

# NANOTECNOLOGÍA EN EL SECTOR PAPELERO: MEJORAS EN CALIDAD Y PERMANENCIA DE LAS FIBRAS DE ALTO RENDIMIENTO Y SECUNDARIAS EN UNA ECONOMÍA CIRCULAR MEDIANTE EL USO DE NANOFIBRAS Y EL REFINO ENGIMÁTICO

**Marc DELGADO AGUILAR**

Dipòsit legal: Gi. 2063-2015  
<http://hdl.handle.net/10803/326743>

**ADVERTIMENT.** L'accés als continguts d'aquesta tesi doctoral i la seva utilització ha de respectar els drets de la persona autora. Pot ser utilitzada per a consulta o estudi personal, així com en activitats o materials d'investigació i docència en els termes establerts a l'art. 32 del Text Refós de la Llei de Propietat Intel·lectual (RDL 1/1996). Per altres utilitzacions es requereix l'autorització prèvia i expressa de la persona autora. En qualsevol cas, en la utilització dels seus continguts caldrà indicar de forma clara el nom i cognoms de la persona autora i el títol de la tesi doctoral. No s'autoritza la seva reproducció o altres formes d'explotació efectuades amb finalitats de lucre ni la seva comunicació pública des d'un lloc aliè al servei TDX. Tampoc s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant als continguts de la tesi com als seus resums i índexs.

**ADVERTENCIA.** El acceso a los contenidos de esta tesis doctoral y su utilización debe respetar los derechos de la persona autora. Puede ser utilizada para consulta o estudio personal, así como en actividades o materiales de investigación y docencia en los términos establecidos en el art. 32 del Texto Refundido de la Ley de Propiedad Intelectual (RDL 1/1996). Para otros usos se requiere la autorización previa y expresa de la persona autora. En cualquier caso, en la utilización de sus contenidos se deberá indicar de forma clara el nombre y apellidos de la persona autora y el título de la tesis doctoral. No se autoriza su reproducción u otras formas de explotación efectuadas con fines lucrativos ni su comunicación pública desde un sitio ajeno al servicio TDR. Tampoco se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al contenido de la tesis como a sus resúmenes e índices.

**WARNING.** Access to the contents of this doctoral thesis and its use must respect the rights of the author. It can be used for reference or private study, as well as research and learning activities or materials in the terms established by the 32nd article of the Spanish Consolidated Copyright Act (RDL 1/1996). Express and previous authorization of the author is required for any other uses. In any case, when using its content, full name of the author and title of the thesis must be clearly indicated. Reproduction or other forms of for profit use or public communication from outside TDX service is not allowed. Presentation of its content in a window or frame external to TDX (framing) is not authorized either. These rights affect both the content of the thesis and its abstracts and indexes.



Nanotecnología en el sector papelero:  
mejoras en calidad y permanencia de las  
fibras de alto rendimiento y secundarias en  
una economía circular mediante el uso de  
nanofibras y el refino enzimático

---

**Tesis doctoral**

**Marc Delgado-Aguilar  
2015**





Nanotecnología en el sector papelerero:  
mejoras en calidad y permanencia de las  
fibras de alto rendimiento y secundarias en  
una economía circular mediante el uso de  
nanofibras y el refinado enzimático

---

**Tesis doctoral**

**Marc Delgado-Aguilar  
2015**

**PROGRAMA DE DOCTORADO EN TECNOLOGÍA**

Dirigida por: Dr. Pere Mutjé Pujol y Dr. Pere Fullana i Palmer

Memoria presentada para optar al título de DOCTOR POR LA UNIVERSITAT DE GIRONA



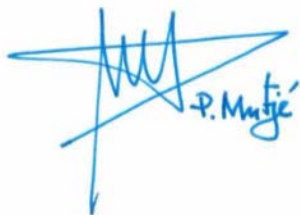
El Dr. Pere Mutjé Pujol, catedrático del Departamento de Ingeniería Química, Agraria y Tecnología Alimentaria de la Universitat de Girona, y el Dr. Pere Fullana i Palmer, director de la Cátedra UNESCO de Ciclo de Vida y Cambio Climático de la Escola Internacional de Comerç Internacional de la Universitat Pompeu Fabra,

DECLARAN:

Que el trabajo titulado “NANOTECNOLOGÍA EN EL SECTOR PAPELERO: MEJORAS EN CALIDAD Y PERMANENCIA DE LAS FIBRAS DE ALTO RENDIMIENTO Y SECUNDARIAS EN UNA ECONOMÍA CIRCULAR MEDIANTE EL USO DE NANOFIBRAS Y EL REFINO ENZIMÁTICO”, que presenta el Sr. Marc Delgado-Aguilar para la obtención del título de doctor ha sido realizado bajo nuestra dirección.

Y para que así conste y a los efectos oportunos, firmamos el presente documento

Dr. Pere Mutjé Pujol



Dr. Pere Fullana i Palmer



Girona, 29 de junio de 2015



“

*If we knew what it was we were doing, it would not be called research. Would it?*

*Albert Einstein*





## *Agradecimientos*

*Desde que inicié los estudios de Ingeniería Química en la Universitat de Girona, tuve claro que una de las funciones de los ingenieros es el desarrollo y aplicación de la tecnología para solventar problemas y carencias que conciernen a la sociedad.*

*En 2012, se me ofreció la oportunidad de empezar a trabajar con y para el grupo LEPAMAP, siendo aún estudiante del Grado en Ingeniería Química. En aquel momento, ni me imaginaba que hoy, en 2015, estaría redactando los agradecimientos de una Tesis Doctoral. Una tesis que su desarrollo, redacción y defensa no hubiera sido posible sin el apoyo técnico, académico y moral que he recibido por parte de mi círculo social, académico y familiar. Por ello, considero que todos y cada uno de ellos merecen una mención en la presente Tesis Doctoral.*

*En primer lugar, quisiera expresar mi agradecimiento a uno de mis directores de tesis y tutor de la misma. El Dr. Pere Mutjé ha sido, es y espero que siga siéndolo, mi mentor y padre académico. Solo soy capaz de expresar palabras de gratitud por brindarme la oportunidad de trabajar codo a codo con él y por apoyarme en los momentos difíciles tanto a nivel académico como personal. Simplemente por haber hecho de nuestra relación académica/profesional, una verdadera amistad. No quisiera seguir con los agradecimientos sin hacer mención de su esposa Tona. Soy consciente que te has tenido que armar de paciencia y que has soportado esta Tesis Doctoral tanto o más que Pere y yo.*

*En segundo lugar, también quisiera dirigir unas palabras de agradecimiento a mi otro director de tesis. La investigación que llevamos a cabo en el grupo LEPAMAP nos condujo a tener la oportunidad de conocer al Dr. Pere Fullana. En el mismo sentido, le quiero expresar mi más sincero agradecimiento, pues no dudó ni un instante en regalarme gran parte de su tiempo para dedicarse a mi carrera y, así, dar a esta Tesis Doctoral un valor especial que muy pocos podrían ofrecer.*

*Seguidamente, quiero dar las gracias a todos los compañeros del grupo LEPAMAP y PRODIS. Todos, sin excepción, merecen mi gratitud por apoyarme en la elaboración de la presente tesis. Asimismo, quiero también expresar mi agradecimiento a todos aquellos colaboradores externos a la Universitat de Girona que han contribuido en la elaboración de la presente tesis.*

*También quiero dar las gracias a todo mi grupo de amigos por estar ahí desde el principio y por los buenos momentos que me han hecho y me hacen pasar. Merecen especial mención mis amigos Josep Obiols y Daniel Sánchez, así como el mejor compañero de clase que se puede tener, mi gran amigo Marc Iglesias. Gracias por seguir a mi lado y comprender que una de las consecuencias directas de estar elaborando una Tesis Doctoral es la falta de tiempo.*

*Quisiera agradecer de una forma muy especial el apoyo incondicional que he recibido por parte de Emma. Gracias por comprender mi falta de tiempo y ayudarme a conseguir mis objetivos. Gracias por acompañarme en todo momento y por quererme como lo haces. Pero sobretodo, gracias por estar ahí des del primer segundo. Sin tí, esta Tesis Doctoral no habría sido posible.*

*Por supuesto, quiero dar las gracias a mi familia. Mi más sincera gratitud a mis padres, que han depositado su confianza en mí desde que era niño. Gracias por los valores que me habéis transmitido y por dejar que me equivocara cuando era necesario. También merece mi agradecimiento mi hermana Alba, que siempre ha sabido cómo sacarnos una sonrisa a todos. Te deseo lo mejor en la realización de tus estudios y tu crecimiento personal, sabes que siempre estaré para ayudarte en lo que necesites. También quisiera expresar mi agradecimiento a mis abuelos paternos, Manuel Delgado (DEP) y Ramona Calero, así como a mis abuelos maternos, Manuel Aguilar (DEP) y Manuela Moncayo, por todo el cariño recibido durante estos años.*

*Por último, quiero dedicar unas palabras a alguien que, por desgracia, ya no está entre nosotros pero sigue presente en mí. Quiero dar las gracias de todo corazón a mi abuelo materno, D. Manuel Aguilar, por inculcarme valores como el respeto, el orgullo, la comprensión y, sobretodo, la perseverancia. Una persona fiel a sus seres queridos y capaz de perdonar a aquellos que en algún momento de su vida le fallaron. Para mí, haber tenido la oportunidad de compartir estos años contigo ha sido el mayor placer del que pueda disfrutar alguien. Por todo esto y más, esta Tesis Doctoral va dedicada a tí.*

## **ABREVIATURAS**

**°SR:** Grado Schopper – Riegler

**ACV:** Análisis del Ciclo de Vida

**AFM:** Microscopía de fuerza atómica

**A-PAM:** Poliacrilamida aniónica

**BKHP:** Pasta *kraft* blanqueada de madera de frondosas

**CC:** Contenido en carboxilos

**CMC:** Carboximetilcelulosa

**CNF:** Nanofibras de celulosa

**CNF-TEMPO.10:** nanofibras obtenidas mediante procesos de oxidación TEMPO a pH alcalino.

**CNF-TEMPO.7:** nanofibras obtenidas mediante procesos de oxidación TEMPO a pH neutro.

**CNF-Enz:** nanofibras obtenidas mediante procesos de hidrólisis enzimática.

**CNF-Ac:** nanofibras obtenidas mediante procesos de hidrólisis ácida.

**CNF-Mec:** nanofibras obtenidas mediante procesos totalmente mecánicos.

**CTMP:** Pasta químico-termomecánica

**DC:** Demanda catiónica

**FE-SEM:** Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo

**LCA:** Análisis del ciclo de vida

**LCNF:** Nanofibras lignocelulósicas

**LCT:** Pensamiento del ciclo de vida

**MFC:** Microfibrillas de celulosa

**NaBr:** Bromuro de sodio

**Na<sub>2</sub>ClO:** Clorito de sodio

**NaClO:** Hipoclorito de sodio

**NaOH:** Hidróxido de sodio

**OMG:** Revistas viejas

**ONP:** Periódicos viejos

**PAE:** Poliamida epiclorhidrina

**PCC:** Precipitado de Carbonato de Calcio

**SGW:** Pasta mecánica de muela

**T:** Transmitancia

**TEMPO:** (2,2,6,6-Tetrametil-piperidina-1-il)oxil

**TMP:** Pasta termomecánica

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Vías para la mejora de la capacidad de enlace de las fibras.....	7
Figura 2. Fabricación de papel de periódico.....	8
Figura 3. Representación esquemática de las capas de una fibra (A) y su composición química (B) [25].....	9
Figura 4. Fotografía de microscopía de A) pasta mecánica de muela y B) pasta química <i>kraft</i> [25].....	10
Figura 5. Representación esquemática de la separación de las fibras para pastas mecánicas y químicas, esquema basado en el reportado por Henriksson [25].....	10
Figura 6. Proceso general de obtención de las CNF .....	13
Figura 7. Jerarquía de dimensiones: de la fibra de celulosa a las CNF .....	14
Figura 8. Esquema del conducto en forma de Z de un microfluidizador [40] .....	15
Figura 9. Endo- $\beta$ -1,4-gluconasa [49] .....	17
Figura 10. Número de publicaciones por año para distintos términos de búsqueda referentes a CNF .....	30
Figura 11. Nanopapel con CNF mecánicas 5 pasadas (A) y 15 pasadas (B) por el homogeneizador [38].....	32
Figura 12. Evolución de la longitud de las CNF en función del grado de polimerización [100] .....	36
Figura 13. Número de publicaciones por año para distintos términos de búsqueda referentes a enzimas .....	39
Figura 14. Proceso de obtención de las distintas suspensiones de SGW tratada .....	51
Figura 15. Homogeneizador PANDA Plus utilizado para la desestructuración.....	53
Figura 16. Proceso esquemático del proceso de formación de papel.....	60
Figura 17. Equipo de estucado manual.....	60
Figura 18. Representación esquemática del ensayo Elmendorf [142].....	62
Figura 19. Representación esquemática del ensayo Scott Bond [144] .....	63
Figura 20. CNF preparadas para este estudio. De izquierda a derecha: CNF-Ac, CNF-Mec, CNF-Enz, CNF-TEMPO.7 y CNF-TEMPO.10.....	67
Figura 21. Estructura molecular de la unidad de repetición del polyDADMAC [159] .....	76

Figura 22. Imágenes SEM de papeles de suspensiones refinadas a 1000 revoluciones de a) fibra virgen de eucalipto blanqueado y b) fibras secundarias de ONP/OMG .....	81
Figura 23. Evolución de la longitud de ruptura a medida que se incrementa el nivel de refino mecánico .....	84
Figura 24. Fotografías SEM de papeles de ONP/OMG a) sin refinar y b) refinado a 1000rev	86
Figura 25. Distribución de longitudes de fibra para la SGW refinada a 2000 revoluciones de PFI.....	88
Figura 26. Efecto del refino mecánico sobre suspensiones de ONP/OMG, SGW y BKHP .....	89
Figura 27. Esquema de actuación del sistema dual almidón catiónico y sílice coloidal [176]	92
Figura 28. Imágenes SEM de papeles de ONP/OMG a) sin reforzar y b) con un 3% de CNF-TEMPO.10 .....	94
Figura 29. Evolución de la longitud de ruptura a medida que se incrementa el porcentaje de CNF-TEMPO.10.....	95
Figura 30. Comparación entre la evolución del °SR y la longitud de ruptura para ambos tratamientos .....	98
Figura 31. Efecto de la adición en masa de CNF sobre suspensiones de ONP/OMG y SGW	101
Figura 32. Modelo de interacción entre las CNF y las suspensiones fibrosas vírgenes (A) y recicladas (B).....	103
Figura 33. Comparación entre papeles de a) pasta virgen y b) pasta de ONP/OMG .....	104
Figura 34. Efecto de las CNF (en masa y superficie) y del refino mecánico sobre soportes de SGW.....	105
Figura 35. Efecto de la carga de enzima sobre la longitud de ruptura y el RoM.....	107
Figura 36. Imágenes SEM de papeles fabricados a partir de suspensiones de ONP/OMG a) 0 g/Tn y b) 300 g/Tn.....	108
Figura 37. Superficie molecular de las endoglucanasas y su interacción con fibras [178]....	109
Figura 38. Efecto del pH sobre el tratamiento enzimático.....	110
Figura 39. Efecto de la consistencia de trabajo sobre el tratamiento enzimático .....	110
Figura 40. Efecto del tiempo de actuación en el refino enzimático .....	111
Figura 41. Evolución de la longitud de ruptura en función de la adición de CNF para suspensiones sin tratar y suspensiones tratadas enzimáticamente .....	114

Figura 42. Evolución teórica de la longitud de ruptura de los papeles reforzados con un 3% de CNF.....	117
Figura 43. Evolución de la tasa de carboxilos y la demanda catiónica para distintos valores de número Kappa.....	123
Figura 44. FE-SEM de un nanopapel fabricado a partir de LCNF de SGW-3.....	123
Figura 45. Incremento en la longitud de ruptura que genera la adición de un 3% de LCNF-Mec.3 sobre distintas suspensiones .....	126
Figura 46. Efecto de los sucesivos ciclos de refinado en función del tratamiento aplicado .	129
Figura 47. Impacto medio ambiental de los procesos de refinado y de adición de LCNF (escenario base).....	133
Figura 48. Resultados de la evaluación de impacto de los distintos escenarios con LCNF-Mec.3 comparados con utilizar la tecnología del refinado (100% de impacto) .....	134



*Nanotecnología en el sector paplero: mejoras en calidad y permanencia de las fibras de alto rendimiento y secundarias en una economía circular mediante el uso de nanofibras y el refino enzimático*

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Tipos de (L)CNF preparadas en función del pretratamiento aplicado.....	49
Tabla 2. Nomenclatura de las distintas LCNF-Mec .....	52
Tabla 3. Caracterización de las CNF obtenidas a partir de pasta química blanqueada de eucalipto .....	67
Tabla 4. Características del ONP y el OMG utilizados como materia prima.....	78
Tabla 5. Efecto del refino mecánico sobre las suspensiones de ONP/OMG .....	80
Tabla 6. Evolución de las propiedades físicas básicas de los papeles de ONP/OMG .....	83
Tabla 7. Propiedades mecánicas de los papeles de ONP/OMG con el refino mecánico.....	85
Tabla 8. Capacidad de drenaje y resistencia a tracción de los papeles y pastas de SGW con el refino mecánico .....	87
Tabla 9. Propiedades mecánicas de los papeles de SGW con el refino mecánico .....	89
Tabla 10. Efecto de la adición de CNF-TEMPO.10 sobre las suspensiones de ONP/OMG .....	91
Tabla 11. Evolución de las propiedades físicas básicas de los papeles de ONP/OMG reforzados con CNF-TEMPO.10.....	93
Tabla 12. Propiedades mecánicas de los papeles de ONP/OMG con la adición de CNF-TEMPO.10 .....	96
Tabla 13. Capacidad de drenaje y resistencia a tracción de los papeles y pastas de SGW con la adición de CNF-TEMPO.10 .....	97
Tabla 14. Longitud de ruptura de los papeles obtenidos por ambos tratamientos para una misma capacidad de drenaje .....	99
Tabla 15. Propiedades mecánicas de los papeles de SGW con la adición de CNF-TEMPO.10 .....	100
Tabla 16. Propiedades de las suspensiones y de los papeles tratados y sin tratar enzimáticamente con la adición de CNF-TEMPO.10 .....	113
Tabla 17. Capacidad de drenaje y longitud de ruptura de papeles de BKHP reforzados con un 3% de diferentes tipos de CNF.....	116
Tabla 18. Capacidad de drenaje y longitud de ruptura de los papeles con diferentes porcentajes de CNF .....	118

Tabla 19. Costes de producción de cada tipo de CNF y el coste para obtener un 75% de incremento en la longitud de ruptura .....	119
Tabla 20. Número kappa de las suspensiones y caracterización de las LCNF-Mec.....	121
Tabla 21. Capacidad de drenaje y longitud de ruptura de papeles de BKHP reforzados con un 3% de LCNF .....	124
Tabla 22. Capacidad de drenaje y porcentaje de las suspensiones sin LCNF-Mec.3 y capacidad de drenaje de las suspensiones con un 3% de LCNF-Mec.3.....	126
Tabla 23. Impactos de ciclo de vida relativos a la electricidad y pasta necesarias para el escenario base (base de datos de Ecoinvent 3.1).....	131
Tabla 24. Impacto medio ambiental de los procesos de refino y de adición de LCNF (escenario base).....	132

## **CONTENIDO**

Resum .....	xv
Resumen .....	xvii
<i>Abstract</i> .....	xix
1        Introducción.....	3
1.1        El reciclado de las fibras y sus consecuencias.....	3
1.2        Estrategias para la mejora de las suspensiones de fibras secundarias.....	5
1.2.1    Modificación de la composición fibrosa .....	7
1.2.2    Utilización de fibras de alto rendimiento .....	8
1.2.3    El refinado mecánico y los agentes de resistencia en seco .....	11
1.2.4    Adición de nanofibras de celulosa .....	12
1.2.5    Refinado enzimático .....	16
1.3        Sostenibilidad en el sector papelerero.....	18
2        Objeto y justificación de la tesis.....	23
2.1        Justificación .....	23
2.2        Objetivos .....	24
3        Estado del arte.....	29
3.1        Nanofibras de celulosa como refuerzo de papel .....	29
3.1.1    Aspectos económicos de las nanofibras de celulosa.....	37
3.2        Tratamientos enzimáticos para el refuerzo del papel .....	39
3.2.1    Exo- $\beta$ -1,4-glucanasas .....	39
3.2.2    Endo- $\beta$ -1,4-glucanasas.....	40
3.3        Análisis del ciclo de vida en el sector papelerero.....	42
4        Materiales y métodos.....	47
4.1        Materiales .....	47

4.1.1	Pasta química blanqueada de eucalipto .....	47
4.1.2	Papel test-liner y flutting .....	47
4.1.3	Pasta mecánica de pino .....	48
4.1.4	Pasta destintada de papel de periódico y papel de revista.....	48
4.2	Métodos .....	48
4.2.1	Pretratamientos para la producción de nanofibras de celulosa .....	48
4.2.2	Proceso de desestructuración mecánica de las nanofibras de celulosa .....	52
4.2.3	Caracterización de las nanofibras de celulosa.....	53
4.2.4	Determinación de los costes de producción de las (L)CNF.....	57
4.2.5	Refinado mecánico de las suspensiones.....	58
4.2.6	Refinado enzimático de las suspensiones .....	58
4.2.7	Incorporación de nanofibras de celulosa en masa .....	59
4.2.8	Preparación de las hojas de papel .....	59
4.2.9	Aplicación superficial de nanofibras de celulosa.....	60
4.2.10	Caracterización físico-mecánica de las suspensiones y los papeles.....	61
4.2.11	Evaluación del impacto ambiental.....	64
5	Resultados y discusión.....	67
5.1	Caracterización de las nanofibras de celulosa .....	67
5.1.1	CNF-TEMPO.10.....	68
5.1.2	CNF-TEMPO.7.....	69
5.1.3	CNF-Enz .....	70
5.1.4	CNF-Ac.....	72
5.1.5	CNF-Mec.....	72
5.1.6	Cálculo de la superficie específica y diámetro de las CNF.....	73
5.2	Evaluación físico-mecánica del papel de periódico y el papel de revista .....	78

5.3	Evaluación de las propiedades iniciales de la pasta mecánica de pino .....	79
5.4	Efecto del refinado mecánico sobre suspensiones de fibras secundarias y de alto rendimiento .....	80
5.4.1	Suspensión de fibras secundarias .....	80
5.4.2	Suspensión de fibras de alto rendimiento .....	87
5.5	Adición de nanofibras de celulosa sobre suspensiones de fibras secundarias y de alto rendimiento .....	90
5.5.1	Suspensión de fibras secundarias .....	90
5.5.2	Suspensión de fibras de alto rendimiento .....	97
5.5.3	Aplicación superficial de nanofibras de celulosa .....	104
5.6	El refinado enzimático y su acción combinada con las nanofibras de celulosa	106
5.6.1	Determinación de las condiciones óptimas del refinado enzimático .....	107
5.6.2	Acción combinada el refinado enzimático y las nanofibras de celulosa .....	113
5.7	Aspectos económicos de las nanofibras de celulosa .....	115
5.8	Obtención y caracterización de nanofibras lignocelulósicas .....	120
5.9	Evaluación ambiental del reciclado con LCNF .....	128
5.9.1	Análisis de otros posibles escenarios .....	133
6	Conclusiones .....	139
7	Bibliografía .....	145



## **Resum**

Degut a la present consciència social pel medi ambient, les activitats que contempen l'ús reduït de recursos naturals es troben en un inexorable augment. En aquest sentit, el reciclat del paper està esdevenint una de les activitats principals de les indústries papereres. Durant els processos de reciclatge, les fibres pateixen una pèrdua de propietats degut al seu assecatge i posta de nou en suspensió. Per tal de superar aquestes pèrdues, la indústria paperera actualment utilitza tècniques de refinat mecànic que permeten la rehidratació de les fibres però que, d'altra banda, els ocasionen danys estructurals irreversibles.

L'aplicació de la bio i la nano tecnologia en el sector paperer en general i, més concretament, en el subsector del reciclatge i les pastes d'alt rendiment és pràcticament inexistent o molt incipient. En aquest sentit, en aquesta tesi s'utilitzen nanofibras de cel·lulosa (CNF), tant en massa com en superfície, per tal d'incrementar les propietats físico-mecàniques del paper de fibres secundàries i d'alt rendiment. A més, amb l'objectiu d'assolir fins i tot propietats físico-mecàniques superiors, es van utilitzar tècniques de refinat enzimàtic en combinació amb l'addició de CNF. Es va constatar que el refinat mecànic de les fibres secundàries permet la fabricació de papers amb les mateixes prestacions físico-mecàniques que el paper original, sense la possibilitat d'incrementar les propietats. D'altra banda, l'addició de CNF i el refinat enzimàtic doten als papers de propietats que els obren les portes a nous horitzons d'aplicació on els requeriments físico-mecànics són superiors.

D'altra banda, existeix una preocupació general pels costos de producció de les CNF. Amb l'objectiu de determinar quines nanofibras ofereixen una millor relació efectivitat-cost, es varen avaluar diferents metodologies d'obtenció de CNF i la seva efectivitat sobre suports paperers, tant reciclats com a partir de fibres verges. Es va constatar que les CNF obtingudes mitjançant processos oxidatius catalitzats per TEMPO tenen uns costos associats insostenibles econòmicament per a sectors industrials amb marges estrets de benefici, com és el cas del paper. Contràriament, es va constatar que les CNF obtingudes mecànicament són les que suposen un estalvi econòmic major per a un nivell d'efectivitat pròxim de propietats. Així doncs, amb l'objectiu de millorar les CNF, es va avaluar l'efecte de petits



percentatges de lignina en la capacitat de nanofibril·lació, obtenint nanofibres lignocel·lulòsiques (LCNF) amb costos de producció aproximadament 100 vegades inferiors que les oxidades via TEMPO amb la mateixa efectivitat sobre suports de fibres químiques, d'alt rendiment i secundàries.

Finalment, es van avaluar els cicles de reciclat a què una pasta química *kraft* és capaç d'estar sotmesa tant mitjançant processos de refinat mecànic com mitjançant l'addició de CNF en massa. Amb aquestes dades, es van avaluar els impactes mediambientals d'ambdós processos establint com a base comparativa un nivell de propietats determinat. Els resultats van mostrar que, a dia d'avui, l'impacte ambiental associat a ambdós processos està molt equiparat. D'altra banda, però, en un escenari on la tecnologia de producció de CNF estigués més optimitzada, la substitució del refinat mecànic per l'addició de CNF seria una opció més sostenible.

## **Resumen**

Debido a la concienciación social que existe por el medioambiente, las actividades que contemplan el uso reducido de recursos naturales se encuentran en un inexorable aumento. En este sentido, el reciclado del papel se está convirtiendo en una de las actividades principales de las industrias papeleras. Durante los procesos de reciclado, las fibras sufren una pérdida de propiedades debido a su secado y su puesta de nuevo en suspensión. Para superar dichas pérdidas, la industria papelera actualmente utiliza técnicas de refinado mecánico que permiten la rehidratación de las fibras pero que, por otra parte, causan daños estructurales irreversibles en las mismas.

La aplicación de la bio y la nano tecnología en el sector papero en general y, en particular, en el subsector del reciclado y pastas de alto rendimiento es prácticamente inexistente o muy incipiente. En este sentido, en la presente tesis se utilizan nanofibras de celulosa (CNF), tanto en masa como en superficie, para incrementar las propiedades físico-mecánicas del papel reciclado y de fibras de alto rendimiento. Además, para alcanzar incluso propiedades físico-mecánicas superiores, se utilizaron técnicas de refinado enzimático en combinación con la adición de CNF. Se constató que el refinado mecánico de las fibras secundarias conduce a papeles con las mismas prestaciones que el papel original, sin la posibilidad de incrementar las propiedades. Por otra parte, la adición de CNF y el refinado enzimático permite dotar a los papeles de propiedades que les abren nuevos horizontes de aplicación donde los requerimientos físico-mecánicos son superiores.

Por otra parte, existe una preocupación general por los costes de producción de las CNF. Con el propósito de vislumbrar qué nanofibras ofrecen una mejor relación efectividad-coste, se evaluaron distintas metodologías de obtención de CNF y su efectividad sobre soportes papeleros, tanto reciclados como a partir de fibras vírgenes. Se constató que las CNF obtenidas mediante procesos oxidativos catalizados por TEMPO tienen unos costes asociados insostenibles económicamente para sectores industriales con márgenes estrechos de beneficio, como es el caso del papel. Por lo contrario, se constató que las CNF obtenidas mecánicamente son las que suponen un ahorro económico mayor para un nivel de efectividad próximo de propiedades. Así pues, con el objetivo de mejorar dichas CNF, se

evaluó el efecto de pequeños porcentajes de lignina en la capacidad de nanofibrilación, obteniendo nanofibras lignocelulósicas (LCNF) a costes de producción aproximadamente 100 veces inferiores que las oxidadas vía TEMPO con la misma efectividad sobre soportes de fibras químicas, de alto rendimiento y secundarias.

Finalmente, se evaluaron los ciclos de reciclado que una pasta química *kraft* es capaz de soportar tanto mediante procesos de refinado mecánico como mediante la adición de CNF en masa. Con ello, se evaluaron los impactos medioambientales de ambos procesos estableciendo como base comparativa un nivel de propiedades determinado. Los resultados mostraron que, a día de hoy, el impacto ambiental asociado a ambos procesos está muy equiparado. Por otra parte, pero, en un escenario donde la tecnología de producción de CNF estuviera optimizada, la sustitución del refinado mecánico por la adición de CNF sería una opción más sostenible.

## **Abstract**

*Due to the environmental awareness in our society, those activities that include a reduced use of natural resources are inexorably increasing. In this sense, paper recycling processes are becoming one of the main activities of papermaking industries. During these recycling processes, the fibers suffer properties losses due to the drying and suspension stages. Nowadays, in order to overcome these losses, papermaking industry refines the fibers mechanically, allowing their rewetting but, as a consequence, involving irreversible structural damages.*

*Bio and nano technologies are absent or incipient in papermaking industry and, concretely, in recycling and high-yield pulps sectors. In this sense, the present Thesis uses cellulose nanofibers (CNF), both in bulk and on surface, for physicochemical properties enhancement of both recycled papers and of those made from high-yield fibers. Moreover, in order to reach even higher physicochemical properties, the synergetic action between CNF and enzymatic refining was investigated. Recycling through mechanical refinement was found to produce papers with similar properties than the original ones, without the possibility of enhancement. However, the above cited combination drives to papers with properties that can be used in higher performance applications.*

*On the other hand, there is also a general concern for the CNF production costs. For the purpose of finding which CNF offer the best efficiency-cost ratio, different CNF production methodologies and their effectiveness on a paper substrate were assessed, both for secondary and virgin fibers. Those CNF obtained by TEMPO-mediated oxidation were found to have an unaffordable associated cost by industrial sectors with low profit margins, such as papermaking industry. However, CNF obtained by mechanical treatments alone perform with the lowest costs delivering an efficiency unaffordable to that of TEMPO-oxidized CNF. Thus, in order to improve those CNF, the presence of low percentages of lignin in pulp effect was assessed, obtaining lignocellulosic nanofibers (LCNF) with about 100 times lower costs than those obtained by oxidative methods with the same efficiency when applied on paper in bulk.*

*Finally, the maximum recycling cycles that a kraft pulp can withstand was studied, both when it is mechanically refined and also when CNF are added in bulk. With that, the environmental impacts of both processes were assessed taking as comparative basis a certain level of properties. The results showed that, nowadays, the environmental impact related to both processes is equated. On the other hand, considering an scenario where the production of CNF was even more optimized, the substitution of the mechanical refining by the CNF addition would be a more sustainable option.*

# Introducción

*Nanotecnología en el sector papero: mejoras en calidad y permanencia de las fibras de alto rendimiento y secundarias en una economía circular mediante el uso de nanofibras y el refino enzimático*

## **1 Introducción**

En los últimos años, y debido a la preocupación global por el medio ambiente, la sociedad está adoptando una serie de medidas para contribuir a la conservación de los ecosistemas y, por ende, de los recursos naturales que nos facilita el planeta. En este sentido, la industria papelera es consciente de esta situación desde hace bastantes años y es por ello que se adoptaron una serie de medidas de ahorro de recursos, tal y como se detallará en el presente capítulo.

El reciclaje del papel está experimentando, desde hace años, incrementos espectaculares. Tal es la magnitud de este aumento, que según datos de 2013, en promedio, el 55% de las suspensiones papeleras a nivel mundial son de fibras secundarias o recicladas [1]. En algunos grados, como el cartón o el papel de periódico, el porcentaje puede ser cercano al 100%. No obstante, después de su uso, se puede incinerar, reciclar o simplemente depositar en vertederos. El reciclaje es la opción vista como más sostenible desde un punto de vista medioambiental, pues permite utilizar de nuevo las fibras residuales para la producción de papel y, asimismo, disminuye el consumo de recursos vírgenes [2]. Por lo que respecta a la incineración, la generación de energía para otros usos es evidente, pero lleva ligada intrínsecamente la emisión de gases a la atmósfera perjudiciales para el medio ambiente y la destrucción definitiva del recurso. En este sentido, la industria papelera, consciente de esta situación desde hace varios años, ha optado claramente por el reciclado.

### **1.1 El reciclado de las fibras y sus consecuencias**

Disminuir la adición de recursos vírgenes a menudo es un reto, si se requieren determinadas propiedades físico-mecánicas para algunos productos de papel [3]. Conseguir esta resistencia es incluso un reto más complejo si se tiene en cuenta que el sector paplero cada día utiliza más fibras recicladas, fibras de alto rendimiento y cargas minerales [4].

Los procesos de reciclado conllevan, generalmente, una pérdida de las propiedades físico-mecánicas, principalmente debido a la hornificación de las fibras [5, 6]. Este proceso hace que las fibras devengan menos conformables y, asimismo, los enlaces inter-fibra



pueden devenir más débiles y presenten un número menor, afectando a la resistencia de la totalidad del papel formado a partir de fibras secundarias. De hecho, las propiedades físico-mecánicas de la suspensión obtenida a partir de papel reciclado siempre son inferiores a las del papel original.

No existe un consenso sobre la definición exacta del fenómeno de hornificación [7]. La mayoría de autores considera que este fenómeno incluye la reducción en la capacidad de retención de agua de las fibras y un incremento de la rigidez, siendo así menos conformables después del proceso de secado [5, 8-10]. Por otra parte, algunos autores consideran que el fenómeno de hornificación es aquel que tiene lugar cuando las fibras celulósicas se someten a otro tipo de esfuerzos, incluyendo la eliminación de agua de las mismas sin necesidad de un secado total [11, 12].

Existen varios factores que pueden afectar a la hornificación de las fibras. Durante la eliminación de lignina y parte de las hemicelulosas, se pueden generar una gran cantidad de poros nanoestructurales que serán susceptibles de cerrarse en el proceso de resecado [13]. Otros factores que afectan a la hornificación son el pH al que se secaron las fibras [14] o el tipo de fibras utilizadas [15], así como los tratamientos aplicados durante los procesos de obtención y mejora de propiedades [16]. De hecho, la hornificación se puede considerar como el efecto contrario del refinado mecánico, es decir, un proceso que limita la formación de enlaces con las fibras adyacentes [8].

Otro factor que influye directamente sobre la calidad de las fibras secundarias es el asociado a los procesos de destintado. En principio, se considera que un proceso de destintado eficiente es capaz de reducir los niveles de tinta, adhesivos e impurezas que puedan presentar las fibras. Pero por otra parte, los reactivos químicos utilizados en dichos procesos, tales como ácidos, surfactantes o dispersantes, pueden quedar en la superficie de las fibras. Estos reactivos químicos presentes en las suspensiones papeleras destintadas pueden afectar negativamente a las propiedades finales del papel, aunque no a la fibra en sí [7].

Asimismo, si el papel se fabricara siempre de acuerdo con las buenas prácticas de producción existentes hoy día, sería bastante duradero y fácilmente reciclable [17]. Esta durabilidad y reciclabilidad supondría una reducción del consumo de recursos vírgenes y, a su vez, un ahorro económico para los productores de papel.

## **1.2 Estrategias para la mejora de las suspensiones de fibras secundarias**

La metodología clásica para la mejora de las propiedades físico-mecánicas del papel es el refinado mecánico de las fibras. El refinado mecánico consiste en incrementar la superficie específica de las fibras con el objetivo de dotarlas de mayor capacidad de enlace y, así, compensar las pérdidas de resistencia a tracción que se derivan del fenómeno de hornificación. Las fibras refinadas tienen una mayor capacidad de absorción de agua, hecho que afecta directamente a la velocidad de drenaje de las suspensiones fibrosas. Dichos procesos, no solo son perjudiciales para las fibras debido al incremento de la superficie específica, fibrilación externa e interna (*swelling*), y la generación de finos, sino que requieren consumos significativos de energía y disminuyen el tiempo de residencia de las fibras en la tecnosfera [18]. En contraste con el tratamiento de refinado de suspensiones de fibra virgen, las suspensiones de fibras secundarias no alcanzan incrementos del mismo orden para una aplicación de energía constante.

En vistas de la fuerte relación entre los procesos de refinado de las pastas y las propiedades físico-mecánicas resultantes del papel, se han dedicado muchos esfuerzos en la mejora de dicha tecnología [19-24]. Algunas de las opciones de mejora propuestas requieren la modificación de equipamiento existente, lo que se traduce, normalmente, en inversiones económicas importantes.

Muy recientemente, un prestigioso autor norteamericano ha ratificado las reflexiones expuestas anteriormente [3]:

*Paper production requires large amounts of cellulosic fiber, whereas the world's forested lands and croplands have a finite capacity to supply such resources [...]. The industry can be expected to view recycling as a central part of its activities. Basis weights of various paper-based products can be expected*

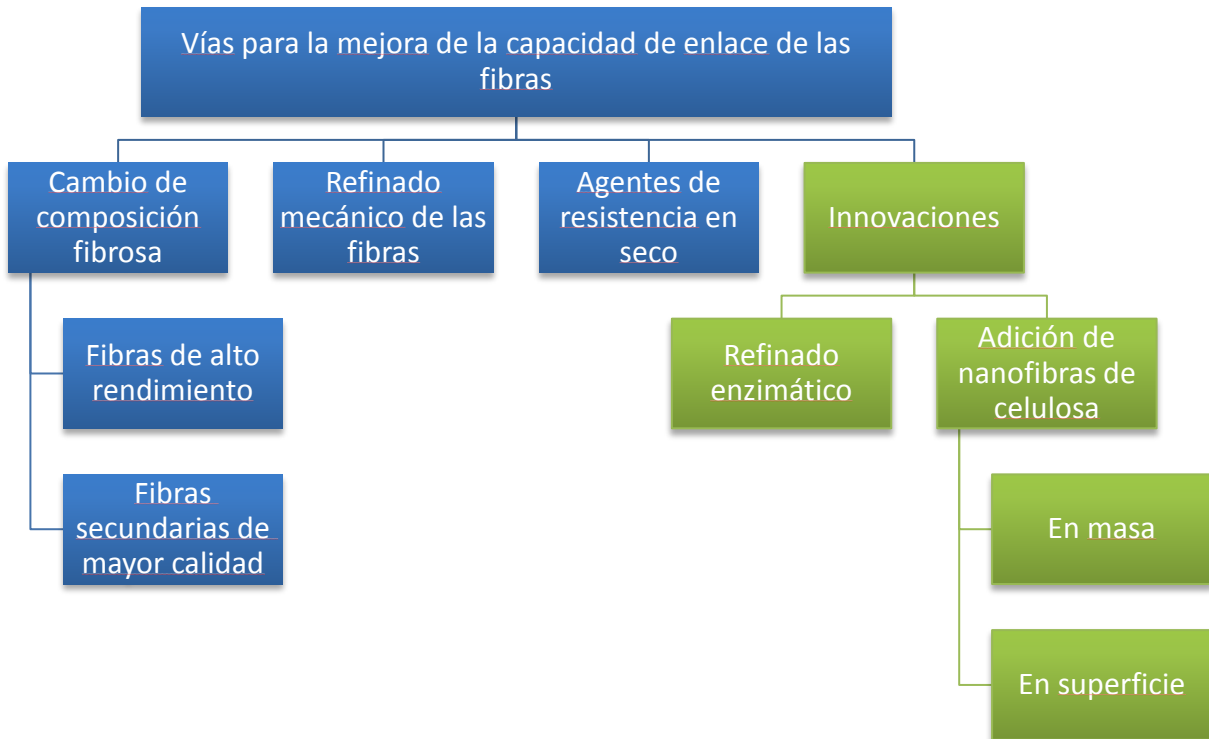
*to decrease over the coming decades, and more of the fiber content will be replaced with fillers such as calcium carbonate. Such trends will place intense demands upon chemical-based strategies to enhance bonding [...] reducing the amount of new forest resources.*

*M. A. Hubbe, 2014*

Como se puede constatar, Hubbe apunta que el reciclaje será la actividad central de la industria papelera. Además, en el fragmento citado se constata que la reducción de gramajes y la adición de cargas en sustitución de fibras será una de las estrategias para disminuir el consumo de recursos fibrosos. Para ello, la capacidad de enlace de las fibras debe mejorarse para dotar a los papeles de mayor resistencia y, así, alcanzar los requerimientos físico-mecánicos que establece el mercado con menor material o bien añadiendo productos cuyo coste sea inferior. El autor norteamericano indica que la mejora de la capacidad de enlace de las fibras se deberá llevar a cabo mediante estrategias químicas. Cabe citar, también, que estos procesos podrían llevarse a cabo mediante procesos bioquímicos o biotecnológicos.

En la Figura 1 se muestra un panorama general de las distintas vías (clásicas e innovadoras) para la mejora de las propiedades físico-mecánicas de los papeles fabricados con fibras secundarias.

Como se puede constatar, existen al menos 5 posibles vías para mejorar la capacidad de enlace de las fibras, entre las cuales está el cambio de la composición fibrosa (adición de otros tipos de fibra), refinado mecánico de las fibras y adición de agentes de resistencia en seco (prácticas convencionalmente utilizadas por la industria papelera) e innovaciones que incluyen la adición de nanofibras de celulosa y el refinado enzimático. Debe entenderse que las distintas vías no son excluyentes entre ellas.



**Figura 1. Vías para la mejora de la capacidad de enlace de las fibras**

### **1.2.1 Modificación de la composición fibrosa**

Como se ha dicho anteriormente, los papeles preparados a partir de fibras secundarias presentan propiedades físico-mecánicas inferiores a las de los papeles originales. Una práctica común en la industria papelera es modificar la composición fibrosa para que el papel resultante alcance las propiedades deseadas. En este sentido, se pueden utilizar porcentajes elevados de fibras recicladas con porcentajes moderados de fibras de alto rendimiento o bien fibras recicladas de mayor calidad. En la Figura 2 se muestra esquemáticamente el proceso de fabricación de papel de periódico a partir de fibras de alto rendimiento y fibras secundarias.

Tal y como se observa en la Figura 2, a partir de madera blanda es posible obtener una pasta (refinada) para la producción de papel de periódico. Después de su uso, los papeles son desintegrados y las fibras destintadas, para poder ser utilizadas nuevamente para la producción de papel. En este punto, se puede adicionar un porcentaje de fibras

vírgenes de alto rendimiento para compensar la pérdida de propiedades físico-mecánicas de las fibras recuperadas.



Figura 2. Fabricación de papel de periódico

De la misma forma que se hace posible la adición de fibras de alto rendimiento, la entrada de fibras secundarias de una calidad superior también tiene cabida con el mismo objetivo.

### 1.2.2 Utilización de fibras de alto rendimiento

La industria paplera puede avanzar hacia una mayor sostenibilidad también disminuyendo el uso de fibras químicas (rendimiento a madera inferior al 50%) y aumentando el uso de fibras de alto rendimiento. Las fibras procedentes de los recursos naturales (fibras procedentes de madera, de plantas anuales, de residuos agroforestales) se encuentran en la naturaleza agrupadas por haces de fibras cimentadas por lignina y hemicelulosas que deben ser debidamente separadas para su uso. Existen varios procesos para tratar y separar dichas fibras, pero básicamente se pueden dividir en dos tipos de tratamientos: mecánicos y químicos o una combinación de ambos. En la Figura 3 (A) se refleja esquemáticamente una fibra de *softwood* con sus distintas capas, donde *ML* es la lámina media, *P* es la pared primaria, *S1* es la pared secundaria externa, *S2* es la pared secundaria media, *S3* es la pared secundaria interna y *W* es el lumen.

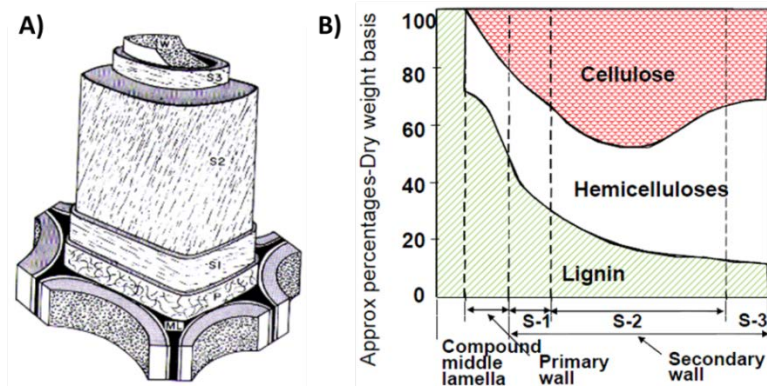


Figura 3. Representación esquemática de las capas de una fibra (A) y su composición química (B) [25]

Se constata que a medida que nos adentramos en la fibra, la celulosa y las hemicelulosas quedan al descubierto, hecho que favorecerá la capacidad de enlace de las fibras debido a la densidad superficial de los grupos hidroxilos que presentan. La función de cada componente es clara: la lignina actúa como adhesivo natural de las fibras dando estabilidad a la madera; la celulosa, por otra parte, es el componente que da resistencia a las fibras; finalmente, las hemicelulosas tienen la función de asociar la lignina con la celulosa, creando enlaces entre ambas para que cada una desempeñe su función y así, asegurar una buena repartición de esfuerzos [25].

El mayor problema de eliminar las capas externas de la fibra es que toda la materia extraída se considera residuo y, por tanto, el aprovechamiento del recurso natural no es el óptimo. No ocurre esto en las fibras de alto rendimiento, siendo una buena estrategia para reducir el consumo de recursos forestales [3]. Normalmente, las fibras de alto rendimiento se obtienen mediante procesos mecánicos, tales como las pastas termomecánicas y las mecánicas de muela [26], cuyos rendimientos suelen ser superiores al 90% en relación a la materia prima inicial. Para penetrar en el seno de las fibras para dejar al descubierto las hemicelulosas y la celulosa, se debe tratar la materia prima mediante la adición de agentes químicos, tales como el sulfuro de sodio (proceso *kraft*) o bisulfitos de calcio o magnesio, entre otros (proceso al sulfito).

