

Treball final de grau

Estudi: Grau en Enginyeria Química

Títol: Aplicació de nanofibres lignocel·lulòsiques procedents de residus agrícoles en el procés de producció de paper reciclat

Document: Memòria

Alumne: Siham El Aboussi

Tutor: Joaquim Agustí Tarrés Farrés i Dr. Pere Mutjé Pujol

Departament: EQATA

Àrea: Enginyeria Química

Convocatòria (mes/any): Febrer 2016

AGRAÏMENTS

Al senyor Joaquim Agustí Tarrés Farrés, per la transferència de coneixements, assessorament, tutela i la seva total disponibilitat per la realització del projecte.

Al doctor Pere Mujté, per la transferència de coneixements, assessorament i tutela per la realització del projecte.

Al grup d'investigació LEPAMAP per l'assessorament i facilitats proporcionades.

A la meva germana i el meu germà pel seu suport i per comprendre la falta de temps.

A en Said, per comprendre els nervis, la falta de temps, pel seu suport incondicional i el seu assessorament en termes informàtics.

A la meva mare, per estar sempre al meu costat.

ABREVIATURES

AA: Amortització anual

AH: Amortització per hora

AT: Amortització total del projecte

CI: Cost per interès de capital invertit

CM: Cost de manteniment

CNF: Nanofibres de cel·lulosa

CS: Cost de subministrament

d_{LCNF}: Diàmetre de les LCNF

DC: Demanda catiònica

FAO: Organització de les nacions unides per a l'agricultura i l'alimentació

G: Gramatge

HCl: Àcid clorhídric

IE: Índex d'esquinçament

IM: Índex Mullen

ISO: *International Organization for Standardization*

LCNF: Nanofibres lignocel·lulòsiques

LEPAMAP: Laboratori d'Enginyeria Paperera i Materials Polímers

LR: Longitud de ruptura

MORFI: Anàlisi morfològica de les fibres

PAC: Policlorur d'alumini

PAM: Poliacrilamida aniònica

Poli-DADMAC: Clorur de polidialildimetilamoni

P_{Ads}⁺: Poli-DADMAC adherit superficialment

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

°SR: Grau Schopper

TAPPI: *Technical assn of the pulp and paper industry*

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

TU: Temps d'utilització

VFV: Valor final de vida

*Aplicació de nanofibres lignocel·lulòsiques procedents de residus agrícoles
en el procés de producció de paper reciclat*

σ_{LCNF} : Superfície específica de les LCNF

SM: Sentit màquina

ST: Sentit transversal

ÍNDEX

1	INTRODUCCIÓ I OBJECTIUS	1
1.1	Antecedents.....	1
1.2	Objecte.....	2
1.3	Abast	2
2	FONAMENTS TEÒRICS	4
2.1	Triticale.....	4
2.2	Paper	8
2.2.1	Fabricació del paper	10
2.2.2	Paper reciclat.....	11
2.2.3	Composició química de la fibra.....	13
2.3	Nanofibres de cel·lulosa.....	19
2.4	Química de la part humida de paper	23
2.4.1	Sistema col·loïdal	23
2.4.2	Retenció i drenatge.....	24
2.4.3	Densitat de càrrega	25
2.4.4	Demanda catiònica.....	25
2.4.5	Mecanismes d'actuació dels agents de retenció	26
3	MATERIALS, EQUIPS I MÈTODES	30
3.1	Materials	30
3.1.1	Triticale	30
3.1.2	Pasta reciclada industrial	30
3.1.3	Pasta eucaliptus blanquejada.....	30
3.1.4	Policlorur d'alumini.....	31
3.1.5	Poli-DADMAC	31

Aplicació de nanofibres lignocel·lulòsiques procedents de residus agrícoles en el procés de producció de paper reciclat

3.1.6	Midó catiònic	31
3.1.7	Poliacrilamida aniònica	32
3.1.8	Síllice Col·loïdal.....	32
3.1.9	Clorit sòdic.....	32
3.2	Equips i mètodes.....	33
3.2.1	Preparació i composició química de pasta de triticales.....	36
3.2.2	Preparació i caracterització de les LCNF de triticales.....	40
3.2.3	Aplicació de les LCNF sobre pasta d'eucaliptus blanquejada ...	44
3.2.4	Aplicació de les LCNF sobre pasta reciclada de procedència industrial.....	47
3.2.5	Assajos fisicoquímics.....	50
4	RESULTATS I DISCUSIONS.....	57
4.1	Contingut en lignina de les diferents pastes de triticales	58
4.2	Morfologia de les fibres.....	60
4.3	Caracterització de les LCNF mecàniques.....	61
4.3.1	Demanda catiònica	61
4.3.2	Rendiment	62
4.3.3	Transmitància	63
4.3.4	Taxa carboxil	64
4.3.5	Avaluació de la superfície específica (σ_{CNF}) de les LCNF i del seu diàmetre (d_{CNF})	65
4.4	Caracterització del agents de retenció.....	68
4.5	Efecte de les LCNF sobre pasta d'eucaliptus blanquejada	69
4.6	Efecte de les LCNF sobre pasta reciclada	73
4.6.1	Aplicació de la metodologia del grup d'investigació LEPAMAP	75
4.6.2	Aplicació de la metodologia industrial	79

*Aplicació de nanofibres lignocel·lulòsiques procedents de residus agrícoles
en el procés de producció de paper reciclat*

5	CONCLUSIONS	90
6	Resum del pressupost	93
6.1	Inversió inicial	94
6.2	Amortització	95
6.3	Material utilitzat	96
6.4	Mà d'obra.....	98
6.5	Cost de subministraments.....	98
6.6	Cost total del projecte	99
7	Planificació del projecte	100
8	BIBLIOGRAFIA	104

ÍNDEX TAULES

Taula 1 Caracterització química de les matèries primeres.....	7
Taula 2 Caracterització química de la pasta cel·lulòsica.....	7
Taula 3 Característiques mecàniques del paper final.....	7
Taula 4 Composició de la fibra (Hortal, 2007).....	13
Taula 5 Resultats finals de la composició química.....	58
Taula 6 Característiques morfològiques de la fibra.....	60
Taula 7 Resultats demanda catiònica de les diferents etapes de blanqueig	61
Taula 8 Resultats rendiment de les diferents etapes de blanqueig.....	62
Taula 9 Resultats transmitància de les LCNF amb diferents etapes de blanqueig.....	63
Taula 10 Resultats taxa carboxil de les diferents etapes de blanqueig.....	64
Taula 11 Comparació de la superfície específica i el diàmetre de LCNF respecte el grau de deslignificació.....	67
Taula 12 Característiques dels agents de retenció.....	68
Taula 13 Propietats morfològiques del paper.....	69
Taula 14 Propietats fisicoquímiques del paper.....	70
Taula 15 Propietats morfològiques del paper Liner.....	73
Taula 16 Propietats fisicomecàniques del paper Liner.....	73
Taula 17 Propietats morfològiques del paper.....	74
Taula 18 Propietats fisicomecàniques del paper isotròpic.....	74
Taula 19 Propietats morfològiques del paper.....	75
Taula 20 Propietats fisicoquímiques del paper.....	76
Taula 21 Propietats morfològiques del paper.....	78
Taula 22 Propietats fisicoquímiques del paper.....	78
Taula 23 Propietats químiques de l'aigua.....	80
Taula 24 Resultats de la demanda catiònica.....	80
Taula 25 Propietats morfològiques del paper.....	82
Taula 26 Propietats fisicomecàniques del paper.....	82
Taula 27 Propietats morfològiques del paper.....	84
Taula 28 Propietats fisicoquímiques del paper.....	85

*Aplicació de nanofibres lignocel·lulòsiques procedents de residus agrícoles
en el procés de producció de paper reciclat*

Taula 29 Propietats morfològiques del paper	86
Taula 30 Propietats físicomecàniques del paper	87
Taula 31 Propietats morfològiques del paper	88
Taula 32 Propietats físicomecàniques del paper	89
Taula 33 Inversió en equipament	94
Taula 34 Amortització total del projecte.....	96
Taula 35 Cost material utilitzat.....	97
Taula 36 Costos mà d'obra	98
Taula 37 Cost total de realització del projecte	99

