

**COMPORTAMIENTO REOLÓGICO DE SUSPENSIONES DE FIBRA DE CELULOSA  
MODIFICADAS CON NANOPARTICULAS MAGNETICAS DE FERRITA DE COBALTO**

**XIOMARA PINEDA SERRANO**

**MAESTRÍA EN INGENIERÍAS  
UNIVERSIDAD PONTIFICIA BOLIVARIANA  
SISTEMA DE FORMACIÓN AVANZADA**

**2019**

**COMPORTAMIENTO REOLÓGICO DE SUSPENSIONES DE FIBRA DE CELULOSA  
MODIFICADAS CON NANOPARTICULAS MAGNETICAS DE FERRITA DE COBALTO**

**XIOMARA PINEDA SERRANO**

**Trabajo de grado para optar al título de Magíster en Ingeniería**

**DIRECTOR**

**JORGE HERNAN SANCHEZ TORO**

**Doctor en Ingeniería Química**

**MAESTRÍA EN INGENIERÍAS  
UNIVERSIDAD PONTIFICIA BOLIVARIANA  
SISTEMA DE FORMACIÓN AVANZADA**

**2019**

**Mayo 13 de 2019**

**Xiomara Pineda Serrano**

“Declaro que esta tesis (o trabajo de grado) no ha sido presentada para optar a un título, ya sea en igual forma o con variaciones, en esta o cualquier otra universidad” Art 92 Régimen Discente de Formación Avanzada.

Firma

Xiomara Pineda Serrano

## **AGRADECIMIENTOS**

Al Departamento Administrativo de Ciencia, Tecnología e Innovación de Colombia COLCIENCIAS (beca CT265-2016 No. 121071250588) por el apoyo financiero de este proyecto.

A la Universidad Pontificia Bolivariana por la beca de maestría otorgada.

A mi director de trabajo de grado, ingeniero químico Ph.D. Jorge Hernan Sánchez, por su conocimiento, dirección y acompañamiento.

Al ingeniero químico Ph.D. German Camilo Quintana Marín y a la ingeniera química Ph.D. Adriana Patricia Herrera Barros por la asesoría y aportes realizados en esta investigación.

A los miembros del grupo Pulpa y Papel por el apoyo brindado durante el desarrollo de este proyecto.

A la Universidad de Cartagena por el préstamo de sus instalaciones para el desarrollo de pruebas experimentales.

## CONTENIDO

RESUMEN.....	8
ABSTRACT .....	9
INTRODUCCIÓN.....	10
OBJETIVOS .....	13
1. MARCO TEÓRICO .....	14
1.1. FIBRAS DE CELULOSA.....	14
1.2. EUCALIPTO .....	15
1.3. NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS.....	16
1.4. CLASIFICACIÓN DE LOS MATERIALES MAGNÉTICOS .....	17
1.5. NANOPARTÍCULAS DE FERRITA DE COBALTO .....	20
1.6. MODIFICACIÓN DE LAS FIBRAS DE CELULOSA .....	22
1.7. REOLOGÍA DE SUSPENSIONES DE FIBRA .....	22
2. ESTADO DEL ARTE .....	25
3. METODOLOGÍA.....	32
3.1. PROPIEDADES FISICO-QUÍMICAS Y MORFOLÓGICAS DE LAS FIBRAS DE CELULOSA DE EUCALIPTO.....	32
3.2. SINTESIS DE NANOPARTICULAS DE FERRITA DE COBALTO (CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) ...	34
3.3. MODIFICACION DE FIBRAS DE EUCALIPTO CON NANOPARTICULAS MAGNÉTICAS DE FERRITA DE COBALTO .....	36
3.4. REOLOGÍA DE SUSPENSIONES DE FIBRA DE CELULOSA SIN MODIFICAR Y MODIFICADA.....	39
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	41
4.1. SINTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LAS NANOPARTICULAS DE FERRITA DE COBALTO (CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) .....	41
4.2. FIBRAS DE CELULOSA MODIFICADAS CON NANOPARTICULAS MAGNÉTICAS .....	48
4.3. REOLOGÍA DE LAS SUSPENSIONES DE FIBRA DE CELULOSA SIN MODIFICAR Y MODIFICADA .....	59
5. CONCLUSIONES .....	67
6. RECOMENDACIONES.....	69
7. REFERENCIAS .....	70

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estructura de la celulosa [17].	14
Figura 2. Curvas de magnetización en función del campo magnético aplicado para materiales magnéticos [11].	18
Figura 3. Respuesta magnética de un material al aplicar un campo magnético externo [23].	18
Figura 4. Esquema de la curva de histéresis típica de los materiales ferromagnéticos y Ferrimagnéticos [11].	19
Figura 5. Esquema de la estructura de la ferrita de cobalto [26].	20
Figura 6. Fuerzas mecánicas que hacen que las fibras se unan [32].	23
Figura 7. Diagrama del procedimiento seguido en la síntesis de nanopartículas magnéticas de $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ mediante el método de co-precipitación química.	35
Figura 8. Desintegración de la fibra de celulosa de eucalipto.	36
Figura 9. Modificación química de las fibras de celulosa.	38
Figura 10. Nanopartículas magnéticas de $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ sintetizadas mediante el método de co-precipitación química.	41
Figura 11. Micrografía TEM de las nanopartículas de $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .	42
Figura 12. Histograma de la distribución de tamaños de las nanopartículas.	42
Figura 13. Patrón de difracción de electrones.	43
Figura 14. Espectro EDS de las nanopartículas de $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .	43
Figura 15. Patrones de Difracción de Rayos X correspondientes a las nanopartículas de ferrita de cobalto.	44
Figura 16. Curva de magnetización de nanopartículas de ferrita de cobalto a 300 K.	46
Figura 17. Micrografía electrónica de barrido de las fibras de eucalipto modificadas con nanopartículas de ferrita de cobalto.	48
Figura 18. Espectro EDS de las fibras de eucalipto modificada con nanopartículas de $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .	49
Figura 19. Curvas termogravimétricas de la fibra sin modificar y modificada.	50
Figura 20. Espectro de infrarrojo (FTIR) para las muestras de (a) $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , (b) FSM y (c) FM8.	51
Figura 21. Diagrama de Pareto para el grado de carga.	55
Figura 22. Curvas de magnetización de las fibras modificadas con ferrita de cobalto.	56
Figura 23. Diagrama de Pareto para la magnetización de saturación.	57
Figura 24. Magnetización de saturación vs. grado de carga.	58
Figura 25. Viscosidad aparente de las suspensiones de FSM y FM a diferentes consistencias.	60
Figura 26. Viscosidad aparente contra la velocidad de deformación para las FSM y FM. La línea continua corresponde al ajuste del modelo de Carreau-Yasuda.	61
Figura 27. Esfuerzo de fluencia para las FSM y FM.	63
Figura 28. Esfuerzo de fluencia en función de la consistencia másica y el porcentaje de fibra modificada empleada en la suspensión.	64
Figura 29. Interacción entre la consistencia másica y la temperatura para el esfuerzo de fluencia de las suspensiones de FSM y FM.	65

## LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Morfología de la fibra de <i>Eucalypto Saligna</i> [22]. .....	16
Tabla 2. Diseño de experimentos para la modificación de fibra de eucalipto con nanopartículas magnéticas de ferrita de cobalto. ....	37
Tabla 3. Composición química por elementos de las nanopartículas de ferrita de cobalto. ....	44
Tabla 4. Parámetros calculados a partir del patrón de DRX de $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . ....	46
Tabla 5. Parámetros magnéticos y diámetro del núcleo magnético de la ferrita de cobalto. ....	47
Tabla 6. Propiedades y parámetros morfológicos de la fibra de celulosa de eucalipto. ....	48
Tabla 7. Composición química por elementos de las nanopartículas de ferrita de cobalto. ....	49
Tabla 8. Grado de carga magnética de las fibras modificadas. ....	53
Tabla 9. ANOVA para el grado de carga. ....	54
Tabla 10. Propiedades magnéticas de las fibras modificadas con $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .....	56
Tabla 11. Retención de agua (%WRV). ....	58
Tabla 12. Parámetros del modelo Carreau-Yasuda para las suspensiones de FSM y FM. ....	62

## RESUMEN

En el presente trabajo se estudió el efecto de la temperatura (25 °C y 50°C) y la consistencia (1.0 %, 2.5% y 4.0%) sobre las propiedades reológicas, como viscosidad aparente y esfuerzo de fluencia, de suspensiones de fibra de celulosa modificada con nanopartículas de ferrita de cobalto. Las partículas magnéticas, con un diámetro promedio de 9 nm, se sintetizaron por el método de co-precipitación química y fueron incorporadas en fibras de eucalipto por el método de carga de lumen. A partir de un diseño de experimentos se determinaron las mejores condiciones del proceso de modificación para obtener una suspensión de fibras con mayor carga de nanopartículas y mejor respuesta magnética. Las pruebas reológicas mostraron que las suspensiones de pulpa magnética presentan un esfuerzo de fluencia, así como un comportamiento reo-adelgazante. La viscosidad aparente de la suspensión de pulpa modificada solo se vio afectada por el incremento de la consistencia, y los resultados experimentales muestran una buena correspondencia con el modelo de Carreau-Yasuda. Finalmente, se estableció que el esfuerzo de fluencia puede ser representado a través de una ley de potencia con la consistencia, y que además se ve afectado por el porcentaje de fibra modificada en la suspensión y la temperatura.

**Palabras claves:** Reología, nanopartículas magnéticas, fibras de celulosa, fibras modificadas.

## ABSTRACT

This work reports the effect of temperature (25 ° C and 50 ° C) and consistency (1.0%, 2.5% and 4.0%) on the rheological properties for a modified eucalyptus fiber with cobalt ferrite nanoparticles. The rheological properties evaluated in this investigation were apparent viscosity and yield stress. The magnetic particles with an average diameter of 9 nm were synthesized by the chemical co-precipitation method and were incorporated into eucalyptus fibers by the lumen loading method. Subsequently to the design experiments, the best conditions of the modification process were determined to obtain a suspension of fibers with higher nanoparticle load and better magnetic response. The rheological tests showed that the suspensions of magnetic pulp present a yield stress, as well as a shear thinning behavior. The apparent viscosity of the modified pulp suspension was only affect by the increase in consistency, and the experimental results show a good correspondence with the Carreau-Yasuda model. Finally, it was established that a power law with consistency can represent the yield stress, and this property is affected by the percentage of modified fiber in the suspension and the temperature.

**Keywords:** Rheology, magnetic nanoparticles, cellulose fibers, modified fibers.

## INTRODUCCIÓN

El flujo de suspensiones de fibra es un factor clave en la fabricación de una amplia gama de productos, por ejemplo, compuestos reforzados con fibras, productos alimenticios, papel, alfombras y textiles. La fabricación de papel es una industria importante en casi todos los países, ya que es la encargada de la fabricación de productos vitales para la educación, comunicación, empaque e higiene. La mayoría de las operaciones en esta industria se ocupan del flujo de suspensiones de pulpa con diferentes concentraciones másicas, por lo que las propiedades de flujo (reología) de dichas suspensiones son de gran importancia para la operación óptima de gran parte de las operaciones unitarias en la industria papelera [1][2].

La materia prima principal para el sector paplero es la pasta de celulosa que surge del pulpeo de biomasa lignocelulósica, una fuente sostenible, renovable y abundante que puede satisfacer esta fuerte demanda, ofreciendo una serie de ventajas en cuanto a costo de producción, propiedades físicas y químicas [3]. Para la fabricación de papel, la fuente de biomasa es de gran importancia debido a que establece en el producto terminado ciertas propiedades de resistencia, absorción, blancura, humedad, entre otras. Una de las fibras más empleadas en la industria papelera es el eucalipto, debido a que es una de las especies maderables más cultivadas en Colombia por su rápido crecimiento y alta adaptabilidad a condiciones desfavorables, tales como suelos anegados, suelos con pocos nutrientes y lugares contaminados [4]. El rendimiento de esta especie varía según las condiciones edáficas, climáticas, la disponibilidad de nutrientes, pero sobre todo debido a dos factores: la luz solar de la que dispone en el año y si hay otras especies forestales compitiendo por recursos con ellas. En el mundo, el crecimiento promedio del eucalipto es de  $27 \text{ m}^3/\text{ha}/\text{año}$ , para Colombia se han reportado valores promedio de  $25 \text{ m}^3/\text{ha}/\text{año}$ , que es un valor cercano a la media mundial [5].

Las fibras celulósicas en suspensión exhiben un comportamiento reológico complejo debido a la presencia de fibras flexibles y finas. Estas fibras forman redes que tienden a flocular y ayudan a transmitir esfuerzos, lo que resulta en un comportamiento no newtoniano [6]. Un reflejo de esto se da en la viscosidad de las suspensiones, puesto que al aumentar la

consistencia esta propiedad también aumenta y se generan mayores pérdidas por fricción en los diferentes equipos del proceso [7]. Es así como la incorporación de partículas magnéticas a fibras de celulosa se muestra como una alternativa para el control reológico de las suspensiones de pulpa, de acuerdo a lo evidenciado para suspensiones de nanopartículas magnéticas (ferrofluidos) [8][9] y fibras magnéticas [10].

La modificación de las fibras de celulosa con nanopartículas magnéticas permite pensar en la creación de un nanomaterial con un alto impacto tecnológico, razón por la cual el estudio y desarrollo de éste se ha convertido en una importante y prometedora actividad de investigación científica [11]. Un nanomaterial se concibe como un material "inteligente" en la medida en la que se puedan alterar ciertas propiedades de una manera controlada, como respuesta a un estímulo externo predeterminado tal como la temperatura, pH, fuerzas iónicas, campos magnéticos, etc. [12].

Estos materiales sensibles a estímulos externos pueden experimentar cambios desde su comportamiento en flujo hasta en sus propiedades finales como producto terminado. Así, los materiales "inteligentes" basados en fibras de celulosa modificadas a partir de la incorporación de nanopartículas magnéticas, se presentan como materiales novedosos que poseen grandes ventajas, tales como la posibilidad de manipular la orientación y floculación de las fibras en suspensión tras la aplicación de un campo magnético, hasta su uso en la producción de papel magnético para propósitos de codificación y almacenamiento de información, multi-impresión, y la protección magnética, entre otros [12][13]. A pesar de que una gran cantidad de trabajos de investigación se han enfocado en el estudio de los métodos de síntesis y caracterización de fibras de celulosa con nanopartículas de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) [12] [14] [15] [16], poca atención se ha dado a las propiedades reológicas de estas suspensiones. Además, se ha encontrado pocos trabajos que reportan el uso de nanopartículas de ferrita de cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) sintetizadas por el método de co-precipitación química para la modificación de fibras de celulosa [10][17].

De esta forma, este proyecto de investigación busca establecer el efecto que tienen la consistencia y la temperatura sobre las propiedades reológicas de las suspensiones de fibra modificada con partículas magnéticas. Inicialmente se sintetizaron nanopartículas de ferrita de cobalto por el método de co-precipitación química, las cuales fueron caracterizadas

estructural y morfológicamente mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM), difracción de rayos X (DRX), espectroscopia de energía dispersiva (EDS) y magnetometría de muestra vibrante (VSM). Posteriormente, se efectuó la modificación de las fibras por el método de carga de lumen siguiendo un diseño de experimental  $2^k$  con 5 puntos centrales. Estas fibras modificadas fueron analizadas por microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopia de energía dispersiva (EDS), análisis termogravimétrico (TGA) y espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). Finalmente, las suspensiones de pulpa magnética fueron llevadas a un reómetro rotacional de esfuerzo controlado para evaluar el comportamiento de la viscosidad aparente y el esfuerzo de fluencia, a diferentes consistencias, temperaturas y porcentajes de fibra modificada.

## **OBJETIVOS**

### **OBJETIVO GENERAL**

Evaluar el comportamiento reológico de suspensiones de fibras de celulosa de eucalipto modificadas con nanopartículas magnéticas de ferrita de cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ).

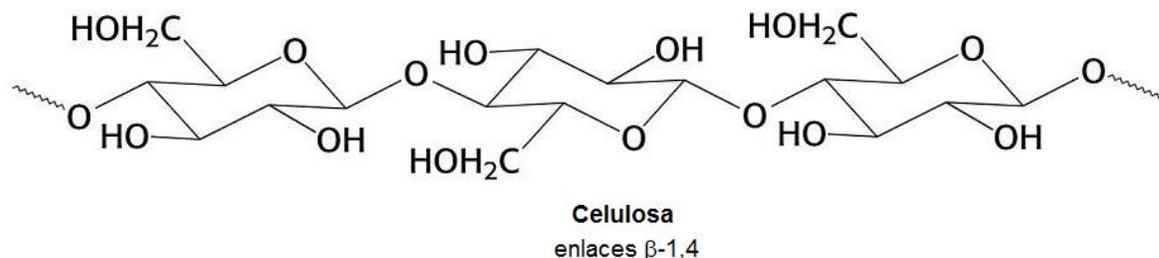
### **OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

1. Determinar las propiedades físico-químicas y parámetros morfológicos de fibras de celulosa de eucalipto.
2. Obtener nanopartículas de ferrita de cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) a partir del método de co-precipitación química.
3. Modificar fibras de eucalipto con las nanopartículas magnéticas de ferrita de cobalto sintetizadas.
4. Establecer el efecto de la temperatura y la consistencia sobre el comportamiento reológico de suspensiones de fibras de celulosa modificada.

# 1. MARCO TEÓRICO

## 1.1. FIBRAS DE CELULOSA

Las plantas fibrosas constan de biomasa lignocelulósica, la cual está compuesta por lignina, hemicelulosas y celulosa. Este tipo de biomasa posee un contenido aproximado de 40 - 45 % de celulosa, 19 - 30 % de hemicelulosa y 22 - 32 % de lignina, sin embargo, es la celulosa la que determina el carácter de la fibra [18] [19]. La celulosa es un hidrato de carbono, compuesta por una cadena lineal de glucosa como monómero, conectada mediante puentes de hidrógeno y fuerzas de van der Waals, formando una estructura cristalina resistente a la hidrólisis [20]. En la Figura 1 se muestra un esquema de la estructura de la celulosa, donde la unidad que se repite consiste en dos unidades consecutivas de anhidroglucosa, conocida como celobiosa [19].



**Figura 1.** Estructura de la celulosa [21].

Las fibras de celulosa podrían describirse como tubos huecos con una longitud media típica de 1 - 3 mm y un diámetro de 15 - 30  $\mu\text{m}$  [6]. Se consideran como un recurso natural atractivo, renovable y abundante [3], ya que exhiben propiedades que satisfacen diversos requerimientos, tales como [19]:

- Alta resistencia a la tracción
- Capacidad de adaptación (flexibilidad)
- Resistencia a la deformación plástica
- Insolubles en agua

- Hidrófila
- Capacidad de enlace
- Capacidad de retener aditivos
- Estables químicamente
- Relativamente incoloras

## 1.2. EUCALIPTO

El eucalipto es una de las principales fuentes para la obtención de fibra de celulosa, este género está constituido por casi 600 especies, de las que sólo dos no son originarias de Australia [22]. El *Eucalyptus Saligna* es una especie de rápido crecimiento que posee una gran cantidad de usos, entre los que se encuentra la elaboración de pasta de celulosa para la industria papelera, y múltiples usos en la industria farmacéutica en la creación de antiinflamatorios, antisépticos, antiespasmódicos y antidiabéticos [5]. Se encuentra naturalmente en la región costera de Queensland y en el Nuevo Gales del Sur (Australia), a una altitud de 0 hasta 900 m, con precipitación media anual entre 1000 y 1780 mm, y un rango de temperatura de 5 a 35 °C. Gracias a su rápido crecimiento, productividad y adaptabilidad, se ha permitido su introducción en sitios de una variada oferta ambiental. En Colombia crece bien entre 1000 y 2000 msnm, y es una de las especies forestales más cultivadas en los departamentos del Cauca, Valle del Cauca, Caldas, Risaralda y Antioquia. Por su alta productividad es la especie preferida para la producción de pulpa de fibra corta. En el país se tienen plantaciones con fines comerciales en un área cultivada de 15984 hectáreas [23].

Las pulpas de eucalipto, especialmente las obtenidas mediante el proceso kraft, son muy apreciadas en el mercado mundial porque le confieren al papel una formación muy uniforme, un alto volumen, unas excelentes características superficiales y una alta porosidad. La razón de dicha superioridad, en comparación con otras plantas frondosas, se debe a las dimensiones de sus fibras, especialmente a la longitud, al diámetro y al espesor de la pared. En la Tabla 1, se presentan los parámetros morfológicos de la fibra de *Eucalyptus Saligna* [22].

**Tabla 1.** Morfología de la fibra de *Eucalipto Saligna* [22].

<b>Características biométricas</b>	<b><i>E. Saligna</i></b>
Longitud de fibra (L), mm	0.83
Espesor pared ( e ), $\mu\text{m}$	3.0
Diámetro fibra (a), $\mu\text{m}$	17
Relación longitud/diámetro	49
Diámetro lumen (lu), $\mu\text{m}$	11
Índice Runkel (2e/lu)	0.55
Coeficie. Flex. (100 lu/a)	5

### 1.3. NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS

En la actualidad existe un gran interés en el diseño y desarrollo de materiales de tamaño nanométrico (nanopartículas, nanovarillas, nanohilos, nanotubos, etc.), los cuales tienen al menos una de sus dimensiones en el rango de 1-100 nm. Como resultado de sus pequeñas dimensiones, estos materiales presentan propiedades únicas y poseen características estructurales y morfológicas que los hacen ideales para cierto tipo de aplicaciones tecnológicas, tales como la informática, la catálisis ambiental y la biomedicina [11][24].