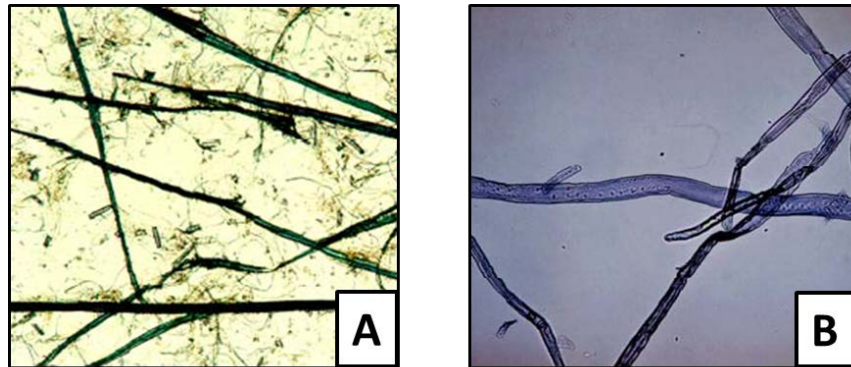


Figura 4. Fotografía de microscopía de A) pasta mecánica de muela y B) pasta química *kraft* [25]

Los procesos mecánicos dan lugar a fibras con menor capacidad de formar enlaces inter-fibra que aquellas obtenidas por procesos *kraft* [3]. Estas fibras, presentan una morfología menos homogénea que las fibras obtenidas mediante procesos químicos, así como una mayor rigidez, rugosidad superficial y porcentaje de finos. En la Figura 4 se reflejan las principales diferencias morfológicas entre una pasta obtenida mediante procesos mecánicos (alto rendimiento) y una pasta obtenida por procesos químicos (rendimientos del 50-60% sobre materia seca inicial).

La principal diferencia entre ambos tratamientos es el modo en que las fibras son separadas las unas de las otras. El tratamiento mecánico puede ocasionar separaciones de las fibras a través de la capa S2 de la fibra o incluso del lumen (Figura 5).

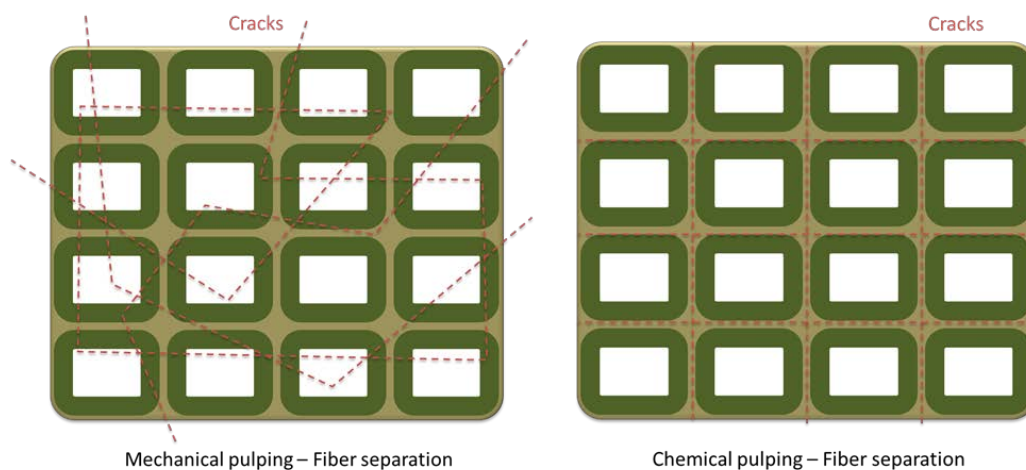


Figura 5. Representación esquemática de la separación de las fibras para pastas mecánicas y químicas, esquema basado en el reportado por Henriksson [25]

Las fibras, al separarse por la capa S2 o por el propio lumen, presentan morfologías con una amplia distribución de diámetros y longitudes. Además, la formación de finos en este tipo de pastas es común. Esto da lugar a fibras menos flexibles y con menor relación de aspecto, lo que lleva a papeles con menores densidades (más volumen específico, mano en argot papelerero [27]) y menos resistentes.

Asimismo, los procesos mecánicos requieren elevados consumos de energía, mientras que la demanda energética de los procesos *kraft* es menor debido al tratamiento químico previo [28].

La principal desventaja que presentan las fibras de alto rendimiento es que los papeles resultantes tienen bajas propiedades físico-mecánicas. Actualmente, la única opción a nivel industrial que existe para mejorar la resistencia a tracción de las fibras de alto rendimiento, como propiedad mecánica por excelencia, es el refino mecánico que, como ya se ha comentado, genera una gran cantidad de finos y causa daños irreversibles en la morfología de las fibras.

### **1.2.3 El refinado mecánico y los agentes de resistencia en seco**

Las suspensiones de fibras secundarias, generalmente, ya han sido refinadas, sea originalmente o bien en sucesivos ciclos de reciclado. Desde un punto de vista morfológico, a parte del fenómeno de la hornificación, presentan deterioros físicos en su superficie y longitudes de fibra menores. La aplicación de un tratamiento de refinado intensivo incrementa el deterioro y produce el desprendimiento de las microfibrillas superficiales que se originaron en anteriores tratamientos de refinado. Ello conlleva que su capacidad de generar incrementos en las propiedades físico-mecánicas del papel se vea menguada, así como su capacidad de drenaje durante el proceso de formación de la hoja. Todo indica que lo recomendable es, como máximo, someter a las fibras secundarias a tratamientos muy ligeros de refinado y tratar de incrementar las propiedades físico-mecánicas que generan en el papel mediante la adición de productos químicos que actúen como agentes de resistencia en seco.



Tradicionalmente, la industria papelera ha utilizado, en general y en particular la del reciclado, agentes de resistencia en seco en masa para incrementar las propiedades físico-mecánicas del papel. El ejemplo típico de estos agentes de resistencia en seco es el almidón degradado enzimáticamente para reducir la viscosidad inicial de las suspensiones. El almidón nativo presenta un carácter marcadamente aniónico y, en consecuencia, su retención en el proceso de formación de la hoja es pobre, pasando a “contaminar” los circuitos de preparación de pastas y de cabeza de máquina. Ello origina deposiciones en los circuitos que cuando alcanzan las dimensiones suficientes se desprenden y perjudican gravemente la maquinabilidad. Su uso ha descendido dramáticamente, habiéndose optado por su aplicación en superficie mediante *size-press*. No obstante, los incrementos que se producen en las propiedades físico-mecánicas del papel son moderados, del orden del 10%. Una alternativa al almidón degradado enzimáticamente, es la utilización de almidones modificados (catiónicos) para su adición en masa. Debido al carácter que presenta, es fácilmente retenido por la suspensión fibrosa. Por otra parte, el coste del almidón catiónico es muy superior al degradado enzimáticamente, haciendo inviable en términos económicos su aplicación. Más recientemente, han aparecido otros productos sintéticos capaces de formar puentes de hidrógeno con las fibras, como son las polialilaminas y las polivinilaminas [29], que encarecen los costes de producto.

La mejora de propiedades físico-mecánicas de los papeles fabricados a partir de fibras secundarias mediante las alternativas expuestas hasta ahora presenta claras limitaciones técnico-económicas, sobre todo si el objetivo es mejorar las propiedades físico-mecánicas de los papeles originales.

#### **1.2.4 Adición de nanofibras de celulosa**

Una solución tecnológica para la mejora de las propiedades físico-mecánicas del papel que se puede encontrar en la bibliografía actual es la adición de nanofibras de celulosa (CNF). Las nanofibras de celulosa son fibras con diámetros en la escala nanométrica y algunos micrómetros de longitud. Además, dichas nanofibras presentan propiedades tixotrópicas, es decir, se comportan como un gel bajo condiciones normales pero pueden llegar a fluir y variar su reología cuando han sido sometidos a agitación [30, 31]. Estas

nanofibras se pueden obtener de diversas fuentes tales como fibras procedentes de madera, de residuos agroforestales y de plantas anuales.

Por norma general, el proceso de obtención de CNF es el que se refleja en la Figura 6 y se compone de dos etapas. En primer lugar, las fibras son pretratadas para facilitar la etapa posterior de desestructuración mecánica y evitar problemas de obturación y desgaste excesivo en los equipos. Entre los pretratamientos, se encuentran la oxidación TEMPO a pH básico [32], la oxidación TEMPO a pH neutro [33], la hidrólisis enzimática [34], la hidrólisis ácida suave [35] y el refinado mecánico.

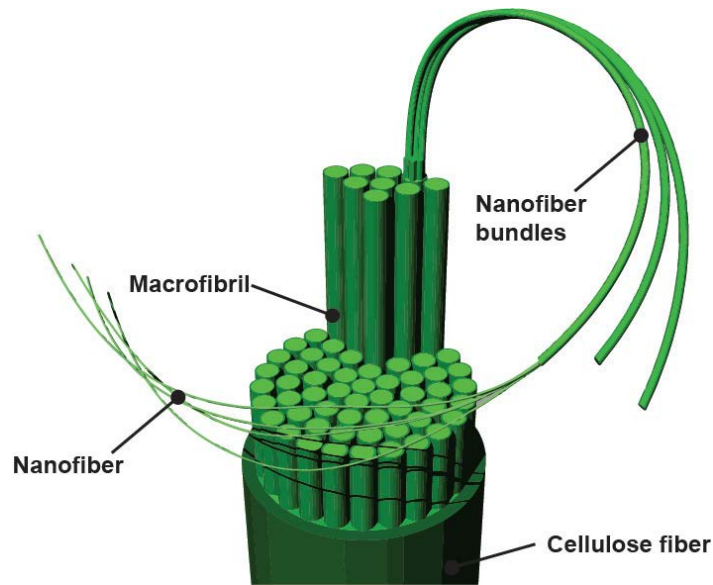
## Pretratamiento



## Desestructuración

Figura 6. Proceso general de obtención de las CNF

Por su parte, la etapa de desestructuración mecánica puede llevarse a cabo con diferentes equipos: (i) el homogeneizador, (ii) el microfluidizador y (iii) el *grinder*. El proceso de desestructuración se inicia a partir de la fibra de celulosa hasta conseguir las nanofibras de celulosa, pasando por las microfibrillas y los haces de nanofibras (Figura 7).



**Figura 7. Jerarquía de dimensiones: de la fibra de celulosa a las CNF**

Entre los pretratamientos, la oxidación catalizada por TEMPO ha abierto un nuevo campo de conversión química eficiente y selectiva de grupos hidroxilos a grupos aldehídos, cetonas y grupos carboxilos en condiciones suaves [36]. El TEMPO es un producto químico disponible a nivel de laboratorio que cataliza las oxidaciones más comunes [37]. El mecanismo de oxidación por el cual se rige esta reacción es la oxidación del carbono 6 (C6) de la cadena de celulosa gracias a la acción conjunta del TEMPO, el NaClO y el NaBr. Además, al oxidar los grupos hidroxilos a carboxilos, grupos con mayor volumen específico, facilita su desestructuración debido a las tensiones internas que estos pueden generar. La oxidación catalizada por TEMPO se puede llevar a cabo tanto en condiciones alcalinas [32, 36], como en condiciones neutras o ligeramente ácidas pero, en este último caso, se requiere la presencia de Na<sub>2</sub>ClO, pues evita el descenso tan brusco del grado de polimerización [33].

Por otra parte, los pretratamientos enzimáticos se basan en la adición de endo- $\beta$ -1,4-glucanasas a la suspensión fibrosa con el objetivo atacar los enlaces  $\beta$ -1,4 correspondientes al C1 de la primera unidad de glucosa y el C4 de la consecutiva unidad de las zonas amorfas de la celulosa [34].

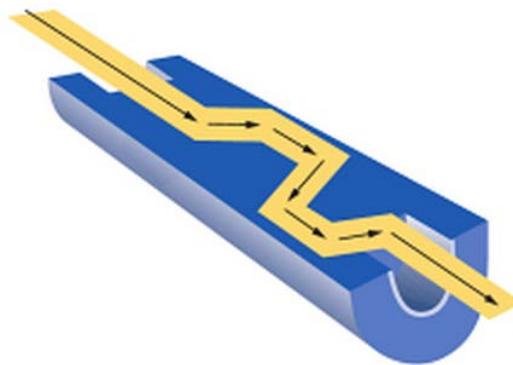
Finalmente, los procesos de pretratamiento mecánico consisten en someter las fibras a procesos de refinado mecánico, tal y como se ha explicado anteriormente, para

disminuir la longitud de las mismas, así como separar los haces de fibras existentes en la suspensión [38].

Una vez realizado el pretratamiento, se pasa a ejecutar el proceso de desestructuración mecánica mediante el uso de los tres equipos mencionados anteriormente.

El homogeneizador es un equipo que se basa en la inducción del paso de un fluido (o suspensión fibrosa, en el caso de las CNF) a través de un anillo de compresión con un orificio de dimensiones muy reducidas. La suspensión fibrosa se ve obligada a pasar a través de dicho orificio debido a la impulsión generada por una bomba y un pistón. Las fuerzas que intervienen en la desestructuración son las de impacto y fricción y, en este último caso, entre fibras, entre las fibras y la pared del conducto, y entre las fibras y el perímetro del orificio del anillo.

Por otra parte, existe un equipo desarrollado por Microfluidics® Processors [39] que se basa en el principio operacional de los homogeneizadores pero que, en este caso, la suspensión fibrosa se hace pasar a presión a través de un conducto en forma de Z (Figura 8), lo que genera elevadas fuerzas de fricción.



**Figura 8. Esquema del conducto en forma de Z de un microfluidizador [40]**

Ambos equipos, el homogeneizador y el microfluidizador, permiten trabajar a consistencias de entre el 1% y el 3% pero con diferente eficiencia energética y rendimientos de nanofibrilación para el mismo número de pasadas.

Finalmente, existe otro equipo de desestructuración o nanoestructuración: el *grinder*. Este equipo se basa en el mecanismo de actuación de un refinado de piedra convencional de las industrias papeleras, pero con la particularidad que permite un ajuste de mayor precisión. El *grinder* ejerce fuerzas de fricción entre el las ranuras del rotor y el estator y las fibras, así como entre fibras, y permite trabajar a consistencias superiores que los anteriormente descritos, hasta el 10wt%.

En los procesos de obtención de CNF, el contenido en hemicelulosas y lignina tiene una gran influencia sobre las propiedades finales de las mismas. En este sentido, las hemicelulosas y un cierto porcentaje de lignina pueden resultar beneficiosos para la desestructuración mecánica a la que se someten las suspensiones fibrosas en la última etapa de obtención de CNF [41, 42].

Las CNF están dotadas de una gran superficie específica debido a los reducidos diámetros que presentan. Esta superficie específica les proporciona una gran capacidad de enlace y, asimismo, unas propiedades intrínsecas muy superiores a las fibras papeleras convencionales. Ya ha estado extensamente descrito en la bibliografía el poder reforzante que tienen las CNF sobre las suspensiones papeleras [3, 43-46] cuando se aplican en masa.

Aun así, las CNF presentan problemas en la capacidad de drenaje de las suspensiones debido a la ya mencionada superficie específica y, por tanto, al gran carácter hidrofílico que poseen. El incremento de propiedades que proporcionan las CNF es remarcable, pero la disminución en la velocidad de drenaje también.

### **1.2.5 Refinado enzimático**

La Comisión Mundial de Medio Ambiente y Desarrollo de Naciones Unidas, creada durante la Asamblea de las Naciones Unidas en 1983, redactó un documento conocido como Informe Brundtland en 1987, donde se formalizó la definición de desarrollo sostenible [47]. Bajo esta definición, se enmarcan tres ámbitos: sociedad, economía y medio ambiente. De hecho, en el informe Brundtland, se define como “aquel que garantiza las necesidades del presente sin comprometer las posibilidades de las generaciones futuras para satisfacer sus propias necesidades” [48].

En este sentido, la biotecnología juega un papel muy importante para hacer uso de procesos biológicos en las industrias y, así, asemejar la producción derivada de la actividad humana a los procesos naturales, emulando conceptos de sostenibilidad como los de *cradle to cradle*, economía circular, ciclo de vida o ecología industrial, recogidos en el apartado 1.3.

Existe una gran variedad de enzimas que pueden utilizarse en procesos paperos, tales como las celulasas, hemicelulasas, xilanasas, lacasas, etc. Cada una de ellas tiene una función distinta sobre las cadenas celulósicas, derivando así en productos distintos cuando se aplican al papel.

Las celulasas son enzimas especializadas en descomponer la celulosa en polímeros de cadena más corta (incluso llegando a oligómeros) y múltiples monómeros de glucosa (unidad de repetición de la celulosa). Bajo el término celulasa, se encuentran tres tipos de enzimas: (i) las exo- $\beta$ -1,4-glucanasas, (ii) las endo- $\beta$ -1,4-glucanasas y (iii) las  $\beta$ -glucosidasas.

Las primeras, las exo- $\beta$ -1,4-glucanasas, o celobiohidrolasas, son enzimas que acortan la cadena 1,4- $\beta$ -D-glucano a partir del extremo no reductor de la molécula de glucosa. Esto provoca la generación de unidades de celobiosa, correspondientes a dos moléculas de glucosa. Este tipo de enzimas se han utilizado para mejorar las propiedades físico-mecánicas del papel mediante la adición de poliacrilamidas aniónicas (A-PAM).

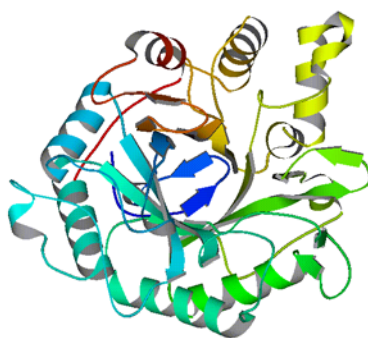


Figura 9. Endo- $\beta$ -1,4-glucanasa [49]

Otro tipo de enzimas, las endo- $\beta$ -1,4-glucanasas (Figura 9) actúan al azar sobre las zonas amorfas de las cadenas de celulosa, en concreto sobre los enlaces  $\beta$ -1,4 correspondientes al C1 de la primera unidad de glucosa con el C4 de la sucesiva unidad. Tal y como se detalla en el capítulo 3.2.2 de la presente tesis, las endo- $\beta$ -1,4-glucanasas

presentan mecanismos de actuación sobre las fibras celulósicas muy prometedoras para el incremento de propiedades del papel.

Por último, las  $\beta$ -glucosidasas se caracterizan por reducir las cadenas de celulosa a unidades de glucosa sin ningún efecto de refuerzo sobre las propiedades del papel. En algunos casos, éstas se han utilizado para la extracción de hemicelulosas de las pastas papeleras. Adicionalmente, las  $\beta$ -glucosidasas tienen la capacidad de inhibir la acción de las endo y exo- $\beta$ -1,4-glucanasas, hecho que permitiría una acción más controlada de dichas enzimas [50].

### **1.3 Sostenibilidad en el sector papero**

El punto de vista indicado anteriormente sobre la emulación de los procesos naturales para conducir a procesos menos contaminantes y/o necesitados de recursos es de gran importancia para la sostenibilidad de nuestra economía, nuestra calidad de vida y la permanencia del capital natural del que gozamos como especie.

De especial atractivo es la metáfora “simbiosis industrial”, uno de los exponentes de la disciplina conocida desde hace tres décadas como ecología industrial [51] que estudia los flujos de materia, energía e información en los sistemas industriales y su interacción con los sistemas naturales. Esta disciplina se ha aplicado a distintos sectores y ámbitos geográficos, incluyendo en Catalunya no sólo al sector papero [52-54] sino también al del cuero [55].

La simbiosis industrial pretende aprovechar los flujos de salida de una industria como flujos de entrada para otra, directamente o mediante el intercalado de una nueva “especie industrial” que permita dicho metabolismo. Una aplicación práctica es el diseño de polígonos industriales en los que las empresas se instalan para aprovechar flujos secundarios o excedentes [56]. El objetivo último es cerrar ciclos y reducir el consumo de recursos [57]. Por ejemplo, la industria forestal sueca se organiza en *clusters* de diferentes empresas compatibles entre sí. Wolf [58] encontró 15 subproductos intercambiados en redes de dichas empresas.

Importante también es el término “Economía Circular”, fundamentalmente desarrollado por la Ellen MacArthur Foundation [59] y acogido por la Comisión Europea para definir qué economía queremos para el futuro [60]. La economía circular implica que existen dos tipos de flujos: nutrientes biodegradables, aptos para reentrar en los sistemas naturales (tomando ideas del concepto *cradle to cradle* [61]), y nutrientes técnicos, diseñados para recircularlos (ya sea por reparación, reutilización o reciclaje) el máximo número de veces posible y con calidad (creciente, a ser posible) en la tecnosfera, sin reentrar en la biosfera, ya que sólo a los biodegradables se les debe permitir volver.

Hay diferentes tipos de cambio en los materiales para poderlos mantener en la tecnosfera, también en el caso del papel. Por ejemplo [62] la venta de libros de segunda mano no implica ningún cambio degradativo. En cambio, el uso de papel ya impreso por una cara para realizar un borrador aumenta la cantidad de tinta en el mismo, aunque no perturba excesivamente su posterior reciclado. Un cambio superficial, como la extracción de toner del papel o de las etiquetas de una caja de cartón tampoco entorpece en demasía la permanencia en la tecnosfera, al menos no tanto como redoblar una caja de cartón o su tallado. Más destructivas son opciones como la adición de algunos materiales como adhesivos al papel o al cartón, o su re-pulpado, deteriorando las fibras de celulosa.

Esta recirculación y la priorización de cambios menos destructivos es compatible con la jerarquía descrita por la Comisión Europea para la gestión de residuos desde el año 1997 [63] aunque incorporada en la legislación de una manera legalmente obligatoria en la Directiva Marco de Residuos [64], en la que se prioriza la prevención de residuos sobre la reutilización y ésta sobre el reciclaje, quedando como opción final la destrucción del material.

Si se pretenden desarrollar nuevas tecnologías aptas para una economía circular, es importante tener en consideración la manera en que el material se ve afectado. En el caso de la adición de CNF a las fibras de celulosa, por ejemplo, como se ha explicado anteriormente, les confiere unas propiedades que les permite mantenerse un mayor número de ciclos en la tecnosfera y mejorar sus propiedades físicas, sin introducir materiales incompatibles para futuras aplicaciones.



De entre todos los conceptos y disciplinas hacia la sostenibilidad, cabe destacar la metodología de análisis de ciclo de vida (ACV) [65], que estudia los impactos ambientales que producen los sistemas sobre diferentes áreas de interés (salud humana, uso de recursos y contaminación de los ecosistemas), considerando los residuos como recursos y cuantificando todos los efectos rebote de las decisiones tomadas para reducir los impactos.

Esta metodología se infiltra en prácticamente todos los instrumentos de decisión y gestión ambiental, debido a su carácter cuantitativo, al consenso internacional, a su fundamento científico y reproducibilidad y a la gran extensión de su uso, favorecido por herramientas informáticas y bases de datos verificadas.

El ACV es según ISO [66] la “Recopilación y evaluación de las entradas, las salidas y los impactos ambientales potenciales de un sistema de producto a través de su ciclo de vida”. Esta evaluación es cuantitativa y sujeta a modelización con software especializados. Sin embargo, en esta tesis doctoral, con la idea de mantener un balance entre el ideal cuantitativo y una practicalidad a nivel de esfuerzo [67] se realizarán fundamentalmente evaluaciones cualitativas, dentro de lo que se conoce como *Life Cycle Thinking (LCT)*, dejando para futuros estudios la cuantificación mediante el ACV. Según la Comisión Europea, tanto el ACV como el LCT son instrumentos científicos aptos para definir políticas ambientales modernas y decisiones ambientales en la industria [68]. Según Wolf y colaboradores [69], el LCT es fundamental en la Estrategia Temática de la CE sobre uso sostenible de recursos naturales. Así, se ve imprescindible en cualquier investigación tecnológica que vaya encaminada a la optimización de los recursos, que incorpore reflexiones sobre el ciclo de vida de la misma. Por una parte, se han descrito anteriormente los efectos rebote producidos por las estrategias propuestas (y también se tienen en cuenta en la descripción del estado del arte) y, por otra, se discutirán los resultados también bajo este prisma.

# **Objeto y justificación de la tesis**

*Nanotecnología en el sector papeler: mejoras en calidad y permanencia de las fibras de alto rendimiento y secundarias en una economía circular mediante el uso de nanofibras y el refino enzimático*

## **2 Objeto y justificación de la tesis**

### **2.1 Justificación**

El grupo LEPAMAP viene trabajando con nanofibras de celulosa aplicadas en el campo de la producción de papel desde el año 2011. Principalmente, los soportes papeleros utilizados han sido pastas químicas blanqueadas y crudas. Explorada esta situación, cuyos resultados se reflejan en diversas publicaciones indexadas, se abordó el campo del reciclado del papel por la importancia puesta de manifiesto anteriormente y también el campo de las fibras de alto rendimiento, por las razones esgrimidas anteriormente.

La bibliografía actual sobre la aplicación de CNF en suspensiones de fibras de alto rendimiento es escasa y con resultados poco esperanzadores. Por otra parte, según nuestro conocimiento tampoco existía bibliografía referente a la adición de CNF sobre soportes reciclados y destintados.

En el campo del reciclado pueden distinguirse dos tipos de tratamiento: dispersión de la tinta, utilizado fundamentalmente en el campo del papel de embalaje, prácticamente 100% de reciclado, y destintado, comúnmente utilizado en papel prensa y papel para impresión y escritura. Las cuotas de producción y consumo son aproximadamente 65% y 35%, respectivamente. La participación en el proyecto “ESTUDIO DE LA UTILIZACIÓN DE CELULOSA MICROFIBRILADA EN LA FABRICACIÓN DE PAPEL RECICLADO: EFECTO SOBRE LAS PROPIEDADES FINALES DEL PAPEL” (CTQ2012-36868-C02-02), cuyos objetivos contemplaban el “Uso de la celulosa microfibrilada para la optimización de las propiedades físico-mecánicas de los papeles fabricados con pasta reciclada destintada (DIP), sin aplicación de refinado ni agentes de resistencia en seco”, impulsó la decisión. Por otra parte, HOLMEN PAPER MADRID S.L. era el ente promotor observador. Específicamente, la presente tesis utiliza como uno de los soportes una composición típica industrial compuesta del 50% papel de periódico y 50% papel de revista, procedentes de periódicos y supermercados locales, respectivamente. Adicionalmente al estudio de viabilidad de aplicación de CNF en papeles fabricados a partir de fibras secundarias, la tesis también contempla tratamientos con

enzimas con el mismo objetivo: mejorar las propiedades físico-mecánicas del papel resultante.

La Tesis Doctoral, además, se formula en base al estudio de la adición de CNF en suspensiones de fibras de alto rendimiento que, tal y como se ha expuesto en la introducción, están en la línea de la sostenibilidad debido a los elevados rendimientos respecto materia seca inicial. En concreto, se estudiará un soporte de pasta mecánica de muela (SGW) comercial facilitada por Zubialde S.A.

Por lo que respecta a las CNF, de las metodologías expuestas en la introducción se ha optado por utilizar las CNF obtenidas por procesos catalizados por TEMPO y, por otra parte, las LCNF obtenidas por procesos mecánicos, con el propósito de esclarecer la influencia de los pretratamientos en la calidad de las CNF resultantes en lo que a capacidad de refuerzo se refiere.

## **2.2 Objetivos**

En general, la presente tesis pretende vislumbrar estrategias alternativas a las existentes que conduzcan, en efectividad y costes, a la competitividad en sentido amplio de las suspensiones de fibras secundarias y de alto rendimiento. Principalmente, se estudiará el efecto de las nanofibras de celulosa sobre soportes reciclados y de pastas de alto rendimiento, el efecto del refino enzimático y la combinación de ambos tratamientos para solucionar o ralentizar el consumo excesivo de recursos forestales para la producción de papel, sin disminuir la competitividad técnica y económica del subsector del reciclado y de las fibras de alto rendimiento.

En base a la problemática planteada y a las posibles estrategias que se pueden adoptar, los objetivos específicos de esta tesis doctoral son los siguientes:

0. Adoptar el proceso de refinado mecánico como referencia comparativa de las estrategias alternativas propuestas.
1. Evaluar el efecto de la adición en masa de CNF en la suspensión reciclada y destintada.
2. Ver su efecto sobre una pasta de alto rendimiento.

3. Optimizar el proceso de refinado enzimático para suspensiones de fibras secundarias.
4. Estudiar la sinergia del refino enzimático y las CNF para obtener papeles con prestaciones físico-mecánicas mejoradas respecto a las propiedades originales.
5. Evaluar el efecto de las CNF en superficie sobre soportes de fibras de alto rendimiento, así como sobre soportes de fibras secundarias.
6. Investigar alternativas de pretratamiento de las CNF que conduzcan a aplicaciones competitivas desde un punto de vista técnico y económico.
7. Profundizar en el efecto que ejerce la lignina en la producción de CNF competitivas en diferentes soportes, tales como fibras procedentes de pastas químicas, fibras de pastas químicas procedentes de procesos de destintado, fibras de alto rendimiento y fibras recicladas procedentes de procesos de dispersión en caliente.
8. Constatar que a partir de la demanda catiónica y tasa de carboxilos de las CNF es posible estimar su superficie específica y diámetro.
9. Introducir los conceptos y la perspectiva de ciclo de vida (*Life Cycle Thinking*) y de economía circular en el desarrollo de tecnologías papeleras para determinar estrategias de mejora ambiental de las suspensiones papeleras con el propósito, por ejemplo, de reducir el consumo de recursos naturales.

*Nanotecnología en el sector paplero: mejoras en calidad y permanencia de las fibras de alto rendimiento y secundarias en una economía circular mediante el uso de nanofibras y el refino enzimático*

# Estado del arte





*Nanotecnología en el sector paplero: mejoras en calidad y permanencia de las fibras de alto rendimiento y secundarias en una economía circular mediante el uso de nanofibras y el refino enzimático*

### 3 Estado del arte

El presente capítulo es el resultado de un estudio bibliográfico que pretende ofrecer una visión general del estado del arte en las diferentes temáticas que abarca la tesis y que se han presentado en la introducción. En primer lugar, se describe la utilización de las nanofibras de celulosa en el sector papero como agente de refuerzo y los correspondientes parámetros económicos. Seguidamente, se presentan los estudios publicados sobre el uso de enzimas en los procesos paperos para la mejora de las propiedades físico-mecánicas del papel. Finalmente, debido a que se trata de una tesis cuya base de trabajo son las fibras de alto rendimiento y secundarias para conseguir cadenas de valor más ecoeficientes, se analiza el uso hasta día de hoy de la herramienta de evaluación ambiental conocida como análisis del ciclo de vida.

#### 3.1 Nanofibras de celulosa como refuerzo de papel

En los últimos años, las nanofibras de celulosa han generado un gran interés en la comunidad científica y tecnológica. Basta con introducir en buscadores temáticos palabras clave tales como *nanocellulose*, *CNF*, *nanofibrillated cellulose* para observar con claridad el auge en el que se encuentra la investigación en el campo de la desestructuración de las fibras celulósicas a dimensiones nanométricas. A modo de ejemplo, la Figura 10 muestra un gráfico donde se analizan los resultados generados al introducir un conjunto de términos relacionados con la nanocelulosa en el motor de búsqueda *Web of Science* de Thomson and Reuters [70].

Tal y como se constata en la Figura 10, desde los años 90 hasta el año 2014, el crecimiento en número de publicaciones ha sido exponencial. El caso más sorprendente es para la búsqueda de *cellulose nanofibers*, pues en el año 2006 el número total de publicaciones era 16, mientras que ocho años después (2014) el número de publicaciones asciende a 376. Otro dato importante que se desprende de la Figura 10 es que el término “micro” (*microfibers*, *microfibrillated cellulose*...) se viene usando desde varios años antes que el término “nano”, aunque no ha tenido un crecimiento tan rápido en publicaciones.

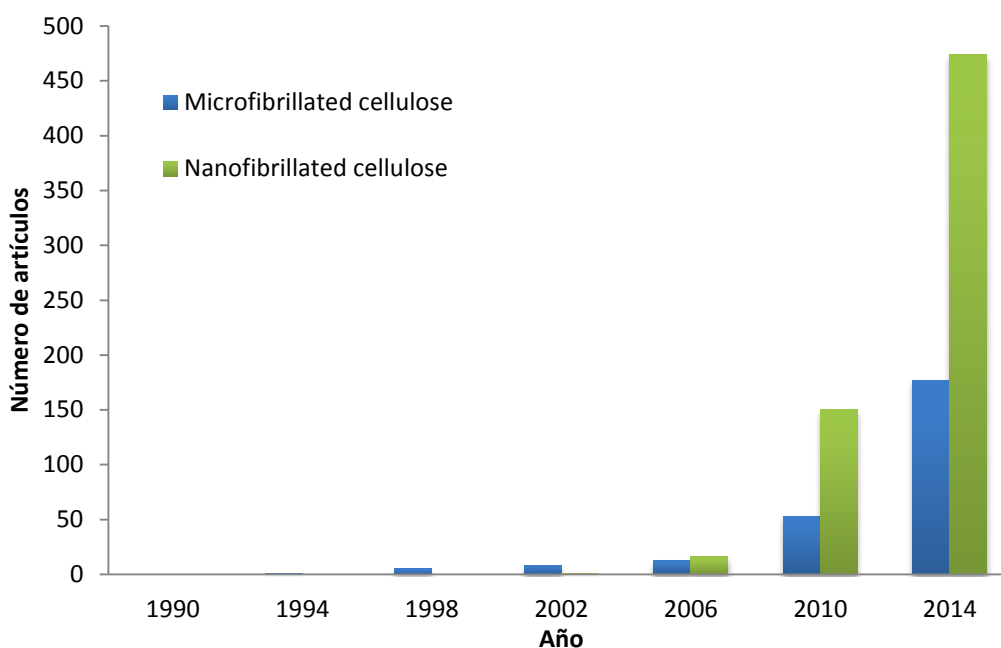


Figura 10. Número de publicaciones por año para distintos términos de búsqueda referentes a CNF

Cabe añadir que el término MFC (siglas para *microfibrillated cellulose*) nació en los laboratorios del ITT Rayonier de New Jersey (Estados Unidos), derivando en una patente elaborada por Turbak y sus colaboradores en el año 1985 [71].

El crecimiento que experimenta el número de publicaciones referentes a nanofibras de celulosa desde el año 2006 hasta día de hoy es comprensible. Saito et al. [32] desarrollaron una metodología de producción de CNF que a día de hoy sigue siendo muy utilizada: la oxidación catalizada por TEMPO a pH básico. En cierto modo, el auge en el campo de la nanocelulosa se debe en parte a dichos investigadores japoneses. Las nanofibras obtenidas mediante oxidación TEMPO presentan diámetros muy reducidos, lo que deriva en geles con una elevada transparencia y, por ende, nanopapeles también altamente transparentes [72].

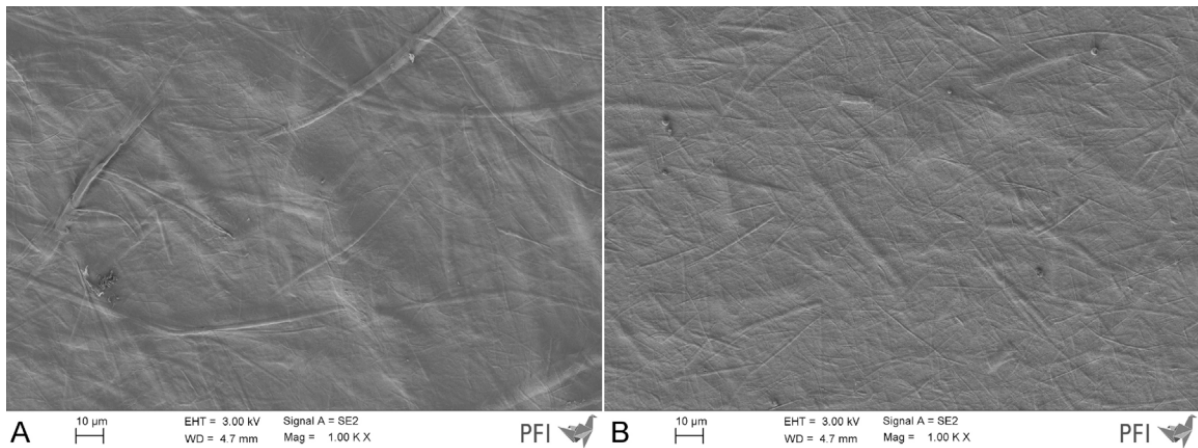
En este sentido, debido al coste de las CNF obtenidas mediante procesos de oxidación TEMPO, se han desarrollado una serie de alternativas de producción con el objetivo de conseguir un producto de prestaciones similares a costes químicos y energéticos inferiores. Así pues, en la bibliografía es posible encontrar alternativas de producción basadas en procesos enzimáticos [34, 73], carboximetilación [74, 75] y tratamientos

totalmente mecánicos [76], entre otros. El factor común que presentan los tratamientos mencionados es el proceso de desestructuración posterior. Tal y como se ha descrito en la introducción, las fibras tratadas (sea mediante procesos enzimáticos, carboximetilación o refinado mecánico) se someten a equipos con alta capacidad de desestructuración, tales como homogeneizadores, microfluidizadores o *grinders*.

Asimismo, se ha constatado que la permanencia de un porcentaje de lignina residual en las nanofibras obtenidas mediante totalmente mecánicos favorece su desestructuración [42, 77, 78], así como mejora las propiedades barrera y lisura de los nanopapeles obtenidos debido al efecto de cementación que produce la lignina. Por lo que respecta a los diámetros, son ligeramente superiores a aquellos obtenidos vía oxidación catalizada por TEMPO, pero inferiores a los que se obtienen tratando mecánicamente las pulpas blanqueadas (sin lignina). Estas nanofibras de celulosa se conocen como LCNF (*lignocellulosic nanofibers*). Es muy probable que el futuro de las CNF pase por las LCNF, pues los costes de producción son aparentemente inferiores [42] y, además, conducen a nanofibras de celulosa con un mayor rendimiento por lo que respecta a materia seca inicial y, por tanto, su producción conlleva un consumo inferior de recursos vírgenes.

De gran importancia es el porcentaje de hemicelulosas que contiene la pasta antes de ser nanofibrilada. Tal y como fue apuntado por Chaker et al. (2013) [41], las hemicelulosas juegan un papel importante en la desestructuración de las fibras. A mayores porcentajes de hemicelulosas, la nanofibrilación devendrá más sencilla debido: (i) el carácter amorfo de ésta, (ii) la capacidad que tiene de formar enlaces de hidrógeno con la superficie de las fibras y, por tanto, ocupar los espacios entre fibras evitando así la agregación; y, finalmente, (iii) el contenido en grupos carboxilos que tiene el ácido glucurónico, presente en la hemicelulosa. Demostraron que a medida que el porcentaje de hemicelulosas disminuía, el rendimiento de nanofibrilación para la misma energía aplicada también disminuía. A título de ejemplo, se obtuvieron rendimientos de nanofibrilación cercanos al 100% con las pastas que contenían un 25% de hemicelulosas, previo tratamiento de oxidación TEMPO a pH neutro [33] mientras que las pastas que tenían menores porcentajes de hemicelulosa no alcanzaron dicho nivel.

El rendimiento de nanofibrilación es una determinación que indica aproximadamente qué porcentaje de fibras se encuentran en la escala nanométrica (diámetro). Este rendimiento se refleja en la transmitancia del gel. Con el objetivo de determinar más a fondo el efecto de la energía aplicada en los procesos de desestructuración mecánica, Gamelas et al. (2015) [38] determinaron mediante técnicas de microscopía de fuerzas atómicas (AFM) la lisura de diferentes nanopapeles obtenidos a partir de CNF de oxidación TEMPO y CNF tratadas únicamente de forma mecánica. Los resultados constataron que a mayor energía aplicada, como era de esperar, los diámetros de las CNF eran menores (Figura 11), tal y como coautores de esta publicación ya habían apuntado en publicaciones anteriores [72, 79, 80].



**Figura 11. Nanopapel con CNF mecánicas 5 pasadas (A) y 15 pasadas (B) por el homogeneizador [38]**

El mencionado incremento en el número de publicaciones no sólo se debe a la búsqueda de alternativas de producción ni incluso a la mejora de las mismas, sino que también se centra en la aplicación de las CNF en distintos aspectos científicos y sectores industriales. Las CNF se vienen utilizando desde la última década en diferentes aplicaciones, tales como la biomedicina [81-83], fabricación de nanopapeles para electrónica [84, 85], propiedades barrera [86], aerogeles absorbentes de aceite [87, 88], refuerzo de plásticos [89, 90] y como refuerzo de papel [44, 45, 91], entre otras muchas aplicaciones [72].

La utilización de CNF en los procesos de producción de papel puede tener varios objetivos, en función del tipo de CNF y del modo de aplicación que se seleccione (en masa y/o en superficie). Existe extensa literatura sobre la aplicación en masa de las CNF, en la que

principalmente el objetivo perseguido es el incremento de las propiedades físico-mecánicas (básicamente la resistencia a tracción) mediante la adición de porcentajes discretos de CNF que no suelen superar el 6 o el 9% [45, 90, 91]. Además, los papeles que contienen CNF en masa presentan densidades superiores, debido a las fuerzas de contracción entre las fibras que las CNF ejercen, conduciendo a una mayor compactación de la hoja de papel.

En 2008, Ahola y sus colaboradores [43] estudiaron el potencial de las CNF obtenidas enzimáticamente combinadas con poliamida-epiclorhidrina (PAE) con el objetivo de lograr un efecto sinérgico entre ambas para mejorar las propiedades mecánicas en seco y húmedo. Para la resistencia en seco, los incrementos que se obtuvieron mediante la adición de CNF fueron relativamente bajos respecto a los que se pueden encontrar a día de hoy en la bibliografía [45]. Además, tal y como se concluye en la misma publicación, las CNF no propiciaron la retención de PAE tal y como los autores esperaban. Aun así, los datos mostrados en el artículo son insuficientes para determinar la efectividad de las CNF utilizadas, pues no se aportan datos sobre el rendimiento de nanofibrilación, parámetro muy útil para conocer el porcentaje de materia nanofibrilada en la suspensión de CNF y, consecuentemente, indicador de la efectividad de las CNF utilizadas. Asimismo, en esta misma publicación se plantea la posibilidad de sustituir agentes de resistencia en seco (tipo almidón nativo) por nanofibras de celulosa y PAE, pudiendo obtener así un efecto dual entre ambos. Para la resistencia en húmedo, se obtuvieron incrementos relativamente elevados pero básicamente por la acción de la PAE.

En la línea del incremento de propiedades físico-mecánicas del papel, cabe destacar que la adición de CNF comporta muchas ventajas con respecto a los procesos convencionales que se utilizan a diario en las industrias papeleras. La mejora de las propiedades mecánicas, tal y como anunció Hubbe en un *review* publicado en 2014 [3], conduciría a la prolongación de la vida útil de las fibras celulósicas e inclusive a reducir gramajes [92-94], lo que conllevaría una economía más circular ya que, por una parte, se precisaría una menor demanda de recursos lignocelulósicos para la producción de un mismo producto y, por otra, aumentaría la permanencia del recurso en la tecnosfera.

También en 2008, los investigadores noruegos Eriksen y colaboradores [44] evaluaron la capacidad de las MFC para reforzar papel fabricado a partir de pasta termomecánica (TMP). La mayoría de las veces, utilizar el término MFC o CNF es cuestión de semántica, pues las CNF presentan diámetros nanométricos y longitudes micrométricas. Aun así, los investigadores a cargo del trabajo decidieron llamarlas MFC porque consideraron que el orden de magnitud se aproximaba más a la escala micrométrica que a la nanométrica. El trabajo estudia el efecto de la adición de un 4% de MFC sobre la resistencia a tracción del papel. Además, contempla el efecto de la energía aplicada durante la dispersión sobre las propiedades físico-mecánicas finales. Los resultados de consumo energético que presentaron fueron bastante elevados, pues no hubo un pretratamiento previo de la fibra.

Una de las problemáticas que presenta la adición en masa de las CNF es la disminución de la capacidad de drenaje de las pastas papeleras. Debido a la gran superficie específica que presentan y, por ende, la densidad superficial de grupos hidroxilos, las CNF tienen una gran capacidad de absorción de agua. Eriksen et al. (2008) [44] sugirieron que el drenaje de las pastas que contienen CNF podría mejorarse mediante la optimización de la dosis de agente de retención. Tal y como se detalla en algunas publicaciones del grupo LEPAMAP [45, 90, 95], la adición de agentes de retención tipo almidón catiónico y sílice coloidal se hace necesaria para evitar pérdidas de CNF durante el proceso de formación del papel.

Otro aspecto importante en la adición en masa de CNF es la composición de la suspensión fibrosa a la cual se quieren adicionar CNF. Por ejemplo, González y coautores [45] compararon el efecto de las CNF cuando se aplican en masa a pastas sin refinar y refinadas. En las pastas refinadas, la presencia de finos es mayor, así como la fibrilación superficial. Existen, pues, algunos impedimentos físicos que limitarán el rendimiento de las CNF. Estos autores observaron que el porcentaje de incremento en longitud de ruptura era mucho mayor para pastas no refinadas que para las refinadas. Esto parece indicar que la superficie específica disponible es un factor clave para la mejora relativa de las propiedades físico-mecánicas del papel [46].

Un caso similar al de González [45] es el que se plantea en el trabajo desarrollado en 2013 por Sehaqui y sus colaboradores [96]. En este caso, el grupo de investigación sueco propuso un trabajo que consistía en refinar a diferentes grados una pasta blanqueada de pino (1000, 2000 y 4000 revoluciones en un refinador hidratante, PFI). El principal objetivo era obtener papeles de alta densidad combinando el efecto del refinado mecánico y de las nanofibras de celulosa. Asimismo, un segundo objetivo era el incremento de propiedades físico-mecánicas. Los autores encontraron un límite de resistencia a tracción cerca de los 100 N·m/g para todos los casos. Incluso, la pasta refinada a 4000 revoluciones no mostró ningún incremento en la propiedad a tracción.

Según estos resultados, parece que la aplicación en masa de CNF en pastas refinadas no acaba de ofrecer buenos resultados, pues siguen existiendo dificultades para que las CNF desarrollen todo su potencial en lo que a propiedades físico-mecánicas se refiere. Este caso podría ser el mismo para papeles procedentes de fibras secundarias, pues se trata de fibras altamente refinadas debido a los sucesivos ciclos de reciclado.

En otros casos, la adición en masa de CNF favorece la retención de cargas minerales que dotan a los papeles, por ejemplo, de mejores propiedades ópticas, como la blancura para el caso del papel destinado a impresión y escritura [97], y propiedades barrera para el caso de papeles destinados a embalaje [98]. Asimismo, una mayor retención de cargas reduce los costes de producción del papel.

En 2009, Mörseburg y Chinga-Carrasco prepararon papeles a partir de pasta termomecánica y adicionaron caolín y CNF. Se observó que la pérdida de resistencia a tracción que experimentaban con el caolín, era compensada por la adición de CNF. Además, los estudios ópticos revelaron un incremento significativo de la blancura con respecto los papeles que no contenían cargas [97].

Con la intención de estudiar el escalado de la adición de CNF, conjuntamente con precipitado de carbonato de calcio (PCC), a soportes papeleros a nivel industrial, en 2014 Ankerfors y sus colaboradores estudiaron la viabilidad técnica de aplicarlas a nivel de planta piloto [99]. Los resultados mostraron ciertos incrementos en la resistencia a tracción con la



adición de CNF, si bien compensaron las pérdidas en dicha propiedad con la adición de las cargas minerales. Asimismo, la presencia de CNF en la suspensión papelera favoreció la formación de la hoja de papel con la adición de cargas después del prensado. Aun así, existen aún muchas incertidumbres sobre el punto de aplicación en la máquina de papel de las CNF para asegurar una buena retención de las mismas.