ÍNDIX FIGURES

Figura 1 Triticale	4
Figura 2 Producció i superfície mundial recol·lectada de triticale (FAO)	5
Figura 3 Producció mundial de paper i cartró (FAO).....	9
Figura 4 Procés de fabricació de paper	10
Figura 5 Taxa de recuperació de paper.....	12
Figura 6 Estructura de la fibra	14
Figura 7 Estructura de la molècula de cel·lulosa. Disposició espacial (Hortal, 2007)	15
Figura 8 Orientació cel·lulosa	16
Figura 9 Estructura de la hemicel·lulosa (Kaith, 2011)	16
Figura 10 Estructura de la lignina (Féliz, 2007)	18
Figura 11 Procés de desfibrillització (Delgado-Aguilar, 2015)	20
Figura 12 Metodologia general per l'obtenció de CNF	22
Figura 13 Formació de floculs mitjançant l'addició de polielectròlit catiònic de baix pes molecular	27
Figura 14 Adsorció inicial del polímer catiònic (alta densitat de càrrega i baix pes molecular) i etapa de floculació per addició d'un polímer aniònic (baixa densitat de càrrega i alt pes molecular).....	29
Figura 15 Mètode d'obtenció i caracterització de les LCNF.....	34
Figura 17 Diferents metodologies per la preparació de pasta de paper	35
Figura 18 Diagrama d'obtenció de pastes	37
Figura 19 Extracció soxhlet amb Etanol-Toluè	38
Figura 20 Procés de determinació de la lignina Klason.....	39
Figura 21 Aparell MORFI	40
Figura 22 Homogeneïtzador Panda Plus (Contributor, B. 2015).....	40
Figura 23 Mütek PCD 04.....	42
Figura 24 Centrifuga 6K15 Sigma Labor zentrifugen (Djblabcare.co.uk, 2016)	42
Figura 25 Espectrofotòmetre UV-Vis Shimadzu (Sci-support.com, 2016) ...	43
Figura 26 Púlper	45

Figura 27 Cambra climàtica (DYCOMETAL, S. 2013)	50
Figura 28 Aparell determinació del gruix.....	51
Figura 29 Aparell Gurley	52
Figura 30 Equip Scott.....	52
Figura 31 Màquina assajos universal.....	53
Figura 32 Aparell assaig de rebentament	54
Figura 33 Aparell assaig d'esquinçament.....	55
Figura 34 Aparell Schopper (Stationeryinfo.com, 2016)	56
Figura 35 Representació gràfica de l'evolució del grau de deslignificació....	59
Figura 36 Tipus d'interaccions entre el Poli-DADMAC i les LCNF (Q. Tarrés, 2014)	65
Figura 37 Representació gràfica de la longitud de ruptura en funció del % de lignina.....	72
Figura 38 Cost total del projecte	99
Figura 39 Planificació del projecte (part 1/3).....	101
Figura 40 Planificació del projecte (part 2/3).....	102
Figura 41 Planificació del projecte (part 3/3).....	103

1 INTRODUCCIÓ I OBJECTIUS

1.1 Antecedents

Tot i que la interacció de l'ésser humà amb el seu entorn pot ser beneficiosa o perjudicial per aquest, són els efectes negatius els que han generalitzat una preocupació ambiental i una consciència social pel medi ambient fàcil de percebre empíricament en la societat actual.

Avui en dia, el reciclatge és un acte de suma importància per a la societat i el medi ambient atès que el mateix suposa la reutilització d'elements i objectes de diferent tipus que d'una altra manera serien rebutjats, i per tant, amb la generació dels conseqüents problemes que comporta la seva incineració o bé el seu emmagatzematge en abocadors. En aquest sentit, el reciclat del paper està esdevenint una de les activitats principals de les indústries papereres.

L'elevada demanda que hi ha de paper reciclat provoca que la seva qualitat sigui cada vegada més difícil d'assolir, com a conseqüència de la degradació de les fibres en cada cicle de reciclat. Aquesta degradació de les fibres és provocada per els processos de refinatge mecànic i de hornificació, que aquestes experimenten en el procés de producció de paper (Minor, 1994) (Lossada, 2012).

Per a donar solució a aquesta problemàtica, els darrers anys molts investigadors han estudiat l'ús de nanofibres de cel·lulosa (CNF) aplicades en massa en la fabricació del paper com a substitut o complement al refinatge mecànic (González et al., 2014). Els resultats obtinguts en aquests estudis mostren una gran aptitud de les CNF com a agent de reforç, incrementant les propietats mecàniques del paper obtingut en més del 70%. I per tant, l'addició de nanofibres en la fabricació de paper es presenta com una opció molt interessant per a la indústria paperera.

1.2 Objecte

L'objectiu d'aquest treball final de grau és demostrar la viabilitat tècnica d'aplicar nanofibres lignocel·lulòsiques (LCNF) procedents de residus agrícoles (palla de triticales) per millorar les propietats mecàniques del paper reciclat establint com a base comparativa un nivell de propietats determinat. A més a més, demostrar la efectivitat d'aquestes nanofibres lignocel·lulòsiques sobre pasta reciclada de procedència industrial i aigües col·lades de la mateixa. D'aquesta manera, poder avançar en el procés de simulació de les condicions reals que ens trobarem al aplicar nanofibres de cel·lulosa a nivell industrial. Assimilant les condicions de treball en els estudis de laboratori a les condicions de treball reals d'una indústria de paper reciclat i per tant, detectar i donar solució als problemes que se'n pot derivar.

1.3 Abast

En aquest treball es procedirà a l'aprofitament d'un residu procedent de l'explotació agrària, actualment sense valor afegit, com és la palla de triticales, per l'obtenció de nanofibres lignocel·lulòsiques. Aquestes nanofibres s'aplicaran sobre polpa de paper reciclat de producció industrial, fent servir aigües de la mateixa producció, per avaluar l'evolució de les propietats físicomecàniques que aquest experimenta, en substitució dels processos de millora convencional, com és el cas del refí mecànic. L'ús de pastes provinents de la producció industrial i d'aigües col·lades de la mateixa, ens permetran obtenir resultats fàcilment comparables als que s'obtidran un cop aquest procediment s'apliqui a nivell industrial. A més a més, s'estudiarà quin és l'efecte que provoca el blanqueig d'aquestes fibres en la producció de les nanofibres de cel·lulosa, determinant quin és el nombre idoni d'etapes de blanqueig al que s'han de sotmetre les fibres per a la obtenció de nanofibres lignocel·lulòsiques (LCNF) efectives.

Per altra banda, s'estudiarà quin és l'efecte que provoca l'ús d'aigües de procés en l'aplicació de nanofibres de cel·lulosa per a la producció de paper. De tal

Aplicació de nanofibres lignocel·lulòsiques procedents de residus agrícoles en el procés de producció de paper reciclat

manera que, mitjançant l'ús de diferents tipologies d'aigua (conductivitat, demanda catiònica i aniònica) s'avaluarà si existeixen interferències entre les càrregues presents en les aigües i les nanofibres de cel·lulosa addicionades.

2 FONAMENTS TEÒRICS

2.1 Triticale

El triticale és un cereal de autofecundació que va ser obtingut artificialment per l'home a partir d'un híbrid de sègol i blat. Aquest cultiu ha experimentat un gran avanç en quant a la producció, valor nutricional i fertilitat durant l'últim segle. A partir del 1978 es va realitzar un gran esforç per part de la comunitat científica en la genètica i millora del triticale, donant com a resultat la obtenció de noves línies amb un excel·lent comportament (Mellado, 2008). En els últims anys, el triticale ha experimentat una gran expansió i dispersió del cultiu, fet que es deu a la seva gran adaptabilitat a diferents situacions en quant a clima i sòl, podent inclús cultivar-se en zones on el blat i el sègol no produeixen.



Figura 1 Triticale

La superfície recol·lectada de triticale a nivell mundial ha anat en augment des de l'any 1985 fins el 2002, com es pot observar a la Figura 2. El rendiment mitjà de triticale a nivell mundial l'any 2002 va ser d'aproximadament 3800 Kg/ha.

Aplicació de nanofibres lignocel·lulòsiques procedents de residus agrícoles en el procés de producció de paper reciclat

Els principals països productors mundials de triticales l'any 2008 van ser Polònia amb un 39%, Alemanya amb un 19%, França amb un 14% i Bielorússia amb un 12% seguits de Austràlia, Hongria, Suècia, Lituània, Àustria i la República Txeca, pel qual, Europa encapçala amb gairebé el 100% de la producció mundial (FAO).