Las nanopartículas tienen tamaños comprendidos entre el de las moléculas y el de las estructuras microscópicas, exhibiendo fenómenos y propiedades físicas muy diferentes de las que se observan en un sólido de tamaño macroscópico con la misma composición química [24][25]. Estas partículas pueden ser obtenidas mediante métodos físicos y químicos. Los métodos físicos consisten principalmente en la subdivisión de un material masivo hasta alcanzar los tamaños nanométricos deseados. Por otro lado, los métodos químicos consisten en el crecimiento de partículas a partir de los átomos constituyentes hasta obtener una estructura cristalina o amorfa [24][26][27]. Los métodos químicos son posiblemente los más usados para la obtención de nanopartículas, entre los que destacan: sol-gel, óxido-reducción, descomposición térmica y co-precipitación [11][28][29]. Dichas técnicas surgen de fundamentos sencillos, pero deben ser ajustadas en todos sus parámetros minuciosamente, ya que determinan factores clave tales como el tamaño de

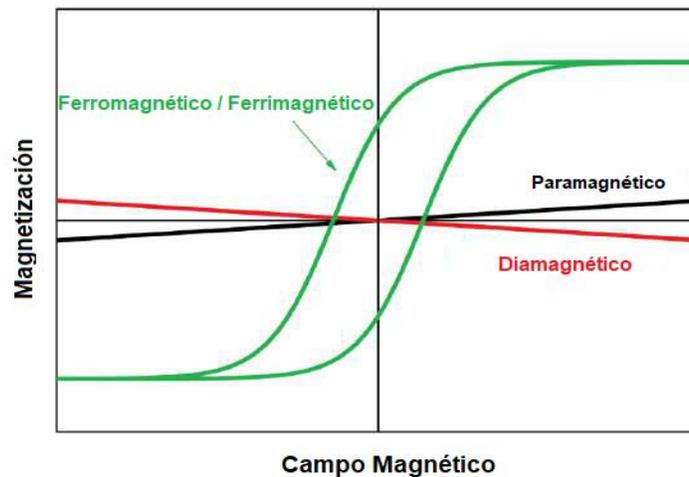
partícula, la distribución de tamaños, su esfericidad, la naturaleza del recubrimiento o su estabilidad en medios acuosos u orgánicos, etc. [29].

Un tipo de nanopartícula que ha generado interés son las nanopartículas magnéticas, ya que pueden ser manipuladas bajo la influencia de un campo magnético externo. Están formadas generalmente por elementos magnéticos, tales como hierro, níquel, oro, platino y cobalto [24][25]. Este tipo de partículas, por su tamaño, presentan una inestabilidad intrínseca que se manifiesta a lo largo del tiempo, además de que su comportamiento magnético es diferente al del material macroscópico. Las nanopartículas magnéticas sin recubrimiento son muy activas químicamente y se oxidan fácilmente en el aire, produciendo una pérdida de magnetismo y su capacidad de dispersarse; por tal razón, en la mayoría de las aplicaciones se emplean recubrimientos como tensoactivos o polímeros para estabilizar y evitar la degradación de las partículas. Sin embargo, cada aplicación potencial de las nanopartículas magnéticas requiere propiedades diferentes de éstas, lo cual conlleva a la clasificación de los materiales según la respuesta al campo magnético externo [27].

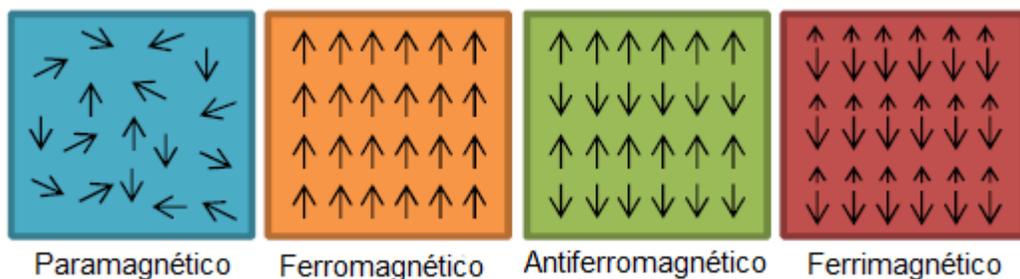
#### **1.4. CLASIFICACIÓN DE LOS MATERIALES MAGNÉTICOS**

La clasificación de los materiales según la respuesta al campo magnético se puede dar en cinco formas básicas de magnetismo: diamagnetismo, paramagnetismo, ferromagnetismo, antiferromagnetismo y ferrimagnetismo [11]. En el diamagnetismo los materiales muestran una repulsión débil como respuesta a un campo magnético. Esta propiedad es independiente de la temperatura y se observa en materiales que tienen completas las subcapas electrónicas, presentando una susceptibilidad magnética negativa. Los materiales cuyos momentos magnéticos atómicos no están apareados exhiben paramagnetismo. En éste tipo de materiales el momento magnético es diferente de cero y el material adquiere una magnetización cuando se encuentra bajo la acción de un campo magnético. La susceptibilidad magnética es ligeramente positiva y es directamente proporcional al campo magnético. Por otro lado, los materiales que se catalogan como ferromagnéticos (hierro, níquel y cobalto) presentan, por debajo de la temperatura de Curie, momentos magnéticos atómicos de igual magnitud y alineados de manera paralela. No obstante, el comportamiento conocido como antiferromagnetismo se caracteriza por tener

una magnetización neta nula. Por último, el material es ferrimagnético cuando los electrones al encontrarse por debajo de la temperatura de Curie están alineados de forma anti paralela, pero su momento magnético resultante no se anula [11][25] [27]. En la Figura 2 y la Figura 3 se presenta la curvas de magnetización y la respuesta magnética de un material al aplicar un campo magnético externo, según su forma básica de magnetismo.



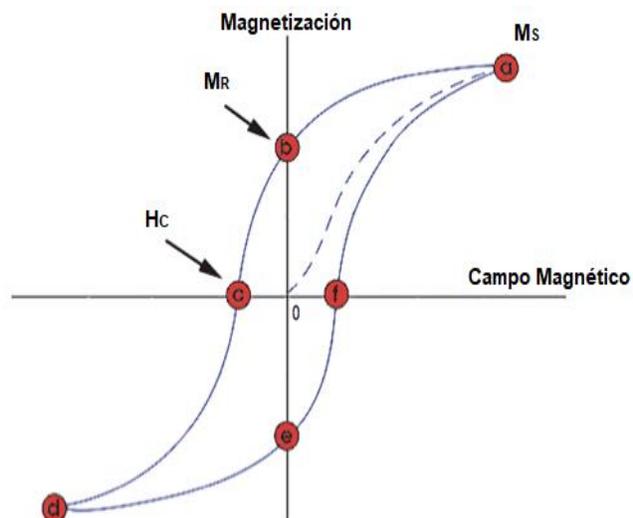
**Figura 2.** Curvas de magnetización en función del campo magnético aplicado para materiales magnéticos [11].



**Figura 3.** Respuesta magnética de un material al aplicar un campo magnético externo [27].

En el caso de los materiales ferromagnéticos y ferrimagnéticos, las curvas de magnetización exhiben histéresis magnética, como se muestra en la Figura 2 y la Figura 4. La histéresis magnética se entiende como el fenómeno por el cual se mantiene una señal magnética en el material tras retirar el campo magnético externo, es decir que la muestra se magnetiza. Para un material ferromagnético o ferrimagnético, inicialmente

desmagnetizado ( $M = 0$  y  $H = 0$ ), la magnetización aumenta con el incremento del campo magnético aplicado hasta alcanzar su punto máximo que corresponde a la magnetización de saturación ( $M_s$ ). A partir de este punto la magnetización no aumenta a pesar de que se siga aplicando un campo magnético externo. Una vez retirado el campo, la muestra no pierde toda su magnetización y retiene una magnetización no nula (punto b) conocida como magnetización remanente ( $M_R$ ). Al aplicar un campo magnético en la dirección opuesta, se puede lograr que la magnetización del material sea cero (punto c). El punto c se conoce como el campo coercitivo ( $H_C$ ), que es el campo magnético necesario para desmagnetizar el material. Al continuar aumentando la intensidad del campo magnético en dirección opuesta, surge de nuevo una magnetización, la cual aumenta hasta alcanzar la magnetización de saturación en sentido negativo. Finalmente, si se varía el campo aplicado en el sentido positivo, la magnetización cambia siguiendo la curva d-e-f-a. La curva de histéresis a-b-c-d-e-f-a es reproducible en ciclos consecutivos.

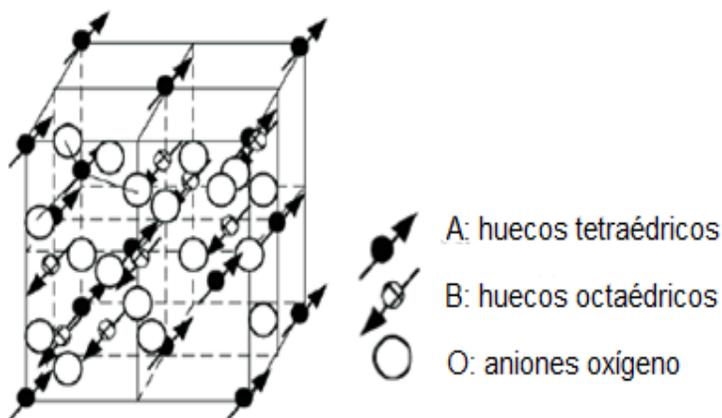


**Figura 4.** Esquema de la curva de histéresis típica de los materiales ferromagnéticos y Ferrimagnéticos [11].

De ésta forma, la caracterización de los materiales magnéticos se efectúa mediante los parámetros magnéticos  $M_s$ ,  $M_R$  y  $H_C$  extraídos de la curva de histéresis.

## 1.5. NANOPARTÍCULAS DE FERRITA DE COBALTO

La ferrita de cobalto es un óxido doble de hierro (III) y cobalto (II), cuya fórmula molecular es  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ . Este material es ampliamente estudiado por su elevada anisotropía magnética, moderada magnetización de saturación, buena estabilidad química y dureza mecánica. Presenta una estructura tipo espinela inversa, es decir, es una red cúbica centrada en las caras (FCC) de aniones oxígeno, en la cual los iones Fe (III) ocupan todos los huecos tetraédricos y la mitad de los octaédricos, mientras que los iones Co (II) ocupan la otra mitad de los huecos octaédricos, como se muestra en la Figura 5 [11][30]. Las propiedades magnéticas de este material están influenciadas por el tamaño de las partículas. Dado que a escalas del orden de los 10 a 100 nm las nanopartículas son consideradas como partículas monodominio, se convierten en un material interesante para aplicaciones tecnológicas como la fabricación de dispositivos magnéticos para grabación y almacenamiento de información [31].



**Figura 5.** Esquema de la estructura de la ferrita de cobalto [30].

Las nanopartículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  presentan una fuerte dependencia entre los métodos de obtención y las propiedades magnéticas [11][28]. Existen varias técnicas para producir nanopartículas magnéticas, pero el método más empleado es la co-precipitación química debido a su simplicidad y bajo costo [29][31]. En esta síntesis es necesario partir de una mezcla de sales de  $\text{CoCl}_2$  y  $\text{FeCl}_3$  suspendidas en un medio alcalino en solución acuosa, posteriormente, la solución es sometida a varios procesos como calentamiento, decantación magnética y secado [31]. Generalmente al sintetizar nanopartículas

magnéticas se obtienen formaciones de aglomerados de partículas, lo que dificulta el estudio de las propiedades magnéticas de estos nanomateriales debido a la interacción entre las partículas [11].

En el caso de las nanopartículas de ferrita de cobalto, el comportamiento magnético se puede estimar partiendo de la función de Langevin  $L(\xi)$  [32]:

$$L(\xi) = \frac{M}{M_s} = \left( \coth \xi - \frac{1}{\xi} \right), \quad (1)$$

con

$$\xi = \frac{\mu_0 M_d H \pi d_m^3}{6kT}, \quad (2)$$

$$M_s = \phi M_d, \quad (3)$$

donde  $M$  es la magnetización de las nanopartículas,  $M_s$  es la magnetización de saturación,  $M_d$  es la magnetización de dominio,  $\mu_0$  es la permeabilidad del espacio libre,  $H$  es el campo magnético aplicado,  $d_m$  es el diámetro magnético de la partícula,  $k$  es la constante de Boltzmann,  $T$  es la temperatura del sistema y  $\phi$  es la fracción volumétrica de material magnético.

La función de Langevin  $L(\xi)$  puede ser analizada en sus valores asintóticos para valores altos y bajos del parámetro  $\xi$ . De ésta manera se tiene que:

Para campos altos:

$$M = \phi M_d - \frac{6kT\phi}{\pi\mu_0 d_m^3} \left( \frac{1}{H} \right) \quad (4)$$

Para campos bajos:

$$X_0 = \left[ \frac{dM}{dH} \right]_{H \rightarrow 0} = \frac{\pi\mu_0 M_d^2 d_m^3 \phi}{18kT}, \quad (5)$$

donde  $X_0$  es la susceptibilidad inicial del material.

De las ecuaciones (4) y (5) se pueden obtener el diámetro del núcleo magnético de las nanopartículas y su desviación geométrica  $\sigma_s$  usando una distribución log-normal [33].

$$d_M = \left[ \frac{18kTX_0}{\pi\mu_0\phi M_d^2} \right]^{1/3} \quad (6)$$

$$\sigma_s = \left[ \frac{1}{9} \ln \left( \frac{3X_0H_0}{\phi M_d} \right) \right]^{1/2}, \quad (7)$$

donde, desde la ecuación (4),  $\phi$  se obtiene del intercepto de la curva  $M$  vs.  $1/H$ , y  $H_0$  es el valor de  $H$  para  $M = 0$ .

## 1.6. MODIFICACIÓN DE LAS FIBRAS DE CELULOSA

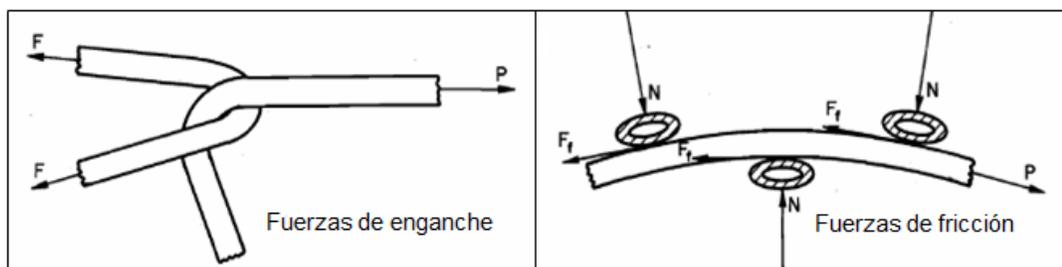
El método de carga de lumen es una de las técnicas empleadas para la modificación química de fibras de celulosa. Este método consiste en la incorporación de partículas en la cavidad interna de las fibras (lumen) con la ayuda de un sistema de agitación y la adición de un agente de retención [15]. Al emplear nanopartículas magnéticas para la modificación química de las fibras, se logra que las fibras de celulosa sean sensibles ante la presencia de un campo magnético externo [13][14]. Este proceso de incorporación presenta la ventaja de proteger las partículas con la pared celular de la fibra, lo que conlleva a una mejor unión entre las fibras en posteriores aplicaciones, como lo es la formación de papel magnético [15].

## 1.7. REOLOGÍA DE SUSPENSIONES DE FIBRA

La reología de suspensiones de fibras juega un papel clave en la mayoría de las operaciones unitarias de fabricación de papel. En este tipo de industria, las suspensiones de pulpa se procesan en una amplia gama de consistencias másica (%  $C_m$ ), siendo ésta

uno de los factores más importantes en la modificación de sus propiedades reológicas. El potencial de las fibras para formar redes que ayudan a transmitir esfuerzos, proporciona a estas suspensiones un comportamiento bastante diferente al de otras suspensiones de partículas sólidas. De esta manera, se ha observado un comportamiento no-Newtoniano para estas suspensiones, a concentraciones tan bajas como 0.5 % en peso. Por lo tanto, las suspensiones de fibras pueden mostrar una variedad de fenómenos reológicos, tales como viscoplasticidad, reo-adelgazamiento, reo-engrosamiento, tixotropía, efectos extensionales, y viscoelasticidad [34] [35].

La gran relación de aspecto de las fibras (20-100) conduce a una serie de contactos entre las partículas, lo que tiene un gran efecto en la reología de la suspensión. Al incrementarse la consistencia, la interacción entre las fibras pasa de ser un contacto ocasional a convertirse en un contacto continuo, debido a que se reduce el espacio libre para el movimiento de las mismas. Estas fuerzas de contacto entre las fibras, tales como enganches y fricción (Figura 6), conducen a un aumento en la resistencia de la suspensión al flujo. Adicionalmente a estas fuerzas de interacción, en un flujo cortante las fibras tienden a agregarse en “flocs”, con una longitud característica superior al de una fibra, con una mayor concentración que el promedio de la suspensión, y con una mayor resistencia. Debido a esto las suspensiones de fibras deben considerarse como fluidos heterogéneos, tanto en masa como en resistencia, y no pueden tratarse como un fluido continuo, ya que las fibras y los “flocs” tienen una dimensión característica mayor a la del campo de flujo, un factor importante en la reología de suspensiones de pulpa [34].



**Figura 6.** Fuerzas mecánicas que hacen que las fibras se unan [34].

Algunas de las propiedades reológicas más importantes de las suspensiones de fibras son el esfuerzo de fluencia ( $\tau_y$ ) y la viscosidad aparente ( $\eta$ ). El esfuerzo de fluencia es sin duda una de las propiedades reológicas más importantes de las suspensiones de fibras. A menos que este sea excedido no se presenta flujo en la suspensión. Indica el esfuerzo mínimo necesario que debe ser aplicado a la suspensión para que ésta pase de un comportamiento de sólido elástico a uno como fluido viscoso. Por otro lado, la viscosidad aparente se refiere a la resistencia al flujo, que una vez el esfuerzo de fluencia es superado, se define como la relación entre el esfuerzo aplicado y la velocidad de deformación [34].

Los efectos de estas propiedades reológicas en los diferentes sistemas de flujo son de gran importancia para la industria papelera, ya que repercuten directamente en el consumo de energía para la agitación, desintegración, refinamiento y transporte de la suspensión. Las pérdidas por fricción en tuberías y accesorios incrementan por la presencia de las fibras; aún a consistencias inferiores al 1% la caída de presión es superior que para el flujo de agua pura.

## 2. ESTADO DEL ARTE

En las últimas décadas ha habido un creciente interés en el estudio de las fibras de celulosa, ya que poseen propiedades prometedoras, tales como gran resistencia mecánica, biocompatibilidad, hidrofiliidad, termoestabilización, alta capacidad de sorción y apariencia óptica alterable [12]. Estos estudios se han enfocado particularmente en la investigación de la modificación de las fibras de celulosa para mejorar sus propiedades interfaciales y convertirlas en nuevo material biopolimérico funcional [36], que puede tener posibles aplicaciones en productos de papel y embalaje, membranas, médicos y alimentarios, textiles, etc [37].

En el caso de la industria papelera se han empleado las fibras de celulosa modificadas para la elaboración de papel magnético, sin embargo, no se han reportado los efectos de estas fibras modificadas sobre la reología de las suspensiones para dicho proceso. El papel magnético es obtenido desde suspensiones de fibras de celulosa y partículas magnéticas, generalmente maghemita ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) y magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), procesadas en hojas flexibles o rollos a partir de la deposición de las fibras magnéticas desde una suspensión acuosa, con el fin de obtener medios magnéticos de grabación y almacenamiento de información [14]. En cuanto a la obtención de las nanopartículas, Chia et al. [17][38] reportaron la síntesis in situ por la técnica de co-precipitación química mediante la adición de sales férricas con una relación estequiométrica ( $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ) igual a 2 en una solución alcalina de NaOH. La reacción ocurre durante 1 h a 60 °C para favorecer la nucleación y el crecimiento de las partículas. Una vez terminada la reacción efectuaron el lavado de las fibras para eliminar el exceso de nanopartículas. Por otro lado, Lopez et al. [39] reportaron un proceso de síntesis similar al de Chia et al., manteniendo la misma relación estequiométrica e igual agente precipitante. Sin embargo, una vez finalizado el lavado de las nanopartículas, éstas fueron modificadas con una solución de ácido oleico y llevadas a un proceso de calentamiento con agitación durante 2 h a una temperatura de 80 °C, con el fin de estabilizar y dispersar las partículas. Finalmente, esta solución de nanopartículas modificadas se dejó enfriar a temperatura ambiente para posteriormente ser lavadas y secadas.

