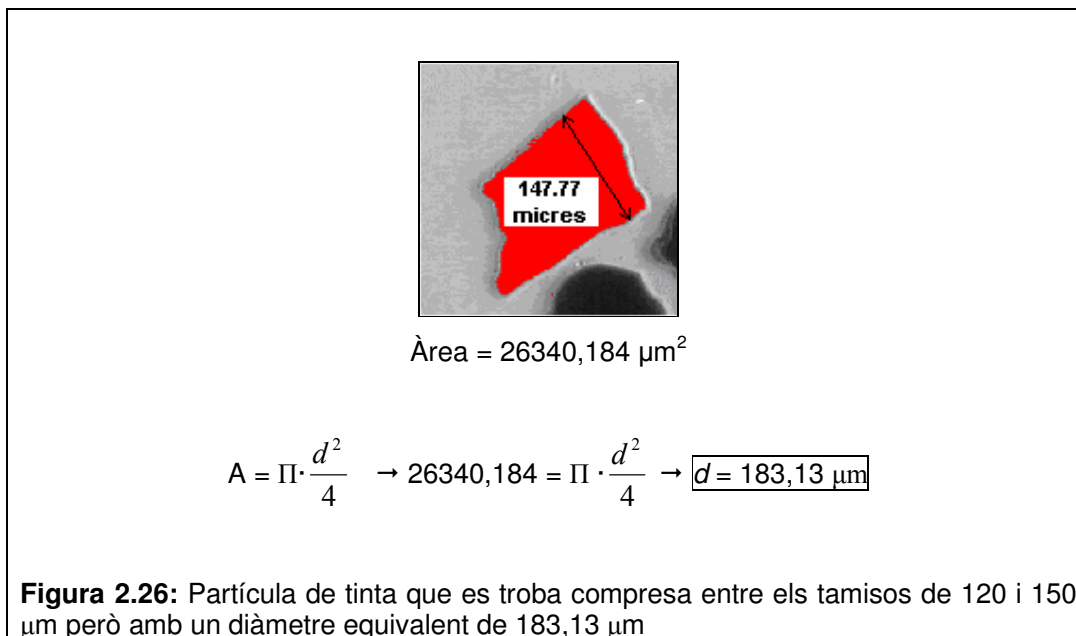
$$A = \Pi \cdot \frac{d^2}{4} \quad (2.2)$$

A on,

A és àrea de l'objecte

d és el diàmetre de l'objecte

En la figura 2.26 es pot veure un exemple d'una partícula de tinta que ha aconseguit travessar el tamís de 150 µm, però a l'hora de calcular el seu diàmetre equivalent surt un valor de 183,13 µm, valor que està per sobre del pas de llum del sedàs.



2.4 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

En aquest apartat es descriu la realització d'un experiment tipus que s'ha dut a terme per a l'estudi de la cinètica de flotació en el muntatge estacionari descrit anteriorment.

- 1) Es comença omplint el recipient (vas de precipitats de 250 amb 2 deflectors) amb 200 ml d'aigua destil·lada. Cal tenir en compte que el recipient és de 250 ml però se'n guarden 50 ml per més tard.
- 2) Tot seguit es pesen individualment 0,125 g de tinta de la fracció de $120 < \phi < 150 \mu\text{m}$ i la quantitat de tensioactiu necessària (diferent per a cada tipus d'assaig).
- 3) S'addiciona la mostra de tensioactiu en el recipient, amb l'ajut dels 50 ml d'aigua destil·lada que hem guardat abans per tal de poder dissoldre el tensioactiu pesat.
- 4) En el recipient també s'hi afegeix la tinta i es remena amb una espàtula per tal d'obtenir una suspensió de tinta amb l'aigua. (S'ha de dir que la tinta és molt hidròfoba i forma grumolls i convé remenar persistentment)

- 5) Es disposa un imant dins el recipient i tot plegat es col·loca sobre el sistema d'agitació.
- 6) 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.
- 7) 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.
- 8) A continuació, es posa l'agitació en funcionament a una velocitat de 250 rpm i al cap del temps desitjat s'atura. D'aquesta forma la tinta que s'ha unit a la bombolla es desplaça a la part inferior d'aquesta i es realitzen 2 o 3 fotografies. Es torna a engegar l'agitació durant un determinat temps i es para a l'hora de captar les imatges i així successivament fins a la desaparició de la bombolla. Per fer la fotografia es convenient parar l'agitació, ja que quan hi ha turbulències en el sistema, la tinta es va movent per tota la bombolla i és molt difícil aconseguir una imatge on es pugui veure tota la tinta que ha col·lectat la bombolla. A més, es fan diverses fotografies per tal d'assegurar-se que es capta tota la tinta.
- 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 de flotació.

Cal tenir en compte que s'han realitzat tots els assaigs com a mínim per quintuplicat.

Com ja s'ha dit, s'han estudiat diversos tensioactius i diverses concentracions de tensioactiu. El resum de les condicions estudiades es mostra a la taula 2.5.

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, 0,04 g/L pel DI-767B
Sistema de formació de la bombolla	Xeringa o agulla
temps	Cada 30 segons durant els primers 2 minuts i després cada 1 minut fins a la desaparició de la bombolla.

Taula 2.10: Resum de les condicions experimentals

Finalment, s'ha cregut que el fet de parar i engegar l'agitació pot afectar d'alguna forma els resultats, de manera que s'han fet uns assaigs mantenint l'agitació continua durant 4 minuts. D'aquesta forma es podrà comparar els resultat obtinguts de les proves amb els d'agitació continua i veure si hi ha diferències importants.

CAPÍTOL 3: RESULTATS I DISCUSSIÓ

3.1 INTRODUCCIÓ

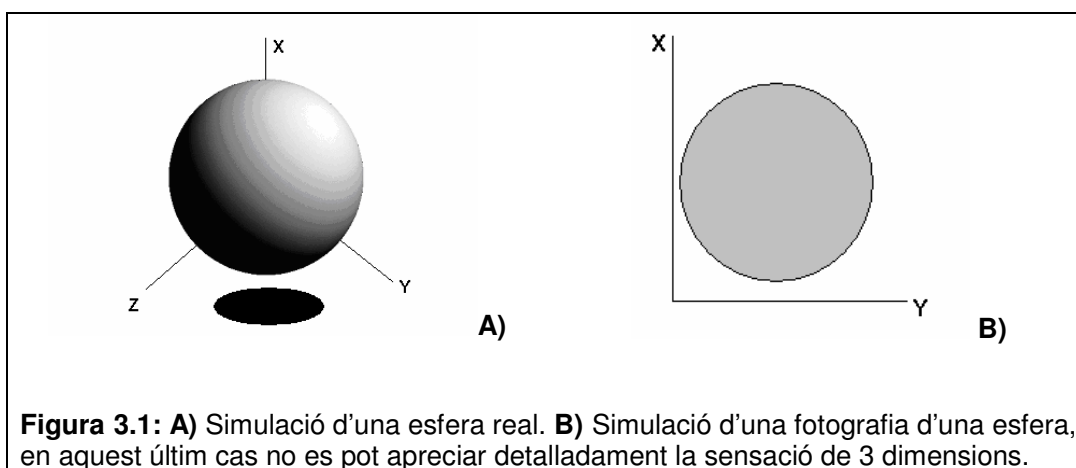
En aquest capítol es presenten els resultats obtinguts de l'estudi de la cinètica d'unió de partícules de tinta amb una bombolla d'aire mitjançant un sistema estacionari. S'estudiarà quina és la influència del grup iònic del tensioactiu així com la seva concentració en la suspensió.

En primer lloc s'exposaran els paràmetres del sistema que ha calgut optimitzar així com les limitacions del sistema de visió artificial per a l'adquisició de les imatges.

3.2 LIMITACIONS DEL SISTEMA D'ADQUISICIÓ D'IMATGES

El sistema estacionari desenvolupat simplifica en gran mesura la captació d'imatges i permet estudiar els fenòmens de col·lisió i 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 és una circumferència. A la figura 3.1 s'ha fet una aproximació del que succeeix en el moment de fotografiar una esfera.



La figura 3.1 mostra com al passar de tres dimensions a dues es perd una gran quantitat d'informació. A més de perdre una dimensió, només som capaços de veure una cara de la bombolla. Quan la tinta col·lisiona amb la bombolla d'aire, ho pot fer per

qualsevol punt de la seva superfície, i en el cas de que es produeixi unió entre la tinta i la bombolla, la tinta pot estar situada en qualsevol punt de la superfície de la bombolla.

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.

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.

3.3 EFECTES 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 3.2. mostra tres fotografies de la mateixa bombolla preses al mateix temps d'assaig.

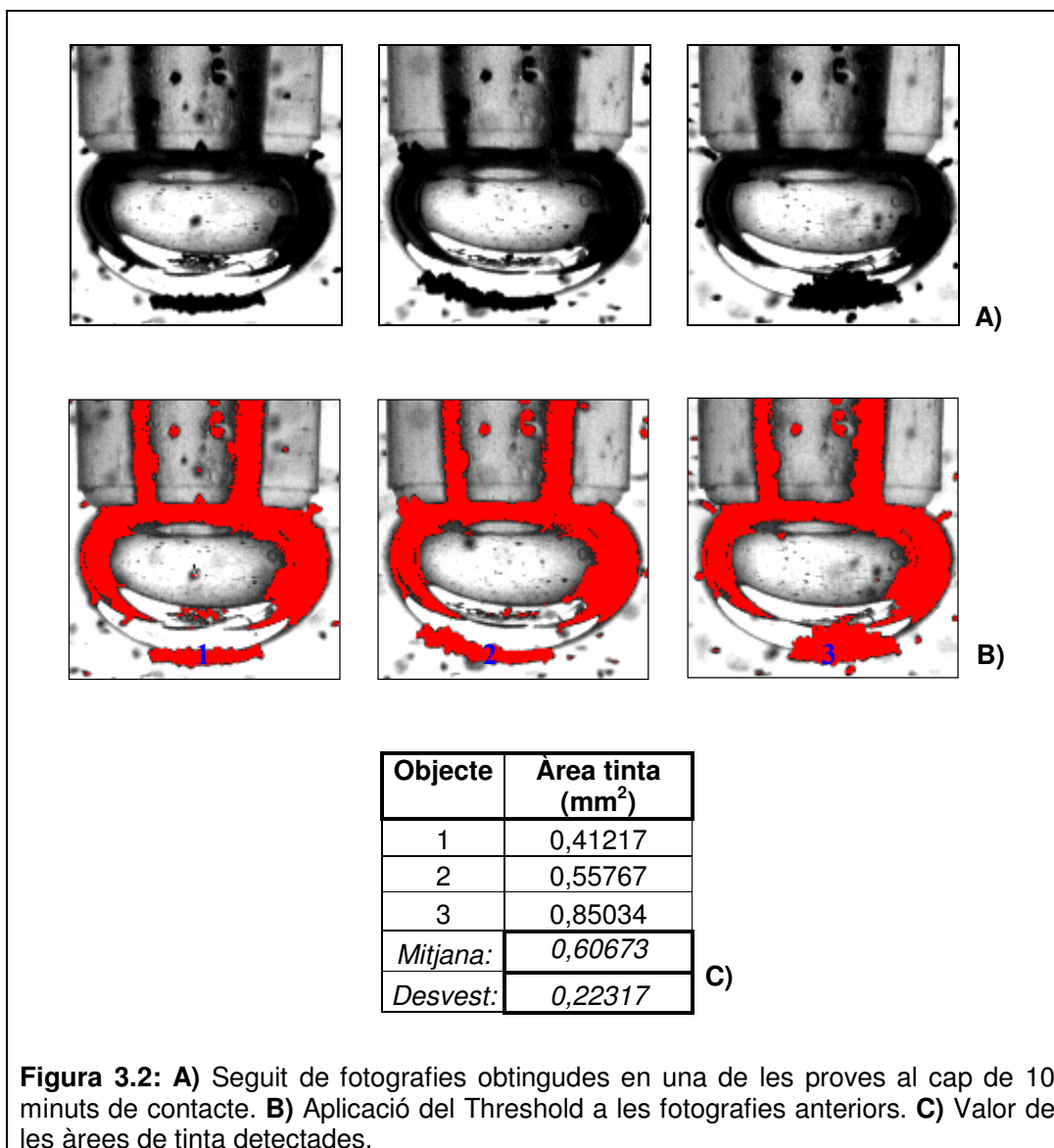
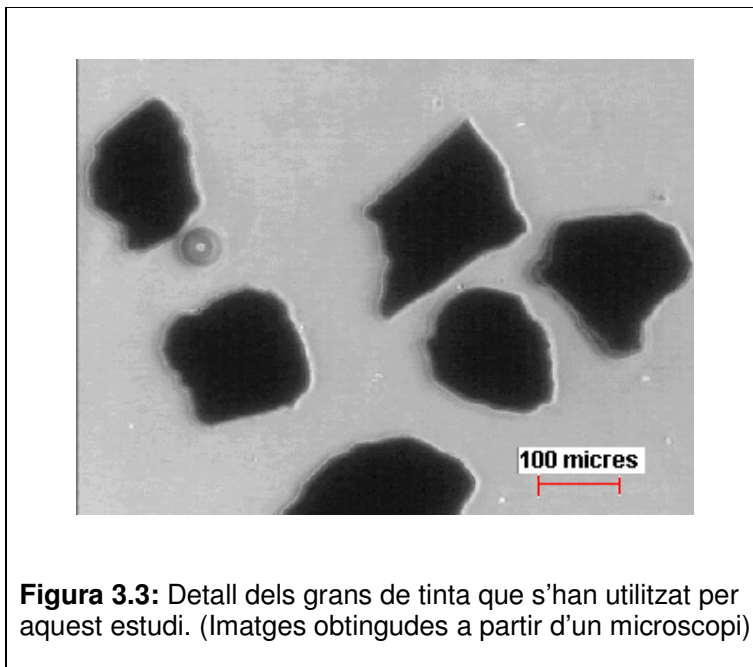


Figura 3.2: **A)** Seguit de fotografies obtingudes en una de les proves al cap de 10 minuts de contacte. **B)** Aplicació del Threshold a les fotografies anteriors. **C)** Valor de les àrees de tinta detectades.

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 varies fotografies (figura 3.2 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 (figura 3.2 C) i també la seva desviació estàndar.