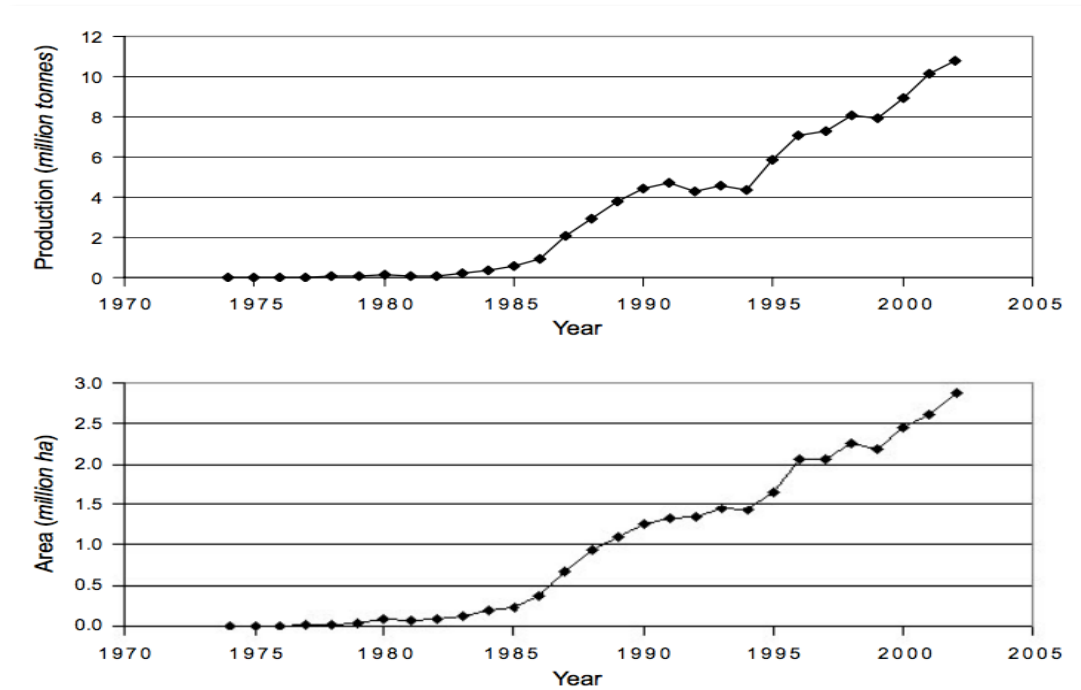


Figura 2 Producció i superfície mundial recol·lectada de triticales (FAO)

El triticales es conrea amb diferents finalitats: alimentació animal, alimentació humana, farmàcia, producció de bioetanol de primera generació i fins i tot, pot servir íntegrament o parcialment per la producció de productes paperers, taulers, nanofibres de cel·lulosa i materials compostos.

Pel que fa a l'àmbit de l'alimentació animal es tracta d'un cereal amb un alt valor nutricional perfecte per la producció de bestiar porcí d'engreix (Royo, 1992). Com a matèria prima bàsica per l'alimentació humana té propietats de massa i fermentació excel·lents, però amb percepcions organolèptiques diferents a les del blat, que és el cereal més utilitzat. La introducció del triticales en països subdesenvolupats on el blat té problemes per créixer, és la

millor opció per al seu ús en alimentació humana amb l'objectiu de saciar les necessitats d'alimentació de la població d'aquests països.

Sense tenir en compte la producció comercial, investigadors del Canadà, Alemanya i Letònia han divulgat estudis de la conveniència d'usar el cereal de triticales per a la producció de bioetanol de primera generació, sent aquesta superior a la de blat quant a producció d'etanol per hectàrea (Sosulski, 2000). Els cultius alternatius són aquells els quals la producció no està destinada principalment al consum d'aliment sinó que es destina a un ús principalment industrial. És aquí on el triticales es pot veure com a alternativa, ja que aquest ofereix una major producció de bioetanol que els cultius tradicionals: el blat i l'ordi. A les Jornades Tècniques sobre Bioenergia, que van tenir lloc a Pamplona l'octubre del 2009, es va exposar que la mitjana de biomassa (kg/ha) de triticales enfront la del blat és de 18.200-13.500. A conseqüència d'aquest augment en la producció de triticales, es genera una elevada quantitat de residus (palla de triticales) que actualment no té cap valor afegit, amb els conseqüents problemes que comporta la seva incineració o bé el seu emmagatzematge en abocadors. Per tant, en aquest treball es pretén donar un valor afegit a aquest residu mitjançant l'aprofitament de la palla de triticales en la producció de nanofibres lignocel·lulòsiques.

Per produir nanofibres lignocel·lulòsiques amb bones qualitats, és necessari conèixer l'estructura interna de la fibra cel·lulòsica que consta principalment de cel·lulosa, hemicel·lulosa i lignina. A continuació es mostren unes taules comparatives de la composició química de les matèries primeres i la pasta cel·lulòsica i, a més, les característiques d'aquesta.

Aplicació de nanofibres lignocel·lulòsiques procedents de residus agrícoles en el procés de producció de paper reciclat

Taula 1 Caracterització química de les matèries primeres

Matèries Primeres	Extractius (%)	Cendres (%)	α-cel·lulosa (%)	Hemicel·lulosa (%)	Lignina (%)
Civada	6,4	4,4	37,9	34,7	16,6
Blat de moro	6,5	3,6	41,0	30,7	18,2
Colza	7,9	3,4	37,0	34,5	17,2
Ordi	8,1	9,5	35,2	30,9	16,3
Blat	5,2	6,8	39,7	30,6	17,7
Triticale	4,0	5,0	39,0	31,0	21,0

Taula 2 Caracterització química de la pasta cel·lulòsica

Pasta cel·lulòsica	Extractius (%)	Cendres (%)	α-cel·lulosa (%)	Hemicel·lulosa (%)	Lignina (%)
Civada	0,89	2,5	68,2	16,4	13,1
Blat de moro	0,86	1,4	71,0	20,0	8,9
Colza	0,82	2,3	62,7	10,5	21,6
Ordi	1,31	1,5	69,9	18,3	9,0
Blat	3,37	4,5	73,0	16,3	2,8
Triticale	0	0	84	16,0	0

Taula 3 Característiques mecàniques del paper final

Polpa cel·lulòsica	Rendiment (%)	Capacitat drenatge (°SR)	Número Kappa	Viscositat mL/g
Civada	66,9	36	71,5	465
Blat de moro	65,5	47	56,7	996
Colza	63,1	29	115,1	184
Ordi	65,6	61	57,5	468
Blat	70,0	51	38,6	536

2.2 Paper

Quan es parla de paper, la majoria de les persones ho relaciona amb arbres, però només recentment en la història del paper, els arbres han arribat a ser la font principal de polpa per a la seva producció.

Històricament, el primer procés de fabricació de paper es va dur a terme a la Xina al voltant de l'any 105 abans de Crist i per a la seva producció s'utilitzaven draps, xarxes de pescar, escorça d'arbres i altres plantes. És per aquest motiu que el paper pot ser considerat un dels primers productes fets de residus reciclats.

Durant aproximadament 500 anys, l'art de la fabricació de paper es va limitar a la Xina, fins que l'any 610 es va introduir a Japó, i posteriorment al voltant de l'any 750 a l'Àsia central. Tot i que es té constància de que el paper va aparèixer a Egipte al voltant de l'any 800, no va ser fins cent anys després que no es va començar a fabricar paper a Egipte.

La introducció del paper al continent europeu va ser portada a terme pels àrabs, l'any 1151 es va construir a Espanya la primera fàbrica de paper utilitzant com a matèria primera draps vells i fibra de lli.

En el transcurs dels següents segles, el procés de fabricació de paper es va estendre a la majoria dels països europeus. La introducció de la impremta de tipus mòbils a mitjans del segle XV va abaratir enormement la impressió de llibres i va suposar un gran estímul per a la fabricació de paper. Al augmentar la demanda de paper durant la segona meitat del segle XVIII, els draps es van fer escassos i es van buscar noves fonts de matèria primera per a la seva producció. A partir de la prova de diverses tipologies de fibra, es va determinar que les polpes provinents de fusta presentaven les millors condicions tècniques i alhora es tractava d'una matèria primera abundant i de senzilla explotació. És per aquest motiu que a finals del segle XIX la majoria de les fàbriques de paper van començar a fer paper a partir de fibres provinent dels arbres.