Tal y como se ha comentado anteriormente, existe otro modo de aplicación de las CNF: la aplicación en superficie, a modo de recubrimiento. Dependiendo de las dimensiones de las mismas, las CNF tienen mayor o menor capacidad de penetrar en el seno del papel y formar enlaces de hidrógeno con las fibras soporte (en presencia de un agente de retención). Esto da lugar a papeles con diferente densidad y resistencia. Por otra parte, la formación de una capa superficial de CNF podría dotar al papel de propiedades barrera impensables si las CNF fueran aplicadas en masa. Las CNF obtenidas mediante procesos de oxidación TEMPO son unas buenas candidatas para su aplicación en superficie, debido a los bajos diámetros y longitudes que presentan. Tal y como apuntaron Shinoda et al. (2012) [100], la longitud de las CNF depende de su grado de polimerización (Figura 12) que, a su vez, depende de su nivel de oxidación.

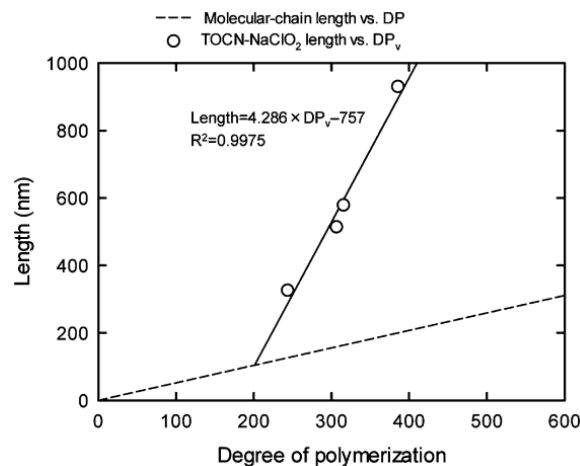


Figura 12. Evolución de la longitud de las CNF en función del grado de polimerización [100]

Aun así, la penetración de las CNF no depende únicamente de sus dimensiones, sino que la porosidad del papel soporte también es un factor clave. Existen varias metodologías de aplicación de las CNF en superficie: (i) con vara (escala laboratorio), (ii) en *size-press*, (iii) en

forma de spray y (iv) en cortina [101]. Debido a las elevadas viscosidades que presentan las suspensiones de CNF (o gel, en función de la superficie específica de las mismas), su aplicación se debe llevar a cabo en suspensiones muy diluidas, lo que podría derivar en la necesidad de aplicar más energía durante el proceso de secado (para evaporar el agua) o, en el peor de los casos, una rotura del papel durante el proceso de formación (a escala industrial) debido al exceso de agua.

Así pues, en general todo parece indicar que las CNF son un producto que con el paso de los años, tomará importancia en sectores maduros como es el de la fabricación de papel. Aun así, existen algunos retos a superar tales como los costes de producción, la aplicación industrial o su aceptación en el sector del reciclado.

### **3.1.1 Aspectos económicos de las nanofibras de celulosa**

La investigación en el campo de las CNF no sólo se ha centrado en el desarrollo de las mismas ni en sus posibles aplicaciones, sino también en los costes de producción [74, 102, 103]. Tal es la importancia en la reducción de la demanda energética para la producción de CNF, que en 2015 la Fundación Marcus Wallenberg de Suecia premió a los investigadores Akira Isogai, Tsuguyuki Saito (Universidad de Tokio) y Yoshiharu Nishiyama (*Centre de recherches sur les macromolécules végétales*, Francia) por el desarrollo de una metodología energéticamente eficiente para la producción de CNF [104]. Dichos investigadores desarrollaron la metodología de oxidación catalizada por TEMPO para su posterior desestructuración mecánica [32]. Si bien los procesos de desestructuración de pastas oxidadas requieren poca energía debido a la introducción de grupos carboxilos en la celulosa, todo indica que los costes químicos son muy elevados. Además, no existe en la bibliografía a día de hoy ninguna metodología eficaz para asegurar una recuperación del catalizador TEMPO.

En 2012 y 2015, en su respectiva tesis de licenciatura [74] y tesis doctoral [103], Ankerfors propuso una metodología para el cálculo del consumo energético del proceso de homogeneización. En ambos trabajos, se propuso el balance energético tomando como puntos de referencia (1) la superficie del tanque de entrada y (2) justo después de la salida de la bomba. Debido a que no es posible calcular las pérdidas de carga debido a la fricción

de las CNF con las paredes del sistema de canalización, ni la energía que se disipa en forma de calor, entre otros fenómenos, el modelo matemático del cálculo de la energía necesaria para homogeneizar las CNF se desarrolla en base a una serie de suposiciones. Estas son: no hay cambios en la energía interna, se trata de un fluido incompresible, el diferencial de energía dinámica puede despreciarse, y el rendimiento de la bomba se considera del 100%. Finalmente, la estimación del consumo energético depende única y exclusivamente del diferencial de presiones entre el interior de la cámara de homogeneización y la salida, es decir presión atmosférica. Gran parte de las publicaciones de sus colaboradores se basan en este cálculo aplicando relaciones de proporcionalidad en caso que exista alguna modificación como, por ejemplo, la consistencia de la suspensión de CNF [105]. Así, como bien detalla el autor, se trata de una estimación del consumo energético más que de un cálculo, dejando lugar a imprecisiones y posibles errores.

Por otra parte, el grupo LEPAMAP, gracias a las investigaciones llevadas a cabo durante los últimos años, ha constatado que el coste energético supone apenas un 1-2% del coste total para las CNF obtenidas mediante oxidación catalizada por TEMPO. El coste de producción restante se corresponde a productos químicos. En este caso, el grupo LEPAMAP utiliza un amperímetro para conexiones trifásicas, especificando entonces la energía necesaria a sustraer de la red eléctrica para la obtención de CNF, teniendo en cuenta todas las pérdidas durante el proceso de homogeneización y, asimismo, el rendimiento de la bomba impulsora del gel. En este sentido, los costes de producción de las CNF obtenidas mediante procesos enzimáticos deberían ser considerablemente inferiores. Asimismo, los costes de producción de las CNF obtenidas por procesos totalmente mecánicos deberían ser incluso menores a los asociados a la producción de CNF por métodos enzimáticos.

No obstante, en la literatura existen valores muy dispares acerca del consumo energético de homogeneización. Ankerfors proporciona un valor de 2221 kWh/Tn y 1457 kWh/Tn para cámaras pequeñas y grandes, respectivamente [103] y fibras pretratadas con carboximetilación. Por otra parte, Spence y colaboradores [102] apuntaron que, previo refinado mecánico en pila Valley, el consumo energético de homogeneización era de 71570 kJ/kg, lo que equivale a 19880 kWh/Tn.

Así pues, no parece que exista un consenso entre la comunidad científica para determinar el consumo energético de homogeneización. Asimismo, los costes de producción de las CNF, debido a los costes de material y/o al consumo energético, siguen siendo demasiado elevados para su producción industrial. Además, dichos costes son impensables para sectores tecnológicos tan maduros como es el papero, con márgenes estrechos. A no ser que se dote a los papeles de propiedades especiales, el coste de producción no sería asumible por la industria papelera.

### 3.2 Tratamientos enzimáticos para el refuerzo del papel

El uso de enzimas en la industria papelera se viene aplicando desde hace algunos años. Si se observa la evolución de citas bibliográficas disponibles desde 1990, tal y como se ha procedido con las nanofibras de celulosa, se constata que las publicaciones son escasas cuando se combinan los términos *papermaking* y *enzymes* (Figura 13).

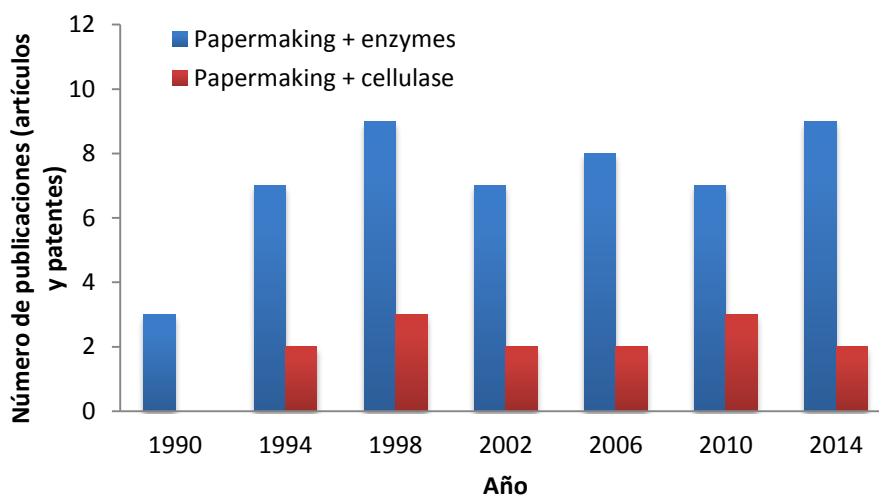


Figura 13. Número de publicaciones por año para distintos términos de búsqueda referentes a enzimas

Tal y como se observa en la figura anterior, las enzimas aplicadas en el sector papero han sido motivo de publicaciones indexadas y patentes, aunque no en la misma medida que las CNF.

#### 3.2.1 Exo- $\beta$ -1,4-glucanasas

Yokota y sus colaboradores, en 2008 [106] y 2009 [107], introdujeron celobiohidrolasas comerciales en estructuras de A-PAM para su posterior adición en

suspensiones fibrosas para la fabricación de papel. Observaron que la adición de A-PAM sobre la pulpa papelera apenas incrementaba la resistencia a tracción para porcentajes del 0,2-0,4% (incrementos del 2-3%). Si dicha A-PAM era previamente combinada con las  $\text{exo-}\beta\text{-1,4}$ -glucanasas, la resistencia a tracción incrementaba hasta un máximo del 18% para cargas del 0,8%.

Suchy et al. (2009) [108] observaron que si se trataban las fibras celulósicas con  $\text{exo-}\beta\text{-1,4}$ -glucanasas, la resistencia a tracción en húmedo disminuía para cargas comprendidas entre 100 y 300 g/Tn. Por otra parte, para los ensayos en seco, la resistencia a tracción se mantuvo constante a excepción de ligeros incrementos poco significativos.

### **3.2.2 Endo- $\beta\text{-1,4}$ -glucanasas**

En 2002, investigadores de la Universitat Politècnica de Catalunya y de la Universitat de Barcelona [109] constataron que las  $\text{endo-}\beta\text{-1,4}$ -glucanasas favorecían la capacidad de drenaje de las suspensiones papeleras y de la resistencia a tracción a medida que se incrementaba el grado de refinado mecánico. Por lo contrario, no encontraron incrementos sustanciales cuando la pulpa no había sido refinada.

Lecourt et al. (2010) [18] estudiaron el efecto de las  $\text{endo-}\beta\text{-1,4}$ -glucanasas sobre varias propiedades físico-mecánicas del papel. En el susodicho trabajo, se utilizó pasta química comercial de pino blanqueada y refinada a 30°SR. Observaron incrementos notables en la resistencia a tracción del papel para cargas de enzimas comprendidas entre 100 y 400 g de enzima respecto a una Tn de peso seco de fibra. Asimismo, se estudió la capacidad de refinado que tenían las distintas pastas cuando se aplicaba un tratamiento enzimático con cargas de 100, 200, 400 y 2000 g/Tn. La capacidad de refinado se evaluó a consumo de energía constante y a resistencia a tracción constante; es decir, a medida que se incrementaba la carga de enzimas, la energía necesaria para alcanzar un cierto valor de longitud de ruptura era menor. Por otra parte, para un mismo consumo de energía en la etapa de refinado, los valores de longitud de ruptura que se alcanzaron fueron superiores a medida que se incrementó la carga de enzimas. Estos resultados concuerdan con los reportados por Gil y sus colaboradores en el año 2009 [110], cuando, aparte de observar incrementos en la longitud de ruptura y reducciones en los consumos energéticos,

constataron que las endo- $\beta$ -1,4-glucanasas no hidrolizaban excesivamente la fibra, pues la generación de azúcar fue del 1-2%.

En este sentido, Kim y sus colaboradores, en el año 2006 [111] ya habían demostrado que las endo- $\beta$ -1,4-glucanasas favorecían el drenaje de las pulpas y, asimismo, reducían la energía necesaria para alcanzar un mismo grado de refinado. Sin embargo, no se obtuvieron incrementos en la longitud de ruptura.

También en 2010, Bajpai [112] estudió el efecto de las endo- $\beta$ -1,4-glucanasas sobre las propiedades del papel. En concreto, Bajpai ofrece un *review* donde se exploran distintas aplicaciones de las endocelulasas, tales como destintado de fibras recicladas, mejora de la capacidad de drenaje y reducción del consumo energético en las etapas de refinado, tal y como ya había apuntado varios años atrás [113, 114]. El estudio concluye que las endo- $\beta$ -1,4-glucanasas favorecen el destintado, reducen el grado Schopper – Riegler y, tal y como ya apuntó Lecourt [18], reducen el consumo energético de las etapas de refinado.

En 2013, en las instalaciones del grupo LEPAMAP de la Universitat de Girona se desarrolló un estudio [95] de biorefinado mediante la adición de endo- $\beta$ -1,4-glucanasas a una pulpa química blanqueada de eucalipto sin refinar para estudiar el efecto de las enzimas sobre las propiedades físico-mecánicas. Asimismo, se estudió la combinación de la acción de las enzimas con la adición en masa de CNF obtenidas por procesos oxidativos catalizados por TEMPO a pH neutro [33]. En el mismo estudio, se optimizan las condiciones del tratamiento con enzimas por lo que respecta a pH, temperatura y concentración de enzima. Una carga de 300 g/Tn de enzima sobre peso seco de fibra condujo a incrementos en la longitud de ruptura de más del 60%. Asimismo, con la adición de un 3% de CNF, la longitud de ruptura se incrementó en un 145%, tomando como referencia la pulpa sin refinar, con una capacidad de drenaje de 39°SR.

Por tanto, puede decirse que las endo- $\beta$ -1,4-glucanasas producen un efecto favorable sobre las pulpas papeleras y, además, mediante procesos más sostenibles que los procesos tradicionales de refinado [115]. Por otra parte, las pulpas previamente refinadas son menos sensibles al efecto de las enzimas que aquellas que no han estado refinadas y,

por tanto, los efectos sobre las propiedades físico-mecánicas del papel son inferiores [18]. Hasta el momento, todo apunta a que la combinación del biorefinado con la adición de CNF es una opción prometedora para eliminar los procesos convencionales de alto consumo energético [95].

### **3.3 Análisis del ciclo de vida en el sector papelerero**

Como se ha explicado en la introducción y en los objetivos, se ha decidido incorporar una perspectiva de ciclo de vida (LCT) en esta tesis aunque no una evaluación cuantitativa comparativa de las tecnologías propuestas respecto a las convencionales mediante el análisis de ciclo de vida (ACV). Sin embargo, se considera muy importante su introducción en el grupo de investigación y en esta línea de trabajo, con lo que se ha realizado un estudio del arte de su uso en el sector papelerero.

El ACV estudia [116] todos los flujos de materia y energía que entran o salen del sistema en estudio. Este sistema abarca todos los procesos interrelacionados que hacen posible la presencia de un producto, servicio o tecnología en el mercado. El inventario de datos de materia y energía se transforma en indicadores de impacto, mediante modelos matemáticos consensuados, indicadores o categorías de impacto sobre: acidificación, toxicidad, eutrofización, cambio climático, uso de recursos, uso del suelo, destrucción de la capa de ozono, etc. Cabe destacar que la tan conocida “huella de carbono” es un ACV que abarca únicamente la categoría de impacto sobre el cambio climático.

El ACV es la herramienta más consensuada para la cuantificación del LCT. El primer documento de consenso internacional se desarrolló en el seno de SETAC (Society of Environmental Toxicology and Chemistry) en 1993 [65]. Gracias al trabajo en ISO, se han ido desarrollando normas internacionales, siendo las más importantes en vigor las ISO 14040 [117] e ISO 14044 [118].

Sobre las normas se han desarrollado guías metodológicas generales, como la de la CE, conocida como ILCD Handbook [68] y sectoriales, tanto por parte de la CE como gracias a la implantación de reglas de categoría de producto (RCP) en el seno de programas de declaraciones ambientales de producto según la ISO 14025 [119], basada en ACV. Por

ejemplo, existen RCP para productos de papel y cartón en el programa de Environdec sobre: papel y cartón procesados [120], etiquetas [121], test liner [122], cartones para bebidas [123] y contenedores de papel y cartón [124].

En cuanto a la fase forestal, se ha trabajado en diferentes países. Por ejemplo, la Asociación Canadiense de Productos Forestales publicó en 2010 un documento sobre la aplicación del ACV en su sector [125], los pros y los contras, su aplicabilidad y los retos a superar. Muchos son los trabajos realizados y publicados desde 1995, cuando se celebró el primer gran encuentro sobre ACV en el sector [126].

FEFCO ha publicado periódicamente bases de datos de ACV sobre el cartón ondulado, siendo la última entrega del año 2012 [127]. También en Norte América, la Corrugated Packaging Alliance, ha preparado un estudio para estimar el impacto ambiental de un envase promedio de cartón ondulado [128]. En la bibliografía pueden encontrarse numerosos estudios comparando la aplicación de este tipo de envases con envases producidos con otros materiales [129].

Respecto al ACV aplicado a la pulpa y al papel, también se ha publicado una amplia bibliografía. Una revisión actualizada puede encontrarse en [130]. Por ejemplo, Environ preparó recientemente para National Geographic Society un documento comparando el ACV de pulpa destintada derivada de residuos de papel y de pulpa virgen [131]. También se han publicado artículos sobre ACV en el uso de enzimas en el sector [115], e incluso sobre la utilización de CNF. Aunque ya se han desarrollado y publicado algunos trabajos de ACV aplicado al tipo de tecnologías desarrolladas en esta tesis doctoral, todavía son escasos y con poca representatividad de alternativas, lo que abre un campo interesante a explorar en futuros trabajos del LEPAMAP.



*Nanotecnología en el sector paplero: mejoras en calidad y permanencia de las fibras de alto rendimiento y secundarias en una economía circular mediante el uso de nanofibras y el refino enzimático*

# **Materiales y métodos**

*Nanotecnología en el sector paplero: mejoras en calidad y permanencia de las fibras de alto rendimiento y secundarias en una economía circular mediante el uso de nanofibras y el refino enzimático*

## 4 Materiales y métodos

### 4.1 Materiales

Para el desarrollo de la presente Tesis Doctoral, se utilizaron varias materias primas, tales como pasta química blanqueada de eucalipto (BKHP), papel *kraft* liner y flutting, pasta mecánica de pino (SGW), papel de periódico (ONP) y papel de revista (OMG). Algunas de estas materias primas fueron utilizadas exclusivamente para la formación de papel, mientras que otras se utilizaron para la producción de CNF. En general, las tres suspensiones se podrían agrupar en tres grandes grupos: suspensiones de fibras químicas (BKHP), suspensiones de fibras de alto rendimiento (SGW) y suspensiones de fibras secundarias (liner, flutting, ONP y OMG). Cada suspensión requirió tratamientos distintos antes de ser utilizadas. Posteriormente a dichos tratamientos, las pastas se conservaron a 4°C en bolsas de plástico con cierre hermético. A continuación, se detallan las principales características de cada pasta.

#### 4.1.1 Pasta química blanqueada de eucalipto

La pasta química blanqueada de eucalipto fue suministrada por Ence – Energía y Celulosa (Navia, España). Se trata de una pasta comúnmente utilizada en la industria papelera para la fabricación de papel de impresión y escritura, que presenta un número Kappa de 0,6, una viscosidad media de 855,2 cm<sup>3</sup>/g y un porcentaje de blancura del 91,1% según el proveedor. La pasta química de eucalipto se suministra en forma de láminas con un contenido de agua del 10%. Esta pasta fue desintegrada en un *pulper* semi-industrial equipado con un rotor helicoidal durante 15 minutos a 1100 RPM a una consistencia del 10%. Finalmente, la fibra fue filtrada con el propósito de eliminar el exceso de agua. Esta pasta se utilizó tanto para la producción de CNF como para la evaluación del potencial de refuerzo de las mismas.

#### 4.1.2 Papel test-liner y flutting

El papel test-liner y el papel flutting fueron facilitados por SAICA S.A. (Zaragoza, España). Ambos papeles fueron desintegrados en agua a 50°C (consistencia del 10%) en un *pulper* semi-industrial equipado con un rotor helicoidal durante 15 minutos a 1100 RPM.

Finalmente, la fibra fue filtrada con el propósito de eliminar el exceso de agua. Las pastas resultantes se utilizaron únicamente como soporte para ser reforzados con CNF.

#### **4.1.3 Pasta mecánica de pino**

La pasta mecánica de pino fue suministrada por Zubialde S.A. (Azairnazábal, España). Esta pasta se utilizó como papel soporte para CNF aplicadas en masa y superficie, así como para la producción de nanofibras lignocelulósicas (LCNF).

#### **4.1.4 Pasta destintada de papel de periódico y papel de revista**

El papel de periódico, facilitado por Diari de Girona S.L. (Girona, España), y el papel de revista, facilitado por Drim S.A. (Girona, España), fueron caracterizados antes de proceder con la desintegración. Se preparó una mezcla a partes iguales de ONP y OMG y fueron desintegrados con agua a 50°C (consistencia del 10%) en un *pulper* semi-industrial equipado con un rotor helicoidal durante 15 minutos a 1100 RPM en presencia de un 0,6% sobre peso seco de fibra de NaOH. Seguidamente, se llevó la suspensión a una consistencia del 2% con agua a temperatura ambiente y en presencia de un 0,4% sobre peso seco de fibra de un surfactante comercial Sulfopon 101 SPZ, suministrado por Henkel S.A. (Barcelona, España) para proceder con el proceso de destintado por flotación.

## **4.2 Métodos**

### **4.2.1 Pretratamientos para la producción de nanofibras de celulosa**

Para la elaboración de la presente Tesis Doctoral se prepararon seis tipos de CNF, tal y como se refleja en la Tabla 1. Las cinco primeras CNF que aparecen en la tabla se corresponden a CNF preparadas a partir de BKHP (cuyo contenido en lignina es muy reducido) y, por lo contrario, la última se corresponde a LCNF preparadas a partir de SGW tratada en un reactor con NaOH – AQ y distintas etapas de blanqueo, tal y como se detallará durante el desarrollo del presente capítulo.

**Tabla 1. Tipos de (L)CNF preparadas en función del pretratamiento aplicado**

<b>Nomenclatura</b>	<b>Pretratamiento aplicado</b>
<b>CNF-TEMPO.10</b>	Oxidación catalizada por TEMPO a pH 10
<b>CNF-TEMPO.7</b>	Oxidación catalizada por TEMPO a pH 7
<b>CNF-Enz</b>	Hidrólisis enzimática
<b>CNF-Ac</b>	Hidrólisis ácida suave
<b>CNF-Mec</b>	Tratamientos mecánicos a partir de BKHP
<b>LCNF-Mec</b>	Tratamientos mecánicos a partir de SGW

#### **4.2.1.1 Oxidación TEMPO: CNF-TEMPO.10**

La oxidación TEMPO a pH alcalino (10) se llevó a cabo de acuerdo con la bibliografía existente [32]. En este caso, 15 g secos de BKHP fueron dispersados en agua destilada en presencia del catalizador TEMPO (0,016g por gramo de fibra) y NaBr (0,1g por gramo de fibra). La suspensión fue agitada durante 15 minutos con el propósito de asegurar una buena dispersión de todos los componentes. Seguidamente, se adicionó una solución al 15% (v/v) de NaClO gota a gota a la suspensión. El volumen de NaClO se calculó para ser de 5 y 15 mmoles por gramo de fibra. El pH se mantuvo a 10 mediante la adición continuada de una solución de NaOH. La oxidación se consideró por finalizada cuando el pH se mantuvo constante sin necesidad de añadir NaOH. Finalmente, las fibras oxidadas se filtraron y lavaron con agua destilada abundante hasta obtener unas aguas de lavado a pH neutro. Las fibras oxidadas fueron almacenadas a 4°C en una bolsa de plástico con cierre hermético para su posterior homogeneización. Todos los reactivos químicos utilizados en este proceso fueron suministrados por Sigma – Aldrich (Barcelona, España).

#### **4.2.1.2 Oxidación TEMPO: CNF-TEMPO.7**

La oxidación TEMPO a pH neutro (7) se llevó a cabo de acuerdo con la bibliografía existente [33]. En un experimento típico, 5 gramos de BKHP fueron dispersados en una solución tampón 0,05M de fosfato de sodio (500mL, pH 7) en presencia de TEMPO (0,025g) y NaBr (0,25g). La suspensión fue agitada durante 15 minutos con el propósito de asegurar una buena dispersión de todos los componentes. Seguidamente, se adicionó NaClO<sub>2</sub> (1,13g,

10mM) y NaClO (0,5mL, solución 2M, 1,0mM) gota a gota, agitando la suspensión a 500 RPM durante 2 horas a una temperatura de 60°C. Pasado el tiempo de oxidación, la reacción se detuvo mediante la adición de 100mL de etanol. Finalmente, las fibras oxidadas se filtraron y lavaron con agua destilada abundante hasta obtener unas aguas de lavado a pH neutro. Las fibras oxidadas fueron almacenadas a 4°C en una bolsa de plástico con cierre hermético para su posterior homogeneización. Todos los reactivos químicos utilizados en este proceso fueron suministrados por Sigma – Aldrich (Barcelona, España).

#### **4.2.1.3 Hidrólisis enzimática: CNF-Enz**

La hidrólisis enzimática también se llevó a cabo de acuerdo con la bibliografía existente [34, 73]. Primeramente, 30 gramos de pasta química blanqueada de eucalipto fueron refinados mecánicamente a 4000 revoluciones en un molino PFI (NPFI 02, Metrotec S.A.) a una consistencia del 10%, tal y como se detalla en la norma correspondiente [132]. A continuación, la suspensión fue diluida hasta una consistencia del 5% y acidificada ligeramente hasta un pH de 5 mediante la adición de HCl diluido. Las condiciones del tratamiento fueron 50°C de temperatura bajo continua agitación mecánica con una carga de enzima (producto comercial, Novozym 476) del 1,6% sobre peso seco de fibra. La solución de enzima fue facilitada por Novozym y presentaba una concentración del 2% de celulasas. Finalmente, la hidrólisis enzimática se detuvo incrementando la temperatura hasta 80°C durante 30 minutos, temperatura a la cual las enzimas utilizadas experimentan una desnaturalización. Las fibras hidrolizadas enzimáticamente fueron almacenadas a 4°C en una bolsa de plástico con cierre hermético para su posterior homogeneización. Todos los reactivos químicos utilizados en este proceso fueron suministrados por Sigma – Aldrich (Barcelona, España).

#### **4.2.1.4 Hidrólisis ácida suave: CNF-Ac**

Del mismo modo que las metodologías de obtención de CNF descritas hasta ahora, la hidrólisis ácida suave se realizó de acuerdo con la bibliografía disponible [76]. A partir de BKHP sin refinar, se preparó una suspensión al 5% de consistencia en continua agitación mecánica en presencia de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (15% sobre peso seco de fibra) a 60°C durante 10 horas. Finalmente, las fibras se filtraron y lavaron con agua destilada abundante hasta obtener

unas aguas de lavado a pH neutro. Las fibras hidrolizadas fueron almacenadas a 4°C en una bolsa de plástico con cierre hermético para su posterior homogeneización. Todos los reactivos químicos utilizados en este proceso fueron suministrados por Sigma – Aldrich (Barcelona, España).

#### 4.2.1.5 Tratamientos mecánicos: CNF-Mec

Las CNF-Mec se obtuvieron a partir de pasta química blanqueada de eucalipto. Dicha pasta, a una consistencia del 10% se refinó mecánicamente a 20000 revoluciones de molino PFI. Las fibras refinadas mecánicamente fueron almacenadas a 4°C en una bolsa de plástico con cierre hermético para su posterior homogeneización.

#### 4.2.1.6 Tratamientos previos para la obtención de nanofibras lignocelulósicas: LCNF-Mec

El proceso de obtención de las distintas pastas que conducen a los distintos tipos de LCNF-Mec se refleja en la Figura 14.

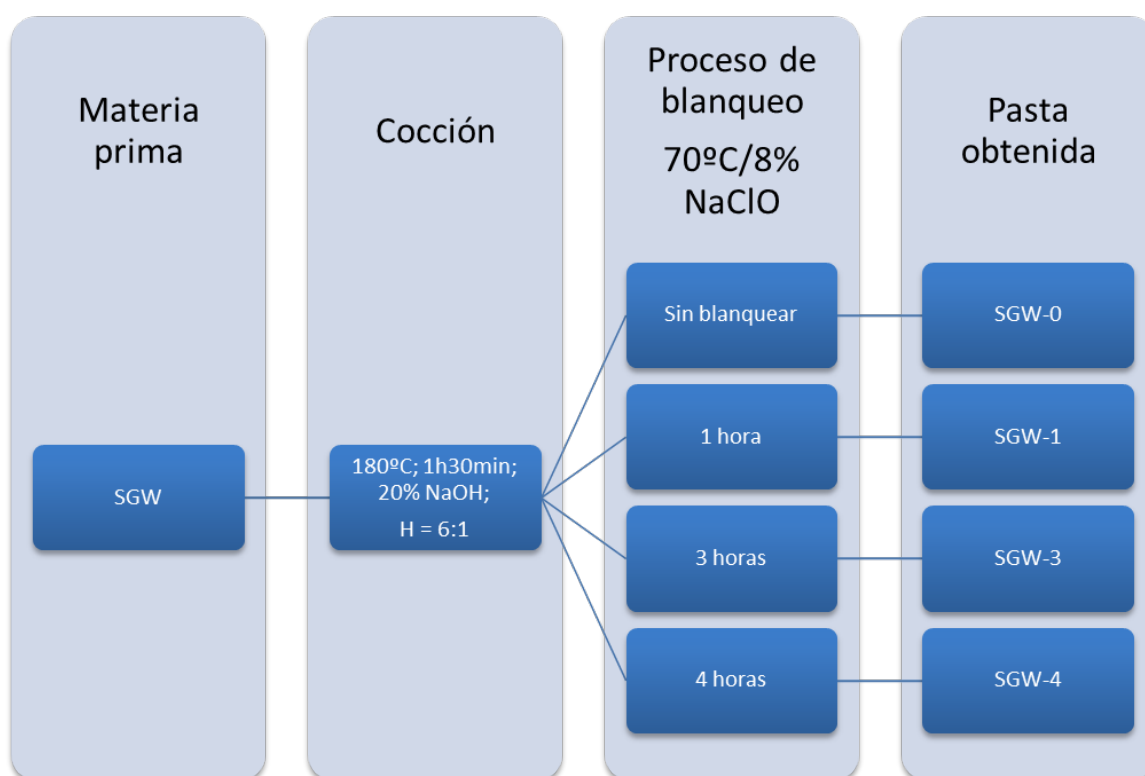


Figura 14. Proceso de obtención de las distintas suspensiones de SGW tratada



Las LCNF-Mec se obtuvieron a partir de pasta mecánica de pino (SGW). Para ello, se sometió la SGW a un proceso de cocción en un reactor a 180°C durante 1 hora y 30 minutos y en presencia de un 20% de NaOH sobre peso seco de fibra. El hidromódulo se estableció en 6:1. Posteriormente al proceso de cocción, la SGW tratada fue lavada con agua abundante hasta que las aguas de lavado presentaron un pH neutro por tal de detener el efecto del NaOH. A continuación, con el propósito de obtener suspensiones con distintos porcentajes de lignina, las fibras fueron blanqueadas a distintos tiempos (0, 1, 3 y 4 horas) a una temperatura de 70°C y una carga de NaClO del 8% sobre peso seco de fibra, obteniendo así las pastas con la nomenclatura siguiente: SGW-0, SGW-1, SGW-3 y SGW-4. Así, y a fin de diferenciar las LCNF-Mec, la nomenclatura que recibirán las distintas LCNF-Mec será la que se refleja en la Tabla 2.

**Tabla 2. Nomenclatura de las distintas LCNF-Mec**

<b>Nomenclatura de la pasta</b>	<b>Nomenclatura de las LCNF-Mec</b>
<b>SGW-0</b>	LCNF-Mec.0
<b>SGW-1</b>	LCNF-Mec.1
<b>SGW-3</b>	LCNF-Mec.3
<b>SGW-4</b>	LCNF-Mec.4

Con el propósito de conocer el contenido en lignina que presentaban las suspensiones, se determinó el número Kappa para cada una. Dicho parámetro se determinó de acuerdo con la norma ISO 302:2004, para números Kappa comprendidos entre 5 y 100.

Finalmente, se procedió del mismo modo que se detalla en el apartado 4.2.1.5 para la obtención de las LCNF-Mec.

#### **4.2.2 Proceso de desestructuración mecánica de las nanofibras de celulosa**

La desestructuración de las nanofibras de celulosa se llevó a cabo mediante un homogeneizador NS1001L PANDA 2000 de Gea Niro Soavi (Parma, Italia) (Figura 15).



Figura 15. Homogeneizador PANDA Plus utilizado para la desestructuración.

El proceso de homogeneización se realizó pasando a través del equipo suspensiones, a una consistencia del 2%, 3 y 7 veces a 300 y 600 bar, respectivamente. Las (L)CNF resultantes fueron almacenadas en botellas de plástico a 4°C.

### 4.2.3 Caracterización de las nanofibras de celulosa

#### 4.2.3.1 Determinación de la tasa de carboxilos

El contenido de grupos carboxilos en las fibras, tanto las oxidadas como aquellas sin oxidar, se determinó mediante una titulación conductimétrica. Una muestra seca (50-100mg) se suspendió en 15mL de HCl 0,01M; esta operación intercambia los cationes de sodio enlazados a los grupos  $\text{COO}^-$  por protones ( $\text{H}^+$ ). La suspensión se agitó durante 10 minutos y se determinó la conductividad en atmósfera de nitrógeno. La valoración se llevó a cabo añadiendo 0,1mL de una solución de NaOH 0,01M a la suspensión y anotando el valor de conductividad. Esta operación se repitió hasta alcanzar una conductividad constante. Con estos valores, se representó gráficamente la curva de valoración, revelando la presencia de un ácido fuerte (HCl) y un ácido débil, que corresponde al contenido de carboxilos. El volumen de NaOH se calculó de la curva de valoración y se aplicó a la ecuación siguiente:

$$CC = 162 \cdot (V_2 - V_1) \cdot c \cdot [w - (V_2 - V_1) \cdot c]^{-1}$$

Ecuación 1

Donde  $V_1$  y  $V_2$  son los volúmenes equivalentes de NaOH (L),  $c$  es la concentración de NaOH (M) y  $w$  es el peso seco de muestra (g). Los resultados indican el contenido de grupos carboxilos en mmol de grupos COOH por gramo de CNF.

#### **4.2.3.2 Demanda catiónica**

La demanda catiónica de las CNF se llevó a cabo en un detector de cargas Müttek PCD 04. Primeramente, 0,04g de CNF (peso seco) se diluyeron en un litro de agua destilada y fueron desintegrados en un pulper durante 10 minutos a 3000 RPM. Seguidamente, se tomó una alícuota de 10mL y se mezclaron con 25mL de polyDADMAC durante 5 minutos bajo agitación magnética. Pasado este tiempo, la muestra fue centrifugada en una centrifuga Sigma Laborzentrifugen 6K15 durante 90 minutos a 4000 RPM. Pasado este tiempo, se tomaron 10mL del sobrenadante y se adicionaron en el valorador Müttek. Se utilizó un polímero aniónico (Pes-Na) para la valoración, llevando el potencial hasta 0mV. El volumen de polímero aniónico consumido se utilizó para calcular la demanda catiónica mediante la siguiente ecuación:

$$Cm = \frac{C_{Pes-Na} \cdot V_{Pes-Na}}{Vm}$$

**Ecuación 2**

Donde  $Cm$  es la concentración de la muestra (g/L),  $C_{Pes-Na}$  es la concentración del polímero aniónico (Pes-Na),  $Vm$  es el volumen de muestra y  $V_{Pes-Na}$  es el volumen de polímero aniónico.

#### **4.2.3.3 Grado de polimerización**

El grado de polimerización se define como el número de veces que se repite la unidad monomérica que forma la cadena polimérica. El grado de polimerización de las fibras celulósicas se determinó a partir de la viscosidad intrínseca ( $\eta$ ) de las fibras disueltas en cuproetilendiamina a 25°C. La viscosidad intrínseca se refiere a la contribución del soluto de una disolución a su viscosidad. Así, comparando la viscosidad del solvente con la viscosidad de la disolución, es posible conocer la aportación a esta propiedad que imparte el soluto. Este incremento de viscosidad se hace más pronunciado cuando el grado de polimerización del soluto es mayor. Esta metodología solo es válida para polímeros lineales, quedando excluidos aquellos que presentan ramificaciones o morfologías no lineales. La determinación de la viscosidad se realizó en un viscosímetro de capilar a baja concentración, siendo la viscosidad de la solución cercana a la del solvente. Así, la determinación de la viscosidad

consiste en determinar el tiempo necesario para que una solución de celulosa fluya a través del capilar ( $t$ ) y compararlo con el que corresponde al solvente ( $t_0$ ). A partir de ambos tiempos y de la concentración de la solución de celulosa, es posible calcular los parámetros que prosiguen:

- a) Viscosidad relativa: es la relación entre la viscosidad del solvente y la viscosidad de la solución. Se calcula a partir de la ecuación siguiente:  $\eta_{rel} = t/t_0$
- b) Viscosidad específica: es la variación relativa de la viscosidad de la solución. Se obtiene a partir de:  $\eta_{esp} = (t - t_0)/t_0$
- c) Viscosidad reducida: es la variación relativa de la viscosidad respecto a la concentración de celulosa en la solución:  $\eta_{red} = \eta_{esp}/c$
- d) Viscosidad inherente: se obtiene a partir del cociente del logaritmo neperiano de la viscosidad relativa por la concentración de celulosa:  $\eta_{inh} = \ln \eta_{rel}/c$
- e) Viscosidad intrínseca: también conocida como viscosidad límite o límite de Staudinger. Se define como el valor de la viscosidad extrapolada a una dilución infinita, donde la concentración es igual a 0.

Staudinger determinó que la viscosidad reducida es aproximadamente proporcional al peso molecular de un polímero, desarrollando así la siguiente ecuación:  $\eta_{red}/c = K \cdot M$ , donde  $K$  es una constante y  $M$ , el peso molecular del polímero. No obstante, para muchas sustancias,  $\eta_{red}/c$  varía con la concentración; Staudinger, entonces, propuso una magnitud más apropiada: la viscosidad intrínseca  $[\eta]$ , que es independiente de la concentración. La extrapolación, en este caso, de  $c = 0$  (disolución infinita) se hace posible representando gráficamente la viscosidad reducida y la viscosidad inherente en función de la concentración. El punto de intersección entre ambas rectas corresponde al valor de la viscosidad intrínseca. A partir del modelo propuesto por Staudinger, Mark-Houwink-Sakurada formularon la siguiente ecuación:

$$\eta = K \cdot M^a$$

**Ecuación 3**

Puesto que el comportamiento de la ecuación anterior es exponencial, normalmente se aplican logaritmos neperianos para obtener un polinomio de primer orden:

$$\ln \eta = \ln K + a \cdot \ln M$$

**Ecuación 4**

Así, la pendiente de la recta representada en la ecuación 2 se corresponde con el término  $a$ . Asimismo,  $K$  también se puede determinar ya que se corresponde con el término independiente de la ecuación. Los valores de ambas constantes dependen directamente del solvente y el soluto utilizados para la determinación de la viscosidad. La mayoría de los polímeros presentan valores de  $a$  comprendidos entre 0,5 y 1.

Así, para la determinación de la viscosidad, la disolución de las fibras en cuproetilendiamina se realizó de acuerdo con la norma UNE 57-039-92. Los valores de las constantes  $K$  y  $a$  se estimaron en 2,28 y 0,76, respectivamente [135].

#### **4.2.3.4 Water Retention Value**

El *water retention value* (WRV) determina la cantidad de agua asociada químicamente a las fibras; se trata de un indicador de la capacidad que tienen de hidratación e hinchamiento. La metodología utilizada para determinar el WRV en la presente tesis se basa en la norma TAPPI UM 256.

Primeramente, un determinado volumen de gel de CNF se dividió en 2 partes iguales para ser centrifugados en una centrífuga Sigma Laborzentrifugen 6K15 a 2400 RPM durante 30 minutos para eliminar aquella agua no asociada químicamente. Se utilizó una membrana de nitrocelulosa con un diámetro de poro de 0,22 $\mu$ m (Millipore, Barcelona, España) en la parte inferior del tubo de centrífuga por tal de retener las CNF. Una vez centrifugadas, solo se retiraron aquellas CNF presentes en la superficie de la membrana. A continuación, se anotó el peso y se dejó en una estufa a 105°C hasta peso constante. El WRV se calculó a partir de la siguiente ecuación:

$$WRV(\%) = \frac{P_h - P_s}{P_s} \cdot 100$$

**Ecuación 5**

Donde  $P_h$  es el peso húmedo (después de centrifuga) y  $P_s$  es el peso seco (después de estufa).

#### 4.2.3.5 **Transmitancia de las suspensiones de (L)CNF**

La transmitancia se determinó sobre suspensiones al 0,1% de las distintas (L)CNF obtenidas. Para ello, se introdujeron las muestras en cubetas de cuarzo y se determinó la transmitancia de la suspensión con un espectrofotómetro UV-Vis Shimadzu UV-160A entre 400 y 800nm de longitud de onda. Se utilizó agua destilada como referencia.

#### 4.2.3.6 **Rendimiento de nanofibrilación**

El rendimiento de nanofibrilación se determinó centrifugando una suspensión de (L)CNF al 0,2% durante 20 minutos a 4500 RPM, por tal de aislar la fracción nanofibrilada (presente en el sobrenadante) de la que no ha estado nanofibrilada (presente en el sedimento). Este sedimento se recuperó y se secó a 90°C hasta peso constante. El rendimiento de nanofibrilación se calculó a partir de la siguiente ecuación:

$$\text{Rendimiento (\%)} = \left(1 - \frac{P_{Sd}}{P_M}\right) \cdot 100$$

Ecuación 6

Donde  $P_{Sd}$  es el peso seco del sedimento y  $P_M$  es el peso seco de muestra inicial.

#### 4.2.4 **Determinación de los costes de producción de las (L)CNF**

Para la determinación de los costes de producción de los distintos tipos de nanofibras obtenidas en la presente tesis, se tuvieron en cuenta dos grandes bloques: costes relacionados al pretratamiento y costes relacionados a la fase de desestructuración. Para el primero, se tuvieron en cuenta los costes químicos, enzimáticos y energéticos. Tanto para los costes químicos como los enzimáticos, se tuvo en cuenta la cantidad de producto necesario en cada etapa y se extrapoló a la producción de 1kg de (L)CNF. A partir del precio de mercado al que la Universitat de Girona obtuvo los productos, se calculó su coste relativo para la producción de (L)CNF. Por lo que respecta a los costes energéticos, a partir del consumo energético de los equipos, se consideró un precio de 0,08€/kWh, precio medio que incluye cogeneración.

#### **4.2.4.1 Determinación del consumo energético de los equipos**

La determinación del consumo energético de los equipos se llevó a cabo con amperímetros, monofásico o trifásico en función del equipo, que medían directamente la demanda energética de la red eléctrica. De esta forma, se asumen los rendimientos de los motores de los equipos, así como las posibles pérdidas por calor o fricción. El amperímetro monofásico que se utilizó fue un Socomec Diris A20. Por otra parte, el trifásico fue un Circutor CVM-C10.

#### **4.2.5 Refinado mecánico de las suspensiones**

La operación del refinado mecánico se llevó a cabo en un molino PFI (NPFI 02, Metrotec S.A.) de acuerdo con la norma ISO 5262-2 [132]. Para ello, se deben preparar 30 gramos de pasta desintegrada a una consistencia del 10% para colocarlos en el tambor del molino PFI. A continuación, la pasta se sitúa en el tambor donde será refinada por la acción de un segundo rotor desplazado ligeramente del centro del tambor que gira en el mismo sentido pero a una velocidad mayor, ejerciendo fuerzas de cizalla sobre la fibra. Alcanzadas las revoluciones deseadas, se debe centrar el rotor para detener la acción de refinado.

#### **4.2.6 Refinado enzimático de las suspensiones**

Una vez realizada la optimización de las condiciones descritas en el apartado 5.6, el procedimiento experimental del refinado enzimático es el que prosigue: 75 gramos secos de ONP/OMG se suspendieron en 1500mL de agua destilada, llevando así la suspensión a una consistencia del 5%. La suspensión resultante se agitó mecánicamente y se llevó a una temperatura de 65°C. El pH se estableció en 4,8 mediante la adición de una solución de HCl de baja concentración. Las endo- $\beta$ -1,4-glucanasas, facilitadas por Sertec S.A. (Barcelona, España) y cuyo producto comercial es Serzym50, se adicionaron a la suspensión hasta conseguir una carga de 350g por tonelada de fibra. El tiempo de tratamiento se estableció en 30 minutos de acuerdo con la optimización del proceso que se detalla más adelante. Pasado este tiempo, la reacción se detuvo mediante la adición de NaOH en la suspensión, incrementando así el pH hasta 10 y desnaturalizando las enzimas. Finalmente, la suspensión fue lavada con agua abundante hasta que las aguas de lavado presentaron un pH de 7, se filtró y se almacenó en una bolsa de plástico con cierre hermético a 4°C.

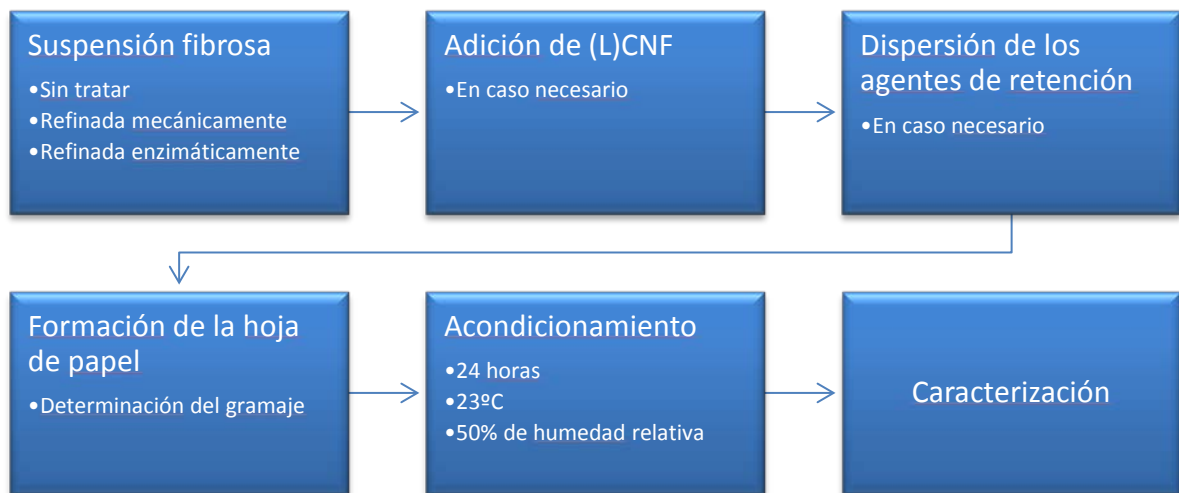
#### **4.2.7 Incorporación de nanofibras de celulosa en masa**

Distintos porcentajes de (L)CNF fueron adicionados a las suspensiones fibrosas. Para ello, las suspensiones junto con las (L)CNF se dispersaron en un *pulper* de laboratorio durante 1 hora y 30 minutos a 3000 RPM. Posteriormente, se disminuyó la consistencia de trabajo con el propósito de trabajar con agitadores de menor potencia y, así, poder asegurar una agitación suave (300 - 400 RPM). Se añadió sílice coloidal y almidón catiónico, facilitados por Torraspapel S.A. (Sarrià de Ter, Cataluña, España), como agentes de retención en las cantidades de 0,8 y 0,5% sobre peso seco de fibra, respectivamente, prolongando la agitación hasta 20 minutos. Pasado este tiempo, se consideró que las (L)CNF ya estaban retenidas en la superficie de las fibras.