Les diferències d'àrees mesurades per un mateix temps també poden ser degudes a la distribució de mides de la tinta utilitzada, ja que aquestes tenen diàmetres equivalents

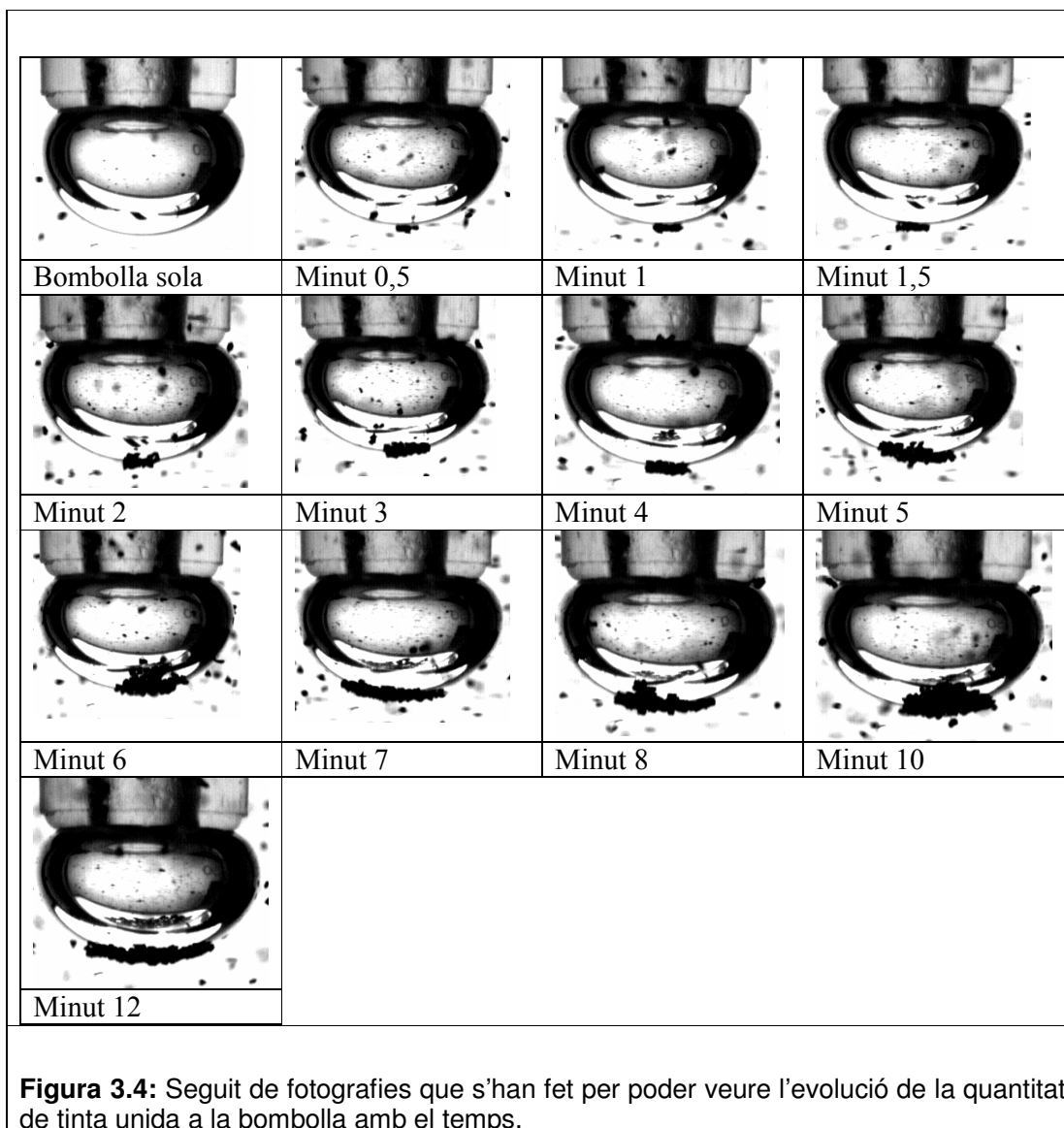
compresos entre 120 μm i 150 μm . Com ja hem vist en el capítol 2 de materials i metodologia experimental, els grans de tinta no són esfèrics sinó que tenen forma de làmina, tal com es mostra a la figura 3.3.



Com a conseqüència d'això, a l'hora de calcular la quantitat de tinta, la seva àrea pot variar molt si la tinta es col·loca de forma plana o del través, en què es vegi el gruix de la làmina.

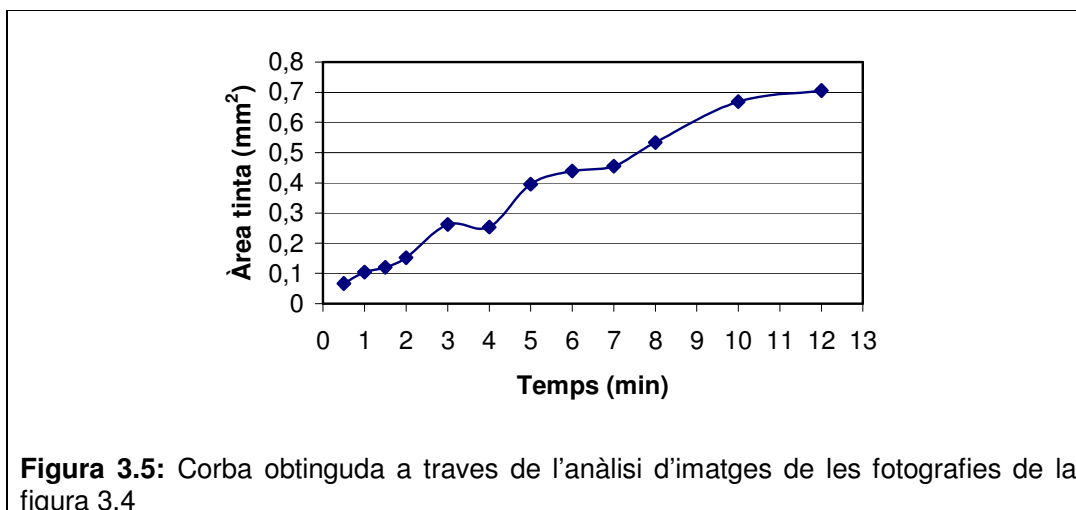
Aquests fenòmens fan que l'evolució de la quantitat de tinta que s'ha unit a la bombolla pugui semblar que no augmenti amb el temps, quan en realitat no és així, ja que un cop s'ha produït la unió de la tinta amb la bombolla és molt difícil que se separin, és a dir, la tinta col·lectada per la bombolla sempre augmentarà amb el temps o bé es mantindrà constant, però mai no disminuirà.

La figura 3.4 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 3 minuts d'agitació. Com a conseqüència d'aquest fet, a l'hora de fer la representació gràfica s'obté una corba no del tot creixent ja que en aquest cas la quantitat de tinta no ens ha augmentat sempre amb el temps d'agitació.

En la figura 3.5 es representa la corba que s'obté després de fer l'anàlisi d'imatges de la seqüència de fotografies de la figura anterior.

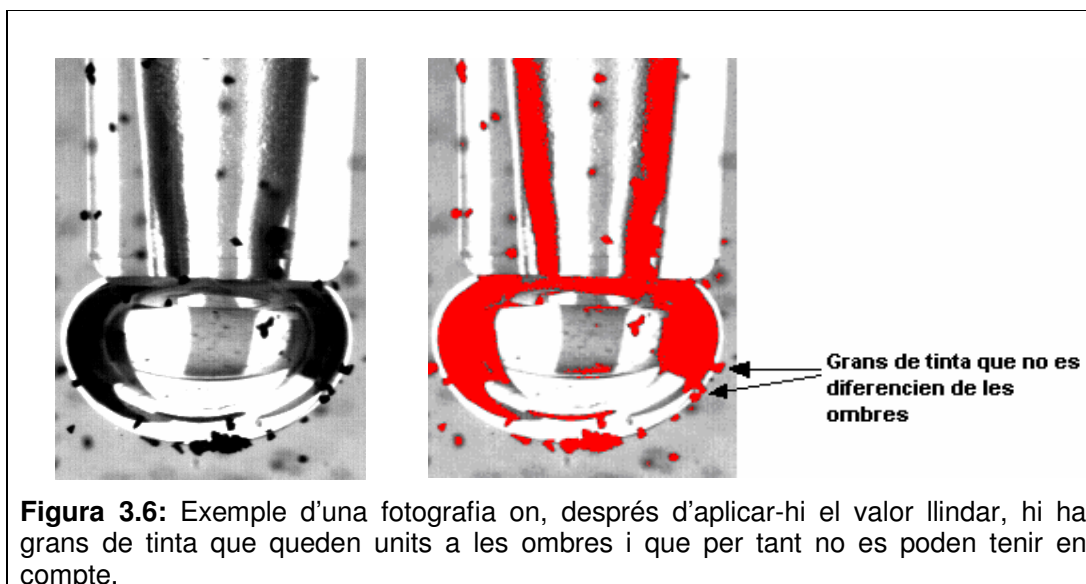


Per intentar reduir la variabilitat de resultats degut al moviment de la tinta sobre la superfície de la bombolla s'ha optat per fer un mínim de 5 repeticions de cada assaig.

Tenint en compte els fets descrits anteriorment, cal buscar quina és la millor manera de poder fer l'anàlisi de la imatge, per tal de que es pugui calcular l'àrea de la major quantitat de tinta possible.

3.4 TRACTAMENT DE LA IMATGE

Les figures 3.2 i 3.4 mostren que la bombolla no està uniformement il·luminada, sinó que presenta multitud d'ombres a la seva superfície. 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 en la figura 3.6



Per tal de poder mesurar la major quantitat de tinta possible i per tant, ajustar-nos el màxim possible a la realitat, s'han provat diversos tractaments a les imatges per intentar minimitzar l'efecte de les ombres. El programa d'anàlisi d'imatges SigmaScan permet aplicar un seguit d'operacions matemàtiques als píxels de les imatges per tal de modificar-les i analitzar-les millor.

Com ja s'ha comentat en el capítol de materials i metodologia experimental, les imatges que s'obtenen poden ser representades en forma d'una matriu de píxels on cada píxel té assignat un valor comprès entre el 0 i el 255. Cadascun d'aquests nombres representa un valor diferent de gris. Combinant les intensitats dels píxels de la imatge de la bombolla sola i de la bombolla amb tinta pot ser possible eliminar les ombres de la bombolla o bé transformar la imatge de manera que la tinta prengui una intensitat diferent a la de la bombolla. S'han provat diferents operacions, per exemple, la figura 3.7 mostra el resultat de sumar la imatge de la bombolla sola i de la bombolla amb tinta.

Com es veu a la figura, aquest sistema no és vàlid ja que la quantitat de tinta mesurada és molt inferior a la quantitat de tinta que realment està unida a la bombolla.

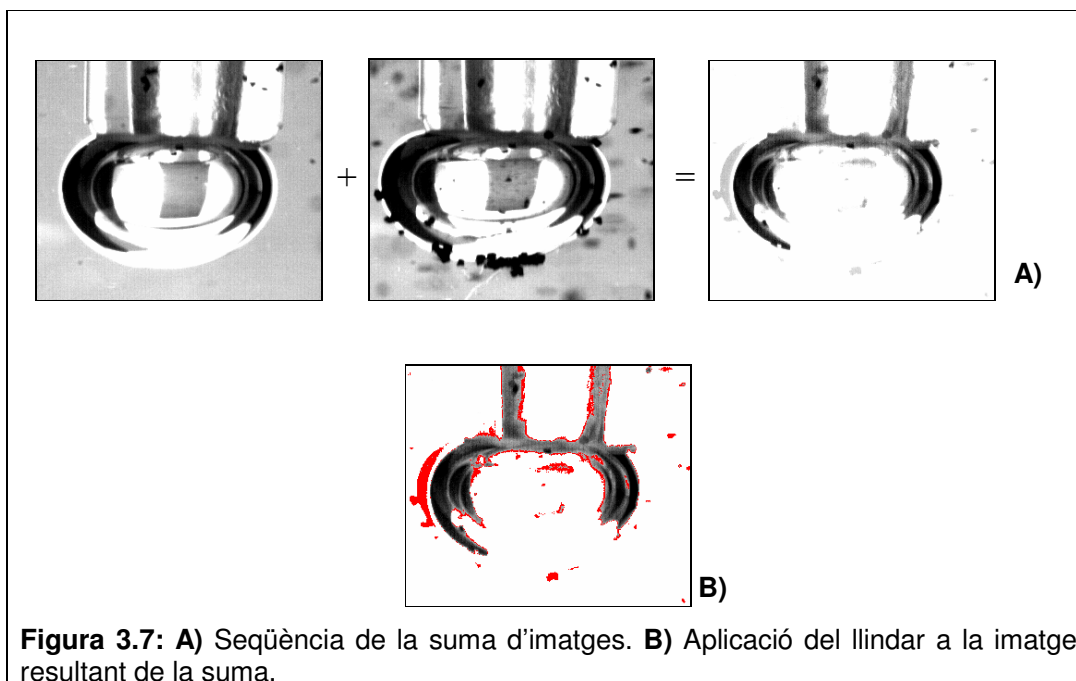


Figura 3.7: A) Seqüència de la suma d'imatges. B) Aplicació del llinzar a la imatge resultant de la suma.

Una altra operació possible seria dividir les dues imatges. El resultat d'aquesta transformació es mostra a la figura 3.8.

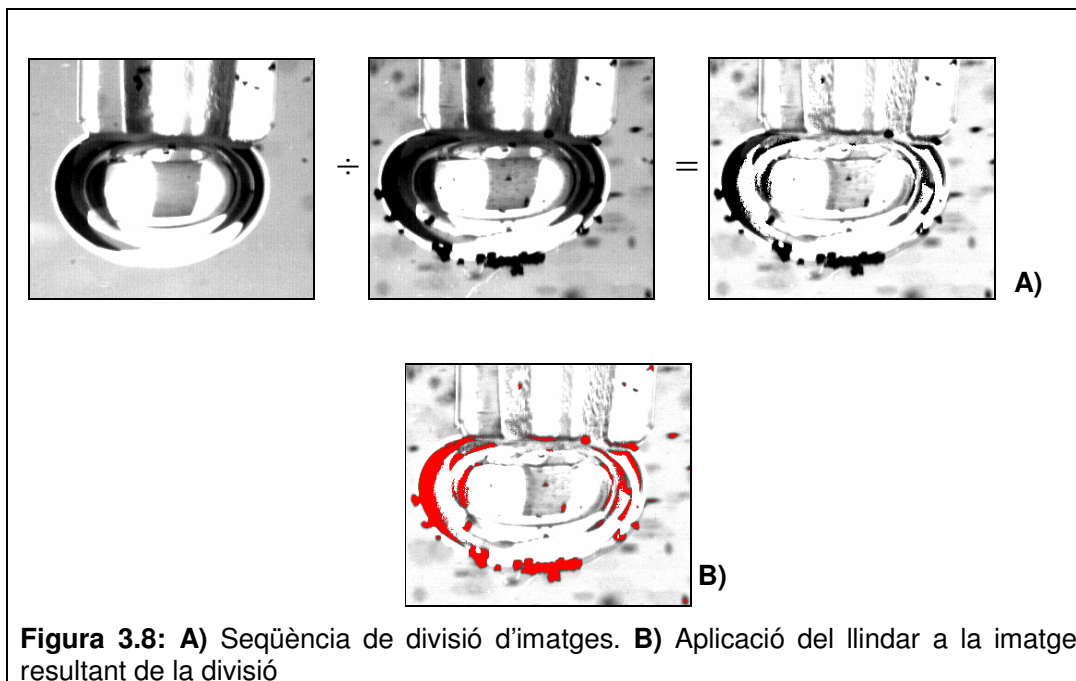


Figura 3.8: A) Seqüència de divisió d'imatges. B) Aplicació del llinzar a la imatge resultant de la divisió

Aquesta operació és capaç de mesurar una quantitat de tinta més elevada, i per tant el resultat és més proper a la realitat. Ara bé, perquè aquest tractament de la imatge sigui

eficaç cal que la bombolla inicial i la bombolla amb tinta tinguin exactament la mateixa forma. Malauradament, quan la tinta col·lisiona amb la bombolla la deforma lleugerament. Aquestes deformacions són més importants com més col·lisions es produeixen. 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 3.9.