Aplicació de nanofibres lignocel·lulòsiques procedents de residus agrícoles en el procés de producció de paper reciclat

Al mateix temps es va tractar de reduir el cost del paper mitjançant el desenvolupament d'una màquina que reemplaçés el procés de modelat a mà en la fabricació del paper. La primera màquina eficient en aquesta tasca va ser construïda el 1798 pel francès Nicolas Louis Robert. La màquina de Robert va ser posteriorment millorada per dos paperers britànics, els germans Henry i Sealy Fourdrinier, els qui l'any 1803 van crear la primera de les màquines que porten el seu nom. El problema de la fabricació de paper a partir d'una matèria primera barata es va resoldre amb la introducció del procés de trituració de fusta per fabricar polpa, al voltant del 1840, i del primer procés químic per produir polpa, uns deu anys després.

El 2013, els majors productors mundials de paper i cartró van ser la Xina (105 milions de tones) i els Estats Units (74 milions de tones) i, junts, la seva producció va representar el 45% de la producció mundial. Els altres productors amb quantitats significatives van ser Japó (26 milions de tones), Alemanya (22 milions de tones) i la República de Corea (12 milions de tones), que van representar un 15% de la producció mundial. A la Figura 3 es pot observar la producció mundial de paper i cartró des del 2009 fins el 2013.

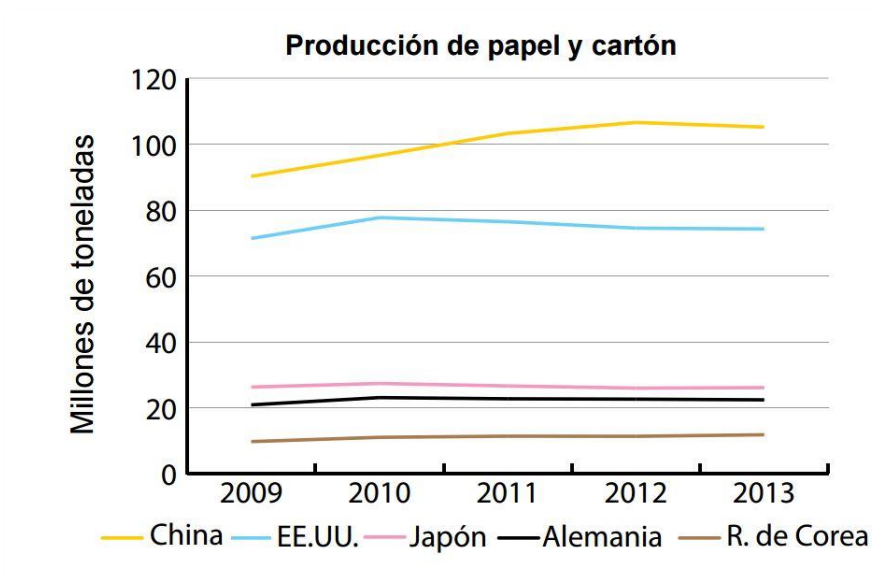


Figura 3 Producció mundial de paper i cartró (FAO)

2.2.1 Fabricació del paper

Per a la fabricació del paper, és necessari l'obtenció d'una suspensió de fibres cel·lulòsiques amb unes característiques determinades depenent de la mida i origen de les fibres, composició química, etc. Actualment existeixen diferents tipus de procediments que s'apliquen sobre les matèries primeres per obtenir una polpa amb les característiques adequades, tractant sempre d'obtenir el major rendiment possible. Aquests procediments s'han anat desenvolupant i millorant al llarg del temps, i presenten avantatges i inconvenients que han de ser avaluats d'acord amb el tipus de producte final que es desitja obtenir. A més a més, cal tenir en compte el cost unitari del procés, l'impacte mediambiental de la producció i el tipus de matèria primera disponible.

Els passos per a la fabricació del paper són aquells que van des de que s'obté la matèria primera fins que es blanqueja, s'allisa i s'empaqueta. A la Figura 4 es simplificarà i es detallarà el procés de fabricació del paper.

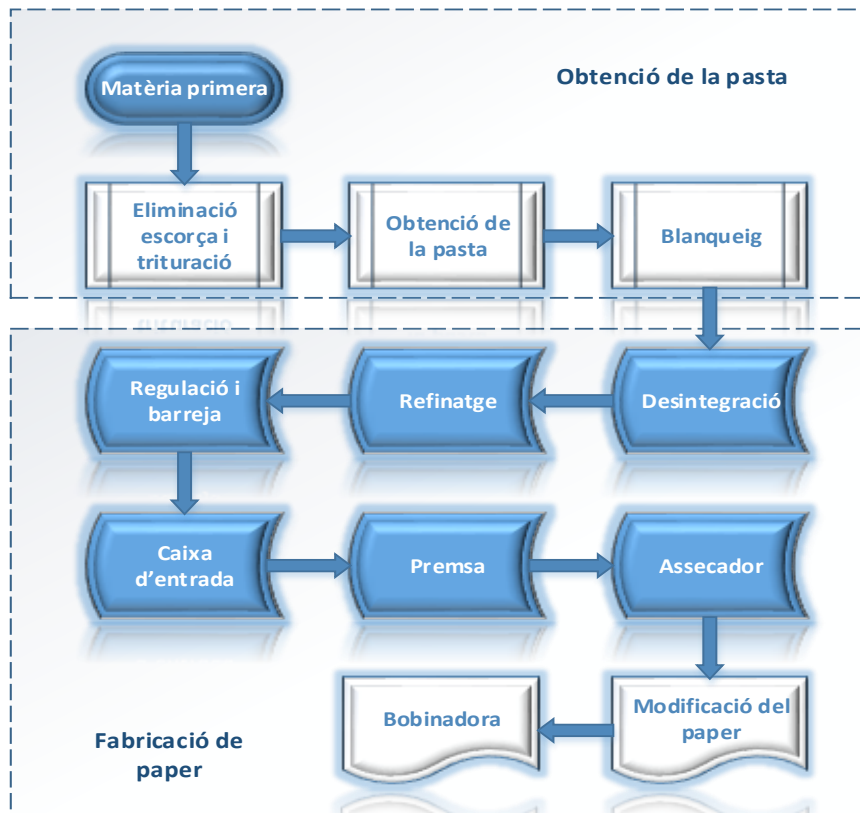


Figura 4 Procés de fabricació de paper

2.2.2 Paper reciclat

Mitjançant el reciclatge del paper és possible aprofitar al màxim un recurs natural com la fibra de cel·lulosa, evitant que un material cent per cent reciclable com el paper acabi a l'abocador, reduint-ne el volum, disminuint el nivell de desforestació i evitant les emissions de gasos d'efecte hivernacle que es generen en els processos d'incineració. La fabricació de paper a partir de fibra verge i la fabricació de paper reciclat són en realitat fases successives i complementàries d'un continu: el cicle de vida de la fibra de cel·lulosa. Les fibres s'extreuen de la fusta en el procés de fabricació de la cel·lulosa, s'empren una primera vegada en la fabricació de paper i aquest paper, una vegada utilitzat, es recupera i s'envia de nou a les fàbriques papereres, on es recicla. Les fibres de cel·lulosa es van deteriorant amb els successius cicles de reciclatge, és per aquest motiu que s'està fent imprescindible l'optimització dels processos de reciclat de paper, a fi de millorar-ne la seva qualitat.

La indústria del paper espanyola i europea té una visió molt clara del seu futur: com a bioindústria del bosc serà el 2050 el sector clau de la nova bioeconomia, descarbonitzada i basada en un ús eficient de recursos renovables i reciclables per a la fabricació de productes naturals de gran valor afegit. La innovació és la clau per assolir els objectius proposats: la reducció de les emissions de CO₂ i l'increment del bio-valor de la producció. Per a això caldrà desenvolupar i implantar millores tecnològiques. A la Figura 5, es pot observar que Amèrica del Nord i Europa presenten la major taxa de recuperació a nivell mundial des del 2009 fins el 2013 amb un valor superior al 62%. (Organización de las Naciones Unidas Para Alimentación y La Agricultura, 2013).