#### **4.2.8 Preparación de las hojas de papel**

Las hojas de papel se prepararon en un formador isotrópico equipado con un secador a presión tipo *Rapid-Köthen* (ISP mod. 786 FH) de acuerdo con la norma ISO 5269-2 [137]. En un experimento típico, se bombeó agua a la columna de formación y cuando se alcanzó la marca de 4 litros, se adicionó la suspensión hasta que la lámina de agua alcanzó los 7 litros. Entonces, el sistema se agitó automáticamente mediante la entrada de aire desde la parte inferior durante 5 segundos. Seguidamente, se aplicó vacío para eliminar el agua obteniendo así el papel húmedo retenido sobre una malla de 200 mesh de diámetro de poro. Finalmente, el papel se colocó entre dos papeles secantes y se sometió al proceso de secado a presión durante 10 minutos. El gramaje de los papeles se calculó pesando la hoja de papel estándar resultante del proceso descrito y teniendo en cuenta la superficie del mismo. Antes de caracterizar los papeles, estos fueron acondicionados durante 24 horas en una cámara climática a 23°C y 50% de humedad relativa. La Figura 16 muestra de forma resumida la totalidad del proceso.





**Figura 16. Proceso esquemático del proceso de formación de papel**

#### **4.2.9 Aplicación superficial de nanofibras de celulosa**

La aplicación superficial de las CNF se llevó a cabo con las CNF-TEMPO.10 oxidadas a 15 mmoles de hipoclorito sódico. Para ello, se preparó una suspensión al 0,45% de CNF en una solución de almidón nativo degradado enzimáticamente (2,5%). La dispersión de las CNF en la solución de almidón se llevó a cabo en un agitador magnético a elevada velocidad para asegurar una dispersión homogénea de las mismas.

La aplicación se llevó a cabo con un equipo de estucado manual con varilla K HAND COATER de RK PrintCoat Instrments Ld. (Figura 17).



**Figura 17. Equipo de estucado manual**

Para ello, se situó un papel de dimensiones conocidas sobre la base de color naranja que aparece en la figura y se fijó con la pinza que aparece en la parte superior. Entre la pinza y el papel que iba a ser impregnado con CNF, se colocó un papel con un film superficial de polietileno, para asegurar que en el momento de desplazar la suspensión con la varilla la distribución sobre la superficie del papel sea homogénea. Esta metodología está basada en la descrita por Lavoine y sus colaboradores [138].

#### **4.2.10 Caracterización físico-mecánica de las suspensiones y los papeles**

##### **4.2.10.1 *Grado Schopper – Riegler***

El °SR mide la capacidad de drenaje de una suspensión diluida sobre una malla estándar. Esta propiedad está directamente relacionada con las características superficiales y el hinchamiento de las fibras, pues se puede utilizar para determinar el nivel de refinado de las suspensiones fibrosas. El °SR se determinó de acuerdo con la norma ISO 5267/1 con un equipo *Schopper – Riegler tester mod. 95587 PTI*.

##### **4.2.10.2 *Análisis morfológico de las suspensiones***

La morfología de la fibra se determinó utilizando un equipo MorFi Compact analyser de TechPap (Grenoble, Francia) controlado mediante su propio *software* MorFi v8.2. El equipo analiza 1000mL de una suspensión fibrosa a una consistencia de 25mg/L tomando imágenes de la suspensión con una cámara de video CCD.

##### **4.2.10.3 *Water Retention Value (WRV)***

Para la determinación del WRV de las suspensiones fibrosas se procedió del mismo modo que en la sección 4.2.3.4 de la página 56.

##### **4.2.10.4 *Microscopía electrónica de barrido***

La apariencia externa de los papeles obtenidos, así como de las (L)CNF, se determinó mediante la técnica de SEM (*scanning electron microscopy*) utilizando un microscopio Zeiss DSM 960.

##### **4.2.10.5 *Longitud de ruptura***

La longitud de ruptura se define como la altura máxima a la que una probeta de papel de longitud infinita sería capaz de soportar su propio peso. El ensayo de la resistencia

a tracción se llevó a cabo en una máquina universal de ensayos Instron con una célula de carga de 2,5 kN. Las condiciones de ensayo son las que se definen en la normativa ISO 1924-2. Las dimensiones de las probetas fueron de 180mm de largo y 15mm de ancho y espesor variable en función del papel ensayado. La medición del espesor se realizó en un micrómetro para poder calcular el esfuerzo, expresado como fuerza por unidad de superficie y, así, poder calcular el módulo de Young, que se define como el cociente entre el esfuerzo y la deformación en la región plástica de la curva esfuerzo-deformación.

#### **4.2.10.6 Índice de rasgado**

La resistencia al rasgado o *Tear Index* es la fuerza necesaria para propagar una grieta iniciada por un corte a través del papel (Figura 18). El principal método que se utiliza para evaluar esta fuerza es el ensayo Elmendorf. El principio de funcionamiento del instrumento es la medición del diferencial de energía potencial antes y después del ensayo. Así, es posible conocer la energía necesaria para rasgar el papel. Este ensayo se realizó en un Instrumento de medición Elmendorf (mod. F53.98401 Frank PTI) y las condiciones de ensayo se establecieron de acuerdo con la norma ISO 1974.



**Figura 18. Representación esquemática del ensayo Elmendorf [142]**

#### **4.2.10.7 Cohesión interna**

La cohesión interna del papel es la capacidad que tiene el papel para resistir una tensión en el eje vertical. Para su determinación, se utilizó la metodología descrita por la norma TAPPI T569 om-14, con un equipo Scott Bond (IDM mod. IBT 10A). La metodología se basa en la energía necesaria para laminar el papel en la dirección Z. Esto se lleva a cabo con

una pieza metálica en forma de “L” adherida con cinta adhesiva al papel, que a su vez éste está sujeto en el soporte del equipo (Figura 19).

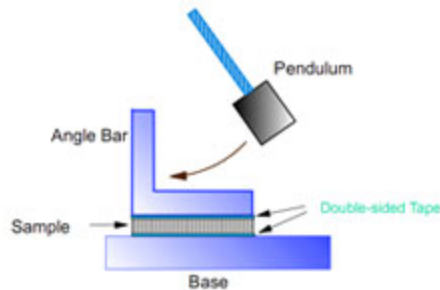


Figura 19. Representación esquemática del ensayo Scott Bond [144]

#### **4.2.10.8 Índice de estallido**

El índice de estallido mide la máxima presión perpendicular que el papel es capaz de soportar antes de romperse. Los ensayos se realizaron en un equipo de medición de la resistencia al estallido IDM mod. EM-50 de acuerdo con la norma ISO 2758, que contempla el ensayo de muestras de 100mm x 100mm.

#### **4.2.10.9 Densidad y mano**

La densidad de los papeles se calculó a partir de los gramajes y el espesor de los mismos. Teniendo en cuenta que el gramaje define la cantidad de masa por unidad de superficie en el plano, si se refiere al espesor se obtiene la cantidad de masa por unidad de volumen que, por definición, es la densidad. La mano es un parámetro estrictamente paplero y se expresa como el valor inverso de la densidad.

#### **4.2.10.10 Permeabilidad Gurley**

La permeabilidad Gurley consiste en el tiempo necesario para que 100mL de aire pasen a través de un papel sobre una superficie de  $6,42\text{cm}^2$  y bajo una presión determinada. La determinación de esta propiedad se realizó de acuerdo con la norma ISO 5636-5.

#### **4.2.10.11 Porosidad**

La porosidad expresada como porcentaje de espacio vacío se obtiene a partir de un cálculo que incluye la densidad, tal y como se refleja en la siguiente ecuación:

$$P(\%) = 100 \cdot \left(1 - \frac{\rho_{muestra}}{\rho_{celulosa}}\right)$$

Ecuación 7

Donde  $\rho_{muestra}$  es la densidad del papel y  $\rho_{celulosa}$  es la densidad de la celulosa, estimada en 1,50g/cm<sup>3</sup>.

#### 4.2.10.12 Opacidad

La opacidad se define como la cantidad de luz que no deja pasar un papel a través de sí. Se determinó en un analizador de brillo Technibrite ERIC950 mod. TB-1C/IR de Technydine Corporation, de acuerdo con la norma TAPPI 425M-60[147].

#### 4.2.11 Evaluación del impacto ambiental

En esta investigación se han comparado dos sistemas: papel reciclado fabricado mediante refino, y papel reciclado mediante la adición de CNF. Ambos sistemas parten de la misma cantidad de material (1 Tonelada) de pasta de papel que ha de ser sometida a reciclaje. El proceso de reciclaje se puede repetir un diferente número de veces para cada sistema, debido a los procesos de degradación de las fibras sometidas a dichos procesos, y a que la energía necesaria para realizar los procesos mecánicos y de producción de CNF difieren.

Se ha usado el programa GaBi6 de Thinkstep para realizar los cálculos, y la base de datos Ecoinvent 3.1 para la obtención de los datos medioambientales de los materiales y procesos. De forma específica, los datos para la pasta de papel provienen delos de un proceso Kratf “RER: sulphate pulp ECF bleached, at plant”, i el mix de energía del proceso: “ES: Electricity mix”. Otros escenarios se calcularon a partir de procesos que usan pasta al sulfito: “RER: sulphite pulp, bleached, at plant” y fuentes de energía menos contaminantes: “ES: electricity, hydrpro power, at power plant”. Los datos medioambientales referentes a la producción de CNF se obtuvieron mediante experimentación en el laboratorio siguiendo los métodos presentados anteriormente.

# Resultados y discusión

*Nanotecnología en el sector paplero: mejoras en calidad y permanencia de las fibras de alto rendimiento y secundarias en una economía circular mediante el uso de nanofibras y el refino enzimático*

## 5 Resultados y discusión

### 5.1 Caracterización de las nanofibras de celulosa

Como se ha expuesto en el capítulo anterior, se fabricaron diferentes tipos de CNF que responden a las diferentes metodologías utilizadas para el pretratamiento de las fibras y en función del curso de las investigaciones realizadas. La Tabla 3 refleja la caracterización completa de las diferentes CNF obtenidas a partir de pasta química blanqueada de eucalipto.

Tabla 3. Caracterización de las CNF obtenidas a partir de pasta química blanqueada de eucalipto

Tipo de CNF	Rendimiento (%)	T (%)	CC ( $\mu\text{eq-g/g}$ )	DC ( $\mu\text{eq-g/g}$ )	$\sigma$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Diámetro (nm)
CNF-TEMPO.10	>95	92	840,0	1169	160,2	15,6
CNF-TEMPO.7	>95	97	510,0	859	170,0	14,7
CNF-Enz	69	46	78,6	209	63,5	39,4
CNF-Ac	72	53	118,7	321	98,5	25,4
CNF-Mec	21	20	76,3	233	76,3	32,8

Asimismo, en la Figura 20 se presenta un comparativo de las suspensiones acuosas al 0,1% de cada una de las muestras preparadas para el presente estudio. Las fotografías fueron tomadas después de 24 horas de reposo de las muestras.



Figura 20. CNF preparadas para este estudio. De izquierda a derecha: CNF-Ac, CNF-Mec, CNF-Enz, CNF-TEMPO.7 y CNF-TEMPO.10



### **5.1.1 CNF-TEMPO.10**

Las CNF obtenidas a partir de la oxidación TEMPO a pH 10 presentaron un rendimiento superior al 95%. Los resultados están expresados como >95% porque, tras la centrifugación ningún sólido pudo ser recuperado del fondo de los recipientes usados para centrifugar. Otro parámetro útil para la determinación del grado de fibrilación de las CNF es la transmitancia de suspensiones acuosas de CNF medida mediante un espectrofotómetro operando en el rango de luz visible. La transmitancia es dependiente de la longitud de onda porque la luz se difracta más cuando la longitud de onda se aproxima al diámetro de las partículas [32]. La transmitancia para CNF-TEMPO.10 fue del 92%. El contenido de grupos carboxílicos, calculado por titulación conductimétrica, es más alto en las CNF de pastas oxidadas con TEMPO a pH 10 en comparación con los otros tipos de CNF estudiados. Esto da por consiguiente una alta demanda catiónica, entendida como la cantidad de polímero catiónico (polyDADMAC) necesaria para neutralizar una suspensión de CNF.

La formación de grupos -COOH en la cadena de celulosa facilita claramente la liberación de las nanofibrillas; esto es posible como resultado de la combinación de varios factores [148]: principalmente la formación de cargas negativas en la superficie de la celulosa que resultan en fuerzas de repulsión entre las microfibrillas en la pared celular, contribuyendo así a deshacer los haces de microfibrillas unidas por enlaces de hidrógeno. En segundo lugar, el aflojamiento de microfibrillas de celulosa, principalmente en la capa S1 de la pared celular, produce también el hinchamiento de las fibras debido a la hidratación y flexibilización de las mismas, lo que facilita más su desfibrilación cuando se someten a homogeneización a alta presión.

Uno de las principales desventajas de la oxidación TEMPO a pH alcalino es la despolimerización de la cadena de celulosa durante la reacción. Este fenómeno se ha descrito como una consecuencia de dos posibles mecanismos [149]: primero, la  $\beta$ -eliminación debido a la formación de grupos aldehído en el C6 como estructuras intermedias en condiciones alcalinas; una segunda opción sería la escisión de los enlaces (1 $\rightarrow$ 4)- $\beta$  glucósidos en la cadena de celulosa por radicales hidroxilo y/o otras especies de radicales activos generados por reacciones secundarias durante la oxidación. El grado de

polimerización determina las propiedades mecánicas finales de nanopapeles fabricados a partir de CNF oxidadas con TEMPO. Los nanopapeles hechos de CNF con grados de polimerización altos tienden a presentar mejores propiedades mecánicas que nanopapeles de CNF de con menores grados de polimerización. Es importante remarcar que el grado de polimerización es también reducido después de pasar las fibras oxidadas a través del homogeneizador, ya que las fuerzas de cizallamiento dentro de la máquina cortan las fibras y reducen aún más su longitud. La despolimerización de la celulosa durante la oxidación mediada por TEMPO a pH 10 es probablemente uno de los principales inconvenientes de esta técnica. En lo correspondiente a la superficie específica y el diámetro de las CNF, CNF-TEMPO.10 presentó los valores más altos de todo el conjunto de muestras analizado.

### **5.1.2 CNF-TEMPO.7**

Las CNF obtenidas a partir de la oxidación TEMPO a pH 7 también presentaron un rendimiento superior al 95%. Asimismo, la transmitancia fue ligeramente más alta para este tipo de CNF con un 97%. El contenido de grupos carboxílicos en este tipo de CNF fue inferior al observado en la muestra CNF-TEMPO.10; como consecuencia de una menor cantidad de grupos carboxílicos, la demanda catiónica de las CNF-TEMPO.7 fue también inferior a la vista en CNF-TEMPO.10, aunque bastante por encima de los valores observados en las otras muestras estudiadas. Las titulaciones con poli electrolitos se pueden utilizar como una manera indirecta de estudiar el grado de refinado de una pasta paplera determinada. El refinado mecánico produce un aumento de la superficie específica de las fibras celulósicas debido a la delaminación de la pared celular que conduce a una mayor demanda catiónica de las fibras. Por lo tanto, es de esperar que la demanda catiónica para las CNF en general sea bastante más alta que la observada para fibras ordinarias. Se puede especular que la demanda catiónica en CNF podría seguir un comportamiento similar al de los finos en suspensiones papleras, los cuales tienen una mayor demanda catiónica para alcanzar la neutralidad que las fibras [150, 151]. La superficie específica y el diámetro calculado de CNF-TEMPO.7 fueron similares a los observados en CNF-TEMPO.10.

La oxidación a pH neutro o ligeramente ácido fue desarrollada como alternativa a la oxidación a pH alcalino para evitar la fuerte despolimerización sufrida por las fibras de

celulosa [152]. Se lleva a cabo a pH ligeramente ácido o neutro y temperatura de 60-70°C, usando un tampón de fosfato para mantener el pH constante. En este caso, NaClO<sub>2</sub> se utiliza como oxidante principal, que oxida grupos aldehído inmediatamente bajo condiciones débilmente o ligeramente ácidas. El NaClO oxida la molécula de TEMPO a ion N-oxoammonio, que luego oxida rápidamente el alcohol C6 a aldehído bajo pH ácido o neutro, formando hidroxilamina. El aldehído se oxida a carboxilo por el oxidante primario NaClO<sub>2</sub>, formando NaClO y la hidroxilamina se oxida al N-ion oxoammonio de nuevo por el NaClO así generado [152]. Esto significa que, al final, no hay grupos aldehído en los productos oxidados, por lo que la despolimerización por β-eliminación puede ser evitada.

La aplicación de CNF oxidadas a pH neutro como refuerzo a pastas papeleras ya ha sido observada anteriormente con resultados positivos. González *et al.* (2012) [45] aplicó diferentes porcentajes de este tipo de CNF a pastas blanqueadas de eucalipto refinadas y sin refinar y determinó las propiedades físicas y mecánicas de los papeles fabricados con dichas pastas. Los resultados fueron comparados con pastas refinadas, indicando que las CNF preparadas a pH ligeramente ácido producían incrementos de longitud a ruptura y Scott bond similares a los observados en pastas refinadas.

### **5.1.3 CNF-Enz**

Otro enfoque para facilitar la fabricación de CNF es el tratamiento enzimático. El uso de enzimas previo al refinado mecánico es una tecnología bien conocida en la industria de fabricación de papel. Específicamente, las endoglucanasas catalizan la hidrólisis de los enlaces glicosídicos (β [1 → 4]) que conectan cada molécula de glucopiranososa que constituye la cadena de celulosa. Se utilizan en pastas de celulosa con el fin de reducir la cantidad de refinado necesaria para aumentar las propiedades mecánicas del papel. El pre-tratamiento enzimático requiere el uso de celulasas que hidrolizan las regiones amorfas de las cadenas de celulosa, causando una ligera fibrilación interna y externa de las fibras y una mayor absorción de agua.

Las celulasas se han clasificado en dos tipos: celobiohidrolasas y endoglucanasas. El primero remueve la celobiosa de cualquiera de los extremos no reductores de la cadena. La acción de celobiohidrolasas resulta en la producción rápida de azúcares solubles en agua,

pero lenta disminución en el grado de polimerización. Por otro lado las endoglucanasas escinden al azar los enlaces en el medio de las cadenas; su acción se caracteriza por una disminución rápida en el grado de polimerización pero la liberación lenta de azúcares solubles a partir de las regiones cristalinas. Por lo general producen una gama de oligosacáridos de diferente tamaño y glucosa. Las celobiohidrolasas son las enzimas con las actividades aparentes más altas en celulosa cristalina, mientras que las endoglucanasas actúan típicamente sobre las estructuras más irregulares del sustrato.

Las endoglucanasas, y en general todas las celulasas se aíslan para un uso comercial a partir de diferentes especies de hongos, pero algunas bacterias también son capaces de sintetizarlas. Los primeros usos de endoglucanasas como pretratamiento para obtener CNF fueron reportados por Janardhnan y Sain en el 2006 [153], seguido por Henriksson *et al.* (2007) [34] y Pääkkö *et al.* (2007) [73]. Este pretratamiento suele ir precedido de un refinado mecánico ligero para hacer que las fibras sean más accesibles a la enzima. Después del tratamiento enzimático, un segundo refinado, más intenso, se aplica antes de pasar de las fibras en un homogeneizador o un microfluidizador a alta presión, que requieren múltiples pasadas en el equipo antes de obtener CNF con un alto grado de fibrilación. Los criterios utilizados para establecer el tiempo de contacto, la concentración y la temperatura del tratamiento enzimático se definen a menudo por el fabricante de la enzima que recomienda parámetros ideales para la acción óptima de la endoglucanasa.

En el presente trabajo las CNF-Enz presentaron un rendimiento de fibrilación del 69%, muy cercano al observado en CNF de hidrólisis ácida. Asimismo, la transmitancia fue ligeramente más baja (69%) que la vista en la muestra CNF-Ac. El contenido de grupos carboxílicos fue de los más bajos de todo el conjunto de muestras. Esto era de esperarse debido a la naturaleza del pretratamiento. En la misma línea, la demanda catiónica fue también sensiblemente más baja que la vista en muestras descritas anteriormente. A partir de estos dos últimos parámetros se determinó que la superficie específica de las CNF-Enz son de alrededor de 63.5 m<sup>2</sup>/g. En consecuencia, el diámetro de las CNF es de unos 39,4 nm.

#### **5.1.4 CNF-Ac**

La hidrólisis ácida se ha aplicado ampliamente para el aislamiento de nanocristales de celulosa; sin embargo, muy pocos trabajos que utilicen esta técnica han aislado nanofibras de celulosa. De esas obras, Zimmermann *et al.* [76] informaron de la obtención de CNF de pasta de madera al sulfito que fue tratada con una solución de ácido sulfúrico al 10% a 60°C bajo agitación constante durante 16 horas. La suspensión se lavó, se neutralizó y se homogeneizó a 1.000 bares de presión durante 16 minutos. Las nanofibras resultantes estaban por debajo de 50 nm de diámetro, con grados de polimerización de 300. También se estudió el efecto de refuerzo de CNF en nanocompuestos, resultando en una mejora de las propiedades mecánicas de varias matrices poliméricas. La hidrólisis ácida presenta varias desventajas tales como la formación de subproductos. En caso de usar ácidos muy concentrados, la temperatura de la reacción debe ser moderada para evitar la degradación extensiva de la celulosa, mientras que, cuando los ácidos son diluidos, la temperatura debe ser más elevada. Las CNF obtenidas en el presente trabajo mediante hidrólisis ácida suave presentaron un rendimiento de fibrilación razonablemente alto (72%). Esto se tradujo en una transmitancia del 53% para las suspensiones acuosas de esta muestra. Por otro lado, el contenido de grupos carboxílicos fue sensiblemente más bajo que el visto en CNF-TEMPO.10 y CNF-TEMPO.7. Asimismo, la demanda catiónica fue también muy inferior las observadas en las mismas muestras oxidadas. La superficie específica fue la más alta tras las vistas en las CNF obtenidas por oxidación TEMPO ( $92 \text{ m}^2/\text{g}$ ), con un diámetro calculado de 25,4 nm.

#### **5.1.5 CNF-Mec**

Los pretratamientos mecánicos tienen como objetivo de laminar la fibra mediante refinados intensos antes de proceder a la homogenización o microfluidización a alta presión. Otros equipos como el Ultraturrax han sido también utilizados como pretratamientos mecánicos. El principal inconveniente de los pretratamientos mecánicos y es el gasto energético necesario para obtener CNF con un alto grado de fibrilación comparable a los obtenidos mediante otros pretratamientos. Por tanto, las propiedades observadas en la muestra CNF-Mec fueron los más bajos de todo el conjunto de muestras. El porcentaje de fibrilación fue poco más del 20%, lo que se tradujo también en una baja transmitancia (20%). Es interesante constatar que el contenido de grupos carboxílicos fue muy similar al

observado en las CNF de pretratamiento enzimático, lo que también derivó en una demanda catiónica ligeramente más alta en CNF-Mec. Es evidente que estos valores son el resultado del incremento de la superficie específica de la suspensión de CNF ya que estos dos últimos pretratamientos no incluyen sustancias químicas que pudieran modificar de manera importante la estructura de la cadena de celulosa. El cálculo de la superficie específica indicó que este parámetro es ligeramente más alto que el visto en CNF-Enz y por tanto el diámetro de fibra promedio estimado fue de 32,8 nm.

### **5.1.6 Cálculo de la superficie específica y diámetro de las CNF**

El área superficial específica ( $\sigma$ ) se define como el área accesible de la superficie sólida por unidad de masa de material [154]. Se espera que su valor aumente con los procesos de fibrilación de fibras de celulosa. La determinación de las propiedades superficiales y de la superficie específica de las fibras lignocelulósicas es de crucial importancia para las industrias de fabricación de papel, compuestos y textiles [155]. Tradicionalmente, varias técnicas se han aplicado para determinar el  $\sigma$  de fibras de celulosa; la adsorción de gases utilizando nitrógeno como adsorbente ha sido una de las técnicas más utilizadas. En este caso,  $\sigma$  se calcula a partir de la siguiente ecuación:

$$A_{sp} = \frac{V_m \cdot N_A \cdot \sigma}{V_M}$$

#### **Ecuación 8**

donde  $V_m$  representa el volumen de gas adsorbido en monocapa,  $V_M$  el volumen molar del gas, que es 22.414 L · mol<sup>-1</sup> para el Nitrógeno,  $\sigma$  la superficie específica que una sola molécula de gas cubre en la superficie adsorbente, (16 Å<sup>2</sup> para el Nitrógeno) y  $N_A$  es la constante de Avogadro. La técnica de adsorción de gas se ha aplicado a CNF, la entrega de los valores de  $\sigma$  de 7.5 m<sup>2</sup>/g para CNF de 10-100 nm de diámetro [156]. Sin embargo, este valor es de alguna manera inferior a la esperada a partir de consideraciones dimensionales. Pääkkö et al. (2008) [157] informaron de un  $\sigma$  de 70 m<sup>2</sup>/g en aerogeles de CNF mediante el uso de un método de adsorción-desorción de N<sub>2</sub>. El mismo autor sugirió entonces una dimensión de sección transversal de fibrillas de 30 nm, un valor que se adaptaba bien a lo

que se observó por microfotografía SEM. Los aerogeles se prepararon mediante secado por congelación.

Otros autores han estimado  $\sigma$  de las CNF a partir de consideraciones geométricas. Siqueira et al. (2010) [158] calculó que las CNF con un diámetro de 52 nm tenía un área de superficie específica de 51 m<sup>2</sup>/g. Estas estimaciones se utilizaron para calcular el número de grupos hidroxilo en la superficie de las nanofibras de celulosa con el fin de determinar la eficacia del injerto.

La adsorción rojo Congo es otro método bien conocido usado para la determinación de  $\sigma$ . Esta técnica mide la adsorción de la sal de rojo Congo (una sal de sodio de benzidinediazo-bis-1-naftilamina-4-sulfónico) en la superficie de fibras de celulosa mediante la cuantificación de la absorción UV-visible a 500 nm. La superficie específica puede estar relacionado con la cantidad de sal rojo Congo absorbido a través de la siguiente ecuación:

$$A_{sp} = \frac{A_{max} \cdot N_A \cdot \sigma}{M_w \cdot 10^{21}}$$

**Ecuación 9**

Dónde  $A_{max}$  es máxima cantidad de Congo adsorbido rojo, derivado de las isotermas de Langmuir;  $N_A$  es la constante de Avogadro y  $\sigma$  el área superficial de una sola molécula de rojo Congo, que es 1,73 nm<sup>2</sup>;  $M_w$  es el peso molecular de rojo Congo (696 g/mol). Bajo esta técnica, se han reportado superficies específicas de 30 a 200 m<sup>2</sup>/g para CNF obtenida a partir de una variedad de pastas de celulosa [102].

El parámetro de la demanda catiónica se basa en la propiedad de los materiales lignocelulósicos adsorber polielectrolitos. Al principio, esta técnica estuvo dirigida a mejorar las propiedades de los aditivos en húmedo para la fabricación de papel; sin embargo, este enfoque ha evolucionado hacia una mejor comprensión de los mecanismos que regulan las interacciones entre los polielectrolitos y la superficie de la fibra. Para el ensayo de demanda catiónica, el polielectrolito más comúnmente usado es el cloruro de polidialildimetilamonio (polyDADMAC). La molécula de polyDADMAC consta de un homopolímero lineal cuyo monómero tiene un amonio cuaternario y dos funcionalidades -CH=CH<sub>2</sub> insaturadas. El peso

molecular oscila habitualmente entre cientos de miles de gramos por mol hasta un millón en algunas muestras. Este polímero se fabrica mediante polimerización por radicales libres de los monómeros "DADMAC"; la estructura del polímero final contiene grupos de amonio cuaternario en los anillos incluidos en la cadena principal del polímero. El monómero en sí se produce por reacción de dos equivalentes de cloruro de alilo con dimetilamina. La cadena de polyDADMAC es rígida y tiene una longitud más perdurable que, por ejemplo, las poliaminas. Debido a eso, se espera que el polyDADMAC adquiera una conformación más extendida en solución. Debido a la naturaleza porosa de la superficie de las fibras de celulosa, la masa molecular del polielectrolito es un factor decisivo en la cantidad a ser adsorbida por la superficie de la fibra. Por lo tanto, cuando la masa molar de un polielectrolito dado disminuye, la cantidad adsorbida por las fibras aumenta debido a una mayor disponibilidad de las superficies.

Una estrategia típica para la determinación de la demanda catiónica de fibras celulósicas es añadir un exceso conocido de titulador catiónico, eliminar los sólidos y luego titular de nuevo con titulador aniónico hasta conseguir la neutralidad. Esta variación de la técnica es particularmente útil con las fibras, ya que las fibras colocadas en el detector de partículas de carga pueden obstruir el equipo y alterar el experimento. Para utilizar la demanda catiónica para determinar  $\sigma$  de las CNF, primero debemos considerar los siguientes supuestos:

- i) que el polyDADMAC formará una monocapa que cubre la superficie de la fibra;
- ii) que somos capaces de calcular la longitud y la anchura de una sola molécula de polyDADMAC, lo cual se puede conseguir si se conocen la masa molecular promedio del polímero y las dimensiones del monómero.

La Figura 21 muestra la estructura del monómero de polyDADMAC, así como las distancias interatómicas y los ángulos de hibridación correspondientes.



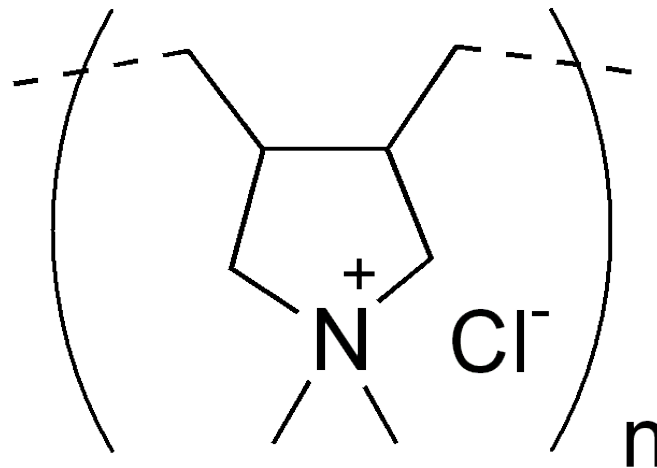


Figura 21. Estructura molecular de la unidad de repetición del polyDADMAC [159]

Con el fin de calcular con precisión la distancia  $a$ , tres secciones diferentes se distinguieron y nombrado como distancias  $a_1$  hasta  $a_5$ .

$a_1$ : H-C = 0,6317 (calculada al multiplicar la distancia H-C (1,10 Å) por el coseno de 54,45 (la mitad del ángulo de hibridación).

$a_2$ : CH<sub>2</sub>-CH = 1.2607 (calculada al multiplicar la distancia C-C (1.54 Å) por el seno de 54.45).

$a_3$ : CH-CH<sub>2</sub> = 1.2607 (lo mismo que en  $a_2$ ).

$a_4$ : CH<sub>2</sub>-N = 0.8212 (calculada al multiplicar la distancia C-N (1.43 Å) por el coseno de 54.45).

$a_5$ : N-CH<sub>2</sub> = 0.8212 (lo mismo que en  $a_4$ )

$a_6$ : CH<sub>2</sub>-H = 0.6317 (lo mismo que en  $a_1$ )

La suma de los seis valores proporciona una distancia total de 5.427 Å. Del mismo modo, la distancia  $b$  se calculó en 4,849 Å. Una vez que se determinan las dimensiones del monómero, es posible calcular la superficie específica de una única molécula de polyDADMAC después de dos suposiciones:

i) Que el monómero tiene una forma cilíndrica con una sección transversal elíptica; en este caso, el área total de una sola cadena de polímero se determina por la siguiente ecuación:

$$T_{surface} = \pi \cdot a \cdot b \cdot DP$$

**Ecuación 10**

Donde  $a$  y  $b$  son la distancia  $a$  y  $b$ , respectivamente, en nm, y  $DP$  el grado de polimerización de la molécula de polyDADMAC (662). Sustituyendo obtenemos:  $T_{surface} = 3,1416 \cdot 0,488 \text{ nm} \cdot 0,528 \text{ nm} \cdot 662 = 535,87 \text{ nm}^2$ . Ahora estamos en condiciones de determinar la superficie total de 1 mol de polyDADMAC multiplicando  $535,87 \text{ nm}^2$  por la constante de Avogadro ( $6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ), obteniendo así una superficie de  $3,227 \cdot 10^{26} \text{ nm}^2$ . Si tenemos en cuenta que 1 mol de polyDADMAC corresponde a 662 equivalentes (eq), a continuación, dividiendo el área de la superficie de 1 mol por 662 se obtiene un área superficial de  $4,87 \cdot 10^{23} \text{ nm}^2$ . La conversión de este valor en la eq·g produce una superficie de  $4,874 \cdot 10^{23} \text{ nm}^2$ ; además, si convertimos este valor en eq·g, se obtiene una superficie total de  $4,874 \cdot 10^{17} \text{ nm}^2$ .

ii) Por otro lado, si la cadena de polímero se considera que tiene una superficie plana, a continuación, el área de superficie se puede determinar por:

$$T_{surface} = a \cdot b \cdot DP$$

**Ecuación 11**

y después de la sustitución:  $0,488 \cdot 0,528 \cdot 662 = 170,57 \text{ nm}^2$ . El área de la superficie que se encuentra en un mol de polyDADMAC también se calculó en  $1,027 \cdot 10^{26} \text{ nm}^2$ .

Por lo tanto la superficie generada por 1 eq·g/g de polyDADMAC es de  $1,027 \cdot 10^{17} \text{ nm}^2$ . Para utilizar la titulación con el polyDADMAC para determinar el área de superficie específica de las CNF, la formación de una monocapa de moléculas de poli-DADMAC en la superficie de las fibrillas debe ser también asumida. Después de los supuestos mencionados anteriormente, el contenido de grupos carboxílicos de las CNF y su demanda catiónica se pueden utilizar ahora para calcular la superficie específica de las CNF a través de la siguiente ecuación:

$$\sigma^{CNF} = (CD - CC) \cdot \sigma^{P+}$$

Ecuación 12

donde  $CD$  es el contenido de grupos carboxílicos y  $CC$  es la demanda catiónica y  $\sigma^{P+}$  la superficie específica de una sola molécula de polyDADMAC ( $4,874 \cdot 10^{17} \text{ nm}^2$ ). Si finalmente consideramos que las nanofibras son cilindros perfectos, entonces es posible calcular el diámetro de las CNF a través de la siguiente ecuación:

$$m^2/g = \frac{4}{\rho \cdot d}$$

Ecuación 13

Donde  $\rho$  es la densidad de celulosa ( $1,5 \text{ g/cm}^3$ ) y  $D$  es el diámetro de una sola nanofibra. Los cálculos de diámetros tomaron en consideración que ambos, polyDADMAC y nanofibras tienen estructuras cilíndricas. La elección de estructuras cilíndricas se encuentra en el hecho de que las moléculas tienen estructuras tridimensionales.

## 5.2 Evaluación físico-mecánica del papel de periódico y el papel de revista

Tanto el papel de revista (OMG) como el papel de periódico (ONP) fueron caracterizados física y mecánicamente antes del proceso de desintegración y destintado. Los resultados obtenidos se reflejan en la Tabla 4 y corresponden a papeles de un muestreo aleatorio de cada materia prima. Estos resultados se pueden considerar como los requerimientos mínimos a conseguir mediante las metodologías de mejora propuestas en la presente Tesis Doctoral.

Tabla 4. Características del ONP y el OMG utilizados como materia prima

	Gramaje (g/m <sup>2</sup> )	Espesor (μm)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Porosidad (%)	LR <sub>MD</sub> (m)	LR <sub>CD</sub> (m)	I.B. (J/m <sup>2</sup> )
ONP	42	63	0,667	55,6	4903	1201	96,87
OMG	63	56	1,125	25,0	4100	1578	183,91

LR<sub>MD</sub> = longitud de ruptura en sentido máquina

LR<sub>CD</sub> = longitud de ruptura en sentido transversal

I.B. = cohesión interna

Tal y como se refleja en la tabla anterior, el ONP presenta una longitud de ruptura superior en sentido máquina que los papeles de OMG. El grado de anisotropía del papel de periódico es superior al del papel de revista, pues determinando la relación entre el sentido máquina y sentido transversal, se constatan valores de 4,08 y 2,60 para los papeles de ONP y OMG, respectivamente. Esta mayor relación de anisotropía denota que el diferencial de velocidad entre la caja de entrada y la tela de formación era mayor en el caso de ONP, lo que causa una mayor orientación de las fibras. Las fibras del papel de revista presentan una orientación menor pero una resistencia en el eje vertical (dirección Z) superior, tal y como se constata en el valor de la cohesión interna. Aun así, las propiedades individuales de los estos papeles experimentan una caída durante el proceso de desintegración y destintado al que son sometidos para la formulación de nuevas suspensiones recicladas.

La suspensión resultante del proceso de desintegración y destintado, cuya caracterización morfológica se refleja en la Tabla 5, presentó una longitud de ruptura de 3326m y un °SR de 64. Esta longitud de ruptura en un formador isotrópico representa un mínimo de 4423m cuando esta suspensión forma una hoja de papel en una mesa plana de fabricación, aplicando un factor de anisotropía de 1,33. Por tanto, el reciclado directo y sin tratamiento conduce a una longitud de ruptura inferior a los 4903m, objetivo mínimo para un primer uso de la nueva suspensión reciclada. En consecuencia, la suspensión requiere tratamientos que, como mínimo, conduzcan a una longitud de ruptura del orden de 5000m en sentido máquina o 3760m en formador isotrópico, siendo este el objetivo mínimo.

### **5.3 Evaluación de las propiedades iniciales de la pasta mecánica de pino**

Entre las pastas de alto rendimiento (superiores al 90% respecto a materia seca inicial), se encuentran las pastas mecánicas de muela (SGW), las pastas termomecánicas (TMP) y las pastas químico-termomecánicas (CTMP). En las investigaciones llevadas a cabo en esta tesis, se optó por la SGW debido a su mayor rendimiento (cerca del 98%), puesto que la TMP y la CTMP presentan rendimientos del 95% y 90%, respectivamente, y así contribuir al uso más moderado de recursos naturales. Los papeles obtenidos a partir de SGW presentan una resistencia a tracción de 1190m y un °SR de 34 unidades sin ningún tratamiento. Ello es debido a la composición química superficial de las fibras,

mayoritariamente lignina con mucha menos capacidad de generar enlaces de hidrógeno que la celulosa y hemicelulosa debido a su menor densidad de grupos hidroxilos.

La pasta mecánica de muela de piedra (SGW), una vez desintegrada y puesta en suspensión, presenta una distribución de longitudes que da como resultado una longitud media ponderada en longitud de 643 $\mu$ m. Esta longitud es baja comparada con la recogida en la bibliografía existente. Ello es debido a que no se contabilizaron como finos las fibras cuya longitud es igual o superior a 200 $\mu$ m, sino las superiores a 74 $\mu$ m (200mesh). Asimismo, se constató que el diámetro medio de las fibras es de 26,9 $\mu$ m, la masa lineal media de las fibras es de 0,58mg/m, un porcentaje de finos del 40,5% y un RoM 3,16%. Este parámetro representa la relación entre la longitud total de las macrofibrillas respecto a la longitud total de las fibras y macrofibrillas, y caracteriza la macrofibrilación externa [160].

## 5.4 Efecto del refinado mecánico sobre suspensiones de fibras secundarias y de alto rendimiento

### 5.4.1 Suspensión de fibras secundarias

Los papeles de ONP y OMG, una vez mezclados a un ratio de 1:1, desintegrados y destintados por flotación, conducen a una pasta con las características morfológicas y capacidad de drenaje que se reflejan en la Tabla 5. Asimismo, en la misma tabla, se muestra la evolución de dichas características a medida que se refina mecánicamente la suspensión de fibras secundarias.

Tabla 5. Efecto del refinado mecánico sobre las suspensiones de ONP/OMG

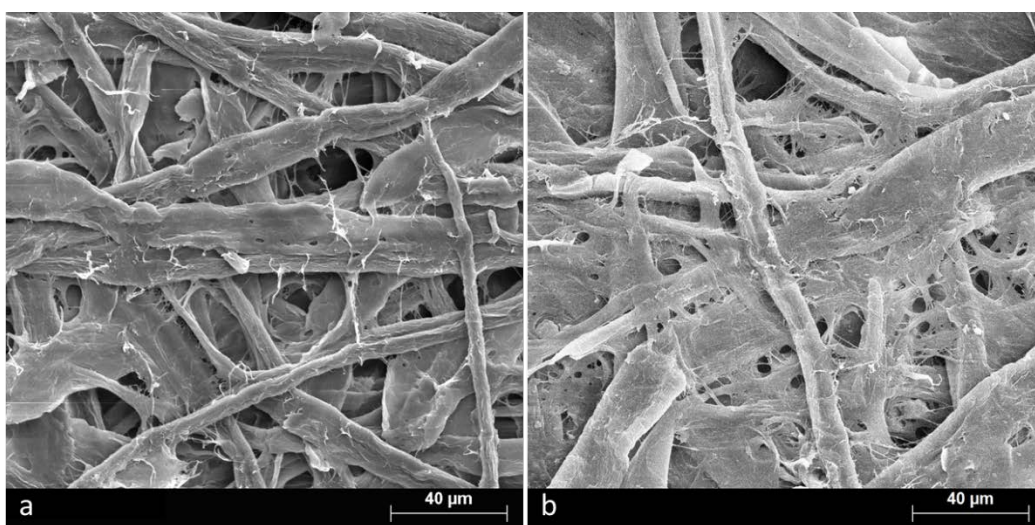
Refinado PFI (rev)	°SR	WRV (%)	L <sub>w</sub> ( $\mu$ m)	Diámetro ( $\mu$ m)	Finos (%)	RoM (%)
0	64	160	843	18,60	40,4	0,919
500	66	164	837	19,03	43,5	1,119
1000	69	167	808	19,15	44,1	1,275
1500	71	171	770	19,35	45,2	1,311

L<sub>w</sub> = longitud media ponderada en longitud

WRV = water retention value

RoM = Ratio of Macrofibrils

La pasta original sin refinar presenta un °SR elevado en comparación con las pastas químicas blanqueadas de eucalipto, que oscila entre 11 y 16 grados. Aunque no hay ningún estudio empírico sobre el °SR ideal para la producción de papel a nivel industrial, es ampliamente conocido que niveles de hasta 33°SR permiten una buena maquinabilidad. A medida que se incrementa el nivel de refinado, expresado en revoluciones de molino PFI en la Tabla 5, se reduce la capacidad de drenaje de las suspensiones, y esto genera en problemas en la maquinabilidad debido a las dificultades de drenaje [161]. Por lo que respecta al WRV, que expresa la capacidad de hidratación e hinchamiento de las fibras, incrementó solo en un 7%, lo que representa un bajo incremento en comparación con el que experimentan las pastas vírgenes para el mismo nivel de refinado mecánico, que es aproximadamente del 65% [45]. Este incremento moderado de WRV era previsible. La degradación de las fibras recicladas, como consecuencia de los sucesivos ciclos de reciclado y refinado, dificulta la capacidad de las mismas para retener agua, fenómeno ampliamente conocido como hornificación. Para el caso de fibras químicas blanqueadas con el incremento de refino, el aumento en el WRV y el °SR se debe a la hidratación y mayor capacidad de hinchamiento de las mismas, mientras que para el caso de las fibras recicladas se debe principalmente a la gran capacidad de retención de agua que presentan los finos de la suspensión debido a su gran superficie específica, tal y como se detalla en la bibliografía existente [3, 162] (Figura 22).



**Figura 22. Imágenes SEM de papeles de suspensiones refinadas a 1000 revoluciones de a) fibra virgen de eucalipto blanqueado y b) fibras secundarias de ONP/OMG**

La longitud media ponderada en longitud disminuyó en un 10% aproximadamente cuando se alcanzaron niveles de refinado mecánico de 1500 revoluciones, mientras que el diámetro no varió significativamente con el aumento del nivel de refino mecánico. La tabla anterior también muestra que el porcentaje de finos en longitud (40,4%) de la pasta destintada es superior al que presentan las suspensiones fibrosas de pasta química blanqueada [45]. Como consecuencia del refinado mecánico, el porcentaje de finos experimentó un ligero incremento del 12%. Este elevado porcentaje de finos es, principalmente, el responsable de la baja capacidad de drenaje de las suspensiones. Durante el drenaje de las mismas, los finos están en suspensión y se mueven libremente a través de los espacios entre las fibras de mayores dimensiones que forman el papel, bloqueando el flujo de agua a través del mismo [161, 163, 164].

El índice de macrofibrilación (RoM) representa el ratio entre la longitud de las macrofibrillas y la longitud total (fibras y macrofibrillas) y caracteriza la fibrilación externa [160]. El RoM de la suspensión original sin refinar indica que las fibras han sido previamente refinadas ya que si se compara dicho valor con los existentes en la bibliografía para pastas vírgenes, este es notablemente mayor [160]. El RoM incrementó moderadamente, alcanzando un incremento superior al 43% después de refinar la suspensión a 1500 revoluciones. Si este resultado se compara con la evolución que experimenta una pasta virgen durante un proceso de refinado mecánico [165], el RoM de la suspensión destintada refleja la limitada capacidad de incrementar la fibrilación externa que presentan las fibras recicladas. Dicha fibrilación externa, fuertemente relacionada con la creación de finos, juega un papel similar a los mismos mejorando las propiedades mecánicas del papel resultante pero, asimismo, dificultando el drenaje de las suspensiones [166].

Tal y como se ha detallado en la introducción, el refino mecánico es una vía efectiva de mejora y recuperación de propiedades físico-mecánicas del papel, ya que incrementa la capacidad de enlace entre las fibras pero con el consiguiente deterioro de las mismas (Figura 22b); las propiedades físicas de los papeles fabricados a partir de pasta destintada refinada y sin refinar se reflejan en la Tabla 6.