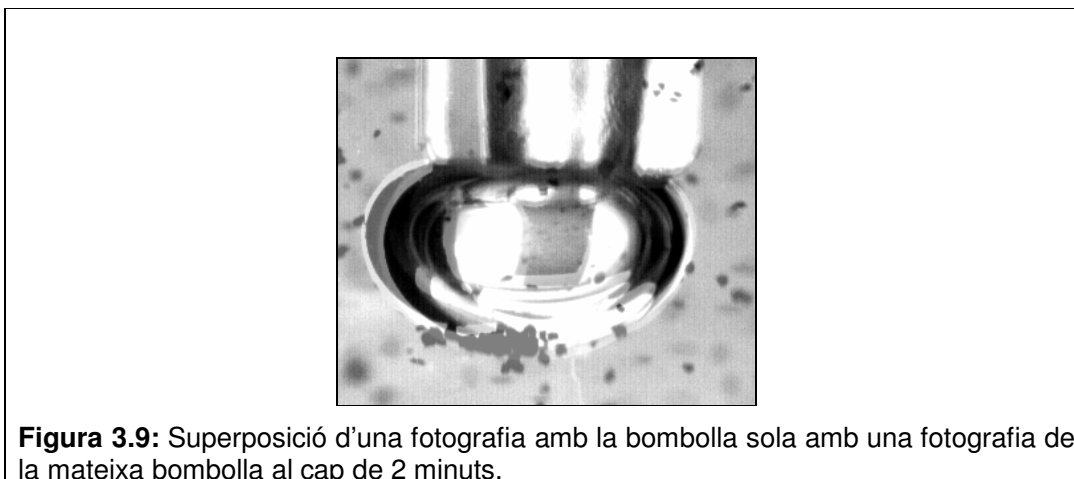


Figura 3.9: Superposició d'una fotografia amb la bombolla sola amb una fotografia de la mateixa bombolla al cap de 2 minuts.

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 apliquem 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 és correcta és la figura 3.10.

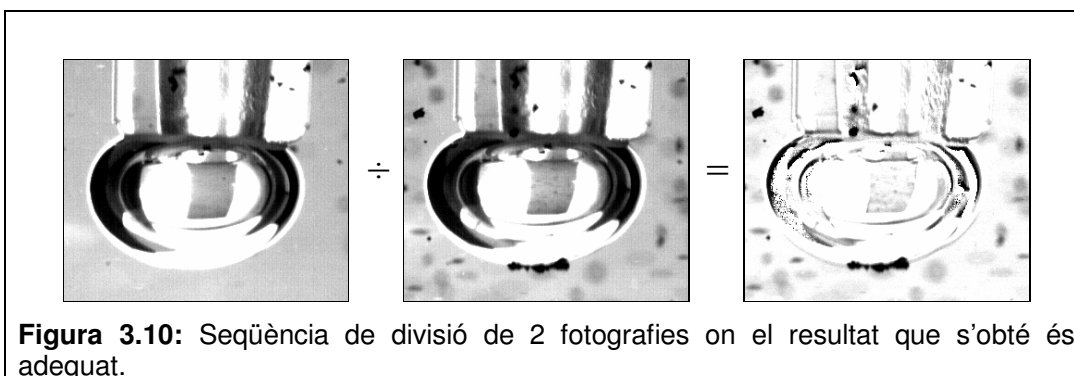
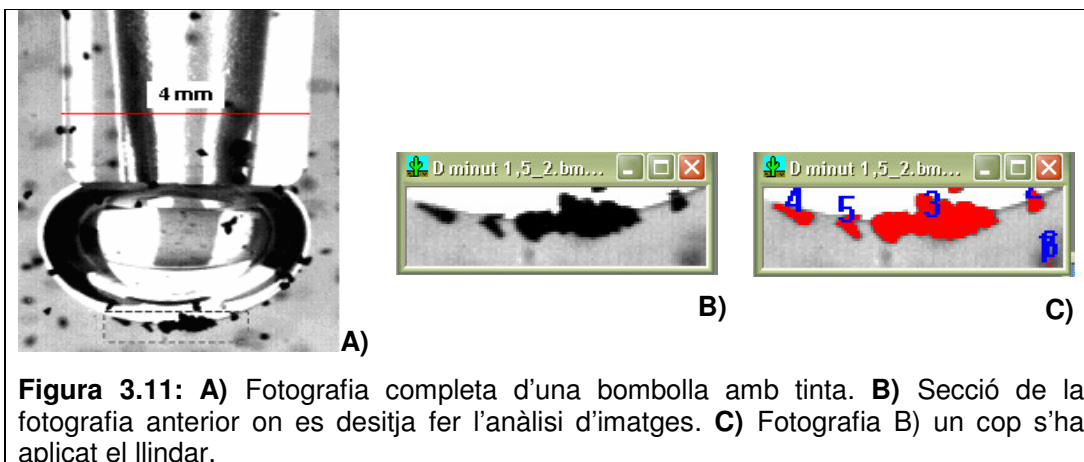


Figura 3.10: Seqüència de divisió de 2 fotografies on el resultat que s'obté és adequat.

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.

El programa SigmaScan permet aplicar el llinard de tall només a una zona determinada, i no a la totalitat de la fotografia. És a dir, es pot tallar la imatge de forma que la part no seleccionada no es té en compte a l'hora de fer l'anàlisi.

A la figura 3.11 es veu un exemple de fotografia on s'ha tallat un fragment per tal de facilitar-ne l'anàlisi d'imatges.



A la fotografia C) de la figura 3.11 es pot veure que després d'aplicar-hi el llinard escollit, el programa ha detectat 8 àrees diferents, els valors de les quals es presenten a la taula 3.1:

	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			

Taula 3.1: Valors de les àrees detectades a la fotografia C) de la figura 3.11

S'ha de tenir present que les àrees 1, 6 i 7 no es corresponen a tinta unida a la bombolla ja que són només d'un o dos píxels i per tant es considera soroll. Aquestes àrees no es tenen en compte, és a dir que per aquest exemple la quantitat de tinta que

ha capturat la bombolla és la suma de les àrees 2, 3, 4 i 5 igual a $0,262 \text{ mm}^2$. Aquesta distinció del que correspon a la tinta i del que no, s'ha de fer manualment i per cada una de les imatges.

Quan es fa l'anàlisi d'imatges el programa ens dona els resultats en píxels, però nosaltres ens interessa que siguin en mm. Perquè això pugui ser així cal fer prèviament una calibració.

3.4.1 Calibració.

Abans de fer la calibració cal mesurar, amb l'ajuda d'un peu de rei, el diàmetre de la xeringa (4 mm) i el de l'agulla (1,47 mm). Tot seguit, es dibuixa una línia per sobre de la xeringa o l'agulla, tal com es pot veure a la fotografia A) de la figura 3.11 i el mateix programa ens calcula la seva distància en píxels (en aquest exemple, 198 píxels). Per tant en aquest exemple es pot dir que 198 píxels de la fotografia equivalen a 4 mm a la realitat. Aquests valors s'han d'introduir al programa perquè faci la conversió automàticament. Donat que la calibració depèn de la distància d'enfocament, cal realitzar la calibració en cadascun dels assaigs. La taula 3.1 mostra els valors de les àrees mesurades en píxels quadrats (sense fer cap calibració) i en mil·límetres quadrats (una vegada s'ha fet la calibració)

Un cop vist com es realitza l'anàlisi d'imatges, es presenten els resultats obtinguts en els diferents assaigs.

3.5 ANÀLISI DE LA CINÈTICA DE FLOTACIÓ EN UN SISTEMA ESTACIONARI

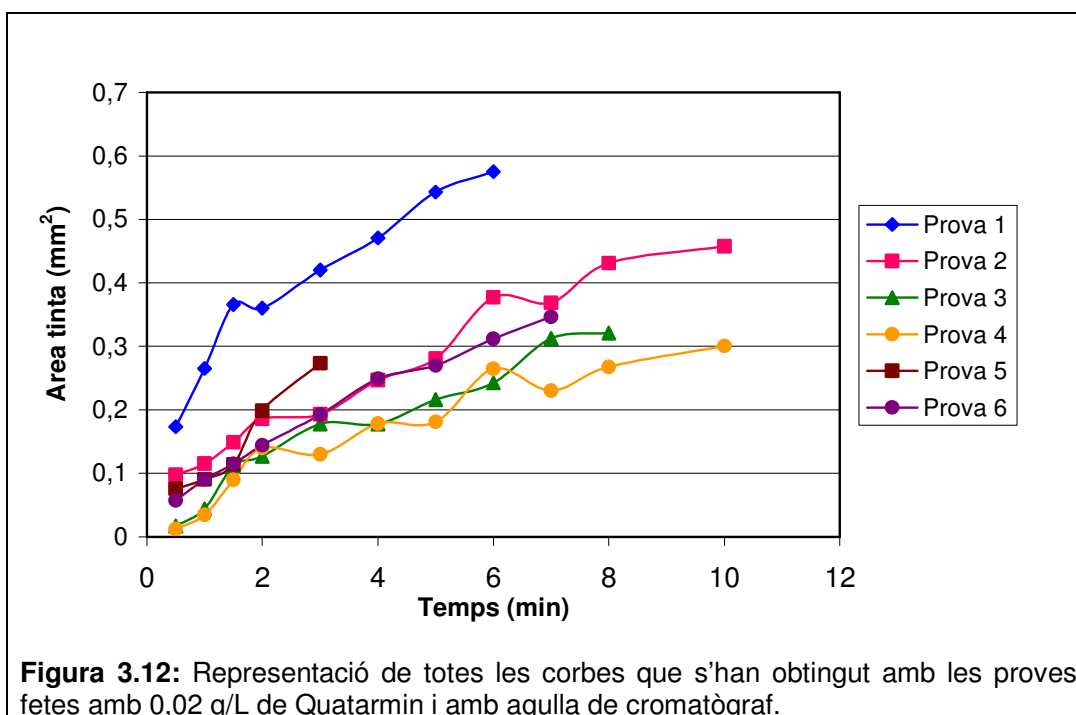
Com s'ha dit anteriorment, en aquest treball es pretén estudiar quina és la influencia del tipus de tensioactiu i la seva concentració en la unió de la tinta a la bombolla d'aire.

Per 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-767 (no iònic) amb unes concentracions de 0,0015g/L, 0,003g/L, 0,02g/L, 0,04g/L.

Les proves 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.

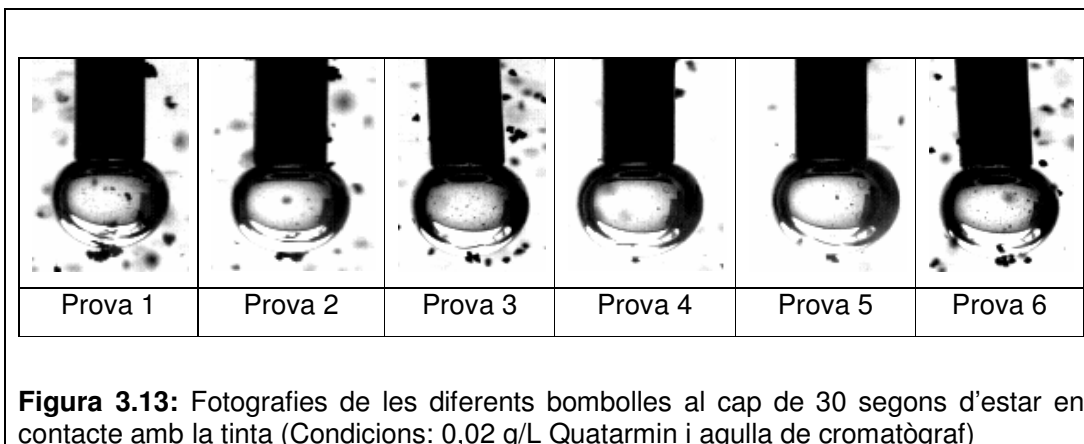
3.5.1 Proves amb el tensioactiu Quatarmin

Tot seguit es presenten els resultats obtinguts utilitzant el tensioactiu catiònic Quatarmin i variant-ne la seva concentració. Recordar que per a cada concentració de tensioactiu s'han realitzat un mínim de 5 repeticions. La figura 3.12 mostra totes les repeticions dutes a terme amb la concentració de tensioactiu de 0,02g/L i amb agulla de cromatògraf com a sistema de creació de la bombolla.

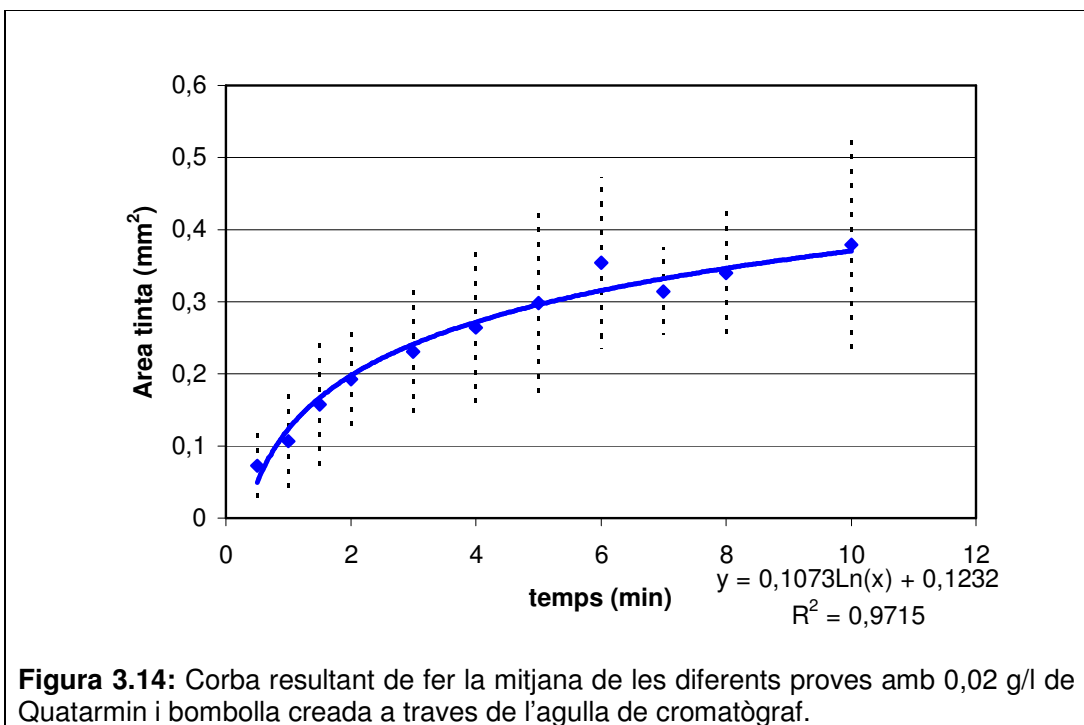


A la figura es pot veure que les corbes obtingudes en cada una de les proves són bastant diferents les unes de les altres, però tot i la gran variabilitat, totes tenen la mateixa tendència d'augmentar la quantitat de tinta unida a la bombolla amb el temps.

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 primeres fotografies de les diferents proves obtingudes al cap de 30 segons d'haver iniciat l'agitació (Figura 3.13), es pot veure que des de bon començament en el primer assaig hi ha més tinta unida a la bombolla.



Degut a la gran variabilitat dels resultats obtinguts per unes mateixes condicions de treball, s'ha optat per fer una nova gràfica fent la mitjana de les 6 corbes obtingudes anteriorment. El resultat de fer la mitjana de les corbes es mostra a la figura 3.14 .



La figura 3.14 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 veiem tots els grans de tinta que hi ha units a la bombolla, però passat aquest temps la tinta s'acumula a la part inferior de la bombolla i es compacta, de forma que només és

visible una part de la tinta. Per tant, a partir dels 3 minuts s'observa un increment d'àrea menor.

