



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

Estudio del comportamiento electro-reológico de suspensiones de fibras celulósicas bajo la influencia de aditivos químicos funcionales utilizados ampliamente en la industria papelera (agentes de retención y drenaje).

José Lisandro Martínez Ávila

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de minas, Escuela de Ingeniería de Materiales
Medellín, Colombia
2012

Estudio del comportamiento electro-reológico de suspensiones de fibras celulósicas bajo la influencia de aditivos químicos funcionales utilizados ampliamente en la industria papelera (agentes de retención y drenaje).

José Lisandro Martínez Ávila

Trabajo de investigación presentado como requisito parcial para optar al título de:
Magister en Ingeniería Química

Director:
Ph.D., Moisés Oswaldo Bustamante Rúa.

Línea de Investigación:
Reología

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de minas, Escuela de ingeniería de Materiales
Medellín, Colombia
2012

A mi familia en especial mi madre

Agradecimientos

Prof. Dr. Moisés Oswaldo Bustamante, por su incondicional apoyo, paciencia, dedicación e importante colaboración para la realización de este trabajo de investigación.

CIMEX (Universidad Nacional de Colombia Sede Medellín), por brindarme la posibilidad de trabajar incondicionalmente en sus laboratorios.

ANDICOL S.A.S. por el tiempo, equipos e instrumentación en general brindado para adelantar mis estudios de Maestría.

Escuela de Ingeniería de Materiales de la Universidad Nacional de Colombia - sede Medellín.

RESUMEN

Éste trabajo se desarrolló a partir de un estudio del comportamiento electrocinético y reológico de las suspensiones celulósicas (fibra virgen de pino y eucalipto), variando la concentración de la suspensión de fibra (fracción volumétrica de sólidos) y adicionándole varios tipos de floculantes catiónicos (polímeros base acrilamida), de igual densidad de carga, pero con diferentes pesos moleculares.

De igual manera, se centró en determinar las variaciones electro - reológicas que sufre la suspensión celulósica, ante las perturbaciones realizadas por las adiciones de diferentes dosificaciones de polímeros floculantes.

Lo anterior, se logró gracias a la utilización del reómetro, que posee el laboratorio de reología del CIMEX, de la Universidad Nacional de Colombia, el Zetámetro (SZP06 MUTEK) y el Analizador de cargas disueltas (PCD 03 MUTEK) con que cuenta la compañía Andicol S.A.S., los cuales han servido para la presente investigación.

Por último, se pretendió mostrar los resultados que se han encontrado en este trabajo, con la adición de polímeros catiónicos, base acrilamida de diferentes pesos moleculares, donde las propiedades superficiales de la celulosa visto como Potencial Zeta, Demanda de Carga de las aguas de la suspensión (carga disuelta) y la Reología de la suspensión, cambian de manera significativa, modificando las condiciones de estabilidad y flujo de esta.

Palabras Clave: Reología; suspensiones; floculación; fibra celulósica; Poliacrilamidas catiónicas; Potencial Zeta, Demanda de Carga; Coloide.

ABSTRACT

In this paper it was developed a study about the electrokinetic and rheological behavior within the cellulosic suspensions (virgin fiber from pine and eucalyptus) by changing the fiber concentration (solid volume fraction) and then adding to the cellulosic suspensions different kinds of cationic flocculants (acrylamide based polymers) having the same charge density, but different molecular weights.

This study was focused on determining the electro-rheological variations that a cellulosic suspension has on it following the disturbances (the addition of different amounts of flocculant polymers).

The aforementioned results were obtained thanks to the device (rheometer) the CIMEX rheology laboratory from the Universidad Nacional de Colombia has, the System Zeta Potential (SZP06 MUTEK) and the Particle Charge Detector (PCD 03 MUTEK) the company Andicol S.A.S. has, company where I am currently working in.

With this study it was discovered that after adding cationic polymers acrylamide based (with different molecular weights), the cellulose superficial properties observed as Zeta Potential, the water's suspension Charge Demand (dissolved charge) and the suspension Rheology, all of them noteworthy change and the stability and flow conditions of them are modified.

Keywords: Rheology; Suspensions; Flocculation; Cellulosic fibre; Cationic polyacrylamide; Zeta potential; Charge demand; Colloid.

VII

CONTENIDO

LISTADO DE FIGURAS	VIII
LISTADO DE TABLAS.....	IX
1 INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES.....	1
1.1 El Potencial Zeta.....	3
1.2 Modelo de la doble capa.....	3
1.3 Balance de repulsión y atracción	5
2 OBJETIVO GENERAL.....	10
2.1 Objetivos específicos.....	10
3 ASPECTOS TEÓRICOS.....	11
3.1 Concepto de esfuerzo de cedencia.....	14
3.2 Viscoelasticidad.....	15
3.2.1 Análisis de viscoelasticidad	16
3.2.2 Análisis oscilatorio de baja amplitud.....	17
4 MATERIALES Y MÉTODOS	21
4.1 Reactivos y materiales.	21
4.1.1 Floculantes:.....	21
4.1.2 Fibras celulósicas:	22
4.2 Metodología.....	23
4.2.1 Potencial Zeta:.....	25
4.2.2 Conductividad:	25
4.2.3 Demanda de carga o Carga disuelta:.....	25
5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	27
6 CONCLUSIONES	37
7 BIBLIOGRAFIA.....	38

LISTADO DE FIGURAS

Figura 1. Capa difusa.....	4
Figura 2. Energía de repulsión.....	6
Figura 3 Fuerzas de Van der Waals.....	6
Figura 4 Curva de energía neta de interacción.....	7
Figura 5 Caracterización de una suspensión y de sus componentes.	11
Figura 6 Curvas de flujo de suspensiones Newtonianas y no-Newtonianas.....	13
Figura 7 Curva de flujo de una suspensión de Carbón-coke mostrando el esfuerzo de cedencia calculado por Tangsathikulchai y Austin (1988) y el esfuerzo de cedencia real (Bustamante O,2002).	15
Figura 8 Pruebas de análisis de viscoelasticidad.....	17
Figura 9 Esquema general de diferentes regiones del los módulos elásticos y viscosos sobre un amplio rango de frecuencias (Barnes, 2000).....	20
Figura 10 Reograma para diferentes concentraciones de suspensión celulósica, utilizando 50% fibra virgen blanqueada de Eucalipto (fibra corta) y 50 % de fibra de pino (fibra larga) y variando la consistencia de esta (gramos de fibra/litro de suspensión).....	29
Figura 11 Reograma de la suspensión celulósica al 1% de consistencia, del cual el 50% de la pulpa seca es fibra blanqueada de pino, y el 50% restante de la base seca es fibra blanqueada de eucalipto, con una dosificación de floculantes de 500mg/kg de fibra base seca.	30
Figura 12 Comportamiento del módulo elástico (G') a diferentes concentraciones o fracción volumétrica de sólidos de la mezcla de 50%-50% eucalipto y pino.	31
Figura 13 Muestra el comportamiento del módulo viscoso (G'') de diferentes tipos de fibra celulósica (eucalipto y pino) en función de la concentración de fibras.	32
Figura 14 Comportamiento del módulo elástico (G') de la suspensión de celulosa a una concentración de 10gr/l, con la adición de diferentes dosificaciones floculante catiónico de bajo peso molecular (Poliacrilamida catiónica, Peso Molecular = $5 \cdot 10^6$ gr/mol).....	33
Figura 15 Comportamiento del módulo elástico (G') de la suspensión de celulosa a una concentración de 10gr/l, con la adición de varias dosificaciones de floculante catiónico de alto peso molecular (Poliacrilamida catiónica, Peso Molecular = $12 \cdot 10^6$ gr/mol).....	33
Figura 16 Comportamiento del módulo viscoso (G'') de la suspensión de celulosa a una concentración de 10gr/l, con la adición de diferentes dosificaciones de floculante catiónico de bajo peso molecular (Poliacrilamida catiónica, Peso Molecular = $5 \cdot 10^6$ gr/mol).....	34
Figura 17 Comportamiento del módulo viscoso (G'') de la suspensión de celulosa a una concentración de 10gr/l, con la adición de un floculante catiónico de alto peso molecular (Poliacrilamida catiónica, Peso Molecular = $12 \cdot 10^6$ gr/mol).....	34

LISTADO DE TABLAS

Tabla 1 Caracterización de fibras celulósicas utilizadas en el estudio.	23
Tabla 2 Caracterización electrocinética de la fibra celulósica	27

1 INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES

Muchos investigadores han realizado estudios de adsorción de polímeros sobre fibras vegetales y minerales. Desde hace más de 60 años se han realizado diversos estudios para comprender los fenómenos e interacciones que ocurren en la suspensión fibrosa para fabricar papel. En el caso específico de poliacrilamidas, Lindstrom y Soremark (1) y Hendrickson y Neuman (2)(3), han realizado estudios de adsorción sobre celulosa, específicamente en lo que se refiere al efecto de la fuerza iónica, concentración de polímero y pH.

La utilización de los polímeros como agentes de retención en la fabricación de papel tiene gran aplicabilidad en el ámbito industrial, tratamiento de agua, minería y la industria alimenticia; debiéndose principalmente a la capacidad que tienen algunos polímeros de alterar las fuerzas superficiales, que mantienen separadas las partículas en una suspensión coloidal, promoviendo de esta manera los procesos de coagulación y floculación.

Con frecuencia se emplean polímeros con carga eléctrica denominados polielectrolitos, los cuales son macromoléculas sintéticas o naturales que poseen una determinada carga debido a la presencia de un radical en la cadena, estos polímeros disocian en solución acuosa formando un macro-ión, debido a la alta densidad de carga que poseen, y desarrollan los denominados contraiones, que son los solvatados de carga opuesta.

Existen polielectrolitos naturales como proteínas, almidones, carbohidratos y Polisacáridos, estos son de alto peso molecular y bajo ciertas condiciones de pH pueden desarrollar características iónicas.

En nuestro caso, el polielectrolito a utilizar es el denominado poliacrilamida que consta de monómeros tipo $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ y radicales $-\text{CO}-\text{NH}_2$. Esta molécula es esencialmente neutra, de carácter no iónico, soluble en agua, que por medio de ciertos procedimientos puede formar derivados catiónicos y aniónicos, que son aplicados en múltiples funciones.

Muchos polímeros predominan en esta familia química, incluyendo algunos que son derivados del monómero acrilamida. Algunos de estos polímeros pueden contener una proporción altamente significativa de co-monomeros de otras acrilamidas (AMD), que son genéricamente llamados poliacrilamidas.

El polielectrolito disocia su parte iónica, y por un fenómeno electrostático se adhiere a partículas con superficie cargada cambiando el estado inicial de las fuerzas interfaciales. Dependiendo de la carga, el sistema coloidal se mantiene disperso en el medio acuoso o se favorece el acercamiento de las partículas para producir coagulación y floculación. Es importante señalar que la temperatura, el pH, concentración de polímeros y concentración de sales del medio acuoso son factores determinantes en cualquiera de los fenómenos antes mencionados.

Los polielectrolitos pueden ser de una densidad de carga variable de acuerdo al número de iones activados que están enlazados al monómero de la cadena. Un polielectrolito de alta densidad de carga, por ejemplo de 80% y suponiendo que en la cadena polimérica existen 20 grupos iónicos, solo 16 de estos tendrán actividad en solución acuosa debido a que el ión es fácilmente dissociable o presenta un contraión con tendencia a la solvatación.

Otra característica importante de los polielectrolitos es su peso molecular. Un bajo peso molecular puede implicar una cadena corta y buena solubilidad, pero puede significar una baja eficiencia en el proceso de coagulación, mientras que un polímero con alto peso molecular, puede implicar una cadena mucho mas larga, una lenta dilución en medio acuoso y una alta eficiencia en el proceso de coagulado y floculado.