**Tabla 6. Evolución de las propiedades físicas básicas de los papeles de ONP/OMG**

Refinado (rev)	PFI	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	Mano (cm <sup>3</sup> /g)	P. Gurley (s)	Porosidad (%)	Opacidad (%)
0		0,651	1,536	66,5	56,55	69,8
500		0,654	1,529	90,8	56,36	67,3
1000		0,669	1,495	141,4	55,39	66,4
1500		0,675	1,481	161,8	55,01	64,9

Se constata que a medida que se incrementa el nivel de refinado mecánico la densidad de los papeles también lo hace. En el mismo sentido, la permeabilidad al aire (P. Gurley) también incrementa, pues el incremento de la densidad y su consecuente disminución de porosidad dificultan el paso del aire a través de los poros del papel. Esta disminución en la porosidad es debida a varios factores: las fibras refinadas tienden a formar estructuras más compactas debido a la mayor conformabilidad y flexibilidad que presentan, cerrando los espacios vacíos entre fibras. Además, la formación de finos y fibrilación externa también juega un papel sustancial en la reducción de la porosidad. Por otra parte, papeles con la misma densidad y, por ende, porosidad, pueden presentar permeabilidades al aire distintas; este hecho se explica por las diferencias en los tamaños de poro entre un papel y otro. Así, mientras la permeabilidad Gurley incrementó en un 145%, la densidad lo hizo solo en un 4%, indicando una reducción significativa del tamaño de poro como consecuencia de la creación de finos e incremento de la fibrilación superficial.

La presencia de finos combinada con la elevada fibrilación redujo la opacidad de los papeles. Esta disminución de la opacidad fue del mismo orden que la que experimentan las pastas químicas vírgenes [45], pero en otro nivel de valores absolutos, puesto que las fibras de ONP/OMG han estado refinadas y tienen un mayor contenido de finos. De los resultados de la tabla anterior se deduce, pues, que los papeles sin refinar reflejan y refractan la luz en mayor medida que los papeles refinados.

Varios autores han demostrado la fuerte correlación que existe entre la densidad y las propiedades mecánicas del papel, que dependen en gran medida del RBA (*relative bonded area*) [167-169]. Estos autores encontraron una relación lineal entre el área relativa



enlazada y la resistencia a tracción del papel, de la misma forma que se observó para los papeles de pasta de ONP/OMG para diferentes niveles de refinado mecánico (Figura 23).

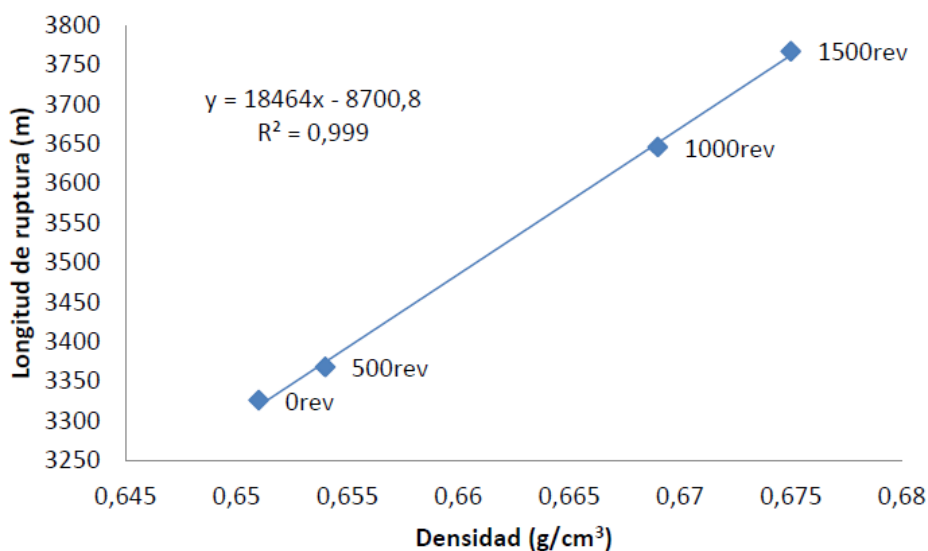


Figura 23. Evolución de la longitud de ruptura a medida que se incrementa el nivel de refino mecánico

Tal y como se puede constatar en la figura anterior, la longitud de ruptura incrementó en un 13% para un nivel de refinado de 1500 revoluciones. Se trata de un incremento moderado si se compara con una pasta blanqueada virgen, que a dicho nivel de refinado el incremento de resistencia a tracción es del 170% [45]. La longitud de ruptura (3797m) obtenida en el papel isotrópico, preparado a partir de ONP/OMG refinada a 1500 revoluciones, representaría una longitud de ruptura en sentido máquina equivalente a 4800m, que coincide precisamente con la requerida para la producción de papel de periódico. Los modestos incrementos en la longitud de ruptura que experimentan los papeles de fibras secundarias ponen de manifiesto las dificultades para la recuperación de las propiedades del papel original.

En la Tabla 7 se reflejan el resto de propiedades mecánicas del papel. El refinado mecánico incrementa la rigidez de los papeles, y la magnitud de dicho incremento está fuertemente relacionada con la intensidad de refinado mecánico. Tanto la rigidez como la resistencia del papel dependen del número de enlaces por unidad de volumen como del módulo elástico de las fibras [170].

**Tabla 7. Propiedades mecánicas de los papeles de ONP/OMG con el refino mecánico**

<b>Refinado PFI (rev)</b>	<b>Y.M. (GPa)</b>	<b>I.M. (kPa·m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>Tear I. (mN·m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>I.B. (J/m<sup>2</sup>)</b>
<b>0</b>	3,26	2,14	8,0	301,50
<b>500</b>	3,33	2,19	7,5	326,23
<b>1000</b>	3,67	2,31	7,9	338,91
<b>1500</b>	3,87	2,49	7,1	389,37

Y.M. = módulo de Young

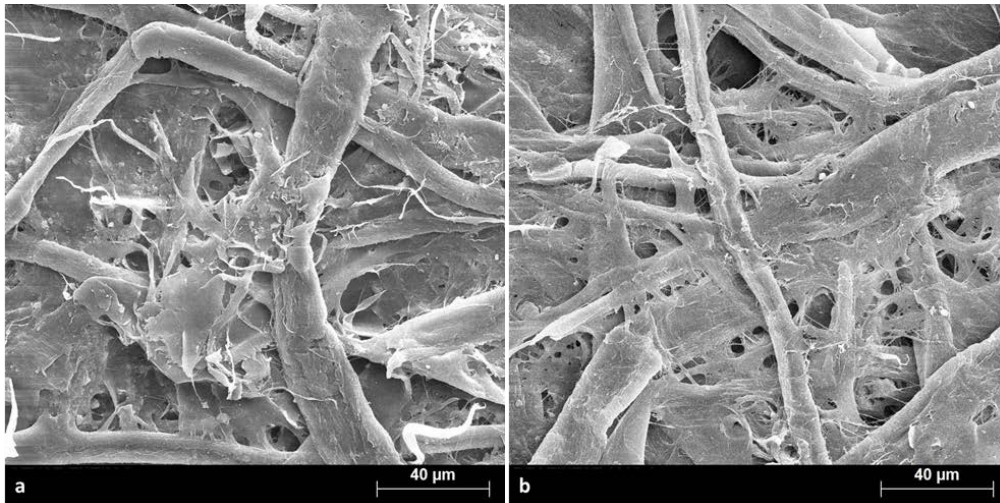
I.M. = índice de estallido

Tear I. = índice de rasgado

Las fibras recicladas, además, tienden a ser más rígidas que las fibras vírgenes debido a los sucesivos ciclos de secado y puesta en suspensión a los que han sido sometidas, perdiendo así conformabilidad [171, 172] y reduciendo el tamaño de poro en la superficie [161]. Los resultados de la resistencia a tracción muestran una excelente correlación con el módulo de Young.

Por lo que respecta al índice de estallido (I.M.), que mide la máxima presión perpendicular que el papel es capaz de resistir antes de la rotura, incrementó aproximadamente un 16% con el refino mecánico, un incremento inferior que el que se consigue refinando mecánicamente pastas vírgenes [45].

La cohesión interna (I.B.) está fuertemente relacionada con la capacidad de enlace de los componentes fibrosos: fibrilación externa y finos, principalmente [166]. Un elevado contenido en finos, así como una pronunciada fibrilación externa, incrementan la superficie específica del conjunto de las fibras; así, las pastas refinadas presentan una mayor superficie específica y, por ende, la cohesión interna incrementa a medida que se incrementa el grado de refino. Este efecto se puede constatar mediante fotografías de microscopía electrónica de barrido (SEM), tal y como se refleja en la Figura 24. El estado de degradación de las fibras sin refinar es evidente. Asimismo, aplicando un refino mecánico de una intensidad de 1000 revoluciones de PFI, la fibrilación externa se acentúa, pues se constata cualitativamente una mayor lisura de la superficie del papel, así como mayor número de macrofibrillas superficiales.



**Figura 24. Fotografías SEM de papeles de ONP/OMG a) sin refinar y b) refinado a 1000rev**

Todas las propiedades mecánicas, excepto la resistencia al rasgado, están correlacionadas con la longitud de ruptura. Considerando el índice de rasgado (Tear I.) como función de la resistencia de la fibra, longitud de fibra y nivel de enlace entre los componentes fibrosos, los papeles de ONP/OMG mostraron una ligera disminución. Las pastas con un área relativa enlazada baja normalmente muestran incrementos en el índice de rasgado cuando se mejora la hidratación e hinchamiento. En resumen, existen varios efectos no deseables derivados del refinado mecánico de las suspensiones de las fibras secundarias, tal y como otros autores han confirmado [161]. Aun así, siempre hay un grado de refinado óptimo para cada materia prima y calidad de papel.

Tal y como Hubbe describió en su *review* [3], una de las mayores limitaciones de la resistencia del papel yace en la inherente y finita resistencia a tracción de los componentes fibrosos. La resistencia del papel depende, principalmente, de la propiedad intrínseca de las fibras, del número de enlaces inter-fibra por unidad de volumen y la naturaleza de dichos enlaces. Así, si el esfuerzo aplicado al papel supera la resistencia que los enlaces inter-fibra son capaces de ofrecer, éste romperá. En el mismo sentido, siendo hipotéticamente los enlaces más resistentes que las fibras, el papel rompería debido a la limitación de la propiedad intrínseca de las fibras.

#### 5.4.2 Suspensión de fibras de alto rendimiento

En la Tabla 8, se refleja el efecto de la operación de refinado sobre la resistencia a tracción y de drenaje de una pasta mecánica de muela (SGW), descrita en el apartado 5.3.

Tabla 8. Capacidad de drenaje y resistencia a tracción de los papeles y pastas de SGW con el refino mecánico

Refinado PFI (rev)	°SR	LR (m)
0	34	1190
500	49	1425
1000	53	1660
1500	58	1724
2000	63	1950
2500	66	1747

Como se puede constatar, la pulpa mecánica solamente admite un ligero refinado que conduce a un aumento moderado de sus propiedades mecánicas, comparativamente con la pasta química *kraft* [45, 173].

Así, el grado de refinado evoluciona linealmente, de modo que, para alcanzar el máximo valor de longitud de ruptura, a 2000 revoluciones el grado SR° se incrementa en 29 unidades. Ello conlleva dificultades de drenaje durante el proceso de fabricación y se diferencia claramente de la evolución de una pasta química blanqueada. Así la longitud de ruptura se incrementa en un 115% con aumentos del °SR de 11 unidades para una pulpa química blanqueada refinada a 2000 revoluciones [45]. Para una pulpa mecánica y para el mismo consumo específico de energía (2000 revoluciones), el incremento de la longitud de ruptura es de solamente un 64%. Ello pone de manifiesto la diferente capacidad de hidratación de la pulpa mecánica respecto a la pulpa química. También pone de manifiesto el diferente significado del grado °SR según se trate de una pulpa mecánica o química. La pulpa mecánica refinada a 2000 revoluciones presenta la distribución de longitudes ponderadas en longitud que se reflejan en la Figura 25.

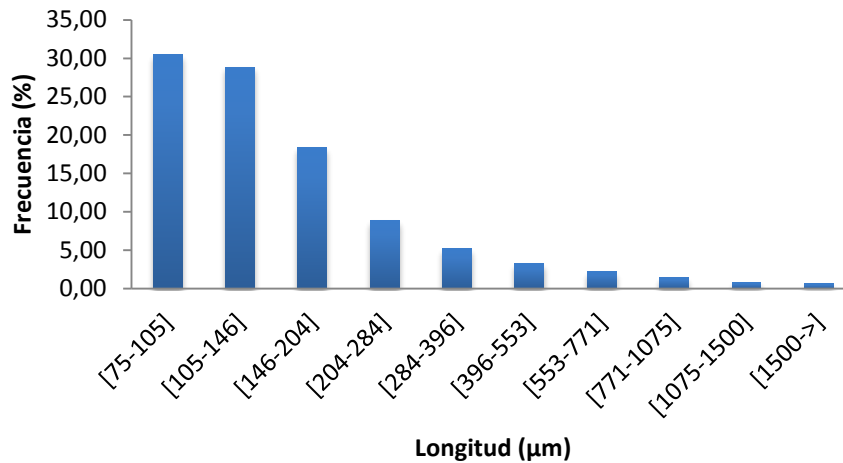


Figura 25. Distribución de longitudes de fibra para la SGW refinada a 2000 revoluciones de PFI

Esta pulpa, una vez refinada a 2000 revoluciones, presentó una longitud media ponderada en longitud de 460 µm, sensiblemente inferior, prácticamente un 40%, a la inicial. Asimismo el diámetro también descendió un 15%, pasando a ser de 23 µm. De la misma forma la masa lineal experimentó un descenso, 0,183 mg/m, incrementando extraordinariamente el porcentaje de finos que resultó ser del 74%. Comparativamente a la pulpa mecánica de pino sin ningún tipo de refino, se puede apreciar que la distribución de longitudes es ligeramente distinta. En el caso de la pulpa refinada a 2000 revoluciones, la mayor proporción de fibras se encuentra en el rango de 75 – 105 micrómetros. Esta evolución explica también el incremento del °SR que experimentó la pulpa debido principalmente a la presencia de finos, que deben en gran parte obstruir el drenaje de la pulpa [45, 174].

En la Tabla 9 se reflejan propiedades derivadas del análisis de la resistencia a tracción tales como el módulo de Young o la elongación máxima experimentada por el papel en el punto de ruptura. Otro parámetro interesante para analizar el efecto del refino en las pulpas madereras, como es el caso de la mecánica de pino, es la porosidad Gurley, expresada en segundos.

Tabla 9. Propiedades mecánicas de los papeles de SGW con el refinado mecánico

Refinado PFI (rev)	M.Y. (GPa)	Elongación (%)	P. Gurley (s)	Mano (cm <sup>3</sup> /g)
0	2,10	0,60	2,30	2,50
500	2,40	0,65	4,10	2,45
1000	2,55	0,70	5,50	2,35
1500	2,65	0,85	9,30	2,25
2000	2,70	0,95	13,30	2,20
2500	2,70	0,80	18,10	2,10

Tal y como se constata en la tabla anterior, el módulo de Young incrementa a medida que se intensifica el grado de refinado hasta un grado de refinado de 1500 revoluciones donde el módulo de Young parece estabilizarse. Si se observan los valores de la mano, se puede apreciar que ésta disminuye a medida que se incrementa la agresividad del refinado, del mismo modo que ocurre con los papeles obtenidos a partir de fibras secundarias.

La Figura 26 muestra la evolución de la resistencia a tracción de los papeles producidos a partir de ONP/OMG y de fibras de alto rendimiento a medida que las suspensiones son refinadas, así como la evolución correspondiente a una pasta química blanqueada de eucalipto (BKHP) [45].

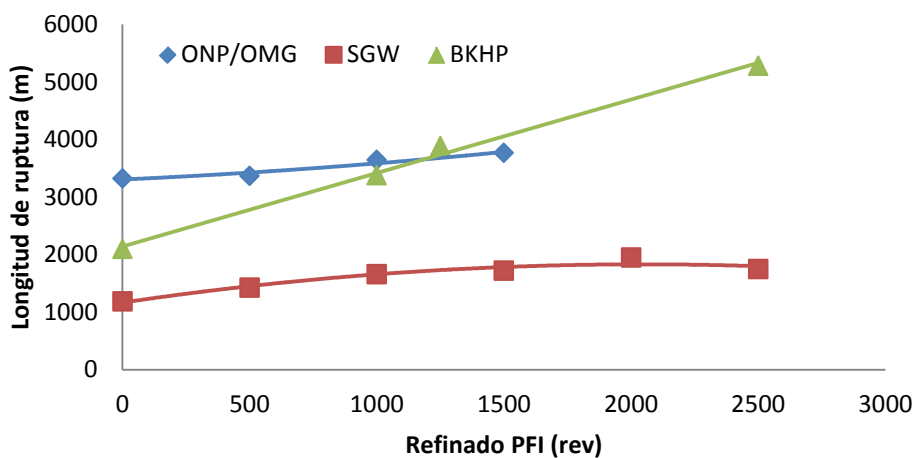


Figura 26. Efecto del refinado mecánico sobre suspensiones de ONP/OMG, SGW y BKHP

En la Figura 26 se observa la evolución de las suspensiones cuando son sometidas a un refinado mecánico ligero (1500 revoluciones). Se constata una diferencia abismal entre la evolución de la BKHP y las suspensiones objeto del estudio.

La poca eficacia del refinado se constata en los incrementos de la resistencia a tracción del papel. Así, tomando como punto de referencia 1500 revoluciones de PFI, se constata que la BKHP incrementa en 2014m, mientras que la suspensión de SGW incrementa en 534m y la suspensión de ONP/OMG lo hace en 441m. Asimismo, por lo que respecta al °SR de las suspensiones, en el caso de la SGW el °SR incrementó de 34 a 58°SR y en el caso de la ONP/OMG lo hizo de 64 a 71°SR, lo cual denota que las fibras ya estaban muy dañadas y, si cabe, después de la etapa de refinado mecánico devinieron aún más dañadas. Comparativamente, el refinado mecánico solo incrementó el °SR de la suspensión de BKHP de 16 a 25°SR, siendo este incremento debido principalmente al hinchamiento de las fibras.

Así, los resultados obtenidos indican que la pasta mecánica, de alto rendimiento, con la aplicación de un ciclo de refinado experimenta un deterioro importantísimo e irreparable en posteriores ciclos de reciclado. Por otra parte, la suspensión de ONP/OMG, que se encuentra ya en un estado de deterioro bastante avanzado debido a los sucesivos ciclos de reciclado, los daños estructurales no son tan significativos.

Ello pone de manifiesto la necesidad de encontrar métodos innovadores y alternativos al refinado mecánico que permitan un incremento sustancial de las propiedades físico-mecánicas con el mínimo daño estructural de la fibra. Con ello, presumiblemente, si estas estrategias se llevan a cabo desde un estadio inicial, todo indica que se prolongaría la permanencia de las fibras en la tecnosfera.

## **5.5 Adición de nanofibras de celulosa sobre suspensiones de fibras secundarias y de alto rendimiento**

### **5.5.1 Suspensión de fibras secundarias**

Como estrategia alternativa de mejora de las propiedades físico-mecánicas del papel, se adoptó la adición de CNF en masa a las suspensiones de ONP/OMG. Las CNF utilizadas

fueron las CNF-TEMPO.10 oxidadas a 5 mmoles de hipoclorito sódico, caracterizadas en el apartado 5.1, siguiendo la metodología de adición descrita en el capítulo 4. Debido a la viscosidad del gel, vinculada a la elevada capacidad de retención de agua, que forman las CNF obtenidas mediante procesos de oxidación catalizados por TEMPO, la dispersión de las mismas en la suspensión fibrosa deviene un hándicap. Las condiciones de agitación de la suspensión fibrosa y las CNF, pues, fueron establecidas para asegurar que la dispersión de las CNF fuera homogénea, así como evitar que formaran haces. La caracterización morfológica y la capacidad de drenaje a medida que se incrementa el porcentaje de CNF-TEMPO.10 en masa se refleja en la Tabla 10. Las pastas no se refinaron mecánicamente y el nivel máximo de adición de CNF se estableció en 4,50% con el propósito de no reducir drásticamente la capacidad de drenaje de las suspensiones.

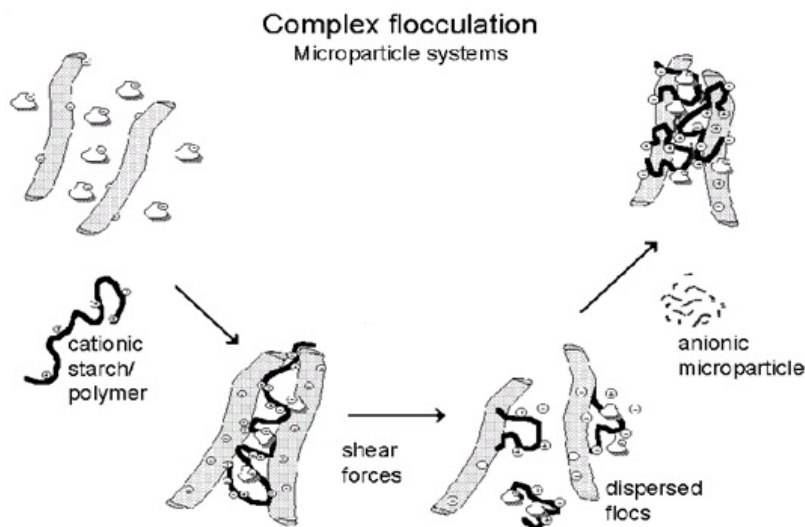
**Tabla 10. Efecto de la adición de CNF-TEMPO.10 sobre las suspensiones de ONP/OMG**

<b>CNF-TEMPO.10 (%)</b>	<b>°SR</b>	<b>WRV (%)</b>	<b>L<sub>w</sub> (μm)</b>	<b>Diámetro (μm)</b>	<b>Finos (%)</b>	<b>RoM (%)</b>
<b>0</b>	64	160	843	18,60	40,4	0,919
<b>1,5</b>	73	172	873	17,20	41,5	1,144
<b>3,0</b>	84	179	839	17,90	42,2	1,445
<b>4,5</b>	87	185	845	18,20	43,1	1,725

Como era previsible, el °SR incrementó de 64°SR para los papeles sin reforzar hasta un °SR final de 87 cuando se adicionó un 4,50% de CNF en masa, representando un 36% de incremento. Aun así, este incremento de °SR se podría suavizar mediante la adición de agentes de drenaje tipo polietileniminas, aunque asumiendo ligeras pérdidas en la resistencia a tracción. Del mismo modo que se ha procedido con el refinado mecánico, estableciendo un paralelismo entre las suspensiones de fibras secundarias y las de fibras vírgenes, la misma adición de CNF sobre un soporte de pasta química de eucalipto incrementa el °SR en un 100% [45]. Puesto que tanto las CNF como las fibras presentes en la suspensión presentan un carácter superficial aniónico, todo hace pensar que su asociación no es efectiva. Así, tal y como se ha detallado anteriormente, en todas las formulaciones se adicionó almidón catiónico, que contribuye a la adsorción de las CNF en la superficie de las fibras, formando una bicapa viscosa con una gran capacidad de retención de agua [43, 175],



aunque algunas nanofibras puedan aun así agregarse entre ellas. Por otra parte, la adición de almidón catiónico puede generar floculación en las suspensiones fibrosas. Para evitar que la floculación genere inestabilidad dimensional en la hoja de papel, se requiere la adición de sílice coloidal, pues se trata de una suspensión de micropartículas aniónicas que contrarrestarán sensiblemente el efecto del almidón. Así, el mecanismo dual entre el almidón catiónico y la sílice coloidal se puede esquematizar de acuerdo con la Figura 27.



**Figura 27. Esquema de actuación del sistema dual almidón catiónico y sílice coloidal [176]**

La gran capacidad de retención de agua que presentan las CNF, además de la presencia de finos en la suspensión fibrosa, explica la gran disminución en la capacidad de drenaje de las suspensiones. En el mismo sentido, el WRV también se ve incrementado debido a la adición de CNF. Si se comparan los valores de WRV de la Tabla 5 y de la Tabla 10, se constata que la adición de un 1,50% de CNF genera un incremento en el WRV equivalente a 1500 revoluciones de refinado mecánico. Cabe destacar que el WRV de las CNF-TEMPO.10 es de 1700% (17g H<sub>2</sub>O / g CNF) ya que, probablemente, esta es la principal razón por la cual el WRV incrementa en esta medida. Teniendo en cuenta este valor de WRV de las CNF, el valor teórico de WRV para las suspensiones reforzadas con un 3,0% de CNF debería ser de 196%, mientras que los resultados experimentales indican un 179%. Por lo tanto, esto indica que la totalidad de la superficie de las CNF no fue accesible por el agua cuando se adicionaron a la suspensión de fibras secundarias. Además, en el mismo sentido, los enlaces

de hidrógeno formados entre las CNF y otros componentes de la suspensión bloquearon el acceso de las moléculas de agua a los grupos hidroxilos superficiales de la celulosa.

La adición de CNF, cuyos diámetros oscilan normalmente entre 6 y 200nm en función del tipo de CNF utilizadas, no debería afectar directamente la morfología de la suspensión fibrosa, puesto que el porcentaje de adición es bajo. Además, las dimensiones de las CNF están por debajo de los límites de detección del equipo utilizado para la caracterización morfológica (MorFi), lo que imposibilita la determinación de los posibles cambios en la morfología. Las sensibles diferencias que se pueden apreciar en la longitud y el diámetro de las fibras se pueden atribuir a las variaciones normales del equipo de medición. Aun así, el porcentaje de finos incrementó a medida que se incrementó el porcentaje de CNF en masa. Una posible explicación a esto es que, posiblemente, no todos los componentes fibrosos del gel de CNF se encontraban en la escala nanométrica o bien que se trate de haces de las mismas, lo que podría conducir a que el MorFi detectara algunas “nanofibras” y las considerara como finos.

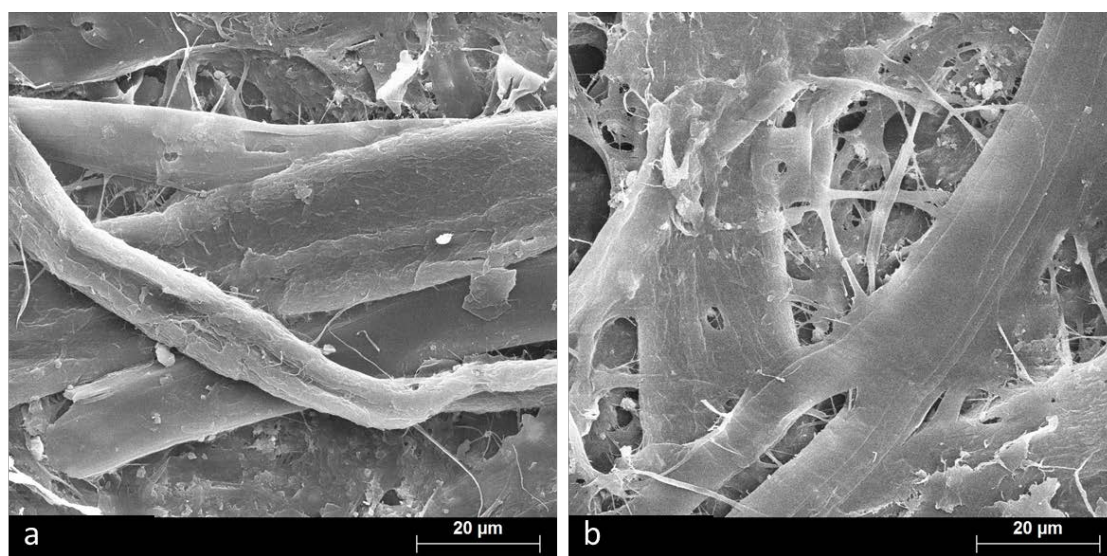
Sorprendentemente, el RoM también mostró un ligero incremento con la adición de CNF-TEMPO.10 en masa. Puesto que este parámetro es un indicador de la fibrilación superficial de las fibras, la presencia de CNF en la superficie de las fibras secundarias (retenidas por el almidón catiónico) podría haber sido detectada como fibrilación externa.

Con el propósito de evaluar el efecto de las CNF-TEMPO.10 sobre los papeles de fibras secundarias, se prepararon hojas de papel a partir de las suspensiones que se han descrito. La Tabla 11 muestra la evolución de las propiedades físicas básicas de los papeles reforzados con CNF-TEMPO.10.

**Tabla 11. Evolución de las propiedades físicas básicas de los papeles de ONP/OMG reforzados con CNF-TEMPO.10**

<b>CNF-TEMPO.10 (%)</b>	<b>Densidad (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Mano (cm<sup>3</sup>/g)</b>	<b>P. Gurley (s)</b>	<b>Porosidad (%)</b>	<b>Opacidad (%)</b>
<b>0</b>	0,651	1,536	66,5	56,55	69,8
<b>1,5</b>	0,681	1,467	206,0	54,55	68,3
<b>3,0</b>	0,695	1,439	296,5	52,61	67,2
<b>4,5</b>	0,715	1,398	329,7	52,33	66,9

A medida que se incrementó el porcentaje de CNF en masa, la densidad del papel aumentó. Esta tendencia indica que el comportamiento de los papeles con CNF es cualitativamente similar al que experimentan los papeles refinados mecánicamente. No obstante, la adición de un 1,50% de CNF, que deriva en una capacidad de drenaje y WRV similares a aquellas suspensiones refinadas a 1500 revoluciones, tiene un efecto sobre la densidad y la porosidad considerablemente superior. La reducción del espacio vacío (porosidad) podría deberse a que las CNF ocuparan los espacios libres entre fibras; además, las fuerzas de contracción que pueden ejercer las CNF, debido a sus propiedades intrínsecas superiores, obliga a acercar las fibras colindantes entre ellas (Figura 28).



**Figura 28.** Imágenes SEM de papeles de ONP/OMG a) sin reforzar y b) con un 3% de CNF-TEMPO.10

Por lo tanto, la adición de CNF sobre las suspensiones de fibras secundarias tuvo un efecto mayor en las propiedades físicas básicas del papel, haciéndolas comparables a las alcanzables mediante elevados niveles de refinado mecánico.

La opacidad del papel es un parámetro que depende de varios factores tales como el espesor, el porcentaje de cargas minerales, los procesos de blanqueo y el grado de refinado de las suspensiones [45]. El incremento de densidad denota una mayor compactación de los componentes fibrosos, lo que resulta en una disminución del espesor de la hoja de papel para gramaje constante. No obstante, las CNF no deberían alterar la opacidad del papel, puesto que se encuentran en la escala nanométrica. Así, la pérdida de opacidad que

experimentan los papeles de ONP/OMG se explica por el aumento de densidad o, lo que es lo mismo, la reducción del espesor.

Tal y como se ha detallado anteriormente, la densidad es un parámetro fuertemente relacionado con las propiedades mecánicas del papel. Así, es de esperar que la longitud de ruptura, o resistencia a tracción, del papel presente una buena correlación con la densidad, del mismo modo que ocurre con el refinado mecánico de las suspensiones. En la Figura 29 se muestra dicha correlación.

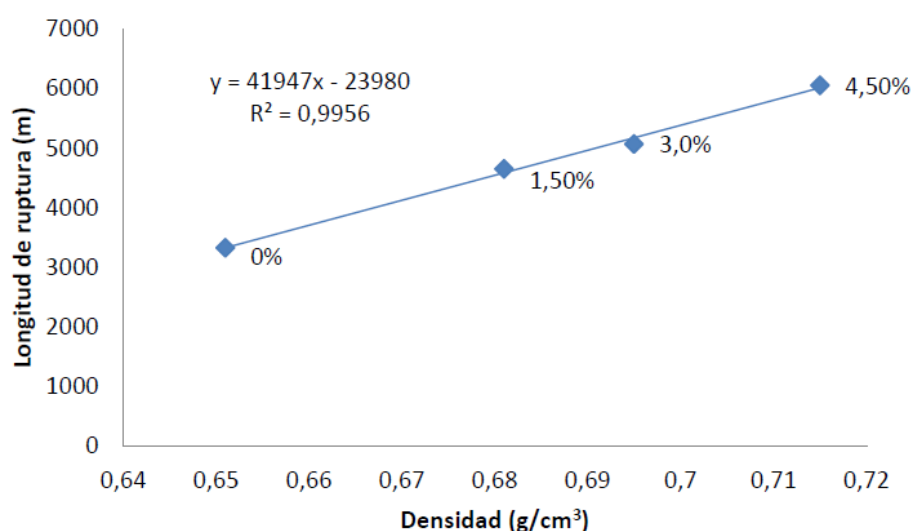


Figura 29. Evolución de la longitud de ruptura a medida que se incrementa el porcentaje de CNF-TEMPO.10

Tal y como era de esperar, la adición de CNF, que presentan una gran superficie específica, incrementó considerablemente la resistencia a tracción de los papeles obtenidos. La mejora de la longitud de ruptura demostró la capacidad reforzante que tienen las CNF cuando se adicionan a suspensiones papeleras. Dicha mejora se debe a varios factores: (i) la presencia de CNF en el papel con elevadas propiedades intrínsecas; (ii) la gran superficie específica que éstas presentan y, por ende, el incremento del número de enlaces por unidad de volumen; (iii) la distribución homogénea de todas las fibras y CNF en la estructura de papel que garantiza una distribución uniforme del esfuerzo aplicado al papel y; (iv) una reducción del espacio vacío, incremento de densidad, entre las fibras que reduce las zonas susceptibles de iniciar la rotura del papel. Una adición del 4,50% de CNF-TEMPO.10 incrementó la resistencia a tracción en un 82% sin necesidad de refinar mecánicamente la

suspensión. La longitud de ruptura original del papel de periódico, 4903m, se alcanzó mediante la adición de un 1,50%, que presentaba una longitud de ruptura de 4650m en formador isotrópico, valor más que suficiente para alcanzar los requerimientos mínimos establecidos. Cuando este valor de 4650m en formador isotrópico se transforma a su valor correspondiente al mismo papel formado en una máquina de papel en continuo, la longitud de ruptura se situaría aproximadamente sobre los 6045m (asumiendo una relación de anisotropía de 1,33), valor que excede la longitud de ruptura mínima establecida en un 23%. Este hecho es un factor clave a tener en cuenta para considerar las posibilidades de las suspensiones reforzadas con CNF, pues la capacidad de drenaje es similar a la que se consigue mediante un refinado mecánico de 1500 revoluciones de PFI. Además, esta longitud de ruptura permitiría a dichos papeles la entrada en mercados donde los requerimientos físico-mecánicos son superiores.

Por lo que respecta al resto de propiedades mecánicas, la Tabla 12 muestra la evolución del módulo de Young, el índice de estallido y rasgado y la cohesión interna. El incremento que experimentó el módulo de Young fue lineal con la adición de CNF, lo que conlleva a una mayor rigidez de los papeles. Por lo que respecta al índice de Mullen, la propiedad al estallido también incrementó. No obstante, tal y como se refleja en la Tabla 12, la resistencia al rasgado disminuyó. Una posible explicación para este hecho podría estar relacionada con el hecho que, en general, los papeles formados por fibras más largas presentan más resistencia al rasgado.

**Tabla 12. Propiedades mecánicas de los papeles de ONP/OMG con la adición de CNF-TEMPO.10**

<b>CNF-TEMPO.10 (%)</b>	<b>Y.M. (GPa)</b>	<b>I.M. (kPa·m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>Tear I. (mN·m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>I.B. (J/m<sup>2</sup>)</b>
<b>0</b>	3,26	2,14	8,0	301,50
<b>1,5</b>	4,25	2,46	6,2	398,48
<b>3,0</b>	4,61	2,92	6,4	426,60
<b>4,5</b>	4,86	3,03	6,1	471,93

Esto ocurre porque las fibras largas tienden a repartir mejor los esfuerzos sobre más fibras y enlaces que las fibras cortas, donde el esfuerzo se encuentra más localizado. La

introducción de elementos con una longitud inferior a las fibras secundarias podría ser la principal causante de la pérdida en esta propiedad. En cuanto a la cohesión interna, y en consonancia con la resistencia a tracción, se experimentaron incrementos notables. Esto significa que la energía requerida para laminar el papel es mayor.

Considerando el papel obtenido con la suspensión refinada a 1500 revoluciones de PFI como referencia, la adición de sólo un 0,50% de CNF sería suficiente para alcanzar una longitud de ruptura equivalente, sin causar daños estructurales en las fibras. La adición de un 1,50% de CNF incrementó la longitud de ruptura hasta los 4650m, valor que supera el establecido en los requerimientos para la formación de papel de periódico, para valores similares de la capacidad de drenaje. Esta adición moderada de CNF permitiría que los papeles fueran utilizados para aplicaciones con mayores requerimientos o bien se aplicarían estrategias de reducción de costes, tales como la adición de cargas minerales o reducción de gramajes. Por otra parte, la adición de un 4,50% de CNF aumenta la resistencia a tracción del papel hasta valores superiores en un 65% al requerimiento establecido para la producción de papel de periódico.

### **5.5.2 Suspensión de fibras de alto rendimiento**

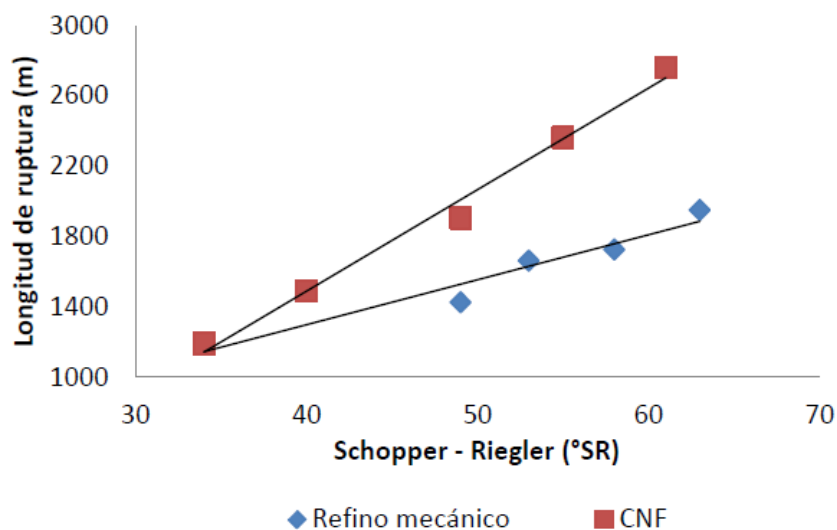
En el mismo sentido que la suspensión de fibras secundarias, la suspensión de SGW también fue reforzada con CNF-TEMPO.10 con el propósito de evaluar su aptitud a ser reforzadas con CNF. Así, en la Tabla 13 se refleja la capacidad de drenaje de las suspensiones y la resistencia a tracción de los papeles obtenidos.

**Tabla 13. Capacidad de drenaje y resistencia a tracción de los papeles y pastas de SGW con la adición de CNF-TEMPO.10**

<b>CNF-TEMPO.10 (%)</b>	<b>°SR</b>	<b>LR (m)</b>
<b>0,0</b>	34	1190
<b>1,5</b>	40	1487
<b>3,0</b>	49	1903
<b>4,5</b>	55	2363
<b>6,0</b>	61	2757

A partir de los resultados, se constatan incrementos muy importantes e la resistencia a tracción, casi un 60% para un 3,0% de adición de CNF respecto al papel soporte y de un 45% al pasar de un 3,0 a un 6,0% de CNF. Estos incrementos son menores a los que se producen con fibras vírgenes blanqueadas que, asimismo, presentan una morfología superficial radicalmente distinta [45, 90]. Este fuerte incremento se produce a costa de un fuerte incremento del grado Schopper – Riegler que con un 6,0% de CNF se incrementa en 27 unidades. El °SR evoluciona linealmente en función de la adición de nanofibras de celulosa debido a la gran superficie específica y capacidad de retención de agua de las CNF. Este incremento del °SR se podría solucionar, nuevamente, mediante la adición de polietileniminas a la suspensión fibrosa, aunque disminuiría sensiblemente la resistencia a tracción del papel resultante.

A fin de comparar el efecto de las CNF-TEMPO.10 con el que produce el refinado mecánico sobre la suspensión de SGW, la Figura 30 muestra la tendencia de la longitud de ruptura de los papeles resultantes de ambos tratamientos a medida que se reduce la capacidad de drenaje.



**Figura 30. Comparación entre la evolución del °SR y la longitud de ruptura para ambos tratamientos**

Tal y como se constata, el incremento de longitud de ruptura que experimentan los papeles producidos a partir de SGW reforzada con CNF es superior al que se consigue mediante el refinado mecánico de la suspensión fibrosa. A partir de la regresión lineal de

ambas tendencias es posible establecer cuatro niveles de grado Schopper (45, 50, 55 y 60) para comparar las longitudes de ruptura para los diferentes casos. En la Tabla 14 se reflejan datos calculados, referentes a los 4 grados °SR establecidos.

**Tabla 14. Longitud de ruptura de los papeles obtenidos por ambos tratamientos para una misma capacidad de drenaje**

°SR	Efecto del refinado mecánico		Efecto de la adición de CNF-TEMPO.10	
	Revoluciones	LR (m)	CNF (%)	LR (m)
45	551	1426	2,4	1778
50	903	1554	3,5	2067
55	1256	1682	4,6	2356
60	1609	1810	5,6	2645

Como se observa, el valor del grado °SR según provenga del refinado mecánico o de la incorporación de CNF en masa tiene efectos distintos sobre la longitud de ruptura y por supuesto sobre los enlaces desarrollados entre fibras. Además, como se refleja en la figura 8, la divergencia entre la pulpa refinada y los correspondientes porcentajes de CNF se acentúa llegando para 60°SR a ser de más del 66%. Probablemente ello se debe a que la fibra refinada a 60°SR ha experimentado un deterioro, que incluso puede afectar a su resistencia intrínseca, mientras que las fibras de la suspensión con CNF permanecen morfológicamente intactas. Además, probablemente, los enlaces fibra-fibra en el caso de la SGW refinada tendrán una magnitud inferior a los fibra-CNF-fibra dada su diferente naturaleza superficial. Finalmente, parece también claro que el número de enlace por unidad de volumen sería mayor en el caso de las CNF dada su mayor superficie específica [29].

Por otra parte, aunque la dificultad de drenaje sea del mismo orden, probablemente se deben a dos efectos bien distintos. En el caso de SGW refinada se debe a la hidratación y presencia de finos en la suspensión mientras que en el caso de SGW-CNF principalmente al efecto de la SGW sin refinar y a la capacidad de retención de agua que presentan las CNF, adicionalmente a su capacidad de enlace.



En la Tabla 15 se reflejan propiedades derivadas del análisis de la resistencia a tracción tales como el módulo de Young y la elongación máxima experimentada por el papel en el punto de ruptura. Otro parámetro interesante para analizar el efecto del refinado en las pulpas madereras, como es el caso de la mecánica de pino, es la porosidad Gurley, expresada en segundos.

**Tabla 15. Propiedades mecánicas de los papeles de SGW con la adición de CNF-TEMPO.10**

<b>CNF-TEMPO.10 (%)</b>	<b>Y.M. (GPa)</b>	<b>Elongación (%)</b>	<b>P. Gurley (s)</b>	<b>Mano (cm<sup>3</sup>/g)</b>
0,0	2,10	0,60	2,30	2,50
1,5	2,15	0,71	5,30	2,45
3,0	2,25	0,83	9,45	2,35
4,5	2,35	1,03	12,15	2,25
6,0	2,55	1,17	16,00	2,20

Como se constata en la tabla anterior, el módulo de Young incrementa a medida que se adicionan CNF a la suspensión. Comparando los valores del módulo de Young de las fibras refinadas con las fibras con CNF en masa, se observa que en el caso de las fibras refinadas la rigidez aumenta linealmente hasta 1500 revoluciones. A partir de este valor, aparece un punto de inflexión debido al deterioro de las fibras que ocasiona el refinado mecánico. En el caso del módulo de Young para las fibras que contienen CNF en masa, la tendencia es en aumento sin ningún punto de inflexión aparente. Esto es debido a que en el segundo caso, las fibras no sufren deterioro alguno y la rigidez viene proporcionada por los enlaces fibra-CNF-fibra, así como las fuerzas de contracción que ejercen las mismas. En el caso de la mano, ésta decrece debido a la capacidad de las CNF para posarse sobre las fibras de SGW sin afectar excesivamente al volumen total del papel. En cuanto a la porosidad Gurley, se puede observar que el tiempo necesario también aumenta.

Estableciendo un paralelismo entre las suspensiones de fibras refinadas mediante el PFI y las suspensiones de fibras que contienen nanofibras de celulosa en masa, se puede observar que para un 3,0% de CNF, la porosidad Gurley es del orden de 10 segundos. Si se observa la Tabla 9, una porosidad de este orden se sitúa en 1500 revoluciones de refinado. Así

pues, se constata que en cuanto a morfología del papel, ambos son parecidos con la diferencia que en el caso del tratamiento con un 3,0% de nanofibras de celulosa, las fibras del soporte no sufren daños estructurales y la longitud de ruptura es mayor.

A modo de comparación general, en la Figura 31 se refleja la resistencia a tracción (longitud de ruptura) en función del porcentaje de CNF en masa para las suspensiones de ONP/OMG y SGW, así como el efecto de la adición sobre BKHP [45].

La adición de CNF incrementa la longitud de ruptura de ambas suspensiones considerablemente. A partir de los resultados de la pasta de SGW, se constatan incrementos muy importantes de la resistencia a tracción, casi un 60% (713m) para un 3% de CNF respecto a la pasta base. Además, el incremento del 3 al 6% de CNF es del 45%, lo que implica un incremento total del 130% (1567m de incremento).

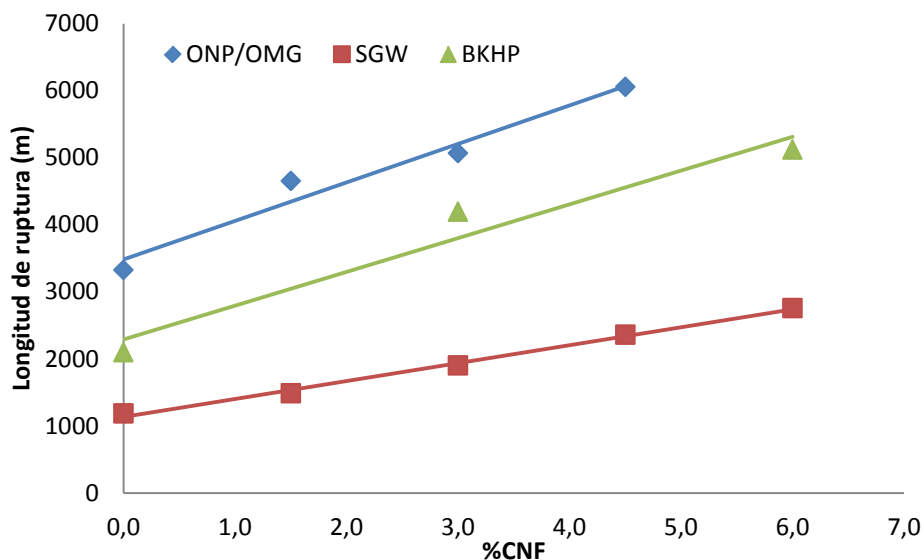


Figura 31. Efecto de la adición en masa de CNF sobre suspensiones de ONP/OMG y SGW

A priori, se constata que los incrementos que se pueden alcanzar mediante la adición de CNF son mayores si se comparan con los obtenidos mediante el refinado mecánico de las fibras. Además, tal y como se refleja en la Figura 26, el refinado mecánico es capaz de mejorar la resistencia a tracción hasta un límite, donde la propiedad se estabiliza e incluso hay índices de empezar a perder resistencia. A título de ejemplo, la SGW refinada a 2500 revoluciones de PFI presenta una longitud de ruptura de 1747m y una capacidad de drenaje

de 66°SR. Por otra parte, mediante la adición de un 6% de CNF a la pasta SGW se obtiene una longitud de ruptura de 2757m con 61°SR. A diferencia del refinado mecánico, la disminución de la capacidad de drenaje de las suspensiones con CNF es debida a la capacidad de retención de agua que presentan las CNF. Comparando ambos valores, se constata que para fibras de alto rendimiento, las CNF son capaces de proporcionar a la pasta una mayor resistencia a tracción con mayor capacidad de drenaje y, observando la tendencia de la Figura 31, con perspectivas de poder incrementar aún más la longitud de ruptura.

