

Treball final de grau

Estudi: Grau en Enginyeria Química

Títol: Millora de les propietats de paper produït a partir de fibres reciclades mitjançant l'addició de nanofibres de cel·lulosa en massa i superfície.

Document: Memòria

Alumne: Jordi Gironès i Campasol

Tutor: Marc Delgado Aguilar

Departament: Eng. Química, Agrària i Tecnologia Alimentària

Àrea: Eng. Química

Convocatòria (mes/any): Setembre 2016

AGRAÏMENTS

Al doctor Marc Delgado i al doctor Pere Mutjè, per a la seva tutela, transferència de coneixement, disponibilitat i implicació durant la realització d'aquest treball final de grau.

Al grup de recerca LEPAMAP, per l'assessorament i recolzament rebut durant tot aquest període.

Als meus pares, en Pere i la Carme, per el seu recolzament i suport diari en els moments difícils.

A la Marta, per la comprensió i suport rebut diàriament durant aquest període.

Per últim, agrair als meus amics la comprensió i preocupació que han mostrat per què aquest projecte sortís bé.

ABREVIATURES

CNF: Nanofibres de cel·lulosa

CS: Cost de subministraments

DC: Demanda catiònica

d_{CNF}: Diàmetre de les CNF

F: Força aplicada

G: Gramatge

HCl: Àcid clorhídric

ISO: *International Organization for Standardization*

LEPAMAP: Laboratori d'Enginyeria Paperera i Materials Polímers

LR: Longitud de ruptura

MORFI: Anàlisi morfològic de les fibres

NaBr: Bromur sòdic

NaClO: Hipoclorit sòdic

NaOH: Hidròxid sòdic

P⁺_{AdS}: Poly-DADMAC adherit superficialment

Poly-DADMAC: Clorur de polidialildimetilamoni

S_{CNF}: Superfície específica de les CNF

SEM: Scanning electron microscopy

S_{Poly-DADMAC}: Superfície del Poly-DADMAC

°SR: Grau Schopper

TEMPO: 2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxil

TI: Tensile Index

Tx: Taxa de grups carboxils

V_{CNF} : Volum de les CNF

WRV : *Water Retention Value*

ρ : Densitat

σ_{CNF} : Superfície específica de les CNF

η : Viscositat intrínseca

η_{esp} : Viscositat específica

η_{inh} : Viscositat inherent

η_{red} : Viscositat reduïda

η_{rel} : Viscositat relativa

ÍNDIX DE CONTINGUT

1 INTRODUCCIÓ	1
1.1 Antecedents.....	2
1.2 Objectius.....	4
1.3 Abast.....	5
1.4 El reciclatge de les fibres i les seves conseqüències	5
1.5 Tècniques de millora de les propietats del paper.....	7
1.5.1 Addició de nanofibres de cel·lulosa.....	7
1.5.2 Refinat mecànic i els agents de resistència en sec.....	9
1.5.3 Refí enzimàtic o biorefí.....	11
2 FONAMENTS TEÒRICS	12
2.1 El paper	12
2.1.1 Estructura de la fibra	13
2.1.2 Composició química de la fibra	14
2.2 Nanotecnologia	17
2.3 Nanofibres de cel·lulosa (CNF).....	19
2.4 Aplicació superficial de nanofibres de cel·lulosa.....	20
3 MATERIALS, EQUIPS I MÈTODES	23
3.1 Materials	23
3.2 Mètodes i Equips	25
3.2.1 Obtenció de les CNF per oxidació TEMPO	25
3.2.2 Caracterització de les CNF	27
3.2.3 Preparació de les suspensions papereres	35
3.2.4 Addició de nanofibres de cel·lulosa en massa	39
3.2.5 Preparació de les fulles de paper.....	40
3.2.6 Aplicació superficial de nanofibres de cel·lulosa	41
3.2.7 Caracterització físico-mecànica de les suspensions fibroses i els papers.....	43

4 RESULTATS I DISCUSSIÓ	48
4.1 Composició química de la fibra d'eucaliptus blanquejada.....	49
4.2 Fabricació i caracterització de les CNF (15 mmols d'hipoclorit sòdic)	52
4.2.1 Pretractament i desestructuració de la fibra	53
4.2.2 Caracterització de les CNF	54
4.3 Addició de CNF en massa a una suspensió de fibres de tina de cap de màquina	60
4.3.1 Caracterització de la suspensió de fibres secundàries	61
4.4 Addició de CNF en massa a una suspensió de fibres reciclades obtinguda al grup LEPAMAP	70
4.4.1 Caracterització de la suspensió de fibres secundàries	71
4.5 Aplicació de CNF en superfície a una suspensió de fibres de tina de cap de màquina	80
4.5.1 Caracterització de les mostres de paper recobertes amb les suspensions A, B i C	81
4.6 Aplicació de CNF en superfície a una suspensió de fibres reciclades obtinguda al grup LEPAMAP	92
4.6.1 Caracterització de les mostres de paper recobertes amb les suspensions A, B i C	92
5 CONCLUSIONS.....	107
6 PRESSUPOST.....	110
6.1 Material utilitzat.....	110
6.2 Mà d'obra.....	111
6.3 Cost de subministraments	111
6.4 Cost total del projecte	111
7 PLANIFICACIÓ DEL TREBALL	113
8 BIBLIOGRAFIA	114

ÍNDIX DE TAULES

Taula 3.1	Tipus de vareta de l'equip d'estucat. Desviació estàndard entre parèntesi.	42
Taula 3.2	Suspensions de recobriment per a l'aplicació superficial del paper	42
Taula 4.1	Composició química de la fibra blanquejada d'eucaliptus	49
Taula 4.2	Composició química de la fibra blanquejada de pi	50
Taula 4.3	Caracterització de les CNF-TEMPO.15 obtingudes a partir de pasta blanquejada d'eucaliptus.	54
Taula 4.4	Preus de producció de diferents tipus de CNF	59
Taula 4.5	Propietats físico-mecàniques i capacitat de drenatge de la suspensió de tina de cap de màquina. Desviació estàndard entre parèntesi	62
Taula 4.6	Propietats morfològiques de la suspensió classificada de tina de cap de màquina. Desviació estàndard entre parèntesi	64
Taula 4.7	Resistència a tracció i capacitat de drenatge de la suspensió industrial classificada. Desviació estàndard entre parèntesi	66
Taula 4.8	Resistència a tracció i capacitat de drenatge de la suspensió industrial classificada amb l'addició d'un 3% de CNF. Desviació estàndard entre parèntesi	69
Taula 4.9	Propietats físico-mecàniques i capacitat de drenatge de la suspensió obtinguda al grup LEPAMAP. Desviació estàndard entre parèntesi.	71
Taula 4.10	Característiques morfològiques de la suspensió classificada obtinguda al grup LEPAMAP. Desviació estàndard entre parèntesi.	73
Taula 4.11	Resistència a tracció i capacitat de drenatge de la suspensió classificada obtinguda al grup LEPAMAP. Desviació estàndard entre parèntesi.	75
Taula 4.12	Resistència a tracció i capacitat de drenatge de la suspensió classificada obtinguda al grup LEPAMAP amb l'addició d'un 3% de CNF. Desviació estàndard entre parèntesi	77
Taula 4.13	Incrementos de la LR de la suspensió industrial i la suspensió obtinguda al grup LEPAMAP en funció del temps de Bauer	79
Taula 4.14	Suspensions de recobriment per l'aplicació superficial dels papers	80
Taula 4.15	Propietats físico-mecàniques dels papers produïts a partir de la suspensió industrial recoberts amb la suspensió A. Desviació estàndard entre parèntesi.	81
Taula 4.16	Propietats físico-mecàniques dels papers produïts a partir de la suspensió industrial recoberts amb la suspensió B. Desviacions estàndard entre parèntesi.	84
Taula 4.17	Propietats físico-mecàniques dels papers produïts a partir de la suspensió industrial recoberts amb la suspensió C. Desviació estàndard entre parèntesi	86
Taula 4.18	Propietats físico-mecàniques dels papers obtinguts a partir de la suspensió reciclada de LEPAMAP recoberts amb la suspensió A. Desviació estàndard entre parèntesi	93
Taula 4.19	Propietats físico-mecàniques dels papers obtinguts a partir de la suspensió reciclada de LEPAMAP recoberts amb la suspensió B. Desviació estàndard entre parèntesi	95
Taula 4.20	Propietats físico-mecàniques dels papers obtinguts a partir de la suspensió reciclada de LEPAMAP recoberts amb la suspensió C. Desviació estàndard entre parèntesi	97
Taula 6.1	Cost material	110
Taula 6.2	Mà d'obra	111
Taula 6.3	Cost total del projecte	111

ÍNDIX DE FIGURES

Figura 1.1	Evolució del reciclat de paper a Espanya	2
Figura 1.2	Efecte del fenomen d'hornificació	6
Figura 1.3	Mecanisme de reacció de l'oxidació catalitzada per TEMPO	8
Figura 1.4	Efectes del refí mecànic	11
Figura 2.1	Estructura de la fibra	13
Figura 2.2	Composició química de les capes de la fibra	14
Figura 2.3	Estructura de la cel·lulosa	15
Figura 2.4	Estructura de les hemicel·luloses	16
Figura 2.5	Estructura de la lignina	17
Figura 2.6	Inversió en I+D en nanotecnologia any 2008.	18
Figura 2.7	Procés de desfibril·lització	19
Figura 2.8	CNF-TEMPO.15 gelificades	20
Figura 2.9	Tècniques de recobriment del paper.	22
Figura 3.1	Homogeneïtzador	26
Figura 3.2	Mütek	27

Figura 3.3 Centrífuga.....	28
Figura 3.4 Espectrofotòmetre	31
Figura 3.5 Dispositiu experimental per a la determinació del WRV	32
Figura 3.6 Viscosímetre Ostwald.....	33
Figura 3.7 Analitzador d'humitat.....	35
Figura 3.8 Procés de destintat del paper	37
Figura 3.9 Equip Bauer.....	38
Figura 3.10 Pulper	39
Figura 3.11 Columna de formació del paper	40
Figura 3.12 Equip d'estucat manual	41
Figura 3.13 Equip Schopper-Riegler	43
Figura 3.14 Equip Morfi	44
Figura 3.15 Micròmetre	45
Figura 3.16 Porosímetre Gurley.....	46
Figura 3.17 Màquina universal d'assajos Instron	47
Figura 4.1 Part amorfa i cristal·lina de la fibra.....	51
Figura 4.2 Imatge esquemàtica del conjunt de microfibril·les d'acord amb el contingut d'hemicel·luloses a la fibra	51
Figura 4.3 Procés de fabricació i caracterització de les CNF	52
Figura 4.4 Oxidació de la fibra via TEMPO	53
Figura 4.5 Pretractament i Desestructuració de la fibra	53
Figura 4.6 Longitud de les CNF en funció del grau de polimerització.....	56
Figura 4.7 Tipus d'interaccions entres les CNF i el Poly-DADMAC	57
Figura 4.8 Circuit de tina de cap de màquina.....	60
Figura 4.9 Evolució de la longitud de les fibres en funció del temps de Bauer.....	65
Figura 4.10 Evolució del tant per cent de fins i la longitud de la fibra en funció del temps de Bauer	65
Figura 4.11 Evolució de la LR en funció del tant per cent de fins	67
Figura 4.12 Evolució de la LR i el °SR en funció del temps de classificació.....	67
Figura 4.13 Evolució del °SR en funció del tant per cent de fins	68
Figura 4.14 Adsorció superficial de les CNF sobre la superfície dels fins	68
Figura 4.15 Increment de la LR amb l'addició d'un 3% de CNF en funció de la disminució del tant per cent de fins	70
Figura 4.16 Evolució de la longitud de les fibres en funció del temps de Bauer.....	73
Figura 4.17 Evolució del tant per cent de fins i de la longitud de la fibra en funció del temps de Bauer	74
Figura 4.18 Evolució de la LR en funció del tant per cent de fins	75
Figura 4.19 Evolució de la LR i el °SR en funció del temps de Bauer	76
Figura 4.20 °SR en funció del tant per cent de fins	76
Figura 4.21 Imatges SEM: A) estructura de la fibra sense l'addició de CNF i B) estructura de la fibra amb l'addició de CNF (fibres destintades) (arxiu LEPAMAP)	78
Figura 4.23 Increment de la LR amb l'addició d'un 3% de CNF en funció de la disminució del tant per cent de fins	79
Figura 4.24 Imatges SEM: C) estructura de la superfície del paper sense tractament superficial D) estructura de la superfície del paper amb tractament superficial (fibres d'eucaliptus blanquejat)(arxiu LEPAMAP)	82
Figura 4.25 Evolució de la LR amb el recobriment superficial de la suspensió A	83
Figura 4.26 Evolució de la LR amb el recobriment de la suspensió B.....	85
Figura 4.27 Evolució de la LR amb l'aplicació superficial de la suspensió C	87
Figura 4.28 Evolució de LR de P-0 amb l'aplicació de la suspensió B	88
Figura 4.29 Evolució de la LR de P-0 amb l'aplicació de les suspensions A i C	88
Figura 4.30 Evolució de la LR de P-3 amb l'aplicació de la suspensió B	89
Figura 4.31 Evolució de la LR de P-3 amb l'aplicació de les suspensions A i C	90
Figura 4.32 Evolució de la LR de P-2h amb l'aplicació de la suspensió B	91
Figura 4.33 Evolució de la LR de P-2h amb l'aplicació de les suspensions A i C	91
Figura 4.34 Evolució de la LR amb l'aplicació de la suspensió A	94
Figura 4.35 Evolució de la LR amb l'aplicació de la suspensió B	96
Figura 4.36 Evolució de la LR amb l'aplicació de la suspensió C.....	98
Figura 4.37 Evolució de la LR de P-0 amb l'aplicació de la suspensió B	99
Figura 4.38 Evolució de la LR de P-0 amb l'aplicació de les suspensions A i C	100

Figura 4.39	Evolució de la LR de P-3 amb l'aplicació de la suspensió B	101
Figura 4.40	Evolució de la LR de P-3 amb l'aplicació superficial de les suspensions A i C	101
Figura 4.41	Evolució de la LR de P-2h amb l'aplicació de la suspensió B	102
Figura 4.42	Evolució de la LR de P-2h amb l'aplicació de les suspensions A i C	103
Figura 4.43	Evolució de la LR de P-0 amb l'aplicació de la suspensió C	104
Figura 4.44	Evolució de la LR de P-3 amb l'aplicació de la suspensió C	105
Figura 4.45	Evolució de la LR de P-2h amb l'aplicació de la suspensió C	105
Figura 6.1	Cost total del projecte.....	112
Figura 7.1	Planificació del projecte amb MS Project.....	113

INTRODUCCIÓ

1 INTRODUCCIÓ

A causa de la creixent consciència social, la població està adoptant certes mesures per tal de garantir l'existència de l'ecosistema i per tant dels recursos naturals que ens facilita. En relació amb l'anterior, la indústria paperera està adoptant tècniques d'estalvi per tal de reduir el consum de recursos naturals.

La tècnica més aplicada actualment a la indústria, és el reciclatge de paper, per davant de la incineració i l'abocament. Aquesta es considera l'opció més viable pel medi ambient, ja que permet reutilitzar les fibres residuals per la post producció de nou paper, disminuint així el consum de matèria primera utilitzada [1]. Un altre mètode altament utilitzat i no només en la indústria paperera és la incineració. L'ús del procés d'incineració es troba altament discutit a causa de que, tot i la producció energètica que s'obté, la quantitat de gasos i residus que es generen són altament perjudicials per el medi ambient i la salut humana.

L'ús de fibres reciclades com a matèria prima en la fabricació de paper ha experimentat un gran avenç en els últims anys per motius econòmics, mediambientals i socials, tant a Europa com a Espanya, on s'han arribat a obtenir els percentatges més elevats de reciclatge en el món. Fins ara, l'ús de fibres reciclades ha sigut per a la fabricació de productes de baixa qualitat (embalatge i paper premsa) però existeix un gran potencial d'utilització de fibres reciclades en papers d'alta qualitat (revista, impressió i escriptura) i papers especials. És necessària, la millora de la qualitat d'aquest tipus de fibres per complir amb les necessitats dels productes existents. Per tant, des de la indústria paperera, s'està duent a terme una gran inversió en termes de I + D per tal d'aportar solucions al sector i obtenir un paper reciclat de qualitat suficient per poder ser aplicat en papers gràfics i/o en d'altres aplicacions de més alt valor afegit (papers especials).

INTRODUCCIÓ

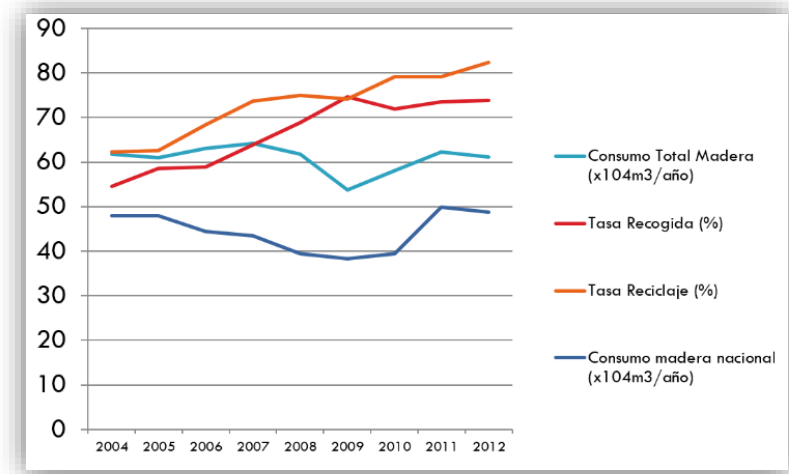


Figura 1.1 Evolució del reciclat de paper a Espanya

En la Figura 1.1, s'observa l'evolució del reciclatge a Espanya entre els anys 2004-2012. El reciclatge es troba en ple creixement, disminuint així el consum total de matèria prima. Al 2012, fins a un 80% del paper va ser reciclat. És a dir, per cada 100 kg de paper a produir, 80 kg provenien de paper reciclat i només 20 kg van ser subministrats per cel·lulosa verge. Per tant, el reciclatge esdevé una de les tècniques d'estalvi més viable pel medi ambient, disminuint així el consum de recursos naturals verges [2].

1.1 Antecedents

A causa a la present consciència social pel medi ambient, les activitats que contempen l'ús reduït de recursos naturals es troben en un inexorable augment [2]. L'article citat anteriorment és de Paul T. Anastas. Paul és el director del Centre de la Universitat de Yale per a la Química Verda i l'Enginyera Verda. Anastas és àmpliament conegut com el pare de la Química Verda pel seu treball pioner en el disseny i fabricació de productes químics que no són perillosos ni perjudicials pel medi ambient.

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 a causa del seu assecatge i posta de nou en suspensió.

INTRODUCCIÓ

A més a més, aquestes fibres reciclades provenen de papers ja utilitzats i per tant s'han sotmès a altres tractaments especials, com per exemple, d'impressió de tinta per a papers d'escriptura, les quals també sofreixen un malbaratament i una davallada important de les propietats.

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. En aquest sentit, en els pròxims anys, la indústria paperera es veurà obligada a adoptar noves estratègies de millora de propietats de les fibres basades en nanotecnologia i/o biotecnologia. El refí mecànic és la tècnica a nivell industrial més utilitzada per tal de dotar al paper de les propietats desitjades, per contra, aquesta tècnica ocasiona danys estructurals a la fibra, a més a més, l'ús del refí suposa un cost energètic important per a la indústria. Per tant, l'adaptació de noves alternatives és indispensable per tal de que les fibres no pateixin efectes a nivell estructural negatius i per tal d'abaratir els costos associats a la fabricació de paper.

Les nanofibres de cel·lulosa (CNF) ofereixen al sector del reciclatge del paper una oportunitat per incrementar el nombre de cicles de reciclat de les fibres i, a més a més, unes propietats finals del paper inconcebibles mitjançant les tècniques convencionals de refinatge mecànic. A més a més, aquestes són capaces de proporcionar al paper propietats especials, perquè siguin introduïts en sectors de mercat on el valor afegit dels productes és major. Com per exemple, la permeabilitat al vapor d'aigua o a l'oxigen, que satisfan al sector alimentari, per tal de garantir la conservació dels aliments.

Segons la bibliografia, certs autors demostren l'eficiència de les CNF sobre papers produïts amb fibres reciclades al obtenir millores en les propietats físico-mecàniques de al voltant del 52,37% [3].

A la bibliografia, certs autors desenvolupen aerogels basats en nanofibres de cel·lulosa hidrofòbiques a partir de fibres d'eucaliptus blanquejat modificades amb AKD (dímer d'alquil cetena), per tal d'absorbir olis que poden arribar al mar, els quals tenen un impacte directe sobre el medi ambient i la biodiversitat [4].

INTRODUCCIÓ

1.2 Objectius

Els principals objectius que es volen assolir durant la realització d'aquest treball final de grau són els que s'exposen a continuació:

1. Determinar la influència del contingut de matèria dissolta i col·loïdal (*aniònic trash*) sobre el mecanisme de reforç de les CNF en suspensions reciclades.
2. Veure la influència del tant per cent de fins sobre la resistència del paper, la capacitat de drenatge de la suspensió i el mecanisme de reforç de les CNF en suspensions reciclades.
3. Veure l'efecte de la porositat durant l'aplicació superficial de les suspensions de recobriments en les propietats dels papers suports produïts a partir de suspensions secundàries.
4. Determinar la influència de l'aplicació superficial de CNF en les propietats del paper produït a partir de suspensions reciclades.
5. Determinar l'efecte de l'aplicació superficial de midó en les propietats finals dels papers suports obtinguts a partir de suspensions secundàries.
6. Veure l'efecte de l'aplicació superficial de midó i CNF en les propietats del paper produït a partir de suspensions reciclades.

INTRODUCCIÓ

1.3 Abast

En aquest treball es procedeix a l'obtenció i post caracterització de les nanofibres de cel·lulosa per oxidació TEMPO a pH 10 a partir de pasta química blanquejada d'eucaliptus.

Aquestes nanofibres s'addicionen en massa sobre una suspensió de fibres secundàries de procedència industrial, fent servir aigua de la xarxa, per tal d'avaluar les propietats físico-mecàniques dels papers obtinguts. Per tal de corroborar els resultats, es procedeix a la caracterització dels papers amb l'addició també de les CNF, sobre una suspensió de fibres reciclada obtinguda al grup LEPAMAP. Altrament, per tal d'avaluar la influència dels fins en les propietats físico-mecàniques dels papers, les suspensions es classifiquen de 0 a 2 hores mitjançant l'equip Bauer.

Per altra banda, es procedeix a la preparació i aplicació superficial de les suspensions de recobriment A, B i C mitjançant un procés de recobriment en barra (*bar coating*), on la suspensió A és una suspensió que conté únicament CNF, la suspensió B només conté midó i la suspensió C és la combinació de la suspensió A i B.

1.4 El reciclatge de les fibres i les seves conseqüències

Els processos de reciclatge comporten una pèrdua de les propietats físico-mecàniques del paper, principalment a causa del fenomen d'hornificació de les fibres.

L'hornificació és un fenomen que implica una pèrdua de la capacitat de les fibres per inflar-se quan entren en contacte amb l'aigua. Els efectes d'aquest fenomen són una gran disminució de les propietats físico-mecàniques, principalment de la longitud de ruptura del paper. Segons Fernandes Diniz et al. [5], atribueixen aquest resultat a la reducció de la superfície lliure de la fibra. És a dir, quan les fibres estan en solució aquosa, les parets de la fibra, que envolten el lumen, creen enllaços d'hidrogen amb l'aigua. Al realitzar el procés d'assecat, aquests enllaços d'hidrogen es trenquen i consegüentment, les parets del lumen creen

INTRODUCCIÓ

enllaços d'hidrogen entre elles, estrenyent el lumen i disminuint la superfície lliure de la fibra (Figura 1.2).

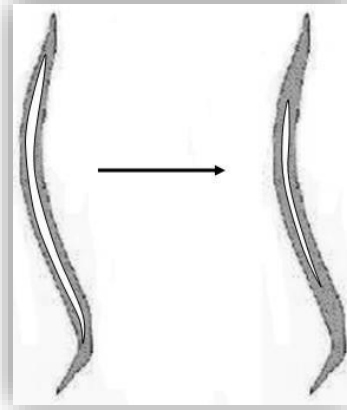


Figura 1.2 Efecte del fenomen d'hornificació

S'ha de tenir en compte, que les propietats del paper original, seran superiors a les obtingudes a partir de fibres secundàries, sense l'aplicació de les CNF com a reforç del suport.

Existeixen altres factors que poden afectar al fenomen d'hornificació de les fibres. Durant el procés d'eliminació de lignina i part de les hemicel·luloses, es poden generar una gran quantitat de porus nanoestructurals que seran susceptibles al tancament comentat anteriorment durant el procés d'assecat. Altres factors que afecten a l'hornificació són, els tractaments aplicats a les fibres durant els processos d'obtenció i millora de propietats d'aquestes o bé un altre factor pot ser la qualitat de les fibres utilitzades. De fet, aquest fenomen es pot considerar com l'efecte contrari al refí mecànic, és a dir, un procés que limita la formació d'enllaços via pont d'hidrogen interfibras.

Les fibres reciclades contenen un alt percentatge de fins en suspensió. A causa dels diferents tractaments mecànics, els quals ha sofert la fibra durant el procés de fabricació del paper, com per exemple el refinat mecànic, les fibres pateixen efectes negatius: l'escurçament d'aquesta, la creació de fins en la suspensió fibrosa, etc. Aquests són fibres de diàmetres i longituds reduïdes ($L < 0,2\text{mm}$), i tenen un paper considerable en els propietats final del paper obtingut [6].

Com s'ha explicat anteriorment, el reciclatge de les fibres té certes conseqüències (pèrdua de propietats físico-mecàniques, baixa capacitat de

INTRODUCCIÓ

drenatge...) per tant s'han d'adoptar certes tècniques de millora d'aquestes fibres per tal de garantir unes bones propietats al paper final.

1.5 Tècniques de millora de les propietats del paper

1.5.1 Addició de nanofibres de cel·lulosa

Per tal de millorar les propietats físico-mecàniques del paper, un dels mètodes experimentals que s'utilitzen és l'addició de nanofibres de cel·lulosa (CNF) a la suspensió fibrosa.

Les CNF són fibres de diàmetre a escala nanomètrica i de micròmetres de longitud. Tot i així, no es pot marcar un rang exacte a causa de que depenent del tractament el qual s'han sotmès presenten característiques diferents [7]. En el grup LEPAMAP es tenen estudiades tres tipus de CNF diferents: les oxidades mitjançant el catalitzador TEMPO (2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxil), les enzimàtiques i les mecàniques. A totes elles, se'ls aplica o bé un tractament químic, enzimàtic o mecànic seguit de la post desestructuració via homogeneïtzador.

Les CNF de tipus TEMPO, són les nanofibres que s'oxiden pel reactiu TEMPO a pH bàsic, amb presència o no d'un procés previ de refí mecànic. L'oxidació catalitzada per TEMPO, permet mitjançant un seguit de reaccions químiques, la conversió de grups hidroxils a grups aldehids, cetones i grups carboxils [8]. Aquesta reacció es basa en l'oxidació del carboni 6 de la cadena de cel·lulosa, a través de l'acció del TEMPO, el NaBr i el NaClO (Figura 1.3). A més a més, al oxidar els grups hidroxils a grups carboxils, aquests presenten un major volum específic, fet que facilita la desestructuració de la fibra gràcies a les tensions internes que s'hi ocasionen.

INTRODUCCIÓ

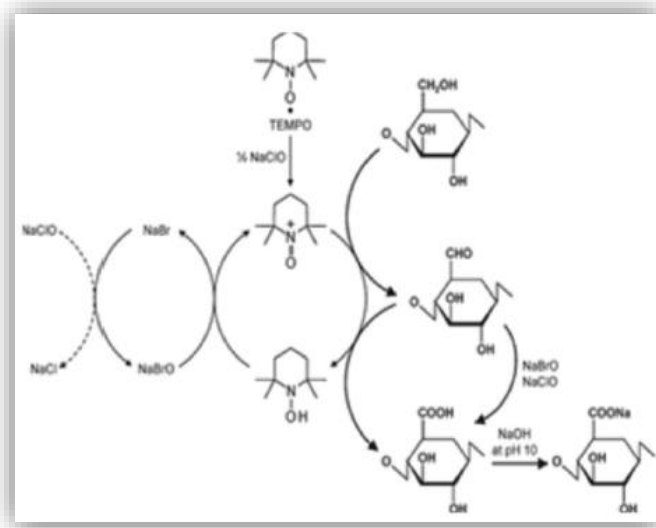


Figura 1.3 Mecanisme de reacció de l'oxidació catalitzada per TEMPO

A la Figura 1.3, s'observa el mecanisme proposat per Saito et al. [8]. El mecanisme d'aquesta reacció té lloc amb l'addició de NaClO, oxidant així al radical TEMPO a la seva forma oxidada, la qual es redueix per oxidar el carboni 6 de la cel·lulosa per a la formació d'un aldehyd.

A continuació, amb la presència del TEMPO, el NaClO i el NaBrO, produït per la reacció entre el NaBr i el NaClO, es redueixen i actuen oxidant els aldehyds de les fibres de cel·lulosa, per a l'obtenció d'àcids carboxílics.

A mesura que s'obtenen els àcids carboxílics, el contingut de grups hidroxils presents en aquest carboni disminueix fins a la estabilització del pH de la suspensió a 10 unitats, moment al qual la reacció es dona per finalitzada.

Aquest mecanisme és en forma de cicle tancat, ja que la presència de NaClO i NaBrO, provoca l'oxidació del reactiu TEMPO i aquest es redueix per tal d'oxidar els alcohols primaris. Posteriorment, el TEMPO reduït s'oxida amb la presència de NaBrO i NaClO a la solució.

A continuació, un cop aquesta pasta es tracta químicament es procedeix a la seva desestructuració a través de l'homogeneïtzador. Aquest procediment es basa en fer passar una suspensió fibrosa a través d'un anell de compressió de dimensions reduïdes a alta pressió, provocant la formació de CNF.

INTRODUCCIÓ

Les nanofibres de cel·lulosa, tenen una gran superfície específica a causa dels diàmetres tan reduïts que presenten. Aquesta superfície específica, genera a les CNF una gran capacitat d'enllaç, a més a més d'unes propietats molt superiors a les fibres papereres. Aquestes estan considerades com un gran reforç en l'aplicació en suspensions papereres [9].

L'addició de CNF sobre suspensions fibroses, genera un augment de les propietats físico-mecàniques del paper final, però també presenta certs problemes en la capacitat de drenatge de les suspensions, a causa de l'elevada superfície específica i el caràcter hidròfil que presenten.

1.5.2 Refinat mecànic i els agents de resistència en sec

Generalment, les suspensions de fibres reciclades o secundàries, ja han estat refinades originalment o bé durant els diferents cicles de reciclat que se'ls hi ha aplicat.

L'etapa de refí és una operació mecànica on es modifica la morfologia de les fibres cel·lulòsiques en medi aquós per tal de garantir característiques especials que permetin generar enllaços interfibril·lars (enllaços naturals entre fibres) i produir una resposta òptima a les propietats del paper com a producte final. A nivell físic, els efectes del refinat es relacionen amb l'increment de l'àrea superficial de les fibres (creació de noves superfícies i partícules), aportant una major capacitat d'enllaç que significa majors propietats físico-mecàniques [10,11].

Com s'ha explicat anteriorment, a causa del procés de reciclat del paper, les fibres pateixen el fenomen d'hornificació, però a més a més, morfològicament, presenten certes pèrdues importants, malbarataments físics en la seva superfície i una disminució de la seva longitud. L'aplicació d'un refí mecànic intens, dificulta l'augment de les propietats físico-mecàniques del paper, així com la capacitat de drenatge durant el procés de formació de la fulla de paper, ja que produeix desgast i despreniment de les microfibrilles superficials generades en d'altres tractaments de refinat.

INTRODUCCIÓ

Per tant, s'apliquen tractaments suaus de refí mecànic que garanteixin a la fibra l'eliminació de la paret primària i consegüentment permetin l'accés a la paret secundària i sigui possible la hidratació i flexibilitat d'aquesta. A més a més, un altre avantatge que presenta la incorporació del refí mecànic en condicions suaus és la creació de fibril·les i microfibril·les, aportant així, una major capacitat d'enllaç que es tradueix amb majors propietats físico-mecàniques.

En la indústria paperera, s'utilitza particularment en el reciclat, agents de resistència en sec aplicats en massa per tal d'augmentar les propietats físico-mecàniques del paper. El retentiu pot ser una poliamina, una acrilamida o bé midó catiònic.

Un exemple d'aquests agents de retenció, és el midó degradat enzimàticament. Aquest presenta una carga aniònica important, fet que dificulta la seva retenció en el procés de formació del paper, i passa a ser un component contaminant que interfereix en el procés industrial. Pot provocar possibles problemes de contaminació dels circuits de preparació i disposició de la pasta, possibles deposicions en els circuits i com a conseqüència provoca un desgast i el malbaratament de la maquinària. A causa d'aquests fets, la seva aplicació disminueix considerablement i s'opta per la seva aplicació en superfície mitjançant size-press. D'aquesta manera s'obtenen increments moderats de les propietats físico-mecàniques de l'ordre del 10%. L'alternativa, és aplicar com a retentiu en massa, el midó catiònic.

També, tal i com es pot apreciar a la Figura 1.4, existeixen efectes negatius, com el tall de les fibres, que provoquen un descens en la capacitat de drenatge i la creació de fins.

INTRODUCCIÓ



Figura 1.4 Efectes del refí mecànic

1.5.3 Refí enzimàtic o biorefí

El procés de refí enzimàtic consisteix en la utilització d'enzims per tal d'augmentar les propietats físico-mecàniques del paper. Els enzims són molècules de naturalesa proteica que, en certes condicions, possibiliten o catalitzen reaccions químiques. El comportament és el mateix que qualsevol altre catalitzador, disminuint l'energia d'activació i augmentant la velocitat de reacció. La major diferència amb els altres catalitzadors que ofereix el mercat, com poden ser els químics, és la seva gran especificitat.