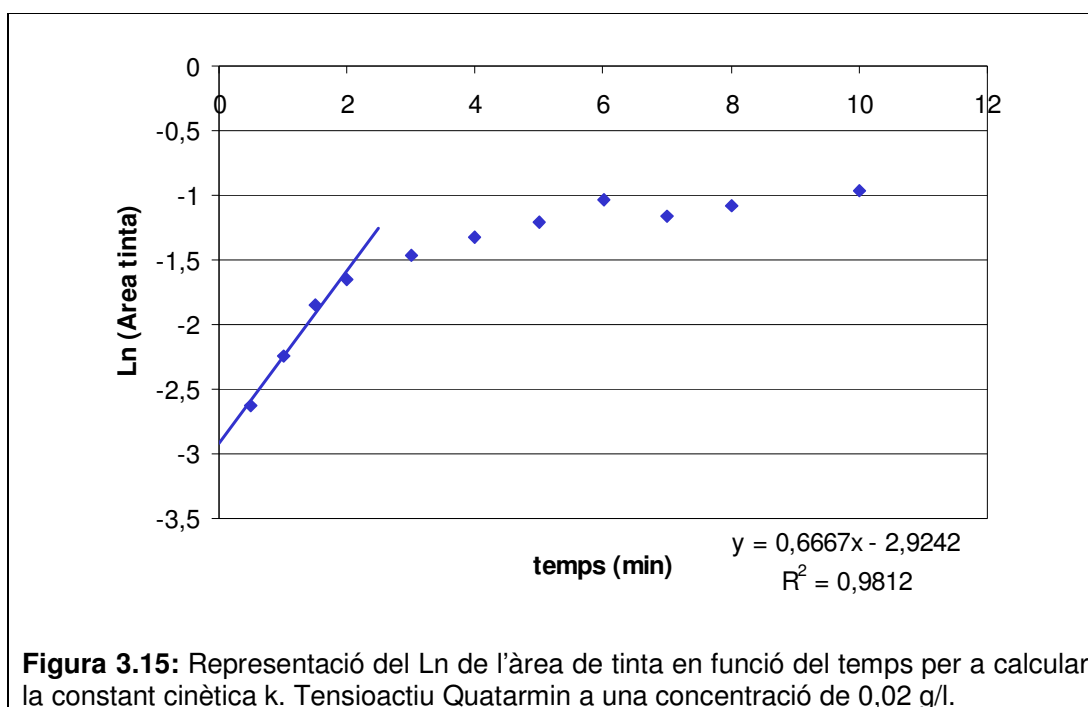
En la figura 3.14 s'ha representat també l'interval de confiança de cadascun dels valors mitjos. Aquest interval de confiança depèn de la desviació estàndard i del nombre de repeticions. Es pot comprovar que l'interval de confiança és elevat degut a les variacions que s'han comentat, però també es pot comprovar que la seva tendència és idèntica a la de la corba.

Els valors d'àrea de tinta dels diferents experiments que s'han dut a terme es presenten en l'annex 2 d'aquesta memòria. En cadascun dels casos analitzats es presenta el valor de l'àrea mitjana i la desviació estàndard corresponent per cada temps d'assaig. Un exemple es pot observar a la taula 3.2.

<i>Proves amb agulla de cromatògraf</i>								
Temps (min)	Prova 1	Prova 2	Prova 3	Prova 4	Prova 5	Prova 6	Valors mig àrees (mm²)	Desviació estàndard
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

Taula 3.2: Valors de l'àrea de tinta obtinguda als diferents temps d'assaig per les diferents proves, mitjanes i desviació estàndards calculades.

Tornant a la figura 3.14, es pot observar que la unió tinta-bombolla segueix una cinètica de primer ordre, ja que si ajustem la corba a una equació aquesta és logarítmica. El coeficient de correlació que s'obté és bastant elevat ($R^2 = 0,97$). Per cadascuna de les representacions de l'àrea en funció del temps, es pot obtenir aquesta constant cinètica si es representa el logaritme de l'àrea en funció del temps. Pel cas corresponent a la figura 3.14, la representació corresponent seria:

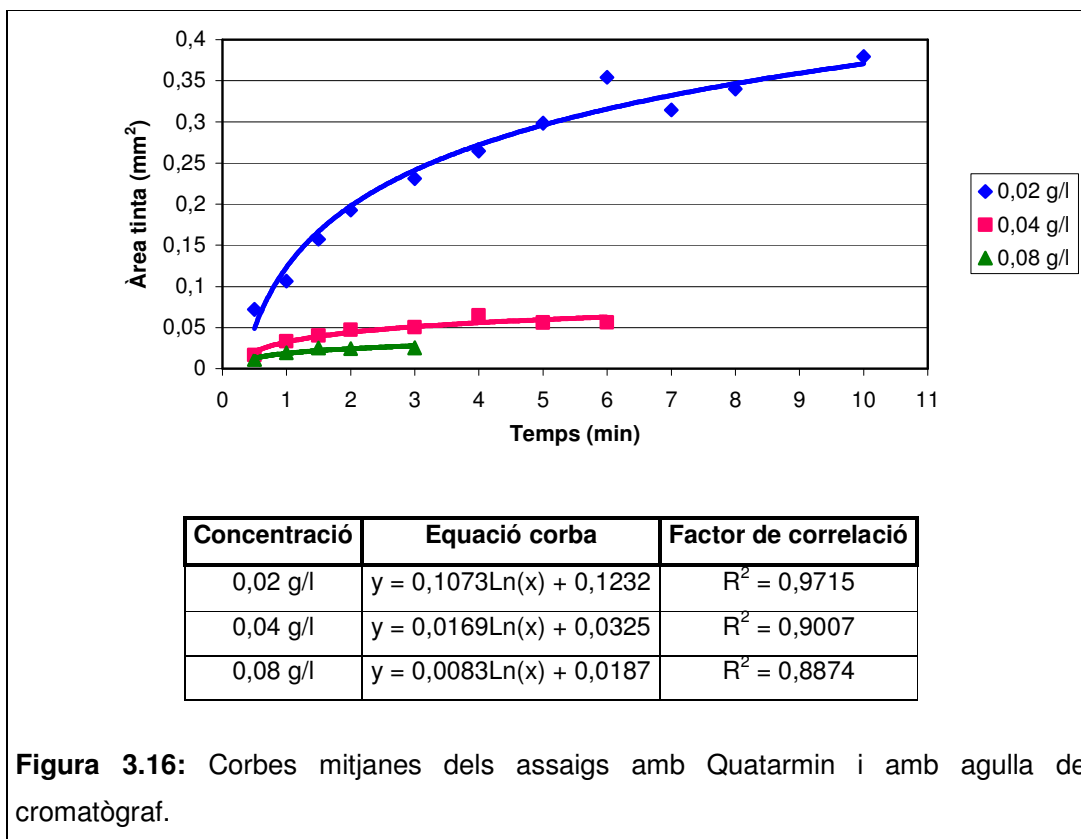


La constant cinètica k corresponent s'obté a través del pendent de la figura 3.15. S'agafen els valors corresponents al creixement lineal, és a dir, en aquest cas dels primers dos minuts d'assaig. La constant cinètica obtinguda serà $k=0,667$.

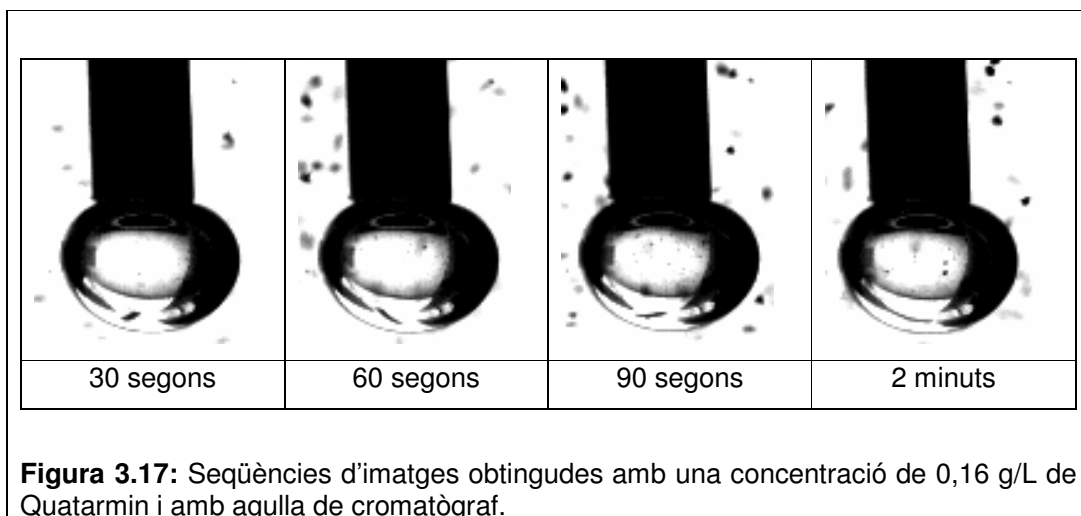
En les taules de l'annex 2 també es presenten els valors de les constants cinètiques i els temps utilitzats per a obtenir-les.

Tal com s'ha exposat en els capítols anteriors, els tensioactius provoquen variacions en la tensió superficial de la suspensió. Existeix una concentració de tensioactiu, (la concentració micel·lar crítica), a partir de la qual la tensió superficial és manté constant independentment de la concentració. En aquest treball s'ha intentat estudiar quin efecte té la concentració de tensioactiu en la unió tinta-bombolla.

A continuació es mostren totes les corbes mitjanes que s'han obtingut amb l'agulla com a sistema d'injecció d'aire i el Quatarmin com a tensioactiu, per tal de poder veure quina és la influència de la concentració d'aquest.



A la figura no hi ha representades les corbes per una concentració de 0,16 g/l, ja que amb aquesta concentració la bombolla difícilment aguanta més de 2 minuts i a més, aquesta no col·lecta gens de tinta. A La figura 3.17 hi ha una seqüència de fotografies obtingudes a diferents intervals de temps amb una concentració de Quatarmin de 0,16 g/l.



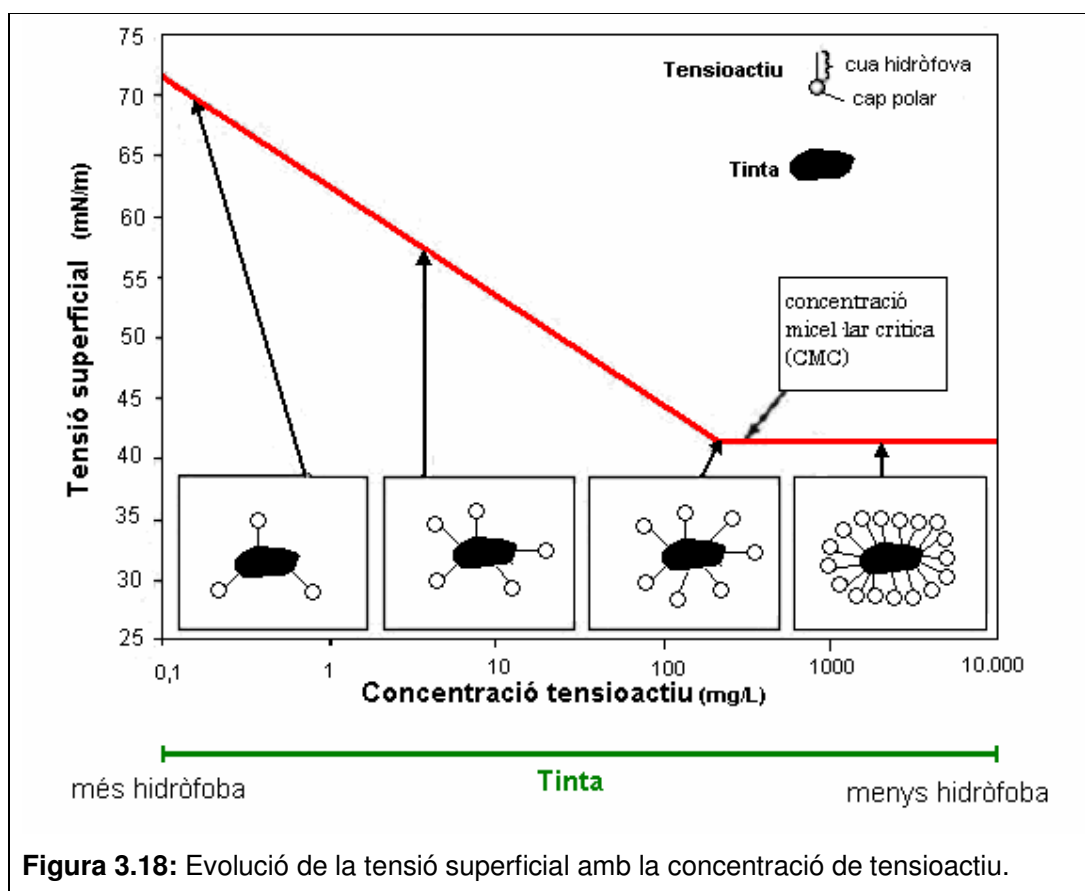
En aquest seguit de imatges, es pot veure que la bombolla no ha capturat cap partícula de tinta durant el temps en que s'ha mantingut la bombolla. Això justifica la no representació d'aquesta concentració.

Tornant a la figura 3.16, es pot veure que l'eficiència de flotació, utilitzant el Quatarmin en la solució, augmenta quan hi ha menys concentració del tensioactiu. A les gràfiques es veu que l'assaig corresponent a una concentració de tensioactiu de 0,02 g/L és on hi ha més quantitat de tinta unida a la bombolla i aquesta aguanta més temps (10 min) en comparació amb els altres assaigs (3 i 6 minuts). S'ha de destacar que a mesura que augmenta la concentració de tensioactiu s'obtenen pitjors resultats pel que fa a l'adhesió de tinta a la bombolla. En la figura 3.16 també es veu una gran diferència en la quantitat de tinta que s'uneix a la bombolla entre les concentracions 0,02 i 0,04 g/L per un mateix temps. Els valors es poden veure en la taula 3.3 on també apareix el valor corresponent a la seva CMC.

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

Taula 3.3: Valors de tinta adherida a la bombolla d'aire per diferents concentracions de Quatarmin i un temps d'assaig de 2 minuts usant l'agulla de cromatògraf.

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 3.18 mostra com varia de forma general, la tensió superficial amb la concentració de tensioactiu.



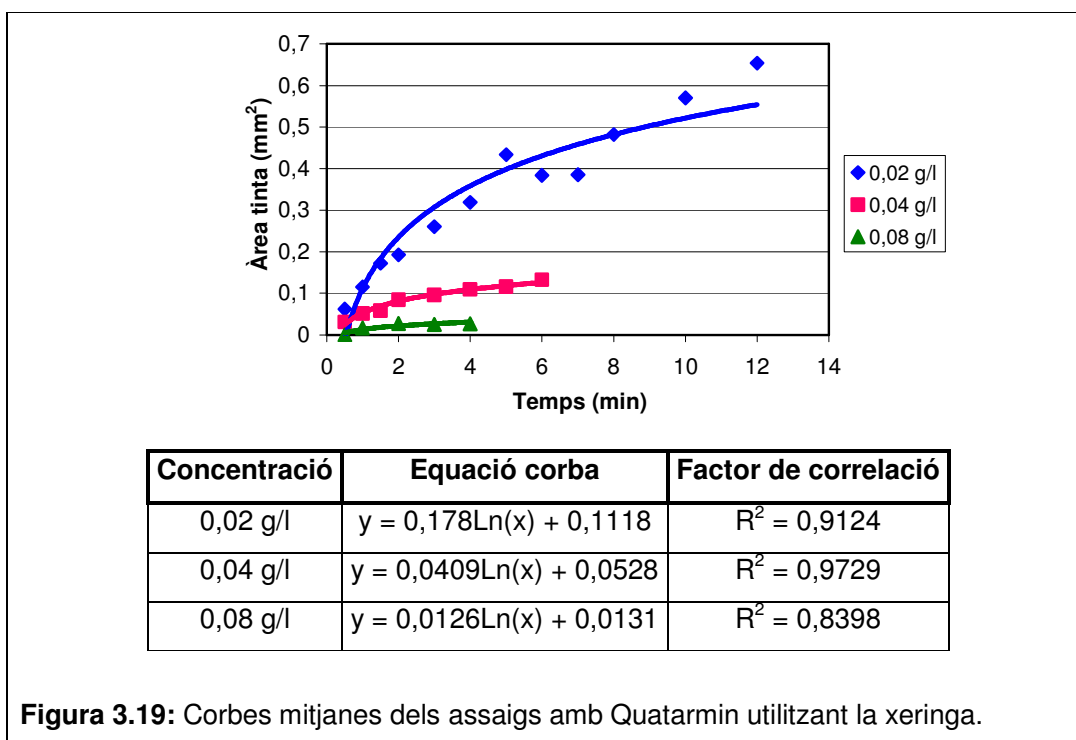
La tinta tòner està formada principalment per polietilè i pigment negre carbó. Aquests dos compostos són altament hidròfobs i per tant presenten molt poca afinitat per l'aigua. Quan adicionem tensioactiu, les molècules tendeixen a disposar-se a la interfase entre el sòlid i el líquid de manera que la tensió superficial disminueix.