Comparativamente, la pasta formulada de ONP/OMG también presenta incrementos sustanciales de la resistencia a tracción. De un mismo modo que en el caso de la SGW, las CNF son capaces de dotar al papel soporte de un mayor rendimiento físico-mecánico que el refinado mecánico, tal y como se constata en la figura anterior. En este caso, el incremento del 0 al 3% de adición de CNF es sensiblemente menor que el conseguido con pasta de SGW. Del mismo modo que ocurre con la aptitud al refinado mecánico, las CNF también ven su potencial limitado a la fibrilación externa, interna y contenido de finos de las suspensiones papeleras. Así, un 3% de adición de CNF incrementa la longitud de ruptura en un 52% (1742m de incremento). Teniendo en cuenta el objetivo mínimo de 3760m para la producción de papel de periódico, la adición de un 1,5% de CNF en masa sería suficiente para lograr dicha resistencia a tracción con un °SR de 73. Ello indica que incluso se podría utilizar un porcentaje de CNF menor, alcanzando el objetivo con un °SR inferior al que presenta la suspensión con un 1,5% de CNF. Por otra parte, mediante la adición de un 4,5% de CNF, se alcanza una longitud de ruptura de 6054m con un °SR de 87. Esta suspensión presenta una capacidad de drenaje muy pobre, lo que conllevaría velocidades de máquina muy lentas o bien la aplicación de un exceso de energía para los procesos de secado.

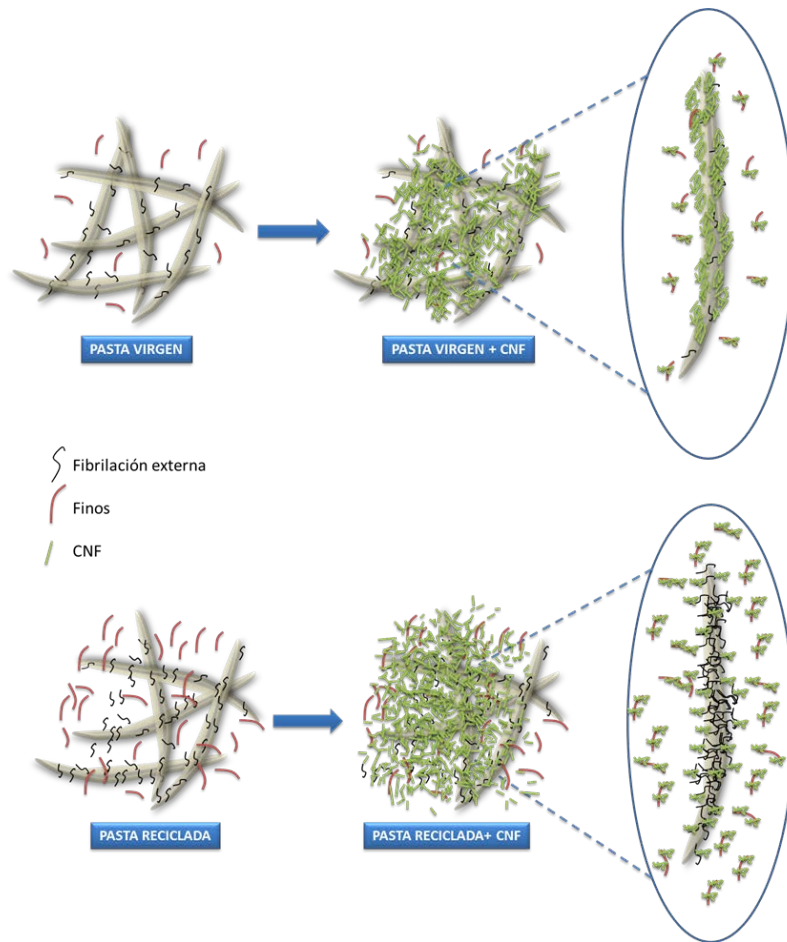


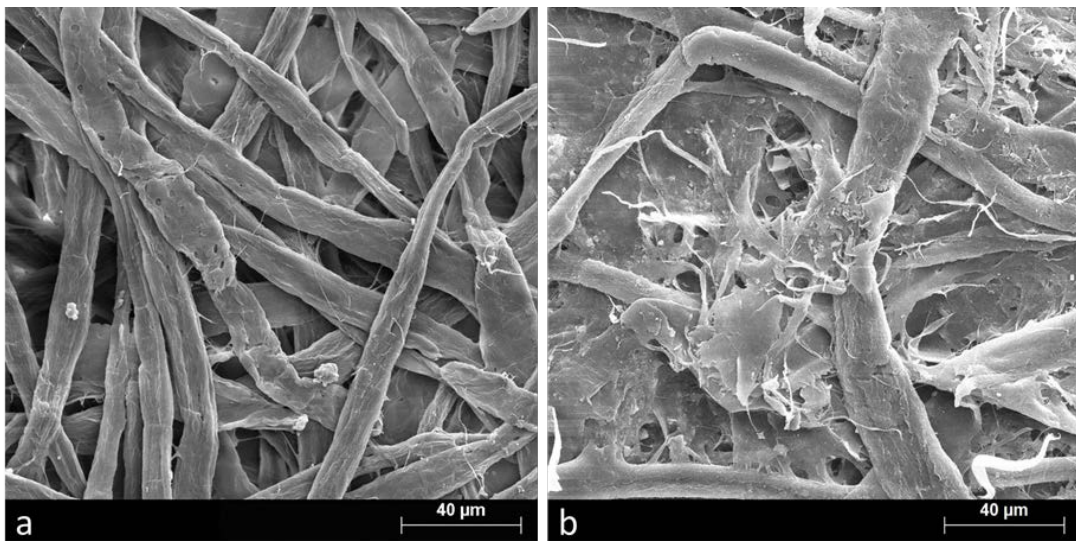
Figura 32. Modelo de interacción entre las CNF y las suspensiones fibrosas vírgenes (A) y recicladas (B)

No obstante, estos incrementos son relativamente bajos si se comparan con los que produce un 3% de CNF sobre un soporte de pasta química blanqueada de *hardwood* (BKHP) [45], que es aproximadamente del 100%.

De un modo genérico y esquemático, las diferencias entre la interacción de las CNF en pastas vírgenes con pocos finos (como es el caso de la BKHP) y una pasta reciclada (ONP/OMG) se pueden representar como se refleja en la Figura 32.

La figura anterior refleja el mecanismo de interacción de las CNF en función de si el soporte procede pastas vírgenes con pocos finos y poca fibrilación superficial (pastas químicas) o pastas recicladas, haciendo un símil con las fibras de alto rendimiento. En las fibras vírgenes obtenidas mediante procesos químicos, apenas existe fibrilación externa ni interna, y el porcentaje de finos es bajo comparado con las pastas de ONP/OMG y SGW (Figura 33). Esto facilita el acceso a las CNF hacia la superficie de las fibras, favoreciendo la

formación de enlaces entre fibras y CNF. Por otra parte, las fibras de alto rendimiento y las de fibras secundarias presentan un porcentaje elevado de finos en suspensión, así como fibrilación superficial. Lo que ocurre con este tipo de pastas es que las CNF quedan retenidas por los finos en suspensión y la fibrilación externa, pues dificultan el acceso a la superficie de la fibra. Además, un factor que influye en el rendimiento físico-mecánico de las CNF para refuerzo de papel es la composición química superficial de la composición fibrosa.



**Figura 33. Comparación entre papeles de a) pasta virgen y b) pasta de ONP/OMG**

En el caso de las pastas blanqueadas, la composición química superficial es básicamente celulosa y hemicelulosas, mientras que las pastas de alto rendimiento contienen otros componentes que limitan la capacidad de enlace de las fibras, tales como pectinas, ceras y lignina.

Estos resultados tan satisfactorios desde un punto de vista técnico, son insostenibles desde un punto de vista económico como consecuencia del coste de las CNF utilizadas. Como consecuencia de ello, se realizó una profunda investigación sobre CNF obtenidas por procedimientos mecánicos con una eficiencia similar, tal y como se detallará más adelante.

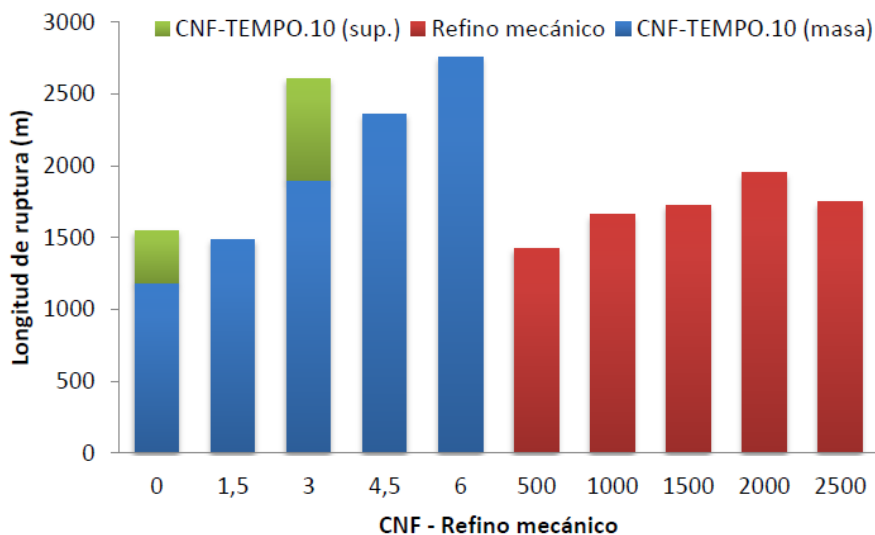
### **5.5.3 Aplicación superficial de nanofibras de celulosa**

Además de la aplicación en masa de CNF sobre soportes de SGW, también se llevó a cabo un estudio sobre la aplicación superficial de CNF en papeles de SGW. Las CNF que se aplicaron fueron obtenidas mediante procesos de oxidación catalizados por TEMPO con una

tasa de carboxilos de  $1400\mu\text{eq-g/g}$ , lo que indica un elevado nivel de oxidación y, por ende, una longitud de nanofibras reducida. Para asegurar su retención sobre el soporte de SGW, las nanofibras fueron dispersadas en una solución de almidón nativo degradado.

La aplicación de CNF en superficie generó un incremento de la longitud de ruptura del 30% y 37% para soportes con un 0 y 3% de CNF en masa. En el caso de SGW sin refinar y sin CNF en masa la longitud alcanzada fue equivalente a un refinado ligeramente inferior a 1000 revoluciones, mientras que la combinación resultante de aplicar CNF en superficie al papel de SGW que ya contenía un 3% de CNF en masa, incrementó la longitud de ruptura hasta un valor equivalente al que corresponde un papel de SGW con un 6% de CNF en masa (Figura 34).

Tanto con los ciclos de refinado, como con la adición de CNF en masa y superficie, otra propiedad que se ve afectada es la porosidad del papel y, por ende, la densidad. Tal y como se ha podido constatar, la densidad de los papeles incrementa a medida que o bien se incrementa el nivel de refinado mecánico o el porcentaje de adición de CNF en masa. Para la aplicación en superficie de CNF, el papel debe tener una porosidad relativamente baja.



**Figura 34. Efecto de las CNF (en masa y superficie) y del refinado mecánico sobre soportes de SGW**

Los papeles fabricados a partir de SGW son conocidos por presentar una mano elevada o, lo que es lo mismo, una baja densidad. Por ello, esta suspensión presenta buenas

perspectivas para ser utilizada como soporte para aplicación superficial de CNF, pues su porosidad permite su penetración en el seno del papel. Por otra parte, los papeles fabricados a partir de ONP/OMG presentan densidades elevadas debido a los sucesivos ciclos de reciclado y refinado a los que la suspensión fibrosa ha sido sometida. Esta elevada densidad y, por tanto, baja porosidad, dificulta la penetración de las CNF. Las propiedades resultantes de aplicar superficialmente las CNF en papeles de este tipo, denotan bajos incrementos en la resistencia a tracción (15%), pues gran parte de ellas quedan depositadas en la superficie del papel pudiendo impartir efectos barrera y mejora de la lisura. Es por ello, que no se profundizó en la aplicación superficial de CNF en soportes de fibras secundarias.

El grupo LEPAMAP ha investigado también la aplicación superficial de CNF en soportes de BKHP. Los resultados mostraron incrementos de más del 100% en la longitud de ruptura con respecto a la resistencia a tracción que presentaba el soporte sin CNF. A medida que se incrementó el porcentaje de CNF en masa, los incrementos relativos fueron gradualmente inferiores debido a la disminución de la porosidad del soporte.

Pensando en una aplicación industrial, las CNF en superficie deberían aplicarse junto con el baño de almidón en *size-press*. Para ello, el papel debería ser relativamente poroso, lo que significa que debería presentar una permeabilidad al aire de entre 5 y 10 segundos a los 100cm<sup>3</sup> (permeabilidad Gurley). En caso que el papel fuera poco poroso (permeabilidades superiores a 25-30 segundos), debido a la velocidad de máquina las CNF no tendrían tiempo suficiente para penetrar en el seno del papel. Por otra parte, si el papel es muy poroso (permeabilidades inferiores a 5 segundos), debido al menor número de enlaces por unidad de volumen, el papel se rompería al humidificarse al paso entre los rodillos. Así, el soporte con un 3% de CNF en masa podría ser utilizado para dicha aplicación a nivel industrial.

## **5.6 El refinado enzimático y su acción combinada con las nanofibras de celulosa**

Con el propósito de mejorar las propiedades físico-mecánicas sin reducir tanto la capacidad de drenaje, se estudió la aptitud de la pasta destintada al refinado enzimático para su posterior adición de CNF. El tratamiento enzimático se llevó a cabo con la enzima



comercial Serzym 50 de SERTEC-20 S.L. Esta enzima es una endo- $\beta$ -1,4-glucanasa con una actividad de 84000 CMU/g a 60°C y pH de 4,8 sobre un soporte de carboximetilcelulosa (CMC).

### 5.6.1 Determinación de las condiciones óptimas del refino enzimático

Los principales parámetros que deben considerarse para la operación del refinado enzimático son los que prosiguen: (i) carga de enzima, (ii) tiempo de actuación, (iii) consistencia de trabajo, (iv) pH y (v) temperatura.

Para la determinación de las condiciones óptimas del refino enzimático, los distintos parámetros fueron variados con el propósito de estudiar su efecto sobre las propiedades mecánicas finales del papel. La Figura 35 muestra la evolución de la longitud de ruptura y del RoM a medida que se incrementa la carga de enzima.

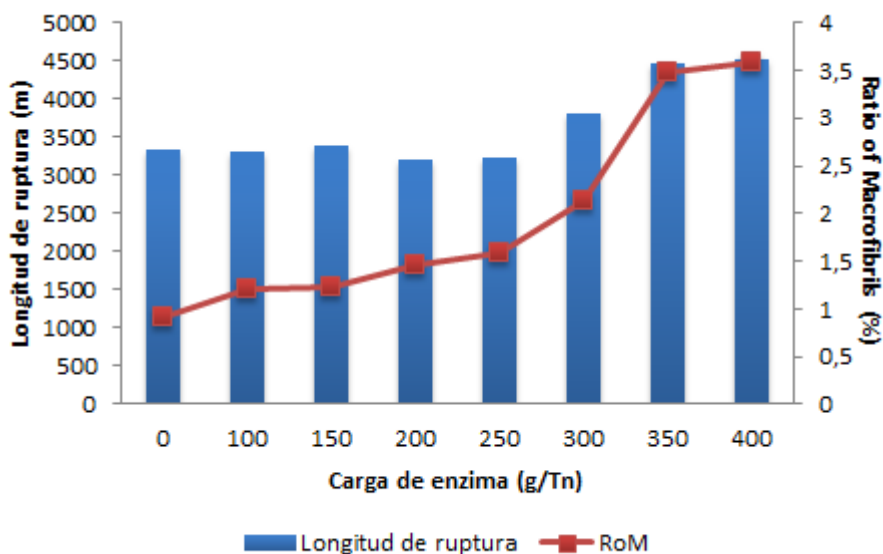


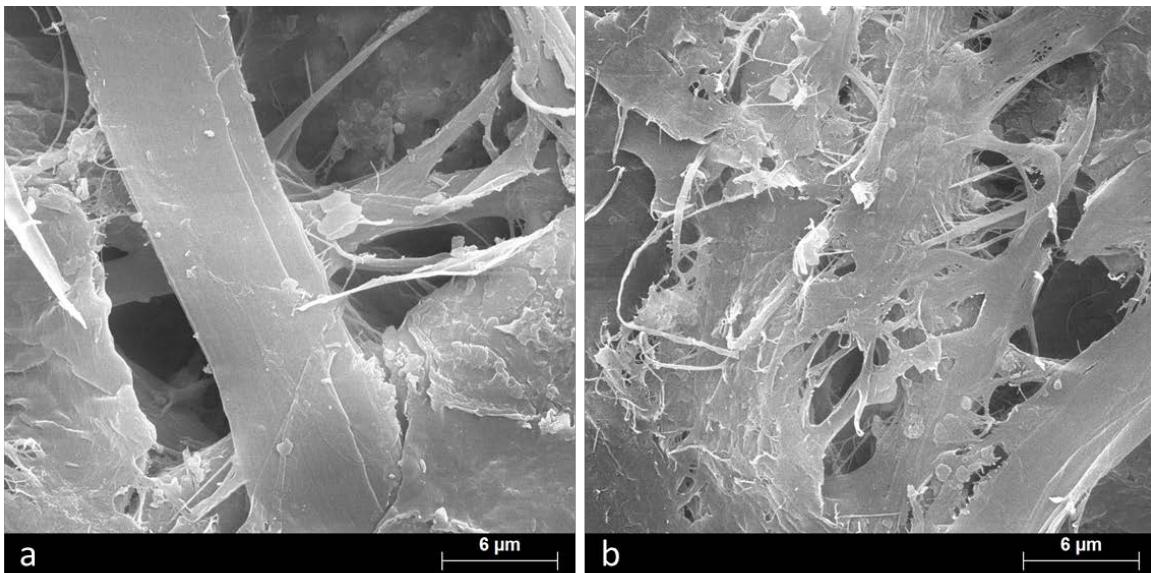
Figura 35. Efecto de la carga de enzima sobre la longitud de ruptura y el RoM

Por lo que respecta al resto de parámetros, el pH se estableció en 4,8, donde la enzima tiene su máxima actividad, tal y como se refleja en la ficha del producto. El tiempo de actuación y la consistencia de trabajo se establecieron de acuerdo con un trabajo publicado previamente [95], 30 minutos y 5%, respectivamente. Tal y como se ha constatado previamente, los papeles fabricados a partir de la suspensión de ONP/OMG presentan una longitud de ruptura de 3326m. Considerando este valor como referencia, la



figura anterior muestra que desde 0 hasta 250 g/Tn de carga de enzima, la evolución de la resistencia a tracción es prácticamente nula. No obstante, a partir de dicha carga, se constata un ligero incremento de la longitud de ruptura (38%) hasta una carga de 350 g/Tn. Probablemente, cargas de enzima inferiores a 250 g/Tn no son suficientes para alcanzar la carga crítica (expresada en masa de enzima por volumen de suspensión) capaz de incrementar las propiedades físico-mecánicas del papel. El valor de longitud de ruptura alcanzado con una carga de 350 g/Tn es superior al que se podría conseguir refinando mecánicamente la suspensión de fibras secundarias a 2000 revoluciones de PFI.

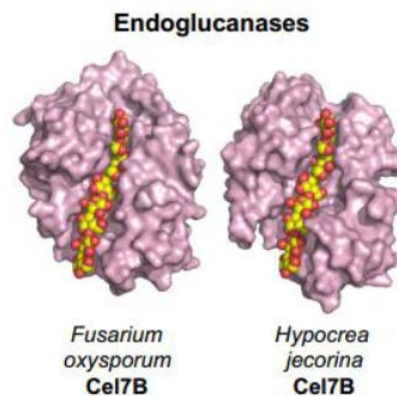
En la Figura 35 también se puede apreciar la evolución del RoM a medida que se incrementa la carga de enzima. Tal y como se observa en la figura, la suspensión de ONP/OMG experimentó un incremento notable (72%) en el RoM entre 0 y 250 g/Tn de carga de enzima. No obstante, este incremento en el RoM no fue suficiente para el incremento de propiedades físico-mecánicas. Por otra parte, el incremento que experimentó el RoM de la suspensión a partir de dicha carga fue muy importante (120%) hasta una carga de 350 g/Tn. De forma cualitativa, este incremento en la fibrilación superficial se puede apreciar en la Figura 36.



**Figura 36. Imágenes SEM de papeles fabricados a partir de suspensiones de ONP/OMG a) 0 g/Tn y b) 300 g/Tn**

Las endo- $\beta$ -1,4-glucanasas se caracterizan por disminuir el grado de polimerización drásticamente debido a su principio de actuación [177] y, consecuentemente, por disminuir la propiedad intrínseca de las fibras. Este tipo de enzimas normalmente actúa sobre la parte amorfa de las cadenas de celulosa, cortando los enlaces  $\beta$ -1,4 presentes entre las unidades de glucosa, y así generando fibrilación externa o finos en suspensión que, consecuentemente, incrementan la cristalinidad de la celulosa.

Adicionalmente, Momeni (2014) [178] ilustró un posible mecanismo de interacción entre las fibras y las endo- $\beta$ -1,4-glucanasas, tal y como se refleja en la Figura 37.



**Figura 37. Superficie molecular de las endoglucanasas y su interacción con fibras [178]**

Se constata que las endoglucanasas rodean las fibras, a cargas apropiadas de enzima, con el propósito de acceder a sus partes amorfas. Si la fibra que debe ser refinada enzimáticamente presenta una fibrilación externa pronunciada (como es el caso de las fibras secundarias), la actuación de las enzimas devendrá más difícil que en fibras vírgenes debido a los impedimentos físicos que existen en la superficie de la fibra. Este hecho podría explicar las diferencias entre el incremento de longitud de ruptura que genera el refinado enzimático sobre fibras recicladas y fibras vírgenes [95]. A título de ejemplo, un tratamiento enzimático con una carga de 300 g/Tn incrementa la resistencia a tracción de la suspensión de ONP/OMG en un 15%, mientras que en el caso de fibras vírgenes se alcanzan incrementos del 64%.

El efecto del pH sobre la efectividad del tratamiento enzimático también se estudió a tres niveles distintos de carga de enzima (300, 350 y 400 g/Tn), durante 30 minutos y a una

consistencia de trabajo del 5%. Los resultados que se muestran en la Figura 38 indican que el tratamiento enzimático presenta su máxima efectividad en pH comprendidos entre 4,8 y 6,5, con un punto óptimo cercano a 4,8 tal y como el proveedor indica.

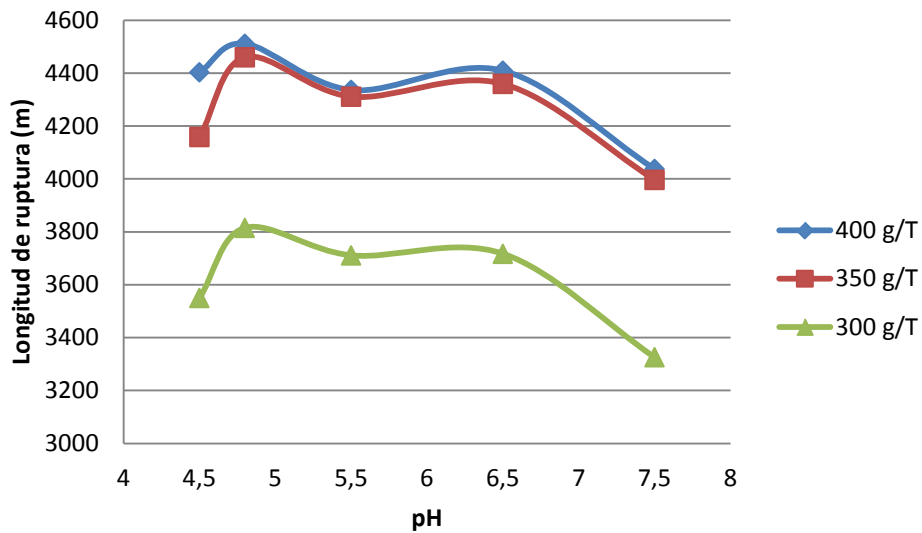


Figura 38. Efecto del pH sobre el tratamiento enzimático

Asimismo, también se estudió el efecto de la consistencia de trabajo a un pH de 4,8 durante 30 minutos. Los resultados que se muestran en la Figura 39 indicaron que la consistencia óptima de trabajo fue el 5%.

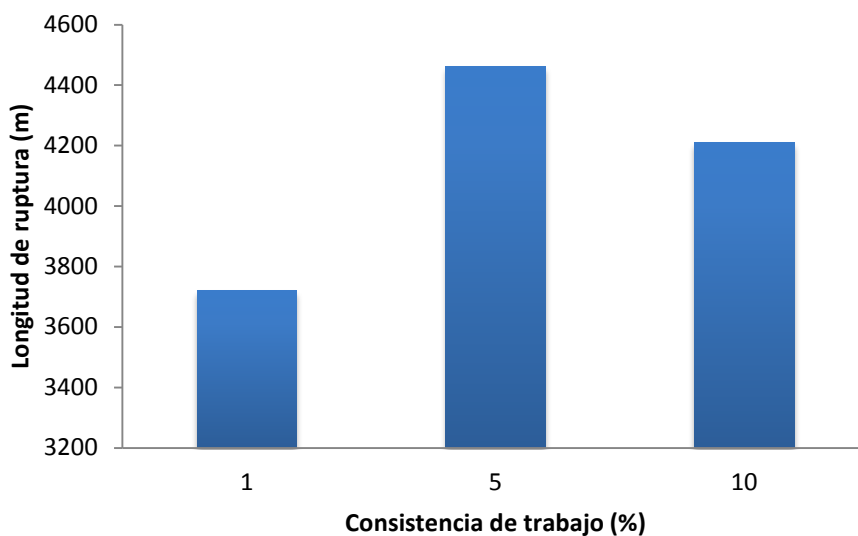
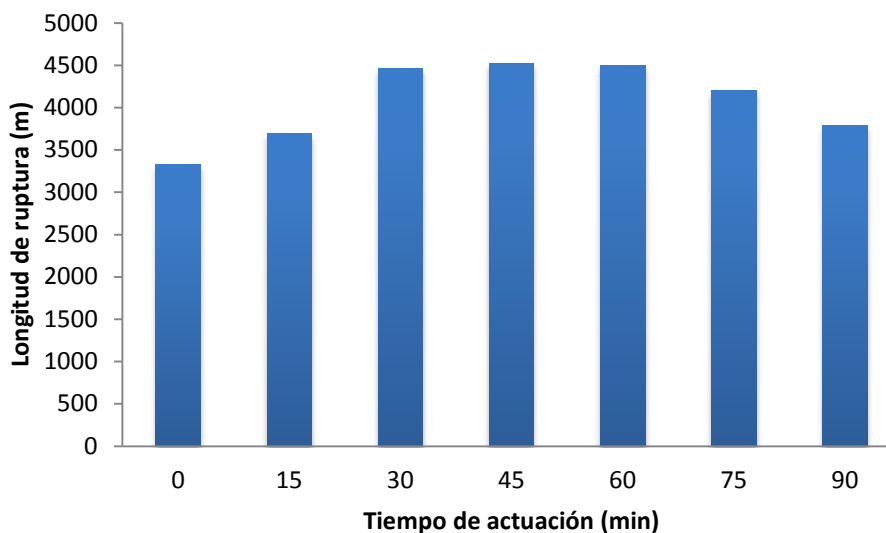


Figura 39. Efecto de la consistencia de trabajo sobre el tratamiento enzimático

Para una carga de enzima sobre peso seco de fibra constante, la concentración de enzima en el medio aumenta a medida que se incrementa la consistencia de trabajo, pues el volumen total de suspensión es, a su vez, menor. Esta es, presumiblemente, la principal causa de la diferencia en longitud de ruptura que presenta la suspensión de fibras secundarias tratada al 5% con respecto a aquella tratada al 1%. Probablemente, la principal razón por la cual la resistencia a tracción es menor cuando se trata enzimáticamente la suspensión a una consistencia del 10% es la dificultad de asegurar una buena agitación en el proceso. Así, todo parece indicar que si se dispusiera de un agitador capaz de agitar homogéneamente la suspensión a dicha consistencia, la longitud de ruptura debería ser superior.

Finalmente, el tiempo de actuación de las enzimas se estudió tratando las fibras desde 0 (sin tratar) hasta 90 minutos de tratamiento, a un pH de 4,8, una consistencia del 5% y una temperatura de 65°C. Los resultados (Figura 40) revelaron el mayor incremento en longitud de ruptura con un tratamiento de 45 minutos. A partir de ese tiempo de actuación, la resistencia a tracción del papel decrece progresivamente, comportamiento similar al que experimentan las fibras vírgenes [95].



**Figura 40. Efecto del tiempo de actuación en el refinado enzimático**

Puesto que las diferencias en la resistencia a tracción entre el tratamiento de 45 y el de 30 minutos no son significativas, se estableció como óptimo éste último, principalmente debido al ahorro energético que supone.

Así, habiendo determinado el papel de cada parámetro sobre la longitud de ruptura de los papeles de suspensiones refinadas enzimáticamente, las condiciones finales son las que prosiguen: (i) 350 g/Tn de carga de enzima, (ii) 30 minutos de tiempo de actuación, (iii) 5% de consistencia de trabajo, (iv) pH de 4,8 y (v) 65°C de temperatura. El tratamiento enzimático incrementó la resistencia a tracción significativamente (34%) incrementando en tan sólo 2°SR el drenaje de la suspensión. La longitud de ruptura alcanzada, 4460m, representaría 5900m en sentido máquina (asumiendo un ratio de anisotropía de 1,33). Este valor es notablemente superior a la longitud de ruptura que presenta el papel de periódico utilizado para formular la suspensión, ya que anteriormente se fijó como objetivo mínimo una longitud de ruptura de 3760m (5000m en sentido máquina). La longitud de ruptura objetivo, así, se conseguiría con una carga de enzima de 300g/Tn (Figura 38) a pH 4,8. Teóricamente, se alcanzarían objetivos similares con un 0,5% de CNF en masa y una capacidad de drenaje similar pero, en estas circunstancias, se constató que esta adición no impartía una resistencia a tracción proporcional, no alcanzando así el objetivo mínimo.

La diferencia de pH entre la adición de CNF (pH de 7) y el refinado enzimático (pH de 4,8), no es desdeñable, pues de ello depende la físico-química coloidal de cabeza de máquina. No obstante, la longitud de ruptura no experimenta cambios importantes si se realiza el tratamiento enzimático a un pH de hasta 6,5.

La aparición de agentes de hidrofobización (“encolado”) eficaces a pH neutro hizo que los procesos de fabricación de papel pasasen a pH cuasi neutros (6,5 - 7,5), hecho que permitió el uso de cargas minerales tipo carbonato de calcio.

Así, conservando el resto de condiciones y estableciendo el pH entre 6,5 y 7,5, se obtienen longitudes de ruptura de 4359m y 3996m, respectivamente para una carga de 350g/Tn de endo- $\beta$ -1,4-glucanasa. Estas longitudes de ruptura suponen incrementos del 31% y del 20%, respectivamente. En el peor de los casos, para pH 7,5, la longitud de ruptura

que representaría en sentido máquina sería 5200m aproximadamente, valor también superior al requerido para la formación de papel destinado a papel de periódico. A pH 6,5, la longitud de ruptura alcanzada es un 17% superior al objetivo mínimo de resistencia a tracción establecido para la producción de papel de periódico. Estableciendo un paralelismo con la adición de CNF, las longitudes de ruptura obtenidas serían equivalentes a una adición de CNF de alrededor del 1% con incrementos de °SR similares.

### 5.6.2 Acción combinada el refinado enzimático y las nanofibras de celulosa

Con el propósito de incrementar más la resistencia a tracción de las suspensiones de ONP/OMG, se estudió la viabilidad de combinar la técnica del refinado enzimático con la adición de CNF. Para ello, se adicionaron porcentajes de CNF-TEMPO.10 que oscilaron entre el 0 y el 3% sobre la suspensión de ONP/OMP previamente tratada enzimáticamente. Los resultados que se reflejan en la Tabla 16, indican claramente el incremento de longitud de ruptura que experimentan los papeles a medida que se incrementa el porcentaje de CNF-TEMPO.10.

**Tabla 16. Propiedades de las suspensiones y de los papeles tratados y sin tratar enzimáticamente con la adición de CNF-TEMPO.10**

Tipo de suspensión	CNF-TEMPO.10	°SR	LR (m)	Y.M. (GPa)	I.M (kPa·m <sup>2</sup> /g)	I.B. (J/m <sup>2</sup> )
Sin tratar	0,0	64	3326	3,26	2,14	301,50
	0,0	66	4460	4,22	2,42	315,80
Tratada enzimáticamente	1,5	77	5015	4,82	2,73	361,20
	3,0	80	5421	5,07	2,92	411,50

Tal y como se constata en la Tabla 16, la adición de un 3% de CNF-TEMPO.10 sobre la suspensión tratada enzimáticamente incrementa la longitud de ruptura hasta 5421m (en formador isotrópico). Considerando este valor, y aplicando nuevamente un factor de anisotropía de 1,33, esta longitud de ruptura representaría aproximadamente 7500m en sentido máquina, valor 1,5 veces superior al que presenta el papel de periódico original.

No obstante, en términos de mejora relativa de propiedades mecánicas, las suspensiones tratadas enzimáticamente son menos sensibles a la acción de las CNF.

Comparando estos resultados con los obtenidos con las suspensiones de ONP/OMG sin tratar enzimáticamente, se constata que un 3,0% de CNF incrementa la resistencia a tracción de los papeles tratados enzimáticamente en un 21%, mientras que aquellos fabricados a partir de suspensiones sin tratar enzimáticamente experimentan un incremento del 52%, tal y como se ha visto en el punto 5.5.1. Esta menor capacidad se hace patente en la Figura 41, donde los valores de longitud de ruptura se representan en función del porcentaje de CNF-TEMPO.10 adicionado, tanto para suspensiones sin tratar como para aquellas tratadas enzimáticamente.

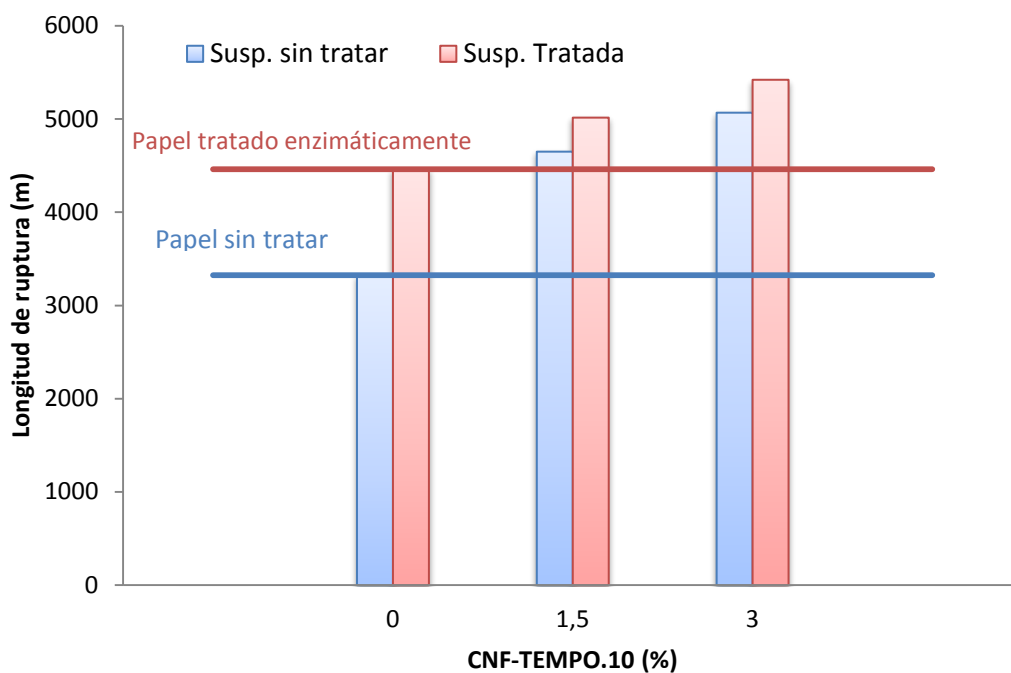


Figura 41. Evolución de la longitud de ruptura en función de la adición de CNF para suspensiones sin tratar y suspensiones tratadas enzimáticamente

Esta diferencia se debe a las diferencias en el RBA de cada suspensión [46]. La longitud de ruptura, así como otras propiedades mecánicas, dependen de varios factores: (i) el número de enlaces por unidad de volumen, (ii) la naturaleza de dichos enlaces y (iii) la propiedad intrínseca de las fibras [29]. Cuando el RBA incrementa significa que el número de enlaces por unidad de volumen también lo hace. Además, a medida que la calidad de dichos enlaces aumenta, las propiedades mecánicas tienden a mejorar. En el hipotético caso que el número máximo de enlaces y su máxima calidad fueran alcanzados, la resistencia a tracción del papel sería la equivalente a la resistencia intrínseca de las fibras. Teniendo en cuenta

esta hipótesis basada en la ecuación de Page [179], las diferencias que se observan en el rendimiento de las CNF en función de la suspensión se hacen comprensibles. Otra prueba de ello es el hecho de que las CNF presentan un mejor comportamiento cuando se aplican sobre suspensiones vírgenes [45, 95], más que en las suspensiones sujetas de este estudio.

Por lo que respecta al resto de propiedades mecánicas, se observó que su evolución está en consonancia con la longitud de ruptura, puesto que cada propiedad se puede correlacionar de forma lineal a la resistencia a tracción.

La suspensión tratada enzimáticamente con la adición de un 3% de CNF presenta una longitud de ruptura de 5421m y un °SR de 80, lo que representa una resistencia a tracción un 44% superior al objetivo mínimo. Por otra parte, la suspensión sin tratar al mismo nivel de adición de CNF presenta una longitud de ruptura inferior (5068m) con un °SR de 84. Esta situación conduce a papeles más resistentes con una mejor maquinabilidad. Así, mediante la aplicación del tratamiento enzimático y su combinación con CNF, es posible alcanzar valores de resistencia a tracción superiores a las que se podrían conseguir únicamente con la adición de CNF y, además, con una capacidad de drenaje superior. En este último caso, permitiría que los papeles fueran utilizados para aplicaciones con mayores requerimientos o bien la adición de cargas minerales que, como es conocido, disminuyen el coste pero también las propiedades físico-mecánicas del papel. En última instancia se podría optar por la reducción de gramajes con el consiguiente ahorro de materia primera.

## **5.7 Aspectos económicos de las nanofibras de celulosa**

La mayoría de estudios relacionados con la producción, caracterización y aplicación de CNF utilizan pastas químicas blanqueadas de madera como materia prima. Asimismo, el pretratamiento por excelencia es la oxidación TEMPO ya que, según bibliografía existente, el pretratamiento químico genera un ahorro de más del 98% del consumo energético en la etapa de desestructuración [180].

Con el propósito de desarrollar un análisis económico de las CNF, se evaluó la potencialidad de refuerzo de distintas CNF producidas a partir de BKHP, los costes de producción, referentes a materiales y suministros, y los costes de aplicación para conseguir



un incremento del 75% aproximadamente en la longitud de ruptura de un soporte de pasta química blanqueada de eucalipto (BKHP). Se eligió un soporte de BKHP debido a la facilidad de manipulación que presenta y la regularidad de producto, pues se trata de una pasta comercial facilitada por ENCE Energía & Celulosa (Navia, Asturias). En concreto, las CNF seleccionadas para desarrollar el análisis económico fueron las CNF-TEMPO.10, CNF-TEMPO.7, CNF-Enz, CNF-Ac y las CNF-Mec.

En la Tabla 17 se refleja el efecto sobre el °SR y la longitud de ruptura de la adición de un 3% de cada tipo de CNF sobre un soporte de BKHP, que presentó inicialmente una longitud de ruptura de 2054m y un °SR de 16.

**Tabla 17. Capacidad de drenaje y longitud de ruptura de papeles de BKHP reforzados con un 3% de diferentes tipos de CNF**

*Pasta química blanqueada de eucalipto (2054m y 16°SR)*

<b>Tipo de CNF</b>	<b>°SR</b>	<b>LR (m)</b>	<b>ΔLR (%)</b>
<b>CNF-TEMPO.10</b>	29	4128	101,0
<b>CNF-TEMPO.7</b>	26	3874	88,6
<b>CNF-Enz</b>	27	3891	89,4
<b>CNF-Ac</b>	21	3595	75,0
<b>CNF-Mec</b>	23	3512	71,0

Del mismo modo que se ha descrito con las suspensiones de fibras secundarias y fibras de alto rendimiento, la adición de CNF en masa disminuye la capacidad de drenaje de las suspensiones fibrosas, aunque esta desventaja se podría superar mediante la adición de agentes de drenaje o incluso optimizando la adición de los agentes de retención [101]. El incremento en la longitud de ruptura varió en función del tipo de CNF aplicadas. Así, el mayor incremento lo generaron las CNF-TEMPO.10, seguidas de las CNF-TEMPO.7 y las CNF-Enz, mientras que las CNF-Mec inducen el menor aumento. En general, se hace patente que las CNF-TEMPO.10 son las que imparten una mayor resistencia a tracción sobre el papel, alcanzando incrementos algo superiores al 100% en la resistencia a tracción, mientras que aquellos papeles reforzados con CNF-Mec, no llegaron a alcanzar el objetivo del 75% con un 3% de adición en masa. Teniendo en cuenta que la tendencia de aumento de longitud de

ruptura hasta porcentajes del 6-9% acostumbra a ser lineal, es posible hacer una estimación del porcentaje de CNF necesario en cada caso para alcanzar el objetivo del 75% (3595m). Así, la Figura 42 muestra el cálculo previo a dicha experimentación.

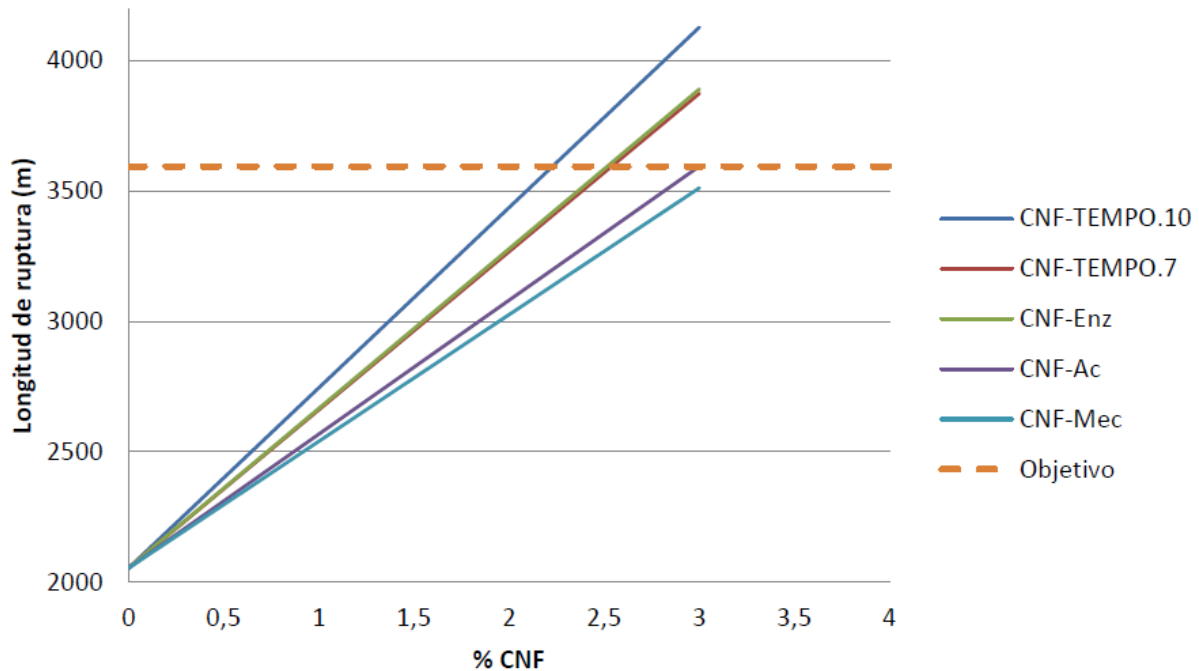


Figura 42. Evolución teórica de la longitud de ruptura de los papeles reforzados con un 3% de CNF

Teniendo en cuenta el gráfico de la figura anterior, así como la Tabla 17, se constata que los papeles reforzados con un 3% de CNF-TEMPO.10, CNF-TEMPO.7 y CNF-Enz superan el objetivo del 75% de incremento en longitud de ruptura. Asimismo, la evolución teórica hace pensar que la adición de un 2% de CNF-TEMPO.10 sería suficiente para conseguir dicho objetivo. Por otra parte, la adición de un 2,5% de CNF-TEMPO.7 y CNF-Enz se hace necesaria para alcanzar la longitud de ruptura necesaria. Por lo que respecta a las CNF-Ac, un 3% es la adición justa para llegar al objetivo, mientras que las CNF-Mec no imparten suficiente resistencia a tracción sobre la propiedad final del papel como para alcanzarlo.

Realizada la experimentación, se obtuvieron los porcentajes de adición de CNF que se reflejan en la Tabla 18. Se optó por no aumentar el porcentaje de adición de CNF en más del 3% con el propósito de no afectar drásticamente a la capacidad de drenaje de las suspensiones. En este sentido, el incremento en longitud de ruptura que presentó la adición

de un 3% de CNF-Mec no alcanzó el objetivo fijado, pero se decidió incluir en los resultados debido a su proximidad. Por otra parte, se precisó un 2,2% de CNF-TEMPO.10 para alcanzar una longitud de ruptura próxima a los 3595m fijados.