Montes de Oca et al. [30] sintetizaron nanopartículas de ferrita de cobalto mediante el proceso sol-gel usando como surfactantes el bromuro de cetiltriethylamonio (CTAB) y el ácido oleico. Cuando usaron ácido oleico, obtuvieron nanopartículas de  $4.1 \pm 1.0$  nm en las cuales el surfactante permanecía adherido a la nanopartícula aún después del proceso de lavado. Al emplear el CTAB, lograron nanopartículas de  $10.5 \pm 2.2$  nm. Para comparar realizaron una prueba sin surfactante, en la cual se observaron partículas más grandes y aglomeradas, con lo cual resaltaron la función del surfactante en la obtención de partículas monodispersas y más pequeñas. En otra investigación, Londoño et al. [28] sintetizaron nanopartículas magnéticas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  bajo condiciones de confinamiento en un molde nanoporoso de alúmina anódica. Los resultados logrados evidenciaron la formación de nanopartículas magnéticas aglomeradas con forma elipsoidal dentro y en la superficie del sustrato poroso. Debido al efecto de confinamiento, las fases sintetizadas dentro de los poros fueron diferentes de aquellas obtenidas en condiciones ambiente.

Park et al. [40] reportaron la síntesis a gran escala de nanopartículas magnéticas monodispersas obtenida por el método de descomposición termal, indicando un mecanismo para la formación de los nanocristales basado en la separación de los pasos de nucleación y de crecimiento mediante el control del aumento de la temperatura del disolvente. La etapa de nucleación la identificaron a temperaturas comprendidas entre 200 y 240 °C, lo cual fue atribuida a la disociación de un ligando de oleato del metal precursor. En esta investigación se observó que el mayor crecimiento de los nanocristales se dio a una temperatura de aproximadamente 300 °C, lo cual se atribuyó a la disociación de los dos ligandos oleato restantes. Posteriormente, las nanopartículas se dejaron crecer a 320 °C durante 30 min. Una vez finalizada la síntesis, las nanopartículas las lavaron con etanol y secaron a temperatura ambiente. Por otro lado, Herrera et al. [18][41] estudiaron la síntesis de nanopartículas magnéticas, tales como magnetita y ferrita de cobalto siguiendo el procedimiento descrito por Park. Reportaron la síntesis de nanopartículas monodispersas con tamaños de 15 nm, las cuales se pudieron dispersar en un medio acuoso después del intercambio de ligandos de ácido oleico por una molécula de silano-funcional. Estas nanopartículas fueron modificadas con el polímero natural carboximetil dextran usando química de carbodiimidas, formando enlaces covalentes entre las moléculas de Carboximetil Dextran (CMDx) y las nanopartículas; esto con el fin de prevenir la desorción

de este polímero en posteriores aplicaciones de hipertermia con fluidos magnéticos, un tratamiento novedoso contra el cáncer.

Por su parte, Sagadevan et al. [42] emplearon el método hidrotermal para sintetizar nanopartículas de ferrita de cobalto. Estudiaron mediante diferentes técnicas la cristalinidad, las propiedades morfológicas y ópticas de las partículas. Encontraron que el tamaño medio de las partículas era de 14 nm, presentando un considerable grado de aglomeración y una forma esférica con una superficie extremadamente porosa.

Con el propósito de disminuir las pérdidas de resistencia mecánica de las fibras y la baja retención de partículas inorgánicas, es necesario introducir el material magnético en el lumen de las fibras y lavar eficientemente la superficie exterior [43]. Es así como la incorporación de partículas magnéticas a las fibras de celulosa se puede realizar por carga del lumen o síntesis *in situ*. De esta manera, Raymond et al. [44] sintetizaron ferritas en fibras de celulosa obtenidas de pulpa mecánica sulfatada por el método *in situ*. Logrando una alta magnetización de saturación y poca agregación de partículas debido a la alta concentración de lignina presente en la fibra de madera usada. Carrazana-García et al. [43] obtuvieron papel superparamagnético de pulpa de bagazo de caña a partir de la síntesis *in situ* de ferritas sustituidas (Co, Ni). Observaron una mayor coercitividad (500 Oe) del papel modificado con partículas de cobalto-ferrita en comparación con otros cationes sustitutos. Por su parte, Shen et al. [43] reportaron que el proceso de cargar el lumen por el método de síntesis *in situ* fue más sencillo y fácil de controlar, puesto que las partículas magnéticas se formaron directamente en el lumen de fibra. El tamaño y la distribución de las nanopartículas sintetizadas fueron más homogéneos y uniformes, lo cual permitió un mejor control de las propiedades magnéticas del papel. Por otro lado, Marchessault et al. [14] encontraron que fibras magnéticas obtenidas por el método de carga del lumen tienden a alinearse en un campo magnético y que la anisotropía de las fibras puede ser manipulada hidrodinámicamente para obtener papel orientado axialmente. Sin embargo, el papel magnético obtenido es ferrimagnético, contrario al obtenido vía *in situ* el cual presenta un comportamiento superparamagnético debido al pequeño tamaño de las partículas.

Las propiedades de papel magnético obtenido a través del método de carga del lumen y los factores que afectan el proceso de incorporación de partículas magnéticas en las fibras,

fueron estudiadas por Zakaria et al. [15][38][45] para suspensiones de pulpa Kenaf con magnetita. Sus resultados muestran un mejoramiento de las propiedades magnéticas y un detrimento de las propiedades mecánicas del papel al aumentar el grado de carga de partículas magnéticas. Adicionalmente, determinaron los factores directamente relacionados con el grado de carga de partículas, dentro de los cuales están la dosis del polímero de retención, el tiempo de impregnación y la velocidad de agitación. Una comparación de los métodos de obtención de pulpas magnéticas fue realizada por Chia et al. [38] al incorporar partículas de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  en pulpas kraft no blanqueadas. Ellos encontraron una mayor respuesta magnética de las pulpas obtenidas por carga del lumen, pero una mejor distribución y homogeneidad de tamaños de las partículas en las pulpas magnéticas sintetizadas por el método in situ, lo que también fue determinado por Long et al. [46] para pulpas blanqueadas de píceas modificadas con magnetita.

La obtención de propiedades especiales en el papel a través de partículas magnéticas también ha sido tema de estudio por algunos investigadores. Li et al. [47] reforzaron pulpa de madera con nanofibrilas orientadas unidireccionalmente con ayuda de un campo magnético. La orientación se logró gracias a la anisotropía diamagnética de las nanofibrilas. Los resultados muestran un aumento en el módulo de almacenamiento en la dirección perpendicular al campo y una mayor resistencia del material reforzado. Así mismo, fibras de celulosa repelentes al agua han sido sintetizadas usando nanopartículas magnéticas de ferrita de manganeso [48] y ferrita [49]. En el primer caso las fibras de celulosa fueron recubiertas con un nanocompuesto de cianoacrilato/ $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  y en el segundo caso las nanopartículas de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  fueron incorporadas a las fibras en presencia de  $\text{CO}_2$  supercrítico. En ambos casos se obtuvo un material resistente al agua.

Respecto a las investigaciones relacionadas en el estudio de la reología de las suspensiones de fibras, Derakhshandeh [1] estudió la reología de suspensiones de fibra comercial para diferentes concentraciones de fibra entre 0.5 – 6.0 wt% usando un reómetro convencional y una técnica reométrica que utiliza un velocímetro doppler ultrasónico (UDV). En este estudio se determinó que el esfuerzo aparente de fluencia para suspensiones de pulpa se puede correlacionar con la concentración de fibras mediante un modelo de ley de potencia, y se evidenció que las suspensiones de pulpa exhiben un cambio en el comportamiento reológico cuando la concentración de fibras aumenta más allá de un valor

crítico tomando en cuenta el tamaño y flexibilidad de la fibra. Por su parte, Tatsumi et al. [50] investigaron la constante de flujo y las propiedades viscoelásticas de suspensiones de fibras de celulosa como función de la concentración de la suspensión y la forma de las fibras, para lo cual emplearon un reómetro de placas paralelas, celulosa microcristalina, celulosa bacteriana y fibras de celulosa fibriladas. Determinaron una correlación de ley de potencia entre el módulo elástico y la concentración de la suspensión, en la cual surge un término relacionado con los diferentes tipos de fibras que tiene en cuenta sus propiedades estructurales y que permite aplicarla a una amplia gama de fibras. Otra aproximación para determinar el comportamiento reológico de suspensiones de fibras la tuvieron Sewrin et al. [51], quienes usaron suspensiones de pulpa kraft en un rango de consistencias del 3 % al 8 % para realizar mediciones en cizalla oscilatoria mediante un viscosímetro de platos paralelos. Identificaron una fuerte viscoelasticidad no lineal a altas amplitudes de esfuerzo, determinaron que los módulos de almacenamiento y pérdida aumentan con la concentración de fibras y son independientes de la frecuencia de la oscilación aplicada, además, establecieron una ley de potencia para predecir el módulo de almacenamiento como una función de la concentración másica.

Silveira et al. [2][52][53] han reportado estudios sobre factores que afectan la determinación de la viscosidad aparente de las suspensiones de pulpa, como lo son la consistencia de la suspensión, longitud de la fibra, temperatura, mezcla de fibras y pH. En su primer estudio establecieron la viscosidad aparente de suspensiones de pulpas kraft blanqueadas de eucalipto y pino como una función de la consistencia de la suspensión y la longitud de fibra. Encontraron que la viscosidad aparente aumenta tanto con la consistencia como con la longitud de fibra, ajustando un modelo matemático para describir este aumento. Posteriormente, continuaron la investigación evaluando los efectos de la temperatura y la mezcla de fibras de eucalipto y pino sobre la viscosidad aparente de la suspensión, para lo cual realizaron mediciones en un intervalo de 15 a 75 °C y consistencias entre 0.2 y 1 %. Llegaron a la conclusión que la viscosidad aparente de las suspensiones con mezclas de diferentes fibras se puede determinar a partir de un promedio másico de las viscosidades de las suspensiones acuosas de las dos especies a la misma consistencia. Además, encontraron que la viscosidad aparente es inversamente proporcional a la temperatura de la suspensión. Por último, estudiaron el efecto del pH sobre la viscosidad aparente de suspensiones de pulpa con consistencias entre 0.05 y 1 % y pH en un rango de 2 a 12, sus

resultados muestran que la viscosidad es claramente dependiente del pH, es decir, para suspensiones ácidas la viscosidad disminuye cuando el pH aumenta, mientras que incrementa con el pH en medios básicos. Además, encontraron una correlación lineal entre la viscosidad y el pH de la suspensión.

Desde otra perspectiva, Cui y Grace [35] resaltan que las fuerzas entre las fibras se consideran como un parámetro importante aún a bajas concentraciones volumétricas menores o iguales a 1%, ya que son determinantes en las características del flujo de pulpas en las operaciones de la industria papelera. Indican que la interacción entre fibras y partículas puede causar floculación, afectando el régimen de flujo, mezclado y contacto entre las fases en suspensión. También concluyen que el flujo multifásico de pulpas difiere considerablemente del flujo de suspensiones con partículas esféricas, debido a las propiedades y naturaleza de las fibras en suspensión.

Por su parte, Sánchez et al. [9][54] en un primer estudio evaluaron en diferentes condiciones el efecto de la consistencia (0.5 % - 4.0 %) y la temperatura (20 °C, 40 °C y 60 °C) sobre las propiedades reológicas (esfuerzo de fluencia y la viscosidad aparente) de suspensiones de pulpa de bagazo caña de azúcar blanqueada. Usaron un reómetro rotacional de esfuerzo controlado, con una geometría de cilindros concéntricos y un rotor de álabes de cuatro palas. Encontraron que el esfuerzo de fluencia aumentaba al aumentar la consistencia de la suspensión de la pulpa y disminuía con el aumento de la temperatura, lo cual se daba particularmente a mayor consistencia (4%), es decir, lograron determinar que el esfuerzo de fluencia está influenciado tanto por la consistencia como por la temperatura. Sobre la viscosidad aparente, encontraron que esta propiedad solo es afectada por la consistencia de la suspensión y que además el modelo de Carreau-Yasuda se ajusta exitosamente a los resultados experimentales. Adicionalmente, observaron que todas las suspensiones mostraron un comportamiento de adelgazamiento por cizalla. Más tarde continuaron con la investigación, esta vez evaluaron el efecto de la consistencia y la temperatura sobre las propiedades viscoelásticas de las suspensiones de pulpa de bagazo caña de azúcar blanqueada. Los resultados mostraron un efecto notable de la consistencia en los módulos elásticos y viscosos, además de un ligero efecto de la temperatura, especialmente en

consistencias menores que 3.0 %. Asimismo, encontraron que el efecto de la temperatura sobre la viscosidad compleja no fue significativo.

Por otro lado, la magnetoreología de suspensiones de fibras magnéticas fue estudiada teórica y experimentalmente por Lopez-Lopez et al. [10] y Kuzhir et al. [55] para suspensiones de microfibras de cobalto. Ellos encontraron que el esfuerzo de fluencia de la suspensión es controlable con el campo magnético aplicado, y que además el valor de este esfuerzo es 2-3 veces superior al de una suspensión de microesferas de cobalto. Adicionalmente, observaron que bajo la acción de un campo magnético la red de fibras tiende a alinearse, pero la fricción entre las fibras no permite una completa alineación en la dirección del campo.

Finalmente, la revisión de diferentes trabajos de investigación referentes al uso de nanopartículas para la modificación de fibras de celulosa y su implicación en las propiedades de la suspensión y del papel formado, pueden encontrarse en diferentes referencias especializadas [12] [56] [57].

### **3. METODOLOGÍA**

#### **3.1. PROPIEDADES FÍSICO- QUÍMICAS Y MORFOLÓGICAS DE LAS FIBRAS DE CELULOSA DE EUCALIPTO**

##### **3.1.1. Contenido de humedad**

La determinación del contenido de humedad de las muestras de fibra de celulosa se llevó a cabo en un analizador de humedad halógeno HE73 (Mettler Toledo, Estados Unidos) a una temperatura de 105 °C.

##### **3.1.2. Alfa Celulosa**

Se empleó el método propuesto en la norma TAPPI 203 cm-99 para determinar el contenido de alfa- celulosa de la fibra de eucalipto. Inicialmente se mezclaron en un vaso de precipitados 5 g de pulpa (base seca) con 75 mL de NaOH al 17.5 % y se agitaron hasta que la pulpa estuvo completamente dispersa, luego se adicionaron 25 mL de NaOH al 17.5 % y se llevó a una temperatura de 25 °C. Después de un período de 30 min desde la primera adición del reactivo de NaOH al 17.5 %, se agregaron a la suspensión de pulpa 100 mL de agua destilada a 25 °C y se agitó bien con una varilla. Luego se dejó el vaso de precipitados en el baño termostático durante un período de 30 minutos y posteriormente se agitó de nuevo. Inmediatamente se procedió a realizar una transferencia de la suspensión a un embudo de filtración, donde es importante resaltar que se desecharon los primeros 10 a 20 mL del filtrado, y luego se recogieron aproximadamente 100 mL del filtrado en un matraz de filtración limpio y seco. Finalmente, en un matraz de 250 mL se llevaron 25 mL del filtrado y 10 mL de dicromato de potasio 0.5 N, luego se adicionó con precaución 50 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado, se mezcló durante 15 minutos y después se agregó 50 mL de agua destilada y se dejó enfriar a temperatura ambiente. A la solución anterior se adicionaron 2 - 4 gotas de indicador de Ferroin y se tituló con una solución de sulfato de amonio ferroso 0.1 N hasta obtener un color purpura. De igual manera se preparó el blanco, sin embargo, se sustituyó el filtrado de la pulpa con 12.5 mL de NaOH y 12.5 mL de agua destilada.

### **3.1.3. Viscosidad Intrínseca de Celulosa**

La viscosidad intrínseca se determinó con base en la norma ASTM D1795-13. Para esta prueba es indispensable una solución de cuprietilendiamina (CED) 1.0 M. Dicha solución se preparó inicialmente al mezclar una solución de etilendiamina 2.5 M y 52 g de hidróxido de cobre por cada mol de etilendiamina y se dejó en reposo durante 48 h. Posteriormente se tomaron 5 mL de la solución de CED y se diluyeron en 100 mL de agua destilada para realizar una titulación potenciométrica con ácido sulfúrico 1 N hasta obtener un pH de 3.05. Después se añadieron 25 mL de solución de ácido acético 2 M y 3 g de yoduro de potasio, consecutivamente se tituló con una solución de tiosulfato de sodio 0.2 N hasta que el color café desapareció. Luego se adicionaron 5 mL de solución de almidón y nuevamente se tituló hasta que el color azul se desvaneció. Por último, se agregó 1 g de tiocianato de Amonio y se continuó la titulación hasta que el color se desvaneció completamente.

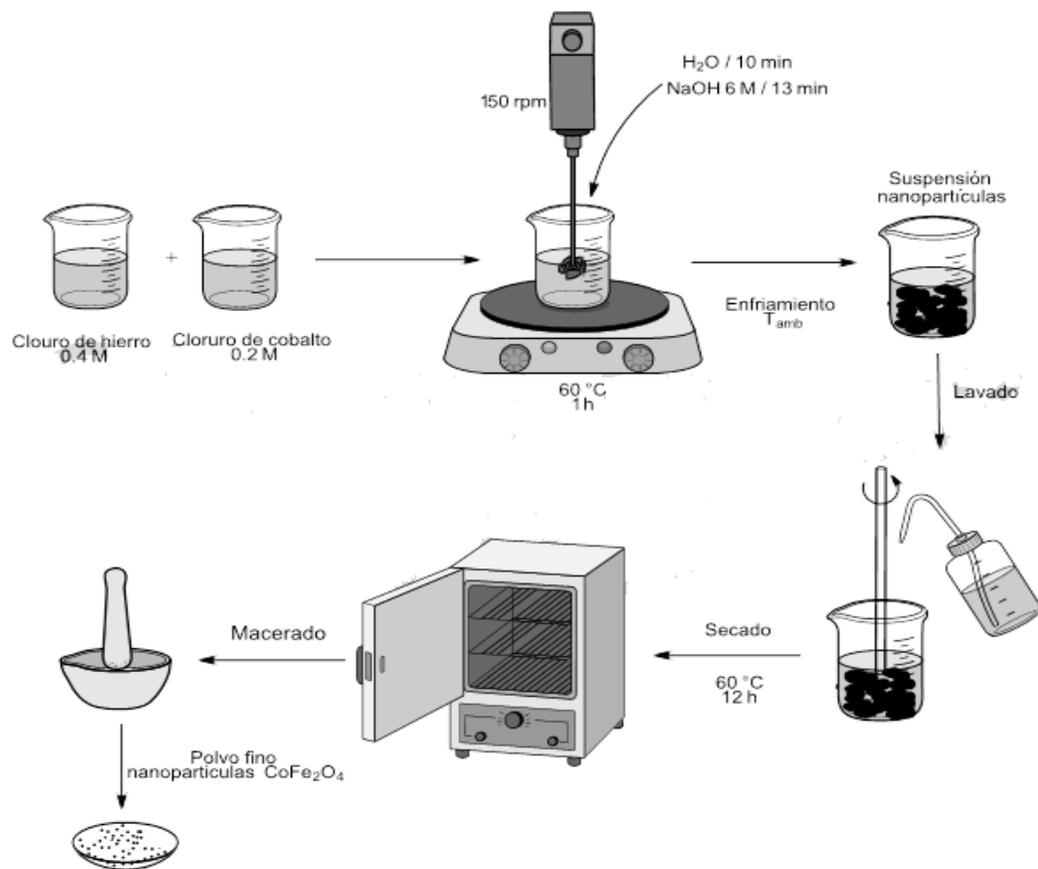
Para la determinación de la viscosidad intrínseca de la celulosa se desintegró en un envase de disolución 0.15 g de pulpa de eucalipto con 25 mL de agua destilada. Seguidamente se añadieron 25 mL de la solución de CED y se mezcló hasta que la fibra estuvo completamente disuelta. Luego la dispersión se llevó a un sistema de enfriamiento en donde alcanzó una temperatura de 25 °C, en seguida se colocó una porción de la solución en el viscosímetro por succión y se determinó el tiempo de flujo a 25 °C.

### **3.1.4. Medición de parámetros morfológicos de la fibra**

Para esta prueba se tomaron 22 g de pulpa (base seca), se “rasgó” manualmente y se remojó en agua desmineralizada. Posteriormente se llevó a un desintegrador de pulpa JSR (JSR Instruments, India) para obtener una suspensión de fibra, la cual se sometió a una serie de diluciones para alcanzar una consistencia de 0.3 %. Finalmente se procedió a la lectura de las suspensiones en un analizador de fibras MorFi Compact V 9.6. La medición de los parámetros morfológicos de la pulpa de eucalipto se realizó por triplicado.

### 3.2. SINTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE FERRITA DE COBALTO (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)

La síntesis de nanopartículas de ferrita de cobalto (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) se realizó por el método de co-precipitación química a partir de las sales de cloruro de hierro hexahidratado (FeCl<sub>3</sub>·6 H<sub>2</sub>O) y cloruro de cobalto hexahidratado (CoCl<sub>2</sub>·6 H<sub>2</sub>O) manteniendo una relación 2:1 y su respectiva estequiometría en un medio alcalino. Para esto se preparó una solución de 100 mL de FeCl<sub>3</sub>·6 H<sub>2</sub>O 0.4 M y una solución de 100 mL de CoCl<sub>2</sub>·6 H<sub>2</sub>O 0.2 M, posteriormente dichas soluciones se mezclaron al mismo tiempo y se agitaron a 150 rpm a una temperatura de 60 °C. Una vez alcanzada la temperatura se adicionaron a la mezcla 50 mL de una solución de hidróxido de sodio (NaOH) 6M como agente precipitante, consecutivamente se realizaron adiciones de 2 mL de agua destilada cada 10 min y 2 mL de NaOH 6 M cada 13 min hasta alcanzar un tiempo de reacción de 1 h. Durante la reacción la solución cambió a un color negro característico de este material magnético y presentó un pH básico entre 11-12. Después de la precipitación, la solución se dejó enfriar a temperatura ambiente, luego se procedió a realizar el lavado y decantación magnética de las partículas de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> con el fin de retirar los compuestos de sodio y cloro, para esto se lavó el precipitado dos veces con agua destilada y una vez con etanol hasta alcanzar un pH de 10. Finalmente el precipitado se secó en un horno a 60 °C durante 12 h, quedando una pasta compacta, ésta se dejó enfriar y se procedió a macerar en un mortero de ágata hasta obtener un polvo fino [39]. En la Figura 7 se presenta un diagrama de la síntesis de nanopartículas de ferrita de cobalto.