Quan la concentració de tensioactiu és baixa, algunes molècules de tensioactiu se situen sobre la superfície de la tinta 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 superfície de la tinta augmenta, augmentant el caràcter hidròfil 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 en la taula 3.3, la quantitat de tinta adherida a la bombolla és cada vegada més petita quan la concentració de Quatarmin creix.

Quan la concentració de tensioactiu és superior a la CMC d'aquest, es produeix la formació de micel·les. 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. Això explica que quan superem la CMC del Quatarmin (0,047 g/l), la tinta no s'adhereix a la bombolla d'aire.

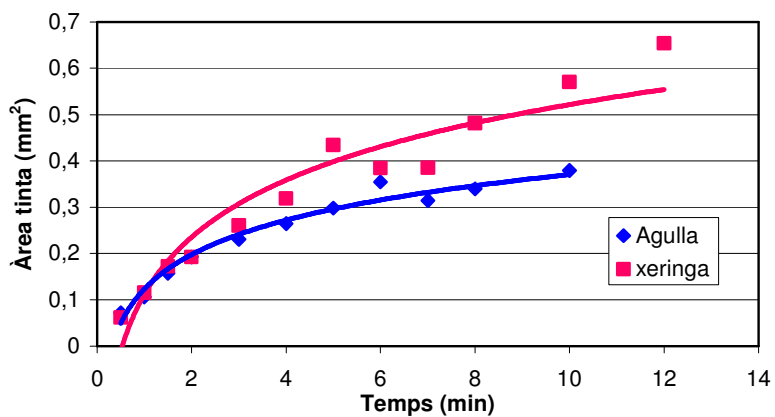
També és important com hem dit ja abans, de comparar els dos sistemes de creació de bombolles que s'han estudiat, la xeringa i l'agulla de cromatògraf. En la figura 3.19 es presenten els resultats de la cinètica d'adsorció de tinta utilitzant el Quatarmin i una xeringa com a sistema d'injecció de la bombolla.



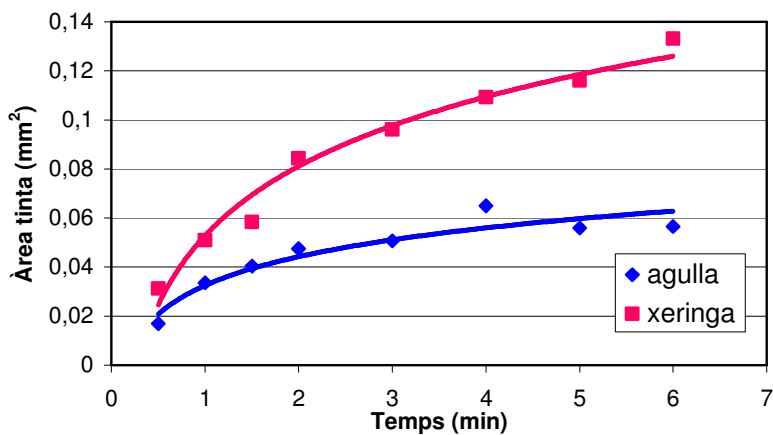
Si es compara la figura 3.19 amb les corbes obtingudes mitjançant l'agulla del cromatògraf (figura 3.16) no s'observen diferències en el comportament. A mesura que s'augmenta la concentració de tensioactiu a la solució disminueix la quantitat de tinta que s'uneix a la bombolla. Cal destacar, igual que les proves fetes amb l'agulla, a la concentració de 0,16 g/l la bombolla no captura cap partícula de tinta.

Per poder comparar millor els resultats obtinguts amb la xeringa i els de l'agulla de cromatògraf, s'ha representat la figura 3.20.

- Quatarmin 0,02 g/L



- Quatarmin 0,04 g/L



- Quatarmin 0,08 g/L

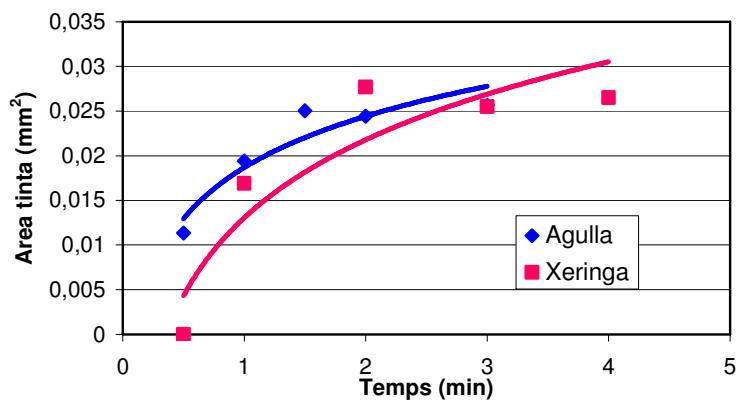


Figura 3.20: Diferències entre els resultats obtinguts a partir de la xeringa i l'agulla utilitzant el Quatarmin.

A la figura es pot veure que en les proves amb xeringa, la bombolla és capaç de col·lectar més quantitat de tinta en comparació amb la bombolla creada amb l'agulla del cromatògraf, fins a una concentració de 0,08 g/l en que el comportament es capgira. Aquest fet es podria deure al diàmetre de la bombolla que cadascun d'aquests mecanismes és capaç de generar. Amb la xeringa, tal com es pot veure a la figura 3.20, s'obté una bombolla bastant més gran que no pas quan s'utilitza l'agulla.

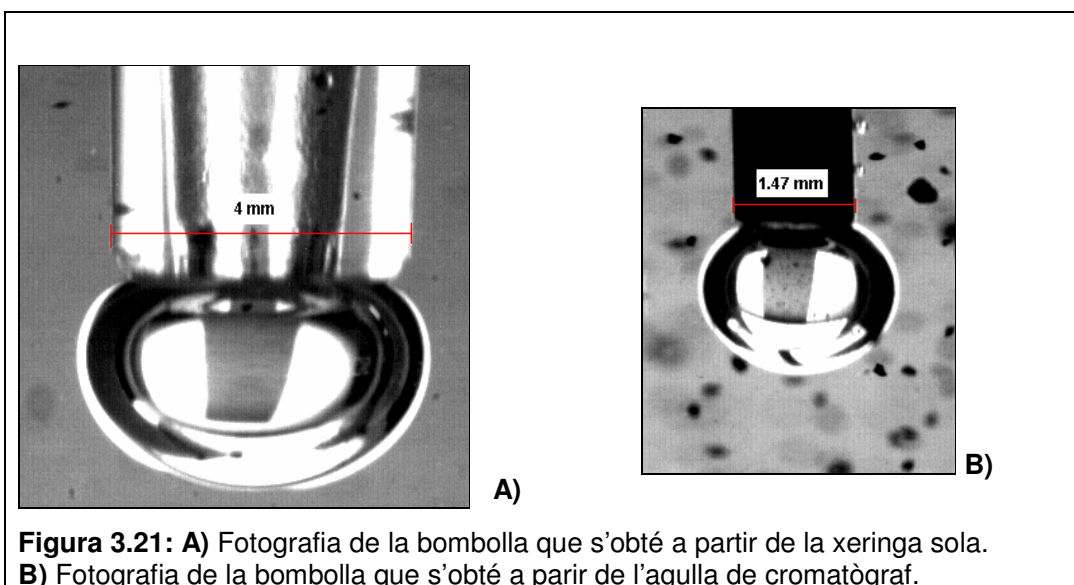


Figura 3.21: A) Fotografia de la bombolla que s'obté a partir de la xeringa sola. B) Fotografia de la bombolla que s'obté a partir de l'agulla de cromatògraf.

Tornant a la figura 3.20, s'ha de dir que el temps que es manté la bombolla enganxada al sistema és pràcticament el mateix pels dos mètodes d'injecció d'aire. Només en alguns casos la bombolla creada amb la xeringa aguanta un minut més que en el cas de l'agulla. Una possible explicació podria ser que la xeringa té una superfície de contacte amb la bombolla més elevada que l'agulla.

A les proves amb 0,08 g/L de Quatarmin, les diferències entre la xeringa i l'agulla desapareixen. També s'observa que la quantitat de tinta unida a la bombolla en ambdós casos és molt inferior a la resta de condicions, per tant aquesta manca de diferències pot ser atribuïda a la poca afinitat que presenta la tinta amb la bombolla en aquestes condicions.

Amb tots els experiments amb el Quatarmin, obtenim la constant cinètica corresponent a la mitjana de les àrees de tinta adherides a la bombolla d'aire.

Aquestes constants cinètiques obtingudes tenint en compte els 2 primers minuts d'experiment es presenten en la taula 3.4.

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

Taula 3.4: Valors de les constants cinètiques per les diferents concentracions de tensioactiu i sistemes d'injecció.

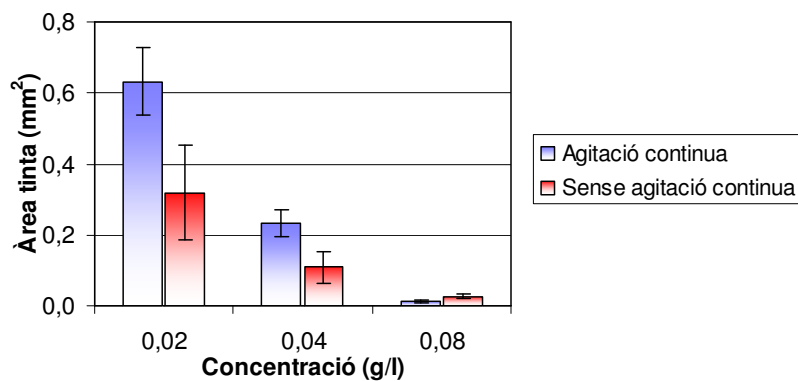
De la taula 3.4, es pot comentar que les diferències més importants entre sistemes d'injecció només s'observen per concentracions baixes. El sistema d'injecció per xeringa presenta una constant cinètica més elevada.

Les constants cinètiques mostren també el comportament de la tinta comentat abans. En incrementar la concentració de tensioactiu, menys tinta s'adhereix a la bombolla d'aire i per tant la constant cinètica també va disminuint.

En els assaigs mostrats fins a aquest moment, l'agitació s'anava aturant per tal de poder adquirir imatges de prou qualitat en els diferents temps estudiats i poder construir la corba cinètica. Es comença l'assaig i es para l'agitació als 0,5 minuts, es prenen varies imatges, es reinicia l'agitació durant 30 segons més (total d'1 minut), es para l'agitació, es prenen les imatges i així successivament.

En aquest treball s'ha volgut comprovar si el fet d'anar aturant l'agitació té efectes en la quantitat de tinta que s'uneix a la bombolla d'aire. Per aquesta raó s'han fet un seguit de proves amb agitació continuada durant 4 minuts. La figura 3.22 compara els resultats obtinguts amb aquestes dues metodologies de treball.

- Proves amb xeringa (4 minuts)



- Proves amb agulla (4 minuts)

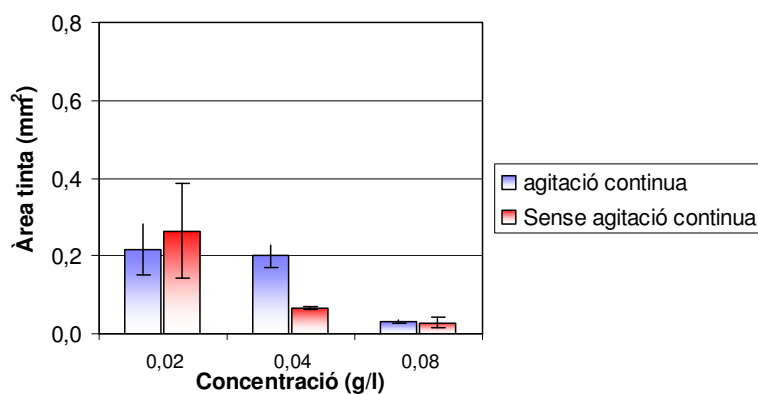


Figura 3.22: Diferències entre els resultats obtinguts a través d'una agitació continua i sense agitació continua utilitzant el tensioactiu Quatamin a les diferents concentracions analitzades.

Mirant les gràfiques, s'observa que quan l'agitació es manté de manera continua durant els 4 minuts, 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 adherida a la bombolla d'aire disminueix en incrementar la concentració de tensioactiu. Tot i que una cinètica no s'hauria de considerar del tot correcte quan hi ha aturades entre mig, per a comparar els resultats

d'aquest treball, considerarem que el fet de parar el moviment de la tinta a l'hora de fotografiar la bombolla no influeix en el comportament de la cinètica de flotació.

Un cop vistos els resultats obtinguts amb el tensioactiu catiònic Quatarmin, a continuació es presenten les proves fetes amb el tensioactiu aniònic Sulfopon 101.

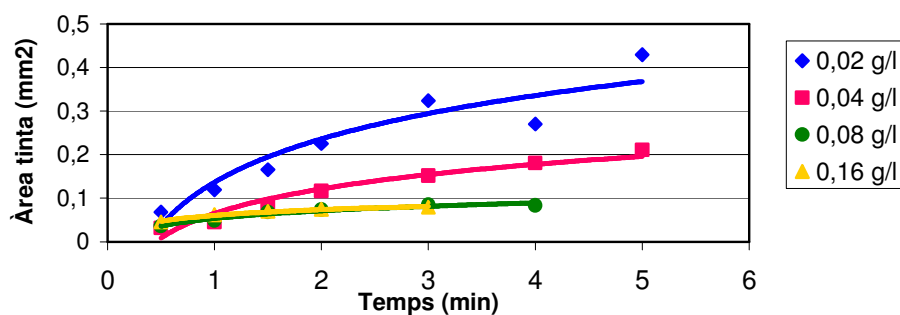
3.5.2 Proves amb el tensioactiu Sulfopon 101

En aquesta part de l'estudi s'assaja el tensioactiu aniònic variant la seva concentració entre 0,02 i 0,16 g/L, és a dir, amb les mateixes concentracions emprades pel tensioactiu catiònic Quatarmin (0,02, 0,04, 0,08 i 0,16 g/L). Pel tensioactiu Sulfopon 101 la concentració micel·lar crítica corresponent és de 0,12 g/L.

Tots els resultats obtinguts amb les repeticions dels assaigs es presenten també en l'annex 2.