La densidad de carga y el peso molecular son características muy importantes que se tomaran en cuenta al estudiar los mecanismos de retención y de dispersión en sistemas coloidales.

Para el proceso de fabricación de papel, es absolutamente necesario conocer las variables electrocinéticas y reológicas de la suspensión celulósica. Dentro de estas variables, una de las

mas importantes en la industria papelera son las siguientes: el Potencial Zeta y demanda de carga o cargas disueltas, estas dos variables están relacionadas con las cargas electrostáticas presentes en la suspensión celulósica, la primera, hace referencia a la carga superficial de la fibra, mientras que la segunda, hace referencia a la parte disuelta y coloidal. A continuación se muestra una definición mas amplia de estos conceptos.

1.1 El Potencial Zeta

Es una medida de la estabilidad de una partícula e indica el potencial que se requiere para penetrar la capa de iones circundante en la partícula para desestabilizarla. Por lo tanto, el potencial zeta es la potencia electrostática que existe entre la separación de las capas que rodean a la partícula.

1.2 Modelo de la doble capa

Se usa el modelo de la doble capa para visualizar la atmósfera iónica en la proximidad del coloide cargado y para explicar como actúan las fuerzas eléctricas de repulsión. Es posible entender este modelo como una secuencia de etapas que ocurren alrededor de un coloide negativo, si los iones que neutralizan sus cargas son repentinamente separados (*figura 1*) (Coagulation & Flocculation, Zeta-Meter)(1993).

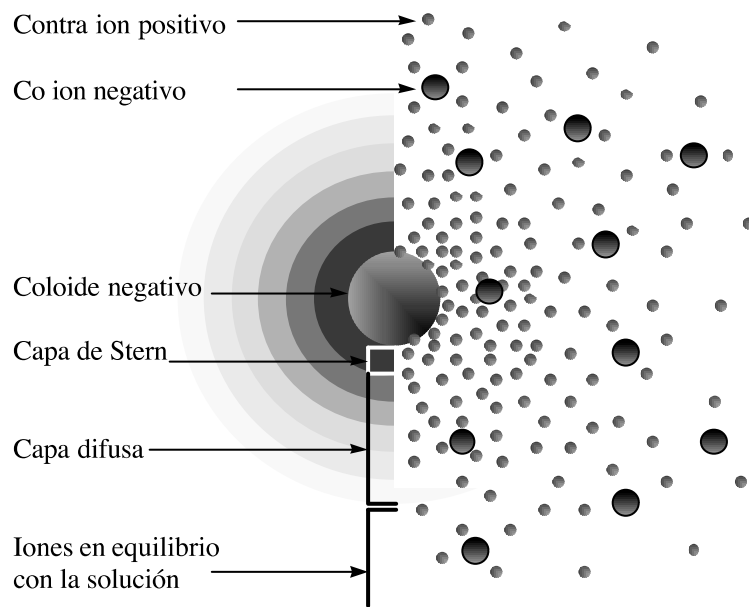


Figura 1. Capa difusa.

La vista izquierda muestra el cambio en la densidad de carga alrededor del coloide. La derecha muestra la distribución de iones positivos y negativos alrededor del coloide cargado.

Inicialmente, la atracción del coloide negativo hace que algunos iones positivos formen una rígida capa adyacente alrededor de la superficie de este; esta capa de contraiones es conocida como la *capa de Stern*.

Otros iones positivos adicionales son todavía atraídos por el coloide negativo, pero estos son ahora rechazados por la capa de Stern, así como otros iones positivos que intentan acercarse al coloide. Este equilibrio dinámico resulta en la formación de una *capa difusa* de contraiones que tienen una alta concentración cerca de la superficie, la cual disminuye gradualmente con la distancia, hasta que se logra un equilibrio con la concentración de los contraiones en el seno de la disolución.

En forma similar, aunque opuesta, en la capa difusa hay un déficit de iones negativos, llamados coiones, pues tienen la misma carga que el coloide. Su concentración se incrementa gradualmente al alejarse de este, mientras que las fuerzas repulsivas del coloide

son compensadas por los iones positivos hasta alcanzar nuevamente el equilibrio. La capa difusa puede ser visualizada como una atmósfera cargada rodeando al coloide. A cualquier distancia de la superficie, la densidad de carga es igual a la diferencia de concentración entre iones positivos y negativos. La densidad de carga es mucho mayor cerca del coloide y gradualmente disminuye a cero cuando las concentraciones de iones positivos y negativos se asemejan.

1.3 Balance de repulsión y atracción

La teoría DLVO (llamada así por Derjaguin, Landau, Verwey y Overbeek) se basa en el equilibrio entre las fuerzas opuestas de repulsión electrostática y atracción tipo Van der Waals, y explica por qué algunos coloides se aglomeran mientras que otros no lo hacen.

La repulsión electrostática es importante cuando los coloides se aproximan, y la doble capa comienza a interferir por lo que se requiere energía para sobrepasar esta repulsión y forzar la unión entre las partículas (*figura 2*). Esta energía aumenta fuertemente cuando las partículas se acercan. Se usa una curva de repulsión electrostática para indicar la cantidad de energía que hay que vencer para que las partículas puedan ser forzadas a juntarse. Esta energía llega a un valor máximo cuando las partículas están casi juntas y disminuye a cero fuera de la doble capa. Su valor máximo está relacionado con el potencial de la superficie.

La atracción de Van der Waals entre los coloides es el resultado de las fuerzas entre las moléculas individuales de cada coloide (*figura 3*). El efecto es aditivo; osea, una molécula del primer coloide experimenta la atracción de Van der Waals de cada molécula del segundo coloide. Esto se repite para cada molécula del primer coloide y la fuerza total corresponde a la suma de todas ellas. Se usa una curva de energía de atracción para indicar la variación en las fuerzas de Van der Waals con la distribución entre las partículas.

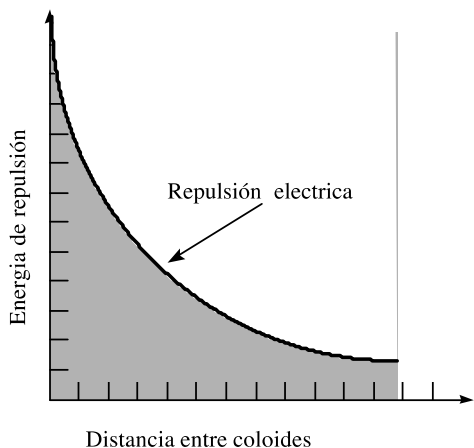


Figura 2. Energía de repulsión
(Coagulation & Flocculation, Zeta-Meter)(1993).

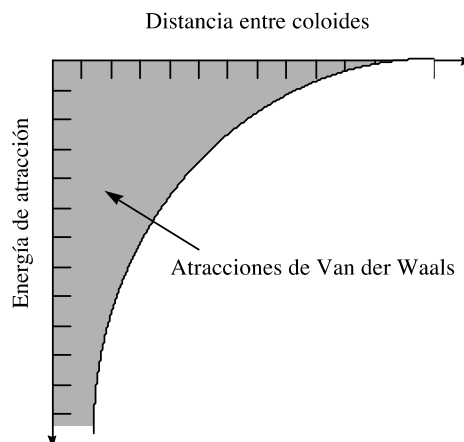


Figura 3 Fuerzas de Van der Waals

La teoría DLVO explica la tendencia de los coloides a aglomerarse o permanecer separados al combinar la atracción de Van der Waals y la curva de repulsión electrostática: la curva combinada es llamada la *energía neta de interacción* (figura 4). A cada distancia el pequeño valor se resta del mayor para dar la energía neta. El valor neto se presenta arriba si es repulsivo o abajo si es atractivo formando la curva de interacción. Si existe una zona repulsiva, entonces el punto de máxima energía de repulsión se llama la *barrera de energía*, la altura de esta barrera indica cuán estable es el sistema. Para aglomerar dos partículas que van a chocar, éstas deben tener suficiente energía cinética debido a su velocidad y masa, como para pasar sobre dicha barrera. Si la barrera desaparece, entonces la interacción neta es totalmente atractiva y consecuentemente las partículas se aglomeran. Esta región interna es referida como la *trampa de energía*, pues los coloides pueden considerarse como sistemas unidos por fuerzas de Van der Waals.

Dependiendo de nuestros propósitos, es posible alterar el entorno del coloide para aumentar o disminuir la barrera energética. Se pueden utilizar varios métodos para este propósito, tales como cambios en la atmósfera iónica, el pH o agregando compuestos activos para afectar directamente la carga del coloide. En cada caso la medida del potencial zeta indicará el efecto de la alteración, principalmente en su estabilidad (Coagulation & Flocculation; Zeta-Meter)(1993).

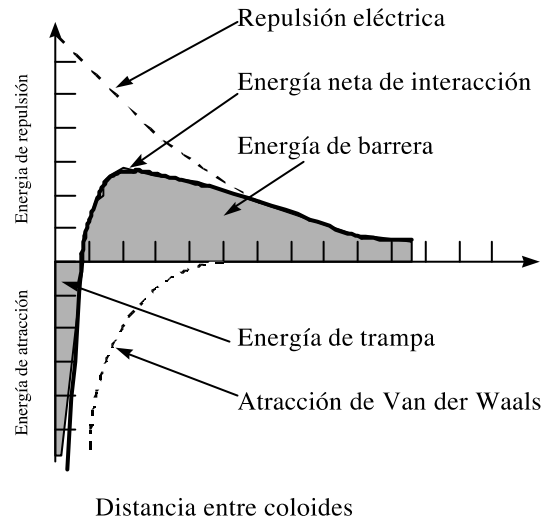


Figura 4 Curva de energía neta de interacción.
(Coagulation & Flocculation, Zeta-Meter)(1993).

La Demanda de Carga (o Carga Disuelta), nos indica la carga disuelta o carga aportada por finos en la suspensión, que finalmente es uno de los interferentes mas importante en la industria papelera, debido a que gran parte de la química de esta industria es catiónica. Esto al igual que el potencial zeta, se explican por los principios ya mencionados.

La conductividad, nos indica la saturación de las aguas de proceso, debido a los polielectrolitos y las sales que se acumulan en el proceso, esta variable para la industria papelera, es una medida indirecta del cerramiento del circuito de aguas del sistema.

Por último tenemos que el comportamiento reológico de la suspensión, es muy importante debido a que dentro del proceso de fabricación del papel, se hace absolutamente necesario el manejo (operaciones de bombeo) de grandes volúmenes de suspensión celulósica, esto implica un gran consumo energético debido a todos los equipos que están relacionados a esta operación en las plantas productoras de papel alrededor del mundo.

El desafío de estas plantas productoras de papel es mantenerse competitivas ante los altos costos energéticos actuales. La optimización de equipos de planta y sistemas de tuberías

donde la suspensión de fibras celulósicas necesita fluir de una manera eficiente, tales como bombas, pulpers, screeners, torres de blanqueo, mezcladores etc...requieren conocimiento del desempeño reológico de la pulpa. Para todo esto, el gran obstáculo es que en la actualidad hay muy poco conocimiento del tema a cerca del comportamiento de la reología de la fibras celulósicas en suspensión.

La fibra en suspensión tiene una fuerte tendencia a formar aglomerados que son altamente estables a concentraciones mayores a 2 g/L. Estos aglomerados pueden ser formados por fuerzas hidrodinámicas y así la fibra en suspensión puede comenzar a tener comportamientos de fluidos no - Newtonianos, dado a que este fenómeno ha sido observado por muchos investigadores del tema.