**Tabla 18. Capacidad de drenaje y longitud de ruptura de los papeles con diferentes porcentajes de CNF**

*Pasta química blanqueada de eucalipto (2054m y 16°SR)*

Tipo de CNF	CNF (%)	°SR	LR (m)	ΔLR (%)
<b>CNF-TEMPO.10</b>	2,2	26	3634	76,9
<b>CNF-TEMPO.7</b>	2,5	23	3562	73,4
<b>CNF-Enz</b>	2,5	25	3657	78,0
<b>CNF-Ac</b>	3	21	3595	75,0
<b>CNF-Mec</b>	3	23	3512	71,0

Teniendo en cuenta la caracterización mostrada en el punto 5.1, todo hace pensar que las CNF con mayor grado de fibrilación (rendimientos de nanofibrilación superiores), mayor superficie específica y, por ende, menor diámetro, proporcionen un mayor incremento en la longitud de ruptura. Este hecho se constata en la Tabla 17, donde se observa que un mismo porcentaje de adición de CNF incrementa en mayor o menor medida la longitud de ruptura en función del tipo de CNF utilizado. Nuevamente, en la Tabla 18, se constata este hecho, donde se observa que menores porcentajes de CNF pueden impartir la misma mejora de propiedades. No obstante, esta misma tabla también pone de manifiesto que el rendimiento de nanofibrilación no es proporcional a la capacidad de incremento de propiedades que presentan las CNF. Se constata, que aquellas CNF que presentan rendimientos de nanofibrilación bajos, pueden ser muy competitivas técnicamente con las que presentan una mayor calidad. En este sentido, el siguiente criterio para elegir entre la gran variedad de CNF podrían ser los costes de producción.

La Tabla 19 muestra un análisis económico de los costes de producción de cada tipo de CNF, así como el coste asociado que representaría su adición por kilogramo de papel para conseguir un 75% de incremento en la longitud de ruptura. Los resultados mostraron que, aunque las CNF-TEMPO.10 y las CNF-TEMPO.7 presentan la mayor efectividad sobre la

mejora de la propiedad a tracción, también presentan los mayores costes de producción. El principal motivo de estos desmesurados costes es el elevado precio de mercado de los reactivos químicos utilizados durante la oxidación. A título de ejemplo, el catalizador TEMPO presenta un coste, a nivel de laboratorio, de 8800,00€/kg, lo que conduce a un coste relativo al TEMPO para las CNF-TEMPO.10 y las CNF-TEMPO.7 de 140,80€ y 44,00€ por kilogramo de CNF, respectivamente. Así, el coste de aplicar las CNF-TEMPO.10 sobre un soporte de BKHP para conseguir un incremento del 75% en la longitud de ruptura es de 4,53€/kg de papel.

**Tabla 19. Costes de producción de cada tipo de CNF y el coste para obtener un 75% de incremento en la longitud de ruptura**

Tipo de CNF	Costes de producción					Coste 75%
	Pretratamiento			Homogeneización	Total	
	Químicos	Enzimas	Energía			
<b>CNF-TEMPO.10</b>	203,65€	-	0,54€	1,53€	205,72€	4,53€
<b>CNF-TEMPO.7</b>	173,53€	-	0,32€	1,53€	175,38€	4,38€
<b>CNF-Enz</b>	11,11€	0,64	0,36€	1,53€	7,32€	0,22€
<b>CNF-Ac</b>	0,92€	-	4,87€	1,53€	13,64€	0,34€
<b>CNF-Mec</b>	-	-	0,71€	1,53€	2,24€	0,07€

Por otra parte, las CNF obtenidas por procesos donde no intervienen los reactivos químicos relativos a la oxidación TEMPO, presentan unos costes de producción mucho más asequibles. Las CNF más baratas son aquellas que, asimismo, presentan unas propiedades más pobres, pero son capaces de impartir una resistencia a tracción notable sobre la propiedad final del papel. Tal y como se constata en la figura anterior, el coste de homogeneización es el mismo para todos los tipos de CNF. Cabe destacar, que se aplicó la misma energía para todos los tratamientos, pues esto nos permite ver las diferencias entre los pretratamientos existentes. En este sentido, el coste de producción de las CNF obtenidas mediante procesos de oxidación TEMPO podría reducirse, ya que los pretratamientos químicos de oxidación facilitan el paso de las fibras por el homogeneizador. Aun así, el coste

total por kilogramo de CNF apenas se vería afectado, pues el coste relativo a la desestructuración mecánica representa menos de un 1% del coste total de las CNF. Aun existiendo alguna metodología efectiva de recuperación del catalizador, de la cual a día de hoy no hay indicios, los resultados indican que en el momento que intervienen reactivos químicos, los costes se elevan estrepitosamente.

Todo ello, hace pensar que las CNF obtenidas mediante procesos químicos tienen pocas opciones de entrar en el sector papelerero como agente de refuerzo, pues los costes de producción que presentan son insostenibles para un sector industrial con márgenes de beneficio tan estrechos como es el del papel. Este tipo de CNF podría utilizarse para productos de gran valor añadido, tales como los soportes para electrónica impresa o biomedicina, por ejemplo.

Así, descartados los pretratamientos donde intervengan reactivos químicos, la investigación se centró en la búsqueda de CNF a bajo coste con la capacidad de proporcionar incrementos en la propiedad a tracción a aquellas obtenidas mediante procesos de oxidación TEMPO. En este sentido, se evaluó el efecto de la presencia de bajos porcentajes de lignina en las fibras durante la producción de CNF o LCNF, en este caso.

## **5.8 Obtención y caracterización de nanofibras lignocelulósicas**

Tal y como se ha detallado en el capítulo 4, la suspensión de SGW se trató en un reactor a una temperatura de 180°C durante 1 hora y 30 minutos y en presencia de un 20% de NaOH sobre peso seco de fibra. De esta forma, gran parte de la lignina se disolvió en el licor de cocción. A continuación, se efectuaron etapas de blanqueo de las fibras a distintos tiempos de actuación. Finalmente, tal y como ya se ha detallado, las fibras se refinaron en un molino PFI para su posterior homogeneización. La caracterización de la pasta (número Kappa) y de las distintas LCNF-Mec se refleja en la Tabla 20. La primera columna muestra la reducción del número Kappa en relación al número de blanqueos realizados sobre cada muestra. La norma ISO302:2004 establece que el ratio entre el número Kappa y el porcentaje de lignina es de aproximadamente 6,75:1. Tomando en cuenta el número Kappa obtenido para cada muestra de pasta mecánica, la conversión a porcentaje de lignina es la siguiente: 6,41% (SGW-0), 5,56% (SGW-1), 3,09% (SGW-3) y 2,47% (SGW-4).

**Tabla 20. Número kappa de las suspensiones y caracterización de las LCNF-Mec**

Tipo de LCNF	Kappa	Rend (%)	T (%)	CC ( $\mu\text{eq-g/g}$ )	DC ( $\mu\text{eq-g/g}$ )	$\sigma$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Diámetro (nm)
LCNF-Mec.0	42,1	22,90	17,6	77,4	207,28	63,3	39,5
LCNF-Mec.1	36,5	27,99	26,6	77,5	218,27	68,6	36,5
LCNF-Mec.3	20,3	35,18	37,9	75,8	228,11	74,2	33,7
LCNF-Mec.4	16,2	34,00	35,8	78,6	222,42	70,0	35,7

La siguiente columna describe el rendimiento de fibrilación, esto es, la fracción sólida de una suspensión de LCNF con dimensiones nanométricas (3-100 nm). Los resultados indican que la reducción del número Kappa influye positivamente el rendimiento de fibrilación. Sin embargo, estos resultados son relativamente bajos cuando son comparados con aquellos reportados para CNF fabricadas a partir de pastas oxidadas mediante el catalizador TEMPO las cuales presentan resultados superiores al 90% [32, 72, 181]. El rendimiento de nanofibrilación también puede ser evaluado indirectamente al medir la transmitancia de la luz a través de una suspensión acuosa de CNF. A 800 nm, la transmitancia disminuye en relación con el contenido de lignina. Tal como pasa con el rendimiento de fibrilación, en general la transmitancia de LCNF es inferior a la reportada en la literatura para suspensiones de CNF obtenidas de fibras oxidadas mediante TEMPO. Además, la presencia de la lignina interfiere en la transparencia de las suspensiones de LCNF. Tomando en cuenta los resultados de la transmitancia y el rendimiento de fibrilación, es posible concluir que las LCNF tienen una distribución de diámetros muy alta y, seguramente, con una fracción alta fuera del rango nanométrico.

El contenido de grupos carboxílicos no cambió de manera significativa con las sucesivas etapas de blanqueo, mientras que la demanda catiónica se incrementó ligeramente con cada etapa para luego estabilizarse en la muestra SGW-4. En principio, no se prevé ningún incremento significativo de la demanda catiónica dado que las interacciones iónicas son aproximadamente las mismas para cada tipo de LCNF. Sin embargo, el polímero catiónico estándar (poly-DADMAC) usado para la determinación de la demanda catiónica también puede interactuar con las LCNF por adsorción superficial y, en este sentido, la

demanda catiónica se incrementa de 207,28 (LCNF-Mec.0) hasta 228,11  $\mu\text{eq}\cdot\text{g}/\text{g}$  (LCNF-Mec.3).

Considerando que la energía mecánica aplicada a cada tipo de LCNF fue la misma, los resultados indican que la lignina tiene un importante rol en el proceso de nanofibrilación. Es bien conocido que la demanda catiónica está directamente relacionada con la superficie específica de las suspensiones celulósicas. Siguiendo este razonamiento y considerando el diámetro del monómero del poly-DADMAC ( $P^+$ ), el grado de polimerización promedio de la molécula (662) y una adsorción monocapa, la superficie específica y el diámetro promedio de las LCNF fue calculado. La superficie específica calculada de un solo monómero de poly-DADMAC es de  $4,87\cdot 10^{17} \text{ nm}^2/\mu\text{eq}\cdot\text{g}$ . A partir de este valor, la superficie específica de las LCNF ( $\sigma^{LCNF}$ ) fue calculada a través de la siguiente ecuación:

$$\sigma^{LCNF} = (DC - CC) \cdot \sigma^{P^+}$$

**Ecuación 14**

donde DC es el contenido de grupos carboxílicos y CC la demanda catiónica. Una vez obtenida  $\sigma^{LCNF}$  fue posible calcular el diámetro promedio de una sola fibra LCNF (cuando las nanofibras son consideradas como cilindros perfectos) por medio de la siguiente ecuación:

$$d^{LCNF} = 4/(\rho_{cellulose} \cdot \sigma^{LCNF})$$

**Ecuación 15**

donde  $\rho_{cellulose}$  corresponde a la densidad de la celulosa pura,  $1,5 \text{ g}/\text{cm}^3$ . En consonancia con el resto de los parámetros, tanto la superficie específica como el diámetro tienen sus valores correspondientes más altos en aquellas muestras obtenidas de LCNF-Mec.3. Así, tal y como se observa en la Ecuación 14, la superficie específica es directamente proporcional al diferencial entre la demanda catiónica y la tasa de carboxilos que, tal y como se constata en la Figura 43, esta diferencia se hace mayor en las LCNF-Mec.3.

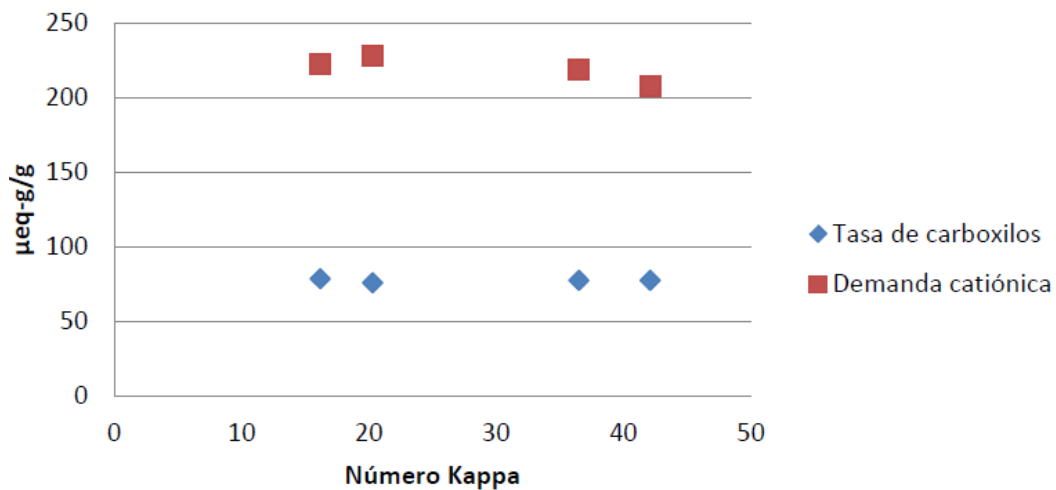


Figura 43. Evolución de la tasa de carboxilos y la demanda catiónica para distintos valores de número Kappa

Para corroborar la exactitud del cálculo del diámetro, muestras de LCNF-Mec.3 fueron filtradas, secadas y observadas a través de microscopía electrónica de barrido en su modalidad de emisión de campo (FE-SEM). La Figura 44 muestra que, para la muestra LCNF-Mec.3, el diámetro promedio calculado a partir de la microfotografía es de 32,9 nm, muy similar al valor teórico de 33,7 nm mostrado en la Tabla 20. Es posible que fibras más gruesas estén también presentes en la suspensión de LCNF, lo cual explica la baja transmitancia observada en suspensiones de LCNF.

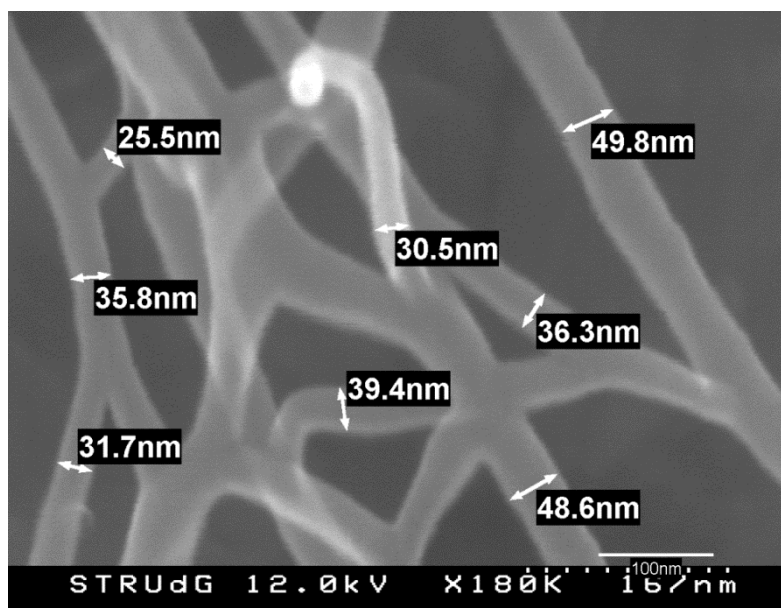


Figura 44. FE-SEM de un nanopapel fabricado a partir de LCNF de SGW-3



Diámetros más pequeños y superficies específicas mayores deberían traducirse en mejores propiedades mecánicas cuando las LCNF sean aplicadas como refuerzo en pastas papeleras. La Tabla 21 presenta las propiedades de drenaje y resistencia a tracción de las pastas *kraft* blanqueadas de eucalipto reforzadas con 3% en peso de LCNF.

**Tabla 21. Capacidad de drenaje y longitud de ruptura de papeles de BKHP reforzados con un 3% de LCNF**

Tipo de LCNF	°SR	LR (m)	Incremento en LR (%)
Sin LCNF	16	2098	-
LCNF-Mec.0	25	3487	69,8
LCNF-Mec.1	25	3698	79,9
LCNF-Mec.3	27	4171	103,1
LCNF-Mec.4	27	3812	85,6

La presencia de LCNF incrementa el °SR, un fenómeno que ha sido reportado varias veces en otros trabajos. La pérdida en la capacidad de drenaje es atribuida a la gran superficie específica de las LCNF, la cual provee de una gran cantidad de grupos hidroxilos localizados en la superficie de las nanofibras y, en menor medida, a los grupos carboxílicos los cuales asocian una gran cantidad de agua incluso a muy bajas concentraciones; como consecuencia, las LCNF incrementan la viscosidad de la suspensión de fibras y consecuentemente reduce la velocidad de drenaje. No obstante, el incremento en el °SR es menos destacado que el reportado para pastas reforzadas con CNF fabricadas de fibras oxidadas con TEMPO [45].

La adición de las LCNF también incrementó el índice a tracción y la longitud a ruptura de los papeles fabricados a partir de las suspensiones reforzadas. El incremento más significativo fue encontrado en las muestras reforzadas con LCNF-Mec.3, seguidas por LCNF-Mec.4, mostrando un incremento del 103 y 85% respectivamente en comparación con los papeles no reforzados. Es interesante notar que las LCNF-Mec.3 y LCNF-Mec.4 también presentan la superficie específica más alta y los contenidos más bajos de lignina de todas las muestras, por lo que su mayor efecto de refuerzo podía ser esperado. En el caso de las LCNF-Mec.3, los 4171 m de longitud a ruptura conseguidos significarían alrededor de 5630

m con una formación anisotrópica en la máquina de papel. Esta longitud de ruptura también podría ser alcanzada si se aplicara a la misma pasta alrededor de 67,5 kWh/ton de pasta en un refinado mecánico industrial. Si se tiene en cuenta esta cantidad de energía y un coste de producción de 0,08€/kWh (asumiendo co-generación), el coste de energía total para refinar una tonelada de pasta sería de 4,05€ para conseguir una longitud de ruptura similar a 4171 m. En cambio, la producción de 1 kg de LCNF siguiendo la metodología descrita en el anteriormente requiere 37,33 kWh/kg, lo cual representa 2,24 €/kg de LCNF (contenido seco). Cabe destacar, que estas nanofibras también se podrían obtener al 2% de consistencia, reduciendo los costes hasta 1,49€. De este modo, dado que la adición de un 3% en peso de LCNF es requerida para alcanzar 4171 m de longitud a ruptura, se necesitarían 30 kg de LCNF por tonelada de papel, lo que significaría un coste total de producción de 67,20€ por tonelada de papel. Comparativamente, las CNF oxidadas con TEMPO tienen un coste total de producción promedio de aproximadamente 200€/kg debido a los altos precios del catalizador TEMPO y a la falta de un método efectivo a nivel industrial para su recuperación y reutilización. Considerando que 3% en peso de CNF oxidadas con TEMPO imparten un incremento en la longitud a ruptura del papel hecho de BKHW (González et al. 2012) similar al inducido por LCNF-Mec.3, el coste total de producción de CNF oxidadas con TEMPO sería de alrededor de 6000€ por tonelada de papel. Aunque el refinado mecánico es aún mucho más económico que las LCNF para incrementar la resistencia del papel, es importante recalcar que el hecho de que un refinado intenso sobre las fibras termina por dañarlas, reduciendo las propiedades originales de la pasta papelera. En este sentido, las LCNF pueden ser una alternativa que permita preservar muchas de las propiedades de la pasta y extender así su reutilización y reprocesado.

En general, los resultados de la Tabla 21 indican que la reducción gradual de la lignina hasta cantidades residuales en pastas mecánicas beneficia la fabricación de LCNF ya que facilita la fibrilación de las fibras. Para investigar más a fondo el efecto de refuerzo de las LCNF, 3% en peso de LCNF-Mec.3 fue adicionada a 4 pastas diferentes: la misma pasta mecánica usada para la fabricación de las LCNF, pasta destintada (ONP/OMG), flutting y test-liner de papel reciclado. A partir de cada pasta reforzada se fabricaron papeles y se evaluaron sus propiedades mecánicas en relación con las de papeles sin LCNF. Los

resultados están presentados en la Figura 45, la cual también muestra, con motivos de comparación, resultados de pasta blanqueada de eucalipto previamente discutidos.

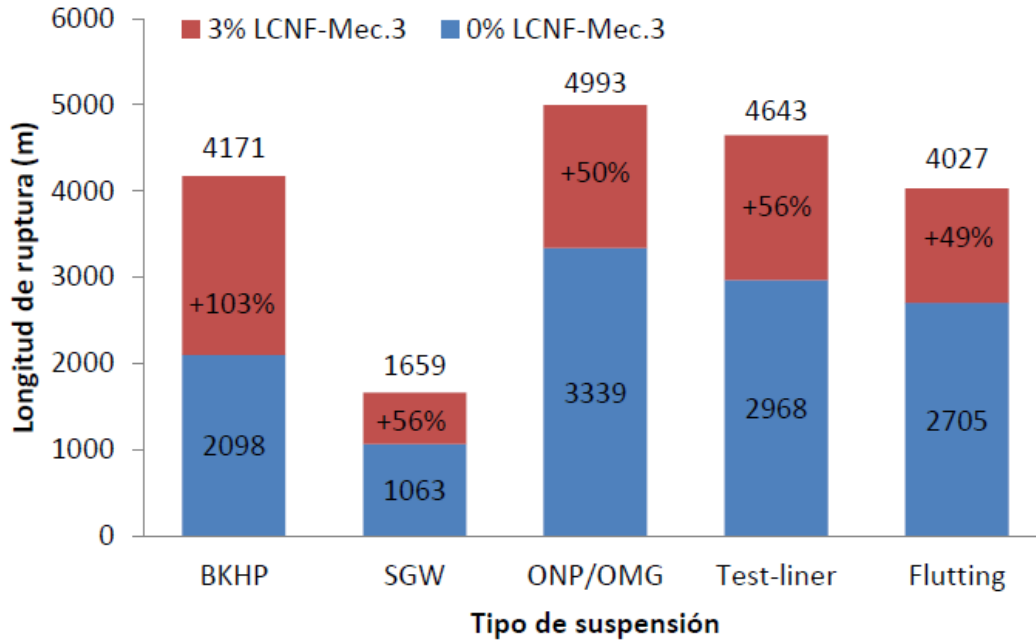


Figura 45. Incremento en la longitud de ruptura que genera la adición de un 3% de LCNF-Mec.3 sobre distintas suspensiones

Es interesante remarcar que SGW-3 induce un porcentaje de incremento muy similar para todas las pastas estudiadas, excepto la pasta blanqueada de eucalipto cuyos resultados fueron considerablemente más altos que el resto de las pastas. Para entender mejor la interacción entre los diferentes tipos de suspensiones de fibras y las LCNF, se determinó el  $\rho$ SR y el porcentaje de finos de cada pasta y los resultados se reflejan en la Tabla 22.

Tabla 22. Capacidad de drenaje y porcentaje de las suspensiones sin LCNF-Mec.3 y capacidad de drenaje de las suspensiones con un 3% de LCNF-Mec.3

Suspensión	$\rho$ SR (0% LCNF-Mec.3)	$\rho$ SR (3% LCNF-Mec.3)	Finos (0% LCNF) (%)
BKHP	16	27	12,3
SGW	34	55	40,5
ONP/OMG	64	79	40,4
Test-liner	32	39	37,2
Flutting	38	42	37,9

La pasta blanqueada de eucalipto no solo tiene el  $\rho$ SR más bajo, sino que también tiene el porcentaje más bajo de finos de todo el conjunto de muestras. Está claro que la presencia de los finos no solo afecta el drenaje de las pastas, sino que también juega un papel importante en la interacción entre nanofibras de celulosa y las fibras cuando todos estos elementos están en suspensión acuosa. Un descubrimiento interesante fue el alto  $\rho$ SR de la pasta destintada en comparación con las otras. Esta diferencia es destacable si consideramos que las pastas destintadas contienen porcentajes de finos similares a las otras pastas, excepto la blanqueada de eucalipto. De hecho la pastas mecánicas, el liner y el flutting tienen  $\rho$ SR y contenido de finos similares.

Aunque el comportamiento e interacciones de las suspensiones que contienen ya sea CNF/fibras celulósicas o finos/fibras han sido estudiadas en profundidad [7, 43, 151], tales interacciones en suspensiones que contengan, CNF, fibras y finos no han sido estudiadas en profundidad. La elucidación de un mecanismo que explique satisfactoriamente las interacciones entre los 3 niveles de tamaño de fibras celulósicas debería tener también en consideración la presencia de almidón catiónico y sílice coloidal en la suspensión de fibras. El almidón catiónico actúa como un agente de retención que forma puentes entre las CNF, los finos y las fibras. Esto ayuda a retener las LCNF sobre la superficie de las fibras, evitando así que las LCNF se pierdan con el drenado del agua durante el proceso de formación del papel ya que la malla metálica en el fondo del cilindro contenedor del formador de papel no puede retener materiales nanométricos. Se puede esperar que una fracción de las LCNF sea fijada en la superficie de los finos, formando agregados lignocelulósicos que no permiten una distribución más homogénea de las LCNF. Otra posible explicación es que la cantidad de almidón catiónico no está adecuadamente optimizada para las suspensiones de LCNF/fibras/finos de tal manera que no hay suficiente agente de retención para adsorber toda la fracción nanométrica presente en la suspensión.

El contenido de lignina parece ser un factor importante para el proceso de nanofibrilación, así como el contenido de hemicelulosa [182, 183]. Tal como reportó Ferrer et al. [77], para las LCNF obtenidas a partir de pastas con un número Kappa cercano a 20, las propiedades fueron más altas como se observa en la Figura 45. Por otro lado, las

hemicelulosas tienen también un importante efecto en el proceso de nanofibrilación. Los procesos de blanqueo no solo remueven la lignina sino también parte de las hemicelulosas. De este modo, los resultados indican que para contenidos de lignina superiores a 20, las propiedades mecánicas son inferiores que con un número Kappa inferior a 20, probablemente debido a que la lignina enmascara el efecto de la hemicelulosa. Para números Kappa inferiores a 20, el contenido de hemicelulosa no es suficiente para asegurar una buena nanofibrilación, y ese es el motivo por el cual la mejora en la longitud a ruptura del papel no es tan alta en muestras con LCNF-Mec.4. Las LCNF obtenidas a partir de LCNF-Mec.3 probablemente presentan un balance adecuado entre los contenidos de lignina y hemicelulosa, permitiendo un mecanismo dual que consiste en un mayor hinchamiento de las fibras por absorción de agua por parte de las hemicelulosas y la formación de mecanoradicales estabilizados por la lignina residual.

Los resultados obtenidos en esta parte de la Tesis Doctoral, denotan que la mejora de propiedades mecánicas conseguida con los papeles de ONP/OMG y SGW (apartado 5.5) mediante la adición de CNF producidas mediante procesos oxidativos catalizados por TEMPO se podrían haber conseguido con las LCNF-Mec.3, suponiendo un ahorro económico y un mayor aprovechamiento de la materia prima, puesto que las CNF-TEMPO.10 se obtuvieron a partir de suspensiones blanqueadas con un número Kappa del orden de 0,6.

## **5.9 Evaluación ambiental del reciclado con LCNF**

Tal y como se ha descrito la adición de (L)CNF en las suspensiones papeleras incrementa las propiedades mecánicas del papel sin causar daños estructurales en las fibras, a diferencia de los procesos convencionales de refinado mecánico. Ello hace pensar que la permanencia de las fibras en la tecnosfera debería ser mayor cuando se mejoran las propiedades del papel mediante el uso de las (L)CNF que para el caso del refinado mecánico. Para determinar dicha permanencia, se utilizó un soporte estándar de pasta química blanqueada y se sometió a sucesivos ciclos de reciclado, estudiando la pérdida de propiedades que comportan debido a la hornificación, así como las mejoras en la resistencia a tracción que puede impartir el refinado mecánico y la adición de LCNF-Mec.3. En la Figura 46 se reflejan los resultados de dicha experimentación.

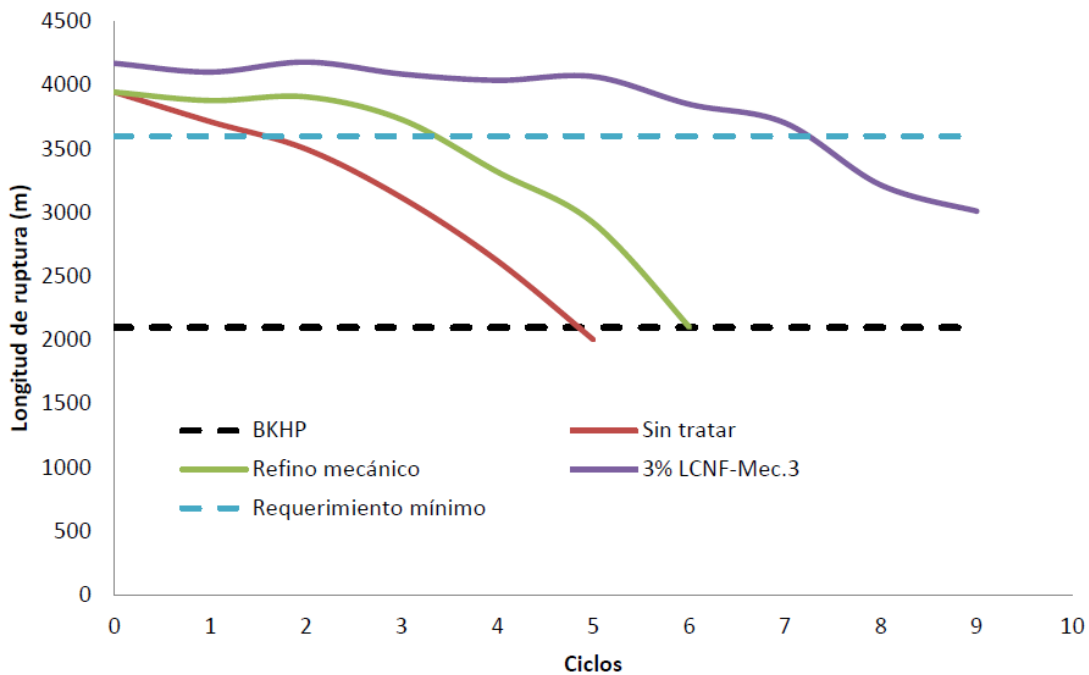


Figura 46. Efecto de los sucesivos ciclos de refinado en función del tratamiento aplicado

En la Figura 46 se refleja el comportamiento de una suspensión de BKHP a medida que se somete a ciclos de reciclado y el efecto de distintos tratamientos. La serie de datos “BKHP” (en negro y línea discontinua) muestra la longitud de ruptura de los papeles fabricados a partir de BKHP sin ningún tratamiento. Por otra parte, la serie de datos “Requerimiento mínimo” (en azul cielo y línea discontinua) muestra el objetivo mínimo que se pretende obtener (75% superior respecto a la inicial, tal y como se ha establecido anteriormente). Así, la serie de datos “Sin tratar” (en rojo) muestra el comportamiento de la BKHP previamente refinada (1500 revoluciones) y sometida a varios ciclos de reciclado sin aplicar ningún tratamiento de mejora durante los mismos. Se constata, que pasados 5 ciclos de reciclado la suspensión se encuentra de nuevo en un nivel de propiedades equivalente al inicial, habiendo perdido así todo el efecto de refinado mecánico inicial. Por otra parte, la serie de datos “Refino mecánico” (en verde) muestra el efecto del refinado mecánico en cada ciclo de reciclado. Así, se puede constatar que la longitud de ruptura se mantiene por encima de la longitud de ruptura objetivo durante los tres primeros ciclos, donde la propiedad empieza a caer hasta alcanzar, en el sexto ciclo de reciclado, una longitud de ruptura equivalente a la inicial. Finalmente, la serie de datos “3% LCNF-Mec.3” (en violeta) presenta el comportamiento de la BKHP cuando se adiciona un 3% de LCNF-Mec.3 en cada

ciclo de reciclado. Se constata, que el efecto de la hornificación es inevitable, aunque se hace patente la mayor conservación estructural de la fibra, pues hasta el séptimo ciclo de reciclado las propiedades siguen siendo superiores al objetivo de longitud de ruptura fijado.

Esta mayor permanencia de las fibras conduce a un menor consumo de recursos naturales para la producción de papel. Aun así, tal y como se ha detallado anteriormente, la producción de LCNF requiere de energía eléctrica, lo que conlleva un impacto ambiental asociado. Tomando como unidad funcional 1kg de papel, el coste relativo a las LCNF en cada ciclo de reciclado se sitúa en 0,07€/kg de papel. Por otra parte, debido a los esfuerzos que se han volcado sobre la mejora y optimización de los procesos de refinado [19, 20, 23, 24], las equipamientos de refinado son muy eficientes, situando el consumo energético en 0,068 kWh/kg de papel, lo que implica un coste relativo de 0,005€/kg de papel. Así, en términos económicos, los procesos de refinado mecánico, a día de hoy, son mucho más competitivos que la adición de LCNF para la mejora de propiedades físico-mecánicas.

Asimismo, existe otro punto de vista que debe tenerse en consideración: el impacto ambiental de cada proceso. El análisis del ciclo de vida, que normalmente se conoce por su acrónimo LCA, debido a su nombre en inglés, *Life Cycle Assessment*, es una metodología que ha sido estandarizada por la ISO. Existen multitud de guías de aplicación como la de la EC [68], titulada “ILCD Handbook”. La norma ISO 14044 establece que: “el alcance, incluyendo las fronteras del sistema y el nivel de detalle, de un análisis del ciclo de vida depende del sujeto de estudio”. Consecuentemente, la profundidad y detalle de un LCA puede variar considerablemente dependiendo de sus objetivos.

Antes de analizar los procesos con el *software* GaBi6, descrito en el punto 4.2.11, se formularon una serie de suposiciones para facilitar el análisis:

- a) El proceso de obtención de la BKHP es el mismo para ambos procesos (adición de LCNF-Mec.3 y refinado mecánico).
- b) El papel resultante debe tener la misma calidad para ambos sistemas (por encima de la longitud de ruptura objetivo).

- c) El papel admite tres ciclos de reciclado si la estrategia de mejora es el refinado mecánico (Figura 46).
- d) El papel admite siete ciclos de reciclado si la estrategia de mejora es la adición de LCNF-Mec.3 (Figura 46).

Por lo que respecta al inventario de datos, es el que prosigue:

- a) La unidad funcional del sistema son 1000 kg de BKHP.
- b) El refinado mecánico consume 67,5 kWh para refinar 1000 kg de BKHP.
- c) Se requieren 30kg de LCNF-Mec.3 en cada ciclo de reciclado.
- d) La producción de 1 kg de LCNF-Mec.3 requiere 11,47 kWh.
- e) Se utilizaron los datos de impacto ambiental del mix eléctrico español y de la producción de BKHP de la base de datos Ecoinvent 3.1 como escenario base.

A partir de las suposiciones y del inventariado de datos, se obtuvieron los resultados de impacto ambiental de la Tabla 23:

**Tabla 23. Impactos de ciclo de vida relativos a la electricidad y pasta necesarias para el escenario base (base de datos de Ecoinvent 3.1)**

Categoría del impacto (basado en las recomendaciones del ILCD/PEF)	Energía eléctrica (por kWh)	Pasta (por kg)
Acidificación, excedencia acumulada (Mol de H+ Equiv.)	5,49E-03	5,31E-03
Ecotoxicidad para el agua dulce, USEtox (recomendado) (CTUe)	1,93E+00	4,37E+00
Eutrofización del agua, modelo EUTREND, ReCIpe (Kg P Equiv.)	2,11E-04	2,26E-04
Toxicidad humana, efectos cancerígenos, USEtox (recomendado) (CTUh)	2,38E-08	5,17E-08
Toxicidad humana, efectos no cancerígenos, USEtox (recomendado) (CTUh)	5,79E-08	8,68E-08
Radiación ionizante, efectos en la salud humana, ReCIpe (Kg U235 Equiv.)	2,02E+02	1,09E+02
IPCC calentamiento global, excluyendo carbón biogénico (kg CO2-Equiv.)	5,00E-01	5,21E-01
Eutrofización marina, modelo EUTREND, ReCIpe (kg N-Equiv.)	5,30E-05	3,48E-04
Agotamiento del ozono, modelo WMO, ReCIpe (kg CFC-Equiv.)	2,97E-08	4,74E-08
Partículas en suspensión, RiskPoll (kg PM2,5- Equiv.)	3,86E-04	6,31E-04
Formación fotoquímica de ozono, modelo LOTUS-EUROS, ReCIpe (kg NMVOC)	2,02E-03	3,95E-03
Disminución recursos, fósiles y minerales, basado en reservas, CML2002 (kg Sb- Equiv.)	9,02E-07	9,59E-06
Eutrificación terrestre, excedencia acumulada (Mol de N Equiv.)	7,23E-03	1,38E-02
Consumo total de agua dulce, incluyendo agua de lluvia, Swiss Ecoscarcity (UBP)	2,91E-01	1,69E-01

Combinando las diferentes suposiciones se obtendrán diferentes sistemas. Los datos obtenidos para dichos sistemas serán comparables si se usa la misma unidad funcional, en este caso, un ciclo de reciclado para una tonelada de papel. Los impactos deben ser



calculados para la unidad funcional en ambos sistemas. El cálculo de los impactos proviene de los impactos de los procesos involucrados (energía eléctrica y producción de pasta), combinado de diferentes formas para cada sistema, siguiendo las suposiciones iniciales, y dando como resultado:

- Para el impacto de los sistemas de refinado: Impacto del kWh\*67.5 + impacto por Kg de pasta \* 1000/3
- Para el impacto de los sistemas basados en CNF: Impacto del kWh \* 11.47 \*30 + impacto por Kg de pasta \* 1000/7

Teniendo en cuenta las suposiciones, los impactos equivalentes se presentan en la Tabla 24 y en la Figura 47. Queda bastante claro, dentro de las fronteras establecidas en los sistemas, que ambos sistemas tienen impactos parecidos en el medio ambiente.

**Tabla 24. Impacto medio ambiental de los procesos de refinado y de adición de LCNF (escenario base)**

Categoría del impacto (basado en las recomendaciones del ILCD/PEF)	Refinado mecánico	Adición LCNF
Acidificación, excedencia acumulada (Mol de H+ Equiv.)	2,14E+00	2,65E+00
Ecotoxicidad para el agua dulce, USEtox (recomendado) (CTUe)	1,59E+03	1,29E+03
Eutrificación del agua, modelo EUTREND, ReCIpe (Kg P Equiv.)	8,95E-02	1,05E-01
Toxicidad humana, efectos cancerígenos, USEtox (recomendado) (CTUh)	1,88E-05	1,56E-05
Toxicidad humana, efectos no cancerígenos, USEtox (recomendado) (CTUh)	3,28E-05	3,23E-05
Radiación ionizante, efectos en la salud humana, ReCIpe (Kg U235 Equiv.)	5,00E+04	8,50E+04
IPCC calentamiento global, excluyendo carbón biogénico (kg CO2-Equiv.)	2,07E+02	2,47E+02
Eutrificación marina, modelo EUTREND, ReCIpe (kg N-Equiv.)	1,19E-01	6,79E-02
Agotamiento del ozono, modelo WMO, ReCIpe (kg CFC-Equiv.)	1,78E-05	1,70E-05
Partículas en suspensión, RiskPoll (kg PM2,5- Equiv.)	2,36E-01	2,23E-01
Formación fotoquímica de ozono, modelo LOTUS-EUROS, ReCIpe (kg NMVOC)	1,45E+00	1,26E+00
Disminución de recursos, fósiles y minerales, basado en las reservas, CML2002 (kg Sb-Equiv.)	3,26E-03	1,68E-03
Eutrificación terrestre, excedencia acumulada (Mol de N Equiv.)	5,09E+00	4,46E+00
Consumo total de agua dulce, incluyendo agua de lluvia, Swiss Ecoscarcity (UBP)	7,59E+01	1,24E+02

Por una parte, la tecnología de reciclado basada en las CNF presenta menores toxicidades respecto al medio acuático (81,2%), toxicidad humana respecto al riesgo de cáncer (82,6%), eutrificación marina (56,9%), creación de ozono (86,6%), disminución de recursos (51,6%), y eutrificación terrestre (87,6%). Por otra parte, los sistemas de reciclado basados en refinado mecánico presentan impactos menores en: acidificación (80,8%), eutrificación del agua dulce (85,5%), radiación ionizante (58,8%), calentamiento global (84,1%), y consumo de agua dulce (61,1%). Finalmente, presentan resultados parecidos en:

toxicidad humana no relacionada con el cáncer, disminución del ozono, y partículas flotantes.

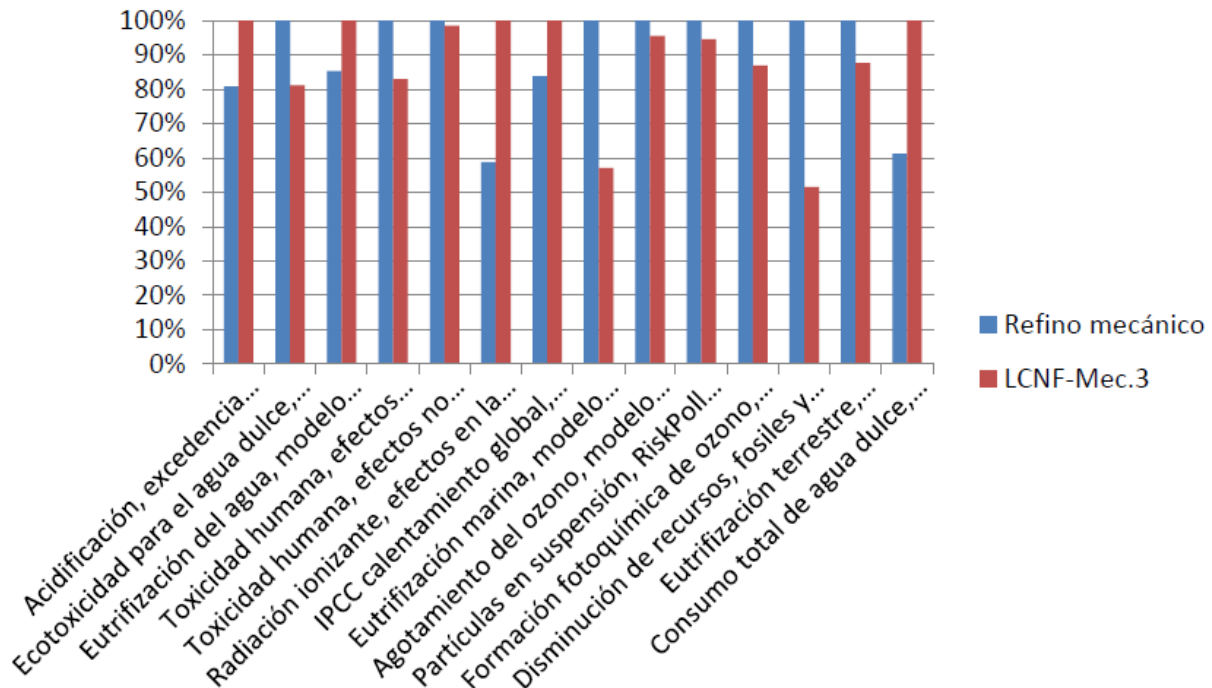


Figura 47. Impacto medio ambiental de los procesos de refinado y de adición de LCNF (escenario base)

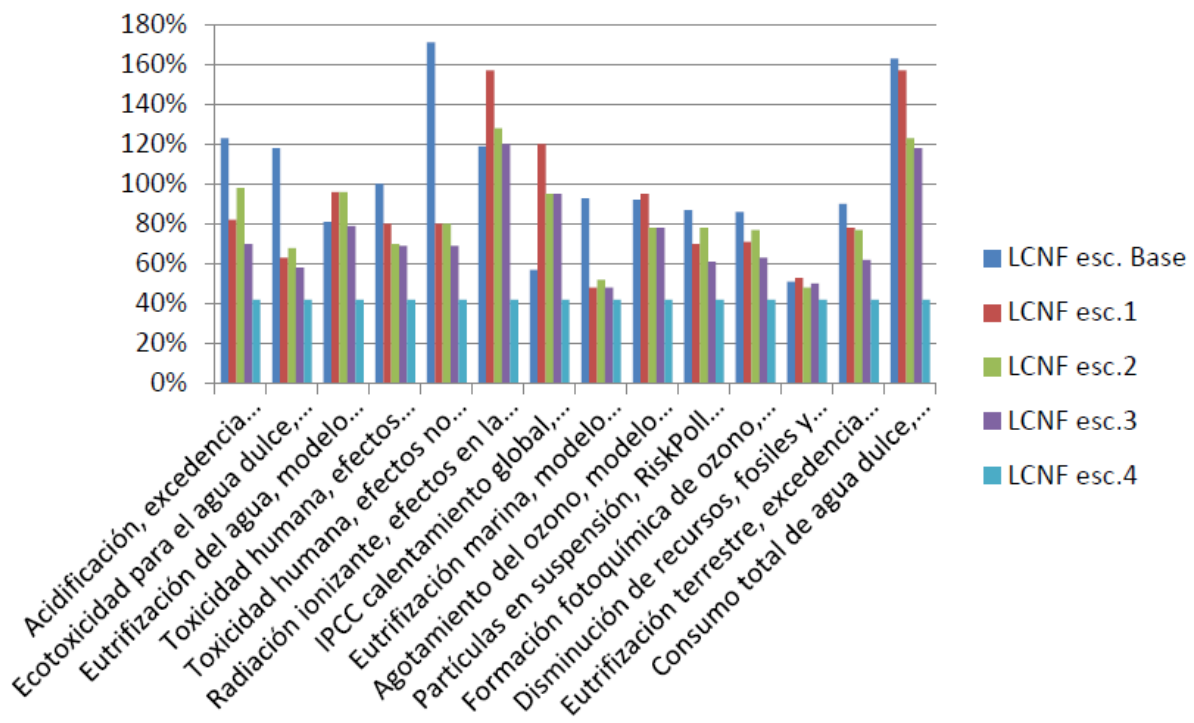
### 5.9.1 Análisis de otros posibles escenarios

Una vez comprobado que ambas tecnologías presentan impactos medio ambientales similares bajo las condiciones establecidas, por ejemplo, el uso de CNF en el reciclado de papel no representa unas mejoras significativas, parece interesante preguntarse si algún cambio en dichas condiciones iniciales puede hacer que la balanza medio ambiental se incline hacia una de las tecnologías. Consecuentemente, proponemos una colección de escenarios alternativos para ver su efecto sobre los resultados, y si este es significativo.

- Escenario 1: Uso de pasta blanqueada al sulfito (en vez de pasta *kraft*) para ambos sistemas.
- Escenario 2: Se supone un 30% de mejora en el consumo de energía eléctrica para la producción de CNF (los datos están basados en la experimentación en el laboratorio y son difícilmente escalables a un escenario industrial optimizado para la producción de grandes cantidades de materia prima. Por otra parte, los

dados para el refinado mecánico sí que están basados en datos de procesos industriales optimizados).

- Escenario 3: Aplicación de los escenarios 1 y 2 al mismo tiempo.
- Escenario 4: uso de energía eléctrica proveniente de fuentes hidroeléctricas (en vez del mix español), para ambos sistemas.
- Escenario 5: Aplicación de los escenarios 1,2 y 4.



**Figura 48. Resultados de la evaluación de impacto de los distintos escenarios con LCNF-Mec.3 comparados con utilizar la tecnología del refinado (100% de impacto)**

La Figura 48 muestra los resultados de los escenarios 1 al 4 para las CNF, juntamente con el escenario base. El escenario correspondiente al refinado estaría representado por la línea del 100%. En el escenario 1 se observa un resultado claramente a favor de las CNF, mostrando tan solo tres de las categorías impactos superiores, pero siempre inferiores al escenario base: Radiación ionizante, calentamiento global y consumo de agua dulce. En el escenario 2 los resultados mejoran todavía más, siendo los efectos sobre el calentamiento global iguales para ambos sistemas. Como cabía esperar, siendo el escenario 3 el resultado de la aplicación de los escenarios 1 y 2, los resultados mejoran de forma más visible en la mayoría de las categorías. De todas formas, aún hay dos categorías que muestran peores

resultados para las tecnologías basadas en CNF. El escenario 4 representa una rotura respecto los anteriores resultados, y muestra la gran dependencia de los impactos en el perfil de fuentes de energía. Todos los impactos para este escenario se sitúan sobre un 40% respecto a los de la tecnología de refino. El escenario 5 no se desvía de forma apreciable del escenario 4, ya que el condicionante que marca la diferencia es la adopción de una fuente de energía hidroeléctrica.