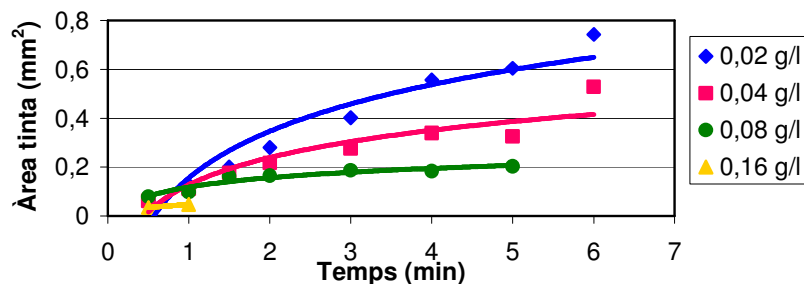
A la figura 3.23 es representen les corbes mitjanes de variació d'àrea de tinta adsorbida per la bombolla d'aire per cadascuna de les concentracions de tensioactiu estudiades. També es mostren les corbes logarítmiques ajustades i el factor de correlació corresponent. Es representen els dos sistemes d'injecció assajats, és a dir, la xeringa i l'agulla de cromatògraf.

- Proves amb agulla de cromatògraf.



Concentració	Equació corba	Factor de correlació
0,02 g/l	$y = 0,1438\text{Ln}(x) + 0,1366$	$R^2 = 0,8788$
0,04 g/l	$y = 0,0814\text{Ln}(x) + 0,0649$	$R^2 = 0,9487$
0,08 g/l	$y = 0,0255\text{Ln}(x) + 0,0535$	$R^2 = 0,9568$
0,16 g/l	$y = 0,0191\text{Ln}(x) + 0,0605$	$R^2 = 0,9819$

- Proves amb xeringa.



Concentració	Equació corba	Factor de correlació
0,02 g/l	$y = 0,2756\text{Ln}(x) + 0,1556$	$R^2 = 0,9236$
0,04 g/l	$y = 0,161\text{Ln}(x) + 0,1274$	$R^2 = 0,8661$
0,08 g/l	$y = 0,0553\text{Ln}(x) + 0,1181$	$R^2 = 0,9089$
0,16 g/l	$y = 0,0164\text{Ln}(x) + 0,0462$	$R^2 = 1$

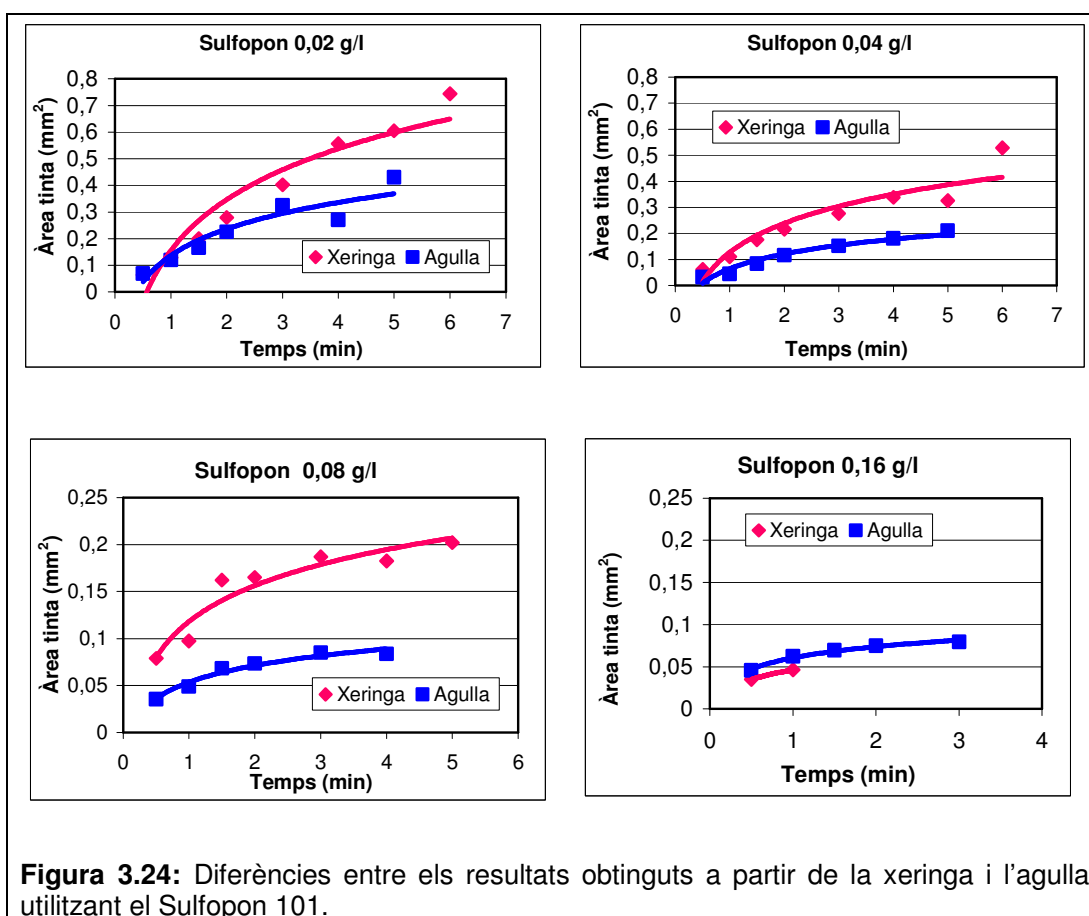
Figura 3.22: Cinètiques d'adsorció de tinta per les diferents concentracions de Sulfopon 101 assajades.

Pel que fa a les proves amb el Sulfopon 101, el seu comportament és molt semblant al del tensioactiu catiònic Quatarmin. Mirant la figura anterior, s'observa que com més petita és la concentració del tensioactiu més elevada és l'eficàcia de la unió tinta-bombolla ja que la bombolla pot capturar més quantitat de tinta. Es pot veure que pel tensioactiu aniónic i per la concentració de 0,16 g/L, tot i que s'està lleugerament per sobre la CMC, s'uneix una petita quantitat de tinta a la bombolla d'aire. Aquest fet pot

ser degut a que, tot i estar per sobre de la CMC del tensioactiu, el valor assajat és molt proper i per tant la formació de micel·les no és del tot complerta.

També cal destacar (igual que el Quatarmin) que com més elevada és la concentració de Sulfopon la bombolla es manté menys temps en el sistema d'injecció, desenganxant-se d'aquest més aviat.

En la figura 3.24 es representen els valors d'àrea de tinta observada en funció del temps comparant el sistema d'injecció per a cadascuna de les concentracions estudiades.



Les gràfiques mostren que la bombolla formada amb la xeringa és capaç de col·lectar més quantitat de tinta que la bombolla formada a través de l'agulla. Aquest fet es veu per a les concentracions de 0,02, 0,04 i 0,08 g/l. Quan la concentració de Sulfopon és de 0,16 g/l la tendència és al revés, col·lectant més tinta la bombolla obtinguda amb l'agulla del cromatògraf que amb la xeringa.

Si observem amb més detall les diferències, quan la concentració de tensioactiu és de 0,16g/L i el temps de 1 minut el diferencial d'àrea detectat és de 0,016 mm², o 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 per la xeringa i l'agulla és d'un 50% (0,048 mm²) és a dir, una diferència molt més elevada. Podem 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 Quatarmin.

Les constants cinètiques corresponents als assaigs fets a terme amb el Sulfofon es presenten a la taula 3.5. Després d'observar totes les corbes de variació d'àrea en funció del temps, es pren un temps de 2 minuts per a calcular el pendent de la figura obtinguda en representar el Ln de l'àrea de tinta adsorbida en funció del temps. Aquest pendent és la constant cinètica

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	-

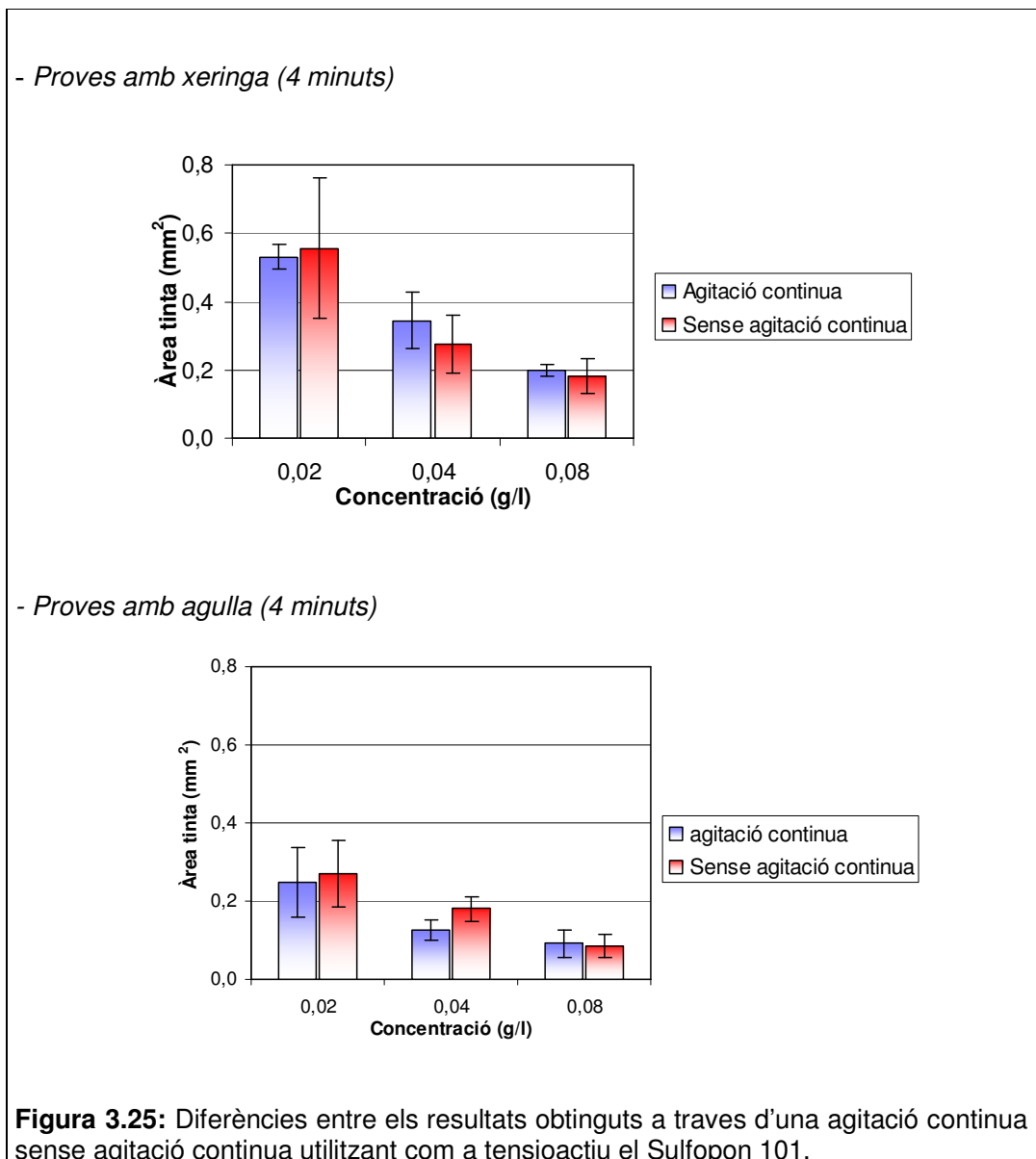
Taula 3.5: Valors de les constants cinètiques per les diferents concentracions de tensioactiu i sistemes d'injecció.

Dels valors obtinguts en la taula 3.5 es pot destacar que són valors més elevats que els obtinguts amb el Quatarmin, la qual cosa també s'observa en l'àrea de tinta mesurada que sempre és superior. També s'observa que a concentracions petites la constant cinètica pel sistema d'injecció amb xeringa és més elevat i, que per tots dos casos, en incrementar la presència de tensioactiu, disminueix la velocitat d'adsorció de tinta a la bombolla d'aire.

La bombolla creada amb la xeringa té un diàmetre més gran que la bombolla creada amb l'agulla i per tant presenta una major superfície perquè la tinta hi pugui col·lisionar. Això fa que s'hi pugui acumular més tinta. Les constants cinètiques mostren això excepte quan la concentració de Sulfofon és de 0,04 g/L, concentració a partir de la qual les diferències entre els sistemes d'injecció podríem considerar poc significatives. També s'ha de tenir en compte que injectant la bombolla d'aire amb la

xeringa, la bombolla és capaç de mantenir-se unida al sistema d'injecció més temps que amb l'agulla. Per tant es considera que la xeringa és el millor sistema de creació de bombolles.

Igual que s'ha fet amb el Quatarmin, també 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.



La figura 3.25 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. Com que les escales són les mateixes, el que sí es pot veure bé és que amb la xeringa la quantitat de tinta detectada és molt més gran.

Independentment de la quantitat de tinta unida a la bombolla l'evolució respecte la concentració de tensioactiu és la mateixa tant quan s'utilitza agulla que quan s'utilitza xeringa. És la concentració de tensioactiu el que més afecta l'adsorció de tinta a la bombolla d'aire.

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

3.5.3 Proves amb el tensioactiu DI-767B

Com ja hem exposat en els dos apartats anteriors, dels dos sistemes de creació de la bombolla assajats, la xeringa és el que funciona millor, adsorbint més quantitat de tinta i essent més estable en el temps. Per aquest motiu s'ha considerat que en les proves amb el DI-767B no era necessari repetir els assaigs amb la bombolla generada a través de l'agulla de cromatògraf.

Pel tensioactiu no-iònic, les concentracions a les quals s'ha treballat són molt més baixes, de 0,0015, 0,003, 0,02 i 0,04 g/L. D'aquesta forma podem estudiar-ne el comportament de la cinètica de flotació tant per sobre com per sota de la CMC del DI-767B, que és igual a 0,007 g/L.

A continuació es representen les corbes promig obtingudes dels diferents assaigs fets amb el DI-767B (figura 3.26).

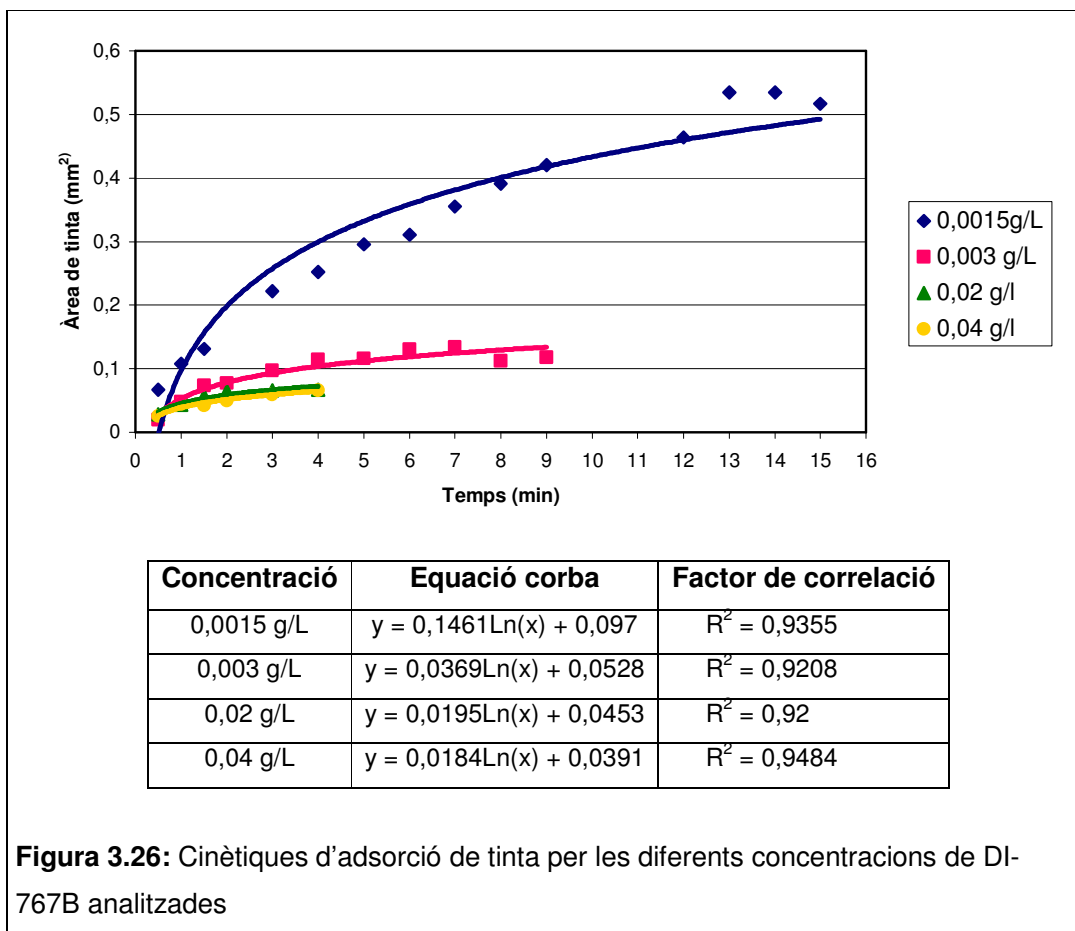


Figura 3.26: Cinètiques d'adsorció de tinta per les diferents concentracions de DI-767B analitzades

Observant la figura es pot veure que a la concentració més baixa de totes, de 0,0015 g/L, la bombolla és capaç de capturar una gran quantitat de tinta, fins a 0,5 mm² i, a més, també cal dir que la bombolla s'ha mantingut estable pràcticament durant 15 minuts.