A bajas velocidades, la suspensión celulósica en las tuberías adquiere un flujo tapón donde toda la red formada por las fibras celulósicas se mueven como una unidad a lo largo de esta, con perfil de velocidad homogéneo y con una pequeña capa de agua lubricante cerca de las paredes de la tubería.

El régimen turbulento, gradualmente rompe la red celulósica en el flujo tapón con el comienzo del estado fluidizado, debido a la interrupción de la red de fibra, aunque algunos flocs pueden mantenerse como estructuras "autosuficientes" alcanzando un desempeño parecido al de los sólidos.

Cuando el flujo turbulento comienza, solo un porcentaje del total de la suspensión es cortado o cizallado, y este sistema se comporta como un fluido no Newtoniano. La mayor parte del aglomerado permanece sin distribución, y así todo el sistema presenta una mezcla reológicamente compleja.

La reología de las suspensiones de pulpa depende de la formación y propiedades de los flocs de fibra y aglomerados fibrosos.

La floculación de la fibra es producida principalmente por floculación mecánica, debido al entrecruzamiento de la fibra, y esta depende de la fracción volumétrica de sólidos de la suspensión (gramos de fibra por litros de agua), longitud de fibra, carga electrostática de la superficie de la fibra, fuerzas hidrodinámicas, fuerza iónica, y el pH del medio.

La floculación de suspensiones de fibras no siempre es mecánica, los floculantes químicos son adicionados como agentes de retención y drenaje en la industria papelera y ellos causan la floculación de finos y fibras, la adhesión entre las fibras, y la modificación de la floculación de las fibras. Aunque hay algunos estudios acerca de reología de suspensiones celulósicas que establecen unos modelos de reología no Newtoniana y perfiles de flujo. Acerca del efecto de las propiedades reologías en la pulpa, solo algunos estudios consideran el efecto de floculantes químicos en la reología de suspensiones de pulpa celulósica. Odberg, Li y Swering observaron que la adición de poliacrilamidas catiónicas a estas suspensiones, modifican considerablemente el desempeño del modulo elástico de corte de la suspensión, siempre, ningún efecto es observado cuando la consistencia de la pulpa está por encima del 3% o mayor, por que las resistencias de las redes de fibras es muy alta en comparación con la aportada por el floculante.

Estas investigaciones demuestran la alta complejidad de la reología de las suspensiones de pulpas y dan lugar a que las investigaciones en este campo sean muy necesarias.

2 OBJETIVO GENERAL

Las suspensiones de fibra celulósica tienen un comportamiento de fluido pseudo-plástico. El efecto de la floculación química, en la reología de la pulpa, incrementa con el tamaño del floc, de las propiedades de éste y del mecanismo de de-floculación. De esta manera, el presente estudio tiene como objetivo fundamental, conocer las características electro-reológicas de las suspensiones celulósicas, y la influencia que tienen ellas al adicionarle aditivos químicos comúnmente utilizados en la industria de pulpa y papel (agentes de retención & drenaje).

2.1 Objetivos específicos

- Caracterización de las suspensiones de celulosa bajo el escenario de la electroquímica.
- Análisis del comportamiento reológico de suspensiones de fibras celulósicas.
- Evaluación electro-reológica de las suspensiones celulósicas, bajo perturbaciones de aditivos químicos, desde el estudio de la mecánica del medio continuo.

3 ASPECTOS TEÓRICOS

Una suspensión, o lo que también se conoce en la literatura como una dispersión, consiste en un sistema compuesto por partículas discretas distribuidas aleatoriamente en un fluido. Generalmente se pueden dividir las suspensiones en tres categorías: partículas sólidas en un fluido (lo cual suele llamarse dispersión), gotas de un fluido dentro de un medio líquido inmiscible (o emulsión) y burbujas de gas dispersas en un líquido (o espuma). Todas estas categorías son de importancia práctica desde el punto de vista industrial (Bustamante O,2002).

Una suspensión esta compuesta por una mezcla de un sistema de partículas con un fluido, como se aprecia en la *Figura 5*.

Cada una de las dos fases que componen la suspensión posee características que las identifican plenamente cuando se estudian por separado. Sin embargo, la suspensión posee características bastante diferentes y a la vez posee la calidad de fluido.

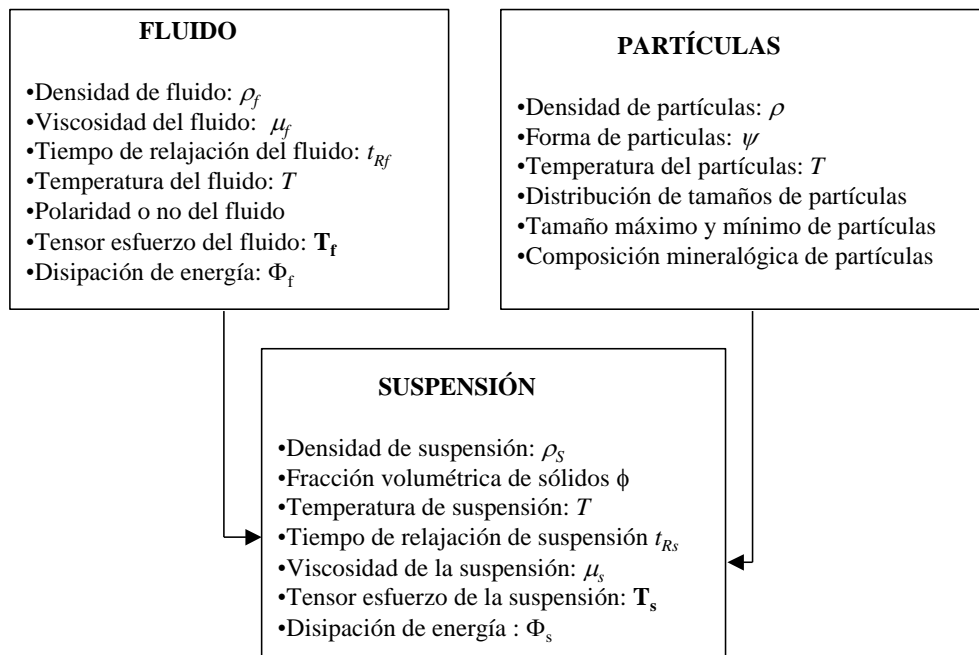


Figura 5 Caracterización de una suspensión y de sus componentes.

(Bustamante O,2002).

Cada uno de los parámetros que caracterizan el sistema de partículas, el fluido y a la suspensión, se determinan en el laboratorio mediante ensayos o rutinas.

Experimentalmente se ha comprobado que la adición de partículas rígidas a un fluido altera el campo de flujo de éste. Esta perturbación hidrodinámica fue primero estudiada por Einstein (1956) para el caso singular de partículas esféricas y relativamente pequeñas en una suspensión diluida; y posteriormente por Batchelor (1970), Batchelor y Grenn (1982).

El fluido que forma parte de la suspensión puede ser Newtoniano o no, sin embargo en el estudio reológico de suspensiones, dada la complejidad de los fenómenos involucrados y con el fin de obtener información clara respecto al efecto de adición de partículas a los fluidos, se ha estudiado principalmente la mezcla de sistemas de partículas con fluidos Newtonianos.

En este sentido, se ha determinado que la adición de partículas a un fluido Newtoniano da origen a una disminución de la energía mecánica que se disipa a medida que se incrementa la tasa de cizalladura, determinado un comportamiento cizalle-adelgazante (“shear thinning” o pseudoplástica), como se describe en la *Figura 6*.

Por otro lado, si en una curva de flujo se calcula la razón entre el esfuerzo de cizalladura aplicado y la tasa de cizalladura de la deformación, se puede obtener por definición, la viscosidad aparente de la suspensión μ_a ; de la siguiente forma:

$$\mu_a = \frac{\text{Esfuerzo de Cizalladura}}{\text{Tasa de Cizalladura}} = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}$$

Donde τ es el esfuerzo de cizalladura y $\dot{\gamma}$ es la tasa de cizalladura.

Unido a lo anterior, se ha encontrado que tanto a tasas de cizalladura muy bajas ($\dot{\gamma} \rightarrow 0$), como a tasas de cizalladura relativamente altas, las suspensiones poseen la propiedad de

mantener constante la viscosidad aparente μ . Estas viscosidades suelen ser definidas con los nombres de viscosidad Newtoniana a baja tasa de cizalladura (μ_0) y viscosidad Newtoniana a alta tasa de cizalladura (μ_∞), respectivamente.

Sin embargo, se ha encontrado que suspensiones con fracciones volumétricas de sólidos ϕ elevadas y a tasas de cizalladura tendiendo a cero, la viscosidad Newtoniana μ_0 es muy grande, propiciando las condiciones bajo las cuales la curva de flujo tiende a confundirse con el eje vertical que representa el esfuerzo de cizalladura (ver *Figura 6*), concibiendo de esta manera el concepto de Esfuerzo de cedencia.

Por otro lado, muchos investigadores en reología de suspensiones, han estudiado y modelado la viscosidad en el límite Newtoniano de tasas de cizalladura muy altas. Sin embargo, la información que se obtiene a partir de esta aproximación es muy limitada dado que no se puede conocer el comportamiento reológico de la suspensión en los intervalos de tasa de cizalladura cercana a cero y en la región pseudoplástica. (Bustamante O,2002).

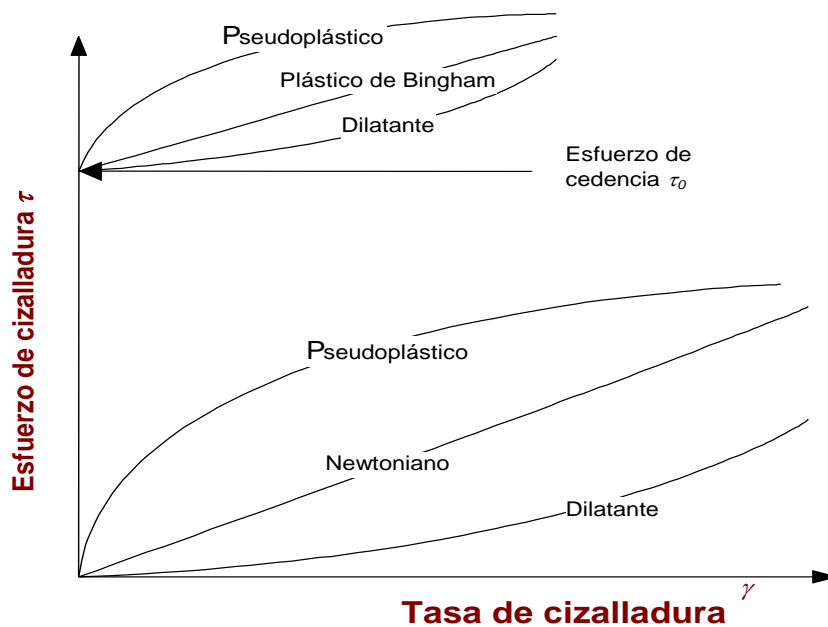


Figura 6 Curvas de flujo de suspensiones Newtonianas y no-Newtonianas. (Bustamante O,2002).

3.1 Concepto de esfuerzo de cedencia.

Clásicamente se ha caracterizado un caso límite, el cual consiste en definir un esfuerzo de cedencia para aquellas suspensiones en las que la curva de flujo coincide directamente con el eje vertical que representa el esfuerzo de cizalladura para valores de $\dot{\gamma} \rightarrow 0$.

Se ha determinado (Fredrickson, 1964) que ciertos fluidos para iniciar su deformación deben ser sometidos a esfuerzos de cizalladura superiores a un esfuerzo crítico determinado. Este esfuerzo ha sido caracterizado como aquel que es capaz de destruir estructuras tridimensionales en el seno del fluido, lo cual implica que la suspensión se comporte mecánicamente como un sólido cuando ella está sometido a esfuerzos menores que este esfuerzo crítico. Este esfuerzo crítico se le ha denominado Esfuerzo de Cedencia.