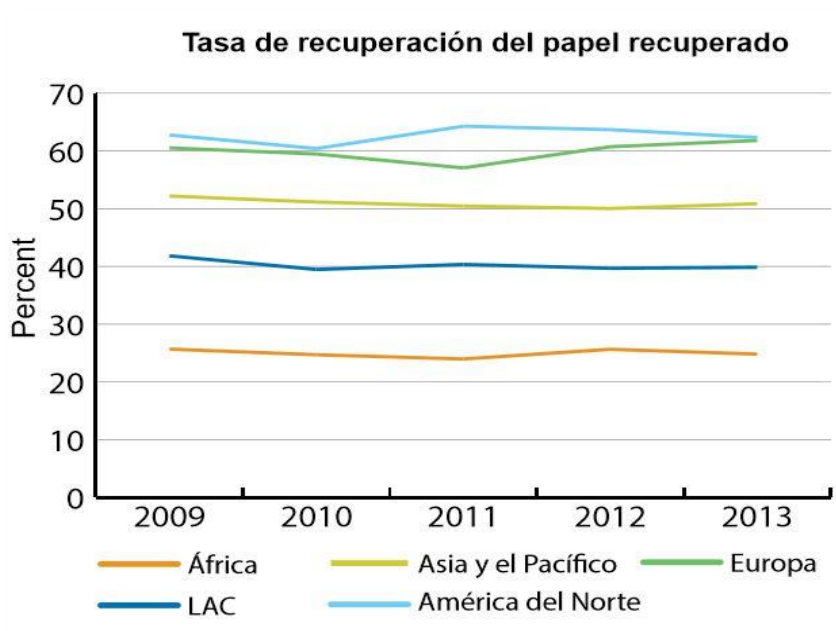


Figura 5 Taxa de recuperació de paper

Espanya és una potència en reciclatge de paper i cartró. El 2014, les fàbriques papereres espanyoles van reciclar 5.052.900 tones de paper i cartró. A la Unió Europea, només Alemanya supera aquest volum de reciclatge. La capacitat de reciclatge de la indústria paperera permet garantir el reciclatge de tot el paper i cartró que es recull a Espanya, i així, tancar el cicle. De fet, el 2014 es van recollir 4,4 milions de tones i la nostra indústria va reciclar més de 5 milions de tones. No obstant això, les exportacions de paper per reciclar, amb destinació fonamentalment a la Xina, van créixer un 34% fins a les 891.600 tones i la indústria paperera es va veure obligada a importar 1,5 milions de tones de paper per reciclar procedent de França i Portugal. Malgrat el creixement de les exportacions, el 70% del paper per reciclar utilitzat durant el 2014 per la indústria paperera espanyola era de procedència local i el 30% restant es va importar de països limítrofes.

2.2.3 Composició química de la fibra

La cel·lulosa, les hemicel·luloses i la lignina són les principals constituents de la paret cel·lular de les fibres. La morfologia de les fibres depèn principalment de la composició i la organització estructural d'aquests constituents. La composició química de la fibra varia molt en funció del tipus de fusta i/o vegetal del que provenen, ja que aquests materials són extremadament heterogenis. No obstant això, conté compostos minoritaris no polimèrics, que depenent de la quantitat i el tipus d'aquests poden arribar a influir molt en processos industrials. A continuació es descriuen els constituents de la fibra juntament amb les seves principals característiques químiques a la Taula 4.

Taula 4 Composició de la fibra (Hortal, 2007)

Constituents	Estat natural	Monòmer constituït	Grau de polimerització	Importància relativa
Cel·lulosa	Polímer lineal cristal·lí	D-glucosa	3000-10000	40-50
Hemicel·lulosa	Heteropolímer ramificat i amorf	Pentoses i hexoses	150-200	25-35
Lignina	Macromolècula tridimensional amorfa	Alcohols	100-200	20-30
Extractius	Diversos	-	-	1-10

2.2.3.1 Estructura de la fibra

A nivell histològic, les fibres tenen una cavitat central buida, anomenada lumen, i una paret cel·lular dividida en capes, tal i com es pot veure en la Figura 6. Aquest fet és molt important en la fabricació del paper, perquè el gruix, estructura y composició química de la paret cel·lular influeixen de forma determinant en la formació d'aquest.

Aplicació de nanofibres lignocel·lulòsiques procedents de residus agrícoles en el procés de producció de paper reciclat

La lignina es troba més concentrada a la làmina mitjana, que és la capa externa que uneix les parets cel·lulars de les fibres contigües. La resta de les capes de la paret vegetal, incloent la paret secundària que és la capa més gruixuda, presenten també un cert contingut de lignina però estan principalment constituïdes per cel·lulosa i hemicel·lulosa. Tal com s'observa a la Figura 6, la lignina de la paret secundària forma una matriu amorfa que protegeix els polisacàrids enfront de la degradació microbiana i la hidròlisi enzimàtica en general.

A mesura que ens endinsem en la fibra, la cel·lulosa i les hemicel·luloses queden al descobert, fet que afavorirà la capacitat d'enllaç de les fibres a causa de la densitat superficial dels grups hidroxils que presenten. La funció de cada component és clara: la lignina actua com adhesiu natural de les fibres donant estabilitat a la fusta; la cel·lulosa, d'altra banda, és el component que dona resistència a les fibres; finalment, les hemicel·luloses tenen la funció d'associar la lignina amb la cel·lulosa, creant enllaços entre les dues perquè cadascuna exerceixi la seva funció i així, assegurar una bona distribució d'esforços (Henriksson, 2010).

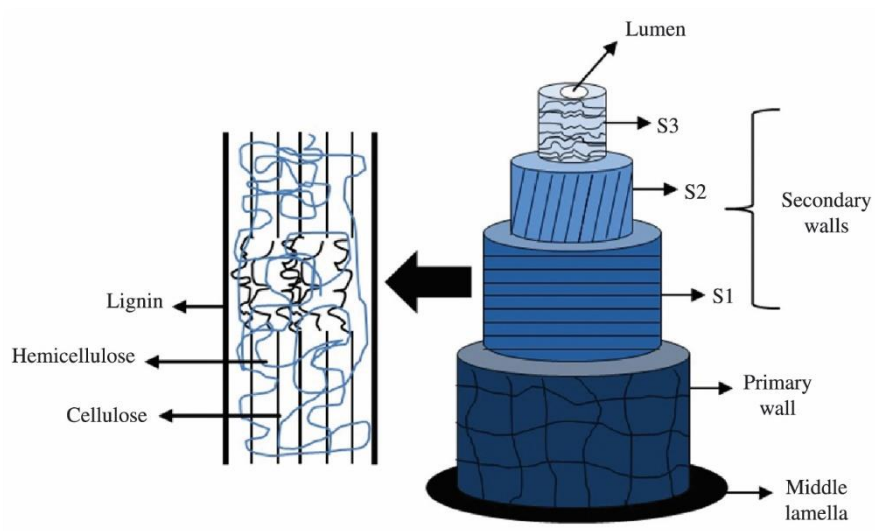


Figura 6 Estructura de la fibra (Pereira, P. 2015)

2.2.3.2 Cel·lulosa

La cel·lulosa és el component principal de totes les cèl·lules vegetals, i és la que determina el caràcter de la fibra i permet la seva utilització en la fabricació de paper. La cel·lulosa $(C_6H_{10}O_5)_n$, com es pot veure a la Figura 7, és un polímer natural que té una estructura lineal o fibrosa constituïda per una llarga cadena de carbohidrats polisacàrids en la qual s'estableixen múltiples punts d'hidrogen entre els grups hidroxil de diferents cadenes juxtaposades de glucosa, fent-les molt resistents i insolubles en aigua. L'estructura de la cel·lulosa es forma per la unió de les molècules de β -glucosa a través d'enllaços β -1,4-glicosídics, aquesta nombrosa quantitat de grups hidroxils expliquen el seu caràcter hidrofílic, afavorint la formació d'enllaços d'hidrogen (Hortal, 2007).

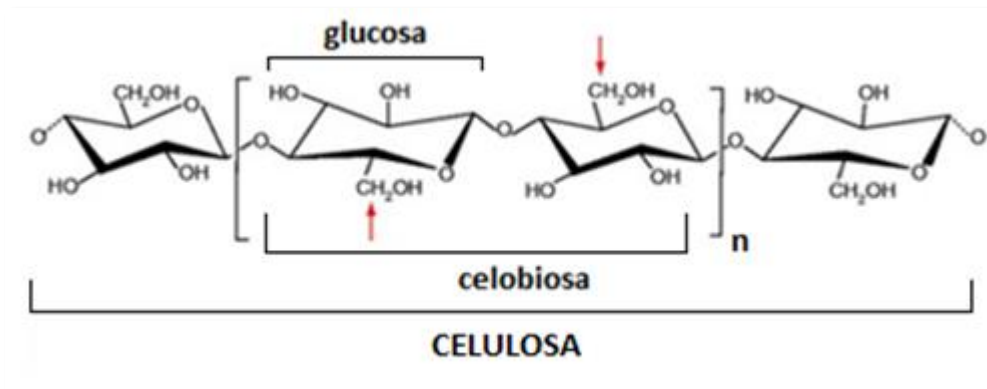


Figura 7 Estructura de la molècula de cel·lulosa. Disposició espacial (Hortal, 2007)

Les unions polimèriques formades durant la síntesi de la cel·lulosa provoquen la formació de manera estesa de les cadenes. Aquest fenomen provoca la unió de les molècules de cel·lulosa, aportant una gran resistència als materials cel·lulòsics.