Así, el uso de pasta al sulfito en lugar de BKHP, por ejemplo, llevaría a mejoras de aproximadamente el 25% en 11 de las 14 categorías de impacto. Por otra parte, un escenario de demanda energética un 30% inferior para las LCNF, debido a una optimización del proceso de producción, llevaría a una mejora del 25% en 12 de las 14 categorías. El uso de energía hidroeléctrica llevaría a un impacto un 60% inferior para todas las categorías respecto al refino mecánico, cosa que probablemente también ocurriría con otras energías renovables.

*Nanotecnología en el sector papelerero: mejoras en calidad y permanencia de las fibras de alto rendimiento y secundarias en una economía circular mediante el uso de nanofibras y el refino enzimático*

# Conclusiones



*Nanotecnología en el sector papero: mejoras en calidad y permanencia de las fibras de alto rendimiento y secundarias en una economía circular mediante el uso de nanofibras y el refino enzimático*

## 6 Conclusiones

Del trabajo realizado se derivan las siguientes conclusiones:

1. Del estudio bibliográfico, se concluye que tanto las fibras procedentes del reciclado como las fibras de alto rendimiento ocupan y ocuparán un papel preponderante en la reducción del consumo de recursos forestales, tanto a nivel mundial como en Europa.
2. Como consecuencia de lo anterior, el sector industrial papero deberá centrar sus esfuerzos en la mejora de las propiedades físico-mecánicas del papel mediante innovaciones químicas y bioquímicas que mejoren la capacidad de enlace inter-fibras.
3. Las nanofibras de celulosa (CNF), en general, constituyen un producto con propiedades muy interesantes para ser utilizadas como refuerzo de papel fabricado a partir de fibras recicladas y de alto rendimiento.
4. De los distintos pretratamientos aplicados para la producción de CNF, aquellas obtenidas mediante procesos oxidativos catalizados por TEMPO son las que mayor capacidad de nanofibrilación y superficie específica presentan, si la base comparativa es pasta química blanqueada para su producción y para un nivel de energía aplicada constante en el proceso de desestructuración.
5. Se ha podido constatar que la hipótesis sobre la existencia de dos mecanismos de fijación del polímero *standard* catiónico, intercambio iónico y adsorción superficial, conduce a una estimación satisfactoria de la superficie específica y diámetro de las CNF.
6. Cuando las CNF se aplican en suspensiones de fibras secundarias y/o fibras de alto rendimiento, su potencial de refuerzo no es del mismo orden que cuando estas se aplican sobre pastas químicas vírgenes sin refinar.
7. La principal ventaja que presenta la adición de CNF es el mayor incremento de propiedades que proporciona al papel fabricado con fibras secundarias y fibras de alto rendimiento en comparación con el refino mecánico. Además, su adición



- no ocasiona daños estructurales en las fibras, lo que prolonga el tiempo de vida de las mismas.
8. Debido al potencial de refuerzo que imparten las CNF, la industria paplera podría reducir gramajes en sus productos o incluso añadir cargas minerales para reducir el consumo de fibra, contribuyendo favorablemente al medioambiente, y por ende, suponiendo un ahorro económico. Por otra parte, estas propiedades superiores conducirían a la aplicación de los papeles en productos con requerimientos físico-mecánicos más exigentes que los del papel original.
  9. Como ocurre con el refinado mecánico de las fibras, a porcentajes de adición superiores al 4,50% las CNF afectan negativamente a la capacidad de drenaje de las suspensiones fibrosas, haciéndose imperativa la optimización de la físico-química de las mismas.
  10. La aplicación de innovaciones bioquímicas, enzimas tipo endo- $\beta$ -1,4-glucanasa, sobre suspensiones de fibras secundarias permite alcanzar propiedades físico-mecánicas superiores a las que se consiguen aplicando un ligero refinado mecánico, afectando en menor medida la capacidad de drenaje de la suspensión.
  11. Este aumento significativo de propiedades se alcanza optimizando la temperatura de trabajo, el tiempo de reacción, la carga de enzima, el pH y la consistencia de trabajo.
  12. El refinado enzimático afecta a la morfología de la fibra en mucha menor medida que el refinado mecánico.
  13. La acción sinérgica del refinado enzimático y la adición de CNF es una sólida alternativa a los procesos convencionales de refinado mecánico e incluso a la adición de CNF únicamente. La suspensión de fibras secundarias tratada enzimáticamente y con un 3% de CNF en masa presentó mayor resistencia a tracción y mayor capacidad de drenaje (5421m y 80°SR) que la suspensión sin tratamiento enzimático con el mismo porcentaje de CNF (5068m y 84°SR).
  14. La aplicación de CNF en suspensiones de fibras de alto rendimiento permite alcanzar propiedades significativamente superiores a las que se alcanzan mediante el refinado mecánico de las suspensiones.

15. La aplicación superficial de CNF con el propósito de mejorar las propiedades físico-mecánicas se ve limitada por la porosidad del soporte y la longitud de las CNF.
16. Las CNF para aplicación en superficie deben tener longitudes derivadas de la oxidación a 15 mmoles de NaClO del proceso de oxidación TEMPO.
17. En la aplicación superficial de CNF en soportes de SGW, se alcanzó un incremento del 30% en la longitud de ruptura sin afectar a la capacidad de drenaje, pues se trata de un tratamiento post-formación. En este sentido, las propiedades conseguidas fueron cercanas a las correspondientes a un 6% de CNF en masa.
18. Desde un punto de vista industrial, la resistencia a tracción conseguida mediante la combinación de un 3% de CNF en masa y la aplicación superficial es muy significativa, pues se alcanzan incrementos del 119% con un  $\rho$ SR aceptable.
19. Los soportes de fibras secundarias presentan una porosidad muy reducida, limitando los incrementos que se producen al aplicar CNF en superficie.
20. Los costes de producción de las CNF de pasta química blanqueada de eucalipto (BKHP) obtenidas mediante procesos TEMPO son insostenibles para el sector papero. Las CNF obtenidas a partir de la misma pasta mediante procesos mecánicos suponen un coste de producción aproximadamente 100 veces inferior que las TEMPO mientras que su efectividad es solo un 30% menor sobre un mismo soporte de BKHP.
21. Existe un porcentaje óptimo de lignina para la nanofibrilación, mediante procesos mecánicos, de las fibras (cercano a número Kappa 20 en fibras de *softwood*). Las LCNF-Mec.3 presentaron el mismo rendimiento, en cuanto a incremento de la resistencia a tracción, tanto sobre suspensiones de fibras secundarias como vírgenes, que las CNF obtenidas mediante procesos de oxidación TEMPO, suponiendo una disminución de costes sobre el producto final.
22. Cuando las CNF se aplican en papel como refuerzo, no se hace necesaria una elevada nanofibrilación para incrementar de forma significativa las propiedades del papel.

23. Las CNF-TEMPO.10 presentan, como mínimo, un coste de producción de 200€/kg aproximadamente, mientras que las LCNF-Mec.3 se pueden producir por 1,49€/kg, siendo 135 veces más baratas, para una misma efectividad.
24. El reciclado de BKHP mediante la aplicación de LCNF tiene un impacto ambiental equivalente al reciclado por refino mecánico. Mientras que mejora categorías de impacto como la toxicidad, la eutrofización marina y terrestre, la formación de ozono troposférico o el uso de recursos abióticos, presenta peores resultados en acidificación, eutrofización de agua dulce, radiaciones ionizantes, cambio climático o consumo de agua.
25. Los procesos que más influyen en el impacto ambiental son el consumo eléctrico y la producción de pulpa virgen. Varios escenarios posibles incidiendo en estas variables indican una clara mejora. Por ejemplo, una demanda energética inferior en un 30% para la producción de LCNF (gracias a una mejora del proceso productivo) haría que el impacto ambiental fuera en promedio un 25% inferior para las LCNF en 10 categorías de impacto ambiental, mientras que sería un 25% superior en sólo dos: las radiaciones ionizantes y el consumo de agua.

Las estrategias de mejora adoptadas en la presente tesis dotan al subsector industrial del reciclado y de las fibras de alto rendimiento de excelentes perspectivas cuyos resultados no emergerán a corto plazo. La producción de LCNF para este sector vía tratamientos físico-mecánicos es claramente, desde un punto de vista tecnológico y medioambiental, una sólida alternativa. La biotecnología, por si misma o su combinación con la nanotecnología, señala también una clara alternativa a los procesos convencionales de mejora de las propiedades de los sustratos papeleros.

# Bibliografía

*Nanotecnología en el sector papero: mejoras en calidad y permanencia de las fibras de alto rendimiento y secundarias en una economía circular mediante el uso de nanofibras y el refino enzimático*

## 7 Bibliografía

1. CEPI, "Key Statistics" European Pulp and Paper Industry. 2013.
2. Villanueva, A. and Wenzel, H., *Paper waste—recycling, incineration or landfilling? A review of existing life cycle assessments*. Waste Management, 2007. **27**(8): p. S29-S46.
3. Hubbe, M.A., *Prospects for maintaining strength of paper and paperboard products while using less forest resources: A Review*. BioResources, 2014. **1**(9): p. 1787-1823.
4. Wielema, T. and Brouwer, P., *Paper performance and the increased use of fillers and pigments*. Paper technology, 2003. **44**(9): p. 27-40.
5. Jayme, G., *Micro-swelling measurement in cellulosic pulp*. Papier-fabr. Wochenbl. Papierfabr, 1944. **6**: p. 187-194.
6. Weise, U., *Hornification: mechanisms and terminology*. Paperi ja puu, 1998. **80**(2): p. 110-115.
7. Hubbe, M.A., Venditti, R.A., and Rojas, O.J., *What happens to cellulosic fibers during papermaking and recycling? A review*. BioResources, 2007. **2**(4): p. 739-788.
8. de Ruvo, A., Htun, M., Ehrnroot, E., Lundberg, R., and Kolman, M., *Fundamental and practical aspects of paper-making with recycled fibers*. Industria della Carta (Italy), 1980.
9. Weise, J., Hiltunen, E., and Paulapuro, H., *Hornification of cellulosic pulp and measures to reverse it*. Papier, 1998(10A): p. V14-V19.
10. Billosta, V., Brändström, J., Cochaux, A., Joseleau, J.-P., and Ruel, K., *Ultrastructural organisation of the wood cell wall can explain modifications caused in fibers during the pulping process*. Cellulose chemistry and technology, 2006. **40**(3-4): p. 223-229.
11. Welf, E., Venditti, R., Hubbe, M., and Pawlak, J., *The effects of heating without water removal and drying on the swelling as measured by water retention value and degradation as measured by intrinsic viscosity of cellulose papermaking fibers*. Prog. Paper Recycling, 2005. **14**(3): p. 1-9.
12. Lyne, L. and Gallay, W., *The effect of drying and heating on the swelling of cellulose fibers and paper strength*. Tappi, 1950. **33**(9): p. 429-435.
13. Berthold, J. and Salmén, L., *Effects of mechanical and chemical treatments on the pore-size distribution in wood pulps examined by inverse size-exclusion chromatography*. Journal of pulp and paper science, 1997. **23**(6): p. J245-J253.
14. Lindström, T. and Kolman, M., *The effect of pH and electrolyte concentration during beating and sheet forming on paper strength [PFI mills, sheet forming, kraft pulps, mechanical properties, swelling]*. Svensk Papperstidning, 1982. **85**(3): p. R14.
15. Hamzeh, Y., Najafi, S.M.H., Hubbe, M.A., Salehi, K., and Firouzabadi, M.R.D., *Recycling potential of unbleached and bleached chemical pulps from juvenile and mature wood of Populus deltoides*. Holzforschung, 2012. **66**(2): p. 155-161.
16. Sarwar Jahan, M., *Changes of paper properties of nonwood pulp on recycling*. Tappi journal, 2003. **2**(7): p. 9-12.
17. Hubbe, M.A., Nazhad, M., and Sánchez, C., *Composting as a way to convert cellulosic biomass and organic waste into high-value soil amendments: A review*. BioResources, 2010. **5**(4): p. 2808-2854.

18. Lecourt, M., Sigoillot, J.-C., and Petit-Conil, M., *Cellulase-assisted refining of chemical pulps: Impact of enzymatic charge and refining intensity on energy consumption and pulp quality*. *Process biochemistry*, 2010. **45**(8): p. 1274-1278.
19. Batchelor, W., Kure, K.A., and Quellet, D., *Refining and the development of fibre properties*. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 1999. **14**(4): p. 285-291.
20. Bhat, G.R., Heitmann, J.A., and Joyce, T.W., *Novel techniques for enhancing the strength of secondary fiber*. *Tappi journal*, 1991. **74**(9): p. 151-157.
21. Baker, C.F., *Good practice for refining the types of fiber found in modern paper furnishes*. *Tappi Journal*, 1995. **78**(2): p. 147.
22. Baker, C.F., *Refining technology*. 2000: Pira International.
23. Ghosh, A.K., *Refining optimisation of secondary fibre-Use of Bijective Diagram technique*. *Appita journal*, 2006. **59**(1): p. 24.
24. Li, B., Li, H., Zha, Q., Bandekar, R., Alsaggaf, A., and Ni, Y., *Review: Effects of wood quality and refining process on TMP pulp and paper quality*. *BioResources*, 2011. **6**(3): p. 3569-3584.
25. Henriksson, G., *Polymer and Fiber Science*, in *Fiber Separation*. 2010, Royal Institute of Technology (KTH): Stockholm, Sweden.
26. Kappel, J., *Mechanical pulps: from wood to bleached pulp*. 1999, USA: TAPPI Press.
27. *Pulp and paper dictionary*. 2011; Disponible en: <http://www.paperonweb.com/dict.htm#b>.
28. Viljakainen, E., *Science and Technology-High-Quality Mechanical Pulps in Paper and Board Manufacture*. *Internationale Papierwirtschaft-IPW*, 2006(9): p. 47-51.
29. Marais, A. and Wågberg, L., *The use of polymeric amines to enhance the mechanical properties of lignocellulosic fibrous networks*. *Cellulose*, 2012. **19**(4): p. 1437-1447.
30. Puisto, A., Illa, X., Mohtaschemi, M., and Alava, M., *Modeling the rheology of nanocellulose suspensions*. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, 2012. **27**(2): p. 277.
31. Tahir, P.M., Zaini, L.H., Jonoobi, M., and Khalil, H.A., *Preparation of Nanocellulose from Kenaf (Hibiscus cannabinus L.) via Chemical and Chemo-mechanical Processes*, in *Handbook of Polymer Nanocomposites. Processing, Performance and Application*. 2015, Springer Berlin Heidelberg. p. 119-144.
32. Saito, T., Kimura, S., Nishiyama, Y., and Isogai, A., *Cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation of native cellulose*. *Biomacromolecules*, 2007. **8**(8): p. 2485-2491.
33. Besbes, I., Alila, S., and Boufi, S., *Nanofibrillated cellulose from TEMPO-oxidized eucalyptus fibres: effect of the carboxyl content*. *Carbohydrate Polymers*, 2011. **84**(3): p. 975-983.
34. Henriksson, M., Henriksson, G., Berglund, L., and Lindström, T., *An environmentally friendly method for enzyme-assisted preparation of microfibrillated cellulose (MFC) nanofibers*. *European Polymer Journal*, 2007. **43**(8): p. 3434-3441.
35. Zimmermann, T., Pöhler, E., and Geiger, T., *Cellulose fibrils for polymer reinforcement*. *Advanced engineering materials*, 2004. **6**(9): p. 754-761.
36. Saito, T. and Isogai, A., *TEMPO-mediated oxidation of native cellulose. The effect of oxidation conditions on chemical and crystal structures of the water-insoluble fractions*. *Biomacromolecules*, 2004. **5**(5): p. 1983-1989.



37. Adam, W., Saha-Möller, C.R., and Ganeshpure, P.A., *Synthetic applications of nonmetal catalysts for homogeneous oxidations*. Chemical reviews, 2001. **101**(11): p. 3499-3548.
38. Gamelas, J.A.F., Pedrosa, J., Lourenco, A.F., Mutje, P., Gonzalez, I., Chinga-Carrasco, G., Singh, G., and Ferreira, P.J.T., *On the morphology of cellulose nanofibrils obtained by TEMPO-mediated oxidation and mechanical treatment*. Micron (Oxford, England : 1993), 2015. **72**: p. 28-33.
39. Microfluidics. 2013; Disponible en: <http://www.microfluidicscorp.com/>.
40. Dufresne, A., *Nanocellulose: from nature to high performance tailored materials*. 2012, Berlin, Germany: Walter de Gruyter.
41. Chaker, A., Alila, S., Mutjé, P., Vilar, M.R., and Boufi, S., *Key role of the hemicellulose content and the cell morphology on the nanofibrillation effectiveness of cellulose pulps*. Cellulose, 2013. **20**(6): p. 2863-2875.
42. Rojo, E., Peresin, M.S., Sampson, W.W., Hoeger, I.C., Vartiainen, J., Laine, J., and Rojas, O.J., *A comprehensive investigation to understand the effect of residual lignin on the physical, barrier, mechanical and surface properties of nanocellulose films (Accepted manuscript)*. Green Chemistry, 2015.
43. Ahola, S., Österberg, M., and Laine, J., *Cellulose nanofibrils—adsorption with poly (amideamine) epichlorohydrin studied by QCM-D and application as a paper strength additive*. Cellulose, 2008. **15**(2): p. 303-314.
44. Eriksen, O., Syverud, K., and Gregersen, O., *The use of microfibrillated cellulose produced from kraft pulp as strength enhancer in TMP paper*. Nordic Pulp & Paper Research Journal, 2008. **23**(3): p. 299-304.
45. González, I., Boufi, S., Pèlach, M.A., Alcalà, M., Vilaseca, F., and Mutjé, P., *Nanofibrillated cellulose as paper additive in eucalyptus pulps*. BioResources, 2012. **7**(4): p. 5167-5180.
46. Lindström, T., Fellers, C., Ankerfors, M., and Glad-Nordmark, G., *On the strength mechanism of dry strengthening of paper with nanocellulose*, in *Recent advances in Cellulose Nanotechnology Research*. 2014: Trondheim, Norway.
47. UNESCO. *Desarrollo Sostenible*. Disponible en: <http://www.unesco.org/es/higher-education/reform/sustainable-development/>.
48. *Nuestro futuro común*. Disponible en: <http://www.upv.es/contenidos/CAMUNISO/info/U0506189.pdf>.
49. *MRC Laboratory of MOlecular Biology*. 2015; Disponible en: <http://www.mrc-lmb.cam.ac.uk/genomes/date/1ece.html>.
50. Torres, C., Negro, C., Fuente, E., and Blanco, A., *Enzymatic approaches in paper industry for pulp refining and biofilm control*. Applied microbiology and biotechnology, 2012. **96**(2): p. 327-344.
51. Ehrenfeld, J. and Gertler, N., *Industrial ecology in practice: the evolution of interdependence at Kalundborg*. Journal of industrial Ecology, 1997. **1**(1): p. 67-79.
52. Puig, R., Rius, A., Martí, E., Solé, M., Riba, J., and Fullana, P., *Ecologia industrial aplicada al sector paperer de Catalunya*. Afinidad, 2008. **65**(536).
53. Trisan, F., *Ecología Industrial: Intercambio de productos en el sector papelero.*, 2003. Proyecto final de carrera. Escola Superior d'Enginyeria Industrial de Terrassa. Terrassa, España.



54. Houben, F., *Industrial Ecology in the Catalan paper and cardboard industry*, 2003. Proyecto final de carrera. University of Utrecht y Escola Superior d'Enginyeria Industrial de Terrassa. Utrecht, Países Bajos y Terrassa, España.
55. Notarnicola, B., Raggi, A., Puig Vidal, R., Argelich, M., Solé Gustems, M., Bautista, S., Riba Ruiz, J.-R., Fullana Palmer, P., Gazulla, C., and Calvet Puig, M.D., *Industrial ecology as a planning approach for a sustainable tanning industrial estate*. Society of Leather Technologists and Chemists, 2008. **92**(6): p. 238-244.
56. Costa, I., Massard, G., and Agarwal, A., *Waste management policies for industrial symbiosis development: case studies in European countries*. Journal of Cleaner Production, 2010. **18**(8): p. 815-822.
57. Ayres, R.U. and Ayres, L., *A handbook of industrial ecology*, ed. R.U. Ayres. 2002, Cheltenham, UK: Edward Elgar Publishing.
58. Wolf, A. and Petersson, K., *Industrial symbiosis in the Swedish forest industry*. Progress in Industrial Ecology, an International Journal, 2007. **4**(5): p. 348-362.
59. Ellen MacArthur Foundation, *Towards the Circular Economy: an economic and business rationale for an accelerated transition*. 2012.
60. Unión Europea, *Comunicación de la Comisión al Parlamento Europeo, al Consejo, al Comité Económico y Social Europeo y al Comité de las Regiones*. Comunicación sobre las redes y la Internet del futuro, 2012: p. 8.
61. McDonough, W. and Braungart, M., *Cradle to cradle: Remaking the way we make things*. 2010, United States: North Point Press.
62. Allwood, J., Ashby, M., Gutowski, T., and Worrell, E., *Material Efficiency: A White Paper*. Resources, Conservation and Recycling, 2011. **55**(3): p. 362-381.
63. European Commission, *Community strategy for waste management*, en *Resolution of 24 February 1997*. 1997. Disponible en: [http://cordis.europa.eu/news/rcn/7937\\_en.html](http://cordis.europa.eu/news/rcn/7937_en.html)
64. European Union, *Directive 2008/98/EC of the European Parliament and of the Council of 19 November 2008 on waste and repealing certain Directives*, en *Official Journal of the European Union*. 2008. Disponible en: <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:32008L0098&from=EN>
65. Consoli, F., *Guidelines for life-cycle assessment: a code of practice*. Ed. 1 ed. 1993, Pensacola, FL: Society of Environmental Toxicology and Chemistry (SETAC).
66. ISO, *14044: Environmental management—life cycle assessment—requirements and guidelines*. 2006.
67. Baitz, M., Albrecht, S., Brauner, E., Broadbent, C., Castellan, G., Conrath, P., Fava, J., Finkbeiner, M., Fischer, M., and i Palmer, P.F., *LCA's theory and practice: like ebony and ivory living in perfect harmony?* The International Journal of Life Cycle Assessment, 2013. **18**(1): p. 5-13.
68. European Commission, *International Reference Life Cycle Data System (ILCD) Handbook - General guide for Life Cycle Assessment - Detailed guidance*. 2010: Luxembourg.
69. Wolf, M.A., Pant, R., Chomkamsri, K., Sala, S., and Pennington, D., *The International Reference Life Cycle Data System (ILCD) Handbook: Towards More Sustainable Production and Consumption for a Resource-efficient Europe*. 2012: Publications Office.

70. Thomson and Reuters. *Web of Science*. Disponible en: <http://apps.webofknowledge.com/>.
71. Turbak, A.F., Snyder, F.W., and Sandberg, K.R., *Suspensions containing microfibrillated cellulose*. 1985, Google Patents.
72. González, I., Alcalà, M., Chinga-Carrasco, G., Vilaseca, F., Boufi, S., and Mutjé, P., *From paper to nanopaper: evolution of mechanical and physical properties*. *Cellulose*, 2014. **21**(4): p. 2599-2609.
73. Pääkkö, M., Ankerfors, M., Kosonen, H., Nykänen, A., Ahola, S., Österberg, M., Ruokolainen, J., Laine, J., Larsson, P., and Ikkala, O., *Enzymatic hydrolysis combined with mechanical shearing and high-pressure homogenization for nanoscale cellulose fibrils and strong gels*. *Biomacromolecules*, 2007. **8**(6): p. 1934-1941.
74. Ankerfors, M., *Microfibrillated cellulose: Energy-efficient preparation techniques and key properties*, 2012. Tesis de licenciatura. Royal Institute of Technology (KTH). Stockholm, Sweden.
75. Siró, I., Plackett, D., Hedenqvist, M., Ankerfors, M., and Lindström, T., *Highly transparent films from carboxymethylated microfibrillated cellulose: The effect of multiple homogenization steps on key properties*. *Journal of Applied Polymer Science*, 2011. **119**(5): p. 2652-2660.
76. Zimmermann, T., Bordeanu, N., and Strub, E., *Properties of nanofibrillated cellulose from different raw materials and its reinforcement potential*. *Carbohydrate Polymers*, 2010. **79**(4): p. 1086-1093.
77. Ferrer, A., Quintana, E., Filpponen, I., Solala, I., Vidal, T., Rodríguez, A., Laine, J., and Rojas, O.J., *Effect of residual lignin and heteropolysaccharides in nanofibrillar cellulose and nanopaper from wood fibers*. *Cellulose*, 2012. **19**(6): p. 2179-2193.
78. Ferrer, A., Filpponen, I., Rodríguez, A., Laine, J., and Rojas, O.J., *Valorization of residual Empty Palm Fruit Bunch Fibers (EPFBF) by microfluidization: production of nanofibrillated cellulose and EPFBF nanopaper*. *Bioresource technology*, 2012. **125**: p. 249-255.
79. Chinga-Carrasco, G. and Syverud, K., *Computer-assisted quantification of the multi-scale structure of films made of nanofibrillated cellulose*. *Journal of Nanoparticle Research*, 2010. **12**(3): p. 841-851.
80. Syverud, K., Chinga-Carrasco, G., Toledo, J., and Toledo, P.G., *A comparative study of Eucalyptus and Pinus radiata pulp fibres as raw materials for production of cellulose nanofibrils*. *Carbohydrate Polymers*, 2011. **84**(3): p. 1033-1038.
81. Kolakovic, R., Laaksonen, T., Peltonen, L., Laukkanen, A., and Hirvonen, J., *Spray-dried nanofibrillar cellulose microparticles for sustained drug release*. *International Journal of Pharmaceutics*, 2012. **430**(1-2): p. 47-55.
82. Kolakovic, R., Peltonen, L., Laukkanen, A., Hirvonen, J., and Laaksonen, T., *Nanofibrillar cellulose films for controlled drug delivery*. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 2012. **82**(2): p. 308-315.
83. Plackett, D.V., Letchford, K., Jackson, J.K., and Burt, H.M., *A review of nanocellulose as a novel vehicle for drug delivery*. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 2014. **29**(1): p. 105-118.

84. Fang, Z., Zhu, H., Yuan, Y., Ha, D., Zhu, S., Preston, C., Chen, Q., Li, Y., Han, X., and Lee, S., *Novel Nanostructured Paper with Ultrahigh Transparency and Ultrahigh Haze for Solar Cells*. Nano letters, 2014. **14**(2): p. 765-773.
85. Zhu, H., Fang, Z., Preston, C., Li, Y., and Hu, L., *Transparent paper: fabrications, properties, and device applications*. Energy & Environmental Science, 2014. **7**(1): p. 269-287.
86. Kisonen, V., Prakobna, K., Xu, C., Salminen, A., Mikkonen, K.S., Valtakari, D., Eklund, P., Seppala, J., Tenkanen, M., and Willfor, S., *Composite films of nanofibrillated cellulose and O-acetyl galactoglucomannan (GGM) coated with succinic esters of GGM showing potential as barrier material in food packaging*. Journal of Materials Science, 2015. **50**(8): p. 3189-3199.
87. Aulin, C., Netrval, J., Wågberg, L., and Lindström, T., *Aerogels from nanofibrillated cellulose with tunable oleophobicity*. Soft Matter, 2010. **6**(14): p. 3298-3305.
88. Zhang, Z., Sèbe, G., Rentsch, D., Zimmermann, T., and Tingaut, P., *Ultralightweight and Flexible Silylated Nanocellulose Sponges for the Selective Removal of Oil from Water*. Chemistry of Materials, 2014. **26**(8): p. 2659-2668.
89. Auad, M.L., Contos, V.S., Nutt, S., Aranguren, M.I., and Marcovich, N.E., *Characterization of nanocellulose-reinforced shape memory polyurethanes*. Polymer International, 2008. **57**(4): p. 651-659.
90. Alcalá, M., González, I., Boufi, S., Vilaseca, F., and Mutjé, P., *All-cellulose composites from unbleached hardwood kraft pulp reinforced with nanofibrillated cellulose*. Cellulose, 2013. **20**(6): p. 2909-2921.
91. Delgado-Aguilar, M., González, I., Pèlach, M.A., De La Fuente, E., Negro, C., and Mutjé, P., *Improvement of deinked old newspaper/old magazine pulp suspensions by means of nanofibrillated cellulose addition*. Cellulose, 2015. **22**(1): p. 789-802.
92. Gutmann, H., Nelson, W., and Yerke, J., *Rule 41 implications for linerboard producers*. Tappi journal, 1993. **76**(1): p. 158-163.
93. Kerman, N., Wirth, B., and Welt, T., *First operational experience with the high efficiency synthetic dry strength agents*. Wochenblatt fur Papierfabrikation, 2009. **137**(15-16): p. 711-715.
94. Nordström, B. and Norman, B., *Effects of grammage on paper properties for twin-wire roll forming of TMP*. Journal of pulp and paper science, 1995. **21**(12): p. J427-J431.
95. González, I., Vilaseca, F., Alcalá, M., Pèlach, M., Boufi, S., and Mutjé, P., *Effect of the combination of biobeating and NFC on the physico-mechanical properties of paper*. Cellulose, 2013. **20**(3): p. 1425-1435.
96. Sehaqui, H., Zhou, Q., and Berglund, L., *Nanofibrillated cellulose for enhancement of strength in high-density paper structures*. Nord Pulp Pap Res J, 2013. **28**(2): p. 182.
97. Mörseburg, K. and Chinga-Carrasco, G., *Assessing the combined benefits of clay and nanofibrillated cellulose in layered TMP-based sheets*. Cellulose, 2009. **16**(5): p. 795-806.
98. Nypelo, T., Osterberg, M., and Laine, J., *Tailoring surface properties of paper using nanosized precipitated calcium carbonate particles*. ACS applied materials & interfaces, 2011. **3**(9): p. 3725-3731.

99. Ankerfors, M., Lindström, T., and Söderberg, D., *The use of microfibrillated cellulose in fine paper manufacturing: Results from a pilot scale papermaking trial*. Nordic Pulp & Paper Research Journal, 2014. **29**(3): p. 476-483.
100. Shinoda, R., Saito, T., Okita, Y., and Isogai, A., *Relationship between length and degree of polymerization of TEMPO-oxidized cellulose nanofibrils*. Biomacromolecules, 2012. **13**(3): p. 842-849.
101. Brodin, F.W., Gregersen, O.W., and Syverud, K., *Cellulose nanofibrils: Challenges and possibilities as a paper additive or coating material-A review*. Nordic Pulp & Paper Research Journal, 2014. **29**(1): p. 156-166.
102. Spence, K.L., Venditti, R.A., Rojas, O.J., Habibi, Y., and Pawlak, J.J., *A comparative study of energy consumption and physical properties of microfibrillated cellulose produced by different processing methods*. Cellulose, 2011. **18**(4): p. 1097-1111.
103. Ankerfors, M., *Microfibrillated cellulose: Energy-efficient preparation techniques and applications in paper*, 2015. Tesis doctoral. Royal Institute of Technology (KTH). Stockholm, Sweden.
104. Wallenberg. *Energy-efficient method for producing nanocellulose*. 2015; Disponible en: <http://mwp.org/energy-efficient-method-for-producing-nanocellulose/>.
105. Naderi, A., Lindström, T., Sundström, J., Pettersson, T., Flodberg, G., and Erlandsson, J., *Microfluidized carboxymethyl cellulose modified pulp: a microfibrillated cellulose system with some attractive properties*. Cellulose, 2015. **22**(2): p. 1159-1173.
106. Yokota, S., Matsuo, K., Kitaoka, T., and Wariishi, H., *Specific interaction acting at a cellulose-binding domain/cellulose interface for papermaking application*. BioResources, 2008. **3**(4): p. 1030-1041.
107. Yokota, S., Matsuo, K., Kitaoka, T., and Wariishi, H., *Retention and paper-strength characteristics of anionic polyacrylamides conjugated with carbohydrate-binding modules*. BioResources, 2009. **4**(1): p. 234-244.
108. Suchy, M., Hakala, T., Kangas, H., Kontturi, E., Tammelin, T., Pursula, T., and Vuorinen, T., *Effects of commercial cellobiohydrolase treatment on fiber strength and morphology of bleached hardwood pulp 10th EWLP, Stockholm, Sweden, August 25–28, 2008*. Holzforschung, 2009. **63**(6): p. 731-736.
109. Garcia, O., Torres, A., Colom, J., Pastor, F., Diaz, P., and Vidal, T., *Effect of cellulase-assisted refining on the properties of dried and never-dried eucalyptus pulp*. Cellulose, 2002. **9**(2): p. 115-125.
110. Gil, N., Gil, C., Amaral, M.E., Costa, A.P., and Duarte, A.P., *Use of enzymes to improve the refining of a bleached Eucalyptus globulus kraft pulp*. Biochemical Engineering Journal, 2009. **46**(2): p. 89-95.
111. Kim, H. J., Jo, B. M., and Lee, S. H., *Potential for Energy Saving in Refining of Cellulase-Treated Kraft Pulp*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2006. **12**(4): p. 578-583.
112. Bajpai, P.K., *Solving the problems of recycled fiber processing with enzymes*. BioResources, 2010. **5**(2): p. 1311-1325.
113. Bajpai, P.K., *Enzymes in pulp and paper process*. 1997, San Francisco, California: Miller Free-man Books.
114. Bajpai, P. and Bajpai, P.K., *Deinking with enzymes: a review*. Tappi journal, 1998. **81**(12): p. 111-117.

115. Skals, P.B., Krabek, A., Nielsen, P.H., and Wenzel, H., *Environmental assessment of enzyme assisted processing in pulp and paper industry*. The International Journal of Life Cycle Assessment, 2008. **13**(2): p. 124-132.
116. Fullana, P., Betz, M., Hischer, R., and Puig, R., *Life Cycle Assessment Applications: results from COST action 530*. AENOR. 2009, Emerald Group Publishing, Madrid.
117. ISO, *14040: Environmental Management: Life Cycle Assessment: Principles and Framework*. Vol. 14040. 1997: ISO.
118. ISO, *Environmental Management: Life Cycle Assessment; Requirements and Guidelines*. 2006, ISO.
119. ISO, *14025: Etiquetas y declaraciones ambientales. Declaraciones ambientales tipo III. Principios y procedimientos*. 2007.
120. Politecnico di Milano, *Processed paper and paperboard (PCR 2010:14)*, en 2010. Disponible en: [http://www.environdec.com/en/PCR/Detail/pcr2010-14#.VY0WC\\_ntlHx](http://www.environdec.com/en/PCR/Detail/pcr2010-14#.VY0WC_ntlHx)
121. ANFEC, *Labels, sleeves or linerless (or similar print media products) made of paper, plastic or other materials (PCR 2015:01)*, en 2015. Disponible en: <http://environdec.com/en/PCR/Detail/?Pcr=9977#.VY0bePntlHw>
122. Politecnico di Milano, *Uncoated kraftliner and other uncoated kraft paper etc. (PCR 2010:15)*, en 2010. Disponible en: <http://www.environdec.com/en/PCR/Detail/pcr2010-15#.VY0YfvntlHw>
123. Alliance for Beverage Cartons and the Environment, *Beverage Cartons (PCR 2011:04)*, en 2011. Disponible en: [http://environdec.com/en/PCR/Detail/?Pcr=5964#.VY0bE\\_ntlHw](http://environdec.com/en/PCR/Detail/?Pcr=5964#.VY0bE_ntlHw)
124. Life Cycle Engineering, *Containers of paper and paperboard (PCR 2010:17), being updated.*, en 2010. Disponible en: <http://environdec.com/en/PCR/Detail/pcr2010-17#.VY0cZPntlHw>
125. Forest Products Association of Canada, *Life Cycle Assessment and Forest Products: A White Paper*, en 2010. Disponible en: <http://www.pwc.com/gx/en/forest-paper-packaging/pdf/fpac-lca-white-paper.pdf>
126. Frühwald, A. and Solberg, B., *Life-cycle Analysis: A Challenge for Forestry and Forest Industry; Proceedings of the International Workshop Organised by the European Forest Institute and the Federal Research Centre for Forestry and Forest Products, 3-5 May 1995, Hamburg, Germany*. 1995: European Forest Institute.
127. FEFCO, *European database for corrugated board life cycle studies*. European Federation of Corrugated Board Manufacturers, European Association of Makers of Corrugated Base Papers & Organisation, EC (Eds.), 2006.
128. Corrugated packaging alliance, *Corrugated Packaging Life-cycle Assessment Summary Report*. 2010, PE-Americas and Five Winds International.
129. Albrecht, S., Brandstetter, P., Beck, T., Fullana-i-Palmer, P., Grönman, K., Baitz, M., Deimling, S., Sandilands, J., and Fischer, M., *An extended life cycle analysis of packaging systems for fruit and vegetable transport in Europe*. The International Journal of Life Cycle Assessment, 2013. **18**(8): p. 1549-1567.
130. Holland, A.L., *Environmental life cycle assessment of packaging paper with pulp bleaching alternatives*. 2013.
131. Corporation, E.I., *Life Cycle Assessment of Deinked and Virgin Pulp*. 2012.



132. ISO, 5262-2: *Pulps -- Laboratory beating -- Part 2: PFI mill method*. 2011.
133. ISO302, ISO 302:2004: *Pulps -- Determination of Kappa number*. International Organization for Standardization, 2004.
134. AENOR, UNE 57-039-92: *Parte 2 : determinación del índice de viscosidad : límite de celulosa en disoluciones diluidas : método del complejo hierro (III) - tártaro sódico (EWNN mod NACI)*. 1992, AENOR.
135. Henriksson, M., Berglund, L.A., Isaksson, P., Lindstrom, T., and Nishino, T., *Cellulose nanopaper structures of high toughness*. *Biomacromolecules*, 2008. **9**(6): p. 1579-1585.
136. TAPPI, U., 256. 2011. *Water retention value (WRV)*. TAPPI Test Method. Atlanta, GA, USA.
137. ISO, 5269-2: *Pulps -- Preparation of laboratory sheets for physical testing -- Part 2: Rapid-Köthen method*. 2004.
138. Lavoine, N., Desloges, I., Dufresne, A., and Bras, J., *Microfibrillated cellulose—Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review*. *Carbohydrate polymers*, 2012. **90**(2): p. 735-764.
139. ISO, 5267-1: *Pulps -- Determination of drainability -- Part 1: Schopper - Riegler method*. 1999.
140. ISO, 1924-2: *Paper and board -- Determination of tensile properties -- Part 2: Constant rate of elongation method (20 mm/min)*. 2008.
141. ISO, 1974: *Paper -- Determination of tearing resistance - Elmendorf method*. 2012.
142. IGGESUND Holmen Group. *Complex physical properties*. Disponible en: <http://www.iggesund.com/iggesund/IAM/RM/Complex-physical-properties/>.
143. TAPPI, 569 om-14 *Internal bond strength (Scott type), Test Method*.
144. Technology, A.P. *Scott Plybond*. 2014; Disponible en: [http://www.appliedpapertech.com/images/test\\_images/scottplybond.jpg](http://www.appliedpapertech.com/images/test_images/scottplybond.jpg).
145. ISO, 2758: *Paper -- Determination of bursting strength*. 2014.
146. ISO, 5636-5: *Paper and board -- Determination of air permeance (medium range) -- Part 5: Gurley method*. 2013.
147. TAPPI, 425 om-11. *Opacity of paper (15/d geometry, illuminant A/2°, 89% reflectance backing and paper backing)*.
148. Saito, T., Nishiyama, Y., Putaux, J.-L., Vignon, M., and Isogai, A., *Homogeneous suspensions of individualized microfibrils from TEMPO-catalyzed oxidation of native cellulose*. *Biomacromolecules*, 2006. **7**(6): p. 1687-1691.
149. Isogai, A., Saito, T., and Fukuzumi, H., *TEMPO-oxidized cellulose nanofibers*. *Nanoscale*, 2011. **3**(1): p. 71-85.
150. Carrasco, F., Mutjé, P., and Pelach, M., *Control of retention in paper-making by colloid titration and zeta potential techniques*. *Wood science and technology*, 1998. **32**(2): p. 145-155.
151. Orblin, E. and Fardim, P., *Interactions between cationic polyelectrolyte and pulp fines*. *BioResources*, 2011. **6**(3): p. 2340-2355.
152. Saito, T., Hirota, M., Tamura, N., Kimura, S., Fukuzumi, H., Heux, L., and Isogai, A., *Individualization of nano-sized plant cellulose fibrils by direct surface carboxylation using TEMPO catalyst under neutral conditions*. *Biomacromolecules*, 2009. **10**(7): p. 1992-1996.

153. Janardhnan, S. and Sain, M.M., *Isolation of cellulose microfibrils—an enzymatic approach*. Bioresources, 2007. **1**(2): p. 176-188.
154. Chongrak, K., Eric, H., Noureddine, A., and Jean, P., *Application of Methylene Blue Adsorption to Cotton Fiber Specific Surface Area Measurement*. Journal of Cotton Science, 1998. **2**: p. 164-173.
155. Gamelas, J.A., *The surface properties of cellulose and lignocellulosic materials assessed by inverse gas chromatography: a review*. Cellulose, 2013. **20**(6): p. 2675-2693.
156. Lu, J., Askeland, P., and Drzal, L.T., *Surface modification of microfibrillated cellulose for epoxy composite applications*. Polymer, 2008. **49**(5): p. 1285-1296.
157. Pääkkö, M., Vapaavuori, J., Silvennoinen, R., Kosonen, H., Ankerfors, M., Lindström, T., Berglund, L.A., and Ikkala, O., *Long and entangled native cellulose I nanofibers allow flexible aerogels and hierarchically porous templates for functionalities*. Soft Matter, 2008. **4**(12): p. 2492-2499.
158. Siqueira, G., Bras, J., and Dufresne, A., *New process of chemical grafting of cellulose nanoparticles with a long chain isocyanate*. Langmuir, 2009. **26**(1): p. 402-411.
159. Wikipedia. *PolyDADMAC*. 2014; Disponible en: <https://en.wikipedia.org/wiki/PolyDADMAC#/media/File:PolyDADMAC.png>.
160. Huber, P., Carré, B., and Petit-Conil, M., *The influence of TMP fibre flexibility on flocculation and formation*. BioResources, 2008. **3**(4): p. 1218-1227.
161. Hubbe, M.A. and Heitmann, J.A., *Review of factors affecting the release of water from cellulosic fibers during paper manufacture*. BioResources, 2007. **2**(3): p. 500-533.
162. Wang, X., Maloney, T.C., and Paulapuro, H., *Internal fibrillation in never-dried and once-dried chemical pulps*. 2002.
163. Paradis, M.A., Genco, J.M., Bousfield, D.W., Hassler, J.C., and Wildfong, V., *Determination of drainage resistance coefficients under known shear rate*. Tappi J, 2002. **1**(8): p. 12-18.
164. Wildfong, V., Genco, J., Bousfield, D., and Hassler, J. *A twin wire drainage model for various blade configurations*. in *Proc. TAPPI Spring Technical Conf.* 2003.
165. Lehto, J.H., *Characterization of mechanical and chemical pulp fibers*, in *58th Appita annual conference and exhibition*. 2004: Canberra, ACT, Australia.
166. Kang, T. and Paulapuro, H., *Effect of external fibrillation on paper strength*. PULP AND PAPER CANADA-ONTARIO-, 2006. **107**(7/8): p. 51.
167. Batchelor, W. and He, J., *A new method for determining the relative bonded area*. Tappi Journal, 2005. **4**(6): p. 23.
168. Batchelor, W.J. and Kibblewhite, R.P., *Calculation of the relative bonded area and scattering coefficient from sheet density and fibre shape*. Holzforschung, 2006. **60**(3): p. 253-258.
169. Dasgupta, S., *Mechanism of paper tensile-strength development due to pulp beating*. Tappi journal (USA), 1994.
170. Wågberg, L., Gustafsson, E., Utsel, S., Johansson, E., Ankerfors, C., and Marais, A. *Use of thin, tailored Layer-by-Layer (LbL) films to increase the mechanical properties of fibrous networks*. in *Abstract of Papers of the American Chemical Society*. 2012.

171. Cao, B., Tschirner, U., and Ramaswamy, S., *A study of changes in wet-fiber flexibility and surface condition of recycled fibers*. Paperi ja puu, 1999. **81**(2): p. 117-122.
172. Somwang, K., Enomae, T., and Onabe, F., *Effect of Fiber Hornification in Recycling on Bonding Potential at Interfiber Crossings-Confocal Laser-scanning Microscopy*. Japan Tappi Journal, 2002. **56**(2): p. 79-85.
173. Taipale, T., Österberg, M., Nykänen, A., Ruokolainen, J., and Laine, J., *Effect of microfibrillated cellulose and fines on the drainage of kraft pulp suspension and paper strength*. Cellulose, 2010. **17**(5): p. 1005-1020.
174. Kibblewhite, R.P., *Effect of beating on fibre morphology and fibre surface structure*. Appita journal, 1972. **26**(3): p. 196-202.
175. Salmi, J., Nypelö, T., Österberg, M., and Laine, J., *Layer structures formed by silica nanoparticles and cellulose nanofibrils with cationic polyacrylamide (C-PAM) on cellulose surface and their influence on interactions*. BioResources, 2009. **4**(2): p. 602-625.
176. Taegwang Chemicals Co., L. *Retention Aids - TGsys Series*. 2008; Disponible en: <http://www.tradekorea.com/product/detail/P309699/Retention-Aids--TGsys-Series.html>.
177. Ek, M., Gellerstedt, G., and Henriksson, G., *Wood chemistry and wood biotechnology*. Vol. 1. 2009: Walter de Gruyter.
178. Momeni, M.H., *Structural insights into the catalytic mechanism, protein dynamics, inhibition and thermostability of GH7 cellobiohydrolases*, 2014. Royal Institute of Technology (KTH). Stockholm, Sweden.
179. Page, D., *A theory for tensile strength of paper*. Tappi, 1969. **52**(4): p. 674-&.
180. Josset, S., Orsolini, P., Siqueira, G., Tejado, A., Tingaut, P., and Zimmermann, T., *Energy consumption of the nanofibrillation of bleached pulp, wheat straw and recycled newspaper through a grinding process*. Nord Pulp Pap Res J, 2014. **29**: p. 167-175.
181. Besbes, I., Vilar, M.R., and Boufi, S., *Nanofibrillated cellulose from Alfa, Eucalyptus and Pine fibres: Preparation, characteristics and reinforcing potential*. Carbohydrate polymers, 2011. **86**(3): p. 1198-1206.
182. Chaker, A., Alila, S., Mutje, P., Vilar, M.R., and Boufi, S., *Key role of the hemicellulose content and the cell morphology on the nanofibrillation effectiveness of cellulose pulps*. Cellulose, 2013. **20**(6): p. 2863-2875.
183. Rodionova, G., Saito, T., Lenes, M., Eriksen, Ø., Gregersen, Ø., Kuramae, R., and Isogai, A., *TEMPO-mediated oxidation of Norway spruce and Eucalyptus pulps: preparation and characterization of nanofibers and nanofiber dispersions*. Journal of Polymers and the Environment, 2013. **21**(1): p. 207-214.