Barnes *et al.* (1989), demuestran que cualquier material puede poseer un comportamiento tipo sólido o tipo fluido dependiendo de la relación entre el tiempo que requiere un material para absorber una deformación y el tiempo que dura el esfuerzo externo aplicado, lo que se puede explicar empleando el Número de Deborah *De*. Esta relación tiempo-dependiente genera que los fluidos bajo determinadas condiciones de deformación posean un comportamiento tipo sólido (para esfuerzos de cizalladura menores a un esfuerzo determinado, llamado esfuerzo de cedencia) y un comportamiento tipo fluido para deformaciones permanentes ocasionadas por la aplicación de un esfuerzo de cizalladura mayor que el esfuerzo de cedencia.

A los fluidos que exhiben un esfuerzo de cedencia, y que para esfuerzos de cizalladura mayores que éste se comportan similarmente a un fluido newtoniano, se les denomina fluido plástico de Bingham o fluido elasto-plástico.

Por otro lado, en algunas ocasiones, la viscosidad a baja tasa de cizalladura es tan elevada que la tangente de la curva de flujo puede aproximarse al eje vertical el cual representa al esfuerzo de cizalladura, lo que ha permitido, desde un punto de vista práctico introducir el esfuerzo de cedencia para estos fluidos (Bustamante O,2002).

Otra aproximación, como la empleada por Tangsathitkulchai & Austin (1988), consiste en prolongar la asíntota a alta tasa de cizalladura de la curva de flujo con el eje del esfuerzo de cizalladura y determinar un esfuerzo de cedencia aparente como se aprecia en la Figura 7

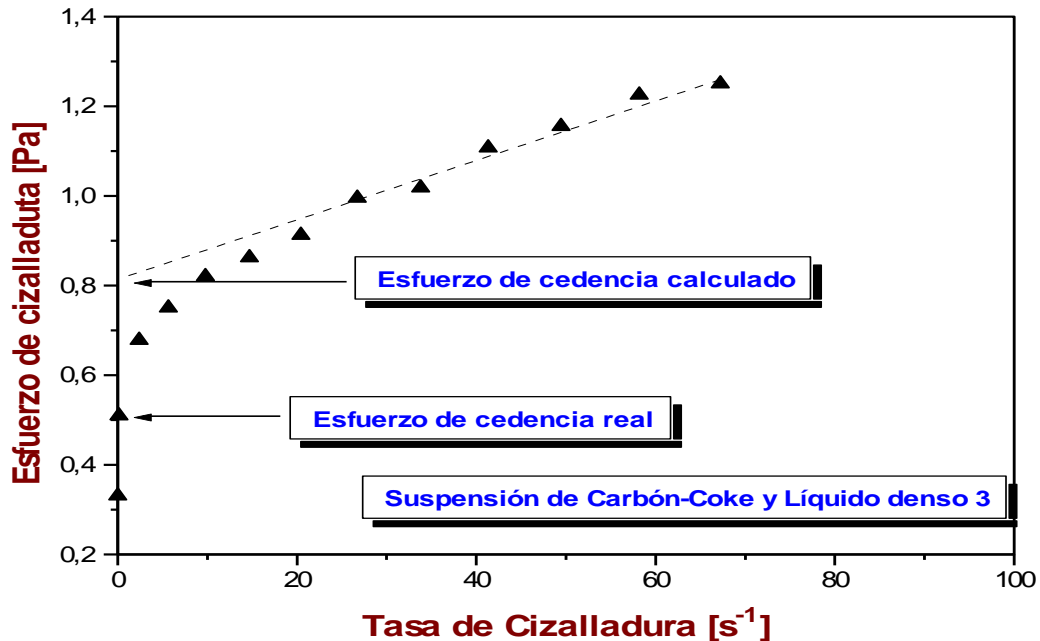


Figura 7 Curva de flujo de una suspensión de Carbón-coke mostrando el esfuerzo de cedencia calculado por Tangsathitkulchai y Austin (1988) y el esfuerzo de cedencia real (Bustamante O,2002).

Además de lo anterior, Barnes *et al.* (1989) al referirse a la viscosidad Newtoniana a muy baja tasa de cizalladura, ha sugerido que el esfuerzo de cedencia es un problema de resolución en la medición de los equipos en este intervalo de medida, unido a la imprecisión para la determinación del origen en la curva de flujo, lo cual es generado por errores experimentales asociados principalmente también al viscosímetro empleado.

3.2 Viscoelasticidad

Hace cuatrocientos años todo pudo ser engañosamente simplificado a las leyes de Newton y Hooke, y de hecho, durante dos siglos el comportamiento de los materiales fue satisfactoriamente descrito con la ley de Hooke para los sólidos y la ley de Newton para los

líquidos. Sin embargo, comenzaron a aparecer dudas y casos donde las leyes de Hooke y Newton no representaban satisfactoriamente el comportamiento de algunos materiales.

Diversos estudios condujeron a la aparición de la “viscoelasticidad”, que considera intrínsecamente la existencia simultánea de propiedades viscosas y elásticas en un material. Al hablar de viscoelasticidad, es necesario hacer referencia a un tiempo de relajación característico del material. Esto debido a que la respuesta particular de una muestra en un experimento dado depende de la escala del tiempo de observación del proceso en relación a este tiempo de relajación. Si el experimento es relativamente lento, la muestra puede parecer más viscosa que elástica, mientras que, si el experimento es relativamente rápido, esta puede parecer más elástica que viscosa.

De la coexistencia de ambas observaciones a escalas de tiempo intermedio, donde la muestra puede parecer tanto elástica como viscosa, es de donde se obtiene un comportamiento viscoelástico. En otras palabras, si se aplica un rango muy amplio de esfuerzo sobre un espectro de tiempo muy amplio, o frecuencia, y se realizan medidas reológicas, es posible observar tanto propiedades líquidas como sólidas o viceversa (Bustamante O,2002).

3.2.1 Análisis de viscoelasticidad

Hay varias formas de medir la respuesta viscoelástica de un material. Una de las más simples es la aplicación repentina de un esfuerzo constante al material que está siendo estudiado, y monitorear la deformación resultante. Este tipo de prueba es llamada “*creep testing*”. De manera análoga, si se aplica repentinamente una deformación constante y se monitorea el esfuerzo consecuente, se tiene la prueba de esfuerzo de relajación (*stress relaxation test*) (Barnes, 2000).

Otro método frecuentemente usado es la prueba oscilatoria (*oscillatory testing*), que consiste en aplicar un esfuerzo o deformación sobre la muestra, y monitorear la deformación o esfuerzo oscilatorio de salida. También se tiene la prueba llamada “*start-up*” que consiste en

la aplicación de una velocidad de deformación constante y el seguimiento del esfuerzo resultante. Estas pruebas son mostradas en la *Figura 8*.

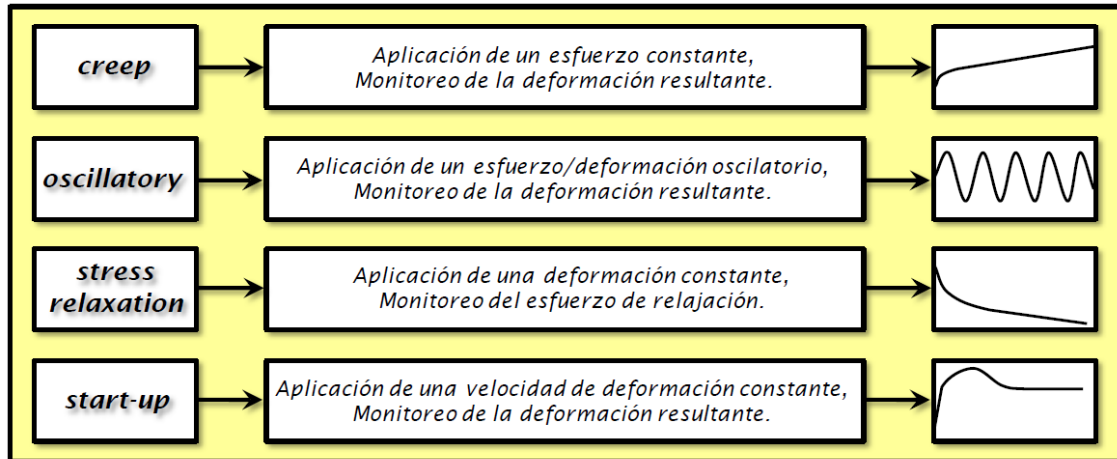


Figura 8 Pruebas de análisis de viscoelasticidad.

3.2.2 Análisis oscilatorio de baja amplitud

Los análisis oscilatorios son frecuentemente el tipo de prueba viscoelástica más utilizado.

Esta prueba consiste en someter un fluido a un esfuerzo (τ) o deformación (γ) sinusoidal de una frecuencia dada (ω). Durante este movimiento periódico, el esfuerzo y la velocidad de deformación ($\dot{\gamma}$) evolucionan sinusoidalmente en función del tiempo con la misma pulsación, pero presentando un cierto desfase (ϕ) una con respecto a la otra. Es importante resaltar, que en gran parte de la literatura se utiliza el desfase denotado por el símbolo “ δ ”, que está dado por el desfase entre el esfuerzo y la deformación (*Coussot y Grossiord, 2001*). Ambos desfases están relacionados por la ecuación:

$$\delta = \left(\frac{\pi}{2}\right) - \phi \quad (1)$$

Las propiedades como un sólido de un fluido a cualquier frecuencia son representadas por el modulo elástico (G'), mientras que como líquido son descritas por el módulo viscoso (G'').

Las unidades de ambos módulos son pascal (Pa) en el sistema internacional y están definidos por las ecuaciones:

$$G' = G^* \cdot \cos\delta \quad (2)$$

$$G'' = G^* \cdot \sin\delta \quad (3)$$

donde G^* representa el módulo complejo de cizallamiento. A partir de estas ecuaciones, el desfase (δ) se puede relacionar al módulo elástico y viscoso por la ecuación:

$$\tan\delta = G''/G' \quad (4)$$

Con la ecuación (4) se demuestra que el ángulo de desfase tiene un valor que varía entre 0° (para un sólido elástico, $G'' = 0$) y 90° (para un líquido viscoso, $G' = 0$). En este sentido, si el ángulo de desfase es un indicador de la presencia de propiedades elásticas o viscosas de un fluido, se puede establecer que si el valor de δ está comprendido entre 0° y 45° el fluido tiene un comportamiento más elástico que viscoso, o viceversa, cuando δ está comprendido entre 45° y 90° .

La deformación sinusoidal que se impone sobre el fluido y que varía en el transcurso del tiempo con la frecuencia, puede ser representada por la ecuación.

$$\gamma(t) = \gamma_0 \cdot e^{i\omega t} \quad (5)$$

donde, $\gamma(t)$ es la deformación del material a un tiempo t , γ_0 es la amplitud de la deformación aplicada, ω es la frecuencia (rad/s), t es el tiempo (s) y i es una unidad

imaginaria. Como se mencionó anteriormente, el esfuerzo que acompaña esta deformación presenta en general un desfase (δ) y viene dado por:

$$\tau(t) = \tau_0 \cdot e^{i(\omega t + \delta)} \quad (6)$$

donde, $\tau(t)$ es el esfuerzo aplicado a un tiempo t y τ_0 es el esfuerzo aplicado (Pa).