El biorefí de les pastes utilitzant enzims és de gran interès per a la reducció d'energia en el procés de formació del paper, tot i que es desconeix l'efecte exacte d'aquest biorefí sobre la morfologia de les fibres. No obstant, al contrari que el refí mecànic, la capacitat de drenatge no es veu alterada durant el procés. Una alternativa al conegut refí mecànic, és la combinació d'un tractament enzimàtic i l'addició de CNF [12].

2 FONAMENTS TEÒRICS

2.1 El paper

El paper i els productes paperers tenen un paper molt important a la vida moderna. El paper és un medi per guardar, emmagatzemar i difondre informació, entre moltes altres coses. És el material d'envàs i embalatge més àmpliament utilitzat, i és també important en d'altres aplicacions, com per exemple papers d'escriptura o bé papers de fumar i té una important presència en la nostra vida quotidiana (llibres, fulls, revistes, paper de cuina, paper higiènic...).

Les aplicacions i usos del paper i dels productes paperers són il·limitades, i contínuament es realitzen nous productes especials, com per exemple en la microelectrònica. El sector paperer, és conscient de la competència que generen altres sectors, com el dels plàstics i la electrònica en els mercats tradicionals del paper.

Cada vegada més, s'adopten noves tecnologies i metodologies per seguir garantint la competitivitat de la indústria en els mercats existents. Una estratègia comentada anteriorment, és l'ús de paper reciclat per la fabricació de paper. D'aquesta manera es redueix considerablement el consum de recursos naturals i el malbaratament de l'ecosistema. Per tant el reciclatge de les fibres, en aquest sentit, és l'aposta clara del sector paperer.

La fabricació moderna de polpa i paper utilitza principalment la fusta com a matèria prima bàsica. Aquesta està formada pels següents components químics: lignina, extractius, cel·lulosa i hemicel·luloses [13].

El component majoritari que compon la fusta és la cel·lulosa. Aquest component, és el responsable de les propietats mecàniques a causa de la capacitat de desenvolupar fortes unions entre les diferents cadenes, formant així les estructures fibril·lars.

FONAMENTS TEÒRICS

2.1.1 Estructura de la fibra

Com s'observa en la Figura 2.1, les fibres tenen una cavitat central buida, anomenada lumen, i una paret cel·lular dividida en diferents capes. Aquesta estructura és molt important en la fabricació del paper, juntament amb la composició química de la paret cel·lular ja que presenten una gran influència en les propietats finals del paper.

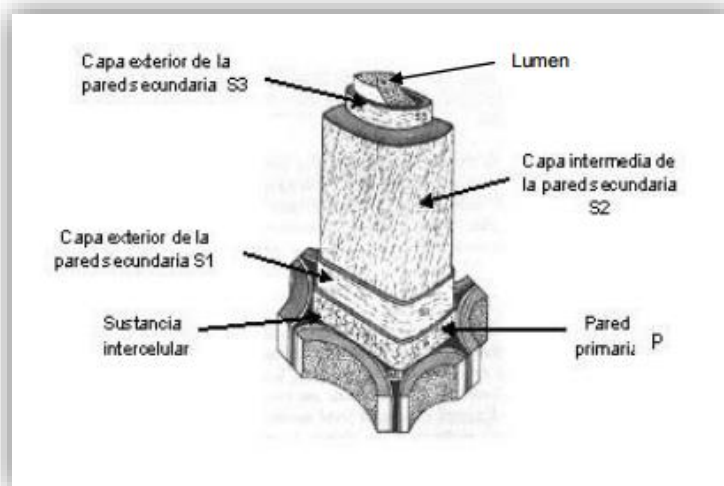


Figura 2.1 Estructura de la fibra

En la Figura 2.2, s'observen les composicions de les diferents capes de la paret cel·lular de la fibra. A l'exterior de la paret cel·lular es troba la capa mitja, que té la funció d'enllaç entre les diferents fibres. La paret primària és molt rica amb lignina, fet que dificulta l'entrada d'aigua i consegüentment la hidratació de la fibra.

Com es pot veure, la paret secundària és més rica en hemicel·luloses que les capes anteriors. Per tant, té un caràcter més hidròfil i consegüentment afavoreix a la formació d'enllaços d'hidrogen en entrar en contacte amb l'aigua. Un paràmetre important és el seu gruix, ja que depenent de l'espècie tractada té un paper decisiu en les propietats mecàniques. És per això que s'utilitzen tractaments mecànics i/o químics sobre la pasta per tal d'eliminar aquesta paret primària.

FONAMENTS TEÒRICS

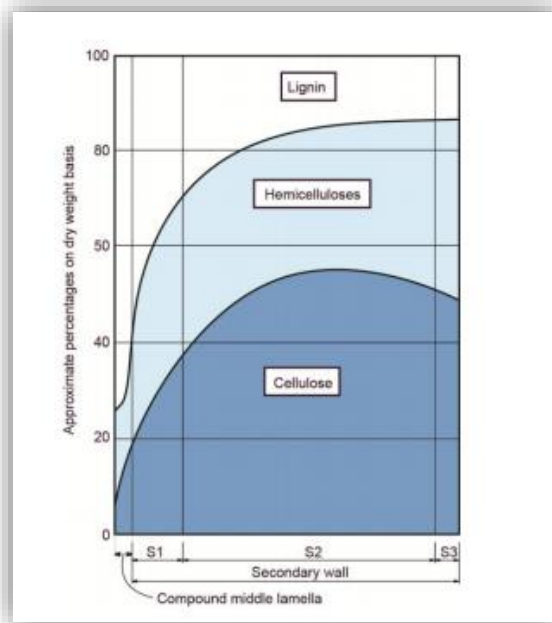


Figura 2.2 Composició química de les capes de la fibra

2.1.2 Composició química de la fibra

Com s'ha comentat anteriorment, la fusta és la principal substància que s'utilitza com a matèria prima per la fabricació de polpa i paper. Els components químics presents a la fusta són la cel·lulosa, les hemicel·luloses, la lignina i d'altres substàncies en menor quantitat anomenats extractius, com serien càrregues minerals, resines, entre d'altres.

2.1.2.1 Cel·lulosa

La cel·lulosa és el component majoritari de les fibres vegetals que determina el caràcter de la fibra i concretament el seu ús en la fabricació de polpa i paper. Aquesta té un pes important dins el pes total de la fusta, amb un 50% o més de contingut. La cel·lulosa és un polisacàrid lineal format per unitats repetitives de glucosa i la seva fórmula empírica és $(C_6H_{10}O_5)_n$, on n és el grau de polimerització (o de repeticions unitàries) i que varia entre 3000-10000.

Les unitats monomèriques, es troben enllaçades entre si a través d'enllaços del tipus 1-4 β -o-glicosídic, tal i com es mostra a la Figura 2.3. La unió entre les

FONAMENTS TEÒRICS

diferents fibres de cel·lulosa, es duu a terme a través d'enllaços del tipus pont d'hidrogen entre els grups hidroxils actius presents a la superfície de la cel·lulosa.

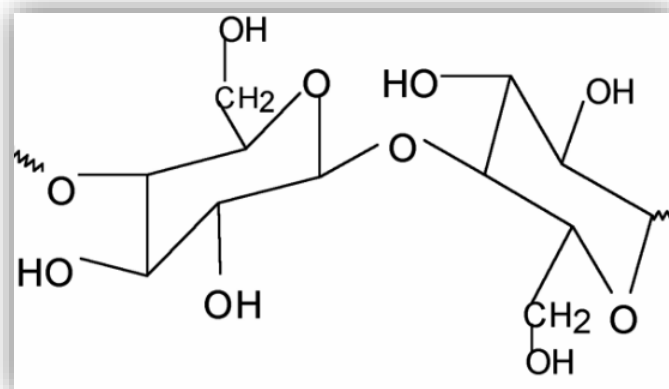


Figura 2.3 Estructura de la cel·lulosa

2.1.2.2 Hemicel·luloses

En comparació a la cel·lulosa, que és un polímer format únicament per la glucosa com a monòmer, les hemicel·luloses, tal i com es mostra a la Figura 2.4, és un polímer en el que aleatòriament es combinen cinc monòmers diferents: tres tipus d'hexoses (glucosa, manosa, galactosa) i dues pentoses (xilosa, arabinosa). Les hemicel·luloses actuen com a suport per les microfibril·les de cel·lulosa i poden constituir en funció de la planta fins a un 25% del pes total.

A causa del feble caràcter cristal·lí i el menor grau de polimerització (50-300), presenten una estabilitat tèrmica i química inferior a la cel·lulosa. A més a més, són solubles en medi alcalí, fet que no succeeix en la cel·lulosa. També són més accessibles i fàcils de degradar i dissoldre que la cel·lulosa durant els diferents tractaments químics establerts per a la obtenció de pastes.

Durant els tractaments químics aplicats, generalment, s'elimina la major part de les hemicel·luloses i la lignina. És important per tal d'obtenir les propietats desitjades de les fibres i obtenir un bon rendiment, maximitzar la retenció d'aquestes substàncies. Concretament, les hemicel·luloses tenen una estructura ramificada i amorfa i presenten un gran caràcter hidròfil. És per això, que mantenen un paper fonamental en el procés de fabricació del paper, ja que contribueixen en l'inflament de la fibra i en l'augment de la seva flexibilitat,

FONAMENTS TEÒRICS

capacitat d'enllaç i consegüentment una millora de la densitat i porositat del paper i de les seves propietats físico-mecàniques.

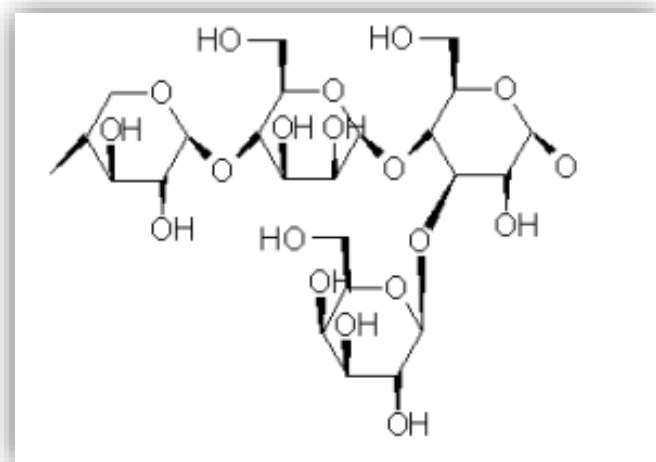


Figura 2.4 Estructura de les hemicel·luloses

2.1.2.3 Lignina

La fusta està formada, a més a més de la holocel·lulosa que conté la fibra (cel·lulosa + hemicel·luloses), està composta d'una substància amorfa, altament polimeritzada, anomenada lignina. La lignina és un polímer amorf, molt irregular i que té una alta presència de compostos aromàtics (Figura 2.5).

Aquesta representa al voltant d'un 20% del pes total, i proporciona al paper rigidesa, cohesió i resistència a la compressió. El seu paper principal és formar una làmina intermitja (a l'exterior de les fibres) que uneix les fibres entre si. La lignina està composta principalment d'unitats de fenil propà unides entre si de manera tridimensional, tal i com es mostra a la Figura 2.5.

La lignina no és de gran interès en la fabricació de paper, ja que impedeix la hidratació de la fibra a causa del seu caràcter molt més amorf, disminuint la seva capacitat d'enllaç i consegüentment genera una disminució de les propietats finals del paper. A més a més, presenta un color marronós característic, no desitjable a nivell industrial per a la producció de paper blanc. Per tal d'eliminar-la, es realitzen coccions a altes temperatures (130-160 °C) així com blanquejats, obtenint així el trencament dels enllaços entre les cadenes laterals del propà i els

FONAMENTS TEÒRICS

anells aromàtics per tal d'alliberar les fibres de cel·lulosa, reduint el contingut fins a un 3% o menys, en el cas de l'eucaliptus blanquejat inferior al 1%.

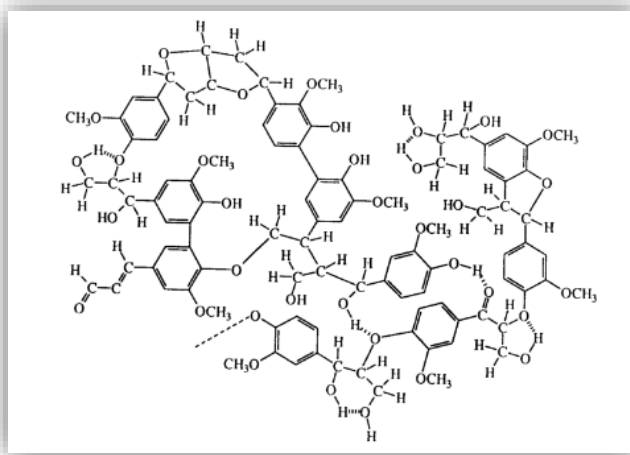


Figura 2.5 Estructura de la lignina

2.1.2.4 Extractius

A més a més de la lignina i la holocel·lulosa, es troba present una certa quantitat de substàncies diverses (resines, materials minerals...) depenent del tipus de matèria prima. Aquestes són substàncies solubles en aigua o en dissolvents orgànics, i s'anomenen extractius.

2.2 Nanotecnologia

La nanotecnologia és una branca de la tecnologia i la ciència que manipula la matèria a escala nanomètrica, és a dir, de dimensions de la mida d'entre 1 a 100 nm. Actualment, està en continu creixement gràcies a la reducció de matèria necessària i l'èxit obtingut en la seva aplicació.

El físic, Richard Feynman, l'any 1965, va ser el primer que va fer referència a les possibilitats de la nanotecnologia. Posteriorment, l'any 1974, Norio Taniguchi, va utilitzar el terme nanotecnologia, tot i que no fos un terme del tot conegut.

Finalment, l'any 1986, l'enginyer Eric Drexler va utilitzar el terme nanotecnologia i va imposar una definició més precisa d'aquesta tecnologia. Des de llavors, es duen a terme molts projectes en molts camps d'investigació sobre la utilització de la nanotecnologia.

FONAMENTS TEÒRICS

La nanotecnologia definida per la mida de la matèria és un camp molt ampli, que inclou diferents disciplines de la ciència, com la ciència de materials, química analítica, biologia... La nanotecnologia és capaç de crear nous materials i dispositius dins d'un ampli ventall d'aplicacions, com en els camps de la medicina, l'electrònica, els biomaterials...

González et al. [9], asseguren que les CNF actuen com a reforç, millorant les propietats físico-mecàniques dels papers.

Per tant, la nanotecnologia pren un paper considerable en futures investigacions.

<i>País (estimado)</i>	<i>Inversión en millones de dólares</i>
Mundo	7,849
Unión Europea	2,440
Estados Unidos	1,821
Japón	1,128
Rusia	1,076
Alemania	541
China	510
Corea del Sur	350
Reino Unido	184
Taiwán	97
India	50

Fuente: Elaboración propia con información de Científica (2009).

Figura 2.6 Inversió en I+D en nanotecnologia any 2008

En la Figura 2.6, és pot observar la gran aposta per aquesta nova tecnologia en països pioners en l'àmbit de la investigació, com per exemple Estats Units o bé Japó. La nanotecnologia és una ciència que permet l'obtenció de productes/dispositius amb garanties d'èxit en el mercat actual, per tant l'aposta per l'aplicació d'aquesta nova tecnologia és totalment obvia. El progrés de la nanotecnologia permet en el sector de la nanocirurgia el desenvolupament d'eines per practicar intervencions quirúrgiques a nivell cel·lular, i fins i tot, molecular; sistemes làser, nanoxeringues, nanopinzes i diversos dispositius per la manipulació electrocinètica.

FONAMENTS TEÒRICS

2.3 Nanofibras de cel·lulosa (CNF)

Les CNF, són fibres de diàmetre a escala nanomètrica, concretament diàmetres entre 15-20 nm i de micròmetres de longitud, d'entre 1-4 μm .

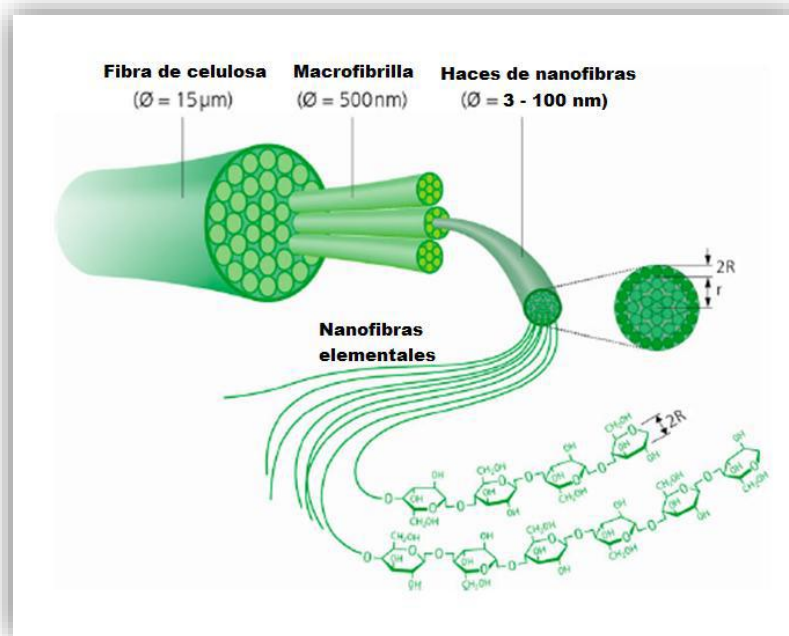


Figura 2.7 Procés de desfibril·lització

En la Figura 2.7, es pot veure la relació de diàmetres en el procés de descomposició estructural a partir de fibra de cel·lulosa, els quals depenen dels tractaments aplicats sobre aquesta, tal i com s'ha esmentat en l'apartat 1.5.1.

En la fabricació de les CNF, com a conseqüència de la gran superfície específica i capacitat de retenció d'aigua que presenten s'obté un hidrogel. El comportament d'aquestes és interaccionar amb les fibres mitjançant enllaços d'hidrogen, permetent augmentar considerablement les propietats del full obtingut.

A més a més, mitjançant l'aplicació de les CNF a la superfície del paper un cop aquest es produeix, es poden obtenir certes propietats barrera, destinades a dotar al paper d'altres aplicacions específiques [14].

FONAMENTS TEÒRICS

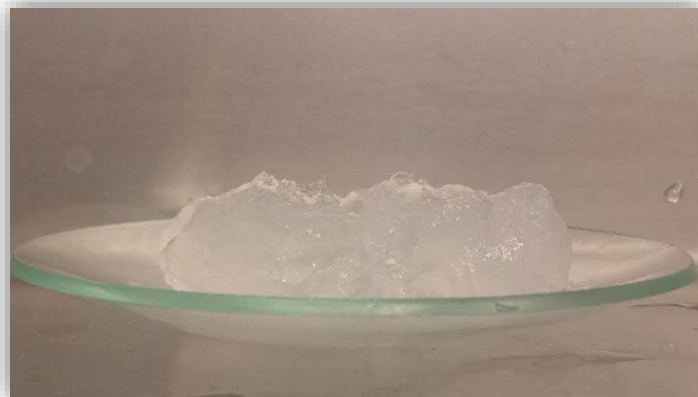


Figura 2.8 CNF-TEMPO.15 gelificades

Les nanofibres de cel·lulosa, apreciades a la Figura 2.8, són unes CNF-TEMPO.15 mmols d'hipoclorit sòdic, obtingudes a partir de l'oxidació catalitzada per TEMPO a pH 10 seguit d'un tractament mecànic via homogeneïtzador a partir de pasta blanquejada d'eucaliptus.

2.4 Aplicació superficial de nanofibres de cel·lulosa

Generalment, el paper és utilitzat com a material d'embalatge a causa de la seva biodegradabilitat. A causa de la seva naturalesa hidròfila, la seva utilització és veu limitada en certes aplicacions, ja que l'aigua debilita la seva estructura i consegüentment les seves propietats físico-mecàniques i de barrera es veuen afectades.

Per tal de solucionar-ho, el paper s'utilitza sovint juntament amb d'altres materials plàstics, per tal de millorar les propietats barrera (permeabilitat a l'oxigen, al vapor d'aigua...). Alguns exemples de materials de recobriment del paper poden ser el polietilè o bé ceres procedents del petroli. Aquests nous materials, són molt eficients i doten de molt bones propietats barrera al paper, però alhora no són sostenibles en el medi ambient i requereixen d'un tractament a posteriori del paper, implicant així un segon procés.

Per tant, per tal d'obtenir un producte més sostenible en el medi ambient, es prescindeix de l'ús d'aquests materials sintètics i s'opta per l'aplicació de materials més sostenibles com el midó i les nanofibres de cel·lulosa.

FONAMENTS TEÒRICS

Les formulacions de revestiment que contenen CNF, es poden transferir a papers suports a partir de tècniques de revestiment convencional, com ara el recobriments amb barra, el recobriments amb premsa d'encolat ó be el recobriments amb un formador de plecs dinàmics. El 2009 es va realitzar el primer estudi en relació el revestiment de CNF sobre paper, on una suspensió al 1% de CNF en pes es va dipositar sobre el paper suport en un formador de plecs dinàmics. En aquest assaig, es va aconseguir afegir un pes de revestiment d'entre 2 i 8 g/m² però els autors van destacar el desordre i la discontinuïtat de les capes de CNF. Les propietats mecàniques del full de paper, al qual se li va afegir el tractament superficial, van millorar amb un 28% respecte a la resistència a tracció i la permeabilitat a l'aire es va reduir considerablement en comparació amb la inicial. Per altra banda, es van obtenir valors alts de permeabilitat a l'oxigen, ja que el revestiment de CNF no era homogeni. Per tal de millorar aquesta situació, es va recobrir una suspensió de CNF al 0,85% en pes amb un recobriments amb barra i es va aplicar 6 pesos diferents. Amb aquesta tècnica, es va obtenir molt baixa permeabilitat a l'aire, però molt bona resistència als olis, a causa de la formació de capes contínues i homogènies sobre la superfície del paper. L'ús d'un procés de revestiment similar, de recobriments amb vareta i assecat a T^a ambient, va desenvolupar papers recoberts de CNF per aplicació d'impressió, amb la deposició també de 6 g/m² de CNF. El revestiment de les CNF va mostrar la seva eficiència en aplicacions d'impressió d'injecció de tinta [15].

Altres processos de revestiments del paper utilitzats amb suspensions de CNF serien per exemple, la premsa d'encolat. Aquesta tècnica permet revestir el paper ambdues cares i recobrir d'entre 3 i 6 g/m² de CNF, al 3% en pes. En la bibliografia, les investigacions es centren en la millora de la difusió de la tinta i la densitat d'impressió, però no es realitzen proves físico-mecàniques i de barrera.

FONAMENTS TEÒRICS

A la Figura 2.9, s'observen dos tècniques diferents d'aplicació superficial de les CNF. Concretament, la tècnica utilitzada en aquest projecte per tal d'aplicar les CNF és el procés de revestiment amb barra.

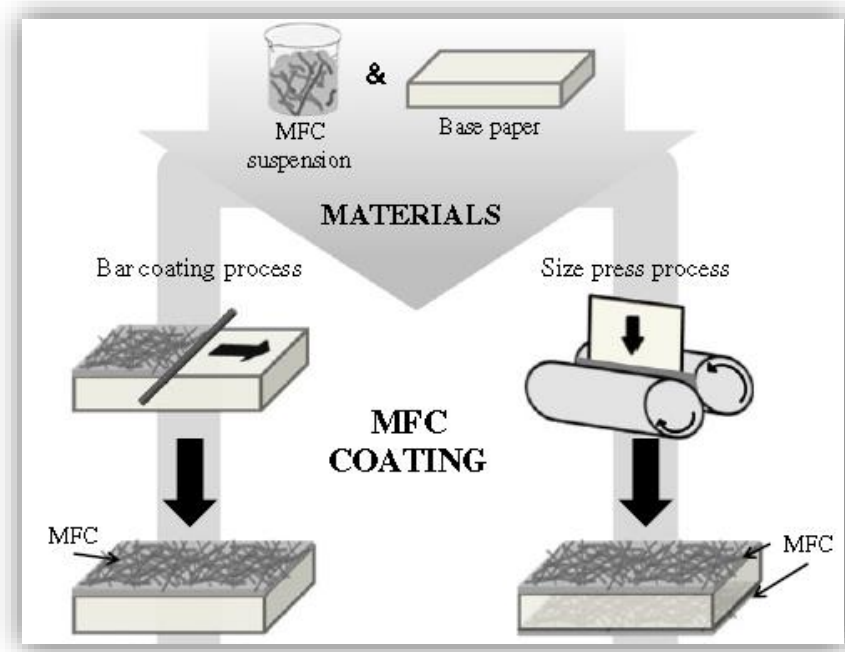


Figura 2.9 Tècniques de recobriments del paper

3 MATERIALS, EQUIPS I MÈTODES

3.1 Materials

A continuació, en aquest apartat es defineixen tots els materials utilitzats en les diferents metodologies realitzades durant aquest projecte.

-Tina de cap de màquina: És una suspensió de fibres secundàries procedents del procés de formació del paper a escala industrial. Concretament, prové dels dipòsits posteriors a l'etapa de pulpeig, encarregats d'alimentar de manera constant i homogènia l'entrada de pasta a la tela de màquina. Aquesta pasta és facilitada per l'empresa Holmen (Fuenlabrada, Madrid) i s'utilitza en aquest treball com a paper suport per a la producció de fulles de paper reforçades amb l'addició tant de CNF en massa com en superfície.

-Pasta destintada: És una pasta reciclada que s'utilitza per a la formació de fulles de paper, la qual s'obté a partir d'una desintegració i d'un posterior destintat d'una mescla de paper del 50% de diari (Diari de Girona) i del 50% de revista (Infoxarxa). La pasta resultant s'utilitza com a suport en la post-formació de fulles de paper i reforçades per l'addició i aplicació de les CNF.

-Pasta química blanquejada d'eucaliptus: Làmines comercials i deslignificades procedents de l'empresa Torras Papel S.A., La Montañesa Saragossa, les quals s'utilitzen per a l'obtenció de les nanofibres de cel·lulosa.

-Nanofibres de cel·lulosa (CNF): S'obtenen a partir del procés d'oxidació TEMPO a pH bàsic de la cel·lulosa amb un grau d'oxidació de 15 mmol [16] sobre pasta d'eucaliptus blanquejat, es caracteritzen i s'utilitzen com a reforç: addicionant-les en massa o bé aplicant-les en superfície.

-TEMPO (2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxil): El reactiu TEMPO, fa la funció de catalitzador durant la reacció d'oxidació selectiva del carboni 6 de la cel·lulosa, en la reacció d'oxidació de les fibres per facilitar l'obtenció de les CNF. Aquest reactiu és proveït per l'empresa Sigma-Aldrich Co., EEUU. Aquest té una puresa del 98%.

MATERIALS, EQUIPS I MÈTODES

-Bromur de sodi (NaBr): El bromur sòdic, intervé en la reacció d'oxidació de la cel·lulosa per a l'obtenció de CNF. Aquest és subministrat per l'empresa Sharlau S.L, Barcelona.

-Lleixiu comercial: El lleixiu comercial es troba concentrat al 7,5%(v/v) d'hipoclorit sòdic i aquest s'utilitza com agent oxidant de la reacció d'oxidació catalitzada per TEMPO.

-Midó catiònic: El midó catiònic, és un agent de retenció que s'utilitza en el procés de formació del paper. Aquest s'afegeix a la suspensió fibrosa per tal de retenir les CNF dins el paper suport, evitant així la pèrdua de les CNF en la formació del paper. Aquest és facilitat per l'empresa Torras Papel S.A.

-Sílice col·loïdal: La sílice col·loïdal, és un agent antifloculant que s'utilitza en el procés de formació del paper per tal d'evitar la floculació del midó catiònic. Aquest té tendència a flocular-se amb al suspensió fibrosa i per tant, dificulta la bona dispersió del midó catiònic entre les fibres. Aquest és facilitat per l'empresa Torras Papel S.A.

-Midó size-press: El midó size-press, és el retentiu que s'utilitza, juntament amb les CNF, en el procés d'estucat manual del paper, per tal d'obtenir un bon acabat i possiblement una millora de les propietats del paper final. Aquest és facilitat per l'empresa Torras Papel S.A.

-Hidròxid de Sodi (NaOH): L'hidròxid de sodi o hidròxid sòdic granulat, també conegut com sosa càustica, és un component químic que s'utilitza en aquest projecte en el procés de desintegració del paper format a partir d'un 50% de diari i un 50% de revista per a la formació de paper reciclat. Aquest ha estat subministrat per Sharlau S.L, Barcelona.

-Sulfopon (SPZ): El sulfopon, és un tensioactiu o agent escumant que s'utilitza en el procés de destintat per flotació del paper reciclat. La quantitat que s'afegeix de sulfopon és un 0,4% sobre el pes sec de fibra que s'utilitza en el procés.

MATERIALS, EQUIPS I MÈTODES

Aquest ha estat subministrat per l'empresa Cognis Ibèria, S.L. (Castell Bisbal, Barcelona).

3.2 Mètodes i Equips

En aquest apartat es descriuen els mètodes per tal d'obtenir els fulls de paper que posteriorment es caracteritzaran per tal d'avaluar les seves propietats i també s'esmenten tots els equips utilitzats en la seva fabricació.

3.2.1 Obtenció de les CNF per oxidació TEMPO

La oxidació TEMPO a pH 10, es realitza segons la metodologia descrita per Saito et al. [16], la qual esmenta que per oxidar 1 g de cel·lulosa, es necessiten les següents quantitats:

- 0,016 g TEMPO
- 0,1 g NaBr
- X mmol NaClO. En aquest treball es decideix oxidar a 15 mmol NaClO

Primerament es procedeix a pesar amb balança analítica el reactiu TEMPO i el NaBr en funció del grams de pasta a oxidar. Normalment es calcula per oxidar 15 g secs de pasta. Posteriorment es dissolen aproximadament en 1L d'aigua amb l'ajuda d'un agitador mecànic per tal d'obtenir una solució homogènia.

Un cop s'obté una dissolució homogènia, i mantenint l'agitació constant, s'afegeixen 15 g de fibra seca a la solució. Seguidament s'enrasa amb aigua destil·lada fins a un volum de 1,5 L i, mitjançant el pH-metre, es realitzen mesures de pH de la solució de manera continuada.

Seguidament, s'afegeix el NaClO, gota a gota, procurant de mantenir el pH a 10. Quan ja s'ha afegit tota la quantitat NaClO es manté el pH a 10 unitats mitjançant l'addició de NaOH. La reducció del pH es deu a la formació de grups carboxílics, de càrrega negativa. Aquesta reacció finalitza al esgotar tot el NaClO. Amb l'addició de NaClO la solució total pren un color groguenc a mesura que avança la reacció. Aquesta coloració es deu al NaClO i al NaBrO. Aquests components s'esgoten a mesura que avança el procés i, quan la reacció arriba a la seva finalització, el pH es manté constant a 10 unitats i la solució pren un color blanc.

MATERIALS, EQUIPS I MÈTODES

Finalment, un cop acabada l'oxidació, s'obtenen les CNF. Aquestes es recuperen de la solució mitjançant un equip de filtració al buit. Es procedeix a diferents etapes de filtració i rentat amb aigua abundant per tal d'eliminar la resta de substàncies químiques i recuperar les CNF oxidades.

Per acabar, un cop obtingudes les fibres oxidades, es procedeix a l'etapa de desestructuració mecànica de les nanofibres de cel·lulosa mitjançant un homogeneïtzador NS1001L PANDA 2000 de Gea Niro Soavi (Parma, Itàlia) (Figura 3.1).



Figura 3.1 Homogeneïtzador

Aquest procés es basa en fer passar a través de l'equip suspensions fibroses, a una consistència del 1%, 3 passades a 600 bar. Un cop produïdes les CNF, aquestes són emmagatzemades en ampolles de plàstic a 4°C, per tal que no es produeixi el seu deteriorament.

MATERIALS, EQUIPS I MÈTODES

3.2.2 Caracterització de les CNF

Demanda catiònica

La demanda catiònica és la quantitat de polímer catiònic (Poly-DADMAC) necessari per neutralitzar la carga superficial present a la superfície de les fibres. La demanda catiònica de les CNF es realitza en un detector de cargues Mütek PCD04, present a la Figura 3.2.



Figura 3.2 Mütek

Primerament, es pesen 0,1 g secs de CNF i s'hi afegeix aigua destil·lada fins arribar a un pes total de 250g. Es deixa la solució agitant-se amb agitació magnètica durant 5 minuts fins que la suspensió quedi totalment homogènia. Seguidament, dins el tub de centrifuga, s'hi afegeixen 15 ml de la solució anterior i 25 ml de Poly-DADMAC.

Es centrifuga la solució en una centrifuga Sigma Laborzentrifugen 6k15 durant 20 minuts a 10.000 RPM. Passat aquest temps, s'extreuen 10 ml de sobrenedant i s'addicionen al recipient del Mütek (Figura 3.2) per valorar l'excés de Poly-DADMAC. Aquest aparell mesura el voltatge, el qual inicialment el valor és positiu a causa de l'excés de polímer positiu. Per tal de neutralitzar-lo i obtenir una lectura de potencial de 0 mV, s'utilitza un polímer aniònic (Pes-Na). S'anota el volum de polímer aniònic gastat per arribar a 0 mV.

MATERIALS, EQUIPS I MÈTODES

Finalment, sabent el volum de polímer aniònic consumit, es procedeix al càlcul de la demanda catiònica mitjançant l'Equació 1:

$$DC = \frac{(V_1 - V_2) * C_1 * F_p}{W} \quad \text{Equació 1}$$

On V_1 és el volum màxim de Pes-Na teòric que es gastaria si les fibres no absorbissin gens de Poly-DADMAC (aquest valor pren un valor de 6.25 ml), V_2 és el volum (ml) de Pes-Na consumit, C_1 és la concentració de Pes-Na en $\mu\text{eq/ml}$, F_p és el factor de proporcionalitat que tindrà un valor de 4, ja que només es valora una quarta part de la solució inicial i W és la massa seca (g) que es pesa inicialment al tub de centrífuga.

Rendiment de nanofibril·lació

El rendiment és un paràmetre que ens determina la quantitat de fibres que han nanofibril·lat un cop produïdes les CNF. El rendiment de nanofibril·lació es determina centrifugant una suspensió de CNF al 0,1% durant 20 minuts a 4500 RPM, a fi d'aïllar la fracció nanofibril·lada (la que es troba en el sobrenedant) de la que no ha nanofibril·lat (la que es troba en el sediment).