L'orientació de la cel·lulosa en les fibres vegetals es pot classificar en dos tipus; cristal·lí o amorf, com es pot veure en Figura 8.

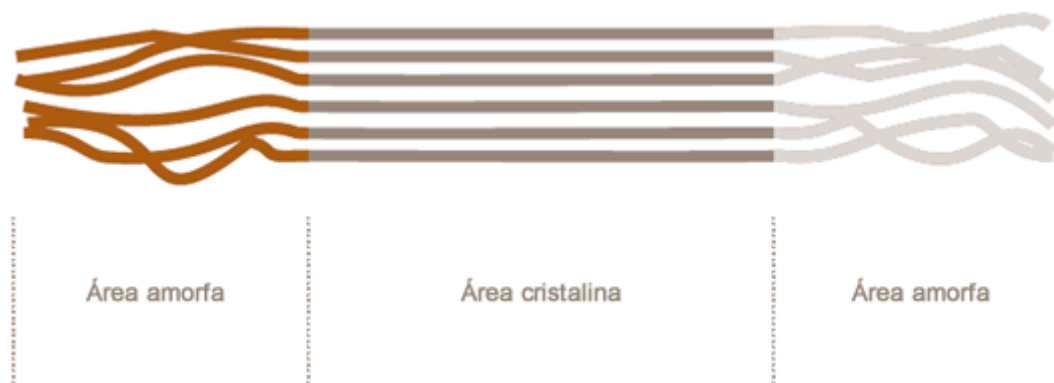


Figura 8 Orientació cel·lulosa

La regió cristal·lina es caracteritza per un major ordenament de les cadenes de cel·lulosa, donant lloc a una gran dificultat de penetració per part de reactius i dissolvents.

Per altra banda, en la regió amorfa, l'ordenament de les cadenes és molt menor, possibilitant l'acció dels reactius. La major part de la zona externa de la cel·lulosa és amorfa i hidròfila.

2.2.3.3 Hemicel·lulosa

A diferència de la cel·lulosa, les hemicel·luloses són polisacàrids més complexes constituïdes per cinc sucres diferents, principalment les hexoses i pentoses. La seva estructura és ramificada i amorfa tal com es pot veure a la Figura 9.

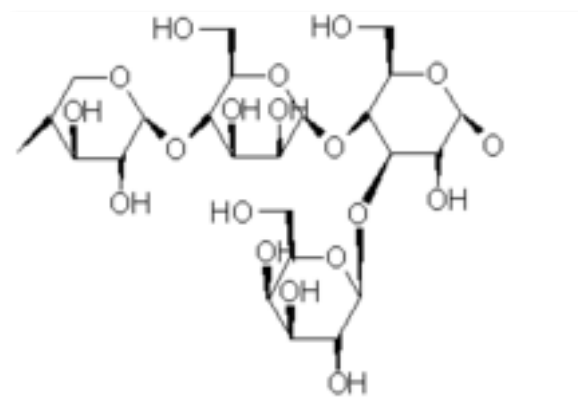


Figura 9 Estructura de la hemicel·lulosa (Kaith, 2011)

Les hemicel·luloses presenten un grup carboxil terminal lliure o potencialment lliure i varis grups hidroxils en cada una de les unitats de monosacàrids de la cadena base, així mateix en les ramificacions, i per conseqüència presenten un caràcter molt hidrofílic que les fa fàcilment degradables i solubles en medi aquós, en comparació amb la cel·lulosa. A més a més, aquest fet es troba relacionat amb la falta de cristal·linitat i el menor grau de polimerització. Les hemicel·luloses desenvolupen un paper fonamental en la fabricació del paper al promoure la fibril·lació interna de la fibra, augmentant la seva flexibilitat i capacitat d'enllaç (Smook, 1990).

2.2.3.4 Lignina

La lignina és una substància amorfa altament polimeritzada que no és soluble en aigua, fet que dificulta la seva degradació. Proporciona rigidesa a la paret cel·lular i actua com a pont entre les cèl·lules creant un material que és notablement resistent als impactes, compressions i flexions. La seva funció principal és formar la làmina mitja (a l'exterior de les fibres) que uneix les fibres entre sí. La lignina és un compost hidrofòbic que impedeix la hidratació de la fibra i, per tant, ha de ser eliminada per a la fabricació del paper. Té un color fosc i és la responsable de l'envelliment del paper. Es pot veure la seva estructura en la Figura 10.

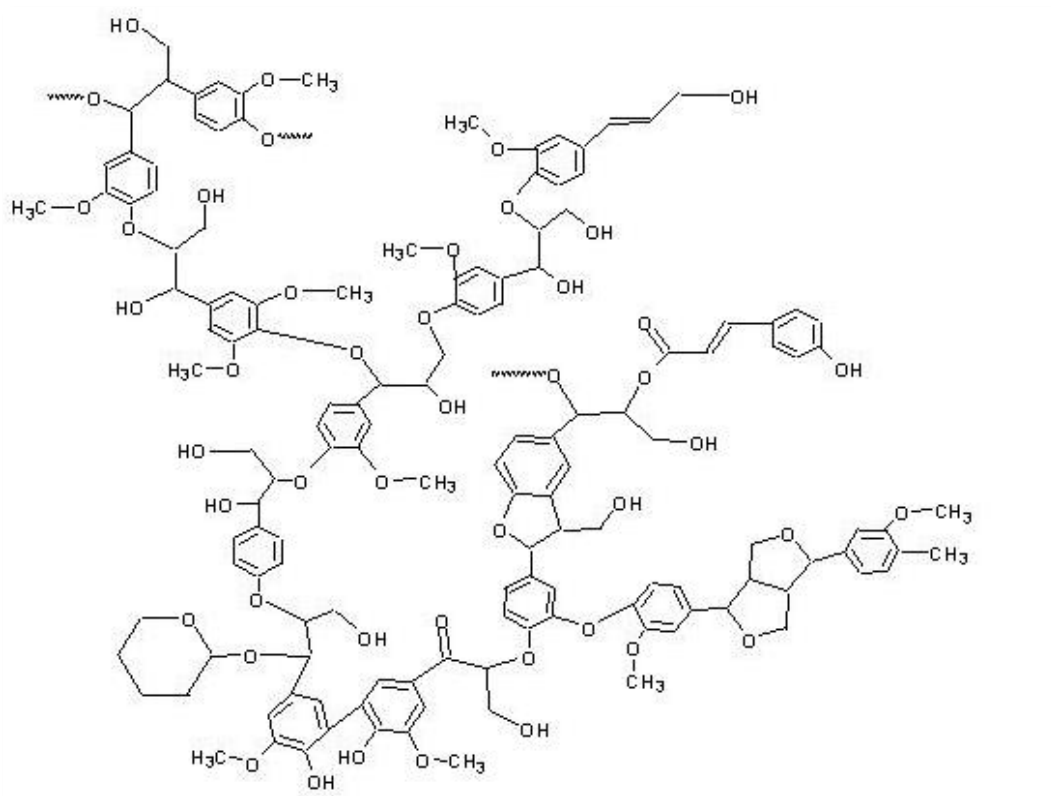


Figura 10 Estructura de la lignina (Féiz, 2007)

2.2.3.5 Extractius

A part de la cel·lulosa, hemicel·lulosa i lignina, en les fibres també hi trobem la presència de diverses substàncies que poden ser àcids resínics, àcids grassos, compostos terpènics i alcohols. La majoria d'aquestes substàncies són solubles en aigua o dissolvents orgànics neutres. Tot i que es troben com a compostos minoritaris en la fibra i no afecten l'estructura morfològica de les cèl·lules, poden tenir una incidència notable en el procés de fabricació del paper (Smook, 1990).

2.3 Nanofibres de cel·lulosa

Durant els últims anys, la nanocel·lulosa ha generat un gran interès en la comunitat científica i tecnològica. Aquest elevat interès en la desestructuració de les fibres cel·lulòsiques a dimensions nanomètriques ha provocat un increment exponencial en el nombre de patents anuals, possibles aplicacions i producció de nanocel·lulosa.