S'ha de destacar, igual que amb la resta dels assaigs, que la major part de la tinta capturada per la bombolla ho és durant els tres primers minuts i després el sistema s'estabilitza. Aquesta estabilització es veu molt clarament en la cinètica resultant de les proves amb una concentració de 0,003 g/L.

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. Això vol dir que no es produeix una completa hidrofilització de la tinta com succeeix amb els tensioactius iònics. Aquest fet és degut a la naturalesa química d'aquest tensioactiu. Químicament el DI-767B és un alcohol gras alcoxilat, per tant, és una cadena de

carbonis (part hidròfoba) amb grups alcoxi ($R-O^-$). Aquests grups alcoxi aporten certa polaritat a la molècula.

Segons Torn et al (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. Però, degut a la naturalesa del tensioactiu, la micel·la formada no és completament hidròflica i per tant tot i que la tinta està dins la micel·la, aquesta té un cert caràcter hidròfob que permet la unió tinta-bombolla.

Les constants cinètiques obtingudes amb els assaigs duts a terme amb el DI-767B es presenten a la taula 3.6. També es pren un temps de 2 minuts per a calcular-ne el pendent.

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

Taula 3.6: Valors de les constants cinètiques per les diferents concentracions de tensioactiu no iònic.

Dels resultats obtinguts es pot observar la disminució d'aquesta constant cinètica en augmentar la concentració de tensioactiu, tot i que per la concentració de 0,003 g/l això no es compleix. S'ha de destacar que tot i estar per sota de la CMC en els dos últims casos, el valor de la constant encara és prou important.

Igual que amb els altres 2 tensioactius estudiats, també s'ha comparat el comportament dels assaigs en els quals s'ha anat parant l'agitació amb un seguit d'assaigs amb agitació continuada durant 4 minuts. Els resultats es poden veure en la figura 3.27.

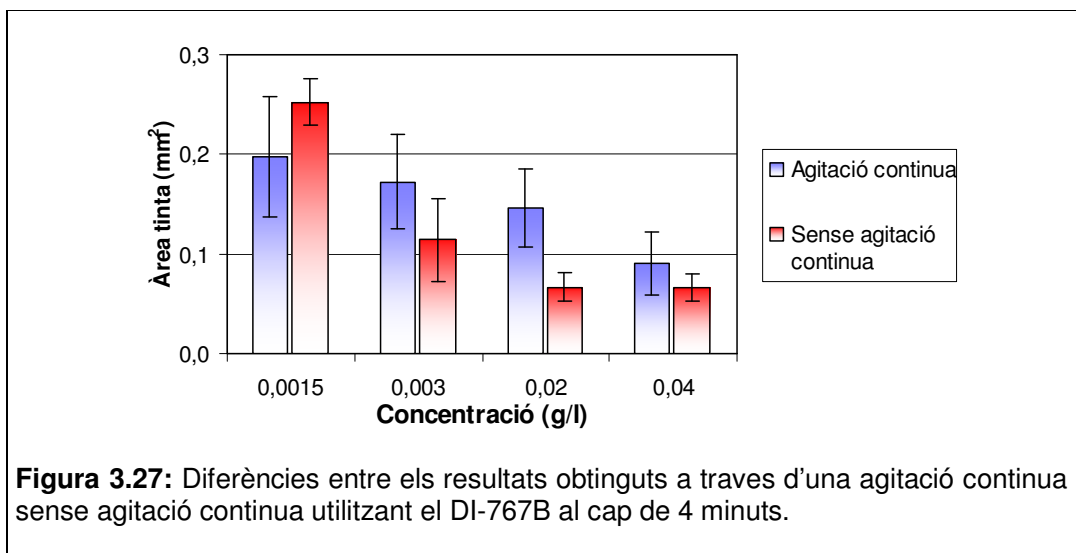


Figura 3.27: Diferències entre els resultats obtinguts a través d'una agitació continua i sense agitació continua utilitzant el DI-767B al cap de 4 minuts.

Tal com es pot veure a la figura 3.27, en el cas del DI-767B és on hi ha més diferències entre l'agitació continua i les proves en les quals es para el moviment de la tinta. Per una concentració de 0,0015 g/L de tensioactiu la bombolla captura més tinta sense agitació continua que no pas si aquesta es seguida durant 4 minuts, però en la resta de concentracions és el revés. Aquestes diferències poden ser degudes a l'estructura química del tensioactiu.

Fins ara, s'ha vist per separat el comportament de la cinètica de flotació utilitzant tres tensioactius diferents variant la seva concentració, però aquest estudi no tindria sentit si no s'analitzessin les diferències que hi ha entre ells per tal de poder veure quin és el millor tensioactiu a utilitzar per la flotació de tintes tòner.

3.6 COMPARACIÓ DELS TRES TENSIOACTIUS UTILITZATS

En aquest apartat, es faran les comparacions dels resultats obtinguts amb la xeringa com a sistema de creació de la bombolla d'aire en el model estacionari.

Cal recordar que el Sulfopon i el Quatarmin són 2 tensioactius iònics. El Quatarmin presenta una càrrega positiva a la seva estructura i el Sulfopon 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 la figura 3.28 es compara la quantitat de tinta que s'uneix a la bombolla pels diferents tensioactius i concentracions.

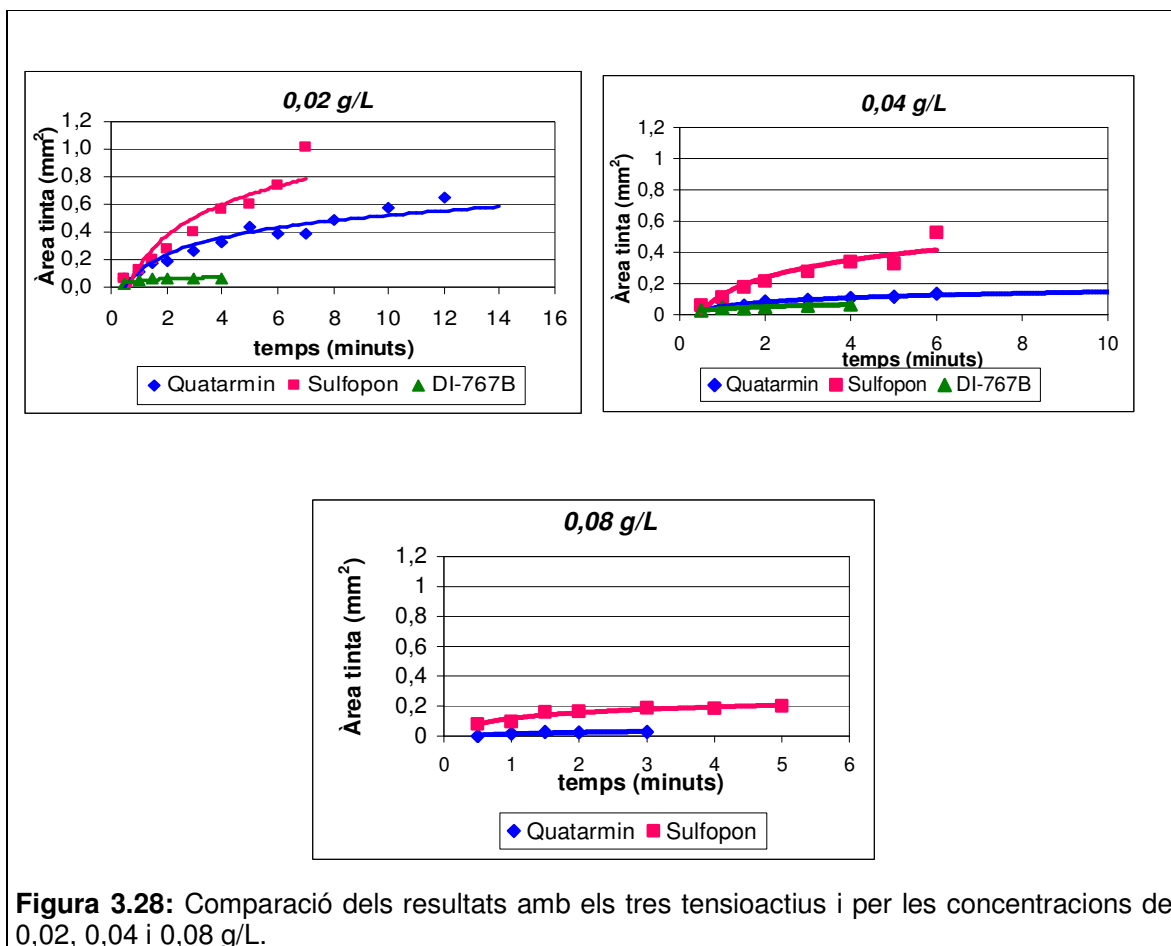


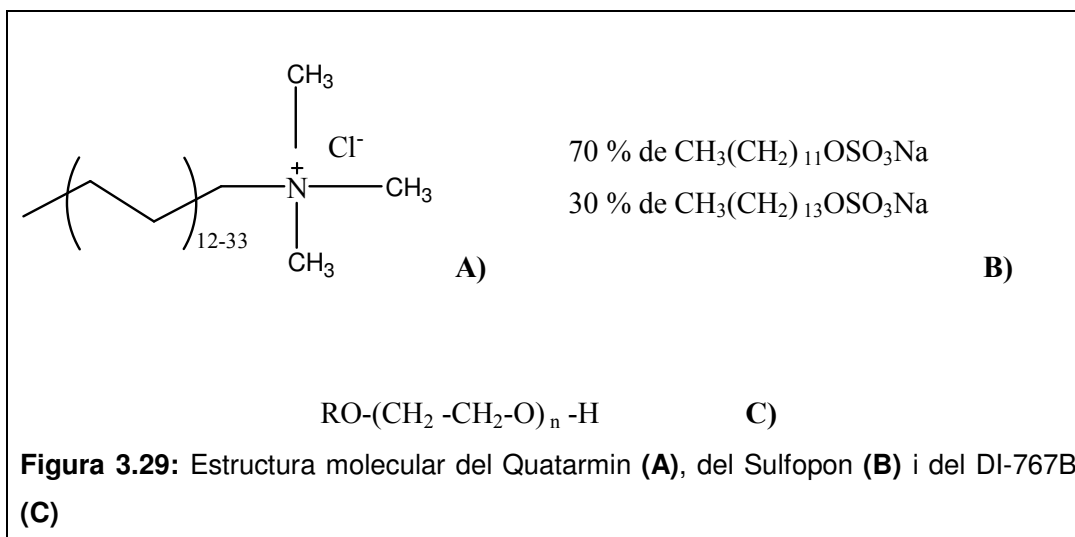
Figura 3.28: Comparació dels resultats amb els tres tensioactius i per les concentracions de 0,02, 0,04 i 0,08 g/L.

A la figura 3.28 es veu que per les tres concentracions de tensioactiu representades, l'àrea de tinta que s'uneix a les bombolles és més gran quan s'utilitza el tensioactiu aniònic que quan s'utilitza el tensioactiu catiònic o el no iònic. L'estructura del tensioactiu és la responsable d'aquest fet.

Si comparem les constants cinètiques per aquests tres tensioactius (taula 3.6), també ens mostren el mateix. El Sulfopon és el tensioactiu que presenta una velocitat d'adsorció de la tinta a la bombolla més elevada i el DI-767B el que presenta una velocitat d'adsorció més baixa (tot i que cal dir que en el seu cas, estem per sobre de la seva CMC).

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

Com s'ha descrit en el capítol 2 de materials i metodologia experimental, 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 3.29



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 Sulfopon, per tant el Quatarmin té un caràcter més hidrofòbic que el Sulfopon. A més, 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 té més afinitat per unir-se a la tinta. L'ordre dels valors de CMC és:

DI-767B (0,007 g/L) < Quatarmin (0,047 g/L) < Sulfopon 101 (0,12 g/L)

Cal recordar, que degut a la baixa CMC del DI-767B, en els assaigs que s'han treballat a una concentració del 0,02 i 0,04 g/L, és a dir, per sobre de la CMC, la tinta ha adsorbit una gran quantitat de tensioactiu i per tant no s'adhereix tant a la bombolla d'aire ja que el seu comportament és hidrofílic. De totes maneres, és l'únic tensioactiu que per sobre de la seva CMC, permet la unió de tinta a la bombolla d'aire.

Per contra en les proves fetes amb 0,0015 i 0,003 g/L de DI-767B la bombolla sí que és capaç de capturar més quantitat de tinta.

Això seria interessant des d'un punt de vista industrial per disminuir els costos associats als tensioactius necessaris per a la flotació. Ara bé, es necessita una mínima generació d'escumes en una cel·la de flotació industrial per a l'eliminació de la tinta per flotació. S'hauria d'estudiar si en una cel·la de flotació semi-industrial el seu poder escumant a aquestes concentracions permetria d'eliminar tinta amb eficàcies semblants als altres tensioactius.

Un altre fet que pot ser interessant estudiar és com evoluciona l'adhesió de la tinta a la bombolla amb el temps en el cas dels dos tensioactius iònics, el Quatarmin i el Sulfopon. La figura 3.30 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.