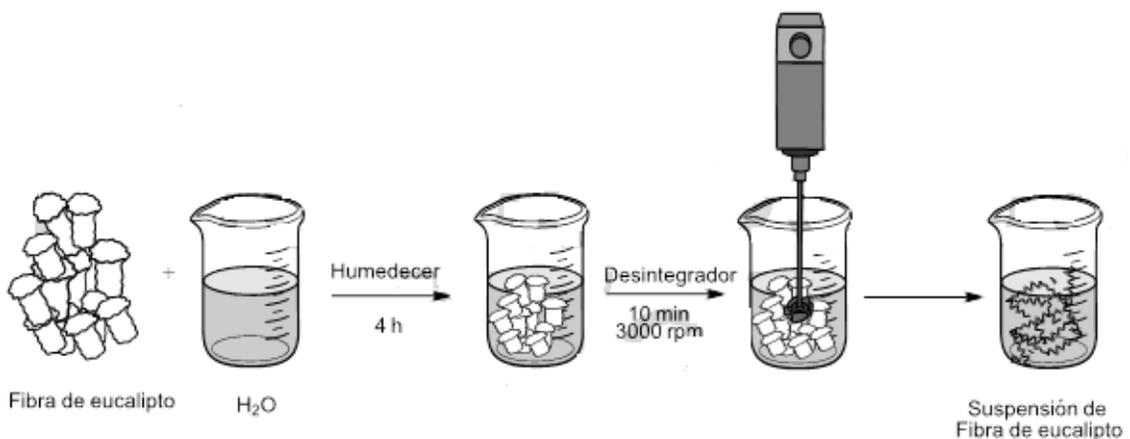
**Figura 7.** Diagrama del procedimiento seguido en la síntesis de nanopartículas magnéticas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  mediante el método de co-precipitación química.

Las nanopartículas de ferrita de cobalto sintetizadas fueron caracterizadas estructural y morfológicamente mediante Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM) y Difracción de Rayos X (DRX). Luego se determinó la composición química de las nanopartículas por medio de Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS). Finalmente, se estimó las propiedades magnéticas por Magnetometría de Muestra Vibrante (VSM).

### 3.3. MODIFICACION DE FIBRAS DE EUCALIPTO CON NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS DE FERRITA DE COBALTO

#### 3.3.1. Desintegración de la pulpa de eucalipto

La desintegración de la pulpa de eucalipto se realizó con base en la norma TAPPI T205 sp-02. Para esto se tomaron 10 g de muestra de fibra de eucalipto haciendo referencia al material en base seca, se “rasgó” manualmente en trozos pequeños, se mezclaron con 824 mL de agua destilada a  $20 \pm 2$  °C y se dejó humedecer durante 4 horas. Posteriormente, se llevó dicha solución al desintegrador de pulpa JSR Instruments durante 10 minutos a 3000 rpm hasta que las fibras se dispersaron completamente, Figura 8.



**Figura 8.** Desintegración de la fibra de celulosa de eucalipto

#### 3.3.2. Modificación química de la fibra de eucalipto con nanopartículas de ferrita de cobalto (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)

La modificación química de las fibras de eucalipto con nanopartículas magnéticas de ferrita de cobalto se realizó mediante del método de carga de lumen, Figura 9. Para dicha modificación, se mezcló una suspensión de fibra de eucalipto al 1.2 % de consistencia con nanopartículas magnéticas y se llevó a agitación constante siguiendo un diseño de experimentos. Posteriormente se efectuó la adición de 2% de polietilenimina (PEI) referido al material en base seca y se agito la suspensión durante 4 horas a 400 rpm [38], esto con

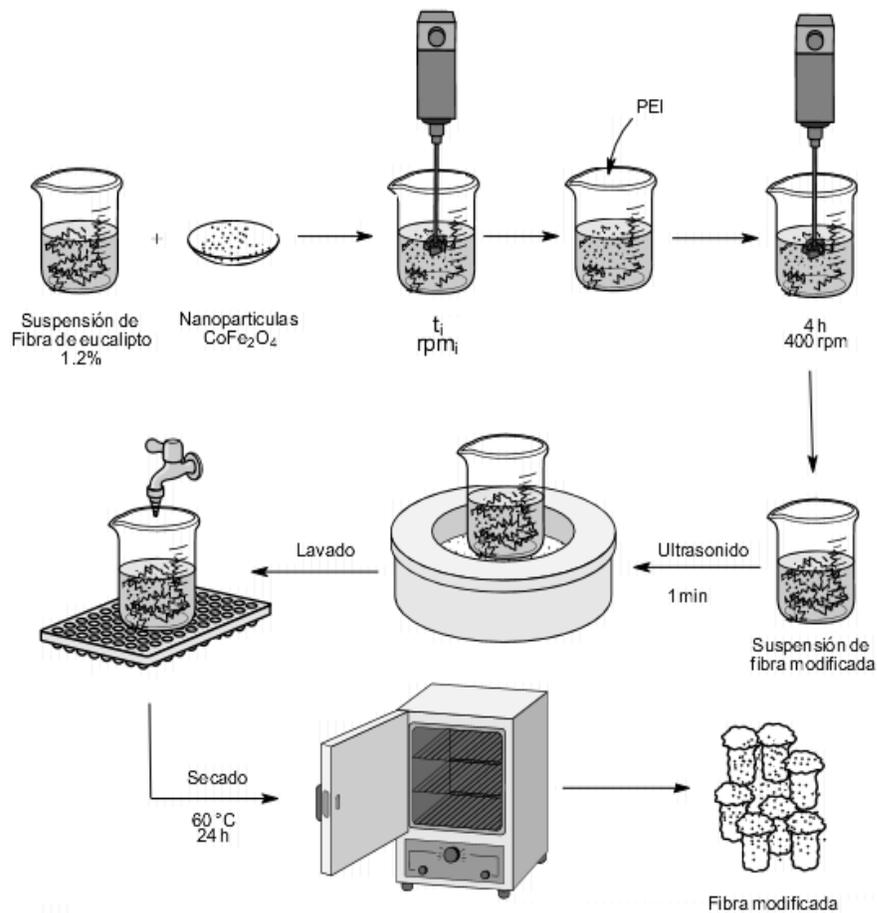
el fin de mejorar la retención de las nanopartículas en el lumen de la fibra [16] [38]. Luego se sometió la suspensión de fibras modificadas a ultrasonido por 1 min para promover el desprendimiento de las nanopartículas que no se encontraban bien adheridas a la superficie de la fibra. Seguidamente se realizó un proceso de flotación para separar las fibras modificadas y las nanopartículas que no se depositaron en la fibra. Inmediatamente se lavaron las fibras modificadas en un tamiz de 140 mallas con agua corriente alrededor de 20 min. Por último, se realizó el secado de las fibras modificadas en un horno Termolab Dies a 60 °C durante 24 h.

Para estudiar el efecto de las condiciones de modificación de las fibras, se realizó un diseño de experimentos factorial  $2^3$  con adición de 5 puntos centrales. Los factores considerados se presentan a continuación con sus respectivos niveles: Dosis de nanopartículas (20 y 100 %, referido a la masa de fibra en base seca), velocidad de agitación de la mezcla de fibras y nanopartículas (400 y 1000 rpm), y tiempo de agitación sin adición de PEI (30 y 60 min).

**Tabla 2.** Diseño de experimentos para la modificación de fibra de eucalipto con nanopartículas magnéticas de ferrita de cobalto.

Ensayo	Dosis nanopartículas (% BFS)	Velocidad de agitación (rpm)	Tiempo agitación sin PEI (min)
1	60%	700	45
2	60%	700	45
3	60%	700	45
4	100%	400	30
5	20%	400	30
6	20%	1000	30
7	20%	400	60
8	100%	400	60
9	100%	1000	60
10	60%	700	45
11	100%	1000	30
12	20%	1000	60
13	60%	700	45

Para este diseño de experimento se seleccionaron como variables de respuesta el grado de carga magnética (% Grado de carga), el valor de retención de agua (% WRV) y la magnetización de saturación ( $M_s$ ).



**Figura 9.** Modificación química de las fibras de celulosa.

### 3.3.2.1. % Grado de carga

El grado de carga magnética de las fibras modificadas (FM) se refiere a la cantidad de nanopartículas magnéticas incorporadas en las fibras de eucalipto. Para establecer esta variable se siguió la norma TAPPI T 211 om-02, en donde se pesó 1 g de la muestra con humedad conocida y se sometió a una calcinación en una mufla a  $525 \pm 25\text{ }^\circ\text{C}$  en un crisol de porcelana por un periodo de una hora. Luego de la calcinación, se pasó la muestra a un desecador para que se enfriara sin adquirir humedad y se pesaron rápidamente. De igual

forma, se examinó una muestra de fibra sin modificar (FSM), lo que permitió la corrección del contenido de cenizas, y poder determinar así el grado de carga de las fibras modificadas empleando la ecuación 8 [58].

$$\% \text{Grado de carga} = \frac{\text{Peso final FM} - \text{Peso final FSM}}{\text{Peso inicial de la muestra}} \times 100 \quad (8)$$

### 3.3.2.2. Valor de retención de agua (% WRV)

Para la medición del valor de retención de agua (WRV) de las fibras, se sumergió 1 g de muestra en agua destilada durante una hora. Luego las fibras hinchadas fueron centrifugadas a 3000 rpm durante 15 min en un tubo de centrifuga con un pequeño tamiz en el fondo que permitió el paso de agua. Posteriormente las fibras filtradas se pesaron y se llevaron a un horno a 105 °C durante 24 horas. La retención de agua en las fibras se calcula mediante la Ecuación 9 [59]:

$$\% \text{WRV} = \frac{W_{\text{húmedo}} - W_{\text{seco}}}{W_{\text{húmedo}}} * 100 \quad (9)$$

Donde,  $W_{\text{húmedo}}$  es el peso de la fibra después de ser centrifugado y  $W_{\text{seco}}$  es el peso absoluto de la fibra.

## 3.4. REOLOGÍA DE SUSPENSIONES DE FIBRA DE CELULOSA SIN MODIFICAR Y MODIFICADA

Las medidas reológicas se realizaron en un reómetro rotacional de esfuerzo controlado DHR-2 (TA Instruments, DE, USA) utilizando un rotor de cuatro palas, 38 mm de altura y 15 mm de diámetro, ubicado en un contenedor cilíndrico. El contenedor tiene un diámetro interno de 30 mm, lo que garantiza un espaciamiento entre el rotor y la pared interna mayor a 5 veces el tamaño característico de las partículas suspendidas. El sistema cuenta con un control de temperatura Peltier para efectuar las pruebas a 25 °C y 50 °C. Se prepararon

suspensiones de fibra sin modificar y fibra modificada con consistencias de 1.0%, 2.5% y 4.0% en peso. En el caso de las fibras modificadas se evaluaron dos tipos de suspensiones, la primera se preparó con un 50 % de fibra modificada (FM50), y la segunda con 100% de fibra modificada (FM100).

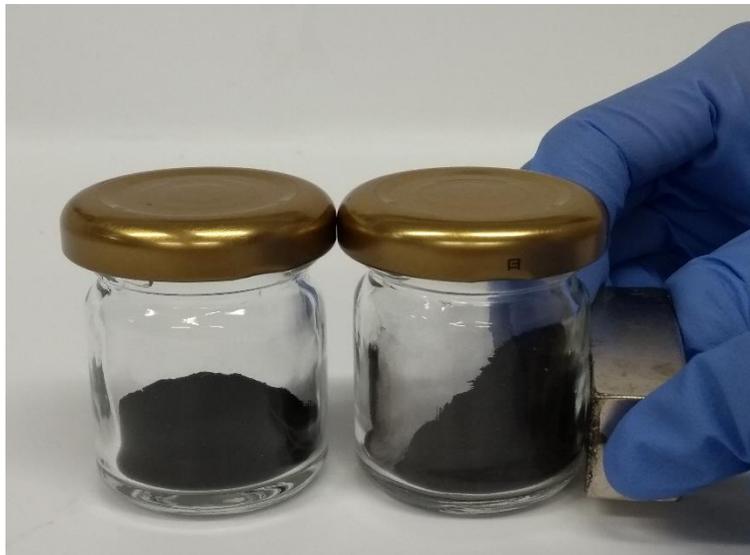
Todas las muestras fueron pre-cizalladas a una velocidad de deformación de  $200 \text{ s}^{-1}$  durante 60 s, con el fin de eliminar cualquier historia estructural relacionada con la ubicación de la muestra en el dispositivo, seguido de un tiempo de relajación para recuperar parte de su estructura.

A partir de las pruebas reológicas se determinaron las funciones materiales de esfuerzo de fluencia estático y la viscosidad aparente como función la velocidad de deformación, para las diferentes suspensiones de fibra modificada y sin modificar. Para la viscosidad aparente se obtuvo una curva de flujo estacionario, realizando un barrido logarítmico de la velocidad de deformación entre  $0.2$  y  $400 \text{ s}^{-1}$ , donde cada punto experimental fue registrado después de que se alcanzó una viscosidad de estado estacionario. Por otro lado, el esfuerzo de fluencia estático fue determinado a partir de un barrido oscilatorio de la deformación en un rango de 0.01 a aproximadamente 50 % y una frecuencia de 1.0 Hz, registrando la componente en fase del esfuerzo oscilatorio  $\sigma' = G' \gamma$  en el punto de desviación de la linealidad [60]. En ésta última ecuación,  $G'$  es el módulo elástico y  $\gamma$  la deformación del material.

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

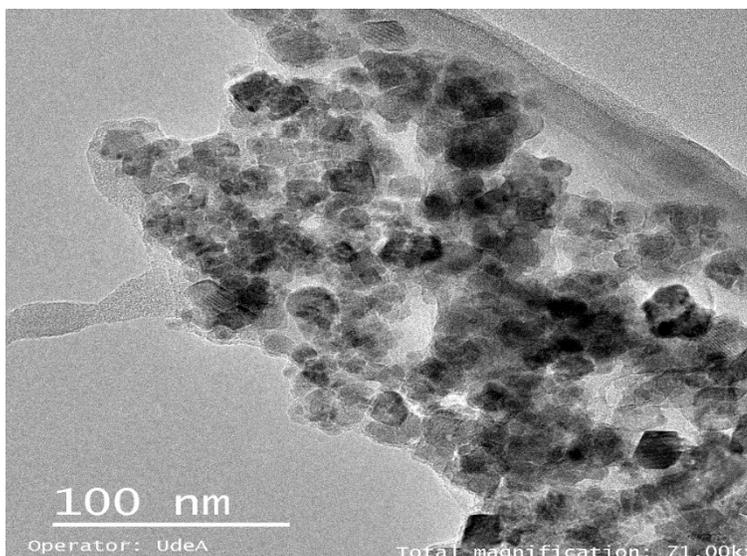
### 4.1. SINTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LAS NANOPARTÍCULAS DE FERRITA DE COBALTO ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ )

Se lograron sintetizar nanopartículas magnéticas de ferrita de cobalto mediante el método de co-precipitación química. En la Figura 10 se evidencia como las nanopartículas sintetizadas responden a la presencia de un campo magnético externo.



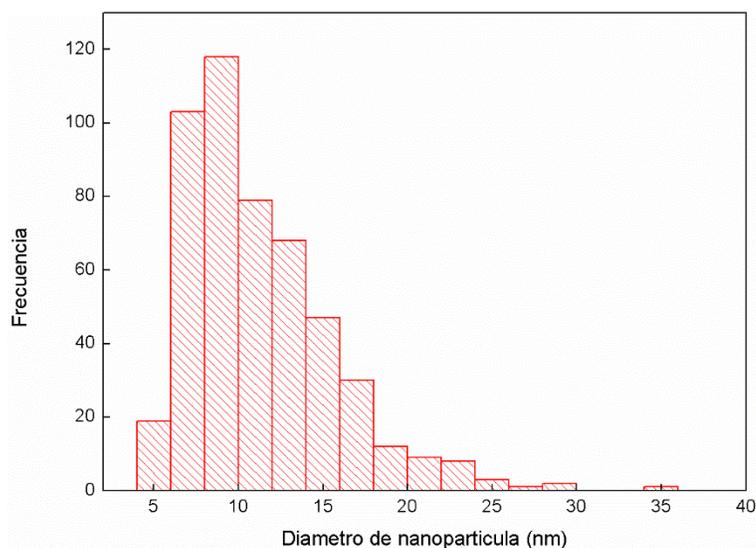
**Figura 10.** Nanopartículas magnéticas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  sintetizadas mediante el método de co-precipitación química.

Este nanomaterial fue sometido a una serie de análisis para determinar su tamaño y estructura cristalina. Inicialmente, se realizó una micrografía electrónica de transmisión (Tecnai F-20 Super Twin 200 kv, USA). para las nanopartículas de ferrita de cobalto, Figura 11. En ésta se evidencia que las nanopartículas presentan una morfología poco regular y polidispersa, debido a que el proceso seleccionado de síntesis no permite control sobre la forma y el tamaño de partícula [29]. También se observa una fuerte aglomeración de las partículas, ocasionada por las fuerzas atractivas de Van der Waals y las interacciones magnetostáticas entre ellas [24][30][33].



**Figura 11.** Micrografía TEM de las nanopartículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

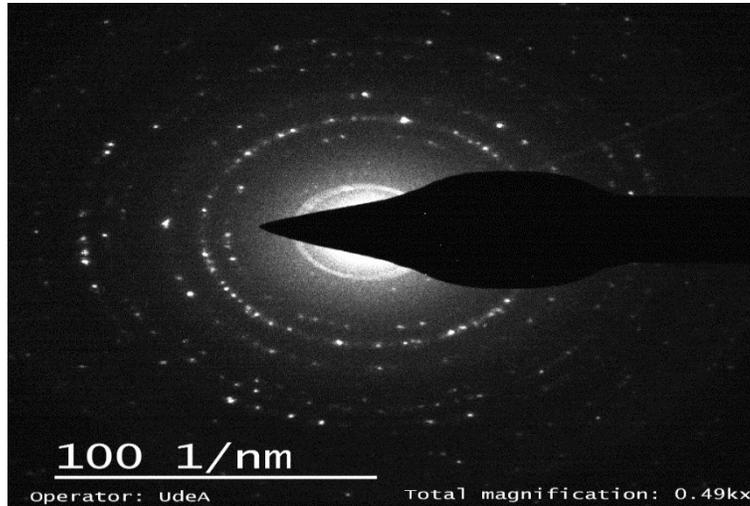
A partir de las imágenes se pudo determinar la distribución de tamaños de partículas a través de medidas individuales de cerca de 500 nanopartículas (Figura 12). Se encontró que el 23.6% de éstas tienen un diámetro promedio entre 8 y 10 nm.



**Figura 12.** Histograma de la distribución de tamaños de las nanopartículas.

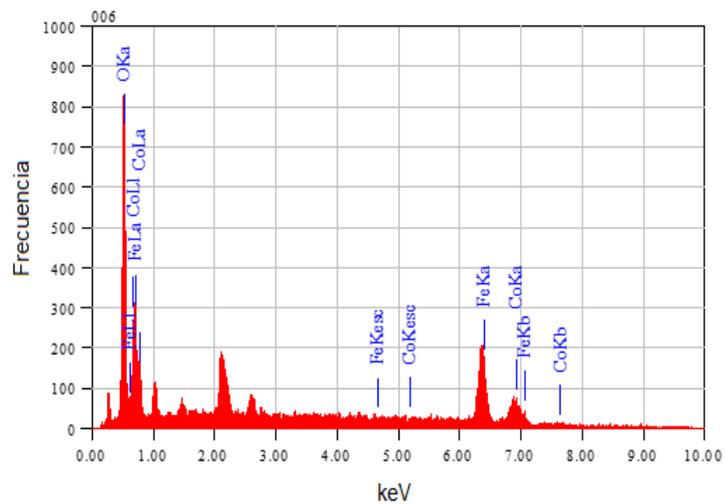
Adicionalmente, por medio de la micrografía TEM también se pudo observar el patrón de difracción de electrones, Figura 13. El patrón de difracción muestra anillos de difracción

bien definidos, lo cual indica una alta cristalinidad en la estructura de las nanopartículas [31][61].



**Figura 13.** Patrón de difracción de electrones.

Otra de las técnicas empleadas para la caracterización de las nanopartículas fue la espectroscopia de energía dispersiva (JEOL JCM-6000, USA), con la que se pudo determinar la composición química de las nanopartículas (Figura 14). El espectro evidencia la presencia de cobalto, hierro y oxígeno, lo cual es acorde con la composición química de la ferrita de cobalto, que es un óxido doble de hierro (III) y cobalto (II). En la Tabla 3 se presenta un resumen de la composición química por elemento arrojada por el EDS.