Sota la denominació de nanocel·lulosa s'engloben almenys tres tipologies de materials diferents, referits a cel·lulosa nanoestructurada. Aquests tres tipus de materials es diferencien principalment en el diàmetre i el grau de cristal·linitat que presenten:

- Nanofibres de cel·lulosa (CNF) o microfibrilles de cel·lulosa (MFC). Es caracteritzen per tenir un diàmetre entre 3 i 300 nm, una longitud superior als 2000 nm i una cristal·linitat inferior al 70%.
- Nanocristalls de cel·lulosa (NCC). Es caracteritzen per tenir un diàmetre entre 3 i 5 nm, una longitud entre 50 i 500 nm i una cristal·linitat superior al 90%.
- Nanocel·lulosa bacteriana (BNC). Es caracteritza per tenir un diàmetre entre 10 i 100 nm, una longitud entre els 100 i 1000 nm i una cristal·linitat al voltant del 70%.

A causa de la seva abundància, biodegradabilitat, renovabilitat i les característiques físiques i estructurals úniques, les CNF han guanyat gradualment importància com a alternativa verda en materials compostos, recobriments, pel·lícules, membranes i materials d'embalatge. A més a més, les CNF són un excel·lent estabilitzador o espessidor de cosmètics, aliments, pintures, emulsions i suspensions farmacèutiques i poden oferir oportunitats prometedores en funció de les seves propietats reològiques. El diàmetre nanomètric i la gran proporció entre la longitud i diàmetre proporcionen a les CNF una gran superfície específica, que al interaccionar amb les fibres permet augmentar considerablement les propietats del full format en la producció de paper. Aquesta interacció es produeix en forma d'estructura 3D.

Les CNF generen aquesta estructura tridimensional, a causa de la gran capacitat per formar enllaços. En la Figura 11 es pot observar la relació de diàmetres a nivell estructural de la cel·lulosa.

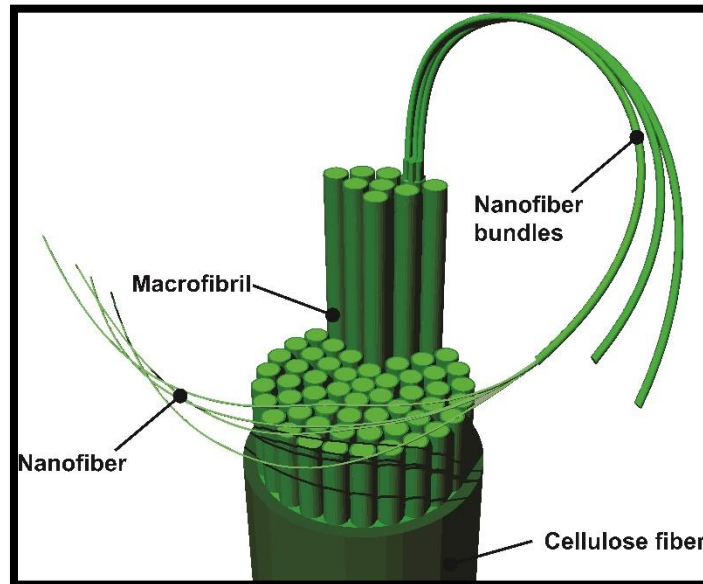


Figura 11 Procés de desfibril·lització (Delgado-Aguilar, 2015)

La majoria dels estudis publicats sobre nanofibres de cel·lulosa fins a l'actualitat utilitzen fibres lliures de lignina (blanquejades) per a la producció de CNF. No obstant, l'energia i/o químics necessaris per a la producció de nanofibres a partir de pastes blanquejades representa un cost inassolible per un sector madur com és el paperer (Delgado-aguilar, González, Tarrés, Alcalà, & Pèlach, 2015). Així que, quan es parteix de fibres amb un cert contingut de lignina és possible l'obtenció de nanofibres de baix cost de producció i baix impacte ambiental.

Per altra banda, la composició química de la fibra, determina el rendiment i la major o menor facilitat de nanofibril·lació. Se sap que, en els processos de cocció i deslignificació de la fibra, a part d'eliminar la majoria de la lignina i els extractius, també s'eliminen les hemicel·luloses. Aleshores, s'ha trobat que a majors percentatges d'hemicel·luloses, la nanofibril·lació esdevindrà

més senzilla a conseqüència del caràcter amorf d'aquesta i la capacitat que té de formar enllaços d'hidrogen amb la superfície de les fibres i, per tant, d'ocupar els espais entre fibres. A més a més, s'ha demostrat que a mesura que el percentatge d'hemicel·luloses disminueix, el rendiment de nanofibril·lació pel mateix nivell d'energia aplicat també disminueix (Chaker, Alila, Mutjé, Vilar, & Boufi, 2013).

D'igual forma, s'ha constatat que la presència d'un percentatge de lignina residual en les fibres per a la obtenció de nanofibres mitjançant tractaments mecànics, afavoreix la seva desestructuració (Ferrer *et al.*, 2012a; Ferrer *et al.*, 2012b), a conseqüència de l'efecte de cimentació que produeix la lignina. Per tant, per a percentatges idonis de lignina i hemicel·luloses s'augmenta el rendiment de nanofibril·lació i és més fàcil la desestructuració de les fibres.

Les fibres de cel·lulosa juguen un paper important en la contribució a l'alta resistència a l'estructura general de les plantes, a través d'estructures jeràrquiques que consten de parets cel·lulars de plantes. Per tant, un altre enfocament per preparar nanofibres altament cristal·lines a partir de materials naturals reproduïbles, és extreure fibres de cel·lulosa individuals de la cel·lulosa nativa. Les pastes de fusta blanquejada i diverses fibres no fusteres com borra de cotó tenen una gran potencialitat per a ser utilitzats com a recursos per a la producció de nanofibres de cel·lulosa (Saito, Kimura, Nishiyama, & Isogai, 2007), (M. Delgado-Aguilar *et al.*, 2015).

La obtenció de les CNF es fonamenta en una primera etapa on la fibra original és pretractada mitjançant una o una combinació de diverses metodologies, una segona etapa de desestructuració i, finalment, la caracterització dels paràmetres principals de les nanofibres resultants. Tal com es pot veure en la Figura 12.



Figura 12 Metodologia general per l'obtenció de CNF

Per altra banda, s'ha de destacar un factor que influeix bastant a l'hora de valorar els resultats obtinguts a partir de l'aplicació de les CNF, és el cost de producció que comporten aquestes. Principalment, els costos de producció de les CNF són associats als costos energètics de l'etapa de desestructuració i als costos químics. Actualment, els costos energètic s'han reduït de forma considerable, fet que situa els costos químics de les nanofibres obtingudes mitjançant la metodologia d'oxidació catalitzada per TEMPO com un dels principals inconvenients del seu ús en la indústria paperera.

El grup de recerca Laboratori d'Enginyeria Paparera i Materials Polímers (LEPAMAP) de la Universitat de Girona, a partir de projectes industrials, ha constatat que el cost energètic només representa entre un 1 i 2% del cost total per a la producció de nanofibres de cel·lulosa obtingudes via oxidació catalitzada per TEMPO, i que el cost de producció restant és atribuïble als productes químics emprats durant la seva elaboració.

En el nostre cas, es tracta de CNF mecàniques, els costos de producció de les quals són associats als costos energètics de l'etapa de desestructuració, que es situa en valors de 19.188 kW.h/t (Delgado-aguilar et al., 2015). En aquest projecte, es comprova que el procés utilitzat en la producció de LCNF és més viable econòmicament comparat amb els processos emprats fins a l'actualitat, reduint el cost energètic i conseqüentment l'impacte ambiental.

2.4 Química de la part humida de paper

La utilització de paper reciclat per la producció de paper i el tancament del circuit d'aigües en les màquines de producció, ha incrementat la necessitat de desenvolupar nous productes que aportin solucions tecnològiques als problemes creixents que es presenten a la part humida de la màquina de paper.

La química de la part humida estudia les interaccions entre els diferents components que intervenen en la fabricació de paper amb l'objectiu d'obtenir la qualitat desitjada, incorporant els materials necessaris i prevenint l'excés d'additius o materials nocius que interfereixin en la qualitat i en la productivitat del procés o que provoquin dipòsits de qualsevol tipus o danys en els equips.

2.4.1 Sistema col·loïdal

En els circuits de la fase humida del procés de fabricació de paper arriben a trobar-se tot un conjunt de matèries, fibres i fins en suspensió, electròlits dissolts, càrregues minerals, molècules amb activitat superficial (detergents, dispersants, restes de lignina, resines, extractius, antiespumants), polímers i polieletròlits dissolts (poliacrilamides, midons, resines de resistència en humit) i agents d'encolat. Totes aquestes matèries estableixen una sèrie de relacions entre elles que, en ocasions, són favorables al procés i en altres poden originar una sèrie d'efectes secundaris que creen problemes en la fabricació de paper.