Figura 3.3 Centrífuga

A continuació de la centrifugació, el sediment és recuperat i assecat a l'estufa a 105°C fins a pes constant. Aquest rendiment es calcula amb l'Equació 2:

$$\text{Rendiment (\%)} = \left(1 - \frac{P_{ss}}{P_{sm}}\right) * 100 \quad \text{Equació 2}$$

On P_{ss} , és el pes sec del sediment i P_{sm} és el pes sec de la mostra inicial.

MATERIALS, EQUIPS I MÈTODES

Determinació de la taxa de carboxils

Conductimetria

Es determina el contingut de grups carboxils presents en la fibra, tan les oxidades com les que no s'oxiden, mitjançant una valoració conductimètrica. El procediment per a la determinació és el següent:

Es pesen 0,15 g secs de CNF, s'omple amb aigua destil·lada el vas de precipitats fins a tenir un pes total de 55 g. Seguidament s'afegeix 5 ml de NaCl 0,01M. A continuació es col·loca la mostra en la plataforma de l'aparell (conductímetre, calibrat prèviament) on s'agita magnèticament fins a la finalització de les valoracions. S'afegeix la sonda del conductímetre i del pH-metre dins la solució.

S'afegeix HCl 0,1M fins a pH 2,8, ja que d'aquesta manera s'assegura que tots els àcids carboxílics estiguin protonats i s'anota el valor inicial de conductivitat. S'hi afegeixen 0,2 ml d'una solució de NaOH 0,05M prèviament estandarditzada mitjançant una valoració amb un patró primari i s'espera fins que el conductímetre tingui una lectura estable, s'anota el valor de la conductivitat i es repeteix aquest procediment fins a pH 10.

Finalment, es representen gràficament els resultats obtinguts, en els quals s'hi distingeixen tres franges diferents: la presència d'àcid fort (HCl), la presència d'àcid feble (corresponent al contingut de carboxils) i l'excés de NaOH.

El volum de NaOH es calcula a partir de la representació gràfica i s'aplica l'Equació 3 per tal de calcular la taxa de grups carboxils presents:

$$Tx = \frac{(V_2 - V_1) * C_{NaOH}}{w} \quad \text{Equació 3}$$

On V_1 és el volum (mL) de NaOH on la conductivitat deixa de disminuir i esdevé constant i V_2 és el punt on la conductivitat deixa de ser constant i augmenta, C_{NaOH} és la concentració de NaOH (M) i w és el pes sec de la mostra (g). Els resultats indiquen el contingut de grups carboxils en mmols de grups COOH per gram de CNF.

MATERIALS, EQUIPS I MÈTODES

Blau de metilè

Una altra metodologia per a la determinació del contingut de grups carboxíls presents a la mostra, és el mètode de blau de metilè. Aquest consisteix en pesar entre 10-15 mg secs de pasta de la qual es vol determinar la taxa de grups carboxíls dins d'un pot de centrifuga. A continuació, s'addicionen 25 ml d'una solució de blau de metilè de 300 mg/l i s'afegeixen 25 ml de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ a pH 8,5. La mostra s'agita magnèticament durant una hora i es deixa reposar 1 hora més. Seguidament, es centrifuga durant 20 minuts a una velocitat de 10.000 RPM.

Primer cal elaborar una recta patró preparant 4 patrons de diferents concentracions, 3, 6, 9 i 12 mg/l. Per la preparació dels patrons s'extreu la quantitat necessària de la dissolució mare de blau de metilè, s'addicionen 25 ml de dissolució amortidora i s'enrasa amb aigua destil·lada fins a 50 ml. Seguidament, es procedeix a la lectura de l'absorbància d'aquests patrons i es traça la recta patró.

A continuació, es pipetegen 2 ml del sobrenedant i es posen en un matràs de 25 ml, s'addicionen 2,5 ml de HCl de 0,1M, comercialment estandarditzat, i s'enrasa amb aigua destil·lada.

Un cop es prepara la mostra, es procedeix a la mesura de la quantitat de blau de metilè no absorbit mesurant l'absorbància de la dissolució en l'espectrofotòmetre. Es repeteix la lectura de l'absorbància de cada mostra tres vegades a una longitud d'ona fixa a 664 nm. S'utilitza l'aigua destil·lada com a referència.

Un cop determinada l'absorbància es calcula la concentració de blau de metilè que no s'ha absorbit mitjançant la interpolació a la recta de calibrat.

A continuació, es calcula els mg de blau de metilè que hi ha presents en el pot de centrifuga i mitjançant l'Equació 4, es determina la taxa de grups carboxíls.

$$\text{COOH} \left(\frac{\text{mmol}}{\text{g}} \right) = \frac{(7,5 - x) * 0,00313}{W} \quad \text{Equació 4}$$

MATERIALS, EQUIPS I MÈTODES

On 7,5 són els mg de blau de metilè inicials, X són els mg de blau de metilè no absorbits, 0,00313 és el factor de conversió de mg de blau de metilè a mmols de COOH i W és el pes sec de la mostra.

Transmitància de les suspensions de CNF

La transmitància es mesura de suspensions al 0,1% de les CNF obtingudes. Les mostres s'introdueixen en cubetes de vidre i es determina la transmitància de la suspensió amb un espectrofotòmetre UV-Vi Shimadzu UV-160A entre un rang de longitud d'ona d'entre 400 i 800 nm, tal i com el de la Figura 3.4.



Figura 3.4 Espectrofotòmetre

Water Retention Value

El *Water Retention Value* (WRV) indica la quantitat d'aigua que està enllaçada químicament a la cel·lulosa. Mitjançant aquest valor es coneix la capacitat que tenen les fibres per absorbir aigua i inflar-se. La mesura d'aquest paràmetre es realitza seguint la norma TAPPI UM 256.

El procediment experimental consisteix en prendre dos volums iguals de gel de CNF, que es volen caracteritzar i centrifugar a 7200 RPM durant 30 minuts, amb uns dispositius experimentals, els quals en el seu interior contenen una membra de nitrocel·lulosa amb un diàmetre de porus de 0,65 μm (Figura 3.5).

MATERIALS, EQUIPS I MÈTODES



Figura 3.5 Dispositiu experimental per a la determinació del WRV

Transcorregut el temps de centrifugació es retiren les CNF que queden sobre el filtre, es pesen i s'anota el pes humit. Seguidament, es posen a assecar fins a pes constant a l'estufa a una temperatura de 105 °C. Quan s'arriba a pes constant es pesa la mostra i s'anota el pes sec. El percentatge del WRV es calcula a partir de l'Equació 5:

$$WRV(\%) = \frac{W_w - W_D}{W_D} \times 100 \quad \text{Equació 5}$$

On W_w és el pes humit de la mostra i W_D és el pes sec final de la mostra.

Grau de polimerització

El grau de polimerització és la quantitat d'unitats monomèriques que formen una cadena polimèrica. La determinació en fibres cel·lulòsiques es realitza mitjançant la viscositat intrínseca (η)¹, d'una solució de fibres en cuproetilendiamina a 25°C, preparada seguint la norma UNE 57-039-92. S'afegeix coure sòlid per evitar l'oxidació.

Les mesures de la viscositat es realitzen mitjançant un viscosímetre capil·lar (Figura 3.6) a baixes concentracions de les solucions (c). Es mesura el temps que tarda una quantitat de la solució amb fibres cel·lulòsiques a fluir pel capil·lar (t) i comparar-lo amb el temps que tarda el solvent (t_0). A partir d'aquests valors es calcula les diferents viscositats:

¹ Viscositat intrínseca, contribució d'un solut a la viscositat d'una solució

MATERIALS, EQUIPS I MÈTODES

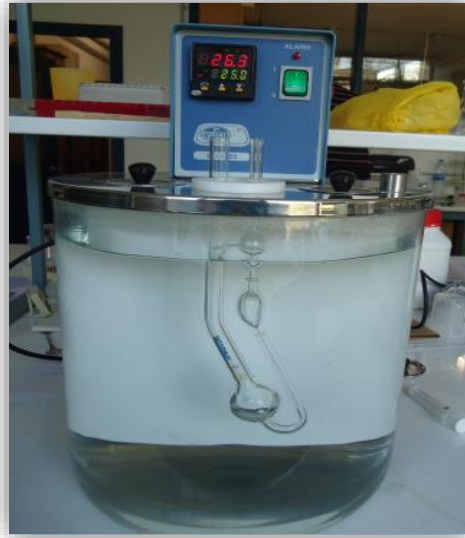


Figura 3.6 Viscosímetre Ostwald

La viscositat relativa (η_{rel}) és la relació entre la viscositat del dissolvent pur i la solució de CNF i es calcula com el quocient del temps que tarda la mostra respecte el blanc (Equació 6).

$$\eta_{rel} = \frac{t}{t_0} \quad \text{Equació 6}$$

La viscositat específica (η_{esp}) és la variació relativa de la viscositat de la solució i s'obté a partir de l'Equació 7.

$$\eta_{esp} = \frac{t - t_0}{t_0} \quad \text{Equació 7}$$

La viscositat reduïda (η_{red}) és el valor de la variació relativa de la viscositat per concentració de cel·lulosa (Equació 8).

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{esp}}{c} \quad \text{Equació 8}$$

La viscositat inherent (η_{inh}) s'obté dividint el logaritme de la viscositat relativa per la concentració tal i com es mostra a l'Equació 9.

$$\eta_{inh} = \frac{\ln \eta_{rel}}{c} \quad \text{Equació 9}$$

MATERIALS, EQUIPS I MÈTODES

La viscositat intrínseca (η), també coneguda com viscositat límit o límit de Staudinger, és el valor de la viscositat extrapolada a una dilució infinita (concentració igual a 0). Straudinger, diu que el valor de la viscositat intrínseca és aproximadament proporcional al pes molecular d'un polímer, desenvolupant l'Equació 10:

$$K * M = \frac{\eta_{esp}}{c} \quad \text{Equació 10}$$

On, K és una constant i M el pes molecular. Tot i així, al observar que el valor no és el mateix per moltes substàncies, s'ha desenvolupat el valor de la viscositat intrínseca. El seu valor s'obté al representar gràficament l'evolució de η_{red} i η_{inh} , donant com a valor de η el punt on coincideixen les dos rectes.

Un cop es té el valor de la viscositat intrínseca (η), utilitzant l'Equació 11 de Mark-Houwink-Sakurada, s'obté el valor del pes molecular que dividit pel pes molecular del monòmer, s'assoleix el nombre del grau de polimerització.

$$\eta = K * M^a \quad \text{Equació 11}$$

Els valors de les constants K i a, s'obtenen bibliogràficament [17].

MATERIALS, EQUIPS I MÈTODES

3.2.3 Preparació de les suspensions papereres

Pasta química blanquejada d'eucaliptus:

Unes làmines comercials deslignificades d'eucaliptus, s'han utilitzat com a matèria primera per a l'obtenció de CNF. El procés d'obtenció d'aquesta pasta és el següent:

Primerament, 30g secs de fibra verge s'han desintegrat en un pulper a una consistència del 2% durant 30 minuts. Seguidament, passat aquest temps, la pasta resultant es filtra, en un filtre al buit, per tal de reduir el contingut d'aigua d'aquesta i s'emmagatzema en una bossa de tancament hermètic a 4°C per garantir la seva conservació.

Finalment, es determina el contingut d'aigua de la pasta per tal de ser processada mitjançant un analitzador d'humitat (IDM IR-35 del fabricant Denver Instrument) (Figura 3.7). L'aparell ens proporciona a partir d'una gravimetria el valor en tant per cent de sequedat de la mostra, de forma ràpida i precisa.



Figura 3.7 Analitzador d'humitat

MATERIALS, EQUIPS I MÈTODES

Suspensions de fibres secundàries:

Tina de cap de màquina

La pasta de tina de cap de màquina, és una suspensió de fibres secundàries procedents del procés de formació del paper a escala industrial. Concretament, prové dels dipòsits posteriors a l'etapa de "pulpeig", encarregats d'alimentar de manera constant i homogènia l'entrada de pasta a la tela de màquina. Un cop facilitada la pasta de cap de màquina per la empresa Holmen (Fuenlabrada, Madrid), es procedeix a una etapa de filtració, per tal d'obtenir la pasta amb un baix contingut d'aigua. Aquesta s'emmagatzema a 4°C en bosses hermètiques per a la seva conservació i posteriorment mitjançant un analitzador d'humitat (Figura 3.7), es procedeix a la determinació del contingut d'aigua d'aquesta per tal de poder ser processada.

Pasta reciclada obtinguda al grup de recerca LEPAMAP

Aquest procés es basa en l'obtenció d'una suspensió de fibres reciclades, concretament l'obtenció de pasta destintada per la post formació de paper, a partir d'una mescla de 50% Diari i 50% revista seguint la metodologia present segons Delgado et al. [3]. El procediment d'obtenció d'aquesta pasta és el següent:

Aquesta barreja de fibres secundàries, es desintegra en un pulper de rotor helicoïdal a una consistència del 10%, afegint l'aigua pertinent a una temperatura de 50°C. A continuació, s'addiciona un 0,6% de NaOH, respecte pes sec de fibra, per tal de dur a terme la desintegració i obtenir una pasta, durant 20 minuts a 1100 rpm.

Seguidament de la desintegració del paper recuperat, es procedeix al procés de destintat del paper.

MATERIALS, EQUIPS I MÈTODES

Primerament es determina el percentatge d'humitat de la pasta, amb un analitzador d'humitat (Figura 3.7), i es pesa una certa quantitat de pasta seca, tenint en compte el contingut d'aigua d'aquesta. A continuació es canvia el rotor helicoidal del pulper, per un rotor pla i es col·loca el difusor d'aire i el col·lector d'escumes. S'afegeix aigua freda al pulper fins a nivell màxim de capacitat i s'addiciona un 0,4% de sulfopon (tensioactiu) per tal d'eliminar les partícules de tinta mitjançant un procés de flotació, donant entrada d'aire al sistema i mantenint l'agitació mecànica constant a 760 rpm durant 30 minuts.

Passats aquests 30 minuts, finalitza l'etapa de destintat del paper, es descarrega el pulper retirant les escumes generades durant el procés i es procedeix a l'etapa de rentat i assecat de la pasta, mitjançant una centrifuga Sigma Laborzentrifugen.

Finalment, aquesta pasta s'emmagatzema en bosses hermètiques a 4°C per tal de garantir la seva conservació i es determina el contingut d'aigua mitjançant un analitzador d'humitat (Figura 3.7).



Figura 3.8 Procés de destintat del paper

MATERIALS, EQUIPS I MÈTODES

Classificació de les suspensions fibroses

Durant la realització del projecte, es procedeix a la classificació de les suspensions fibroses, per tal d'eliminar els fins que interfereixen en el mecanisme de reforç de les CNF.

La metodologia a seguir per dur a terme la classificació de les pastes és la següent:

Primerament, es pesen 30 g de pasta seca i s'introdueixen en el Bauer (Elot Hansson)(Figura 3.9), un sistema classificador de fibres, on es fa passar aigua a pressió a través de diferents tamisos, eliminant així les fibres de diàmetre més petites de 200 mesh i retenint les de mida superior.

Passat el temps establert de classificació de les pastes, es descarreguen per la part inferior del Bauer, es filtra la pasta i es recuperen els fins. Finalment, s'obté per una banda la pasta amb un baix percentatge de fins, la qual s'addicionen CNF per tal de millorar les propietats.

Per altre banda, s'obtenen els fins. Aquests, poden ser reincorporats durant el procés de formació del paper a la suspensió fibrosa per tal d'avaluar l'efecte sobre les propietats del paper.



Figura 3.9 Equip Bauer

MATERIALS, EQUIPS I MÈTODES

3.2.4 Addició de nanofibres de cel·lulosa en massa

Per tal de millorar les propietats físico-mecàniques del paper, una metodologia existent és l'addició d'un 3% de CNF en massa a les suspensions papereres, ja que aquest correspon al *Standard performance* del grup LEPAMAP. El procediment de dispersió de les CNF és el següent:

Primerament, es dispersen 30 g de pasta durant 20 minuts en el pulper a 3000RPM, tal i com s'observa a la Figura 3.10. A continuació s'addiciona un 3% de CNF per tal de dispersar-les amb la suspensió fibrosa durant 1h.

Seguidament, passada l'etapa de dispersió de les CNF, la suspensió es trasbalsa a una gerra de 4L mantenint-la en agitació mecànica suau d'entre (300–400 RPM). Alhora s'addiciona un 0,5% de midó catiònic i un 0,8% de sílice col·loïdal, respecte els 30 g de fibra seca, procedents de la Torraspapel S.A. (Sarrià de Ter, Catalunya, España). L'agitació es manté constant durant 20 minuts més, temps necessari per tal de que el midó catiònic estableixi unions via atracció electrostàtica entre les fibres-CNF. Passat aquest temps, es procedeix a l'etapa de formació del paper, mitjançant un formador isotròpic equipat amb dos assecadors a pressió tipus Rapid-Köthen (ISP mod. 786 FH), procediment explicat a continuació.



Figura 3.10 Pulper

MATERIALS, EQUIPS I MÈTODES

3.2.5 Preparació de les fulles de paper

Les fulles de paper s'obtenen en un formador isotròpic equipat amb dos assecadors a pressió tipus Rapid-Köthen (ISP mod. 786 FH), tal i com es pot veure a la Figura 3.11. El procediment d'obtenció de les fulles de paper a escala de laboratori és el següent:

Primerament, es bombeja aigua a l'interior de la columna de formació fins arribar a un volum de 4L, en aquest moment s'addiciona la suspensió de fibres mantenint l'entrada d'aigua fins a un volum de 7L d'aigua. Seguidament, la suspensió és agitada a través de l'entrada d'aigua per la part inferior de la columna, durant 10 segons. Passat aquest temps, s'aplica el buit a l'interior de la columna, per tal d'eliminar l'aigua, dipositant així la fulla humida de paper sobre la malla de 200 mesh de diàmetre de porus.

Finalment, la fulla humida de paper és retirada de la malla, a través d'un paper especial, col·locada entre dos papers secants i sotmesa al procés d'assecat a pressió durant 7 minuts.

Un cop la fulla de paper s'asseca, es procedeix al càlcul del gramatge, pesant la fulla obtinguda i tenint en compte la superfície del mateix. Prèviament a la caracterització del paper obtingut, aquest s'acondiciona a una càmera climàtica a 23°C i 50% d'humitat relativa durant 24h, segons la norma ISO 186. Les condicions d'assaig es defineixen segons la normativa ISO 1924-2.



Figura 3.11 Columna de formació del paper

MATERIALS, EQUIPS I MÈTODES

3.2.6 Aplicació superficial de nanofibres de cel·lulosa

Un cop obtinguda la formeta durant el procés de formació del paper, es procedeix a l'etapa d'aplicació superficial de nanofibres de cel·lulosa.

L'aplicació superficial de les suspensions de revestiment es realitza mitjançant l'equip d'estucat manual amb vareta llisa K HAND COATER de RK PrintCoat Instruments Ld present a la Figura 3.12.



Figura 3.12 Equip d'estucat manual

El paper de dimensions conegudes, es situa sobre la base de color taronja que apareix a la figura i es subjecta a través de la pinça de la part superior de l'equip. Entre la pinça i el paper si col·loca un paper especial amb un film superficial de polietilè per garantir una distribució de la suspensió amb la vareta homogènia en el moment de l'aplicació. Aquest procediment es duu a terme segons Lavoine et al. [14].

MATERIALS, EQUIPS I MÈTODES

A la Taula 3.1, es mostren les diferents varetes que disposa l'equip d'estucat manual.

Taula 3.1 Tipus de vareta de l'equip d'estucat. Desviació estàndard entre parèntesi.

Vareta	Diàmetre (mm)	Gruix dipositat (μm)
0	0,05 (0,002)	4 (0,00015)
1	0,08 (0,003)	6 (0,00025)
2	0,16 (0,006)	12 (0,0005)
3	0,31 (0,012)	24 (0,0010)
4	0,51 (0,020)	40 (0,0015)

Tots els tractaments superficials realitzats, es duen a terme amb la mateixa vareta, la nº 0 i s'apliquen 2 capes d'1mL cadascuna per cara de paper. Les mostres obtingudes són acondicionades abans i després de l'aplicació superficial durant 24h a la cambra climàtica a 23°C i un 50% H, per tal de posteriorment poder ser caracteritzades.

A continuació, a la Taula 3.2 es mostren les salses d'estucat que s'han preparat: la suspensió A, la suspensió B i la suspensió C.

Taula 3.2 Suspensions de recobriment per a l'aplicació superficial del paper

Suspensions		Midó (%)	CNF (%)
A	A1	0	0,15
	A2		0,3
	A3		0,45
B	B1	1,5	0
	B2	2	
	B3	2,5	
C	C1	2,5	0,15
	C2		0,3
	C3		0,45

De la suspensió A, composta únicament per una mescla de CNF i aigua, es preparen les suspensions A1, A2 i A3 amb un contingut del 0,15, 0,3 i 0,45% de CNF respectivament. De la suspensió B, composta per una mescla de midó i aigua, es preparen la suspensió B1, B2, B3 amb un contingut del 1,5, 2, 2,5% de midó respectivament. I finalment, de la suspensió C, formada per una mescla de

MATERIALS, EQUIPS I MÈTODES

midó i CNF, es preparen la suspensió C1, C2, C3 amb un contingut del 2,5%-0,15%, 2,5%-0,3%, 2,5%-0,45% de midó i CNF respectivament.

No es supera l'aplicació superficial d'un 0,45% de CNF, ja que aquestes presenten un gran superfície específica i per tant, tenen molta capacitat de retenció de l'aigua, fet que comporta una alta viscositat de les suspensions, dificultant el procés de recobriments en barra.

A nivell industrial, en els processos de recobriments size-press o speed sizer, la viscositat de les suspensions també hi juga un paper important per tal de garantir un recobriments homogeni a la superfície del paper.

3.2.7 Caracterització físico-mecànica de les suspensions fibroses i els papers

Grau Schopper – Riegler

El °SR es determina amb un equip Schopper – Riegler tester mod. 96587 PTI, tal i com es mostra a la Figura 3.13. Aquest equip mesura la capacitat de drenatge de les suspensions fibroses diluïdes sobre una malla estàndard.



Figura 3.13 Equip Schopper-Riegler

MATERIALS, EQUIPS I MÈTODES

Anàlisi morfològic de les suspensions fibroses

L'anàlisi morfològic de les fibres es realitza utilitzant un equip Morfi Compact Analyser de TechPap (Grenoble, França) controlat pel seu propi software Morfi v8.2, present a la Figura 3.14. L'aparell analitza 1 L de la suspensió fibrosa a una consistència de 25 mg/L captant imatges amb una càmera de vídeo CCD.



Figura 3.14 Equip Morfi

Microscopia electrònica de rastreig

La tècnica SEM (Scanning Electron Microscopy) ofereix un gran ventall d'informació procedent de la superfície de la mostra. L'aparença externa tant dels papers obtinguts com de les CNF aplicades, s'han determinat amb aquesta tècnica utilitzant un microscopi Zeiss DSM 960.

Gramatge

El Gramatge (g/m^2), és un paràmetre a tenir en compte, ja que durant l'aplicació superficial de les CNF sobre els papers suports, aquestes queden absorbides a través del lumen del paper i, per tant, és possible conèixer la quantitat de CNF retingudes. A més a més, aquest és necessari pel càlcul de la LR i la densitat. Aquest es determina mitjançant l'Equació 12:

$$G \left(\frac{\text{g}}{\text{m}^2} \right) = \frac{\text{Pes full de paper (g)}}{\text{Superfície del paper (m}^2\text{)}} \quad \text{Equació 12}$$

MATERIALS, EQUIPS I MÈTODES

Densitat

Mitjançant la determinació del gramatge i el gruix del paper, analitzat mitjançant un micròmetre present al laboratori d'assajos, es determina la densitat del full. La densitat es calcula a partir de l'Equació 13:

$$Densitat \left(\frac{\text{Kg}}{\text{m}^3} \right) = \frac{\text{Gramatge} \left(\frac{\text{Kg}}{\text{m}^2} \right)}{\text{Gruix} \left(\text{m} \right)} \quad \text{Equació 13}$$

Gruix

La determinació del gruix del paper es regeix per la Norma ISO 534-2011. Per tal determinació s'utilitza un micròmetre tal i com es mostra a la Figura 3.15. Primerament, es realitza el 0 a l'aparell, es col·loca el paper entre la superfície i la càrrega, per tal de deixar anar la càrrega i anotar el valor del gruix expressat en mm.



Figura 3.15 Micròmetre

Porositat

La porositat s'expressa en percentatge d'espai buit. S'obté a partir de l'Equació 14, on s'inclou la densitat:

$$P(\%) = \left(1 - \frac{\rho_{\text{paper}}}{\rho_{\text{cel} \cdot \text{lulosa}}} \right) \quad \text{Equació 14}$$

On ρ_{paper} , és la densitat del paper i $\rho_{\text{cel} \cdot \text{lulosa}}$ la densitat de la cel·lulosa equivalent a $1,50 \text{ g/cm}^3$.

MATERIALS, EQUIPS I MÈTODES

Permeabilitat Gurley

La porositat Gurley es basa en el temps necessari en que 100 cm^3 d'aire passen a través d'un paper sobre una superfície de $6,42 \text{ cm}^2$ i sota una pressió determinada. Aquesta mesura es realitza en un porosímetre Gurley, present a la Figura 3.16.



Figura 3.16 Porosímetre Gurley

Longitud de ruptura

La longitud de ruptura, és l'alçada màxima a la que una proveta de paper de longitud infinita seria capaç de suportar el seu propi pes.

L'assaig de resistència a tracció es duu a terme amb una màquina universal de assajos Instron amb una cel·la de càrrega de 2,5 KN, tal i com es mostra a la Figura 3.17. Com s'ha esmentat anteriorment, les condicions d'assaig es defineixen seguint la norma ISO 1924. Les dimensions de les provetes per tal de dur a terme l'anàlisi són de 150 mm de llarg i 15 mm d'amplada, amb un gruix variable depenent del paper assajat. La mesura del gruix es realitza amb un micròmetre per poder calcular l'esforç, expressat com a força per unitat de superfície, i així, poder calcular el mòdul de Young, que es defineix com el quocient entre l'esforç i la deformació dins la regió plàstica de la corba esforç-deformació.

MATERIALS, EQUIPS I MÈTODES

Aquest dispositiu, dóna el resultat de la força màxima en Newtons. Per tant, com que els paràmetres característics de la tracció són el TI i la LR, es realitzen els càlculs pertinents tenint en compte l'Equació 15 i l'Equació 16, respectivament:

$$TI = \frac{1000 * \frac{F}{A_0}}{G} \quad \text{Equació 15}$$

On F, és la força en Newtons, A₀ és l'amplada de la proveta en mm i G és el gramatge en g/m².

$$LR = TI * 102 \quad \text{Equació 16}$$



Figura 3.17 Màquina universal d'assajos Instron

4 RESULTATS I DISCUSSIÓ

En aquest apartat es presenten i es discuteixen els resultats obtinguts de les diferents metodologies experimentals realitzades per dur a terme aquest projecte.

Primerament, s'exposen els resultats obtinguts referents a la composició química de la fibra blanquejada d'eucaliptus, a la fabricació i caracterització de les CNF (taxa de grups carboxils, demanda catiònica, rendiment de nanofibril·lació, transmitància a 800 nm, grau de polimerització, *water retention value*, superfície específica mitja, diàmetre mig, L_w mitja i l'increment de la longitud de ruptura amb l'addició d'un 3% de CNF, per tal de ser addicionades com a reforç en les suspensions papereres.

Posteriorment, s'exposen i es discuteixen els resultats obtinguts de l'addició de CNF en massa, sobre dos suspensions de fibres reciclades; pasta de tina de cap de màquina provinent del circuit de fabricació de paper a escala industrial, facilitada per l'empresa Holmen (Fuenlabrada, Madrid) i pasta reciclada obtinguda a partir de metodologia present al grup de recerca LEPAMAP (Universitat de Girona) la qual s'ha obtingut a partir de la desintegració de paper de diari i revista tot seguit d'un procés de destintat per flotació. Durant l'addició de CNF en massa sobre les suspensions de fibres secundàries, s'ha procedit a la classificació de les pastes, procediment experimental explicat a l'apartat 3.2.3.

Finalment, a més a més de l'addició de CNF en massa, també es presenten els resultats obtinguts de l'aplicació superficial de les suspensions de revestiment A, B i C, per tal d'avaluar l'eficàcia d'aquestes en les propietats finals del paper, mitjançant la seva dispersió amb un procés de *bar coating*.

RESULTATS I DISCUSSIÓ

4.1 Composició química de la fibra d'eucaliptus blanquejada

Com s'ha comentat anteriorment s'han emprat unes làmines comercials de fibres blanquejades d'eucaliptus per tal d'obtenir les CNF. La fibra d'eucaliptus blanquejada, prové de la fusta anomenada *hardwood*.

Les fustes es classifiquen en el grup de:

-Les coníferes o resinoses (*softwood*), proporcionen una fusta densa i de bona qualitat a causa de l'existència d'unes cèl·lules anomenades Traqueïdes. Les espècies coníferes, per exemple són el pi o bé l'abet.

-Les frondoses (*hardwood*), són arbres de moltes famílies i milions d'espècies que presenten fulles llargues i de nervis ramificats. Tenen unes propietats característiques que aporten al paper una bona capacitat d'impressió i formació del paper i, una suficient resistència a tracció o estripat. Són frondoses el roure o l'eucaliptus.

A continuació, a la Taula 4.1, es reflexa la composició química de la fibra blanquejada d'eucaliptus, determinada mitjançant un pretractament d'hidròlisi àcida seguit d'un HPLC.

Taula 4.1 Composició química de la fibra blanquejada d'eucaliptus. Desviació estàndard entre parèntesis

Components	HW1(%)	HW2(%)	Mitjana(%)
Arabinosa	0,56	0,56	
Galactosa	0,86	0,87	
Xilosa	21,66	22,9	
Manosa	1,48	1,49	
Hemicel·luloses	24,56	25,82	25,19(0,89)
Glucosa	72,74	76,66	
Cel·lulosa	72,74	76,66	74,7(2,77)

A la Taula 4.1, s'ha determinat per duplicat el contingut de cel·lulosa i d'hemicel·luloses present a la fibra blanquejada d'eucaliptus. El contingut en hemicel·luloses es determina per la suma del tant per cent d'arabinoses, galactoses, xiloses i manoses. Per altra banda, el contingut de cel·lulosa s'estableix pel tant per cent de glucosa.

RESULTATS I DISCUSSIÓ

Aquests valors expressats en tant per cent d'hemicel·luloses del 25,19% i de cel·lulosa del 74,7%, són coherents amb els reportats per Rodionova et al. [18], els quals obtenen uns valors del mateix ordre (78% de cel·lulosa i un 21% d'hemicel·luloses).

Altres autors que poden constatar l'obtenció d'aquests valors són Syverud et al. [19], els quals assoleixen un contingut de cel·lulosa del 79% i un 21% d'hemicel·luloses, del mateix ordre que es mostren a la Taula 4.1. Les diferències que s'obtenen es poden atribuir a l'espècie analitzada, els anys de l'arbre, etc.

A continuació, a la Taula 4.2, es reflexa la composició química de la fibra blanquejada de pi, determinada a partir de la mateixa metodologia experimental esmentada anteriorment per la fibra d'eucaliptus.

Taula 4.2 Composició química de la fibra blanquejada de pi

Components	SW1(%)	SW2(%)	Mitjana(%)
Arabinosa	1,17	1,15	
Galactosa	0,93	0,92	
Xilosa	8,1	8,04	
Manosa	5,74	5,62	
Hemicel·luloses	15,94	15,73	15,84(0,15)
Glucosa	84,1	82,35	
Cel·lulosa	84,1	82,35	83,23(1,24)

A la Taula 4.2, es determina per duplicat el contingut de cel·lulosa i d'hemicel·luloses presents a la fibra blanquejada de pi.

Segons Rodionova et al. [18], obtenen un contingut de cel·lulosa del 82,8% i un 16,1% d'hemicel·luloses, resultats obtinguts del mateix ordre els quals es presenten a la Taula 4.2.

Altres autors com Syverud et al. [19], assoleixen un contingut de cel·lulosa del 84,9% i un 15,3% d'hemicel·luloses, similars als que es mostren a la Taula 4.2.

Analitzant els resultats obtinguts a la Taula 4.1 i a la Taula 4.2, s'observen variacions significatives en la composició química de les fibres.

RESULTATS I DISCUSSIÓ

Comparativament, la fibra blanquejada de pi presenta un contingut inferior d'hemicel·luloses que la fibra blanquejada d'eucaliptus (15,84% i 25,19% respectivament).

Els components majoritaris de la fibra són les hemicel·luloses i la cel·lulosa. Es poden trobar dues orientacions diferents de les seves cadenes: la zona amorfa i la zona cristal·lina (Figura 4.1).

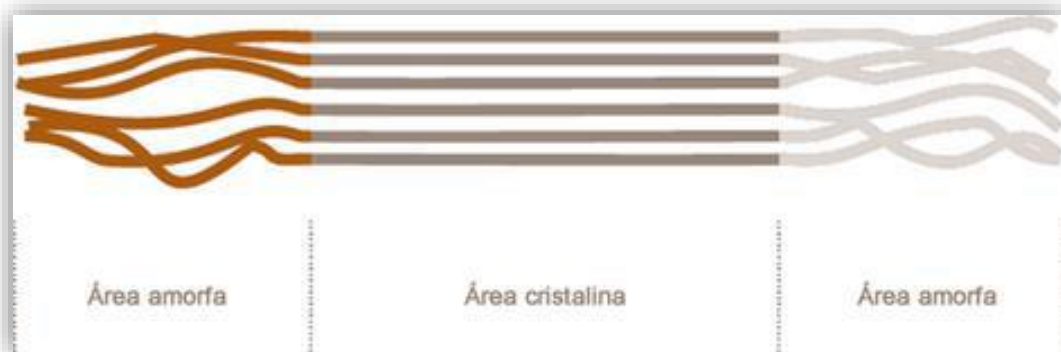


Figura 4.1 Part amorfa i cristal·lina de la fibra

La part cristal·lina consta de cadenes més ordenades i, dificulten la penetració de dissolvents i reactius en aquesta. En canvi, a la part amorfa les cadenes es troben menys ordenades i, faciliten l'acció dels reactius.