A partir de las ecuaciones del esfuerzo y de la deformación a un tiempo t , se define el módulo complejo de cizallamiento por:

$$G^* = \frac{\tau(t)}{\gamma(t)} = \frac{\tau_0 \cdot e^{i(\omega t + \delta)}}{\gamma_0 \cdot e^{i\omega t}} = \frac{\tau_0}{\gamma_0} e^{i\delta} = \frac{\tau_0}{\gamma_0} (\cos\delta + i \cdot \sin\delta) \quad (7)$$

Donde $G^* = G' + i \cdot G''$, con

$$G' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} (\cos\delta) \quad (8)$$

$$G'' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} (\sin\delta) \quad (9)$$

Todas estas propiedades reológicas varían con respecto al fluido considerado y a la temperatura. Además, en algunos casos dependen también de la frecuencia (ω) de cizallamiento. Por lo tanto, un fluido puede tener un comportamiento muy viscoso a una cierta frecuencia o un comportamiento elástico a otra frecuencia.

La Figura 9 muestra un esquema general de las diferentes regiones que se pueden encontrar en muestras reales de material y las respuestas del módulo elástico y viscoso sobre un amplio rango de frecuencia (*Barnes, 2000*).

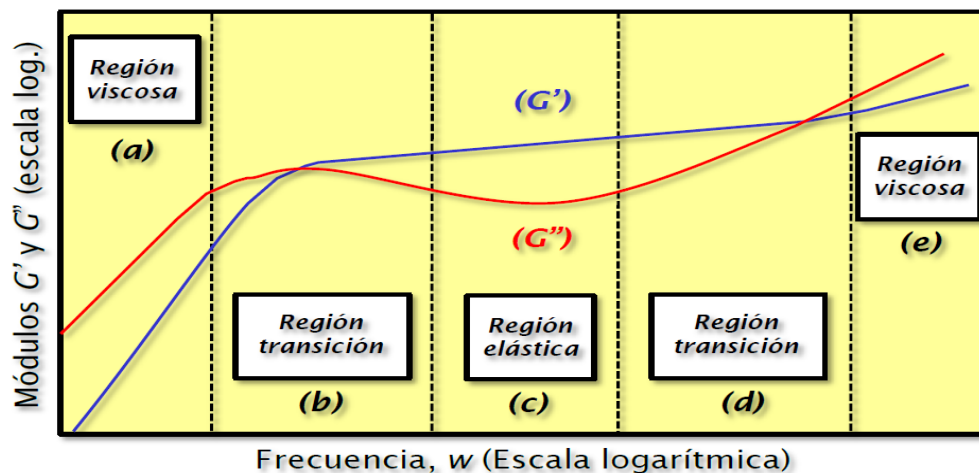


Figura 9 Esquema general de diferentes regiones de los módulos elásticos y viscosos sobre un amplio rango de frecuencias (Barnes, 2000).

En la zona (a), llamada región viscosa, el módulo viscoso G'' predomina y por tanto el comportamiento viscoso prevalece. Todos los materiales tienen esta región (aún los sólidos), pero la frecuencia en donde este comportamiento aparece es frecuentemente demasiado baja para que la mayoría de los instrumentos puedan detectarla.

La zona (b) representa la transición al flujo, ya que si las curvas son seguidas desde una frecuencia más alta donde el módulo elástico G' domina hasta una frecuencia más baja, existe un punto donde el módulo viscoso G'' comienza a dominar.

En la zona (c) se tiene una región donde el comportamiento elástico domina. En general, se dice que es una región plana donde el módulo viscoso no cambia; sin embargo, en algunos casos la curva puede estar ligeramente inclinada y presenta una pequeña variación con la frecuencia. Luego, en la zona (d) llamada región flexible, se observa otra transición entre los módulos viscoso y elástico. En este caso, los valores del módulo viscoso vuelven a incrementar y de una manera más rápida que el módulo elástico. Finalmente, se tiene una zona (e) donde el comportamiento viscoso predomina sobre el comportamiento elástico.

4 MATERIALES Y MÉTODOS

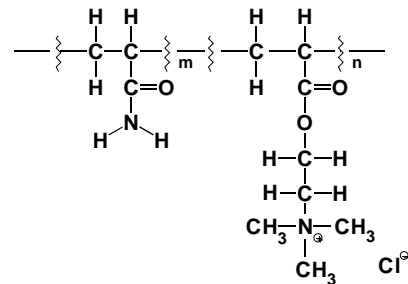
4.1 Reactivos y materiales.

4.1.1 Floculantes:

Los floculantes utilizados para este estudio fueron polímeros con base acrilamida de igual densidad de carga, pero de diferentes pesos moleculares. A continuación se describe cada tipo de floculante:

Floculante 1 (bajo peso molecular): poliacrilamida catiónica de peso molecular: $5 \cdot 10^6$ gr/mol, no tóxica, de carga iónica alta, con excelente solubilidad en agua. Como aditivo para la industria papelera, proporciona retención, drenaje y mejoras en la formación en la fabricación del papel.

- Estructura química:



Principales Características:

- Aspecto:	Micro perlas (beads)
- Color:	Blanco
- Solubilidad en agua:	Excelente
- Tamaño de partícula:	98% menor de 1400 micrones
- Carácter iónico:	Catiónico
- Peso molecular:	Medio - Alto
- Densidad aparente:	Aprox. 0.8 gr/cm ³
- pH (solución acuosa @ 0.3%):	Aprox. 4.5

- Viscosidad:	5 g/l 780 cps
	2.5 g/l 385 cps
	1.0 g/l 145 cps

Floculante 2 (alto peso molecular): poliacrilamida catiónica de muy alto peso molecular ($12 \cdot 10^6$ gr/mol), generalmente se encuentra en forma sólida (polvo). Este floculante tiene un uso frecuente, en la industria papelera, como deshidratante de lodos en plantas de tratamiento de aguas o como tratamiento simple el cual reemplaza la coagulación y floculación en el clarificador.

Principales Características:

- Apariencia:	Polvo granular blanco
- Forma:	Polímero sólido granular
- Carácter iónico:	Catiónico
- Densidad de carga:	Alta
- Peso molecular:	Alto
- Densidad aparente:	0.80 g/cm ³
- pH (solución al 5 g/L):	2.5-4.5 aproximadamente
- Viscosidad a 25 °C:	Ver gráfica siguiente
-Tiempo de almacenamiento:	2 años

4.1.2 Fibras celulósicas:

Es de resaltar que, las fibras utilizadas durante este estudio, fueron tomadas de material virgen extraído de *pino* y *eucalipto*, ambas con un proceso de blanqueo previo.

A continuación se muestra la caracterización de cada uno de los tipos de fibra utilizadas (ver tabla 1).

Tabla 1 Caracterización de fibras celulósicas utilizadas en el estudio.

		Propiedades Ópticas				Otras variables de Calidad						
Nombre Comercial	Tipo de Pulpa	Brightness	L*	a*	b*	Longitud Aritmética	Longitud en peso	Tosquedad (Coarseness)	Fibra/Gramo	% Finos (Britjar)	Retención de Agua	Índice de Longitud de Fibra sin refinar
Radiata Pine BSKP Laja 10 CMPC 5166X	Pino	90,45	97,66	0,21	-1,13	1,57	2,28	17,70	3,61	1,37	1,23	160,00
Pinus Radiata D.Don Arauco BSWK	Pino	89,00	97,02	0,26	-1,03	2,15			3,90	1,56		165,00
Suzano Bahía Sul	Eucalipto	91,50	98,00	-0,40	2,70	0,65	0,75	7,03	21,76	6,80		14,00
Santa Fé	Eucalipto	89,64	97,48	-1,51	3,96	0,56	0,70	7,17	24,98	5,67	1,54	

4.2 Metodología

Para la realización de este estudio, inicialmente se caracterizaron las fibras, y se determinaron los protocolos previos, como lo fueron:

- Selección de fibras.
- Preparación de la suspensión (desintegración, refinado y ajuste de fracción volumétrica).
- Preparación (hinchamiento) de los floculantes y post-dilución de estos.

En primer lugar, la selección de fibras y la determinación de la composición de la suspensión se determinaron, teniendo en cuenta las formulaciones comúnmente utilizadas en la industria papelera en general.

Por otro lado, la preparación de la suspensión, se llevó a cabo en un desintegrador de fibras marca Techlab systems, modelo DI-05. Esta operación se hizo para, en un primer momento, conservar la relación entre fibra celulósica seca y agua, para, después de haber

tenido la relación definida, realizar el proceso de desintegración de la fibra por 15 min a 2900 rpm. Para este proceso se utilizó agua fresca, con conductividad de 0,1 mS/cm.

Luego, de tener la suspensión celulósica constituida, debido al proceso de desintegración, se procedió a someter esta suspensión a un proceso de refinación, que consistió en aplicar una cizalladura fuerte a la fibra con el fin de fibrilar la superficie de ésta, y así generar mas área superficial, y por ende mayor potencial Zeta de la fibra.

Esta operación se llevó a cabo en un refinador cónico Escher - Wyss, hasta un CSF de 600 (Canadian Standard Freeness).

Una vez hecha la suspensión celulósica desintegrada y refinada, se procedió a ajustar con agua fresca la consistencia o fracción volumétrica de sólidos hasta los valores a utilizar en el estudio.

Por otra parte, para la preparación de los flocculantes, primero debió llevarse a cabo el proceso de hinchamiento debido a que estos polímeros, por tener pesos moleculares relativamente grandes, era muy común encontrarlos en estado sólido. Estos, al entrar en contacto con el agua, sufrían un fenómeno de activación, incrementando fuertemente la viscosidad de esta solución. Este proceso, generalmente, se realizó adicionando lentamente el polímero sólido a una matriz de agua fuertemente agitada (700 rpm), una vez este polímero se encontraba completamente disperso en la matriz de agua, se dejó agitando durante 20 minutos para su completa homogeneidad e hinchamiento. Estos polímeros se prepararon en agua destilada, a una concentración de 0,5 gr/l.

Pues bien: ya con la suspensión y los flocculantes preparados se procedió a ejecutar el estudio de la siguiente manera: Inicialmente se realizó un estudio electrocinético a la suspensión. Para lo cual se realizaron las siguientes medidas:

4.2.1 **Potencial Zeta:**

De la fibra, medidas en un Zetámetro para la industria de papel, marca MÜTEK, con serie SZP06.

4.2.2 **Conductividad:**

Esta variable fue medida con el Zetámetro mencionado anteriormente.

4.2.3 **Demanda de carga o Carga disuelta:**

Esta variable, indica el grado de interferentes disueltos o coloidales de carga aniónica que se encuentran en la suspensión celulósica, cuya medida se realizó en un Particle Charge Detector marca MÜTEK con serie PCD 04. Las medidas reológicas oscilatorias, se realizaron con un REÓMETRO Bohlin VOR (Bohlin Instruments, Suecia), en cizalla oscilatoria, utilizando una celda de Couette, con un gap de 6,7 mm, y un cilindro interior con un diámetro de 14 mm, con los parámetros descritos a continuación:

- Frecuencia: 0,5 Hz
- Esfuerzo (strain) % : 0,5968
- Steady stress (Pa) : 0,1
- Esfuerzo inicial: 0
- Tiempo integración (seg): 2
- Periodo: 1
- Puntos: 512
- Delay time (seg): 0
- Número de muestras: 80
- Tiempo por puntos(seg): 6
- Tiempo Prueba (seg): 480 s
- Temperatura (°C): 25.

Para las pruebas de viscosimetría, se trabajó con un incremento de la velocidad del rotor desde 0 hasta 40,000 Hz con incrementos de 5 Hz/s. Con lo anterior definido, se procedió a tomar muestras de 500 ml de suspensión celulósica, y se realizaron los cálculos para la

adición de los polímeros (cuando correspondía en el estudio), teniendo en cuenta la base seca de la suspensión (gramos de fibra seca, en 500 ml de suspensión). La suspensión se sometió a agitación constante a 300 rpm, luego de 2 minutos, se le adicionaba el polímero, y se dejaba agitando durante 3 min adicionales, luego de esto, se tomaba la muestra para el estudio.