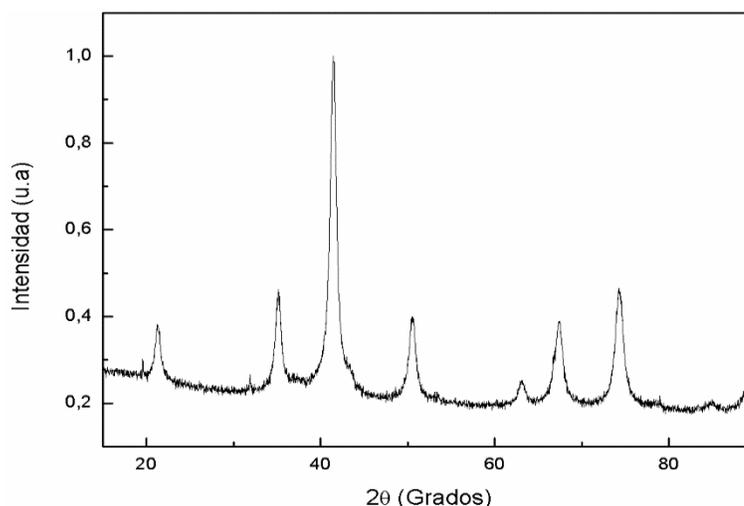
**Figura 14.** Espectro EDS de las nanopartículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

**Tabla 3.** Composición química por elementos de las nanopartículas de ferrita de cobalto.

Elemento	% Masa	% Átomo
O	25.29	54.64
Fe	47.37	29.32
Co	27.34	16.04

A partir de la composición química por elementos se logró establecer que la relación Fe/Co existente en las nanopartículas es de 1.73, lo cual sugiere que se logró sintetizar la ferrita de cobalto con una estequiometría nominal muy cercana a la formulada inicialmente.

Posteriormente, las nanopartículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  fueron analizadas por difracción de rayos X (Xpert PANalytical Empyrean Serie II, USA). La medición se realizó con un ángulo de difracción entre de  $15^\circ$  a  $90^\circ$ , logrando obtener los patrones de DRX correspondientes a este material (Figura 15). Todos los picos de difracción fueron asociados a la estructura cúbica de ferrita de cobalto sin la presencia de alguna impureza. Todos los picos obtenidos por análisis de DRX fueron asignados por comparación con datos del “Joint Committee in Powder Diffraction Standards” (JCPDS). En el difractograma se observan los picos característicos de la ferrita de cobalto que corresponden de mayor a menor intensidad con los planos (311), (440), (220), (400), (511), (111), (422) a valores  $2\theta$  de  $41.44^\circ$ ,  $74.17^\circ$ ,  $35.18^\circ$ ,  $50.60^\circ$ ,  $67.33^\circ$ ,  $21.21^\circ$  y  $63.09^\circ$ , respectivamente [42][62].



**Figura 15.** Patrones de Difracción de Rayos X correspondientes a las nanopartículas de ferrita de cobalto.

A partir del procesamiento de los patrones de DRX se pudo establecer el tamaño del cristal ( $D$ ) mediante la ecuación de Scherrer [42][63]:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (10)$$

donde  $\lambda$  es la longitud de onda de rayos X (radiación  $\text{CuK}_\alpha$  y es igual a 0.154056 nm),  $\theta$  representa el ángulo de difracción de Bragg, y  $\beta$  es el FWHM (“Full Width Half Maxima”) del pico de DRX que aparece en el ángulo de difracción  $\theta$ . Se encontró que el tamaño promedio de las nanopartículas de ferrita de cobalto fue de aproximadamente 9 nm, que es similar al tamaño de cristal obtenido mediante la microscopia electrónica de transmisión. Estos resultados son cercanos a los reportados en la literatura, donde Flores-Urquizo et al. [62] y Lopez et al. [31], empleando el mismo método de síntesis, determinaron que el tamaño del cristal era de 7 y 11 nm, respectivamente.

Asimismo, a partir de los patrones de difracción se estimaron otros parámetros de red cristalina tales como la distancia interplanar ( $d_{hkl}$ ), el parámetro de látice ( $a$ ), volumen de la celda unitaria ( $V$ ) y la densidad de rayos X ( $dx$ ), por medio de las siguientes expresiones [64]:

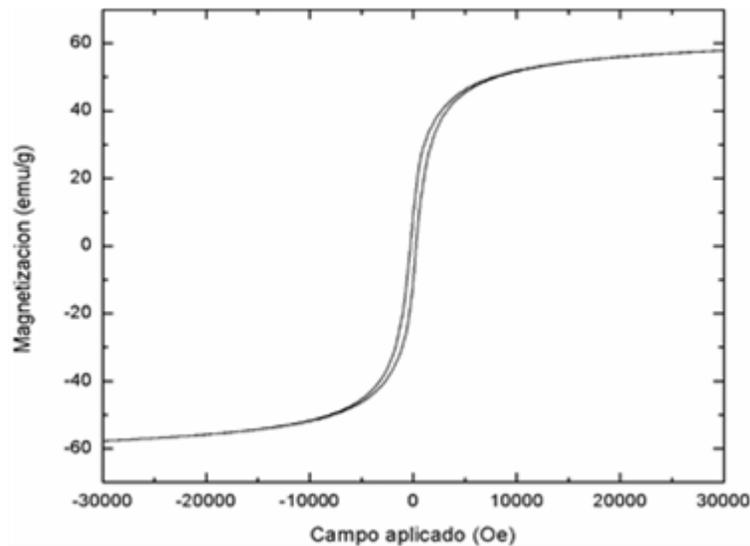
$$\begin{aligned} d_{hkl} &= \frac{\lambda}{2 \sin \theta}, \\ a &= \sqrt{d_{hkl}^2 (h^2 + k^2 + l^2)}, \\ V &= a^3, \\ dx &= \frac{8M}{Na^3}, \end{aligned} \quad (11)$$

Donde  $M$  y  $N$  representan el peso molecular de la ferrita de cobalto y el número de Avogadro, respectivamente. Los resultados obtenidos son tabulados en la Tabla 4.

**Tabla 4.** Parámetros calculados a partir del patrón de DRX de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

Parámetro	Valor
Distancia interplanar ( $d_{hkl}$ )	2.12
Parámetro de láctice ( $a$ ) (Å)	7.22
Volumen de la celda unitaria ( $V$ ) (Å <sup>3</sup> )	376.62
Densidad de rayos X ( $\rho_x$ ) (g/cm <sup>3</sup> )	8.28

Finalmente, la caracterización magnética de las nanopartículas sintetizadas fue realizada en un sistema de medidas de propiedades físicas PPMS (Quantum Design, USA), donde se efectuaron medidas de histéresis magnética isotérmica (MVH) variando el campo magnético desde -30000 Oe hasta 30000 Oe a una razón de 75 Oe/s y a una temperatura constante de 300 K. En la Figura 16 se presenta la curva de magnetización obtenida para las nanopartículas de ferrita de cobalto.



**Figura 16.** Curva de magnetización de nanopartículas de ferrita de cobalto a 300 K.

La muestra de nanopartículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  presenta histéresis magnética estrecha, lo cual indica que requiere una pequeña cantidad de energía disipada para invertir la magnetización [24]. Además, exhibe un comportamiento ferrimagnético, lo cual puede deberse al ordenamiento de la estructura cristalina de forma antiparalela entre los dos iones

magnéticos ( $\text{Fe}^{+3}$  y  $\text{Co}^{+2}$ ), ubicados en las posiciones tetraédricas y octaédricas de la estructura espinela [11] [24] [65].

De la curva de magnetización de las nanopartículas de ferrita de cobalto se obtuvieron parámetros magnéticos tales como la magnetización de saturación ( $M_s$ ), la magnetización remanente ( $M_r$ ) y la coercitividad ( $H_c$ ); y empleando las ecuaciones 6 y 7 se pudieron calcular el diámetro del núcleo magnético ( $d_M$ ) de las partículas y su desviación geométrica ( $\sigma_s$ ). Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 5 conjunto con valores encontrados en otros estudios.

**Tabla 5.** Parámetros magnéticos y diámetro del núcleo magnético de la ferrita de cobalto.

Parámetro	Investigación	Raut et al. [66]	Houshiar et al. [67]
$M_s$ (emu/g)	57.8	65.6	55.8
$M_r$ (emu/g)	9.30	71.9	25
$H_c$ (Oe)	261.28	1116.9	850
$d_M$ (nm)	$5.5 \pm 0.33$	-	-

Al revisar los resultados obtenidos se puede decir que la magnetización remanente es inferior a los datos encontrados en la literatura, lo que indica que la magnetización de las nanopartículas sintetizadas en esta investigación presentan mayor facilidad para alinearse a lo largo del eje después de la eliminación del campo aplicado [65]. En los estudios realizados por Raut et al. y Houshiar et al., se obtuvieron tamaños de nanopartículas promedio de 52 y 49.5 nm, respectivamente, al observar los valores de la coercitividad y el tamaño promedio de partícula se puede afirmar que la coercitividad es directamente proporcional con el tamaño de partícula [67]. Dado que se logró una magnetización de saturación alta y baja coercitividad, las nanopartículas de ferrita de cobalto sintetizadas serían aptas para medios de grabación [64][65].

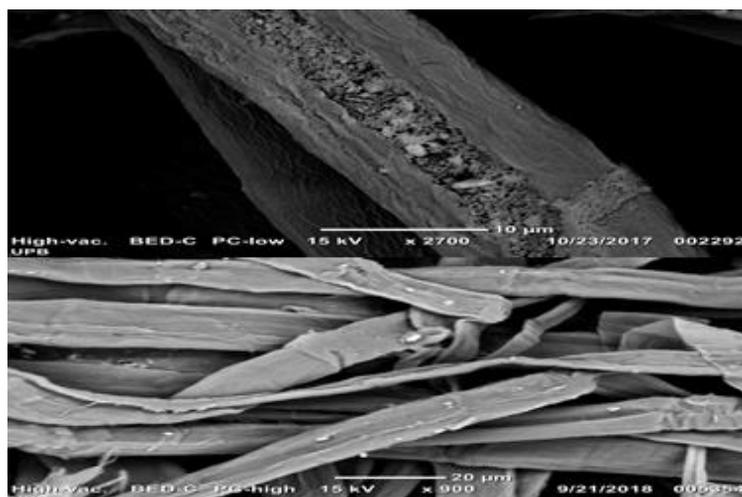
#### 4.2. FIBRAS DE CELULOSA MODIFICADAS CON NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS

Inicialmente las fibras de celulosa de eucalipto fueron caracterizadas con el fin de establecer sus propiedades físico-químicas (alfa celulosa y viscosidad intrínseca) y sus parámetros morfológicos. En la Tabla 6 se presentan dichas propiedades.

**Tabla 6.** Propiedades y parámetros morfológicos de la fibra de celulosa de eucalipto.

Propiedad	Valor	Unidad
Alfa celulosa	89.28	(%)
Viscosidad intrínseca	5.86	(Dl/g)
Longitud ponderada	0.83	(mm)
Espesor ponderado	17.1	( $\mu\text{m}$ )
Coarseness	6.58	(mg/100m)

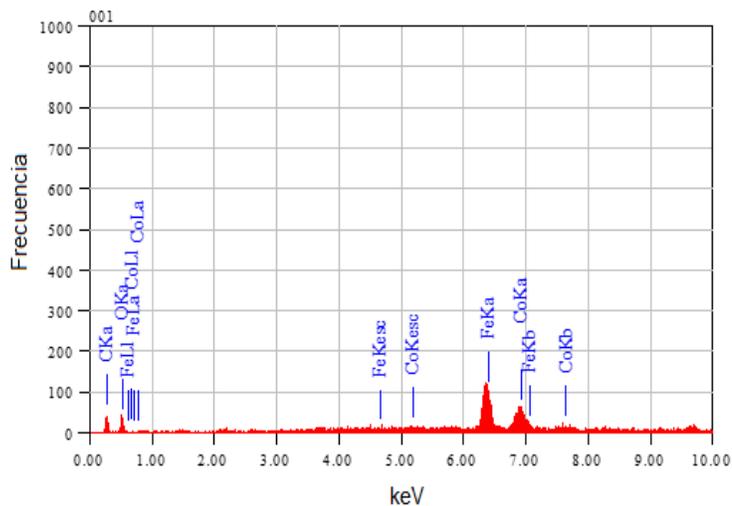
Posteriormente, las fibras de eucalipto fueron modificadas con las nanopartículas de ferrita de cobalto siguiendo el diseño de experimentos presentado en la tabla 2. Con el fin de comprobar la modificación de las fibras, éstas fueron sometidas a una serie de análisis mediante microscopía electrónica de barrido (JEOL JCM-6000, USA), espectroscopia de energía dispersiva (JEOL JCM-6000, USA), análisis termogravimétrico (TGA/SDTA851E METTLER TOLEDO, USA) y espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (Thermo Scientific NICOLET 6700, Canadá).



**Figura 17.** Micrografía electrónica de barrido de las fibras de eucalipto modificadas con nanopartículas de ferrita de cobalto.

La micrografía de la Figura 17, muestra la incorporación de las nanopartículas en el lumen de la fibra y la adherencia de este nanomaterial sobre la superficie de la fibra. Por su parte, el espectro obtenido en el EDS (Figura 18) confirmó que la composición química de las partículas observadas en la imagen SEM correspondía a la ferrita de cobalto. También reveló la presencia de carbono, un elemento característico de la fibra de celulosa de

eucalipto. En la Tabla 7 se muestra un resumen de la composición química por elemento entregada por el EDS.

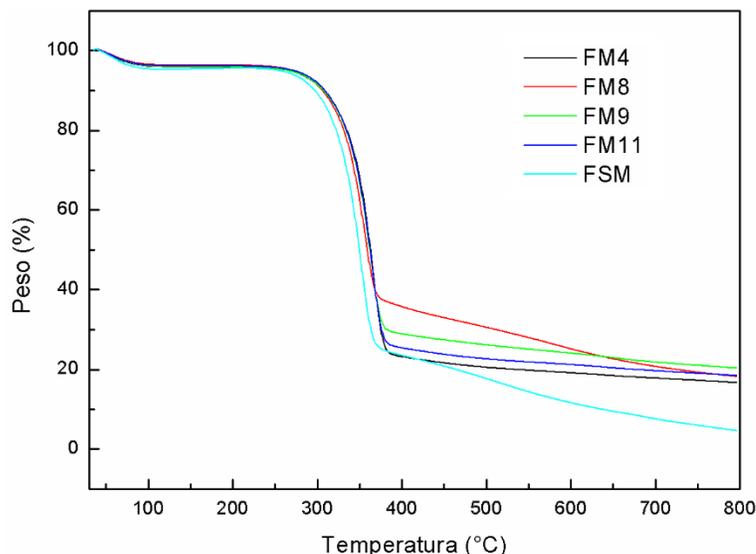


**Figura 18.** Espectro EDS de las fibras de eucalipto modificada con nanopartículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ .

**Tabla 7.** Composición química por elementos de las nanopartículas de ferrita de cobalto.

Elemento	% Masa	% Átomo
C	15.09	40.70
O	7.58	15.35
Fe	47.10	27.33
Co	30.24	16.63

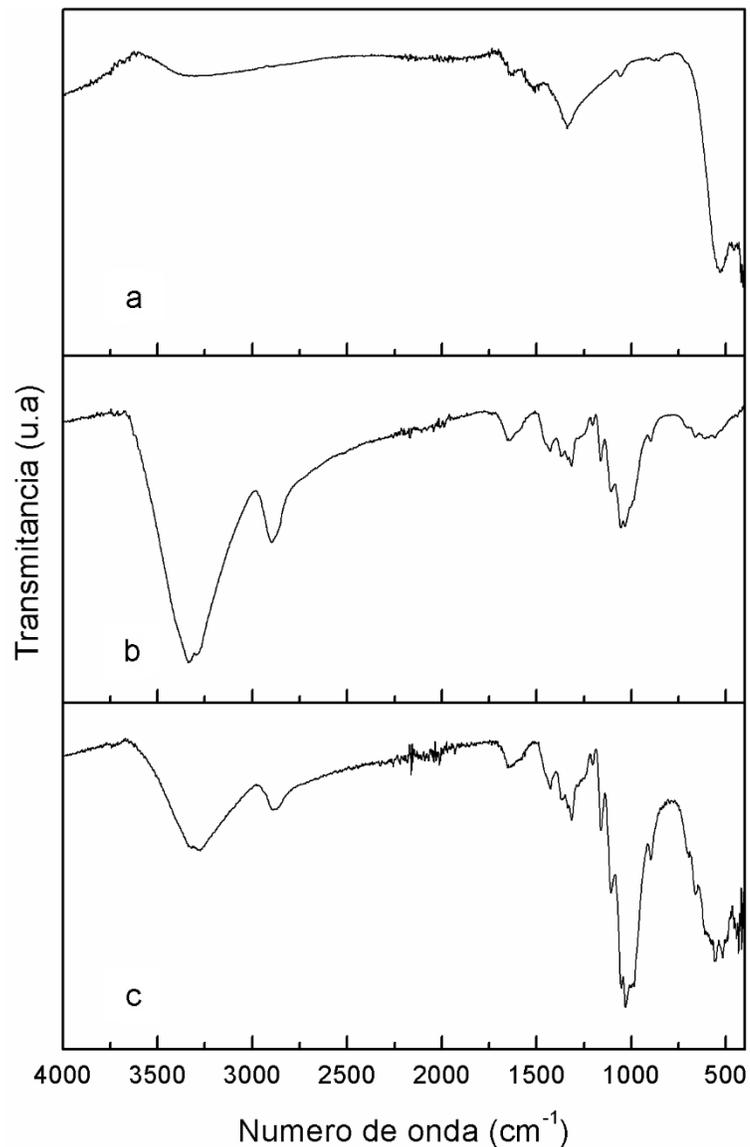
Del análisis termogravimétrico se obtuvieron las curvas de degradación térmica para las muestras de fibra modificada y fibra sin modificar, Figura 19. Esto se logró sometiendo a calentamiento entre 8 y 10 mg de muestra en un intervalo de temperatura de 30 °C a 800 °C con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min en un ambiente inerte de nitrógeno.



**Figura 19.** Curvas termogravimétricas de la fibra sin modificar y modificada.

Las curvas termogravimétricas indican que todas las muestras sufrieron una pérdida de masa a temperaturas inferiores de 100 °C, asociada con la pérdida de humedad. Posteriormente se observa una pérdida considerable de masa entre 200 °C y 350 °C, correspondiente a la descomposición de la hemicelulosa y al rompimiento de los enlaces glucosídicos [13][36], seguida se da una pérdida de masa entre 350 °C y 420 °C, debida a la descomposición de la celulosa [49]. Adicionalmente, a 420 °C se da la degradación casi completa de la polietilenimina y pueden comenzar reacciones de descarboxilación de los alcoholes, cetonas y ésteres [36][68]. Las pérdidas superiores a los 500 °C pueden ser atribuidas a los cambios de fase o transformación estructural que pueden sufrir las nanopartículas de ferrita de cobalto [36]. Por lo anterior, los residuos de la muestra al superar los 500 °C se pueden considerar como el contenido de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  incorporado [49].

Por otra parte, en la Figura 20 se presenta el espectro infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) de las nanopartículas de ferrita de cobalto ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ), las fibras de celulosa sin modificar (FSM) y las fibras modificadas (FM).



**Figura 20.** Espectro de infrarrojo (FTIR) para las muestras de (a)  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ , (b) FSM y (c) FM8.

El espectro (a), correspondiente a las nanopartículas de ferrita de cobalto, presenta una banda de absorción ancha alrededor de  $3364\text{ cm}^{-1}$ , que se debe a las vibraciones de estiramiento del agua remanente en la superficie de las nanopartículas [11][64]. También se observan bandas entre  $1641$  y  $1344\text{ cm}^{-1}$ , las cuales son asignadas a la vibración de estiramiento de  $\text{C}=\text{O}$  [42]. Las bandas de absorción fuertes a  $524$  y  $441\text{ cm}^{-1}$  corresponden a las vibraciones de los enlaces metal-oxígeno (M-O) ubicados en los sitios octaédricos y tetraédricos de la estructura cubica espinela. Específicamente, la banda a  $441\text{ cm}^{-1}$  corresponde a la vibración  $\text{Co-O}$ , mientras que la banda a  $524\text{ cm}^{-1}$  está asociada a la

vibración Fe-O [64]. La presencia de estas bandas confirma que las nanopartículas sintetizadas cristalizaron en la estructura espinela [30][31][65].

En el espectro (b) se pueden observar las bandas de absorción de la muestra de fibra de celulosa de eucalipto. En éste se evidencia una banda cerca de  $3305\text{ cm}^{-1}$ , originada por el estiramiento del enlace O-H, una banda en  $2888\text{ cm}^{-1}$  debido al estiramiento del enlace C-H, y una banda de absorción aproximadamente en  $1660\text{ cm}^{-1}$  debida a la vibración del enlace H-O-H (agua absorbida). También se presentan dos bandas en la región entre  $1500$  y  $1300\text{ cm}^{-1}$  causadas por la flexión del enlace C-H, y en  $1059\text{ cm}^{-1}$  se evidencia una banda característica de la celulosa puesto que es producida por el estiramiento del enlace C-O [69][70].