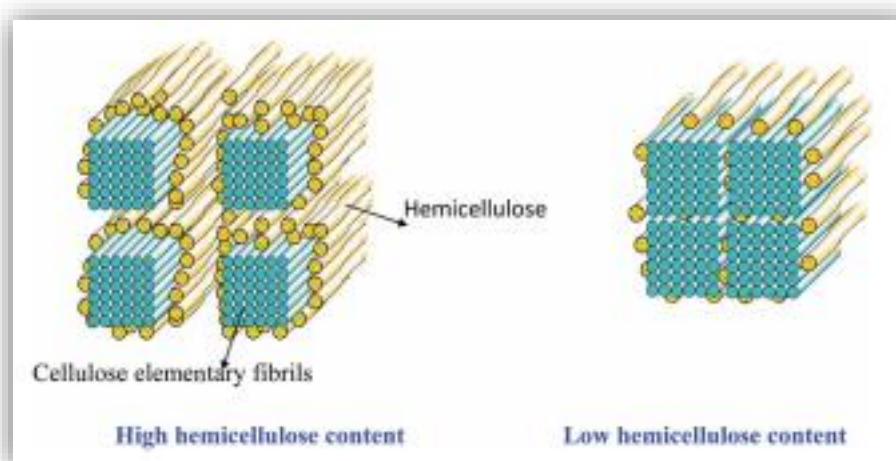


Figura 4.2 Imatge esquemàtica del conjunt de microfibril·les d'acord amb el contingut d'hemicel·luloses a la fibra

A la Figura 4.2, s'observen els canvis estructurals que pateix la fibra amb un alt o baix contingut d'hemicel·luloses. Les hemicel·luloses tenen un caràcter més amorf que la cel·lulosa, les quals faciliten el procés d'obtenció de les CNF.

RESULTATS I DISCUSSIÓ

A priori, si només es refereix al contingut d'hemicel·luloses, el rendiment de nanofibril·lació ha de ser superior amb la utilització de fibra blanquejada d'eucaliptus en comparació a la fibra blanquejada de pi [20], [21].

4.2 Fabricació i caracterització de les CNF (15 mmols d'hipoclorit sòdic)

A la Figura 4.3, es representa el diagrama del procés d'obtenció i caracterització de les CNF utilitzades en aquest projecte.

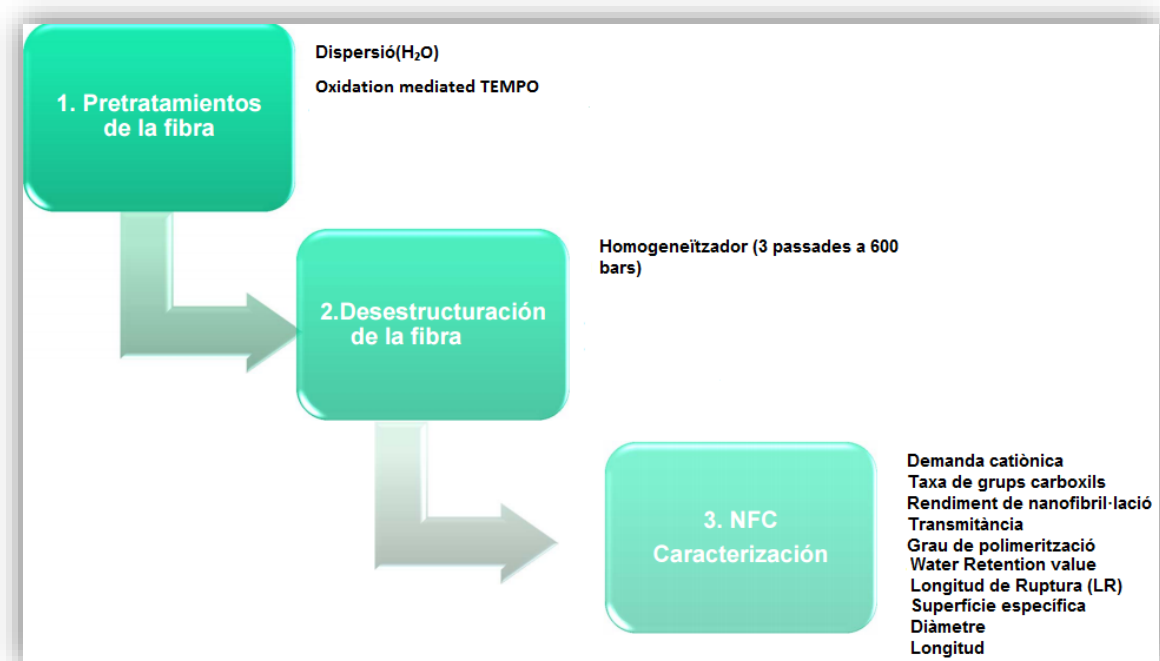


Figura 4.3 Procés de fabricació i caracterització de les CNF

El procés d'obtenció de les CNF consta de 3 fases: el pretractament de la fibra, la desestructuració i per últim, la caracterització de les CNF.

RESULTATS I DISCUSSIÓ

4.2.1 Pretractament i desestructuració de la fibra

La fibra blanquejada d'eucaliptus, presenta inicialment un baix contingut de càrregues negatives, però a mesura que es dur a terme al pretractament de la fibra via oxidació TEMPO a pH 10, augmenta el contingut en grups carboxils presents a la superfície de la fibra, els quals faciliten la seva post desestructuració (Figura 4.4). Mecanisme explicat a l'apartat 3.2.1.



Figura 4.4 Oxidació de la fibra via TEMPO

Un cop establert el pretractament, es procedeix a l'etapa de desestructuració via homogeneïtzador, mecanisme esmentat a l'apartat 3.2.1.

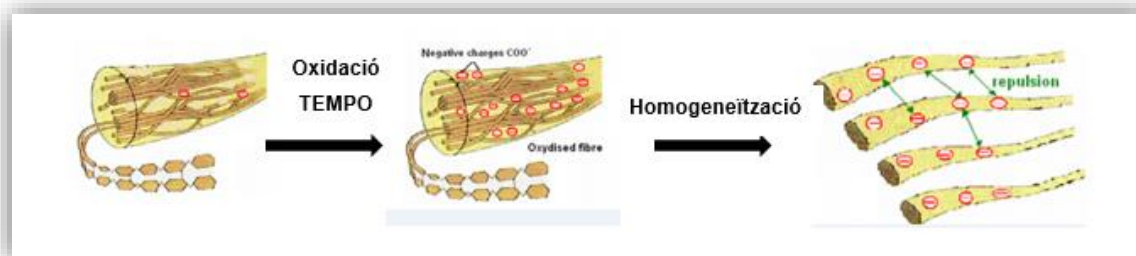


Figura 4.5 Pretractament i Desestructuració de la fibra

A la Figura 4.5, es mostra la primera i la segona fase del procés de fabricació de les CNF. On en la darrera, les fibres pateixen la desfil·lació a causa de l'acció mecànica de l'aparell i de les forces de repulsió de les càrregues superficials de la fibra, obtenint una solució gelificada de CNF.

RESULTATS I DISCUSSIÓ

4.2.2 Caracterització de les CNF

Un cop obtingudes les CNF-TEMPO, es procedeix a la seva caracterització per tal de comprovar que els resultats obtinguts siguin similars als de la bibliografia segons Tarrès et al. [4].

A continuació, a la Taula 4.3 s'exposa la caracterització de les CNF-TEMPO que s'han emprat com a reforç del paper recuperat tant en massa com en superfície. Tal i com s'ha esmentat anteriorment, les CNF es caracteritzen calculant la taxa de grups carboxils, pel mètode de conductimetria i de blau de metilè, la demanda catiònica, el rendiment de nanofibril·lació, la transmitància (800 nm de longitud d'ona), el grau de polimerització, el *water retention value*, la superfície específica, el diàmetre mig, la longitud mitja i l'increment de la resistència a tracció addicionant un 3% de CNF sobre la pasta.

Taula 4.3 Caracterització de les CNF-TEMPO.15 obtingudes a partir de pasta blanquejada d'eucaliptus

Paràmetres	Valors
Conductimetria ($\mu\text{eq COOH}^-/\text{g}$)	1392
Blau de metilè ($\mu\text{eq COOH}^-/\text{g}$)	1375
Demanda catiònica ($\mu\text{eq/g}$)	2043
Rendiment (%)	98,9
Transmitància a 800 nm (%)	85,5
Grau de polimerització	197
<i>Water retention value</i> (g H ₂ O/g CNF)	11,4
Superfície específica mitja (m ² /g)	317
Diàmetre mig (nm)	8,4
L _w mitja (nm)	87,3
$\Delta\text{LR} + 3\%\text{CNF}$ (%)	85,4

Taxa de grups carboxils

La taxa de grups carboxils presents a la superfície de les CNF s'ha determinat a partir del mètode de conductimetria i el mètode de blau de metilè, obtenint uns valors de 1392 i 1375 $\mu\text{eq COOH}^-/\text{g}$ respectivament. A major grau d'oxidació major contingut de carboxils. És important conèixer el contingut de carboxils per controlar la reacció d'oxidació, ja que es produeix el pas del grup hidroxil del carboni 6 de la molècula de glucosa a àcid carboxílic.

RESULTATS I DISCUSSIÓ

Demanda Catiònica

A mesura que s'augmenta el grau d'oxidació aplicat sobre la pasta, incrementa el contingut de grups carboxils (-COOH) presents. La major presència de grups carboxils afavoreix la desestructuració de les fibres obtenint CNF de menors diàmetres i per tant, consegüentment augmenta la demanda catiònica, la qual presenta un valor de 2043 µeq/g.

Rendiment

Les CNF obtingudes a partir de la oxidació TEMPO a pH 10 presenten un rendiment del 98,9%. Aquest rendiment indica que per cada 100 fibres, 98,9 presenten una mida nanomètrica. El solut obtingut després de la centrifugació és molt reduït i difícil de recuperar.

Transmitància

La transmitància és un altre paràmetre que permet comprovar el grau d'oxidació de les fibres. A major grau d'oxidació, s'obtenen valors més elevats de transmitància, perquè el gel de fibres és més transparent, com a conseqüència de la mida nanomètrica de les CNF, la qual indica que no hi ha creació de feixos de CNF. Aquest valor màxim de transmitància determinada a 800nm de longitud d'ona és del 85,5% i es relaciona directament amb el rendiment de nanofibril·lació, ja que a major rendiment, més desfibril·lació de les fibres i consegüentment s'obtenen valors més elevats de transmitància.

Grau de polimerització

El grau de polimerització depèn del grau d'oxidació de les fibres. A major oxidació, més desfibril·lació, i per tant, a priori cal esperar un valor baix del grau de polimerització [22]. Aquest pren un valor de 197, que justifica la despolimerització de les cadenes de cel·lulosa a les zones amorfes.

Water Retention Value

El *water retention value*, presenta un valor elevat del 11,4%, a causa que a major desestructuració de la fibra, major superfície específica té, i per tant, la capacitat de retenció d'aigua augmenta.

RESULTATS I DISCUSSIÓ

Longitud mitja de les CNF

La longitud mitja de les CNF es determina mitjançant l'equació present a la Figura 4.6, on es representa la relació entre la longitud de les CNF en funció del grau de polimerització [22], obtenint una longitud mitja de 87,3 nm.

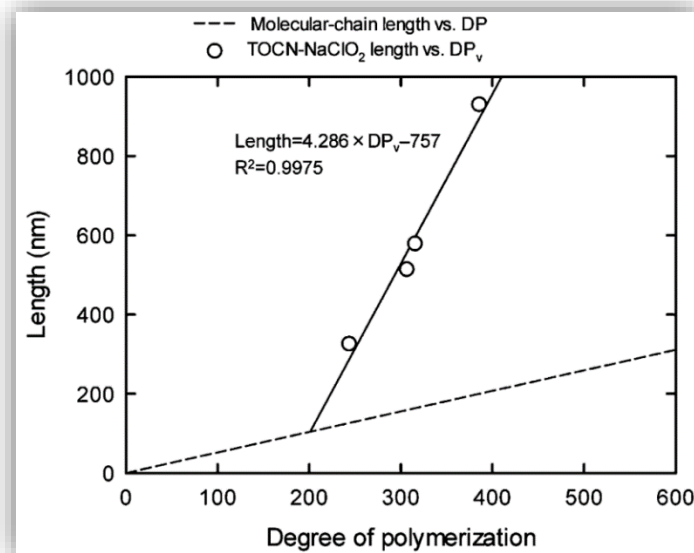


Figura 4.6 Longitud de les CNF en funció del grau de polimerització

Resistència a tracció

Per tal de determinar l'eficàcia de les CNF com a reforç dels papers, s'addiciona un 3% de CNF sobre pasta blanquejada d'eucaliptus. La LR s'expressa en forma d'increment, la qual augmenta un 85,4% respecte la LR de la pasta blanquejada d'eucaliptus inicial. Aquest increment és superior al determinat amb una pasta reciclada, ja que és una pasta verge la qual no ha sofert cap acció mecànica ni procés d'hornificació i per tant, presenta un baix percentatge de fins i major superfície específica per tal d'establir enllaços d'hidrogen interfibras.

Avaluació de la superfície específica (S_{CNF}) i del diàmetre (d_{CNF}) de les CNF

Amb els resultats obtinguts de la caracterització de les CNF, es procedeix a l'avaluació de la superfície específica i del diàmetre d'aquestes. Per tal de determinar el valor de la superfície específica de les CNF, es té en compte que presenten una estructura similar a la mostrada a la Figura 4.7. I que en la determinació de la demanda catiónica, al afegir el polímer catiónic, les CNF

RESULTATS I DISCUSSIÓ

actuen seguint dos mecanismes d'unió amb el polímer. Una unió per interacció iònica (1) i una adhesió superficial (2).

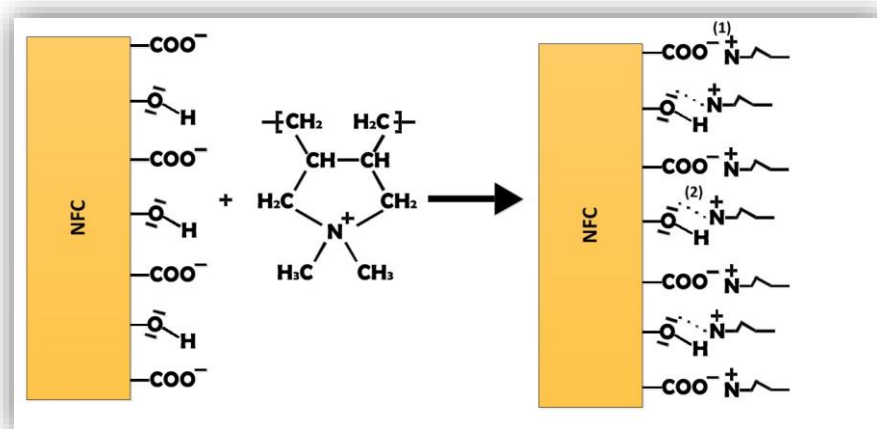


Figura 4.7 Tipus d'interaccions entre les CNF i el Poly-DADMAC

Pel càlcul teòric de la superfície específica de les CNF, es realitzen dos suposicions: que l'adsorció superficial esdevé en forma de monocapa i que les CNF són un cilindre perfecte. Per tant, a continuació, es presenten els càlculs realitzats per a la seva determinació.

Al considerar les CNF com un cilindre perfecte, el seu volum (V_{CNF}) i superfície (S_{CNF}), equivalen a l'Equació 17 i l'Equació 18 respectivament.

$$V_{CNF} = \pi \frac{d^2}{4} l \quad \text{Equació 17}$$

$$S_{CNF} = \pi dl \quad \text{Equació 18}$$

Els valors de la demanda catiònica i de la taxa de grups carboxils, són 2050 $\mu\text{eq/g}$ i 1437 $\mu\text{eq/g}$ respectivament. La resta d'aquests dos valors proporciona la quantitat de polímer catiònic adherit (P_{Ads}^+) tal i com es mostra a l'Equació 19.

$$P_{Ads}^+ = 2043 \mu\text{eq/g} - 1392 \mu\text{eq/g} \quad \text{Equació 19}$$

$$P_{Ads}^+ = 651 \mu\text{eq/g}$$

RESULTATS I DISCUSSIÓ

A continuació, suposant la molècula de Poly-DADMAC com un cilindre s'obté la seva superfície ($S_{Poly-DADMAC}$) mitjançant l'Equació 20.

$$S_{Poly-DADMAC} = \pi dl \quad \text{Equació 20}$$

$$\begin{aligned} S_{Poly-DADMAC} &= 3,14 * 0,528 * 0,488 = 0,809 \text{ nm}^2 / \text{monòmer} \\ S_{Poly-DADMAC} &= \frac{0,809 \text{ nm}^2}{\text{monòmer}} \frac{662 \text{ monòmers}}{1 \text{ molècula}} \frac{6,02 * 10^{23} \text{ molècules}}{1 \text{ mol}} \\ &= 3,22 * 10^{26} \text{ nm}^2 / \text{mol} \end{aligned}$$

Com que cada monòmer de Poly-DADMAC té una càrrega positiva, i el grau de polimerització mig del Poly-DADMAC és de 662 monòmers, presenta 662 eq/unitat de polímer, de tal manera, s'obté el valor de la superfície per equivalent de Poly-DADMAC, mitjançant l'Equació 21.

$$S_{Poly-DADMAC} = \frac{3,22 * 10^{26} \text{ nm}^2 / \text{mol}}{662 \text{ eq} / \text{mol}} = 4,87 * 10^{23} \text{ nm}^2 / \text{eq} \quad \text{Equació 21}$$

Finalment, es calcula el valor teòric de la superfície específica amb l'Equació 22.

$$S_{CNF} = 651 \mu\text{eq} / \text{g} * 4,87 * 10^{17} \text{ nm}^2 / \mu\text{eq} \quad \text{Equació 22}$$

$$S_{CNF} = 317 \text{ m}^2 / \text{g}$$

I per tant, tal i com es mostra a l'Equació 23, s'obté un diàmetre de 8,4 nm.

$$317 \text{ m}^2 / \text{g} = \frac{4}{d * 1,5 * 10^6 \text{ g} / \text{m}^3} \quad \text{Equació 23}$$

$$d_{CNF} = 8,4 \text{ nm}$$

Cal remarcar que aquests valors són teòrics i no experimentals. S'obté un diàmetre molt petit, a causa del grau d'oxidació aplicat. Conseqüentment, la superfície específica augmenta amb la reducció de diàmetre de les CNF.

RESULTATS I DISCUSSIÓ

Les CNF obtingudes, presenten propietats similars a les caracteritzades a la bibliografia segons Tarrès et al. [4]. Aquestes s'utilitzen com a reforç en papers suports ja que assoleixen les propietats desitjades per tal de ser aplicades.

Avaluació de costos

A la Taula 4.4, es pot veure els preus de producció de tres tipus diferents de nanofibres: les CNF-TEMPO, les CNF-Enzimàtiques i les CNF-Mecàniques, extrets de la bibliografia segons Delgado et al. [7]. Els costos estan expressats en €/Kg de CNF.

Taula 4.4 Preus de producció de diferents tipus de CNF

CNF	Cost del pretractament			Cost Homogeneïtzació	Cost total
	Químics	Enzim	Energia		
T10-CNF	203,65 €	-	0,54 €	1,54 €	205,73 €
Enz-CNF	11,11 €	0,64 €	0,36 €		13,66 €
Mec-CNF	-	-	0,71 €		2,25 €

Els costos associats a cada tipus de CNF ens mostren que, les CNF-TEMPO tenen el preu de fabricació més elevat en comparació a les CNF-Enzimàtiques i les CNF-Mecàniques. La raó per la qual s'obtenen aquestes diferències és el preu dels químics utilitzats en el procés d'oxidació, concretament, el reactiu TEMPO.

RESULTATS I DISCUSSIÓ

4.3 Addició de CNF en massa a una suspensió de fibres de tina de cap de màquina

Les suspensions de fibres reciclades són en general molt complexes i heterogènies per la seva composició. A partir de la heterogeneïtat del paper reciclat, cal afegir-hi d'altres components com són càrregues, coles, midons... tot això fruit de l'anterior vida del paper reciclat. Les suspensions arriben a la tina de cap de màquina, ja depurades sobretot pel que fa a impureses més grosses però amb una quantitat de matèria dissolta i col·loïdal (*aniònica trash*), no perceptible visualment, que té gran influència en la química de cap de màquina.

A la Figura 4.8, es detalla esquemàticament un circuit de cap de màquina que inclou des de la tina de mescla fins la caixa d'entrada.

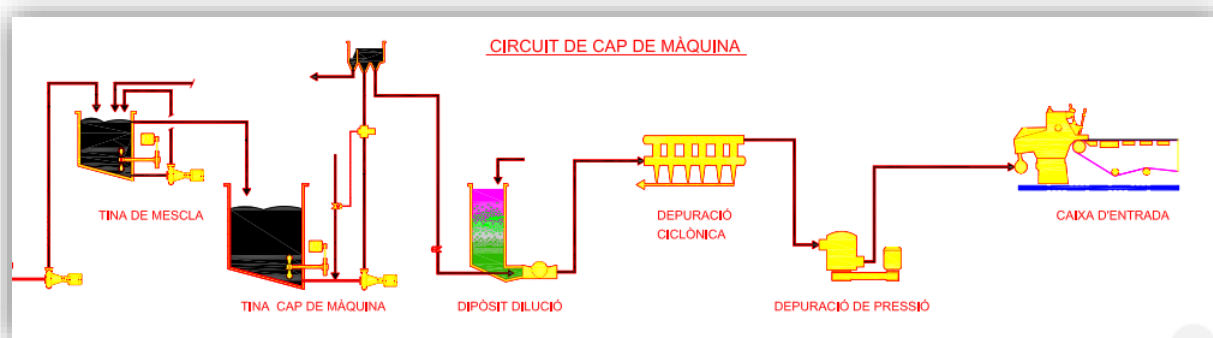


Figura 4.8 Circuit de tina de cap de màquina

A la tina de mescla s'hi afegeixen tots els components que han de formar part de la composició final del paper. La dosificació sol ser en continu i mitjançant bombes controlades automàticament.

Entre aquests components hi pot haver-hi càrregues minerals, agents de resistència en humit i sec, agents hidrofobitzants, etc.

La suspensió amb tots els seus components es bombeja a la tina de cap de màquina, a on s'acaba de homogeneïtzar. Aquí la consistència de la suspensió és del 3-4%, és a dir, el que es coneix com pasta espessa.

D'aquí i a través d'una caixa de nivell constant, la suspensió es dilueix a una consistència del 1% o inferior que és la pròpia per aconseguir una bona dispersió i formació del paper.

RESULTATS I DISCUSSIÓ

L'aigua de dilució és aigua reciclada de la taula de fabricació i aporta matèria en suspensió i matèria dissolta i col·loïdal. La suspensió de pasta espessa. Ambdós no retingudes en el procés de formació de la fulla. Com a element de dispersió i agitació s'aprofita la bomba de màquina. Aquesta bomba de màquina és la que alimenta la caixa d'entrada.

Entre mig de la bomba de màquina i la caixa d'entrada es situen les depuracions ciclòniques i probabilística a pressió, que són les encarregades d'eliminar partícules pesades, la primera, i partícules per la seva mida, la segona. Sempre l'objectiu és tenir una suspensió el més homogènia possible a fi de no pertorbar la formació del full de paper.

L'addició de CNF en el circuit de cap de màquina és un aspecte que no hi ha precedents que permetin assegurar en quin lloc es millor l'addició. No obstant, donat que les CNF es fabriquen a molt baixa consistència, un lloc adient estaria situat entre l'entrada de la bomba de màquina i l'entrada del depurador probabilística a pressió i l'entrada del depurador probabilístic. Els paràmetres principals a controlar serien una excel·lent dispersió i retenció de les CNF a la taula de formació. Un bon lloc per afegir-hi els sistema de retenció es situaria entre la caixa d'entrada i la sortida de depuració probabilística a pressió.

4.3.1 Caracterització de la suspensió de fibres secundàries

Una suspensió de pasta espessa de tina de cap de màquina de l'empresa Holmen (Fuenlabrada, Madrid) es caracteritza en primera instància des d'un punt de vista morfològic i a continuació, des de un punt de vista físico-mecànic i capacitat de drenatge amb i sense CNF.

RESULTATS I DISCUSSIÓ

A la Taula 4.5, es mostren les propietats morfològiques, físico-mecàniques i la capacitat de drenatge de la suspensió de tina de cap de màquina dispersada amb aigua de la xarxa.

Taula 4.5 Propietats físico-mecàniques i capacitat de drenatge de la suspensió de tina de cap de màquina. Desviació estàndard entre parèntesis

Paràmetre	Valor
L_w^2 (μm)	860 (10)
d (μm)	18 (0,1)
% fins ³	41,7 (1,0)
°SR	68
LR (m)	3401 (85)
LR (m) + 3% CNF-TEMPO	4253 (96)
°SR + 3% CNF-TEMPO	79

Malgrat que la suspensió de pasta espessa de tina de cap de màquina s'ha fet mitjançant aigua de la xarxa, amb tota probabilitat la pasta espessa conté una quantitat apreciable de matèria dissolta i col·loïdal procedent de la pròpia fàbrica proveïdora de pasta espessa que pot interferir en l'addició de les CNF.

A la Taula 4.5, L_w , reflexa la longitud mitja de la fibra ponderada amb longitud, d'acord amb l'Equació 24:

$$l^F = \frac{\sum_i n * (l_i^F)^2}{\sum_i n * (l_i^F)} \quad \text{Equació 24}$$

Longitud ponderada amb longitud. Aquesta longitud ponderada amb longitud és la manera típica d'expressar la longitud de les fibres en el sector paperer. I pot haver altres maneres d'expressió, com la longitud mitja aritmètica tal i com s'expressa a l'Equació 25.

$$l^F = \frac{\sum_i * l_i^F}{\sum_i n} \quad \text{Equació 25}$$

² Longitud ponderada amb longitud

³ Tan per cent de fins ponderats amb longitud

RESULTATS I DISCUSSIÓ

La longitud mitja aritmètica de la suspensió, 860 està a la línia habitual de les longituds que s'obtenen quan es preparen suspensions reciclades a partir de paper de diari i paper revista segons Delgado et al. [3]. Pel que fa el percentatge de fins en longitud, 41,7, cal esmentar que s'obtenen calibrant l'aparell d'anàlisi morfològic a 75 μm tot i que habitualment en el sector paperer s'utilitza un calibratge de 200 μm . Si s'utilitza el calibratge de 200 μm , és a dir, considerar com a fins les partícules amb un mida fins a 200 μm , el percentatge de fins en longitud, disminueix. I això comporta que la longitud mitja ponderada en longitud experimenti un lleuger augment per sobre de 860 μm . En la mateix línia, augmenta el diàmetre. L'anàlisi morfològic es realitza a 75 μm , ja que es considera que els fins són fibres de $L < 75 \mu\text{m}$.

Pel que respecte a la capacitat de drenatge de la suspensió, 68 °SR, s'atribueix a que aquest és producte de l'elevat percentatge de fins que conté la suspensió i no com a producte del grau d'hidratació i fibril·lació externa de les fibres. El °SR obtingut és similar al determinat per Delgado et al. [3].

Si s'avalua la longitud de ruptura, d'una fulla estàndard, s'obté una longitud de ruptura de 3401 m, també en aquest cas similar a l'obtinguda per Delgado et al. [3].

L'addició d'un 3% de CNF a aquesta suspensió, comporta que la longitud de ruptura s'incrementi fins a 4253 m, aproximadament un increment del 25%. Aquest increment, encara que és significatiu, es pot considerar baix, ja que no és considerable per l'empresa fins al 30%. Amb una suspensió de característiques similars preparada al laboratori amb aigua de la xarxa [3], s'ha obtingut un increment del 52%. Aquesta diferència apreciable pot ser a causa de la presència de matèria dissolta i col·loïdal a la suspensió, que podria interferir la interacció de les CNF amb les fibres. Tot i que, com s'ha dit anteriorment, aquesta quantitat de matèria dissolta i col·loïdal seria baixa comparativament amb una suspensió de cap de màquina industrial. A causa de l'addició d'un 3% de CNF a la suspensió fibrosa, la capacitat de drenatge també es veu afectada, augmentant fins a 79 °SR, valor similar a l'obtingut per Delgado et al. [3].

Per constatar quins són els paràmetres que tenen influència en la longitud de ruptura final d'una suspensió de pasta reciclada, es procedeix a la seva

RESULTATS I DISCUSSIÓ

classificació en un aparell Bauer, utilitzant una malla de 200 mesh. Cal tenir en compte que en aquest procés de classificació, la pasta queda rentada i cada vegada més en funció del temps de classificació i per tant, es redueix el contingut de matèria dissolta i col·loïdal (*aniònic trash*) i els fins que a la vegada interfereixen amb les CNF.

A la Taula 4.6, es mostra la variació de les propietats morfològiques de la suspensió fibrosa en funció del temps de classificació, que com es reflexa a la mateixa taula va de 0 a 2 hores.

Taula 4.6 Propietats morfològiques de la suspensió classificada de tina de cap de màquina. Desviació estàndard entre parèntesis

Temps Bauer (h)	Longitud de la fibra (μm)	Diàmetre de la fibra (μm)	Fins (%)
0	860 (10)	18 (0,1)	41,7 (1,0)
0,25	898 (7)	19 (0,0)	32,3 (0,4)
0,5	905 (20)	19,2 (0,5)	20,8 (0,1)
1	921 (9)	19,7 (0,3)	15,3 (0,6)
1,5	961 (5)	19,6 (0,8)	11,5 (0,5)
2	1036 (8)	20,3 (0,5)	9,7 (0,8)

Quant a la longitud de la fibra, i com a conseqüència de l'eliminació dels fins, es pot veure que experimenta un increment del 20,5%. Tal i com s'observa a la Figura 4.9, l'evolució que experimenta la longitud de la fibra es pràcticament lineal.

RESULTATS I DISCUSSIÓ

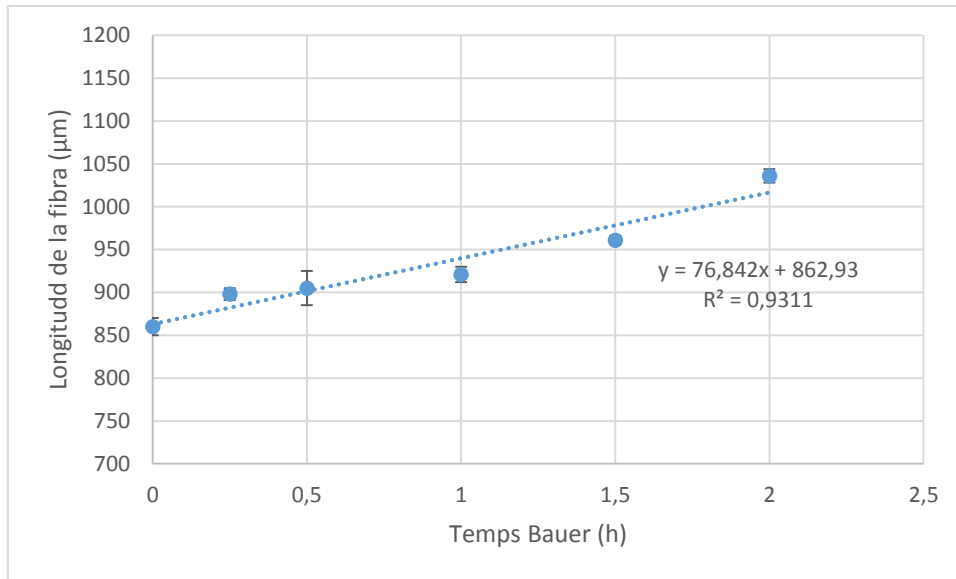


Figura 4.9 Evolució de la longitud de les fibres en funció del temps de Bauer

Aquesta evolució, queda justificada, com a conseqüència de l'eliminació dels fins, que passen del 41,7% inicial a un 9,7%.

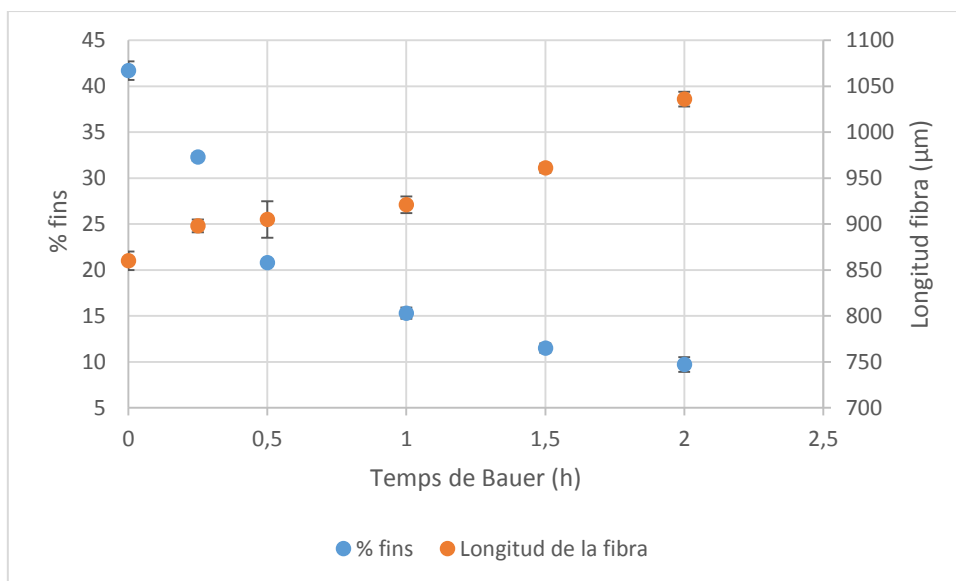


Figura 4.10 Evolució del tant per cent de fins i la longitud de la fibra en funció del temps de Bauer

Tal i com es mostra a la Figura 4.10, amb la classificació de la pasta al Bauer, aquesta experimenta una pèrdua del tant per cent de fins que conté, i consegüentment, aquest fet comporta un augment de la longitud de les fibres.

Alhora, el diàmetre augmenta lleugerament, a causa de l'eliminació de les fibres de longituds i diàmetres reduïts.