5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la tabla 2 se presentan los valores obtenidos para los tres tipos de fibra utilizadas durante el estudio (fibra larga, fibra corta y mezcla 50% FL y 50% FC). En cuanto a Potencial Zeta, Demanda de carga o carga disuelta de la suspensión, y la Conductividad de de ésta a lo largo del estudio.

Tabla 2 Caracterización electrocinética de la fibra celulósica

CARACTERIZACIÓN DE LA FIBRA				
	mg/g de C-PAM	Potencia Zeta(mV)	Demanda de carga (Ueq/l)	Conductividad (mS/cm)
Fibra Larga (Pino)	0	-19,3	-34,2	0,1199
Fibra Corta (Eucalipto)	0	-17,6	-36,8	0,1051
50% FC + 50% FL	0	-19,1	-36,76	0,1323
(50%FC + 50% FL)	0,1 Bajo peso Molecular	-16,7	-32,4	0,1178
(50%FC + 50% FL)	0,2 Bajo Peso Molecular	-15,78	-29,65	0,1311
(50%FC + 50% FL)	0,4 Bajo peso Molecular	-11,75	-26,43	0,1176
(50%FC + 50% FL)	0,6 Bajo peso Molecular	-9,8	-20,3	0,1434
(50%FC + 50% FL)	0,8 Bajo peso Molecular	-9,1	-17,2	0,1254
(50%FC + 50% FL)	1 Bajo peso Molecular	-8,9	-17,3	0,1362
(50%FC + 50% FL)	0,1 Alto peso Molecular	-12,23	-25,6	0,1156
(50%FC + 50% FL)	0,2 Alto Peso Molecular	-9,5	-19,6	0,1024
(50%FC + 50% FL)	0,4 Alto peso Molecular	-8	-17,4	0,1298
(50%FC + 50% FL)	0,6 Alto peso Molecular	-6,4	-14,8	0,1099
(50%FC + 50% FL)	0,8 Alto peso Molecular	-6	-14,6	0,1301
(50%FC + 50% FL)	1 Alto peso Molecular	-5,8	-14,6	0,1221

En relación con los resultados obtenidos en la *Tabla 2*, se observa una alta reactividad de las fibras celulósicas en suspensión, la fibra larga (Pino) muestra un potencial mayor (-19,3) con relación al de la fibra corta (Eucalipto), debido a que la primera, por su estructura, es sometida a procesos de desfibrilación, más agresivos, con el fin de generar mayor área superficial y por ende mayor potencial Zeta, visto esto como cargas superficiales generadas por los grupos iónicos de la superficie de la celulosa (disociación de grupos funcionales como el COOH “carboxilato” en COO⁻), debido a que estos grupos se encuentran en la celulosa,

y el proceso de disociación se da a partir de valores de pH por encima de 4,5; donde generalmente este valor para el proceso papelerero es alrededor de 7.

Como era de esperarse, la mezcla de fibras larga y corta, arrojan un valor de Potencial Zeta intermedio entre los valores obtenidos con cada una de las suspensiones de fibras individualmente.

Luego de esto, a medida que se le adicionan los polímeros floculantes (polímeros catiónicos base acrilamida), el potencial Zeta de la suspensión mezcla, vá disminuyendo debido a que parte de los grupos aniónicos en la superficie, son utilizados como sitios de anclaje de estos polímeros catiónicos, para poder cumplir su función floculante. A medida que se va incrementando la dosificación de estos floculantes, va disminuyendo significativamente el valor de PZ, siendo mas marcado el efecto con la adición de polímeros de mayor peso molecular.

Con respecto a la Demanda de Carga, o Carga Aniónica Disuelta, hay que tener en cuenta que esto lo generan las partículas disueltas, coloidales o la fracción de finos de celulosa remanente en las aguas. Como su nombre lo indica, son de carga aniónica, que al entrar en contacto con polímeros catiónicos, al igual que la fibra celulósica, sufren un proceso de neutralización, pero este efecto es indeseado en la industria papelerera debido a que, en la idealidad, estos polímeros deben fijarse a la fibra y no a los finos ni a las partículas coloidales y disueltas cargadas negativamente, ya que se pierde la eficiencia de estos polimeros funcionales.

Con respecto a la conductividad, no se ven cambios significativos a lo largo del estudio, esto se debe a que se trabajó con agua fresca, y no había acumulación de sales o contraiónes de los polielectrolitos que se utilizaron como floculantes a lo largo del estudio.

La *Figura 10* muestra el reograma de la suspensión celulósica a diferentes fracciones volumétricas de sólidos, donde se puede ver que ésta tiene un comportamiento reológico de fluido no Newtoniano, y nos muestra que la consistencia (o fraccion volumetrica de sólidos),

es un factor determinante que afecta la floculación de la fibra, así mismo, la reología de la suspensión, ya que, al haber mayor fracción de sólidos, se da mas entrecruzamiento de la fibra, favoreciendose la floculación mecánica.

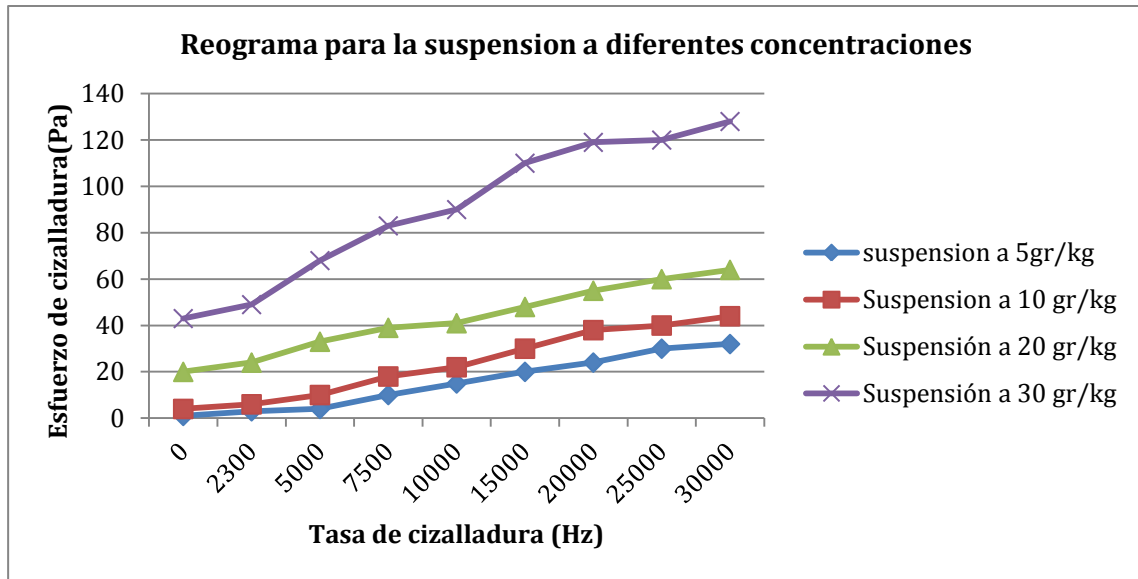


Figura 10 Reograma para diferentes concentraciones de suspensión celulósica, utilizando 50% fibra virgen blanqueada de Eucalipto (fibra corta) y 50 % de fibra de pino (fibra larga) y variando la consistencia de esta (gramos de fibra/litro de suspensión).

Como se puede observar, a medida que la fracción volumétrica de sólidos aumenta en la suspensión, se van formando redes celulósicas cada vez mas fuertes, alejando a la suspensión del comportamiento de fluido Newtoniano, con una tendencia muy marcada hacia un comportamiento Pseudoplástico.

Por otra parte, se puede ver que con el incremento de la fracción volumétrica, se observa un leve esfuerzo de cedencia, dado a la resistencia ejercida por la red celulósica formada al interior de la suspensión.

La *Figura 11*, muestra un reograma obtenido tomando la suspensión al 1% de consistencia (fracción volumétrica) con y sin floculantes (adición de 500 mg de floculante/kg de celulosa

con base seca para cada aplicación), para observar la influencia que tienen estos últimos en la reología de la suspensión celulósica.

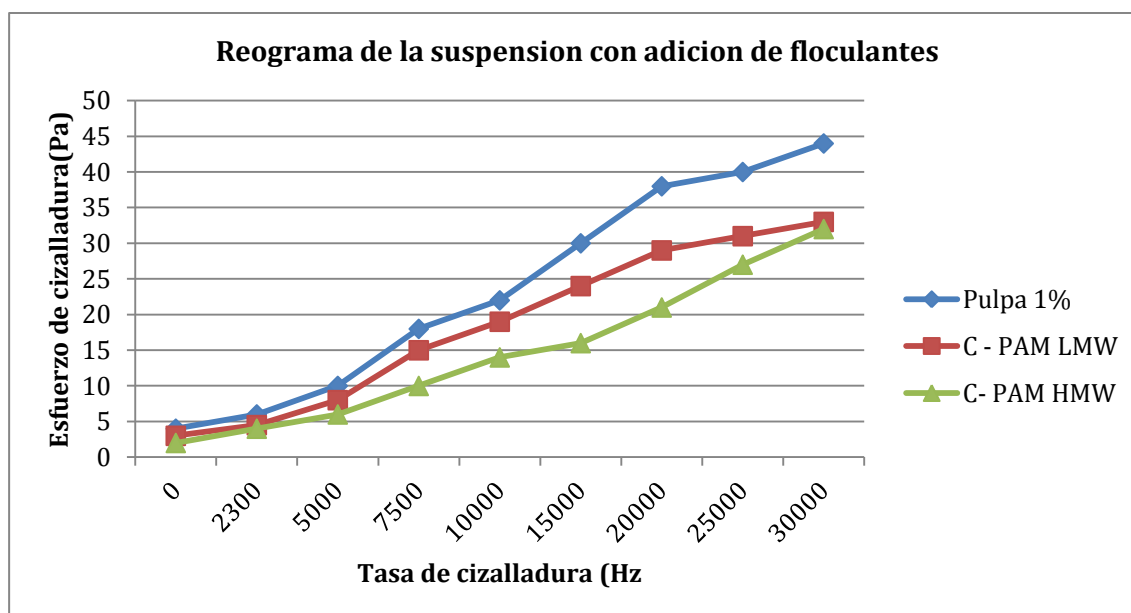


Figura 11 Reograma de la suspensión celulósica al 1% de consistencia, del cual el 50% de la pulpa seca es fibra blanqueada de pino, y el 50% restante de la base seca es fibra blanqueada de eucalipto, con una dosificación de floculantes de 500mg/kg de fibra base seca.

Este reograma, muestra un claro comportamiento Pseudo-plástico de la suspensión, siendo el esfuerzo de cizalladura considerablemente alto, comparado con el comportamiento reológico del agua. Con la adición de floculantes, se observa una disminución del esfuerzo de cizalladura, debido a que estos inducen a la formación de agregados discretos en lugar de redes continuas.

Este fenómeno está relacionado con una formación más fuerte de agregados celulósicos, y cada vez, aquel sistema se comporta más como un sistema discreto de agua y partículas fuertemente constituidas, que como una suspensión. Por tal motivo, cada vez que se adicionan estos floculantes, la reología de esta suspensión se va tendiendo a un

comportamiento muy parecido al del agua (fluido Newtoniano). Así mismo, Queda claro que el polímero de mayor peso molecular forma agregados más fuertes, y la suspensión presenta mayor decremento en el esfuerzo de cizalladura.