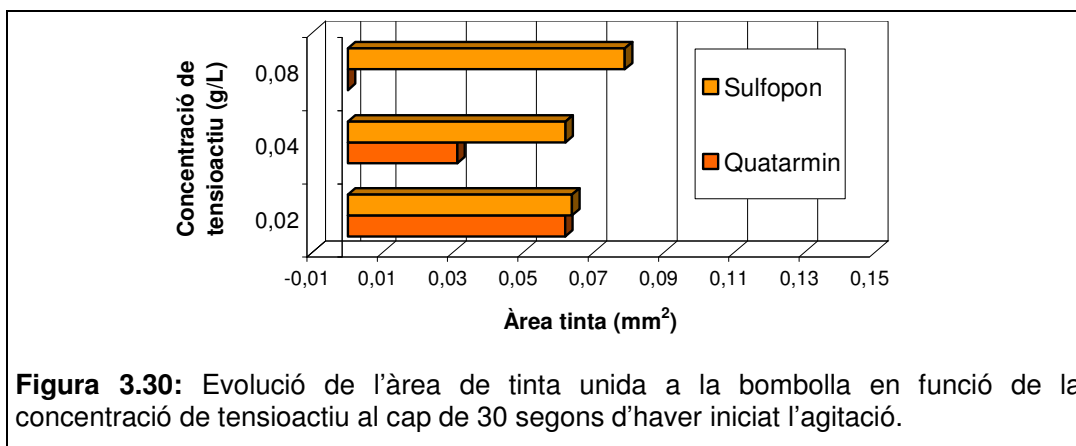
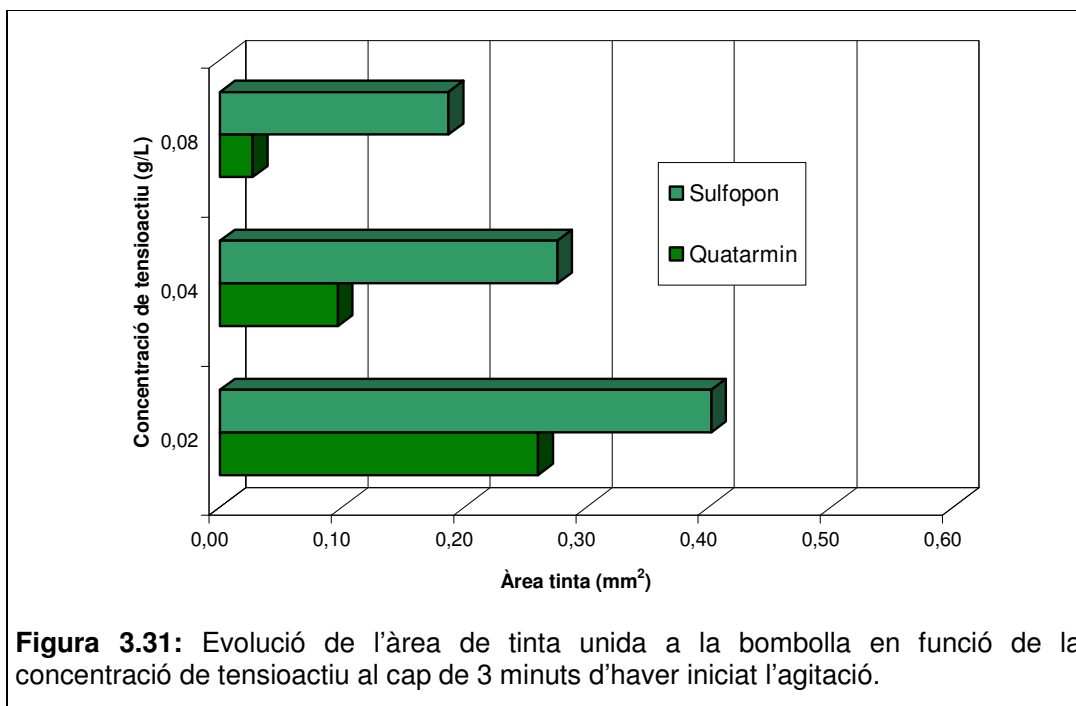


Figura 3.30: Evolució de l'àrea de tinta unida a la bombolla en funció de la concentració de tensioactiu al cap de 30 segons d'haver iniciat l'agitació.

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 Sulfopon (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 Sulfopon 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 Sulfopon és de 0,12 g/L, per tant encara no s'ha produït la formació de micelles, 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 3.31):



La figura 3.31 mostra comportaments diferents. Així amb el Quatarmin, la quantitat de tinta que s'uneix a la bombolla disminueix a mesura que la concentració de tensioactiu augmenta. Quan la concentració de Quatarmin és de 0,08g/L (lleugerament per sobre la CMC), una petita quantitat de tinta s'ha unit a la bombolla, degut probablement a que la micel·lació juntament amb l'agitació que la fa més dinàmica, permet que una quantitat de tinta s'hagi unit a la bombolla d'aire, donant una superfície de tinta de 0,026 mm².

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 pocs xocs 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.

Resumint els resultats obtinguts en les diferent proves, es pot dir que per tal d'augmentar l'eficàcia de flotació s'ha de treballar amb un concentració de tensioactiu inferior a la seva CMC, ja que si no és produeix la micel·lació de la tinta on aquesta passa a ser completament hidrofílica (sense cap afinitat per unir-se a la bombolla d'aire).

Cal tenir en compte que tampoc és convenient treballar a concentracions molt inferiors a la CMC del tensioactiu degut a que no es formarien escumes i no es podria eliminar la tinta de la cel·la.

Considerant aquests dos punts esmentats anteriorment i a través de comparar l'evolució de la cinètica de la unió de la tinta-bombolla amb els tres tensioactius utilitzats en aquest estudi, sembla ser que les millors condicions per realitzar una flotació de tinta tòner és utilitzant el Sulfopon amb una concentració entre 0,04 g/L i 0,08 g/L.

4. CONCLUSIONS

Un cop finalitzat el treball, les principals conclusions que s'obtenen són:

- El sistema estacionari és un bon mètode per estudiar els fenòmens de col·lisió i adhesió de la tinta a una bombolla d'aire que es produeixen durant els processos de destintatge per flotació. Pot ser una eina útil per avaluar l'eficàcia de nous tensioactius.
- La principal limitació del sistema estacionari és el fet que estudia un fenomen que té lloc en tres dimensions, en dues dimensions. Aquest fet provoca una pèrdua d'informació important que s'ha intentat corregir realitzant moltes repeticions de cada estudi.
- El temps que la bombolla es manté unida al sistema de creació de la bombolla és el factor que limita el temps d'estudi. Aquest temps depèn de la superfície de contacte entre la bombolla i el sistema de generació de la bombolla i també de la quantitat de tinta que s'uneix a la bombolla.
- La quantitat de tinta que és capaç de captar una bombolla depèn de la seva mida.
- Dels dos sistemes de creació de la bombolla estudiats: xeringa i agulla, la xeringa dóna una bombolla més gran i estable durant més temps que no pas l'agulla. Per tant es considera el sistema més adequat. A més, la diferència entre els resultats quan s'aplica una agitació continuada durant tota la cinètica o no, és més petita utilitzant la xeringa.
- El fet d'estudiar les cinètiques d'adsorció de tinta aturant el temps d'agitació del sistema no ens implica diferències en la tendència de l'adsorció en funció de la concentració de tensioactiu.
- Per un mateix tensioactiu, la seva concentració és el factor més important a l'hora d'adherir-se la tinta a la bombolla d'aire.
- 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.

- Pel tensioactiu no iònic (DI-767B) el seu comportament no és el mateix que pel cas dels tensioactius iònics. A concentracions baixes de tensioactiu (10 vegades inferior a la CMC) la tinta s'uneix a la bombolla d'aire. Quan la concentració de tensioactiu supera la CMC, també s'uneix tinta a la bombolla d'aire, encara que amb quantitats inferiors. Els grups hidrofílics que té aquest tensioactiu en la seva estructura molecular fa que les micel·les formades no siguin completament hidrofíliques i per tant es permeti la unió tinta-bombolla, tot i que les quantitats són molt més petites.
- Les millors concentracions de tensioactiu sempre estan per sota de la seva CMC corresponent.
- 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.

Marc Güell Puigdevall

DNI: 40351340W

Girona, a 12 de gener de 2006

5. PRESSUPOST

El resum dels costos d'aquest estudi es detalla a la taula 5.1.

Descripció	Unitats	Cost Unitari	Preu Net	%IVA
Càmera PHOMV-D640 monocrom 200 img/seg LVDS	1,00	2.510,20€	2.510,20€	16,00
Tarja X64-CL 85MHz 32MB Ram	1,00	1.715,51€	1.715,51€	16,00
Cable Camerlink 10m	1,00	327,50€	327,50€	16,00
Font alimentació 5V	1,00	72,00€	72,00€	16,00
Font il·luminador DCR III <i>regulated Rhestat</i> , DDL	1,00	882,36€	882,36€	16,00
Braç articulat per subjecció de càmera i/o il·luminació	2,00	156,00€	312,00€	16,00
Òptica 12mm 1.4 rosca C1/2	1,00	128,80€	128,80€	16,00
Òptica 25mm 1.4 rosca C1/2	1,00	218,96€	218,96€	16,00
Joc de 6 anells extensors (0.5, 1, 10, 20, 40mm)	1,00	90,13€	90,13€	16,00
PC desktop Pentium 4-3,2 GHz	1,00	909,23€	909,23€	16,00
Monitor TFT 17"	1,00	237,38€	237,38€	16,00
Reactiu Quatarmin	1,00	0,00€	0,00€	16,00
Reactiu Sulfopon 101	1,00	0,00€	0,00€	16,00
Reactiu DI-767B	1,00	0,00€	0,00€	16,00
Tinta tòner	1,00	0,00€	0,00€	16,00
Estudi tècnic	257,00 h	20,00€	5.140,00€	16,00
Redacció i preparació dels documents	98,00 h	20,00€	1.960,00€	16,00
		Import net	14.504,07€	
		IVA (16%)	2.320,65 €	
		TOTAL	16.824,72 €	

Taula 5.1: Resum del cost econòmic de l'estudi.

6. PLANIFICACIO

TASQUES	JULIOL					AGOST					SETEMBRE					OCTUBRE					NOVEMBRE					DESEMBRE				
	S1	S2	S3	S4	S5	S1	S2	S3	S4	S5	S1	S2	S3	S4	S5	S1	S2	S3	S4	S5	S1	S2	S3	S4	S5	S1	S2	S3	S4	S5
1- Proposta projecte	■																													
2- Recerca bibliogràfica		■	■	■	■	■	■	■	■																					
3- Posada a punt sistema estacionari								■	■	■	■	■																		
4- Caracterització dels tensioactius												■	■																	
5- Proves amb els tensioactius													■	■	■	■	■	■												
6- Anàlisi de les imatges obtingudes																	■	■	■	■										
7- Elaboració de les gràfiques																				■	■									
8- Avaluació resultats																					■	■								
9- Redacció del projecte																					■	■	■	■	■	■	■	■	■	

7. BIBLIOGRAFIA

Bechstein, G.; Unger, E., "Ein Beitrag zur Klärung der Wirkungsweise von Sammlern beim Deinkingflotationsprozess", *Zellstoff und Papier*, 10, 297-306, (1972).

Beneventi, D.; Carré, B.; Gandini, A., "Flotation selectivity: physico chemical aspect", C.R. N° 4223, CTP, (Grenoble, 2003).

Bloom, F.; Heindel, T.J., "A theoretical model of flotation deinking efficiency", *Journal of Colloid and interface Science*, 190, 182-197, (1997).

Collins, G.L.; Jameson, G., "Experiments on the flotation of fines particles. The influence of particles size and charge", *Chemical Engineering Science*, 31, 985-991, (1976).

Corkill, J.M.; Goodman, J.F.; Tate, J.R., "Colorimetric determination of the heats of micelle formation of some non-ionic detergents", *Trans. Faraday Soc.*, 60, 996-1002, (1964).

Dessuresult, S.; Levesque, M.; Barbe, M.C., "Column flotation: a new technology for deinking recycled pulp", *TAPPI Recycling Symposium Proc.*, 251-255, (1995)

Emerson, Z.I., "Visualizaton of toner ink and adhesive particles at bubble surfaces", (2003).

Gilky, M.W.; Yoshida, H., "A new high efficiency flotation device", *Proceeding, 78th Annual meeting, Technical Section, B153-B158, (CPPA January, 31,1992)*

Gilky, M.W; Conte, T.O.; Seifert, P., "Field experiences with a new high air rate flotator", *TAPPI Recycling Symposium Proc.*, 163-170, (1994).

Heindel, T.J., "Fundamental of flotation deinking", *TAPPI journal*, 82, 3 115-124, (1999).

Hornfeck, K., "Flotationshilfsmittel und deren Einfluss auf den Deinking Prozess", *Wochenblatt für Papier-fabrikation*, 110, 15, 542-544, (1982).

Julien Saint Amand, F., "Ink removal by flotation and washing: hydrodynamic and technological aspects", 6th CTP/PTS Advanced Training Course on Deinking Technology, 7 (a), (Grenoble, 18-20 March 2003).

Kurz, E.; Frymark, J., "The voith multi injector flotation cell", Proc. Pan Pacific Pulp and Paper technology Conf, 131-138, 8-10, (Tokyo, 8-10 September 1992)

Larson, A.; Stenius, P.; Ström, G., "Zur Oberflächenchemie des Deinking Prozess", Wochenblatt für Papier-fabrikation, 110, 14, 502-506, (1982).

Mac Cool, M.A.; Carroll, W.P., "Pressurized deinking module", TAPPI Pulping Conference, 145-152, (1990)

Myers, D., "Surfactant science and Technology", VCH, 273-303, (1988).

Ortner, H.; Schweiss, P., "New Flotation Deinking systems and Machines", Wochenblatt für Papier-fabrikation, 10, 343-347, (1982).

Pan, R.; Paulsen, F.G.; Johnson, D.A.; Bousfield, D.W.; Thompson, E.V., "A global model for predicting flotation efficiency: Model results and experimental studies", Porceedings of TAPPI Pulping Conference, 1155-1164, (1993).

Paraskevas, S., "High Consistency repulping: benefits & drawbacks", TAPPI Pulping Conference, 129-132, (Houston, 24-26 October 1983).

Paulsen, F.G.; Berg, S.R.; Vidotti, R.M.; Johnson, D.A.; Thompson, E.V., "Measurement of long-range hydrophobic attraction forces and their relationship to deinking flotation. Part II", TAPPI Recycling Symposium Proceedings, (Chicago, IL (EUA), 41-51, 1997).

Pèlach, M.A., "Procés de destintatge del paper per flotació. Avaluació de la eficàcia de la eliminació de la tinta", Tesi Doctoral, Universitat de Girona, (1997).

Putz, H.J.; Schaffrath, H.J.; Götsching, L., "Deinking of oil and water-born printing inks – a new flotation deinking model", Proceeding of de 1st. Research Forum on Recycling, 183-190, (Toronto, 29-31 October 1991).

Sarquella, P., “Aspectos físicos i químics del destintatge de paper revista mitjançant tensioactius catiónics”, Tesi Doctoral, Universitat de Girona, (2005).

Schulze, H.J., “Experimental untersuchung der hydrodynamischem wechselwirkung von prtiklen mit einer gasble”, Aufbereitungstechnik, Wiesbaden, nº 22, 253-264, (1981)

Selder, H.; Schwarz, M., “ New system technology for obtaining high grade deinked pulp from mixed office waste”, COST E1 Workshop of Recyclability, Darmstadt (Alemanya), (1997).

Serres, A.; Colin, E., “The MAC flotation cell on a new deinking concept: Theory and practical results”, 7th PTS Deinking Symposium, (Munich, 7-9 May 1996).

Serres, A., “Current technological trends in flotation deinking”, 1st. Advanced Training Course on Deinking Technology, CTP, (Grenoble, 1993).

Sutherland, K.L., “Physical chemistry of flotation XI. Kinetics of the flotation process”, Journal of Phys. Chem., vol. 52, 394-425, (1948).

Szatkowski, M.; Frayberger, W.L., “Model description mechanisms of the flotation process”, Trans. Instn. Min. Metall (Sect. C: Mineral process Extr. metall), 94C, 129-135, (1995).

Torn, L.H.; Koopal, L.K.; Keizer, A; Lyklema, J., “Adsorption of non-ionic surfactants on cellulose surfaces: adsorbed amounts and kinetics”, Langmuir, 21, 7768-7775, (2005).

Turvey, R.W., “Why do fibres float?”, Journal of Pulp and Paper Science, 19(2), J52-J57, (1993).

Vilaseca, F., “ Tensioactius aniònics aplicats al destintatge per flotació de barreges de paper premsa i revista”, Tesi Doctoral, Universitat de Girona, (1999).