RESULTATS I DISCUSSIÓ

Taula 4.7 Resistència a tracció i capacitat de drenatge de la suspensió industrial classificada. Desviació estàndard entre parèntesis

Temps Bauer (h)	LR inicial (m)	°SR inicial
0	3401 (85)	68
0,25	3394 (96)	37
0,5	3098 (75)	20
1	2897 (55)	17
1,5	2818 (41)	15
2	2493 (67)	14

Com es pot observar a la Taula 4.7, per cada temps de classificació s'ha avaluat la longitud de ruptura dels fulls obtinguts a partir de la pasta classificada. Com era d'esperar, la longitud de ruptura inicial disminueix a mesura que augmenta el temps de classificació. Això és a causa a la progressiva desaparició dels fins de la suspensió. Comparativament, els fins són els components de la suspensió inicial amb major superfície específica (m^2/g) i per tant els elements que porten més capacitat d'enllaç interfibras. Aquest fet també queda demostrat amb la disminució del °SR, ja que al desaparèixer els fins que tenen més superfície específica, la capacitat de drenatge de la suspensió augmenta.

A la Figura 4.11, s'observa la disminució de la resistència a la tracció del fulls obtinguts a mesura que disminueix el tant per cent de fins de la pasta.

RESULTATS I DISCUSSIÓ

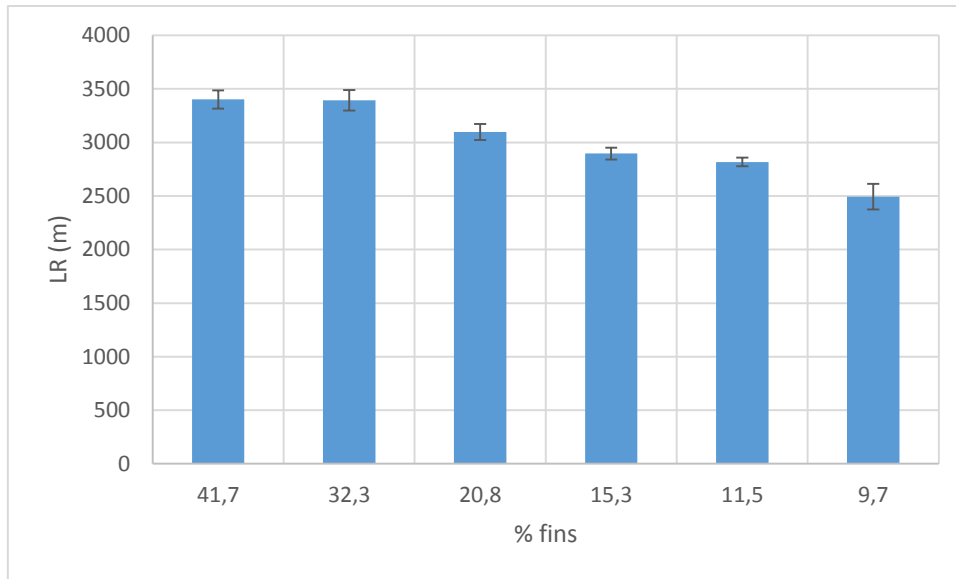


Figura 4.11 Evolució de la LR en funció del tant per cent de fins

A la Figura 4.12, es mostra la davallada de la LR del full obtingut i de la disminució del $^{\circ}\text{SR}$ de la suspensió a causa de l'eliminació dels fins durant la classificació.

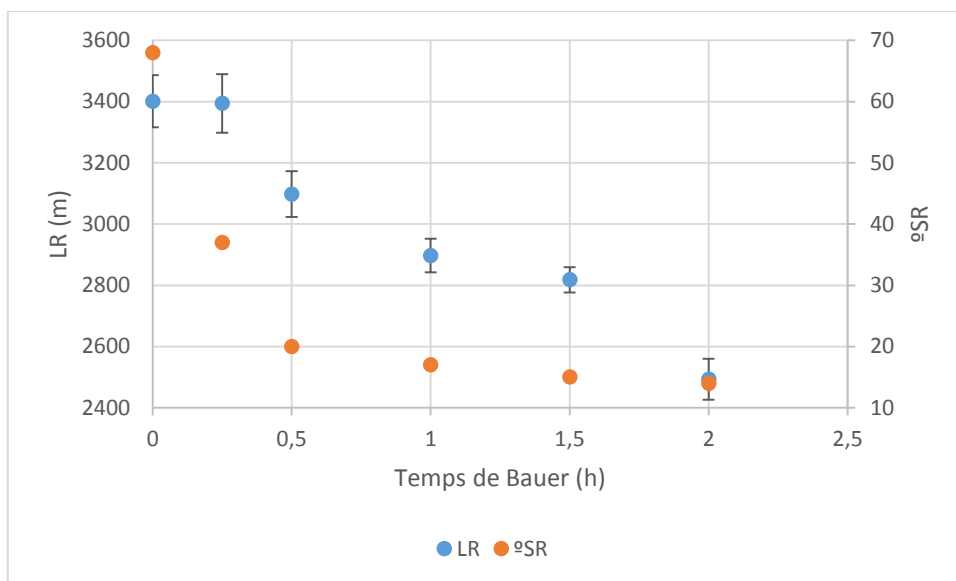


Figura 4.12 Evolució de la LR i el $^{\circ}\text{SR}$ en funció del temps de classificació

Tal i com s'aprecia a la Figura 4.13, el $^{\circ}\text{SR}$ de la suspensió disminueix a mesura que s'eliminen els fins d'aquesta.

RESULTATS I DISCUSSIÓ

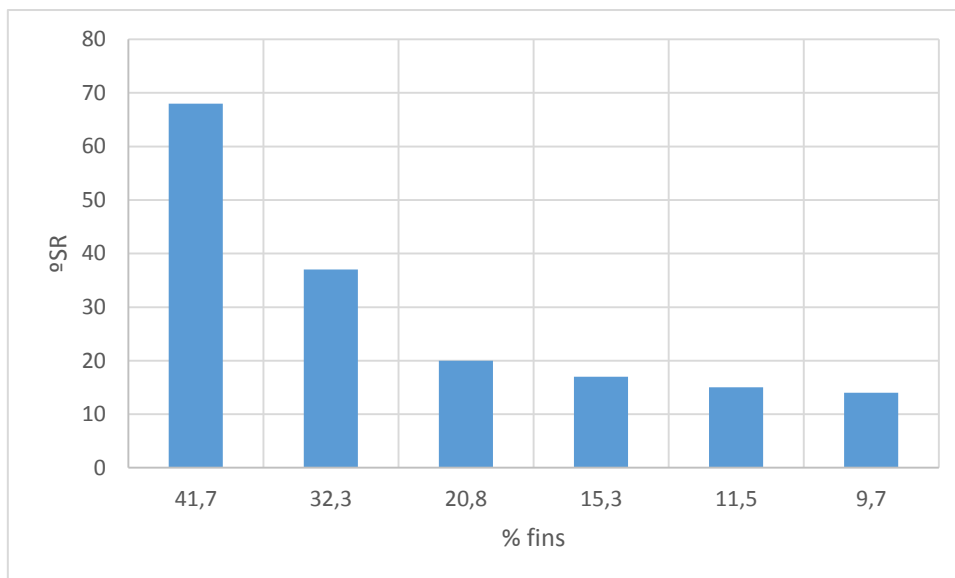


Figura 4.13 Evolució del °SR en funció del tant per cent de fins

Com a conseqüència de l'addició d'un 3% de CNF a la suspensió fibrosa, la LR dels fulls obtingut es veu modificada, tal i com es detalla a la Taula 4.8.

Els resultats de LR final, mostren clarament com la presència de fins a la suspensió entorpeix l'eficàcia de les CNF. Probablement, es produeix un problema de retenció superficial de les CNF sobre la superfície dels fins, que impedeixen que les CNF actuïn de pont d'enllaç interfibres.

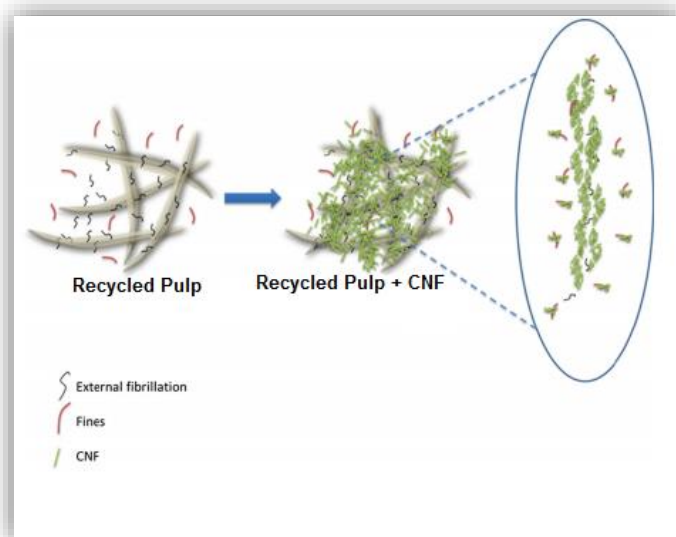


Figura 4.14 Adsorció superficial de les CNF sobre la superfície dels fins

Tal i com s'observa a la Figura 4.14, la presència d'un alt contingut de fins en pastes reciclades fa disminuir dràsticament l'eficàcia de les CNF addicionades,

RESULTATS I DISCUSSIÓ

ja que aquestes s'adsorbeixen a la superfície dels fins, i no actuen de pont d'enllaç interfibras, obtenint un increment de la LR del 25%. Per altra banda, l'addició d'un 3% de CNF en pastes verges, s'obté un increment del 85,4%. Per tant, és obvi que els fins juguen un paper important en les propietats del paper.

A la mateixa taula, l'increment de LR constata l'eficàcia de les CNF expressada com a percentatge d'increment de LR que augmenta a mesura que disminueix el percentatge de fins (Taula 4.8).

Taula 4.8 Resistència a tracció i capacitat de drenatge de la suspensió industrial classificada amb l'addició d'un 3% de CNF. Desviació estàndard entre parèntesis

Temps Bauer (h)	LR inicial (m)	°SR inicial	LR final (m)	°SR final	ΔLR (%)
0	3401 (85)	68	4253 (96)	79	25,05
0,25	3394 (96)	37	4589 (57)	49	35,20
0,5	3098 (75)	20	4520 (93)	46	45,90
1	2897 (55)	17	4472 (54)	40	54,35
1,5	2818 (41)	15	4605 (84)	39	63,40
2	2493 (67)	14	4166 (48)	37	67,10

Tal i com es pot veure a la Taula 4.8, amb la classificació de la suspensió a 2h de Bauer més l'addició d'un 3% de CNF, s'assoleix una LR de 4166 m similar a la pasta inicial de 4253 m. Per altra banda, s'obté un °SR de 37° inferior a la pasta inicial de 79°. Aquest fet permet l'obtenció d'un paper amb la mateixa resistència a tracció però amb una velocitat de la màquina de paper molt superior.

A la Figura 4.15, es representa gràficament l'increment que experimenta la longitud de ruptura en funció de la disminució del tant per cent de fins amb l'addició d'un 3% de CNF.

RESULTATS I DISCUSSIÓ

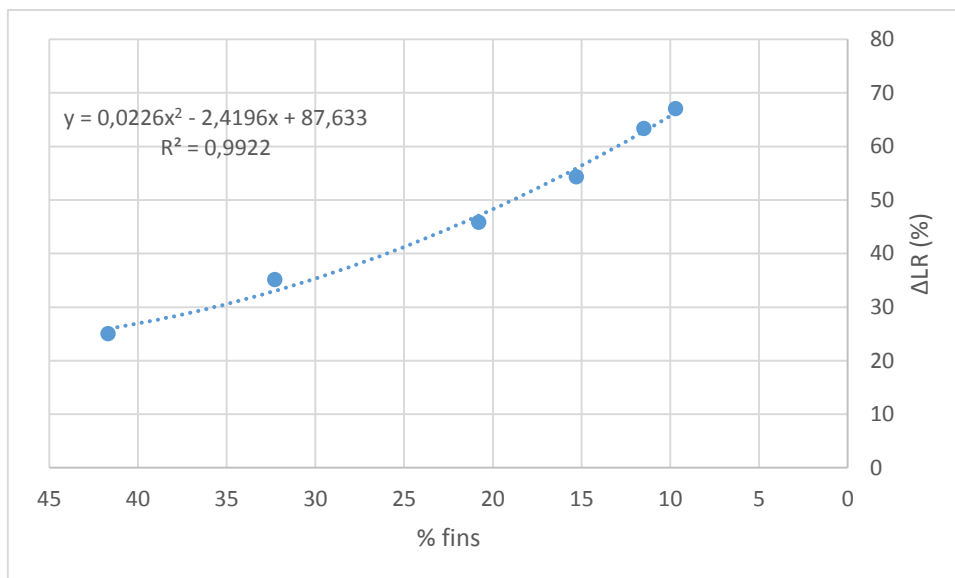


Figura 4.15 Increment de la LR amb l'addició d'un 3% de CNF en funció de la disminució del tant per cent de fins

La pasta de tina de cap de màquina inicial amb l'addició d'un 3% de CNF, experimenta un increment de la LR del 25%, a causa de l'alt percentatge de fins que conté, els quals interfereixen en la retenció superficial de les CNF a la superfície de la fibra. Altrament, es pot veure que a mesura que es disminueix el tant per cent de fins, s'obtenen increments superiors, fet que indica l'efectivitat de l'addició de les nanofibres per tal millorar les propietats del paper.

4.4 Addició de CNF en massa a una suspensió de fibres reciclades obtinguda al grup LEPAMAP

La suspensió de tina de cap de màquina prové de Madrid. Com a conseqüència del llarg període de temps sota unes males condicions de conservació per tal d'arribar al grup LEPAMAP (Universitat de Girona), aquesta probablement sofreix un deteriorament de la seva qualitat.

Per tal de corroborar la caracterització de la suspensió de tina de cap de màquina esmentada a l'apartat anterior, ja que durant el seu transport no es sotmet sota unes òptimes condicions de conservació, es procedeix a la caracterització seguint la mateixa metodologia que l'apartat anterior, d'una suspensió de fibres secundàries obtinguda al grup de recerca LEPAMAP. Al adicionar un 3% de CNF sobre aquesta pasta, s'obtenen increments superiors de LR, ja que

RESULTATS I DISCUSSIÓ

presenta un menor contingut d'*aniònic trash* en comparació a la pasta de procedència industrial.

4.4.1 Caracterització de la suspensió de fibres secundàries

Una suspensió fibrosa reciclada, procedent d'una mescla de paper formada pel 50% de diari (Diari de Girona) i un 50% de revista (Infoxarxa), obtinguda als laboratoris del grup LEPAMAP, seguint la metodologia descrita per Delgado et al. [3], es caracteritza en primera instància des de un punt de vista morfològic i a continuació des de un punt de vista físico-mecànic i de capacitat de drenatge amb i sense CNF.

A la Taula 4.9 es mostren les propietats morfològiques, físico-mecàniques i de la capacitat de drenatge de la suspensió.

Taula 4.9 Propietats físico-mecàniques i capacitat de drenatge de la suspensió obtinguda al grup LEPAMAP. Desviació estàndard entre parèntesis

Paràmetre	Valor
L_w (μm)	845 (17)
d (μm)	18 (0,3)
% fins	56,7 (0,2)
$^{\circ}\text{SR}$	64
LR (m)	3458 (112)
LR (m) + 3% CNF	4761 (105)
$^{\circ}\text{SR}$ + 3% CNF	81

Encara que la fabricació de la pasta es duu a terme mitjançant aigua de la xarxa, amb tota probabilitat la pasta conté una quantitat apreciable de matèria dissolta i col·loïdal procedent del propi procés de preparació, però amb menor quantitat en comparació a la pasta industrial, tal i com s'ha dit anteriorment.

La longitud mitja aritmètica de la suspensió, 845 està en la línia habitual de les longituds que s'obtenen quan es preparen suspensions reciclades a partir de paper de diari i revista [3]. Pel que fa el percentatge de fins en longitud, 56,7 cal esmentar que han estat obtinguts calibrant l'aparell d'anàlisi morfològic a 75 μm . Comparativament amb la pasta de tina de cap de màquina, s'obtenen longituds i diàmetres similars però amb un major contingut de fins, fet que es veurà reflectit en la porositat final del paper.

RESULTATS I DISCUSSIÓ

Pel que a la capacitat de drenatge de la suspensió, 64 °SR, es pot esmentar que aquest és producte de l'elevat percentatge de fins que conté la suspensió i no com a producte del grau d'hidratació i fibril·lació externa de les fibres. El °SR obtingut és similar al determinat per Delgado et al. [3].

La longitud de ruptura, d'una fulla estàndard d'aquesta suspensió és de 3458 m, també en aquest cas similar a l'obtinguda segons Delgado et al. [3].

Amb l'addició d'un 3% de CNF en massa a la suspensió, s'obté una longitud de ruptura de 4761 m, assolint un increment del 37,68%. Aquest increment és superior al determinat a l'apartat anterior a partir d'una suspensió de tina de cap de màquina, a causa del menor contingut d'*aniònic trash* que presenta respecte la suspensió industrial. Amb una suspensió de característiques similars preparada al laboratori amb aigua de la xarxa [3], s'assoleix un increment del 52%. Aquesta diferència es pot considerar a la utilització de diferent matèria primera durant la preparació de la suspensió. Amb l'addició d'un 3% de CNF a la suspensió fibrosa, la capacitat de drenatge també es veu afectada, la qual augmenta fins a 81 °SR, valor similar a Delgado et al. [3].

Tal i com s'ha procedit anteriorment amb la pasta de tina de cap de màquina, es decideix classificar la pasta produïda al grup LEPAMAP mitjançant l'equip Bauer, per tal de determinar quins són els paràmetres que tenen influència en la longitud de ruptura final, utilitzant una malla de 200 mesh.

RESULTATS I DISCUSSIÓ

A la Taula 4.10, es detallen les propietats morfològiques de la suspensió en funció del temps de classificació, que com es reflexa a la mateixa taula va de 0 a 2 hores.

Taula 4.10 Característiques morfològiques de la suspensió classificada obtinguda al grup LEPAMAP.
Desviació estàndard entre parèntesis

Temps Bauer (h)	Longitud de la fibra (μm)	Diàmetre de la fibra (μm)	Fins (%)
0	845 (17)	18,0 (0,3)	56,7 (0,2)
0,25	902 (9)	18,7 (0,7)	34,3 (0,5)
0,5	950 (5)	20,0 (0,1)	22,1 (0,1)
1	1022 (11)	21,0 (0,5)	10,9 (0,8)
1,5	1089 (10)	20,6 (0,2)	5,8 (0,3)
2	1122 (9)	21,7 (0,3)	3,4 (0,7)

Tal i com es mostra a la taula anterior i com a conseqüència de l'eliminació dels fins, es pot veure que la longitud de la fibra experimenta un increment del 32,78%.

A continuació, a la Figura 4.16 es reflexa l'evolució que experimenta la longitud de la fibra es pràcticament lineal.

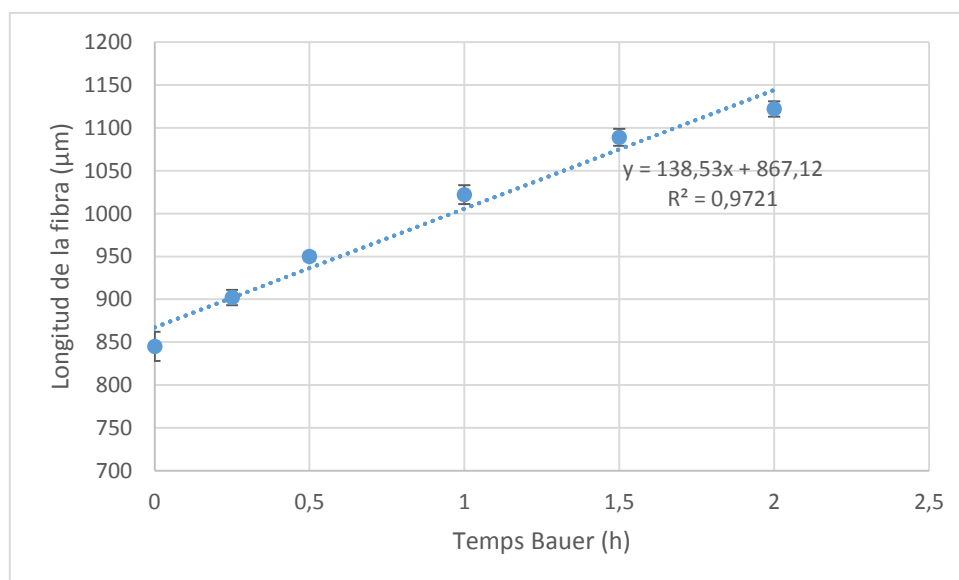


Figura 4.16 Evolució de la longitud de les fibres en funció del temps de Bauer

Aquesta evolució, queda justificada, com a conseqüència de l'eliminació dels fins, que passen del 56,7% inicial a un 3,4%.

RESULTATS I DISCUSSIÓ

A la Taula 4.17, es representa l'evolució del tant per cent de fins i la longitud de la fibra a mesura que s'augmenta el temps de classificació.

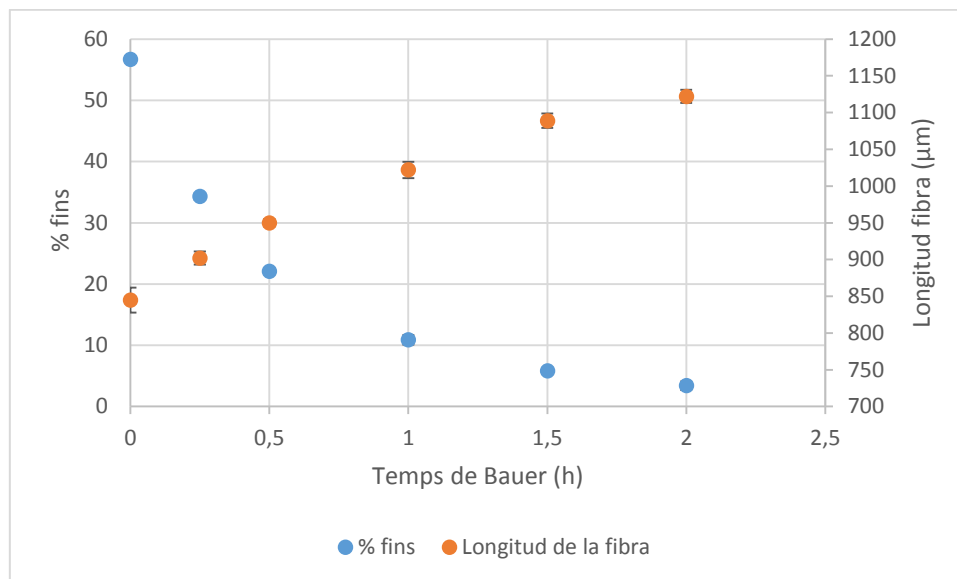


Figura 4.17 Evolució del tant per cent de fins i de la longitud de la fibra en funció del temps de Bauer

Tal i com es mostra a la Figura 4.17, amb la classificació de la pasta al Bauer, aquesta experimenta una pèrdua del tant per cent de fins que conté, i consegüentment, aquest fet comporta un augment de la longitud de les fibres. El diàmetre augmenta lleugerament, a causa de l'eliminació de les fibres de longituds i diàmetres reduïts.

Com es pot observar a la Taula 4.11, per cada temps de classificació s'ha avaluat la longitud de ruptura dels fulls obtinguts a partir de la suspensió classificada. Com era d'esperar la longitud de ruptura inicial disminueix a mesura que augmenta el temps de classificació. Això és a causa a la progressiva eliminació dels fins de la suspensió. Comparativament, els fins són els components de la suspensió inicial amb major superfície específica (m^2/g) i per tant els elements que porten més capacitat d'enllaç interfibras. Tal i com s'ha comentat anteriorment, per la suspensió de tina de cap de màquina, aquest fet queda justificat amb l'augment de la capacitat de drenatge de la suspensió.

RESULTATS I DISCUSSIÓ

Taula 4.11 Resistència a tracció i capacitat de drenatge de la suspensió classificada obtinguda al grup LEPAMAP. Desviació estàndard entre parèntesis

Temps Bauer (h)	LR inicial (m)	°SR inicial
0	3458 (112)	64
0,25	3032 (124)	32
0,5	2959 (95)	27
1	2911 (86)	25
1,5	2838 (56)	23
2	2830 (87)	22

Tal i com es mostra a la Figura 4.18, s'observa la disminució de la resistència a tracció dels fulls obtinguts a mesura que disminueix el tant per cent de fins de la pasta.

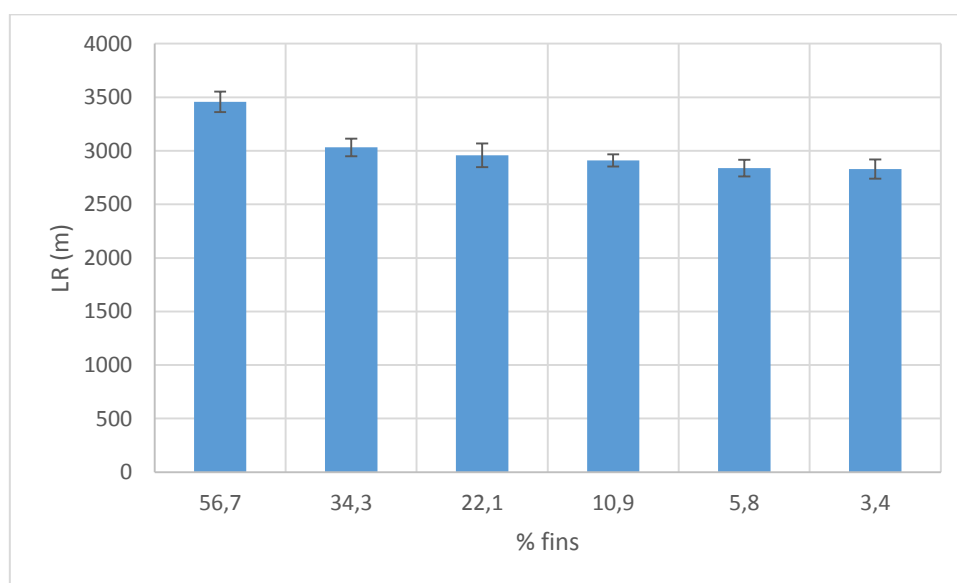


Figura 4.18 Evolució de la LR en funció del tant per cent de fins

A la Figura 4.19, es representa la disminució de la LR dels fulls obtinguts i l'augment de la capacitat de drenatge de la suspensió a causa de la classificació de la pasta.

RESULTATS I DISCUSSIÓ

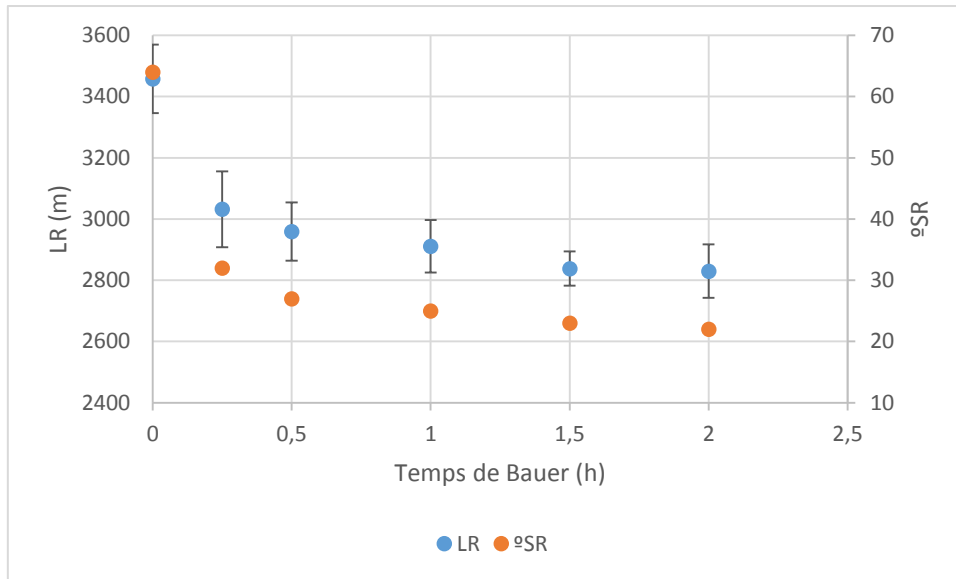


Figura 4.19 Evolució de la LR i el °SR en funció del temps de Bauer

Tal i com s'observa a la Figura 4.20, el °SR de la suspensió disminueix a mesura que s'eliminen els fins d'aquesta.

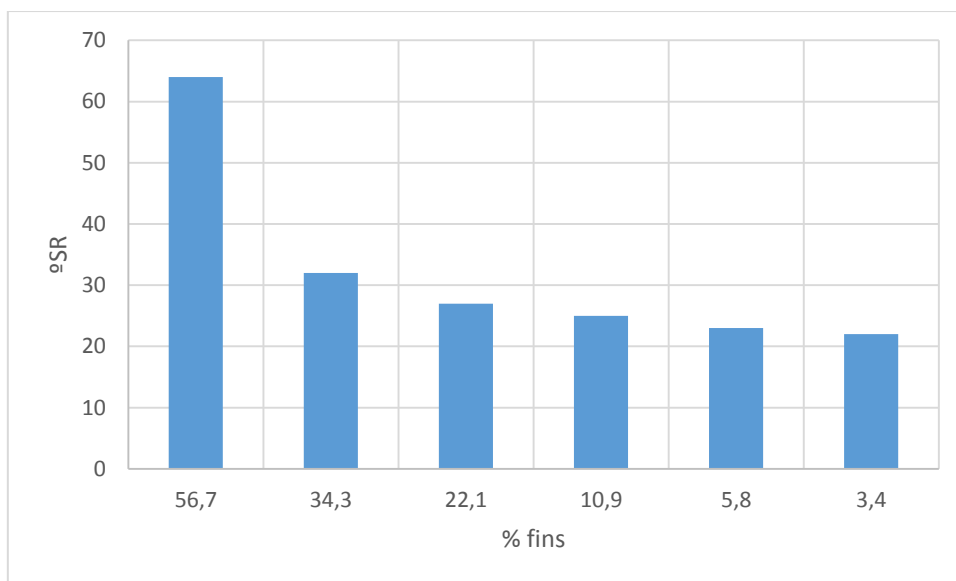


Figura 4.20 °SR en funció del tant per cent de fins

Com a conseqüència de l'addició d'un 3% de CNF a la suspensió fibrosa, la LR dels fulls obtinguts es veu modificada, tal i com s'observa a la Taula 4.12.

RESULTATS I DISCUSSIÓ

Taula 4.12 Resistència a tracció i capacitat de drenatge de la suspensió classificada obtinguda al grup LEPAMAP amb l'addició d'un 3% de CNF. Desviació estàndard entre parèntesis

Temps Bauer (h)	LR inicial (m)	°SR inicial	LR final (m)	°SR final	ΔLR (%)
0	3458 (112)	64	4761 (105)	81	37,69
0,25	3032 (124)	32	4385 (86)	36	44,62
0,5	2959 (95)	27	4516 (63)	29	52,61
1	2911 (86)	25	4564 (55)	27	56,78
1,5	2838 (56)	23	4508 (111)	26	58,84
2	2830 (87)	22	4630 (74)	24	63,60

Els resultats de LR final, mostren clarament com la presència de fins a la suspensió entorpeix l'eficàcia de les CNF. Probablement, es produeix un problema de retenció superficial de les CNF sobre la superfície dels fins, que impedeix que les CNF actuïn de pont d'enllaç interfibres. A la mateixa taula, l'increment de LR corrobora l'eficàcia de les CNF expressada com a percentatge d'increment de LR que augmenta a mesura que disminueix el percentatge de fins (Taula 4.12).

Tal i com es mostra a la Taula 4.12, s'observa que amb la classificació a 2h de Bauer de la suspensió, més l'addició d'un 3% de CNF s'obté una LR de 4630 m, valor similar a l'obtingut inicialment de 4761 m. Pel que fa el °SR, s'obté un valor molt inferior de 24° en comparació als 81° de la pasta inicial. Per tant, aquest fet permet l'obtenció d'un paper amb la mateixa resistència a tracció però amb una velocitat de la màquina de paper molt superior, tal i com succeeix amb la pasta de procedència industrial.

RESULTATS I DISCUSSIÓ

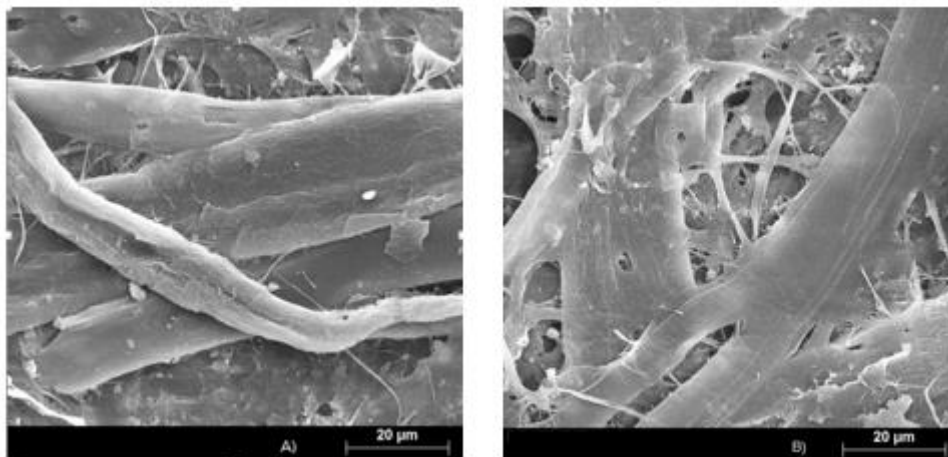


Figura 4.21 Imatges SEM: A) estructura de la fibra sense l'addició de CNF i B) estructura de la fibra amb l'addició de CNF (fibres destintades) (arxiu LEPAMAP)

Com es pot observar, la Figura 4.21 B) mostra un major nombre d'enllaços entre les fibres del paper. Aquests enllaços són conseqüència de l'addició de CNF en massa. Tal com va descriure Page et al. [23], la resistència del paper depèn de varis factors, tals com la propietat intrínseca de la fibra, el nombre d'enllaços per unitat de volum i la qualitat d'aquests enllaços. Tant mateix, va anunciar el concepte de *relative bonded area (RBA)*. La *RBA* és l'àrea relativa enllaçada que, a mesura que s'incrementa, les propietats del paper també augmenten. Per tant, si es comparen les imatges de la Figura 4.21, es pot constatar que el paper reforçat amb CNF té una *RBA* superior al paper sense reforçar. És per això, entre d'altres, que el paper reforçat té major resistència a tracció.