Podemos ver que, De la *Figura 12* hasta la *Figura 17*, se hace un análisis del módulo elástico y viscoso en función de la fracción volumétrica de sólidos a diferentes dosificaciones de los floculantes en estudio.

La *Figura 12*, muestra el módulo elástico (G') en función de la concentración de la fibra y del tipo de fibra utilizado, claramente podemos ver que el módulo elástico incrementa fuertemente con la longitud y concentración de la fibra, dado a que otros factores que pueden alterar este proceso, como la temperatura, son constantes.

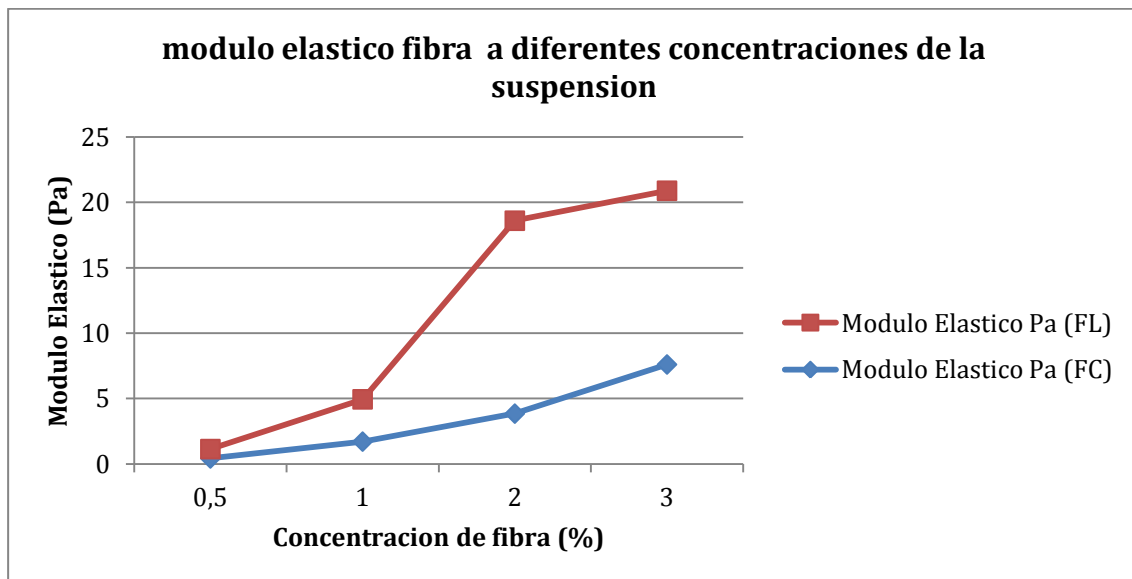


Figura 12 Comportamiento del módulo elástico (G') a diferentes concentraciones o fracción volumétrica de sólidos de la mezcla de 50%-50% eucalipto y pino.

La **Figura 13**: muestra el comportamiento del módulo viscoso de la suspensión (mezcla de Fibras de pino y eucalipto), variando la concentración o fracción volumétrica de sólidos de la suspensión.

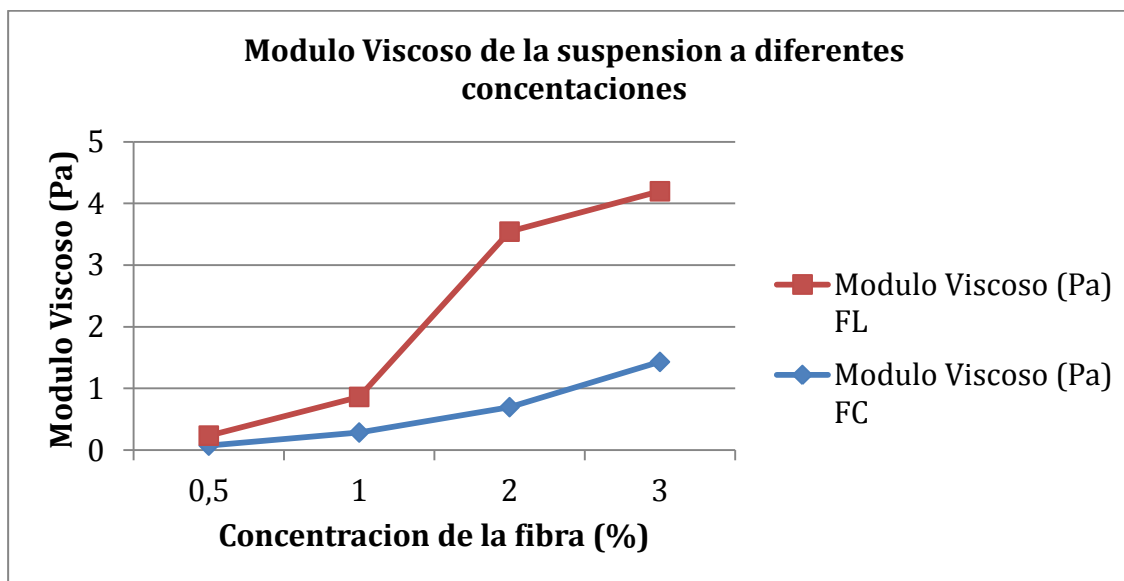


Figura 13 Muestra el comportamiento del módulo viscoso (G'') de diferentes tipos de fibra celulósica (eucalipto y pino) en función de la concentración de fibras.

La **Figura 14**, muestra la variación del módulo elástico de la suspensión a medida que se incrementa la dosificación del floculante catiónico de bajo peso molecular.

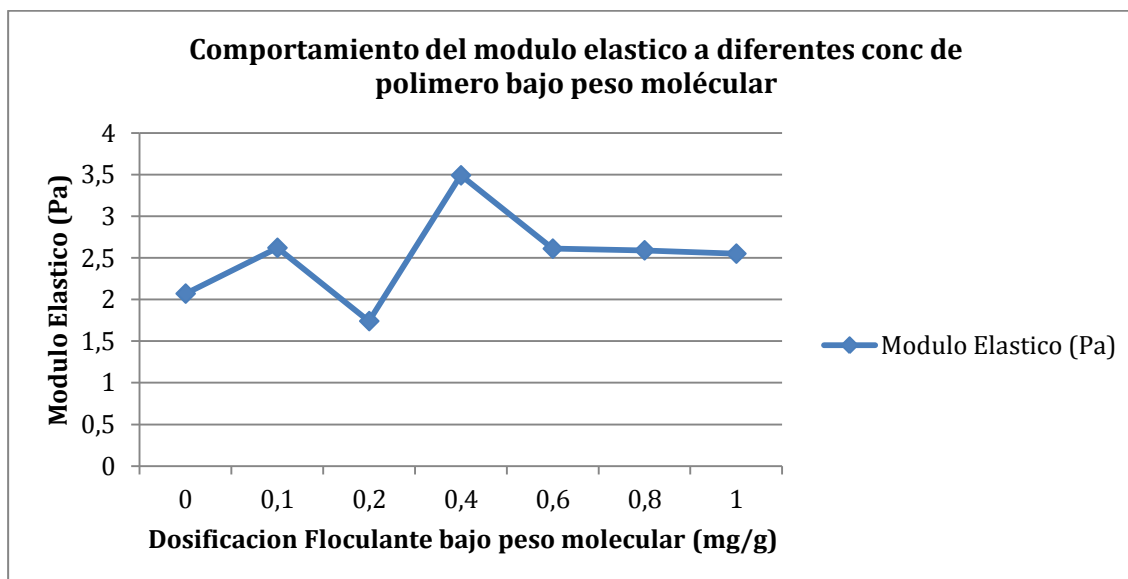


Figura 14 Comportamiento del módulo elástico (G') de la suspensión de celulosa a una concentración de 10gr/l, con la adición de diferentes dosificaciones de flocculante catiónico de bajo peso molecular (Poliacrilamida catiónica, Peso Molecular = $5 \cdot 10^6$ gr/mol).

Al igual que la **Figura 14**, la **Figura 15** muestra el módulo elástico de la suspensión con respecto a varias dosificaciones de flocculantes catiónicos, pero esta vez con la adición de flocculante de alto peso molecular.

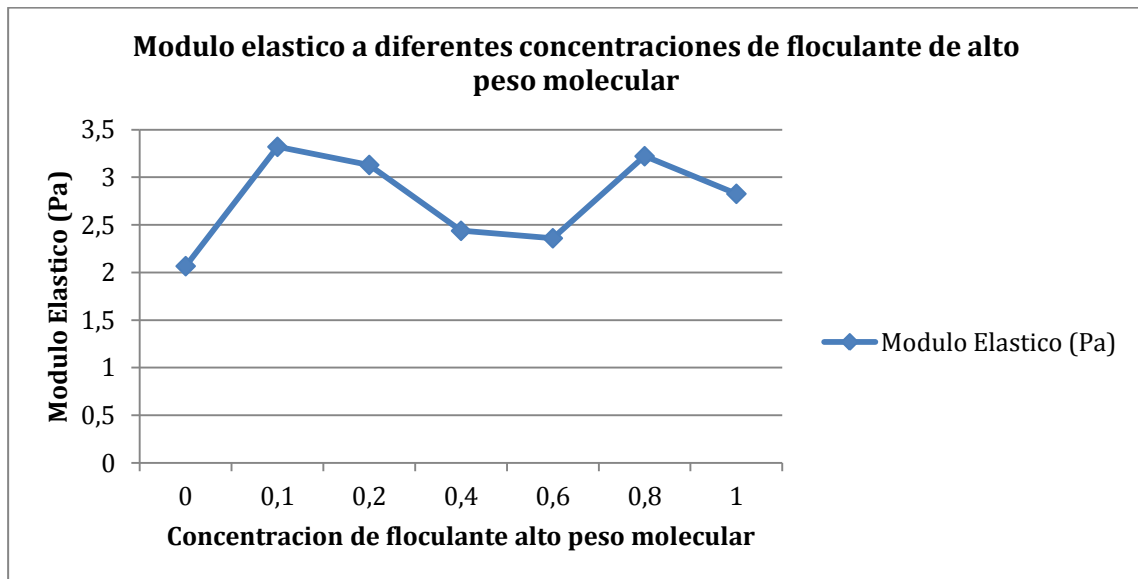


Figura 15 Comportamiento del módulo elástico (G') de la suspensión de celulosa a una concentración de 10gr/l, con la adición de varias dosificaciones de flocculante catiónico de alto peso molecular (Poliacrilamida catiónica, Peso Molecular = $12 \cdot 10^6$ gr/mol).

Las **Figuras 16 y 17**, muestran el comportamiento del módulo viscoso de la suspensión celulósica, variado la dosificación y el peso molecular de los diferentes flocculantes en estudio.