Sobre al espectro infrarrojo de la fibra modificada se puede apreciar que las bandas de absorción corresponden a las bandas características de la fibra de celulosa de eucalipto, la ferrita de cobalto y la polietilenimina (PEI). En este espectro se exhibe una banda alrededor de  $3305\text{ cm}^{-1}$  producida por el estiramiento de los enlaces O-H correspondientes a las fibras, el estiramiento del enlace N-H del PEI y el agua remanente en la muestra; en  $2877\text{ cm}^{-1}$  se produce una banda por el estiramiento del enlace C-H y alrededor de  $1641\text{ cm}^{-1}$  se evidencia una banda ocasionada por el estiramiento del enlace C=O. Además, cerca  $1580\text{ cm}^{-1}$  se aprecia un pico debido a la flexión de los grupos de la amina primaria ( $-\text{NH}_2$ ) del polímero [68]. De igual forma, se observan dos bandas de absorción en el intervalo de  $1500$  a  $1300\text{ cm}^{-1}$  generada por la flexión del enlace C-H, en  $1035\text{ cm}^{-1}$  se forma una banda por el estiramiento del enlace C-O de la celulosa y finalmente se observan los picos en  $536$  y  $441\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a las vibraciones de los enlaces M-O ubicados en los sitios octaédricos y tetraédricos de la estructura cubica espinela de la ferrita de cobalto. Todo lo anterior indica que hubo una incorporación eficaz de las nanopartículas en las fibras de celulosa de eucalipto.

Después de confirmar la incorporación de las nanopartículas en la fibra, se procedió a evaluar las tres variables de respuesta (% grado de carga,  $M_s$  y % WRV) y los efectos de los factores propuestos en el diseño de experimentos (A: dosis nanopartículas, B: velocidad de agitación y C: tiempo de agitación sin adición de PEI) sobre éstas. La Tabla 8 muestra el grado de carga magnética de las fibras modificadas, donde se observa que el mayor valor

obtenido para ésta variable respuesta fue de 14.12%. Este resultado es comparable con el obtenido por Wu et al. [16], quienes modificaron fibras de celulosa con magnetita por el método de carga de lumen, logrando cargar las fibras con un 13.2 % de material magnético. Por su parte, Chia et al. [38] modificaron fibras de kenaf con nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> por el mismo proceso y estimaron que el grado de carga de las fibras era de 21.51%. Si bien en ambas investigaciones efectuaron procedimientos de carga de lumen similares a este estudio, se evidencia que los resultados obtenidos presentan diferencias significativas, lo cual se debe a que esta variable se puede ver afectada también por factores tales como el tipo de pulpa utilizada, la condición inicial de la pulpa, la naturaleza del relleno y las condiciones fisicoquímica de los materiales suspendidos [71].

**Tabla 8.** Grado de carga magnética de las fibras modificadas.

Muestra	Grado de carga (%)
FM1	3.54 ± 0.32
FM2	3.01 ± 2.38
FM3	2.75 ± 0.22
FM4	5.11 ± 0.97
FM5	2.17 ± 0.59
FM6	3.34 ± 0.25
FM7	2.12 ± 0.10
FM8	14.12 ± 1.01
FM9	12.05 ± 1.05
FM10	2.33 ± 0.20
FM11	8.11 ± 0.16
FM12	2.24 ± 0.26
FM13	4.17 ± 0.21

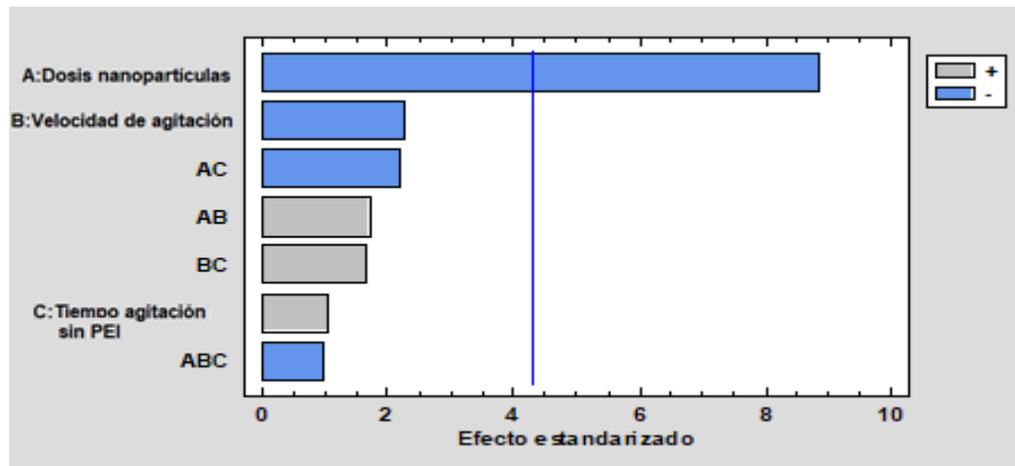
Esta variable también fue estudiada mediante un análisis de varianza (ANOVA), Tabla 9, con el fin de comprobar el supuesto de normalidad de los datos. Por tal razón, los datos fueron transformados siguiendo la ecuación 12.

$$T(\% \text{ Grado Carga}) = \frac{1}{(\% \text{ Grado de carga})^2} \quad (12)$$

**Tabla 9.** ANOVA para el grado de carga

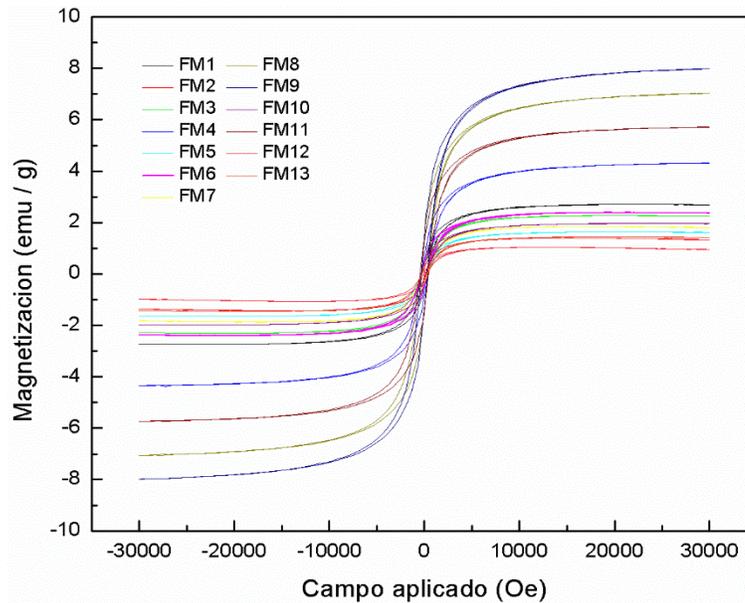
Efectos	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón F	Valor P
A:Dosis nanopartículas	0,054507	1	0,05451	78,58	0,0125
B:Velocidad de agitación	0,003587	1	0,00359	5,17	0,1508
C:Tiempo agitación sin PEI	0,000804	1	0,00080	1,16	0,3944
AB	0,002006	1	0,00201	2,89	0,2312
AC	0,003347	1	0,00335	4,83	0,1592
BC	0,001877	1	0,00188	2,71	0,2417
ABC	0,000653	1	0,00065	0,94	0,4342
Falta de ajuste	0,000159	1	0,00016	0,23	0,6795
Error puro	0,001387	2	0,00069		
Total (corr.)	0,068326	10			

El ANOVA arroja un  $R^2$  del 97.74% de la variabilidad de los datos y un  $R^2$  ajustado por grados de libertad (gl) de 92.46%. Para los datos experimentales, el diseño muestra 1 efecto de significancia estadística con un valor P menor a 0.05, es decir, una relevancia estadística con un nivel de confianza del 95%. El factor con mayor influencia sobre el porcentaje de grado de carga es la dosis de nanopartículas (Figura 21), el cual incidió positivamente en el proceso de modificación de las fibras teniendo en cuenta la transformación efectuada. Este resultado es acorde con las observaciones experimentales, ya que que las muestras que presentaron la mayor incorporación de nanopartículas en las fibras de eucalipto (FM8 = 14.12% y FM9 = 12.05%) corresponden a los ensayos realizados con la mayor dosis de nanopartículas y el mayor tiempo de agitación sin PEI. Adicionalmente, las muestras FM4 y FM11, aunque se obtuvieron a partir de la dosis más alta de nanopartículas, su porcentaje de grado carga no se vio tan favorecido, dado que sometieron experimentalmente al menor tiempo de agitación sin PEI, como se evidencia en la Tabla 8. De acuerdo con lo anterior, se puede resaltar que el grado de carga se ve afectado principalmente por la dosis de nanopartículas empleada en cada ensayo.



**Figura 21.** Diagrama de Pareto para el grado de carga.

La respuesta magnética de las fibras modificadas se determinó a partir de mediciones de histéresis magnética isotérmica (MVH), la cual se muestra en la Figura 22. Las curvas de magnetización de las fibras modificadas reflejan una histéresis magnética estrecha y un comportamiento ferrimagnético, lo cual es coherente con la propiedad magnética de las nanopartículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  incorporadas. Al comparar la respuesta magnética de las fibras modificadas con las obtenidas para la ferrita de cobalto ( $M_S = 57.82 \text{ emu/g}$ ,  $M_R = 9.30 \text{ emu/g}$  y  $H_C = 261.28 \text{ Oe}$ ), se puede apreciar que la magnetización de saturación disminuyó considerablemente. Esto puede deberse a que las nanopartículas se encuentran inmovilizadas dentro del lumen de la fibra y están protegidas por la pared celular, lo cual provoca una disminución de la intensidad de la señal magnética, sin perder su sensibilidad a campos magnéticos [14][16]. Además, y dado que las nanopartículas no se encuentran recubiertas, éstas son muy activas químicamente y se oxidan con facilidad al entrar en contacto con el aire, provocando una pérdida de magnetismo [10].



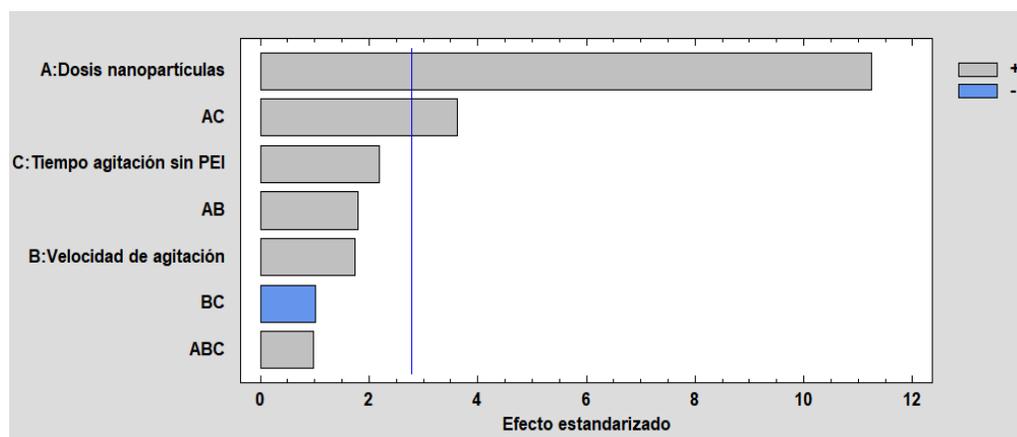
**Figura 22.** Curvas de magnetización de las fibras modificadas con ferrita de cobalto.

Los valores de los parámetros magnéticos de las fibras modificadas, obtenidos a partir de las curvas de magnetización, se muestran en la Tabla 10. Se observa una magnetización de saturación de hasta aproximadamente 8.0 emu/g, además de una coercitividad superior a 200 Oe para todas las muestras, por lo que las fibras se podrían emplear en futuras aplicaciones como material de grabación magnética [13].

**Tabla 10.** Propiedades magnéticas de las fibras modificadas con  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$

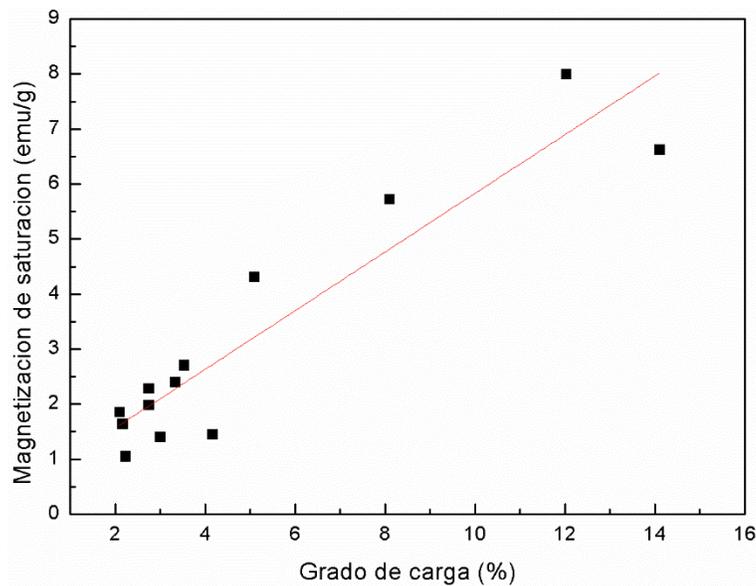
Muestra	$M_s$ (emu/g)	$M_R$ (emu/g)	$H_c$ (Oe)
FM1	2.71	0.45	241.92
FM2	1.40	0.24	249.16
FM3	2.28	0.36	278.90
FM4	4.31	0.68	301.10
FM5	1.64	0.23	451.11
FM6	2.40	0.39	284.44
FM7	1.86	0.32	285.98
FM8	6.62	1.25	316.37
FM9	7.99	1.35	319.77
FM10	1.98	0.35	295.87
FM11	5.72	1.36	445.41
FM12	1.05	0.16	245.65
FM13	1.45	0.23	271.33

Por otro lado, el análisis de varianza revela la influencia de los factores experimentales sobre la magnetización de saturación. Al observar el diagrama Pareto para la magnetización de saturación, Figura 23, se puede notar que tanto la dosis de nanopartículas como su interacción con el tiempo de agitación sin PEI, son factores que tiene un efecto positivo sobre la magnetización de saturación, siendo el primero de ellos el que mayor incidencia tiene sobre la variable respuesta. Estos resultados concuerdan con lo determinado para el grado de carga, puesto que los ensayos que presentan mayor magnetización de saturación, son los que presentan mayor carga de partículas magnéticas (FM4, FM8, FM9 y FM11).



**Figura 23.** Diagrama de Pareto para la magnetización de saturación.

Al graficar en conjunto estas dos variables respuesta, Figura 24, se observa una dependencia directa entre las propiedades magnéticas y el grado de carga de las fibras, ya que cuanto mayor es el grado de carga mayor es la magnetización de saturación, la magnetización remanente y la coercitividad [15][69]. La figura muestra una relación lineal positiva entre la magnetización de saturación y el grado de carga de las fibras modificadas.



**Figura 24.** Magnetización de saturación vs. grado de carga.

Por último, los resultados del valor de retención de agua (% WRV) de las fibras sin modificar y modificadas se presentan en la Tabla 11. De los resultados obtenidos se puede notar que el porcentaje de retención de agua de las fibras modificadas es ligeramente menor respecto a la retención de agua de las fibras sin modificar. Esto sugiere que las nanopartículas de ferrita de cobalto incorporadas, así como la polietilenimina adicionada como agente de retención, modificaron la estructura química de la fibra, reduciendo su capacidad hidrófila, ya que las nanopartículas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  y el PEI, al adherirse a la superficie, disminuyen los grupos hidroxilos disponibles para absorber agua [49]. Esto conlleva a un cambio de las propiedades de la superficie de las fibras, por lo que la retención de agua se ve afectada, dado que es una variable dependiente de las propiedades superficiales del material [72]. Finalmente, el análisis estadístico de los valores encontrados para la retención de agua muestra que los resultados presentan una falta de ajuste, por lo que no se puede describir adecuadamente una relación funcional entre los factores experimentales y la variable respuesta.

**Tabla 11.** Retención de agua (%WRV).

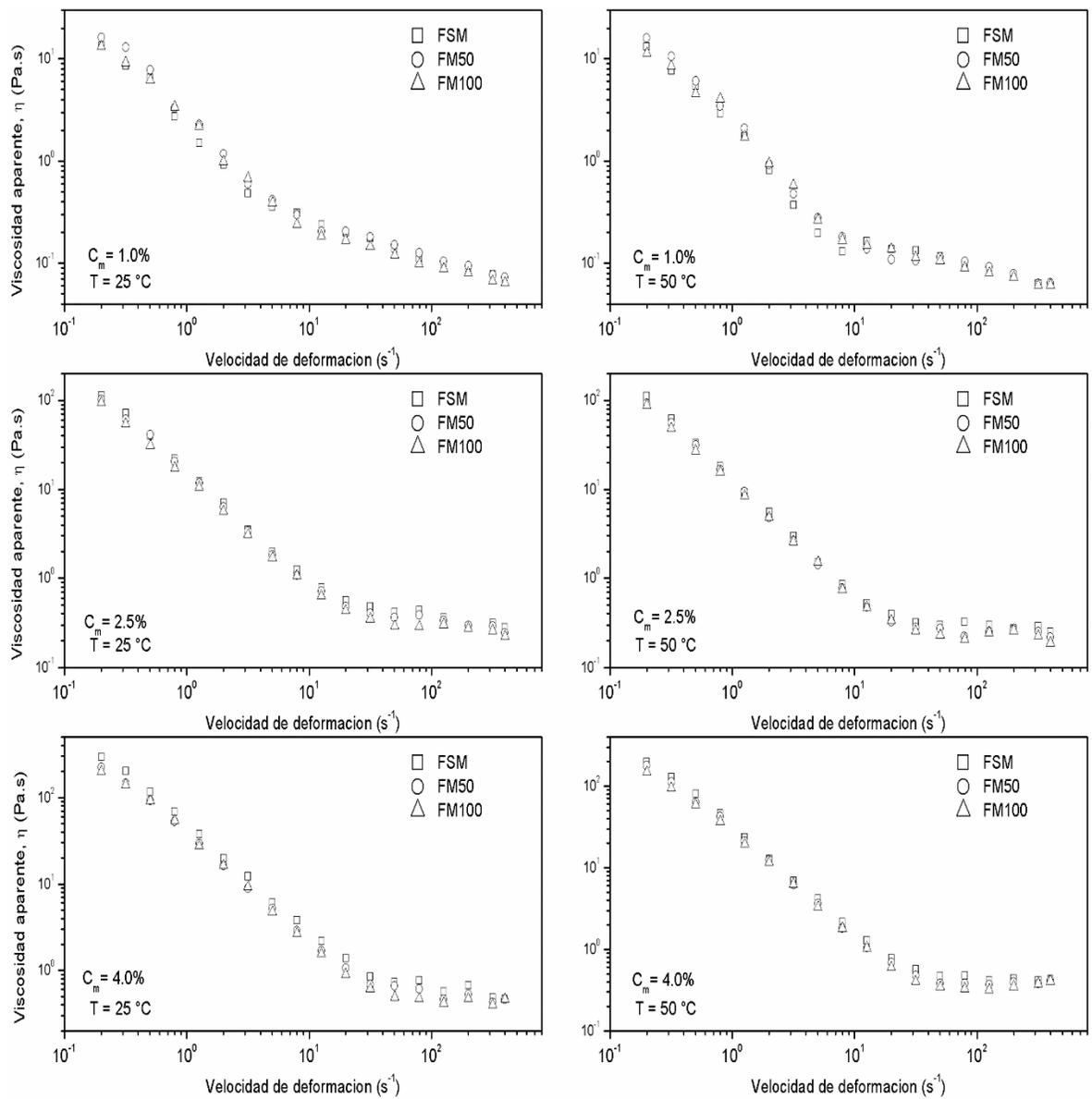
<b>Muestra</b>	<b>WRV (%)</b>
FM1	$82.28 \pm 0.84$
FM2	$82.06 \pm 1.12$
FM3	$82.27 \pm 0.22$

FM4	82.31 ± 0.94
FM5	78.32 ± 2.24
FM6	82.42 ± 1.57
FM7	83.45 ± 1.00
FM8	80.11 ± 1.26
FM9	81.84 ± 0.34
FM10	82.32 ± 1.02
FM11	82.14 ± 0.80
FM12	83.88 ± 0.41
FM13	83.67 ± 0.51
FSM	87.39 ± 0.27

#### **4.3. REOLOGIA DE LAS SUSPENSIONES DE FIBRA DE CELULOSA SIN MODIFICAR Y MODIFICADAS**

Se llevaron a cabo las reometrías de las suspensiones de fibras sin modificar (FSM) y fibras modificadas (FM50 y FM100) para determinar su viscosidad aparente y esfuerzo de fluencia. Las suspensiones de fibras modificadas se prepararon a partir de fibras obtenidas de acuerdo al ensayo 8 (Tabla 2), dado su alto valor de magnetización de saturación y mayor grado de carga.