Els resultats obtinguts a partir de la suspensió produïda al grup LEPAMAP, presenten una evolució similar als assolits amb la suspensió industrial, tot i que inicialment presenta un increment de la LR major, ja que com s'ha dit anteriorment presenta un menor contingut d'*aniònic trash* en comparació a la pasta industrial.

A la Figura 4.22, tal i com succeeix amb la suspensió de tina de cap de màquina, els increments de l'addició d'un 3% de CNF en suspensions classificades produïdes al grup LEPAMAP, experimenten un desenvolupament semblant.

RESULTATS I DISCUSSIÓ

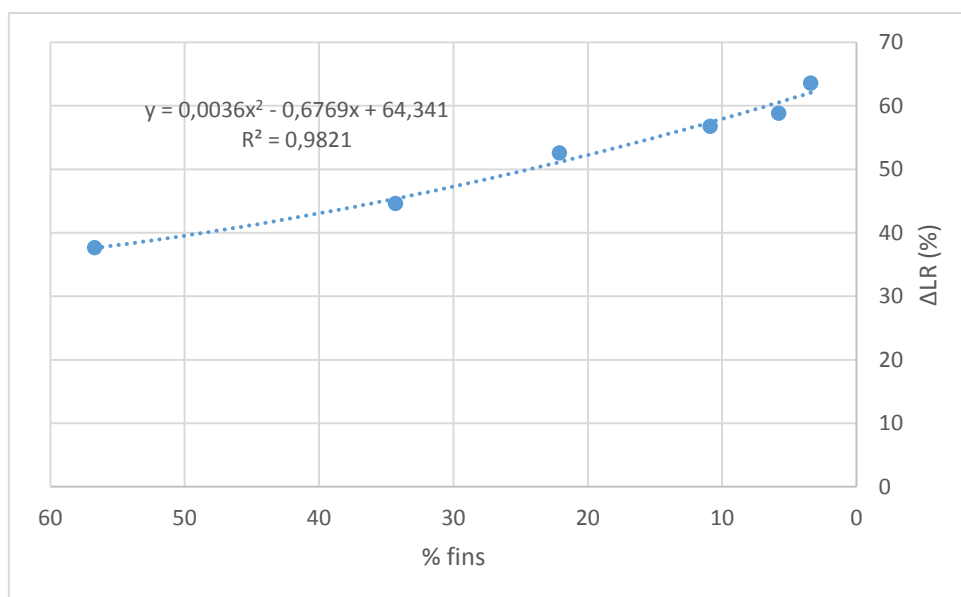


Figura 4.22 Increment de la LR amb l'addició d'un 3% de CNF en funció de la disminució del tant per cent de fins

A la Taula 4.13, es pot veure els increments de la LR obtinguts ambdós suspensions fibroses, les quals s'han classificat i addicionat un 3% de CNF.

Taula 4.13 Increment de la LR de la suspensió industrial i la suspensió obtinguda al grup LEPAMAP en funció del temps de Bauer

Temps de Bauer (h)	Suspensió industrial	Suspensió LEPAMAP
	ΔLR (%)	ΔLR (%)
0	25,05	37,69
0,25	35,20	44,62
0,5	45,90	52,61
1	54,35	56,78
1,5	63,40	58,84
2	67,10	63,60

Equiparant els increments assolits per ambdues suspensions fibroses, s'observa un increment inicial de la LR superior en els papers obtinguts a partir de la suspensió procedent del grup, ja que a priori conté una menor quantitat de brossa aniònica respecte la pasta de procedència industrial.

A més a més, es mostra que a mesura que es procedeix a més temps de classificació, s'assoleixen increments superiors per la suspensió produïda al grup

RESULTATS I DISCUSSIÓ

LEPAMAP fins a un temps de classificació de 1,5h, on a partir d'aquest temps, s'aconsegueixen augments més elevats amb la suspensió industrial.

Aquest fet s'esdevé, ja que durant la classificació de les suspensions, la pasta es renta i per tant, el contingut de matèria dissolta i col·loïdal present disminueix. Aquesta disminució possibilita l'enllaç via pont d'hidrogen CNF-fibres i, consegüentment obtenir millors propietats.

4.5 Aplicació de CNF en superfície a una suspensió de fibres de tina de cap de màquina

A més a més de l'addició de les nanofibres de cel·lulosa en massa, també s'apliquen en superfície mitjançant un procés de *bar coating* sobre 3 tipus de papers suport. Aquests corresponen a papers de tina de cap de màquina P-0, P-3 i P-2h.

Com s'ha descrit a l'apartat de materials i mètodes s'han preparat tres suspensions diferents; la suspensió A, B i C, tal i com es pot veure a la Taula 4.14.

Taula 4.14 Suspensions de recobriment per l'aplicació superficial dels papers

Suspensions		Midó (%)	CNF (%)
A	A1	0	0,15
	A2		0,3
	A3		0,45
B	B1	1,5	0
	B2	2	
	B3	2,5	
C	C1	2,5	0,15
	C2		0,3
	C3		0,45

En aquesta taula, es mostren les composicions de les suspensions de recobriment A, B i C. La suspensió A no conté midó però s'incrementa el tant per cent de CNF. Per altra banda, la suspensió B, no presenta CNF però s'incrementa el tant per cent de midó. Finalment, la suspensió C és una combinació de la suspensió A i B.

RESULTATS I DISCUSSIÓ

D'aquesta manera es pot veure l'efecte combinat de les CNF i el midó i l'efecte individual de les CNF i el midó en les propietats físico-mecàniques dels papers.

4.5.1 Caracterització de les mostres de paper recobertes amb les suspensions A, B i C

Els fulls de papers obtinguts a partir d'una suspensió de pasta espessa de tina de cap de màquina de l'empresa Holmen (Fuenlabrada, Madrid), s'han caracteritzat des de un punt de vista físico-mecànic. Tal i com s'ha comentat a l'apartat 3.2.7 s'han caracteritzat tenint en compte el gramatge (g/m^2), la densitat (Kg/m^3), la porositat expressada en tant per cent d'espai buit, la porositat Gurley (s) i la LR (m).

A la Taula 4.15, es presenta la caracterització dels papers obtinguts a partir d'una suspensió de tina de cap de màquina, amb l'aplicació superficial de la suspensió A.

Taula 4.15 Propietats físico-mecàniques dels papers produïts a partir de la suspensió industrial recoberts amb la suspensió A. Desviació estàndard entre parèntesis

Mostra	Gramatge (g/m^2)	Densitat (kg/m^3)	Porositat (%)	Gurley (s)	LR (m)
P-0	76,1 (1,2)	546,78 (5,41)	63,55 (0,27)	44,72 (0,25)	3401 (76)
P-0_A1	76,8 (1,6)	552,96 (6,28)	63,14 (1,24)	59,38 (1,02)	3427 (87)
P-0_A2	76,9 (1,1)	553,14 (10,11)	63,12 (0,88)	63,17 (0,74)	3453 (56)
P-0_A3	77,3 (4,2)	558,42 (6,48)	62,77 (1,15)	68,85 (0,85)	3461 (112)
P-3	75,8 (3,4)	632,12 (7,55)	57,86 (1,61)	98,91 (0,55)	4253 (95)
P-3_A1	76,2 (1,5)	636,95 (4,69)	57,54 (1,34)	118,37 (0,88)	4291 (89)
P-3_A2	76,8 (1,6)	641,78 (12,29)	57,21 (0,98)	149,13 (0,42)	4325 (101)
P-3_A3	77,2 (2,1)	643,27 (10,41)	57,12 (0,25)	161,28 (0,38)	4334 (105)
P-2h	74,9(1,8)	523,19 (13,30)	65,12 (1,96)	2,48 (0,78)	2493 (74)
P-2h_A1	75,8 (2,0)	529,22 (11,28)	64,74 (0,27)	6,33 (0,33)	2663 (81)
P-2h_A2	76,1(1,7)	532,41 (7,13)	63,88 (1,71)	7,88 (1,02)	2819 (96)
P-2h_A3	76,6(1,3)	535,35 (6,19)	63,56 (1,45)	8,15 (1,15)	2867 (59)

El nom de cada una de les mostres comença amb la lletra P de paper, el número 0 i 3, indiquen el contingut de CNF en massa i la lletra i número següents, indiquen la suspensió aplicada en superfície. Per exemple la mostra P-3_A1, conté un 3% de CNF en massa i l'aplicació superficial de la suspensió A1.

RESULTATS I DISCUSSIÓ

En comparació P-0, P-3 i P-2h, la densitat es major en P-3, respecte P-0 i P-2h, a causa de que aquest se l'hi ha addicionat un 3% de CNF en massa. Pel que fa la porositat expressada en tant per cent d'espai buit, P-3 presenta una porositat més baixa, seguit de P-0 i P-2h que presenten una porositat expressada en tant per cent d'espai buit més elevada, a causa de l'eliminació dels fins. La porositat Gurley també es veu modificada amb els diferents papers, la qual presenta un valor superior a P-3, seguit de P-0 i P-2h que presenten una porositat Gurley inferior. Pel que fa la resistència tracció, P-3 presenta LR més elevades a causa de l'addició de CNF en massa (4253m) en comparació a P-0 (3401m) i P-2h (2493m).

Quant als resultats obtinguts a la Taula 4.15, corresponents a l'aplicació de les suspensions de recobriments A1, A2 i A3 sobre els diferents papers suports, es mostra que incrementant el tant per cent de CNF aplicades superficialment, la densitat del suport augmenta. La disminució de la porositat expressada en tant per cent d'espai buit està relacionada amb l'augment de la densitat dels papers. L'aplicació superficial de la suspensió A, produeix una reducció de la porositat als tres tipus de papers suports i consegüentment un augment de la porositat Gurley.

La variació dels paràmetres caracteritzats dels papers, comentada anteriorment, es justifiquen mitjançant un anàlisi de microscòpia electrònica de rastreig, tal i com s'observa a la Figura 4.23.

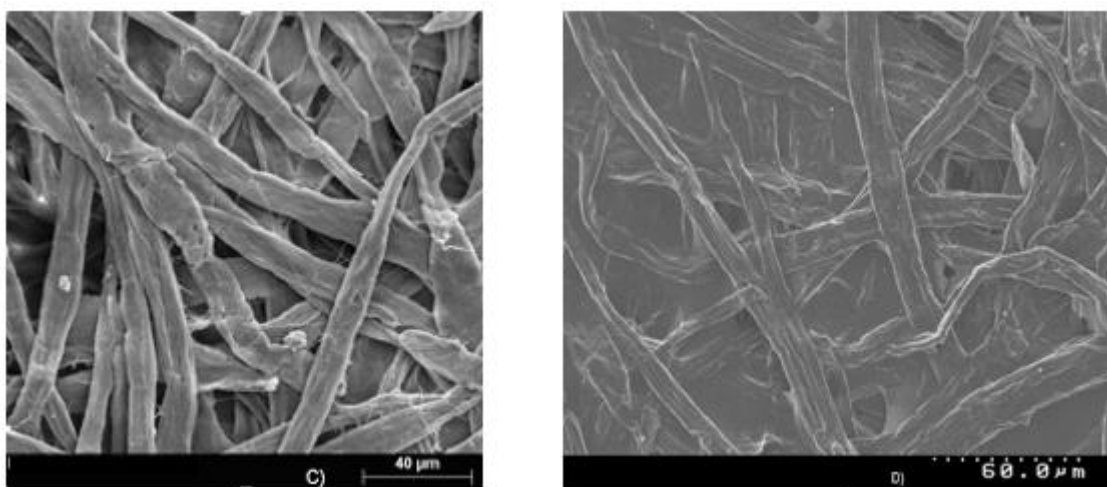


Figura 4.23 Imatges SEM: C) estructura de la superfície del paper sense tractament superficial D) estructura de la superfície del paper amb tractament superficial (fibres d'eucaliptus blanquejat)(arxiu LEPAMAP)

RESULTATS I DISCUSSIÓ

La imatge C), mostra l'estructura superficial del paper sense l'aplicació d'un tractament superficial; on es pot veure l'accessibilitat que presenta per tal aplicació. Per altra banda, la imatge D) reflexa l'organització superficial del paper un cop se l'hi ha aplicat la suspensió de recobriment. A causa de l'aplicació superficial de la suspensió de revestiment, s'observa l'obtenció d'una capa homogènia, la qual fa augmentar la densitat i consegüentment disminuir la porositat en tant per cent d'espai buit i augmentar la resistència a tracció del paper.

A la Figura 4.24, es reflexa l'evolució de la LR durant l'aplicació superficial de la suspensió A sobre els diferents suports paperers.

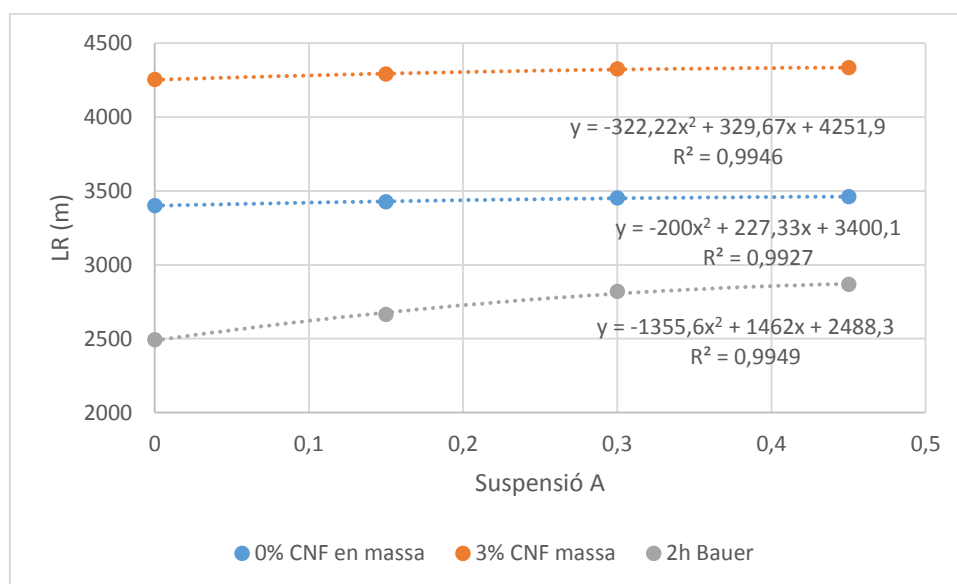


Figura 4.24 Evolució de la LR amb el recobriment superficial de la suspensió A

La LR augmenta amb totes les aplicacions però amb diferents graus d'increments. A la Figura 4.24, es pot veure que l'increment que assoleix l'aplicació superficial de les suspensions A1, A2 i A3 sobre la mostra P-0 i P-3 són del 0,8%, 1,5% i 1,8% respectivament. En quant a l'increment que suposa l'aplicació d'aquestes suspensions sobre la mostra P-2h, s'obtenen uns increments del 6,8%, 13% i 15% respectivament. Aquestes diferències es justifiquen, per la major porositat que presenten els papers suports P-2h en comparació dels P-3 i P-0, a causa de l'eliminació dels fins i que per tant presenten una major accessibilitat.

RESULTATS I DISCUSSIÓ

A la Taula 4.16, es mostra la caracterització dels papers suports de tina de cap de màquina, els quals se'ls hi ha aplicat superficialment la suspensió B.

Taula 4.16 Propietats físico-mecàniques dels papers produïts a partir de la suspensió industrial recoberts amb la suspensió B. Desviacions estàndard entre parèntesis

Mostra	Gramatge (g/m ²)	Densitat (kg/m ³)	Porositat (%)	Gurley (s)	LR (m)
P-0	76,1 (1,3)	546,78 (5,32)	63,55 (0,15)	44,72 (0,63)	3401 (86)
P-0_B1	81,3 (1,1)	559,01 (10,24)	62,73 (1,12)	48,03 (0,84)	3541 (112)
P-0_B2	82,1 (1,6)	563,09 (7,35)	62,46 (1,42)	49,11 (0,68)	3601 (55)
P-0_B3	82,6 (0,9)	573,49 (6,18)	61,77 (0,89)	49,29 (1,02)	3613 (73)
P-3	75,8 (1,4)	632,12 (9,38)	57,86 (1,30)	98,91 (1,15)	4253 (97)
P-3_B1	80,8 (1,8)	646,71 (4,33)	56,89 (0,72)	108,18 (0,15)	4351 (59)
P-3_B2	81,2 (1,4)	657,67 (8,53)	56,16 (1,47)	110,71 (1,83)	4425 (62)
P-3_B3	81,4 (2,1)	659,86 (7,64)	56,01 (1,58)	116,32 (0,76)	4440 (102)
P-2h	74,9 (1,7)	523,19 (4,23)	65,12 (0,92)	2,48 (1,17)	2493 (115)
P-2h_B1	81,6 (1,2)	541,36 (6,14)	63,01 (0,75)	10,66 (1,85)	3021 (69)
P-2h_B2	82,3 (0,3)	544,77 (8,87)	62,89 (1,52)	14,22 (0,96)	3132 (96)
P-2h_B3	82,6 (2,3)	547,21 (10,69)	62,85 (1,32)	22,35 (0,76)	3185 (74)

L'aplicació superficial de la suspensió B es duu a terme per tal d'avaluar la influència en les propietats dels papers de la incorporació de midó en el procés de revestiment.

En quant els resultats de la Taula 4.16, l'aplicació de les suspensions de recobriment B1, B2 i B3, augmenten la densitat del paper a mesura que s'incrementa el tant per cent de midó. La disminució de la porositat expressada en tant per cent d'espai buit, ve donada per l'acció del midó que cobreix la superfície lliure del paper i en conseqüència s'obté un augment de la porositat Gurley. L'alteració dels paràmetres caracteritzats és similar a la que succeeix amb el recobriment de la suspensió A. Tot i que s'obtenen majors increments de la LR ja que el midó té major capacitat de fluir entre les fibres i a més a més, actua de reforç dels enllaços interfibrils.

RESULTATS I DISCUSSIÓ

A la Figura 4.25, es representa l'evolució de la LR amb l'aplicació superficial de la suspensió B sobre els papers suports.

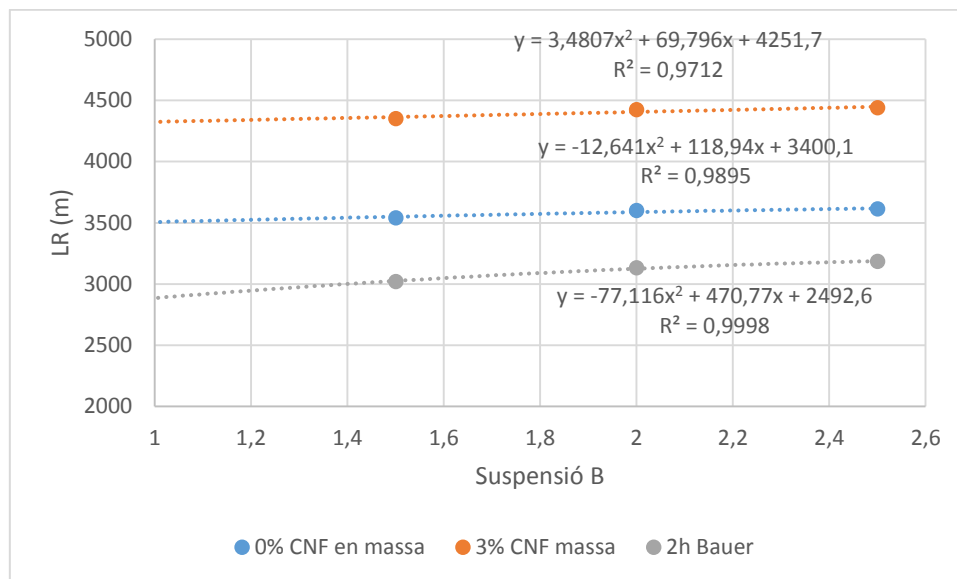


Figura 4.25 Evolució de la LR amb el recobriments de la suspensió B

Amb el recobriments de les suspensions B1, B2 i B3, s'assoleixen uns increments de la LR del 4,11%, 5,85% i 6,23% sobre P-0, del 2,30%, 4,04% i 4,39% sobre P-3 i del 21,17%, 25,63% i 27,75% sobre P-2h.

L'evolució del recobriments amb la suspensió B és similar a la suspensió A, el qual s'obtenen majors increments en papers suports P-2h, ja que són papers més porosos i per tant, presenten major accessibilitat en comparació en papers suports P-3 i P-0, els quals aconseguixen increments inferiors ja que són papers més tancats, és a dir, menys porosos.

A la Taula 4.17, es detalla la caracterització dels papers suports obtinguts a partir de la suspensió de tina de cap de màquina amb el recobriments superficial de la suspensió C.

RESULTATS I DISCUSSIÓ

Taula 4.17 Propietats físico-mecàniques dels papers produïts a partir de la suspensió industrial recoberts amb la suspensió C. Desviació estàndard entre parèntesis

Mostra	Gramatge (g/m ²)	Densitat (kg/m ³)	Porositat (%)	Gurley (s)	LR (m)
P-0	76,1 (1,6)	546,78 (9,63)	63,55 (0,25)	44,72 (0,75)	3401 (113)
P-0_C1	82,9 (1,9)	588,32 (7,14)	60,78 (0,47)	63,98 (0,96)	3669 (86)
P-0_C2	83,3 (0,8)	592,99 (5,63)	60,47 (0,79)	70,01 (0,32)	3689 (101)
P-0_C3	83,8 (0,6)	596,02 (8,24)	60,27 (0,66)	74,21 (0,44)	3707 (96)
P-3	75,8 (1,8)	632,12 (10,53)	57,86 (1,24)	98,91 (0,00)	4253 (87)
P-3_C1	83,1 (1,5)	670,08 (4,47)	55,33 (1,63)	163,5 (0,76)	4508 (95)
P-3_C2	83,3 (0,4)	673,74 (8,53)	55,08 (0,93)	190,02 (0,21)	4533 (100)
P-3_C3	83,9 (0,7)	677,02 (11,47)	54,87 (0,44)	213,19 (0,45)	4555 (97)
P-2h	74,9 (0,6)	523,19 (6,43)	65,12 (0,63)	2,48 (0,96)	2493 (89)
P-2h_C1	83,3 (1,9)	550,34 (8,24)	62,81 (0,63)	45,88 (0,67)	3313 (86)
P-2h_C2	83,5 (1,3)	555,21 (7,96)	62,78 (0,63)	69,32 (0,48)	3379 (74)
P-2h_C3	83,8 (0,8)	558,39 (6,39)	62,77 (0,63)	81,12 (0,63)	3421(69)

Examinant els resultats de la Taula 4.17, l'evolució dels paràmetres caracteritzats dels papers suports amb el recobriment superficial de la suspensió C, és semblant al explicat anteriorment per la suspensió A i B. L'augment del tant per cent de CNF a la mescla, aplicades superficialment sobre els papers suports, comporta un augment de la densitat, major en comparació al revestiment amb la suspensió A i B, consegüentment s'obté una disminució de la porositat expressada en tant per cent d'espai buit i un augment de la porositat Gurley.

A la Figura 4.26, es representa l'evolució de la LR durant l'aplicació superficial de la suspensió C sobre tres tipus de papers suports.

RESULTATS I DISCUSSIÓ

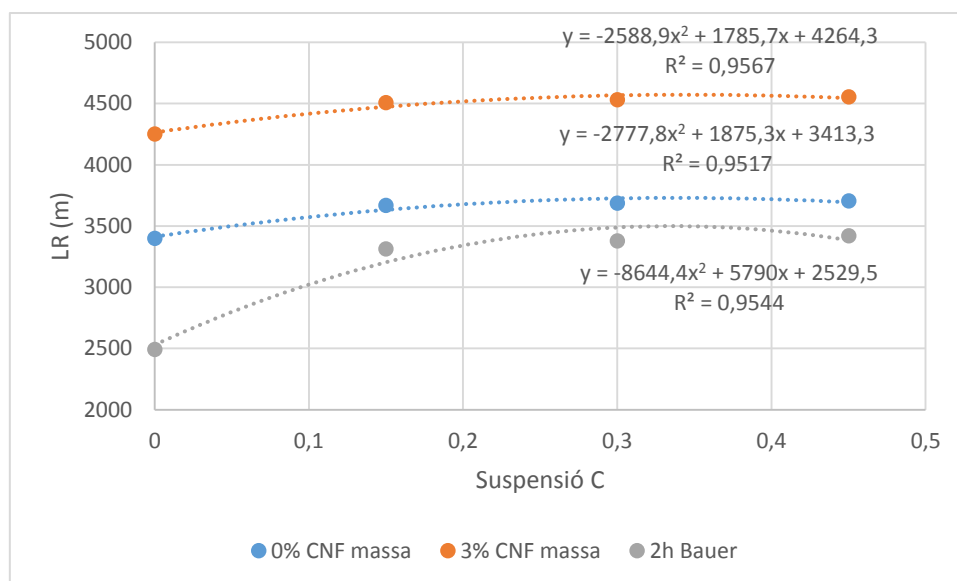


Figura 4.26 Evolució de la LR amb l'aplicació superficial de la suspensió C

Durant el recobriment dels papers suports amb la suspensió C, s'assoleixen uns increments de la LR del 7,9%, 8,5% i 9% amb els papers P-0, del 6%, 6,6% i 7,1% amb els papers P-3, del 32,9%, 35,5% i 37,2% amb els papers P-2h. S'aconsegueixen increments superiors en comparació als obtinguts amb les suspensions A i B, ja que la dispersió de les CNF juntament amb el midó garanteix la retenció d'aquestes, les quals poden actuar de pont d'enllaç interfibras.

Tal i com es pot observar a la Figura 4.26, durant l'aplicació superficial de P2h_C3 s'obté una LR de 3421 m, valor similar a la LR de P-0 de 3401 m. Aquest fet demostra que amb el tractament superficial de la suspensió C3 sobre la suspensió classificada a 2h, s'aconsegueix una major resistència a tracció del paper però amb una capacitat de drenatge superior (14^oSR dels papers P-2h en comparació als 68^oSR dels papers P-0), ja que és un tractament post-formació.

A continuació, s'estableix una comparativa de l'aplicació superficial de les suspensions A, B i C sobre cada tipus de paper suport (P-0, P-3 i P-2h).

RESULTATS I DISCUSSIÓ

A la Figura 4.27 i la Figura 4.28, es representen l'evolució de la LR de P-0 amb l'aplicació superficial de les suspensions B i A/C.

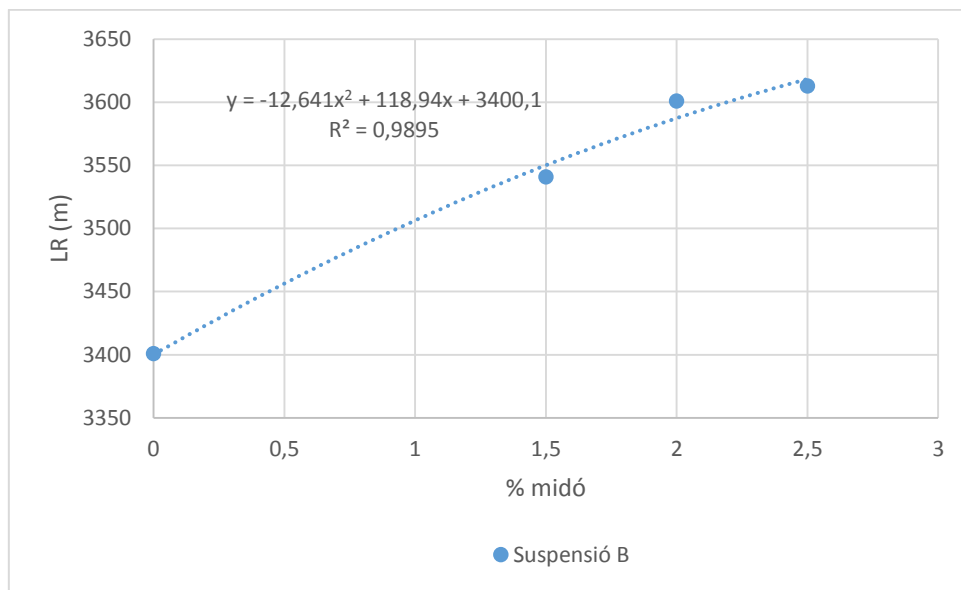


Figura 4.27 Evolució de LR de P-0 amb l'aplicació de la suspensió B

Analitzant el gràfic obtingut, ens mostra que a mesura que s'incrementa el tant per cent de midó aplicat superficialment, la LR augmenta, ja que el midó actua com a reforç dels enllaços interfibras.

A la Figura 4.28, es mostra l'evolució que experimenta la LR amb l'aplicació superficial de la suspensió A i C sobre el paper suport P-0.

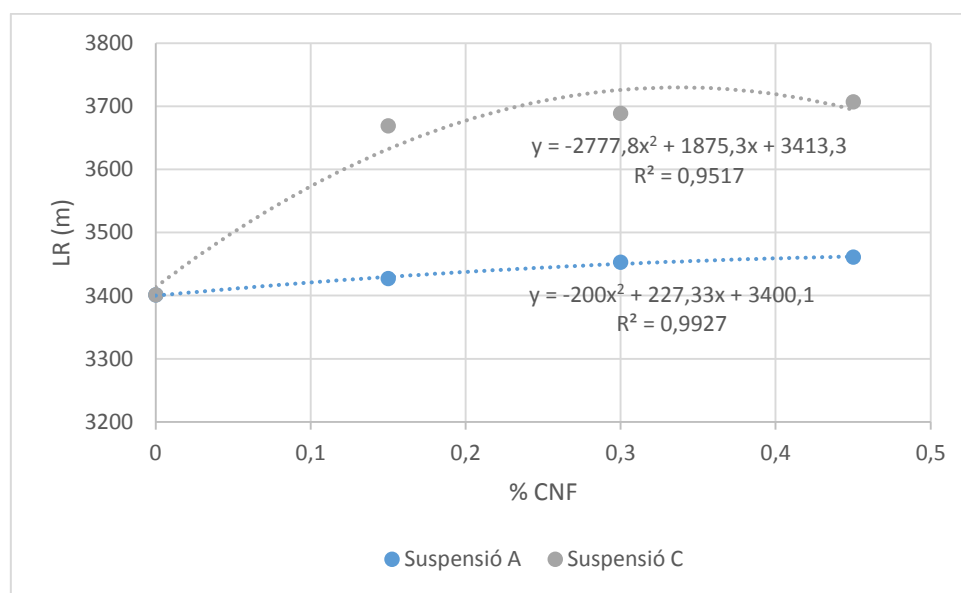


Figura 4.28 Evolució de la LR de P-0 amb l'aplicació de les suspensions A i C

RESULTATS I DISCUSSIÓ

Durant l'aplicació de la suspensió C sobre els papers suports P-0, s'obtenen majors increments de la LR en comparació a la suspensió A, ja que la dispersió de les CNF amb midó garanteix la retenció d'aquestes, les quals actuen de pont d'enllaç interfibras augmentant així les propietats del paper.

Pel que fa a l'aplicació superficial de la suspensió C, s'assoleixen majors valors de LR, fins a un valor de 3707 m corresponent a P-0_C3, respecte els 3401 m de P-0, aconseguint un increment del 9%. Segons la bibliografia present [24], amb l'aplicació de la suspensió C en papers produïts a partir de suspensions de fibres verges sense l'addició de CNF en massa, s'aconsegueix una LR 4846 m, respecte el blanc de 2300 m. L'increment de la LR és del 110,7% valor superior en comparació en papers produïts a partir de suspensions de fibres secundàries del 9%. Aquesta diferència s'atribueix a que els papers produïts a partir de fibres reciclades són menys porosos tal i com s'observa a la Taula 4.15, dificultant l'absorció de la suspensió a l'interior del paper.

A la Figura 4.29 i la Figura 4.30, es mostra l'evolució de la LR de P-3 amb l'aplicació superficial de les suspensions B i A/C.

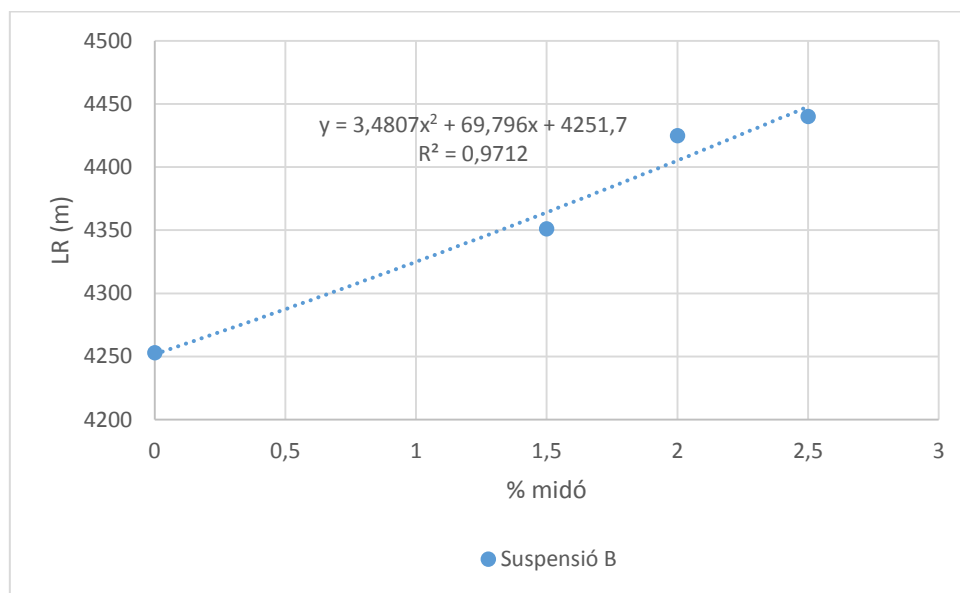


Figura 4.29 Evolució de la LR de P-3 amb l'aplicació de la suspensió B

A la Figura 4.29, es mostra l'evolució de la LR de papers suports P-3 amb el tractament superficial de la suspensió B, la qual experimenta un desenvolupament similar que els papers suports P-0.