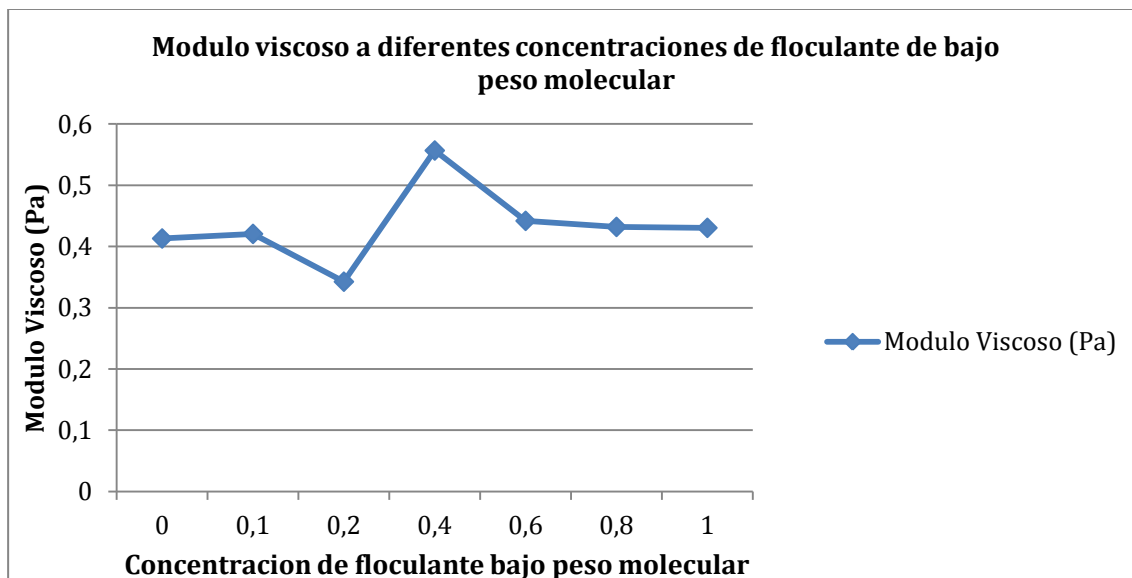


Figura 16 Comportamiento del módulo viscoso (G') de la suspensión de celulosa a una concentración de 10gr/l, con la adición de diferentes dosificaciones de floculante catiónico de bajo peso molecular (Poliacrilamida catiónica, Peso Molecular = $5 \cdot 10^6$ gr/mol).

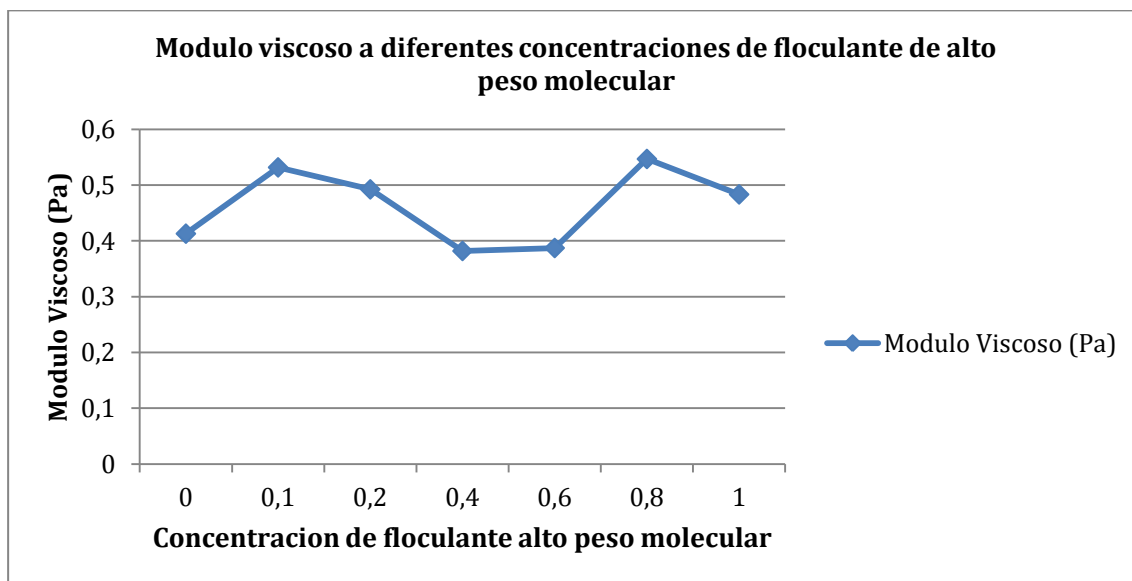


Figura 17 Comportamiento del módulo viscoso (G') de la suspensión de celulosa a una concentración de 10gr/l, con la adición de un floculante catiónico de alto peso molecular (Poliacrilamida catiónica, Peso Molecular = $12 \cdot 10^6$ gr/mol).

En este punto final, se puede decir que, para la viscoelasticidad de las emulsiones preparadas, se realizaron pruebas de cizallamiento oscilatorio de baja amplitud, a una frecuencia (ω) de 0,5 Hz y valores de esfuerzo (τ) entre 0,001102 y 0,006057 Pa.

En las *Figuras 12 y 13*, se observa que la tendencia general es que tanto el módulo elástico, como el viscoso, aumenten a medida que se incrementa la fracción volumétrica de sólidos en cada suspensión, lo cual concuerda con los resultados presentados por otros investigadores (Aronson y Petko, 1993; Pons y col., 1993; Ravey y col., 1994; Taylor, 1996; Jager-Lézer y col., 1998; Langenfeld y col., 1998; Pal, 1999; Dimitrova y Leal-Calderon, 2004). Esta tendencia es observada para todas las formulaciones estudiadas.

Otro aspecto interesante, y apreciable en las *Figuras 12 y 13*, es el aumento del módulo G' con el incremento de la longitud de la fibra, es decir, los valores de los módulo elástico y viscoso para las suspensiones de fibra larga fue mucho mayor que los encontrados para las suspensiones de fibra corta. Comparando ambas figuras, vemos que los valores obtenidos para el módulo elástico, son mucho mayores que los obtenidos para el módulo viscoso, esto deja entender que en todo el barrido, el módulo elástico predomina y por tanto, el comportamiento elástico prevalece.

Cabe señalar que, En las *Figuras 14, 15, 16 y 17* se muestra el comportamiento que tienen las suspensiones celulósicas (10 gr/l de fracción volumétrica, y una mezcla 50% Fibra larga y 50% fibra corta), con la adición de diferentes flocculantes catiónicos de diferentes pesos moleculares, encontramos que a medida que se va incrementando la dosificación de cada uno de los tipos de flocculantes, el comportamiento reológico no es monotonamente creciente ni decreciente, es decir se tienen regiones donde aumentan los módulos elásticos y viscosos, y regiones donde estos decrecen. Este fenómeno puede explicarse debido a que, en las suspensiones celulósicas, generalmente se presenta el fenómeno de aglomeración o agregación, pero cuando se presenta un exceso de polimeros altamente cargados en la superficie de la celulosa, ocurre la re-dispersión, debido a la repulsión electrostática producida al cationizarse la fibra. De manera que, en estos estudios, también se puede

observar que las diferencias entre los módulos elásticos y viscosos son muy pronunciadas, predominando igualmente el comportamiento elástico sobre el viscoso.

6 CONCLUSIONES

- La fibra utilizada es muy reactiva, dado su alto potencial zeta, traduciéndose esto en alta capacidad de adsorción de químicos catiónicos.
- Las suspensiones en este estudio pueden ser consideradas como fluidos pseudoplásticos, con un desempeño que depende fuertemente de la consistencia o fracción volumétrica. Adicionalmente la floculación mecánica de la pulpa incrementa la resistencia de la red formada por las fibras afectando fuertemente la reología.
- La floculación química de la suspensión, reduce el esfuerzo de cizalladura, esto debido a la formación de flocs muy definidos entrando en detrimento la red formada por la celulosa en la suspensión.
- El efecto del proceso de floculación, en la pulpa, no siempre fue por floculación química, hay que tener en cuenta que la fibra forma puentes de hidrogeno entre si, además hay formación de agregados fuertes por el entrecruzamiento de fibras.

7 BIBLIOGRAFIA

A. Swerin, L. Wgtgberg, Nord. Pulp Pap. Res. J. 9 (1)
(1994) 18.

Agne Swerin *Swedish Pulp and Paper Research Institute (STFI), Box 5604, S-114 86
Stockholm, Sweden* Received 28 March 1997; accepted 14 July 1997

Aronson M, Petko M. Highly concentrated water-in-oil emulsions: influence of electrolyte
on their properties

Barnes HA. A handbook of elementary rheology. University of Wales: Institute of Non-
Newtonian Fluid Mechanics; 2000.

Bustamante O.,(2002) Tesis doctoral Modelación Matemática del Tensor de Esfuerzo y de
la Viscosidad de una Suspensión Mineral, Concepcion Chile.

C. Tangsathitkuchai & L. G. Austin (1989), Slurry density effects on ball milling in a
laboratory ball mill, *Powder Techonology* 59: 285 - 293.

Coussot P, Grossiord JL. Comprendre la rhéologie: De la circulation du sang à la prise du
béton. 1a ed. Paris: EDP Sciences; 2002.

Dimitrova T, Leal-Calderon F. Rheological properties of highly concentrated protein-
stabilized emulsions. *Adv Colloid Interface Sci.* 2004; 108-109: 49-61.

Einstein A. (1956). *Investigations on the theory of the Brownian movement*, USA: Dover
Publications Inc.

Emulsion stabilized by PVA. *Colloid Polym Sci.* 1996; 274: 1061-1071.

Fredrickson A. G., Principles and Applications of Rheology. Prentice Hall, Englewood Cliffs, N.J., USA1964.

G. K. Batchelor (1970). *The stress system in a suspension of force-free particles*, *J. Fluid Mech.*, 41:3, 545 - 570.

G. K. Batchelor & J.T. Green (1972) The determination of the bulk stress in a suspension of spherical particles to order c^2 . *J. Fluid Mech*, 56: 401-472

H. A. Barnes, J. F. Hutton & K. Walters, An introduction to rheology. Elsevier, Amsterdam, 1989.

Hendrickson, E. y Neuman, R. (1986). *Polyacrilamide Adsorption from Very Dilute Solutions*. Journal of Colloid and Interface Science. N° 110, (1). P-293.

Hendrickson, E. y Neuman, R. (1985) *Polyacrilamide Adsorption on Hardwood Kraft Pulps*. Tappipress. N° 68, (11). P-120.

Jager-Lézer N, Tranchant JF, Alard V, Vu C, Tchoreloff PC, Grossiord JL. Rheological analysis of highly concentrated W/O emulsions. *Rheol Acta*. 1998; 37: 129-138.

K. Batchelor (1971). *The stress generated in a non-dilute suspension of elongated particles by pure straining motion*, *J. Fluid Mech*, 46(4): P. 813 - 829.

Langenfeld A, Lequeux F, Stébé MJ, Schmitt V. Rheology and small-angle neutron scattering as tools for evaluating emulsification: application to reverse highly concentrated fluorinated emulsions. *Langmuir*. 1998; 14: 6030-6036.

Langenfeld A, Schmitt V, Stébé MJ. Rheological behavior of fluorinated highly concentrated reverse emulsions with temperature. *J Colloid Interface Sci*. 1999; 218: 522-528.

Lindstrom, T. (1976). *Adsorption of Cationic Polyacrylamides on Cellulose*. Journal of Colloid and Interface Science. N° 55, (2). P-305.

Ödberg, L., Li, Tq. (1996). *Flow properties of cellulosic fibre suspensions flocculated by cationic polyacrylamides*. Colloid Surf. A. 115(1): P.127-135

Pal R. Yield stress and viscoelastic properties of High Internal Phase Ratio Emulsions. Colloid Polym Sci. 1999; 277: 583-588.

Pons R, Erra P, Solans C, Ravey JC, Stébé MJ. Viscoelastic properties of gel-emulsions: their relationship with structure and equilibrium properties. J Phys Chem. 1993; 97: 12320-12324.

Ravey JC, Stébé MJ, Sauvage S. Water in fluorocarbon gel emulsions: structures and rheology. Colloids Surf A: Physicochem Eng Aspects. 1994; 91: 237-257.

Sjostrom, E. (1989). *"The Origin of Charge on Cellulosic Fibers"*. Nordic Pulp and Paper Research, Journal, (2). P-90

Taylor P. The effect of an anionic surfactant on the rheology and stability of high volume fraction O/W

Trusdell C., Noll W. The non-linear field theory of mechanics, in Flungge, Springer Verlag, New York, 1965

Zeta-Meter, Inc. "Coagulation & Flocculation". 1993