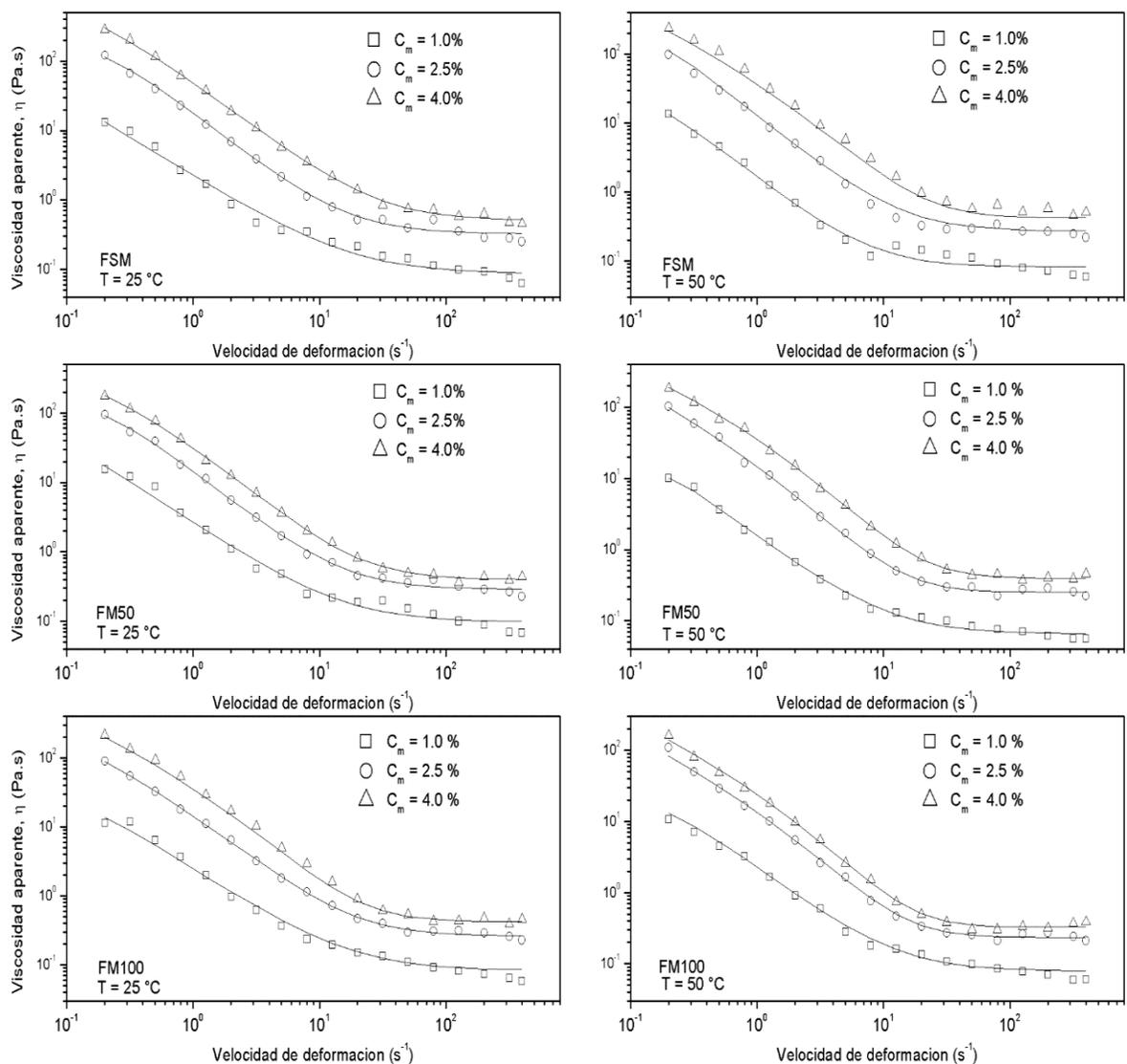
En la Figura 25 se muestran las curvas de flujo estacionario para las diferentes condiciones consideradas. Se observa que tanto las suspensiones de fibra modificada como las suspensiones de fibra sin modificar presentan una disminución de la viscosidad aparente a medida que aumenta la velocidad de deformación, es decir, las suspensiones tienen un comportamiento de reo-adelgazamiento [73][74]. Este comportamiento se caracteriza por exhibir una viscosidad aparente constante a velocidades de deformación cercanas a cero y a velocidades de deformación muy altas, las cuales son denominadas como viscosidades newtonianas de baja y alta velocidad de deformación, respectivamente. A valores intermedios de la velocidad de deformación se da un descenso paulatino de la viscosidad aparente [74]. Esto sucede, ya que las fibras cuando se encuentran en reposo presentan cadenas enrolladas y enredadas, y al sufrir una deformación, las fibras tienden a orientarse hasta mostrar cadenas parcialmente desenredadas, lo que reduce la resistencia al flujo [73].



**Figura 25.** Viscosidad aparente de las suspensiones de FSM y FM como función de la velocidad de deformación a diferentes consistencias y temperaturas.

Por otro lado, las curvas de flujo estacionario no muestran una diferencia apreciable para las suspensiones con y sin fibras modificadas, para las mismas condiciones de consistencia y temperatura. Esto indica que la incorporación de fibras modificadas a la suspensión no afecta su viscosidad, lo que permitiría el uso de éste material en los procesos productivos sin que se vea alterado su comportamiento de flujo en relación a las pulpas tradicionales. Asimismo, se observa un incremento de la viscosidad aparente conforme aumenta la

consistencia de la suspensión. Esto se debe a que en consistencias bajas se dan contactos ocasionales entre las fibras, mientras que a consistencias altas se da un mayor número de contactos interfibrilar. Al aumentar la cantidad de fibras en la suspensión se promueven las fuerzas de fricción interna y la formación de flóculos, lo que proporcionan resistencia mecánica a la red de fibras [7][74][75]. Adicionalmente, el aumento de temperatura de la suspensión no revela ningún efecto apreciable en la viscosidad aparente, lo que también fue evidenciado por Sanchez et al. [6], quienes estudiaron esta propiedad reológica para suspensiones de fibras de bagazo de caña, encontrando igualmente que la viscosidad aparente no fue afectada por la temperatura.



**Figura 26.** Viscosidad aparente contra la velocidad de deformación para las FSM y FM. La línea continua corresponde al ajuste del modelo de Carreau-Yasuda.

Con el fin de obtener una expresión matemática para la viscosidad aparente en función de la velocidad de deformación, para una consistencia y % de fibra modificada fijas, los resultados experimentales fueron correlacionados con el modelo de Carreau-Yasuda [76], el cual está dado por:

$$\frac{\eta - \eta_{\infty}}{\eta_0 - \eta_{\infty}} = \left[ 1 + (\dot{\gamma}\lambda)^a \right]^{\frac{n-1}{a}}, \quad (13)$$

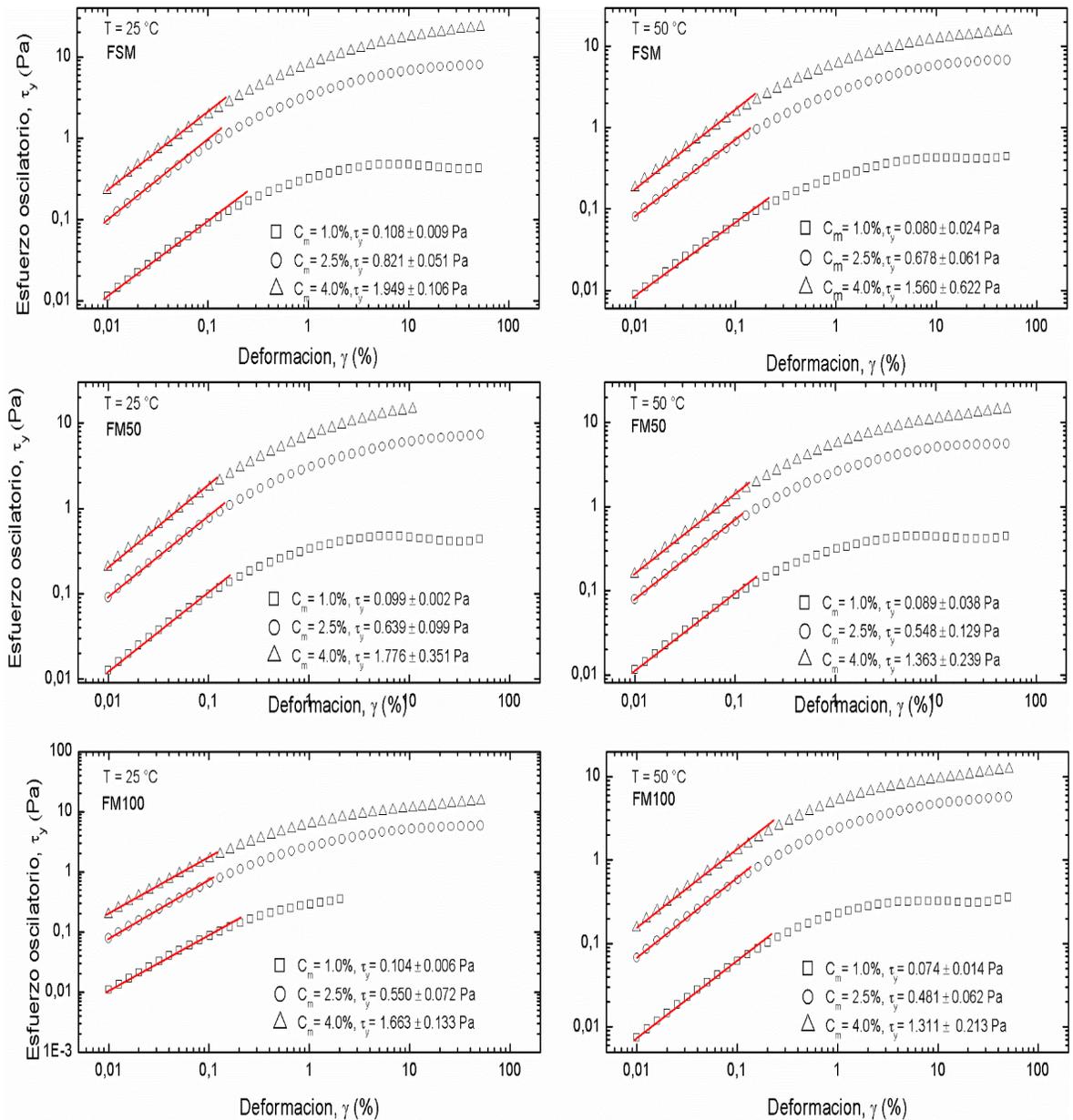
donde  $\eta_0$  corresponde a la viscosidad newtoniana a valores de velocidades de deformación bajos,  $\eta_{\infty}$  es la viscosidad newtoniana para velocidades de deformación altos,  $\lambda$  es una constante de tiempo,  $n$  corresponde al parámetro del modelo de ley de potencias y  $a$  es una constante que indica la transición hacia la región de disminución de la viscosidad. En la Figura 26 se puede observar como el modelo de Carreau-Yasuda se ajusta bien a los resultados experimentales obtenidos para la viscosidad aparente. Los parámetros de ajuste de la Ecuación 15 son presentados en la Tabla 12 para las diferentes condiciones de la suspensión.

**Tabla 12.** Parámetros del modelo Carreau-Yasuda para las suspensiones de FSM y FM.

Fibra	C <sub>m</sub>	$\eta_0$		$\eta_{\infty}$		$\lambda$		$n$		$a$	
		25°C	50°C	25°C	50°C	25°C	50°C	25°C	50°C	25°C	50°C
FSM	1	40,47	29,13	0,09	0,08	13,67	7,54	-0,12	-0,43	12,58	2,35
	2.5	267,21	109,26	0,33	0,27	6,57	4,47	-0,43	-0,44	1,57	58,20
	4	1032,93	24506,00	0,51	0,42	9,11	0,46	-0,36	-1,74	1,24	0,25
FM50	1	17,53	10,16	0,10	0,07	4,92	4,35	-0,20	-0,30	33,58	68,33
	2.5	186,18	12558,70	0,29	0,25	6,00	0,58	-0,42	-1,88	1,76	0,27
	4	629,36	5311,30	0,40	0,39	6,45	0,44	-0,50	-1,80	0,98	0,32
FM100	1	28,92	28,85	0,08	0,08	8,29	6,77	-0,17	-0,33	2,15	1,60
	2.5	965,96	59375,00	0,26	0,23	15,07	5,E-08	-0,46	-18,23	0,70	0,16
	4	24636,60	33304,20	0,42	0,33	0,31	2,E-10	-1,86	-60,24	0,24	0,17

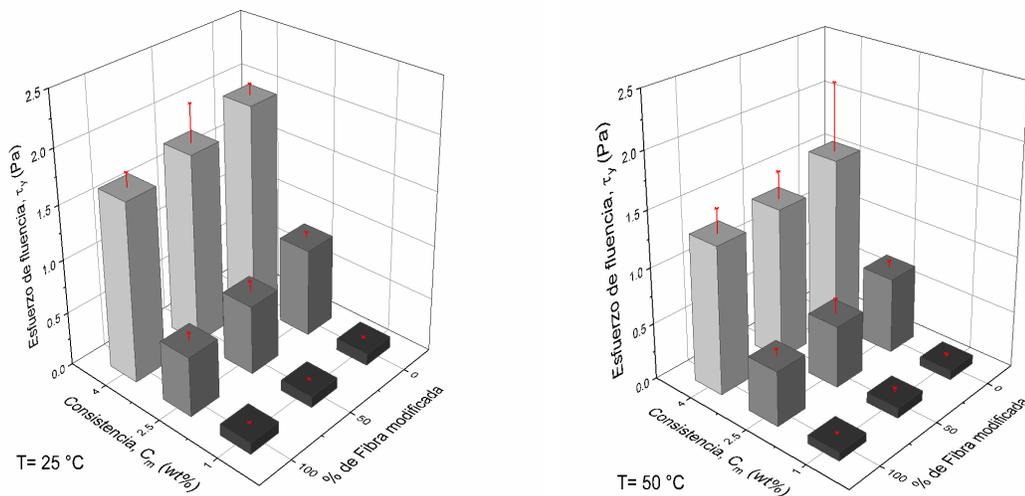
En la Figura 27 se muestran las pruebas oscilatorias para determinar el comportamiento de la componente en fase del esfuerzo oscilatorio. A medida que aumenta la deformación se observa un incremento proporcional del esfuerzo oscilatorio, hasta alcanzar un punto crítico donde se desvía de la linealidad, el cual se denomina como el esfuerzo de fluencia aparente

$\tau_y$ . A valores de deformación por debajo de éste punto, la estructura de la suspensión está intacta y ésta se comporta como un “sólido”, indicando que el material está altamente estructurado. Al incrementar la deformación por encima del punto crítico, la estructura se “rompe” y el material progresivamente comienza a fluir como un líquido.



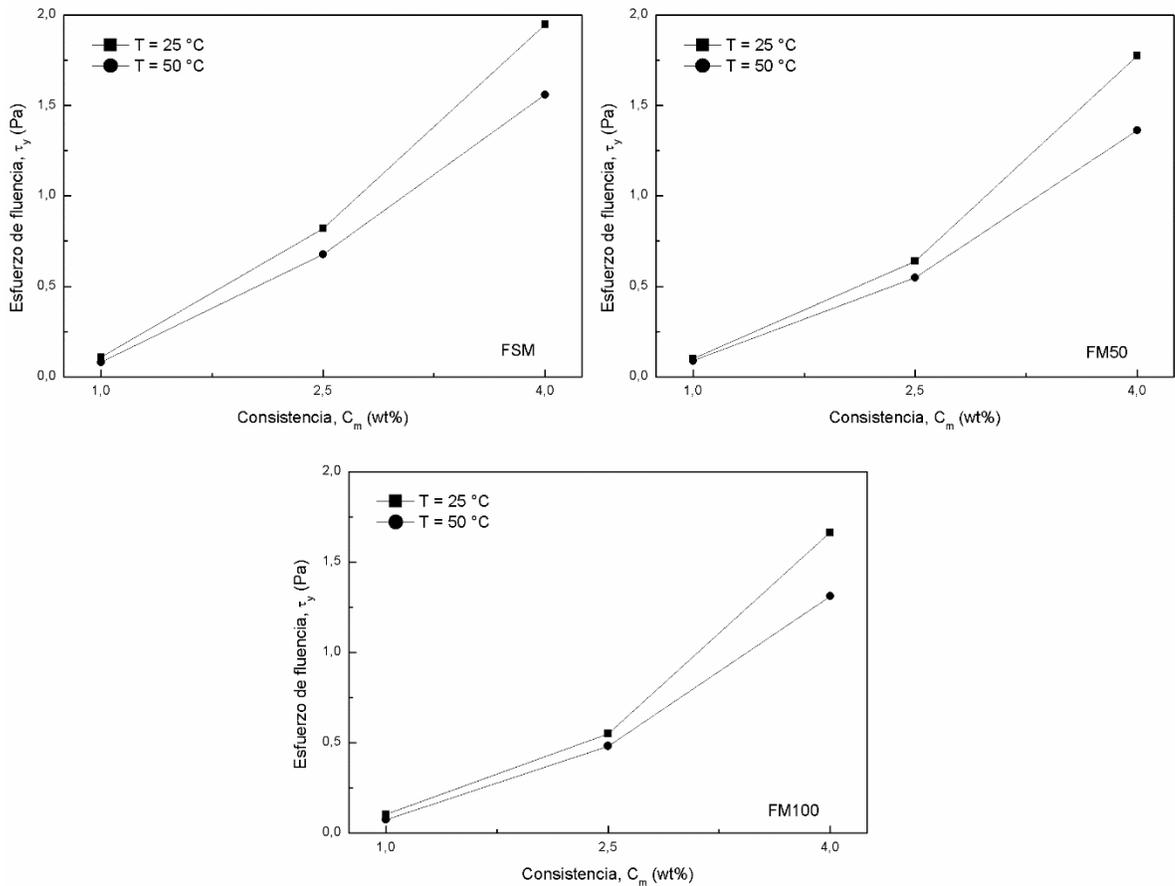
**Figura 27.** Esfuerzo de fluencia para las FSM y FM.

En la Figura 28 se presenta el esfuerzo de fluencia en función de la consistencia másica y el porcentaje de fibra modificada empleada en cada suspensión. Como se puede ver, hay un aumento en el esfuerzo de fluencia con el incremento en la consistencia de la suspensión, lo cual puede deberse a que las fibras se ven forzadas a moverse unas sobre otras en un medio cada vez más concentrado, lo que promueve la formación de flóculos y un aumento en la resistencia al flujo [74]. Adicionalmente, ésta función material se vio afectada por la incorporación de las nanopartículas en las fibras, ya que el esfuerzo de fluencia muestra una relación inversamente proporcional con el porcentaje de fibras modificadas presentes en la suspensión. La incorporación de partículas a las fibras puede provocar cierta rigidez sobre éstas, lo que disminuye la formación de enganches entre las fibras. Por otro lado, y como se pudo observar en la micrografía SEM (Figura 17), algunas nanopartículas de ferrita de cobalto no se incorporaron en el lumen de la fibra, sino que por el contrario quedaron adheridas en la superficie, lo que genera que se pierdan puntos de enlace entre las fibrilas y se disminuyan las fuerzas de fricción. Todo lo anterior provoca que exista una menor resistencia al flujo [15][73] [75], como se ve reflejado en la disminución del esfuerzo de fluencia con el incremento en el porcentaje de fibras modificadas. Así mismo, se evidenció que al incrementar la temperatura se reduce el esfuerzo de fluencia, lo cual puede ser atribuido a que se requiere menos energía para romper las redes de fibra y las fuerzas de fricción, al aumentar la energía cinética de la suspensión [6].



**Figura 28.** Esfuerzo de fluencia en función de la consistencia másica y el porcentaje de fibra modificada empleada en la suspensión.

En la literatura se presentan expresiones tipo ley de potencia ( $\tau_y = kC_m^n$ ) que correlacionan el esfuerzo de fluencia de suspensiones de pulpa con la consistencia de la suspensión.  $k$  y  $n$  son constantes únicas para cada suspensión, y éstas tienen valores entre  $1.18 < k < 24.5$  y  $1.26 < n < 3.02$ , respectivamente [50]. En la Figura 29 se muestran dichos resultados para las diferentes temperaturas y % de fibra modificada.



**Figura 29.** Interacción entre la consistencia másica y la temperatura para el esfuerzo de fluencia de las suspensiones de FSM y FM.

Del ajuste de los datos experimentales se obtienen las siguientes ecuaciones de ley de potencia correspondientes a cada suspensión de fibra a temperaturas de 25 y 50 °C:

$$\begin{aligned} \tau_y \Big|_{25^\circ\text{C}}^{FSM} &= 0.1108C_m^{2.1042} \\ \tau_y \Big|_{50^\circ\text{C}}^{FSM} &= 0.0831C_m^{2.1687} \end{aligned} \quad (14)$$

$$\begin{aligned}\tau_y \Big|_{25^\circ C}^{FM50} &= 0.0981C_m^{2.076} \\ \tau_y \Big|_{50^\circ C}^{FM50} &= 0.0893C_m^{1.9705}\end{aligned}\tag{15}$$

$$\begin{aligned}\tau_y \Big|_{25^\circ C}^{FM100} &= 0.1003C_m^{1.9746} \\ \tau_y \Big|_{50^\circ C}^{FM100} &= 0.0735C_m^{2.0693}\end{aligned}\tag{16}$$

La constante  $n$  obtenida para la ley de potencia de las suspensiones de fibra modificada y fibra sin modificar se encuentra en el intervalo de valores propuestos por otros autores [6] [50]. Sin embargo, la constante  $k$  no cumple con los valores sugeridos. Dado que  $k$  es un parámetro específico para cada suspensión, y este al ser un material en desarrollo, aún no se encuentran reportes que coincidan con los hallazgos de esta investigación.