RESULTATS I DISCUSSIÓ

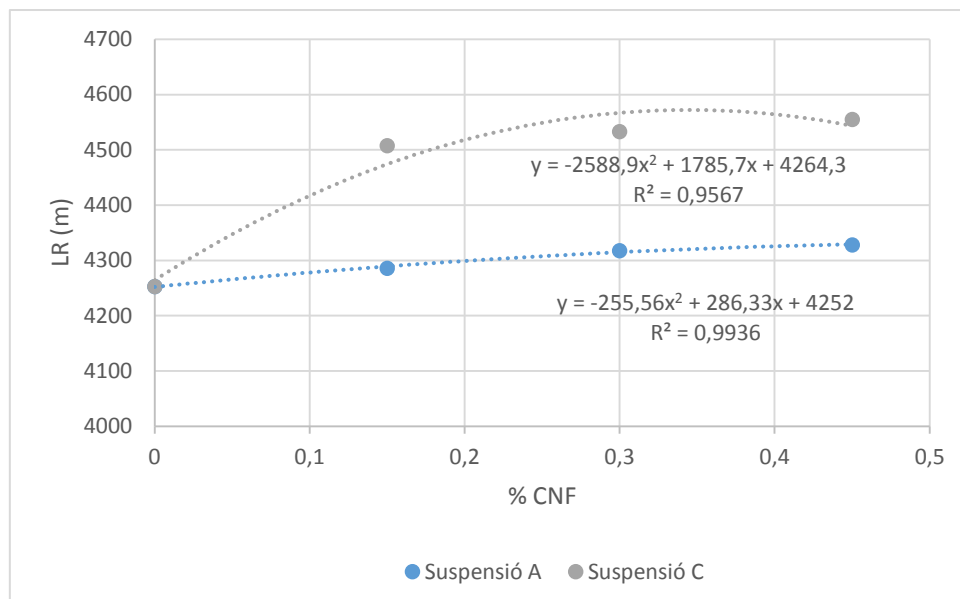


Figura 4.30 Evolució de la LR de P-3 amb l'aplicació de les suspensions A i C

Pel que fa a l'aplicació superficial de la suspensió C, s'obtenen majors valors de LR, assolint un valor de 4555 m corresponent a P-3_C3, respecte els 4253 m de P-3. Això suposa un increment del 7,1%. Comparativament amb papers produïts a partir de suspensions de fibres verges, segons la bibliografia present [24] s'han obtingut valors de LR de 6008 m amb l'aplicació superficial de la suspensió C respecte el blanc de 3360 m. Això esdevé a l'obtenció d'un increment de la LR del 78,8%. Aquestes diferències entre els suports, és a causa de la major porositat que presenten els papers produïts a partir de fibres verges en comparació a papers produïts a partir de fibres secundàries, facilitant la penetració de la suspensió de recobriment.

Tal i com s'ha comentat anteriorment, l'evolució que experimenta la LR amb el tractament superficial de les suspensions A, B i C sobre papers suports P-3, és similar a la desenvolupada en papers P-0. Per altra banda, s'obtenen increments inferiors de la LR en papers P-3, ja que són papers menys porosos i per tant, dificulten la penetració de les suspensions de recobriment.

A la Figura 4.31 i la Figura 4.32, es mostra l'evolució de la LR dels papers suports P-2h amb l'aplicació superficial de les suspensions B i A/C.

RESULTATS I DISCUSSIÓ

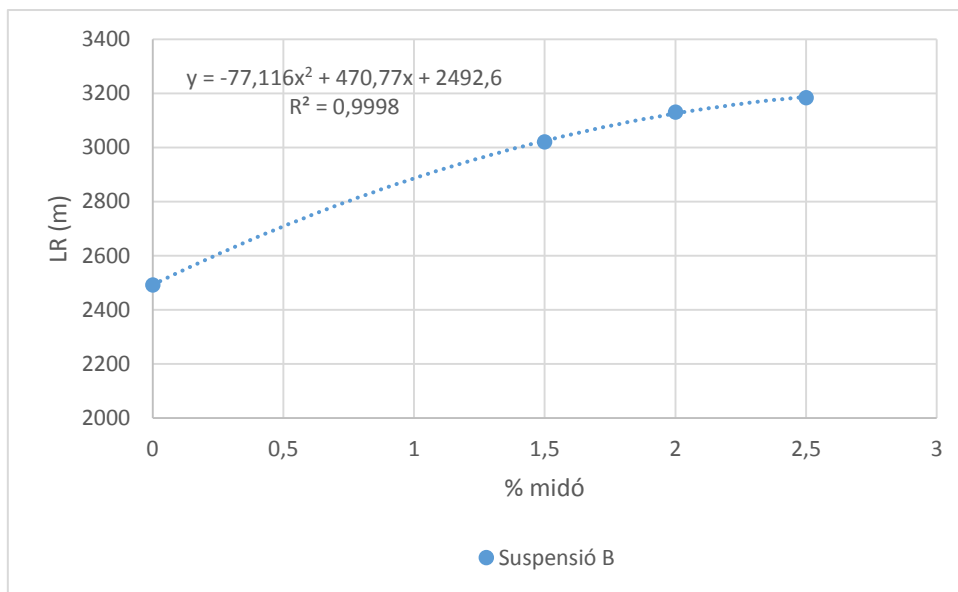


Figura 4.31 Evolució de la LR de P-2h amb l'aplicació de la suspensió B

La LR durant el tractament superficial de la suspensió B sobre papers suports P-2h, experimenta una evolució similar en papers suports P-3 i P-0.

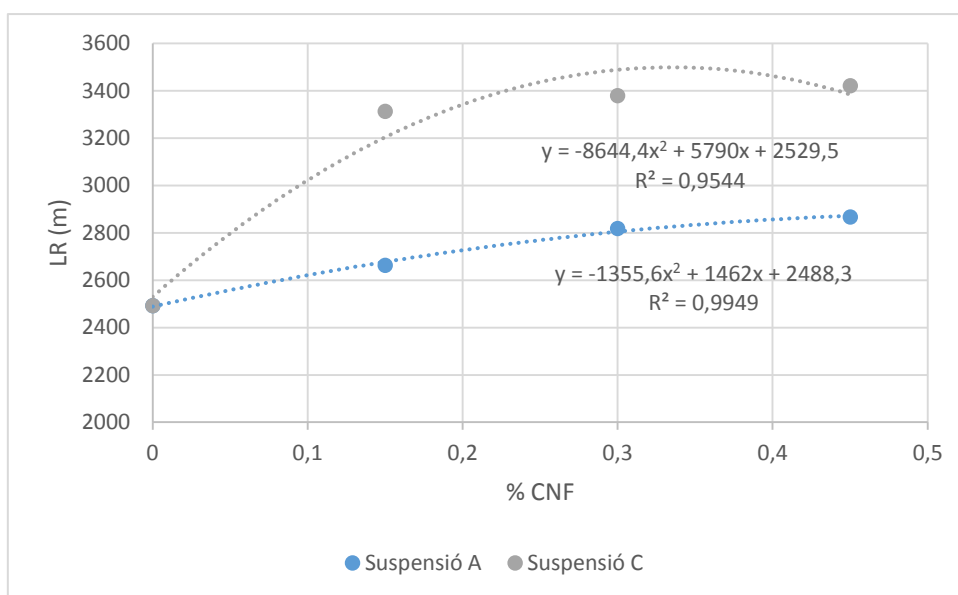


Figura 4.32 Evolució de la LR de P-2h amb l'aplicació de les suspensions A i C

En quant a l'evolució que experimenta la LR en papers suports P-2h recoberts amb la suspensió A i C, experimenta un desenvolupament semblant que en papers P-0 i P-3.

Els recobriments dels papers P-2h amb les suspensions A, B i C, obtenen els majors increments de la LR en comparació en papers P-0 i P-3, ja que presenten una porositat major i per tant, tenen major accessibilitat.

RESULTATS I DISCUSSIÓ

En comparació amb els tres papers suports, tal i com s'ha vist anteriorment, amb el recobriment superficial de la suspensió C s'aconsegueixen majors increments de la LR, ja que la dispersió de les CNF juntament amb el midó, garanteix la retenció d'aquestes i poden actuar de reforç dels enllaços interfibres. Per altra banda, el tractament superficial amb la suspensió A, s'obtenen increments inferiors respecte les suspensions B i C, ja que les CNF no queden retingudes i no actuen de reforç entre les fibres. Finalment, amb el recobriment amb la suspensió B, s'assoleixen increments de la LR superiors als aconseguits amb la suspensió A però inferiors en comparació a C, ja que el midó presenta major capacitat de fluir i a més a més, reforça els enllaços entre les fibres.

4.6 Aplicació de CNF en superfície a una suspensió de fibres reciclades obtinguda al grup LEPAMAP

Per tal de corroborar els resultats obtinguts sobre la pasta de tina de cap de màquina, es procedeix seguint la mateixa metodologia comentada a l'aparat anterior, a l'aplicació superficial de les suspensions A, B i C sobre la suspensió de fibres secundàries obtinguda al grup de recerca LEPAMAP.

4.6.1 Caracterització de les mostres de paper recobertes amb les suspensions A, B i C

L'aplicació superficial de les suspensions A, B i C s'ha realitzat sobre els suports paperers fabricats a partir de la suspensió reciclada obtinguda al grup LEPAMAP, corresponents a P-0, P3 i P-2h, i es caracteritzen calculant el gramatge (g/m^2), la densitat (Kg/m^3), la porositat expressada en tant per cent d'espai buit, la porositat Gurley (s) i la LR (m).

RESULTATS I DISCUSSIÓ

A continuació, a la Taula 4.18, es mostren les propietats físico-mecàniques dels papers suports amb l'aplicació superficial de la suspensió A.

Taula 4.18 Propietats físico-mecàniques dels papers obtinguts a partir de la suspensió reciclada de LEPAMAP recoberts amb la suspensió A. Desviació estàndard entre parèntesis

Mostra	Gramatge (g/m ²)	Densitat (kg/m ³)	Porositat (%)	Gurley (s)	LR (m)
P-0	75,7 (1,2)	641,83 (10,21)	57,21 (1,27)	66,5 (0,47)	3454 (85)
P-0_A1	76,1 (1,4)	647,50 (8,42)	56,83 (0,71)	67,2 (1,04)	3507 (91)
P-0_A2	76,7 (0,8)	648,40 (7,45)	56,77 (0,96)	67,9 (0,89)	3560 (74)
P-0_A3	78,1 (1,6)	651,55 (5,82)	56,56 (0,55)	68,4 (1,33)	3576 (96)
P-3	77,0 (0,7)	687,02 (11,36)	54,20 (0,45)	296,5 (0,48)	4761 (104)
P-3_A1	77,5 (0,9)	690,10 (7,24)	53,99 (1,01)	318,25 (1,07)	4832 (93)
P-3_A2	78,1 (1,3)	696,20 (6,34)	53,59 (1,14)	352,08 (0,61)	4871 (77)
P-3_A3	79,6 (1,7)	699,35 (5,29)	53,38 (0,89)	373,61 (0,89)	4881 (84)
P-2h	75,2 (1,3)	569,09 (7,39)	62,06 (0,47)	6,78 (1,12)	2830 (97)
P-2h_A1	76,2 (0,5)	576,10 (5,24)	61,59 (1,36)	10,23 (1,05)	2927 (84)
P-2h_A2	76,7 (1,4)	660,21 (8,29)	55,99 (1,74)	11,78 (0,87)	3104 (102)
P-2h_A3	77,3 (1,9)	664,55 (10,37)	55,70 (0,61)	12,57 (0,73)	3158 (69)

Analitzant la Taula 4.18, s'observa l'evolució dels paràmetres caracteritzats amb l'aplicació superficial de la suspensió A. El desenvolupament que experimenten és similar al que es produeix a l'apartat anterior, amb la pasta de procedència industrial. La densitat augmenta a mesura que s'incrementa el tant per cent de CNF i midó i consegüentment la porositat expressada en tant per cent d'espai buit disminueix i la porositat Gurley augmenta.

A la Figura 4.33, s'observa l'evolució de la LR en funció de l'aplicació superficial de la suspensió A sobre cada tipus de paper suport.

RESULTATS I DISCUSSIÓ

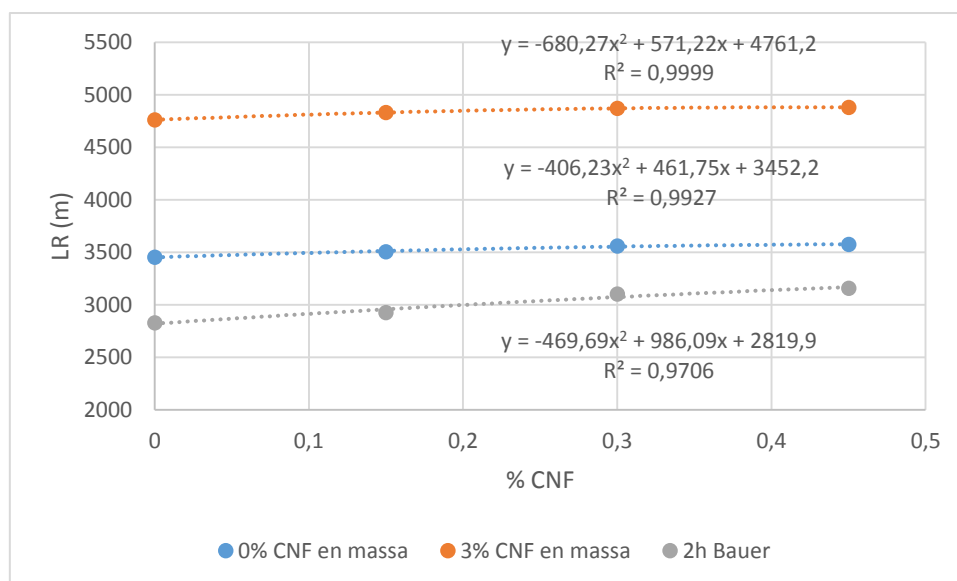


Figura 4.33 Evolució de la LR amb l'aplicació de la suspensió A

En comparació a la pasta de procedència industrial, s'obtenen valors de LR superiors, ja que inicialment els suports P-0, P-3 i P-2h presenten valors de LR majors que la pasta de tina de cap de màquina, probablement a causa de la naturalesa de la fibra.

Amb l'aplicació superficial de les suspensions A1, A2 i A3 sobre els suports P-0, s'aconsegueix uns increments de la LR del 1,5%, 3,1% i 3,5%, del 1,5%, 2,3% i 2,5% amb els suports P-3 i del 3,4%, 9,7% i 11,6% sobre els suports P-2h. En comparació amb la pasta de procedència industrial, s'obtenen majors increments de la LR en papers suports P-0 i P-3, ja que la pasta obtinguda al grup LEPAMAP és més neta, és a dir, presenta un contingut de brossa aniònica inferior a una pasta obtinguda a nivell industrial i per tant, es poden establir fortes unions interfibras causants de la millora de les propietats del paper. Per altra banda, en papers suports P-2h, els quals es renten durant la classificació de les suspensions, eliminant les possibles substàncies interferents, s'obtenen majors increments en la pasta industrial ja que presenta una porositat de 65,12% superior en comparació a la pasta produïda al grup LEPAMAP de 62,06%, i per tant, presenta una major accessibilitat que facilita l'absorció de les suspensions.

RESULTATS I DISCUSSIÓ

A la Taula 4.19, s'observa la caracterització dels papers recoberts superficialment amb la suspensió B.

Taula 4.19 Propietats físico-mecàniques dels papers obtinguts a partir de la suspensió reciclada de LEPAMAP recoberts amb la suspensió B. Desviació estàndard entre parèntesis

Mostra	Gramatge (g/m ²)	Densitat (kg/m ³)	Porositat (%)	Gurley (s)	LR (m)
P-0	75,7 (1,3)	641,83 (8,37)	57,21 (0,79)	66,5 (0,39)	3454 (83)
P-0_B1	80,2 (1,6)	652,04 (10,25)	56,53 (1,03)	84,21 (1,11)	3738 (96)
P-0_B2	80,9 (0,6)	655,23 (8,39)	56,32 (1,37)	89,52 (1,27)	3860 (72)
P-0_B3	81,5 (1,1)	663,74 (5,37)	55,75 (1,06)	95,05 (1,65)	3885 (107)
P-3	77,0 (1,0)	687,02 (10,27)	54,20 (1,55)	296,5 (0,55)	4761 (87)
P-3_B1	82,4 (1,7)	702,69 (7,41)	53,15 (0,77)	305,93 (0,79)	4900 (92)
P-3_B2	82,7 (1,8)	713,54 (6,46)	52,43 (1,46)	308,04 (1,37)	4983 (104)
P-3_B3	82,9 (0,9)	715,41 (9,37)	52,31 (1,67)	313,24 (1,08)	5000 (78)
P-2h	75,2 (1,3)	569,09 (8,23)	62,06 (0,63)	6,78 (0,87)	2830 (69)
P-2h_B1	81,5 (1,5)	671,02 (7,66)	55,27 (0,79)	15,87 (1,36)	3333 (86)
P-2h_B2	82,1 (1,3)	675,10 (5,42)	54,99 (1,30)	20,41 (1,44)	3459 (73)
P-2h_B3	82,5 (1,5)	678,24 (6,39)	54,78 (1,24)	45,63 (1,55)	3519 (110)

L'aplicació superficial de la suspensió B sobre els papers suports, comporta un augment del gramatge del paper i consegüentment un augment de la densitat. La porositat en tant per cent d'espai buit es veu reduïda i com a conseqüència la porositat Gurley augmenta, tal i com s'ha esmentat anteriorment.

RESULTATS I DISCUSSIÓ

A la Figura 4.34, es representa l'evolució de la LR amb l'aplicació superficial de la suspensió B.

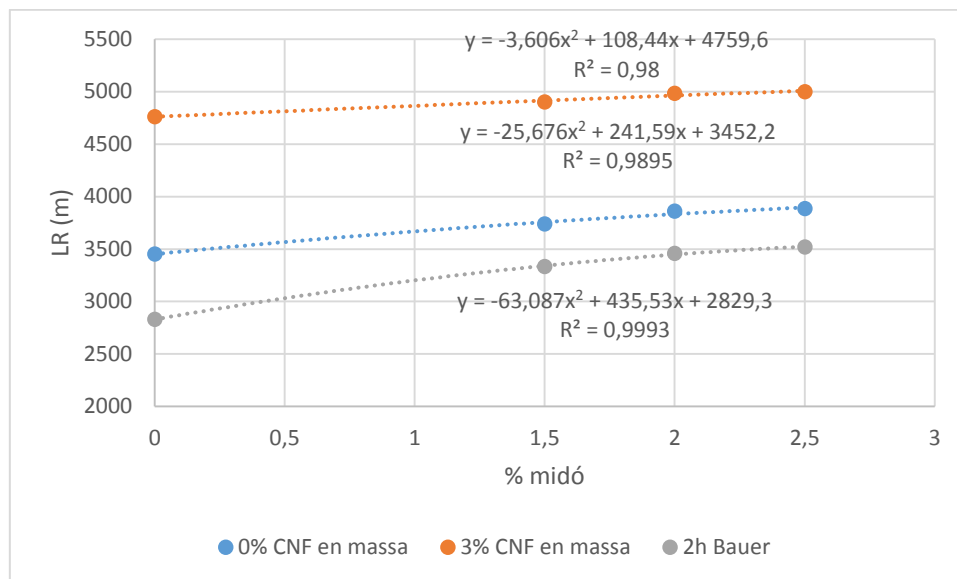


Figura 4.34 Evolució de la LR amb l'aplicació de la suspensió B

Els increments de la LR obtinguts durant el tractament superficial de les suspensions B1, B2 i B3, són del 8,2%, 11,7% i 12,5% sobre el suport P-0, del 2,9%, 4,6% i 5% sobre P-3 i del 17,8%, 22,2% i 24,3% per papers P-2h. Aquestes diferències, tal i com s'ha comentat anteriorment es deuen a les diferències de porositat entre les mostres de paper revestides.

Amb el recobriment de la suspensió B, en comparació amb la pasta de procedència industrial, s'obtenen majors increments en papers P-3 i P-0, ja que el ser una pasta més neta, presenta un contingut menor de brossa aniònica en comparació a la pasta de cap de màquina. Pel que fa en papers suports P-2h, s'obtenen majors increments amb la pasta industrial ja que presenta una porositat superior de 65,12% en comparació amb la pasta obtinguda al grup LEPAMAP de 62,06%. Al presentar una porositat més elevada, l'absorció de la suspensió és major i, consegüentment s'obtenen increments superiors.

RESULTATS I DISCUSSIÓ

A la Taula 4.20, es mostren les propietats físico-mecàniques dels papers recoberts amb la suspensió C.

Taula 4.20 Propietats físico-mecàniques dels papers obtinguts a partir de la suspensió reciclada de LEPAMAP recoberts amb la suspensió C. Desviació estàndard entre parèntesis

Mostra	Gramatge (g/m ²)	Densitat (kg/m ³)	Porositat (%)	Gurley (s)	LR (m)
P-0	75,7 (0,9)	641,83 (8,36)	57,21 (0,44)	66,50 (1,25)	3454 (91)
P-0_C1	82,3 (1,4)	671,52 (10,14)	55,23 (1,14)	125,03 (1,04)	3998 (75)
P-0_C2	82,7 (1,5)	676,08 (5,85)	54,93 (0,74)	205,32 (0,33)	4039 (93)
P-0_C3	83,1 (1,0)	789,11 (7,63)	47,39 (0,85)	-	4145 (69)
P-3	77,0 (1,3)	687,02 (11,38)	54,20 (0,89)	296,50 (1,27)	4761 (101)
P-3_C1	84,7 (1,8)	730,21 (9,41)	51,32 (0,45)	-	5077 (87)
P-3_C2	84,8 (1,5)	740,21 (7,36)	50,65 (1,03)	-	5105 (83)
P-3_C3	85,7 (1,2)	804,30 (8,21)	46,38 (1,11)	-	5130 (75)
P-2h	75,2 (0,9)	569,09 (11,32)	62,06 (1,07)	6,78 (0,57)	2830 (74)
P-2h_C1	82,9 (1,3)	681,52 (8,25)	54,57 (0,96)	74,12 (0,77)	3665 (81)
P-2h_C2	83,1 (1,7)	685,21 (6,21)	54,32 (0,87)	102,41 (0,81)	3740 (96)
P-2h_C3	83,5 (1,8)	688,01 (7,28)	54,13 (0,55)	143,16 (1,27)	3905 (87)

En quant als resultats obtinguts, mostren que durant el tractament superficial de la suspensió C, al augmentar la densitat, la porositat expressada en tant per cent d'espai buit disminueix i consegüentment, la porositat Gurley augmenta, tal i com s'ha explicat anteriorment.

A continuació, a la Figura 4.35, es representa l'evolució del la LR dels papers suports recoberts amb la suspensió C.

RESULTATS I DISCUSSIÓ

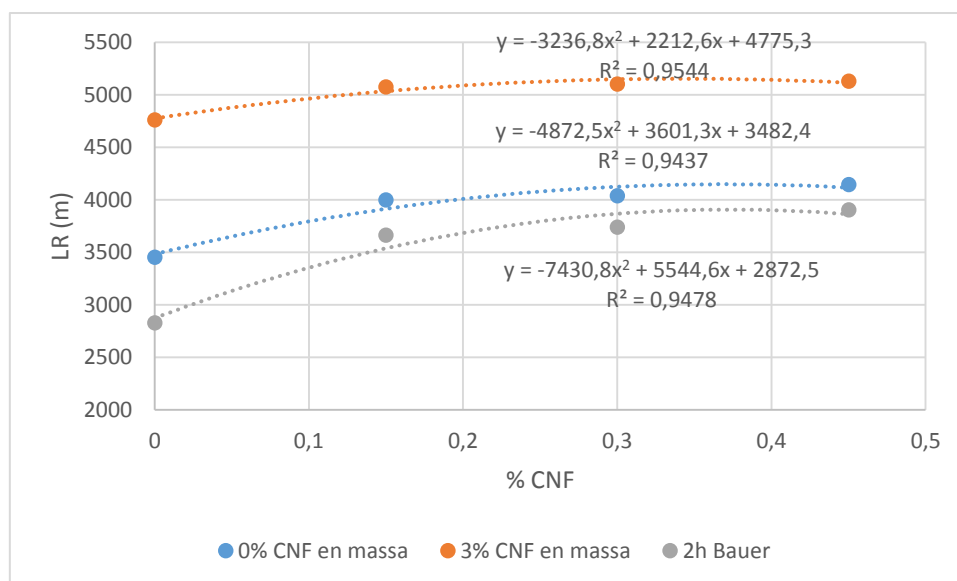


Figura 4.35 Evolució de la LR amb l'aplicació de la suspensió C

Durant l'aplicació superficial de la suspensió C, s'assoleixen uns increments de la LR sobre els papers suports P-0 del 15,7%, 16,9% i 20%. Pel que fa al suport P-3, s'obtenen increments del 6,6%, 7,2% i 7,7%. Els increments aconseguits sobre P-2h són del 29,5%, 32,1% i 37,4%. Aquestes diferències, tal i com s'ha comentat anteriorment, es deuen a les diferents porositats que presenten els papers suports.

Tal i com s'ha comentat prèviament durant el tractament superficial amb les suspensions A i B, comparativament amb la pasta de procedència industrial, s'assoleixen increments superiors en papers suports P-3 i P-0, ja que és una pasta més neta en comparació a la pasta industrial i per tant, probablement presenti menor quantitat de brossa aniònica que pugui interferir en els enllaços interfibras. Per contra, en papers suports P-2h, els quals la suspensió s'ha rentat prèviament durant el procés de classificació, s'obtenen increments superiors amb la pasta de tina de cap de màquina, ja que presenta una porositat superior de 65,12% respecte de 62,06% de la pasta obtinguda al grup LEPAMAP i per tant, presenten una major accessibilitat per la penetració de les suspensions.

Observant la Figura 4.35, amb el tractament superficial de P2h_C3 s'obté una LR de 3905 m, superior a la LR de P-0 de 3454 m. Això esdevé un increment del 13% amb l'aplicació superficial de la suspensió C3. El tractament superficial no comporta una modificació del °SR de la suspensió, ja que l'aplicació de les suspensions de revestiment es duen a terme després de la formació del paper.

RESULTATS I DISCUSSIÓ

És per aquest motiu que amb el tractament superficial de la suspensió C3 sobre el paper suport P-2h, s'assoleix una major LR amb un °SR de 22° inferior als 64° inicials de la pasta obtinguda al grup LEPAMAP.

Amb el tractament superficial de la suspensió C sobre la suspensió industrial, s'assoleix una LR de 3421 m, similar als 3401 m de P-0. Tot i que presenta un °SR de 14°, el qual es redueix a 8 unitats respecte la pasta obtinguda al grup LEPAMAP de 22°SR.

Tal i com s'ha procedit a l'apartat anterior amb la pasta de tina de cap de màquina, a continuació, s'estableix una comparació de l'evolució de la LR en els diferents papers suports amb el recobriment superficial de les suspensions A, B i C.

A la Figura 4.36, es mostra l'evolució de la LR del paper suport P-0 amb el tractament superficial de la suspensió B.

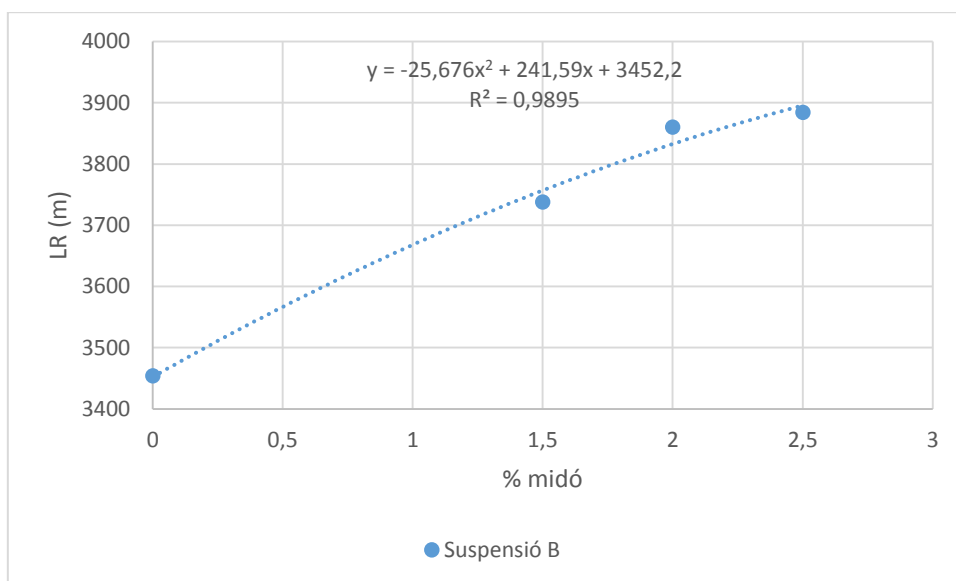


Figura 4.36 Evolució de la LR de P-0 amb l'aplicació de la suspensió B

L'evolució que experimenta la LR amb el recobriment superficial de la suspensió B, és similar a l'obtinguda amb la pasta de procedència industrial.

RESULTATS I DISCUSSIÓ

A la Figura 4.37, es mostra l'evolució de la LR dels papers suports P-0 amb l'aplicació de les suspensions de revestiment A i C.

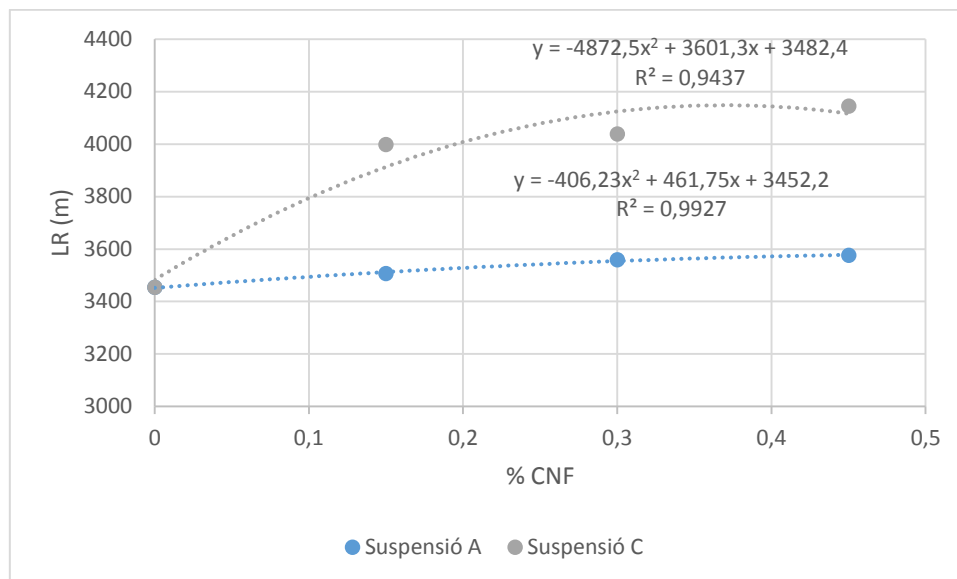


Figura 4.37 Evolució de la LR de P-0 amb l'aplicació de les suspensions A i C

Tal i com s'ha comentat anteriorment, la dispersió de les CNF amb midó, és a dir, el recobriment amb la suspensió C, experimenta LR superiors en comparació al revestiment amb les suspensions A i B. L'evolució de la LR amb la suspensió obtinguda al grup LEPAMAP és semblant a la suspensió de tina de cap de màquina.

Durant el recobriment de la suspensió C, s'assoleix una LR de 4145 m corresponent a P-0_C3 respecte els 3454 m inicials de P-0. Aquest augment de la LR comporta un increment del 20% inferior al establert a la bibliografia [24] en suspensions de fibres verges (110,7%). Aquesta diferència indica que els papers produïts a partir de suspensions de fibres secundàries són papers més tancats, és a dir, menys porosos i per tant, dificulten la penetració de les suspensions a l'interior del paper, obtenint increments de la LR inferiors, tal i com succeeix amb la pasta de procedència industrial. Comparativament, l'increment corresponent a l'aplicació de P-0_C3 sobre la suspensió de tina de cap de màquina és del 9%, valor inferior respecte al obtingut amb la pasta del grup LEPAMAP del 20%. Aquesta diferència, tal i com s'ha explicat prèviament, es deu a que la pasta de procedència industrial a priori, conté una major quantitat de brossa aniònica, la qual interfereix en les unions interfibrils.

RESULTATS I DISCUSSIÓ

A la Figura 4.38, es reflexa l'evolució de la LR dels papers suports P-3 amb l'aplicació superficial de la suspensió B.

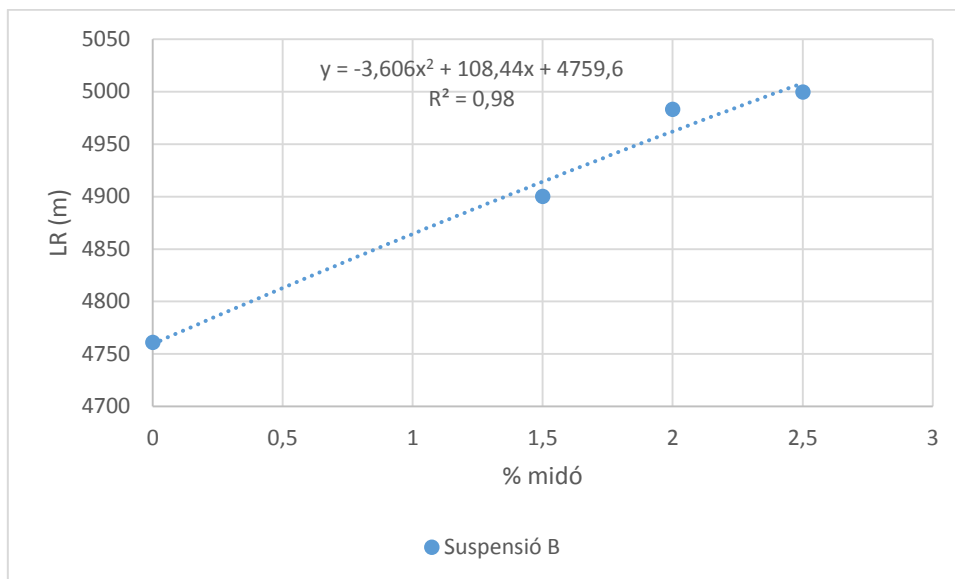


Figura 4.38 Evolució de la LR de P-3 amb l'aplicació de la suspensió B

Tal i com s'ha comentat anteriorment, l'evolució de la LR sobre papers P-3 durant l'aplicació superficial de la suspensió B és similar al que experimenta la pasta de procedència industrial.

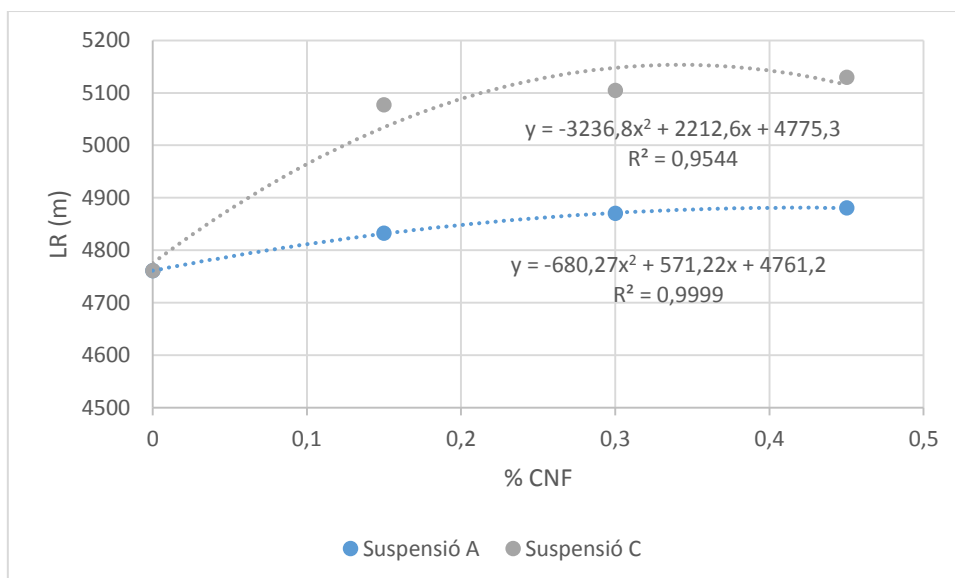


Figura 4.39 Evolució de la LR de P-3 amb l'aplicació superficial de les suspensions A i C

El desenvolupament que experimenta la LR en papers P-3 durant el tractament superficial de les suspensions A i C, és similar al obtingut anteriorment amb la suspensió de tina de cap de màquina, tal i com es mostra a la Figura 4.39.

RESULTATS I DISCUSSIÓ

La LR augmenta amb l'aplicació superficial de la suspensió C, fins a un valor de 5130 m corresponent a P-3_C3, respecte els 4761 m de P-3. Aquest augment suposa un increment de la LR del 7,7%. En comparació en papers produïts a partir de suspensions de fibres verges, s'han obtingut valors de LR de 6008 m amb l'aplicació superficial de la suspensió C respecte el blanc de 3360 m, assolint un increment de la LR del 78,8% segons la bibliografia present [24], a causa de la major porositat que presenten els papers produïts a partir de fibres verges en comparació a papers produïts a partir de fibres secundàries. Diferència similar a l'obtinguda amb la pasta de procedència industrial. Comparativament amb la pasta de procedència industrial, s'obté un increment del 7,7%, valor superior al obtingut amb la suspensió industrial del 7,1%. Aquesta diferència s'atribueix, tal i com s'ha explicat anteriorment, a que la pasta obtinguda al grup LEPAMAP és més neta en comparació amb la de procedència industrial, i per tant, conté una menor quantitat de brossa aniònica interferent en les unions entre fibres.

A continuació, a la Figura 4.40, es mostra l'evolució que experimenta la LR del paper suport P-2h durant l'aplicació superficial de la suspensió B.

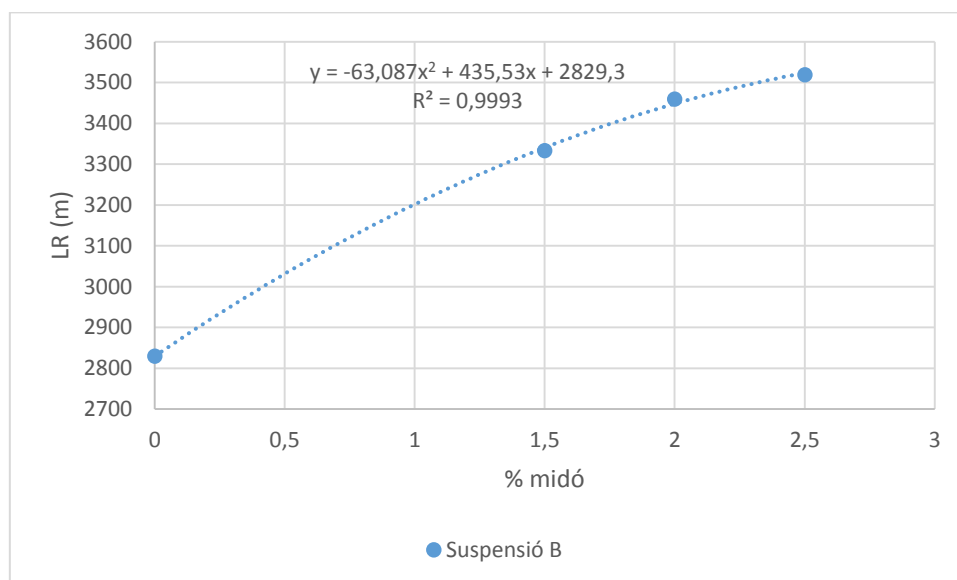


Figura 4.40 Evolució de la LR de P-2h amb l'aplicació de la suspensió B

L'evolució que experimenta la LR amb l'aplicació superficial de la suspensió B en papers suports P-2h és semblant a l'obtinguda amb la suspensió de tina de cap de màquina.

RESULTATS I DISCUSSIÓ

A continuació, a la Figura 4.41, es representa l'evolució de la LR amb el tractament superficial de les suspensions A i C sobre papers P-2h.

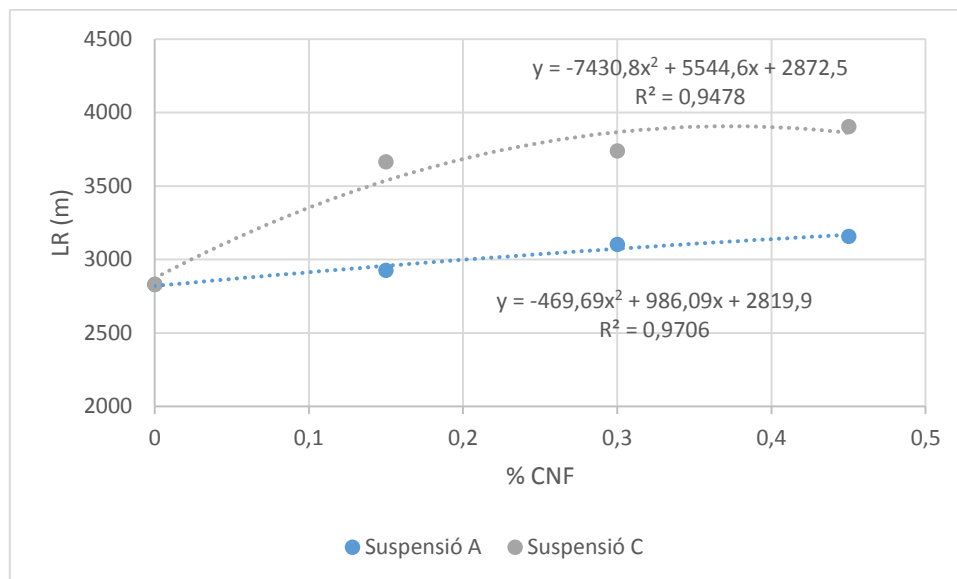


Figura 4.41 Evolució de la LR de P-2h amb l'aplicació de les suspensions A i C

Aquesta evolució és semblant a l'establerta en papers suports P-2h produïts a partir de la suspensió de tina de cap de màquina. Tal i com s'ha comentat anteriorment, s'obtenen majors increments de la LR durant el tractament superficial de la suspensió C respecte la suspensió A. Aquesta diferència s'atribueix a la retenció de les CNF amb el midó, actuant com a reforç del paper.

Amb el recobriment superficial de la suspensió C en papers suports P-2h, s'assoleix una LR corresponent a P-2h_C3 de 3905 respecte els 2830 m inicials de P-2h. Aquest augment de la LR comporta un increment del 37,9%, el qual pren un valor similar respecte la pasta de procedència industrial del 37,2%. Aquesta similitud s'atribueix a que els papers suports P-2h, es renten durant el procés de classificació, eliminant les possibles substàncies que interfereixen en el mecanisme de reforç del paper.

Analitzant els resultats obtinguts de la suspensió de tina de cap de màquina i de la suspensió obtinguda al grup LEPAMAP, s'obtenen increments en la LR superiors amb el recobriment superficial de la suspensió C sobre els diferents suports paperers.

RESULTATS I DISCUSSIÓ

És per aquest motiu, que a continuació es compara l'evolució de la LR amb l'aplicació superficial de la suspensió C ambdós suspensions de fibres reciclades.

A la Figura 4.42, es mostra l'evolució de la LR del suport P-0 amb l'aplicació superficial de la suspensió C, produït a partir de la suspensió de procedència industrial i la suspensió obtinguda al grup LEPAMAP.

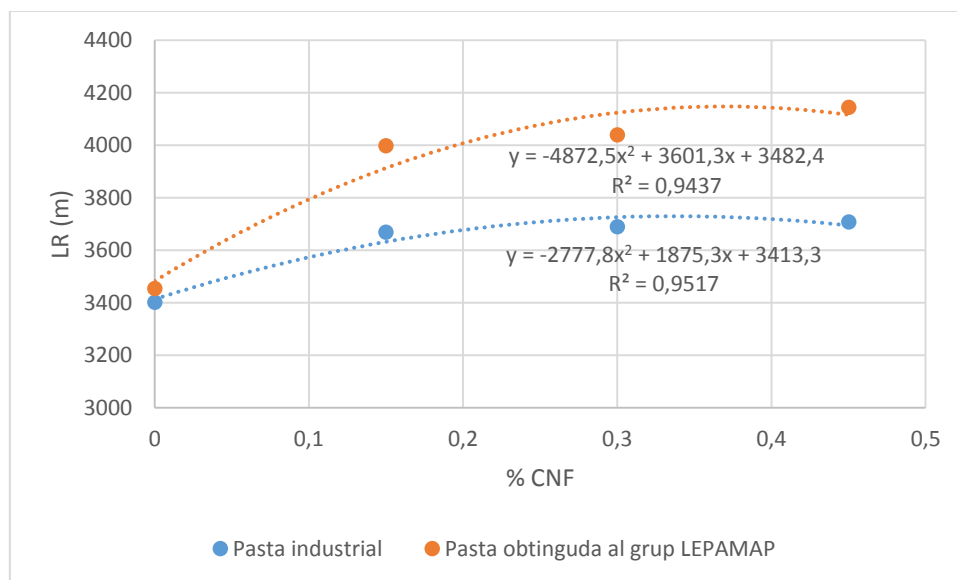


Figura 4.42 Evolució de la LR de P-0 amb l'aplicació de la suspensió C

Tal i com s'observa a la Figura 4.42, el recobriment superficial amb la suspensió C sobre papers suports P-0, s'obtenen majors increments de la LR amb la pasta obtinguda al grup LEPAMAP (20%) en comparació a la pasta industrial (9%).

A la Figura 4.43, es pot veure l'evolució que experimenta la LR en papers suports P-3 produïts a partir de la suspensió industrial i la suspensió obtinguda al grup LEPAMAP, amb l'aplicació superficial de la suspensió C.

RESULTATS I DISCUSSIÓ

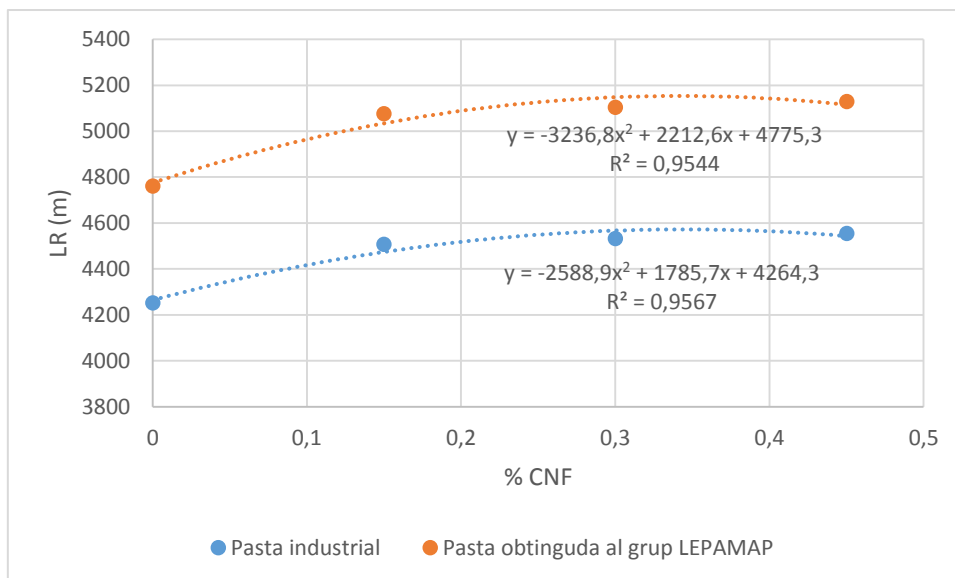


Figura 4.43 Evolució de la LR de P-3 amb l'aplicació de la suspensió C

Durant l'aplicació superficial de la suspensió C sobre papers suports P-3, s'obtenen increments de la LR lleugerament superiors amb la pasta del grup LEPAMAP (7,7%), en comparació a la pasta industrial (7,1%).

A la Figura 4.44, es representa l'evolució de la LR de papers suports P-2h amb l'aplicació superficial de la suspensió C sobre la suspensió de procedència industrial i la suspensió obtinguda al grup LEPAMAP.

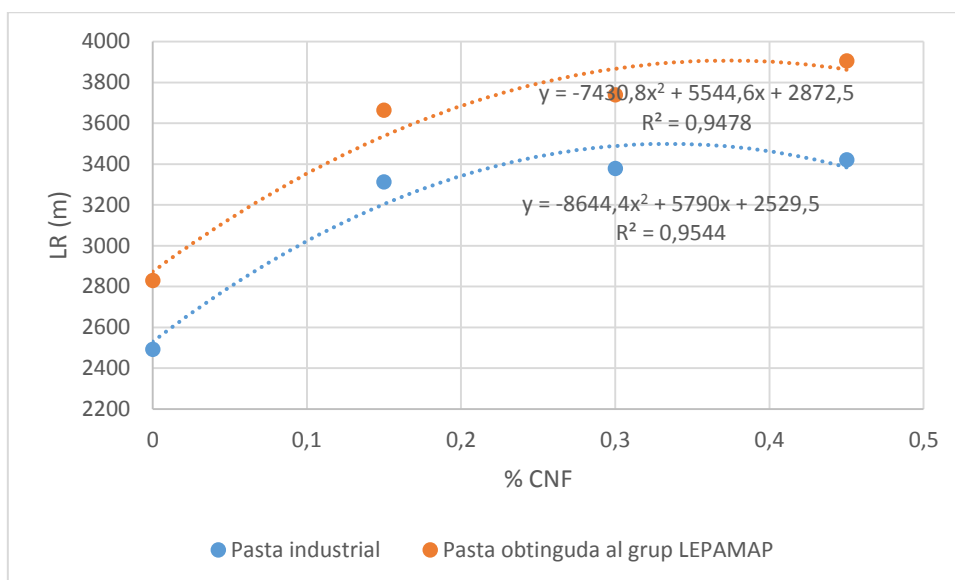


Figura 4.44 Evolució de la LR de P-2h amb l'aplicació de la suspensió C

Tal i com s'ha comentat anteriorment, els majors increments assolits de la LR durant l'aplicació superficial de les suspensions de recobriment, s'obtenen en papers suports classificats a 2h de Bauer, ja que presenten porositats superiors

RESULTATS I DISCUSSIÓ

en comparació als suports P-3 i P-0 i per tant, presenten una major accessibilitat per la penetració de les suspensions de revestiment.

Comparativament amb la pasta de procedència industrial, amb l'aplicació superficial de la suspensió C sobre papers suports P-0 i P-3, s'obtenen majors increments de la LR a partir de la pasta obtinguda al grup LEPAMAP tot i que presenta porositats inferiors. Aquest fet s'atribueix a que la pasta de procedència industrial, sofreix uns processos de desintegració més agressius en comparació amb la pasta obtinguda al grup a nivell de laboratori i per tant, presenta una fibra de menys qualitat. A més a més, la pasta industrial es pot considerar més bruta, ja que durant el procés de fabricació a nivell industrial, s'addicionen una gran quantitat d'additius mencionats anteriorment, els quals interfereixen en la química del paper.

Per altra banda, en papers suports P-2h, s'obtenen increments de la LR superiors a partir de la pasta de procedència industrial (35,5%), ja que presenten una porositat en tant per cent d'espai buit superior (65,12%) en comparació a la pasta obtinguda al grup LEPAMAP (32,1%) que presenta una porositat inferior (62,06%), facilitant la penetració de les suspensions de recobriment i obtenint millors propietats. A més a més, es considera que durant la classificació mitjançant l'equip Bauer, la pasta es renta i per tant, s'eliminen totes aquelles substàncies interferents que dificulten el mecanisme de reforç de les suspensions de recobriment.

CONCLUSIONS

5 CONCLUSIONS

Les principal conclusions que es deriven d'aquest treball final de grau són les que s'exposen a continuació:

1. Les CNF obtingudes per oxidació catalitzada per TEMPO resultants d'addicionar 15 mmols d'hipoclorit sòdic durant la mateixa permeten obtenir increments notoris en la resistència a tracció del paper, tant quan s'apliquen en massa com en superfície.
2. És possible obtenir una suspensió fibrosa a nivell de laboratori de les mateixes característiques que la suspensió industrial, promovent així la repetibilitat de l'experimentació.
3. L'addició d'un 3% de CNF en massa sobre la suspensió de fibres secundàries preparada a nivell de laboratori incrementa la longitud de ruptura del paper en un 37,69%, mentre que quan s'apliquen sobre la suspensió industrial aquest increment es veu reduït al 25,05%. Aquest menor rendiment sobre la suspensió industrial és conseqüència de l'elevada conductivitat de les aigües de procés, que contenen matèria dissolta i col·loïdal (*aniònic trash*), interferint així sobre l'efecte de les CNF.
4. Les CNF imparteixen increments de propietats superiors sobre suspensions reciclades en menor magnitud que ho fan amb suspensions verges com a conseqüència de la major presència de fins i fibril·lació superficial.
5. El percentatge de fins de les suspensions té influència sobre la resistència del paper, la capacitat de drenatge de la suspensió i el potencial de reforç de les CNF. A mesura que s'eliminen fins de les suspensions:
 - a) La resistència a tracció del paper disminueix
 - b) La capacitat de drenatge augmenta
 - c) El potencial de reforç de les CNF incrementa

CONCLUSIONS

6. Tant en la suspensió industrial com la suspensió preparada als laboratoris, després de la seva classificació durant dues hores i posterior aplicació d'un 3% de CNF condueix a un nivell de propietats del mateix ordre que la suspensió sense classificar amb un 3% de CNF però amb una capacitat de drenatge molt superior. Això permetria la fabricació de papers d'elevada resistència amb una velocitat de producció molt superior, doncs el temps d'eliminació d'aigua és veuria significativament reduït.
7. L'addició d'un 3% de CNF sobre suports classificats permet, no només recuperar les propietats inicials amb una capacitat de drenatge molt superior, sinó que assoleix nivell de propietats superiors (equivalents a l'addició d'un 3% de CNF sobre suports sense classificar) amb una capacitat de drenatge molt gran per aquest tipus de papers.
8. La porositat del suport té un efecte clar en els processos d'aplicació superficial, tant de CNF com de midó, doncs l'increment de propietats que es produeix és superior com a major és la porositat del suport.
9. L'aplicació en superfície de les suspensions A condueix increments de longitud de ruptura molt moderats, doncs l'absència de midó condueix a una retenció limitada de les CNF.
10. L'aplicació en superfície de les suspensions B incrementa la longitud de ruptura en major mesura que la suspensió A, doncs el midó té una major capacitat de fluir entre les fibres i, per tant, genera major nombre d'enllaços interfibras.
11. L'acció combinada de la suspensió A i la suspensió B (suspensions C) incrementen notablement les propietats físico-mecàniques del paper sense tenir cap efecte sobre la capacitat de drenatge de les suspensions, doncs es tracta d'un tractament post-formació.

CONCLUSIONS

12. Totes les estratègies empreses permeten la fabricació de paper de major resistència que l'original, permetent així emprendre estratègies de reducció de gramatges o increment de càrregues minerals en el paper.

13. La utilització de les nanofibres de cel·lulosa (CNF) com a reforç del paper, ofereix una via alternativa als processos convencionals com el refí mecànic utilitzats al sector paperer.

PRESSUPOST

6 PRESSUPOST

En aquest apartat del projecte, es presenten totes les despeses tan de material utilitzat, com de mà d'obra i costos de subministraments utilitzats per tal de realitzar aquest projecte.

6.1 Material utilitzat

A continuació, es tabularan els costos associats al material utilitzat per a la realització del projecte. A la Taula 6.1, es pot observar un cost total del material usat de 871,00€.

Taula 6.1 Cost material

Material	Preu unitat (€/unitat)	Quantitat (unitat)	Cost material (€)
TEMPO	220,00	1	220,00
NaOH (1Kg)	0,48	2	0,96
Guants de nitril	45,00	1	45,00
Malla del formador	100,00	2	200,00
Gerra 4L	8,30	3	24,90
Espàtula	10,00	1	10,00
Paper Laboratori	15,00	1	15,00
Paper Secant	106,65	1	106,65
Pipeta aforada (10mL)	35,00	1	35,00
Pipeta aforada (50mL)	70,00	1	70,00
Proveta (100mL)	3,75	1	3,75
Midó (1Kg)	21,04	1	21,04
Vas de precipitat de plàstic	12,00	3	36,00
Sílíce col·loïdal (1L)	28,70	1	28,70
Matràs aforat (1L)	30,00	1	30,00
Xeringues	12,00	2	24,00
TOTAL			871,00€

PRESSUPOST

6.2 Mà d'obra

Per dur a terme aquest projecte, s'ha necessitat la implicació de diferents treballadors especialitzats. Els costos vinculats per a cada treballador, dependrà de la seva categoria. A la Taula 6.2, es determina el cost associat a la mà d'obra durant la realització d'aquest projecte.

Taula 6.2 Mà d'obra

Treballador	Categoria professional	Cost (€/h)	Hores (h)	Preu (€)
C	Projectista	15	640	9600
D	Químic	20	7	140
E	Tècnic SEM	26	4	104
TOTAL				9844,00€

6.3 Cost de subministraments

Els costos de subministraments corresponent als costos vinculats a l'electricitat i a l'aigua utilitzada. Es considera que aquest correspon a un 15% del cost de la mà d'obra (9844€), ja que es un cost associat a l'activitat dels treballadors. El cost de subministrament és de **1476,6€**.

6.4 Cost total del projecte

Finalment a la Taula 6.3, es mostra el cost total de projecte sumant tots els costos associats a aquest, arribant a una xifra de 12191,6€.

Taula 6.3 Cost total del projecte

Material	871€
Mà d'obra	9844€
CS	1476,6€
TOTAL	12191,6€

PRESSUPOST

Seguidament, a la Figura 6.1 es determina la proporció dels diferents costos associats al cost total del projecte. Com s'observa, el cost referit a la mà d'obra representa un 81% del cost total del projecte.

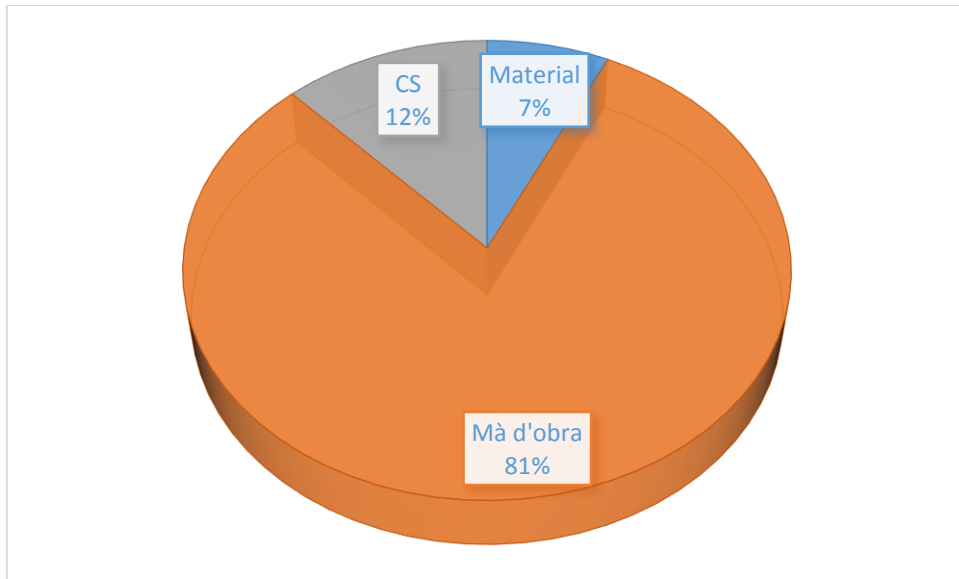


Figura 6.1 Cost total del projecte

PLANIFICACIÓ DEL TREBALL

7 PLANIFICACIÓ DEL TREBALL

A continuació, es presenta la planificació de les diferents fases que s'han dut a terme durant la realització d'aquest projecte. S'ha realitzat mitjançant el programa MS Project.

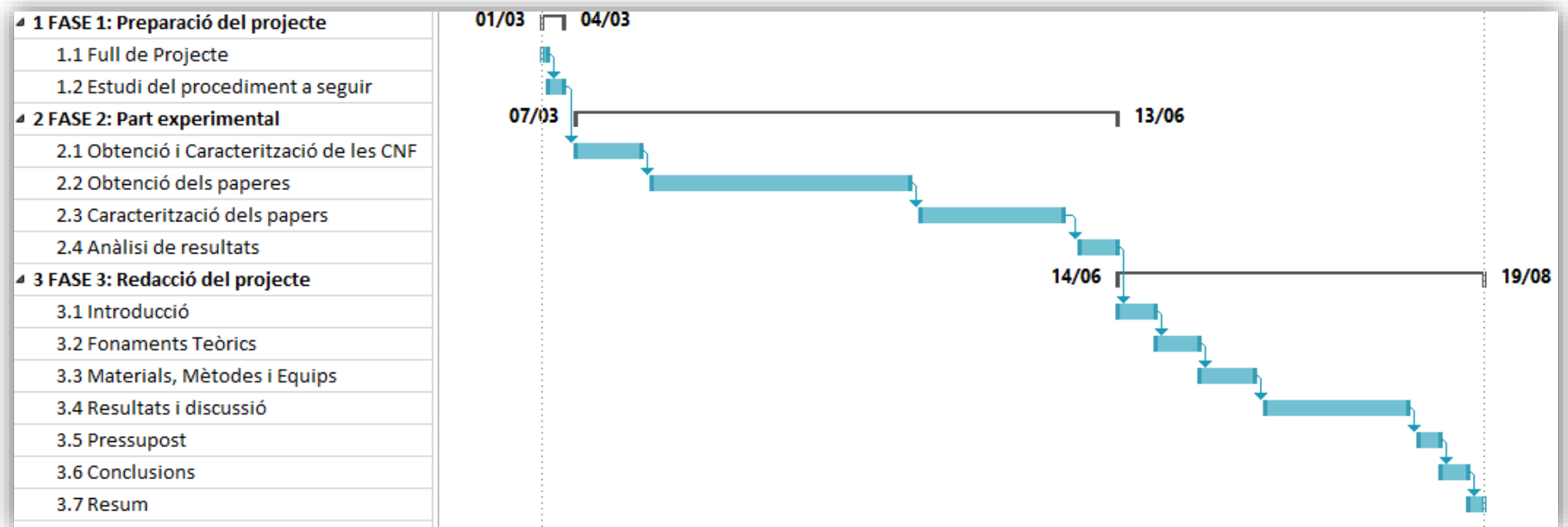


Figura 7.1 Planificació del projecte amb MS Project

BIBLIOGRAFIA

8 BIBLIOGRAFIA

- [1] A. Villanueva, H. Wenzel, Paper waste - Recycling, incineration or landfilling? A review of existing life cycle assessments, *Waste Manag.* 27 (2007). doi:10.1016/j.wasman.2007.02.019.
- [2] P. Anastas, N. Eghbali, Green Chemistry: Principles and Practice, *Chem. Soc. Rev.* 39 (2010) 301–312. doi:10.1039/B918763B.
- [3] M. Delgado-Aguilar, I. González, M.A. Pèlach, E. De La Fuente, C. Negro, P. Mutjé, Improvement of deinked old newspaper/old magazine pulp suspensions by means of nanofibrillated cellulose addition, *Cellulose.* 22 (2015) 789–802. doi:10.1007/s10570-014-0473-2.
- [4] Q. Tarrés, H. Oliver-Ortega, M. Llop, M.À. Pèlach, M. Delgado-Aguilar, P. Mutjé, Effective and simple methodology to produce nanocellulose-based aerogels for selective oil removal, *Cellulose.* (2016). doi:10.1007/s10570-016-1017-8.
- [5] J.M.B. Fernandes Diniz, M.H. Gil, J.A.A.M. Castro, Hornification - Its origin and interpretation in wood pulps, *Wood Sci. Technol.* 37 (2004) 489–494. doi:10.1007/s00226-003-0216-2.
- [6] H. Lee, W.S. Nam, S.D. Sohn, K.H. Paik, Effect of different types of fines on the properties of recycled chemical pulp, *J. Ind. Eng. Chem.* 17 (2011) 100–104. doi:10.1016/j.jiec.2010.12.004.
- [7] M. Delgado-aguilar, I. González, Q. Tarrés, M. Alcalà, M.À. Pèlach, Approaching a Low-Cost Production of Cellulose Nanofibers for Papermaking Applications, 10 (2015) 5345–5355.
- [8] T. Saito, A. Isogai, TEMPO-mediated oxidation of native cellulose. The effect of oxidation conditions on chemical and crystal structures of the water-insoluble fractions, *Biomacromolecules.* 5 (2004) 1983–1989. doi:10.1021/bm0497769.

BIBLIOGRAFIA

- [9] I. González, S. Boufi, M.A. Pèlach, M. Alcalà, F. Vilaseca, P. Mutjé, Nanofibrillated cellulose as paper additive in eucalyptus pulps, *BioResources*. 7 (2012) 5167–5180. doi:DOI:10.15376/biores.7.4.5167-5180.
- [10] S. Hiethanen, K. Ebeling, Fundamental aspects of the refining process, *Pap. Ja Puu.* 72 (1990) 158–170. <http://cat.inist.fr/?aModele=afficheN&cpsidt=6859645> (accessed July 22, 2016).
- [11] R.S. Seth, Beating and refining response of some reinforcement pulps, *Tappi J.* 82 (1999) 147–155. <http://cat.inist.fr/?aModele=afficheN&cpsidt=1705914> (accessed July 22, 2016).
- [12] P. Delgado-Aguilar, M., Tarrés, Q., Puig, J., Boufi, S., Blanco, A., and Mutjé, Enzymatic Refining and Cellulose Nanofiber Addition in Papermaking Processes from Recycled and Deinked, *BioResources*. 4 (2015) 5730–5743.
- [13] G. Smook, *Manual para tècnics de pulpa y papel*, ATLANTA, TAPPI, 1990.
- [14] N. Lavoine, I. Desloges, A. Dufresne, J. Bras, Microfibrillated cellulose - Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review, *Carbohydr. Polym.* 90 (2012) 735–764. doi:10.1016/j.carbpol.2012.05.026.
- [15] N. Lavoine, I. Desloges, B. Khelifi, J. Bras, Impact of different coating processes of microfibrillated cellulose on the mechanical and barrier properties of paper, *J. Mater. Sci.* 49 (2014) 2879–2893. doi:10.1007/s10853-013-7995-0.
- [16] T. Saito, S. Kimura, Y. Nishiyama, A. Isogai, Cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation of native cellulose, *Biomacromolecules*. 8 (2007) 2485–2491. doi:10.1021/bm0703970.
- [17] M. Henriksson, L.A. Berglund, P. Isaksson, T. Lindström, T. Nishino, Cellulose nanopaper structures of high toughness, *Biomacromolecules*. 9 (2008) 1579–1585. doi:10.1021/bm800038n.

BIBLIOGRAFIA

- [18] G. Rodionova, T. Saito, M. Lenes, Ø. Eriksen, Ø. Gregersen, R. Kuramae, A. Isogai, TEMPO-Mediated Oxidation of Norway Spruce and Eucalyptus Pulps: Preparation and Characterization of Nanofibers and Nanofiber Dispersions, *J. Polym. Environ.* 21 (2013) 207–214. doi:10.1007/s10924-012-0483-9.
- [19] K. Syverud, G. Chinga-Carrasco, J. Toledo, P.G. Toledo, A comparative study of Eucalyptus and Pinus radiata pulp fibres as raw materials for production of cellulose nanofibrils, *Carbohydr. Polym.* 84 (2011) 1033–1038. doi:10.1016/j.carbpol.2010.12.066.
- [20] S. Alila, I. Besbes, M.R. Vilar, P. Mutjé, S. Boufi, Non-woody plants as raw materials for production of microfibrillated cellulose (MFC): A comparative study, *Ind. Crops Prod.* 41 (2013) 250–259. doi:10.1016/j.indcrop.2012.04.028.
- [21] A. Chaker, S. Alila, P. Mutjé, M.R. Vilar, S. Boufi, Key role of the hemicellulose content and the cell morphology on the nanofibrillation effectiveness of cellulose pulps, *Cellulose.* 20 (2013) 2863–2875. doi:10.1007/s10570-013-0036-y.
- [22] R. Shinoda, T. Saito, Y. Okita, A. Isogai, Relationship between length and degree of polymerization of TEMPO-oxidized cellulose nanofibrils, *Biomacromolecules.* (13)3 (2012) 842–849.
- [23] D.H. Page, A theory for tensile strength of paper, *Tappi J.* 52(4) (1969) 674.
- [24] A. Sfanji, Producció caracterització i aplicació superficial de les nanofibres de cel·lulosa: determinació de propietats del nou suport, 2014.