## 5. CONCLUSIONES

En este trabajo se estudió el efecto de la consistencia y la temperatura sobre las propiedades reológicas de suspensiones de fibras de celulosa modificadas con nanopartículas magnéticas de ferrita de cobalto. Las partículas fueron sintetizadas por el método de co-precipitación química, las cuales fueron incorporadas a las fibras a través de la técnica de carga del lumen.

A partir de los resultados obtenidos de dicho estudio, se establecieron las siguientes conclusiones:

- Las propiedades físico-químicas y los parámetros morfológicos de la fibra de celulosa de eucalipto muestran una longitud ponderada de 0.83 mm y un espesor ponderado de 17.1 mm, con una viscosidad intrínseca de 5.96 Dl/g y un contenido de alfa celulosa de 89.28 %.
- Las partículas sintetizadas cristalizaron en la estructura cúbica espinela inversa y exhibieron un comportamiento ferrimagnético. El tamaño promedio de las nanopartículas fue de 9 nm con un diámetro de núcleo magnético de 5.5 nm. Sus propiedades magnéticas muestran una magnetización de saturación de 57.1 emu/g, una magnetización remanente de 9.30 emu/g y una coercitividad de 261.28 Oe.
- A partir de una serie de análisis de caracterización, se confirmó la incorporación de las nanopartículas en el lumen de la fibra y la adherencia de estas sobre la superficie de la misma. También se encontró que los efectos influyentes sobre la modificación de las fibras fueron la dosis de nanopartículas empleada y el tiempo de agitación sin PEI. Además, se estableció que existe una relación lineal positiva entre las propiedades magnéticas y el grado de carga de las fibras, por lo que los valores más altos de magnetización de saturación y carga de material magnético se logró en las pruebas con mayor dosis de nanopartículas y tiempo de agitación.

- La viscosidad aparente de las suspensiones de fibra modificada muestra un comportamiento de reo-adelgazamiento, donde la consistencia de la suspensión tiene un efecto significativo sobre ésta, mientras que la temperatura no muestra un efecto apreciable. Por otra parte, se evidenció que la incorporación de fibras modificadas en las suspensiones de pulpa no tuvo efecto sobre esta propiedad. Adicionalmente, el modelo de Carreau-Yasuda se ajusta con éxito a los resultados experimentales.
- Finalmente, el esfuerzo de fluencia incrementa con la consistencia de la suspensión, pero éste disminuye con el aumento en el porcentaje de fibra modificada y la temperatura del medio. Un modelo de ley de potencia,  $\tau_y = kC_m^n$ , se ajusta bien a los resultados experimentales, encontrándose un valor de  $n$  acorde con lo reportado en la literatura.

## 6. RECOMENDACIONES

Con el fin de evitar aglomeraciones y pérdida de las propiedades magnéticas de las nanopartículas, se propone realizar una modificación superficial a las nanopartículas previa a la incorporación en las fibras. Para esto, se puede efectuar un estudio con diferentes polímeros para evaluar la estabilidad de las nanopartículas en el tiempo.

Al modificar las fibras de celulosa se identificó que las condiciones de la pulpa antes de preparar las suspensiones juegan un papel muy importante. Si la pulpa se ha sometido a un proceso de secado previo, la estructura interior de la fibra puede colapsar, disminuyéndose así la capacidad de las fibras para la incorporación de las partículas, ya que el lumen no retorna a su forma original una vez las fibras se humedecen. Por tal razón, se propone realizar el proceso de pulpeo de las fibras y seguidamente ejecutar la modificación de la misma. También se podría evaluar cómo influyen otras fuentes de celulosa en el proceso de carga de lumen.

Se recomienda igualmente ampliar el diseño de experimentos, con la intención de verificar los efectos que influyen sobre la variable de respuesta denominada % de retención de agua (% WRV); a su vez se podrían considerar factores experimentales tales como pH, temperatura y dosis del agente de retención, que influirían en la modificación de la fibra.

Finalmente se propone desarrollar pruebas magneto reológicas para investigar la influencia de un campo magnético sobre las propiedades reológicas de las fibras modificadas con éste tipo de partículas.

## 7. REFERENCIAS

- [1] B. Derakhshandeh, "Rheology of low To medium consistency pulp fibre," 2011.
- [2] M. T. Silveira, A. G. M. Ferreira, and L. Q. Lobo, "The Viscosity of Aqueous Suspensions of Cellulose Fibers Part 1 . Influence of Consistency and Fiber Length," *Silva Lusit.*, vol. 10, no. 2, pp. 171–178, 2002.
- [3] D. H. Kim and Y. S. Song, "Rheological behavior of cellulose nanowhisiker suspension under magnetic field," *Carbohydr. Polym.*, vol. 126, pp. 240–247, 2015.
- [4] M. Ceccon, Eliane; Martinez-Ramoz, "Aspectos ambientales referentes al establecimiento de plantaciones de eucalipto de gran escala en áreas tropicales: aplicación al caso de México," *Interciencia*, vol. 24, pp. 352–359, 1999.
- [5] C. Restrepo and M. Alviar, "Tasa de descuento y rotación forestal : el caso del Eucalyptus Saligna," *Lect. Econ.*, vol. Julio-Dic, no. 73, pp. 149–164, 2010.
- [6] J. H. Sánchez, G. C. Quintana, and M. E. Fajardo, "Rheology of pulp suspensions of bleached sugarcane bagasse: Effect of consistency and temperature," *Tappi J.*, vol. 14, no. 9, pp. 601–606, 2015.
- [7] B. Derakhshandeh, R. J. Kerekes, S. G. Hatzikiriakos, and C. P. J. Bennington, "Rheology of pulp fibre suspensions: A critical review," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 66, no. 15, pp. 3460–3470, 2011.
- [8] J. C. Bacri, R. Perzynski, M. I. Shliomis, and G. I. Burde, "Negative-viscosity effect in a magnetic fluid," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 75, no. 11, pp. 2128–2131, 1995.
- [9] J. H. Sánchez and C. Rinaldi, "Magnetoviscosity of dilute suspensions of magnetic ellipsoids obtained through rotational Brownian dynamics simulations," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 331, no. 2, pp. 500–506, 2009.
- [10] M. T. López-López, P. Kuzhir, and G. Bossis, "Magnetorheology of fiber suspensions. I. Experimental," *J. Rheol. (N. Y. N. Y.)*, vol. 53, no. 1, pp. 115–126, 2009.
- [11] G. Márquez, "Síntesis y Caracterización de Nanopartículas Magnéticas de Ferritas y Cromitas de Co, Mn y Ni," no. August, p. 178, 2014.
- [12] X. Qiu and S. Hu, "'Smart' materials based on cellulose: A review of the preparations, properties, and applications," *Materials (Basel)*, vol. 6, no. 3, pp. 738–

781, 2013.

- [13] C. H. Chia, S. Zakaria, K. L. Nguyen, and M. Abdullah, "Utilisation of unbleached kenaf fibers for the preparation of magnetic paper," *Ind. Crops Prod.*, vol. 28, no. 3, pp. 333–339, 2008.
- [14] R. H. Marchessault, P. Rioux, and L. Raymond, "Magnetic cellulose fibres and paper: preparation, processing and properties," *Polymer (Guildf.)*, vol. 33, no. 19, pp. 4024–4028, 1992.
- [15] S. Zakaria, B. H. Ong, and T. G. M. Van De Ven, "Lumen loading magnetic paper I: flocculation," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 251, no. 1–3, pp. 31–36, 2004.
- [16] W. B. Wu, Y. Jing, M. R. Gong, X.-F. Zhou, and H. Q. Dai, "Preparation and Properties of Magnetic Cellulose Fiber Composites," *BioResources*, vol. 6, no. 3, pp. 3396–3409, 2011.
- [17] C. H. Chia, S. Zakaria, S. C. Goh, and C. H. Chan, "Layer by layer deposition of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocrystals onto unbleached pulp fibres for producing magnetic paper," *Lancet Neurol.*, vol. 12, no. 12, p. 1138, 2013.
- [18] C. R. A. Herrera, C. Barrera, "Synthesis and functionalization of magnetite nanoparticles with aminopropylsilane and carboxymethyl dextran," *J. Mater. Chem.*, vol. 18, pp. 3650–3654, 2008.
- [19] G. Smook, *Manual para técnicos de pulpa y papel*. 1990.
- [20] L. Cuervo, J. L. Folch, and R. E. Quiroz, "Lignocelulosa como fuente de azúcares para la producción de etanol," *Bio Tecnol.*, vol. 13, no. 3, pp. 11–25, 2009.
- [21] A. Marin, "Evaluación del efecto del steam explosion al pulpeo alcalino de bagazo de caña para la formación de hojas de papel tipo liner," Universidad Pontificia Bolivariana, 2017.
- [22] G. Toval, "Calidad de la madera de eucalyptus globulus como materia prima para la industria pastero-papelera," 2010.
- [23] M. et al. Ospina, "El Eucalipto," 2006.
- [24] K. F. Chamé, "Síntesis y Caracterización de Nanopartículas Magnéticas," *Tesis Maest.*, p. 87, 2013.
- [25] J. S. García, "Nanopartículas magnéticas para aplicaciones biomédicas," 2012.
- [26] A. H. Grande, "Nanotecnología y nanopartículas magnéticas: la física actual en lucha contra la enfermedad," *Rev. Real Acad. Ciencias Exactas, Fis. y Nat.*, vol.

101, no. 2, pp. 321–327, 2007.

- [27] M. Castrillón García, “Síntesis de nanopartículas magnéticas y su aplicación en nanocompuestos de matriz polimérica con propiedades magnéticas,” *Tesis Dr.*, p. 279, 2012.
- [28] C. L. Londoño-Calderón, S. Menchaca-Nal, L. G. Pampillo, and R. Martínez-García, “Síntesis y caracterización de nanopartículas de ferrita de cobalto obtenidas en una plantilla de alúmina porosa bajo condiciones de confinamiento,” *Av. en Ciencias e Ing.*, vol. 7, no. 3, pp. 31–43, 2016.
- [29] P. Ruiz, “Nanopartículas Magnéticas para Tratamiento y Diagnóstico de Cáncer,” 2016.
- [30] J. Montes de Oca, L. Chuquisengo, and H. Alarcón, “Síntesis y caracterización de nanopartículas de ferrita de cobalto obtenidas por el proceso sol-gel,” *Rev. Soc. Química Perú*, vol. 76, no. 4, pp. 400–406, 2010.
- [31] J. Lopez, F. J. Espinoza-Beltran, G. Zambrano, M. E. Gómez, and P. Prieto, “Caracterización de nanopartículas magnéticas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  y  $\text{CoZnFe}_2\text{O}_4$  preparadas por el método de coprecipitación química,” *Rev. Mex. Fis.*, vol. 58, no. 4, pp. 293–300, 2012.
- [32] R. E. Rosensweig, “Heating magnetic fluid with alternating magnetic field,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 252, no. 1–3 SPEC. ISS., pp. 370–374, 2002.
- [33] R. Chantrell, J. Popplewell, and S. Charles, “Measurements of particle size distribution parameters in ferrofluids,” *IEEE Trans. Magn.*, vol. 14, no. 5, pp. 975–977, 1978.
- [34] B. Dalpke and R. Kerekes, “The influence of pulp properties on the apparent yield stress of flocculated fibre suspensions,” *J. Pulp Pap. Sci.*, vol. 31, no. 1, pp. 39–43, 2004.
- [35] H. Cui and J. R. Grace, “Flow of pulp fibre suspension and slurries: A review,” *Int. J. Multiph. Flow*, vol. 33, no. 9, pp. 921–934, 2007.
- [36] S. Calvo, N. P. Arias, O. Giraldo, A. Rosales-Rivera, and O. Moscoso, “Thermal and magnetic behavior of *Angustifolia* Kunth bamboo fibers covered with  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  particles,” *Phys. B Condens. Matter*, vol. 407, no. 16, pp. 3267–3270, 2012.
- [37] I. S. Bayer *et al.*, “Water-repellent cellulose fiber networks with multifunctional properties,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 3, no. 10, pp. 4024–4031, 2011.
- [38] C. H. Chia, S. Zakaria, S. Ahamd, and M. Abdullah, “Preparation of Magnetic Paper

- from Kenaf : Lumen Loading and in situ Synthesis Method,” *Am. J. Appl. Sci.*, vol. 3, no. 3, pp. 1750–1754, 2006.
- [39] J. Lopez, F. J. Espinoza-beltran, and G. Zambrano, “Caracterización de nanopartículas magnéticas de  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  y  $\text{CoZnFe}_2\text{O}_4$  preparadas por el método de coprecipitación química,” *Rev. Mex. Física*, vol. 58, pp. 293–300, 2012.
- [40] J. Park *et al.*, “Ultra-large-scale syntheses of monodisperse nanocrystals,” *Nat. Mater.*, vol. 3, p. 891, Nov. 2004.
- [41] C. Barrera, A. Herrera, Y. Zayas, and C. Rinaldi, “Surface modification of magnetite nanoparticles for biomedical applications,” *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 321, no. 10, pp. 1397–1399, 2009.
- [42] S. Sagadevan, J. Podder, and I. Das, “Synthesis and characterization of Cobalt Ferrite ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) Nanoparticles prepared by Hydrothermal Method,” vol. 189, no. May, 2017.
- [43] J. A. Carrazana-García, M. A. López-Quintela, and J. Rey, “Ferrimagnetic Paper Obtained By In Situ Synthesis Of Substituted Ferrites,” *IEEE Trans. Magn.*, vol. 31, no. 6, pp. 3126–3130, 1995.
- [44] L. Raymond, J. F. Revol, D. H. Ryan, and R. H. Marchessault, “In Situ Synthesis of Ferrites in Cellulosics,” *Chem. Mater.*, vol. 6, no. 2, pp. 249–255, 1994.
- [45] S. Zakaria, B. H. Ong, and T. G. M. Van De Ven, “Lumen loading magnetic paper II: Mechanism and kinetics,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 251, no. 1–3, pp. 31–36, 2004.
- [46] Z. Long, H. F. Li, X. Yang, and H. N. Liang, “Study on preparation and characterization of magnetic paper with bleached chemical pulp,” *Proc. 2009 2nd Int. Congr. Image Signal Process. CISP'09*, pp. 3–6, 2009.
- [47] D. Li *et al.*, “Magnetic alignment of cellulose nanowhiskers in an all-cellulose composite,” *Polym. Bull.*, vol. 65, no. 6, pp. 635–642, 2010.
- [48] D. Fragouli *et al.*, “Superparamagnetic cellulose fiber networks via nanocomposite functionalization,” *J. Mater. Chem.*, vol. 22, no. 4, pp. 1662–1666, 2012.
- [49] S. Xu, D. Shen, and P. Wu, “Fabrication of water-repellent cellulose fiber coated with magnetic nanoparticles under supercritical carbon dioxide,” *J. Nanoparticle Res.*, vol. 15, no. 4, 2013.
- [50] D. Tatsumi, S. Ishioka, and T. Matsumoto, “Effect of Fiber Concentration and Axial Ratio on the Rheological Properties of Cellulose Fiber Suspensions.,” *Nihon Reorogji*

*Gakkaishi*, vol. 30, no. 1, pp. 27–32, 2002.

- [51] L. Swerin, A.; Powell, R.L.; Odberg, “Linear and nonlinear dynamic viscoelasticity of pulp fibre suspensions,” *Nord. Pulp Pap. Res. J.* 7, vol. 3, pp. 126–143, 1992.
- [52] A. G. M. Ferreira, M. T. Silveira, and L. Q. Lobo, “The Viscosity of Aqueous Suspensions of Cellulose Fibres Part 2 . Influence of Temperature and Mix Fibres,” *Silva Lusit.*, vol. 11, no. 1, pp. 61–66, 2003.
- [53] M. T. Silveira, A. G. M. Ferreira, and L. Q. Lobo, “The Viscosity of Aqueous Suspensions of Cellulose Fibres . Part 3 . Influence of pH,” *Silva Lusit.*, vol. 11, no. 2, pp. 201–206, 2003.
- [54] J. H. Sánchez, M. E. Fajardo, and G. C. Quintana, “Viscoelastic Properties of Pulp Suspensions of Bleached Sugarcane Bagasse: Effects of Consistency and Temperature,” *BioResources*, vol. 11, no. 4, pp. 8355–8363, 2016.
- [55] P. Kuzhir, M. Lopez-lopez, G. Bossis, P. Kuzhir, M. Lopez-lopez, and G. Bossis, “Magnetorheology of fiber suspensions . II . Theory To cite this version : HAL Id : hal-00439872,” vol. 53, no. 1, 2010.
- [56] J. Shen, Z. Song, X. Qian, and Y. Ni, “A review on use of fillers in cellulosic paper for functional applications,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 50, no. 2, pp. 661–666, 2011.
- [57] S. D. Mohieldin, E. S. Zainudin, M. T. Paridah, and Z. M. Ainun, “Nanotechnology in Pulp and Paper Industries: A Review,” *Key Eng. Mater.*, vol. 471–472, pp. 251–256, 2011.
- [58] R. F. Munawar, S. Zakaria, S. Radiman, C. H. Chia, M. Abdullah, and T. Yamauchi, “Properties of Magnetic Paper Prepared via in situ Synthesis Method,” *Sains Malaysiana*, vol. 39, no. 4, pp. 593–598, 2010.
- [59] Q. Cheng, J. Wang, J. F. McNeel, and P. M. Jacobson, “Water retention value measurements of cellulosic materials using a centrifuge technique,” *BioResources*, vol. 5, no. 3, pp. 1945–1954, 2010.
- [60] R. R. Eley, “Applied Rheology in the Protective and Decorative Coatings Industry,” *Rheol. Rev.*, vol. 3, pp. 173–240, 2005.
- [61] E. S. Minuesa, J. R. Badosa, and R. Y. López, “Síntesis de nanopartículas de ferritas tipo  $MFe_2O_4$  (M= Fe, Co, Cu) para su aplicación en superconductores,” *Ddd.Uab.Cat*, vol. 4, 2010.
- [62] I. A. Flores-Urquizo, P. García-Casillas, and C. Chapa-González, “Desarrollo de nanopartículas magnéticas  $Fe_{32}X_{21}O_4$  (X= Fe, Co y Ni) recubiertas con amino

- silano," *Rev. Mex. Ing. Biomed.*, vol. 38, no. 1, pp. 402–411, 2017.
- [63] R. Sivakami, S. Dhanuskodi, and R. Karvembu, "Estimation of lattice strain in nanocrystalline RuO<sub>2</sub> by Williamson – Hall and size – strain plot methods," *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 152, pp. 43–50, 2016.
- [64] A. Vinosha *et al.*, "Investigation of optical, electrical and magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles by naive co-precipitation technique," *Opt. - Int. J. Light Electron Opt.*, vol. 127, no. 20, pp. 9917–9925, 2016.
- [65] R. Sharma *et al.*, "Improvement in magnetic behaviour of cobalt doped magnesium zinc nano-ferrites via co-precipitation route," *J. Alloys Compd.*, vol. 684, pp. 569–581, 2016.
- [66] A. V. Raut, R. S. Barkule, D. R. Shengule, and K. M. Jadhav, "Synthesis, structural investigation and magnetic properties of Zn<sup>2+</sup> substituted cobalt ferrite nanoparticles prepared by the sol-gel auto-combustion technique," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 358–359, pp. 87–92, 2014.
- [67] Z. A. a Houshiar, Mahboubeh, Fatemeh Zebhi b, Zahra Jafari Razi a, Ali Alidoust a, "Synthesis of cobalt ferrite (CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) nanoparticles using combustion, coprecipitation, and precipitation methods: A comparison study of size, structural, and magnetic properties," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 322, pp. 2386–2389, 2010.
- [68] Y. P. Huang, I. J. Lin, C. C. Chen, Y. C. Hsu, C. C. Chang, and M. J. Lee, "Delivery of small interfering RNAs in human cervical cancer cells by polyethylenimine-functionalized carbon nanotubes," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 8, no. 1, pp. 1–11, 2013.
- [69] C. H. Chia, S. Zakaria, K. L. Nguyen, V. Q. Dang, and T. D. Duong, "Characterization of magnetic paper using Fourier transform infrared spectroscopy," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 113, no. 2–3, pp. 768–772, 2009.
- [70] B. Stuart, *Infrared spectroscopy fundamentals and applications*. 2004.
- [71] S. Zakaria, B. H. Ong, S. H. Ahmad, M. Abdullah, and T. Yamauchi, "Preparation of lumen-loaded kenaf pulp with magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 89, no. 2–3, pp. 216–220, 2005.
- [72] N. Phinichka and S. Kaenthong, "Regenerated cellulose from high alpha cellulose pulp of steam-exploded sugarcane baggasse," *J. Mater. Res. Technol.*, pp. 1–9, 2017.
- [73] T. G. Mezger, *The Rheology Handbook*, vol. 38, no. 5. 2009.

- [74] L. T. López and L. S. Miranda, "Efecto de la viscosidad de una suspensión en la clasificación de hidrociclones.," 2018.
- [75] R. Kerekes, "Rheology of fibre suspensions in papermaking: An overview of recent research," *Nord. Pulp Pap. Res. J.*, vol. 21, no. 05, pp. 598–612, 2006.
- [76] A. Méndez, A., Pérez, L., Paniagua, "Determinación de la viscosidad de fluidos newtonianos y no newtonianos (una revisión del viscosímetro de Couette)," *Latin-American J. Phys. Educ.*, vol. 4, pp. 237–245, 2010.