El mitjà aquós utilitzat en la fabricació de paper es pot considerar com un sistema col·loïdal complex, la composició del qual depèn de cada procés en particular, del tipus de pasta o paper a fabricar, de les matèries i productes químics utilitzats i de la qualitat de l'aigua disponible. Aquest sistema col·loïdal es pot veure alterat per diversos factors desestabilitzants, com variacions de pH i temperatura, concentració d'electròlits, variacions en la consistència de la pasta, concentració d'additius, etc. Cal, per tant,

comprendre els fonaments de la química col·loïdal per aprofundir en els fenòmens i la problemàtica que envolta la fabricació de pasta i paper.

La propietat essencial dels col·loides és que disposen d'una gran superfície específica que pot arribar a valors de l'ordre de 100 m²/g (Sánchez, 2007). Aquesta propietat està directament relacionada amb la viscositat i l'estabilitat de la dispersió.

Els sistemes col·loïdals es poden desestabilitzar i separar de la seva fase contínua o fluïda si per algun motiu (canvis de temperatura, de la força iònica, etc.) es redueix l'afinitat entre les partícules. A més de les fibres, fins, càrregues i additius químics i funcionals utilitzats en la composició total del paper, es generen en la suspensió fibrosa substàncies interferents també conegudes com a "basura" iònica. La seva característica aniònica prové de la càrrega negativa que presenten la majoria dels hidrocoloides i materials polimèrics. La concentració de la "basura" aniònica es relaciona directament amb la demanda de càrrega catiònica, si bé cal fer notar que no tota la demanda catiònica és creada per les substàncies interferents. Aquestes substàncies poden produir els efectes següents:

- Incrementar la formació de dipòsits.
- Interferir l'acció d'altres additius químics.
- Produir defectes en el paper.
- Reduir les propietats mecàniques del paper.

2.4.2 Retenció i drenatge

La retenció es refereix a la proporció en % de fibres o càrregues minerals que romanen en el full de paper, i el drenatge és la capacitat de filtrar l'aigua en la màquina de fabricació del paper. Com més gran sigui el drenatge més elevada és la velocitat de màquina. El drenatge i la retenció estan directament relacionats entre si. Amb una retenció baixa es fabricarà un paper amb pocs fins i càrregues, resultant així, un paper molt porós i amb males propietats de imprimibilitat, a més de sobrecarregar els circuits secundaris i terciaris de

les màquines amb fins i càrregues i amb possibles pèrdues d'aquests components que elevaria els costos associats.

A nivell industrial, els dos mecanismes bàsics de retenció emprats fins a l'actualitat són els següents:

- Per filtració o retenció mecànica de les partícules de major mida que els alvèols de la tela de formació.
- Per agregació col·loïdal, és a dir, pel procés fisicoquímic de interacció entre les superfícies de les partícules induïdes per fenòmens de floculació i coagulació.

Els esforços dedicats a la millora de la retenció en les màquines actuals es dirigeixen al control dels aspectes col·loïdals mitjançant l'ús d'agents químics de retenció i drenatge.

2.4.3 Densitat de càrrega

La densitat de càrrega és la característica més important dels polielectròlits, i fa referència a la concentració de càrregues positives o negatives per unitat de pes. És en funció del tipus de polímer, contingut del polímer en el producte, concentració del producte quan s'addiciona a l'aigua i el pH de la dissolució.

2.4.4 Demanda catiònica

La demanda catiònica de la composició fibrosa és una mesura de l'electronegativitat del sistema. En tot mitjà aquós les superfícies i les partícules carregades generen una redistribució dels ions existents en el mitjà, de manera que els ions de càrrega oposada a la càrrega de la superfície considerada són adsorbits per aquesta i, al mateix temps, la resta dels ions es distribueixen al voltant d'aquesta superfície a més o menys distància creant un determinat gradient de potencial elèctric. Això és el que es coneix com la doble capa elèctrica. Els additius químics catiònics són consumits, o més aviat inactivats per la seva reacció amb les substàncies col·loïdals dissoltes, formant polielectròlits complexos.

Els polímers dissolts i les matèries aniòniques col·loïdals representen una càrrega aniònica que ha de ser contrarestada per una càrrega catiònica equivalent que és lògicament la demanda catiònica del sistema. Cal tenir un cert coneixement de la demanda catiònica del sistema per poder entendre i controlar els fenòmens que succeeixen a la part humida de la màquina. A més més, és important distingir entre la demanda catiònica de la fase aquosa i la demanda catiònica derivada de les matèries sòlides (fibres i càrregues). Una demanda catiònica alta procedent de les matèries sòlides és un avantatge, perquè permet afegir una quantitat alta de components funcionals catiònics com el midó o les resines de resistència a la humitat. Les substàncies col·loïdals tenen l'habilitat de formar complexos polielectrolítics aniònics, aleshores redueixen la càrrega efectiva dels elements catiònics afegits, i per tant, es redueix la seva capacitat d'adsorció perdent parcialment part de la càrrega catiònica, però, que es pot contrarestar afegint més quantitat. No obstant, la demanda catiònica originada per les substàncies col·loïdals de la fase aquosa constitueix un factor negatiu perquè redueixen l'efectivitat dels polímers catiònics (Papermaking Science and Technology, 1999).

2.4.5 Mecanismes d'actuació dels agents de retenció

2.4.5.1 Neutralització de la càrrega

Els components de la suspensió que tenen el mateix signe de càrrega es repel·leixen, però una vegada aquesta càrrega s'ha neutralitzat, les forces d'atracció dominen i es produeix la floculació dels components de la suspensió, com es mostra a la Figura 13.

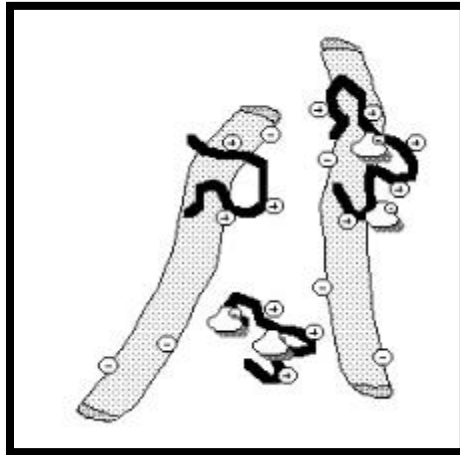


Figura 13 Formació de flòculs mitjançant l'addició d'un polielectròlit catiònic de baix pes molecular

Aquest tipus de mecanisme té una franja d'actuació molt estreta de retenció, en funció del % d'agent de retenció afegit. Si s'incrementa l'addició d'agent de retenció més enllà del punt de neutralització de la càrrega, els components dels flòculs es redispersen. Aquest mecanisme és característic dels agents de retenció catiònics de baix pes molecular i alta densitat de càrrega. Exemples d'aquest tipus d'agents: cations polivalents com l'alumini, les polietilenamines, les poliamides i el Poli-DADMAC. Un factor a considerar en la selecció d'aquestes substàncies, és la penetració en els porus de la cel·lulosa.

2.4.5.2 El model de "pegats" o Mosaic

Els polielectròlits que tenen pesos moleculars entre 10^5 i 10^6 Dalton, permeten obtenir un eixamplament de la zona de floculació. En aquest cas no és necessària la completa neutralització de la càrrega per a una floculació òptima. Amb un recobriment de la superfície del 50% o menys s'aconsegueixen excel·lents resultats de retenció. Aquest mecanisme, també denominat de "Mosaic", es produeixen al agregar polielectròlits de baix pes molecular i alta densitat de càrrega com les poliamines. Tot i que, la càrrega global de la superfície de la fibra resulti negativa, es creen zones (pegats) de càrrega

positiva distribuïdes sobre la superfície de la fibra. Després de l'adsorció, la col·lisió de pegats positius amb àrees negatives d'altres partícules produeix la coagulació. La resistència dels floculs produïts per aquest mecanisme, és més gran que la que ofereixen els floculs produïts per mecanismes de neutralització. Es produeixen agregats molt compactes que donen lloc a bona formació i drenatge.

2.4.5.3 Formació de ponts

En aquest tipus de floculació, els polímers com les poliacrilamides, actuen com a pont entre les partícules de tal manera que, una part del polímer s'adsorbeix sobre una o diferents parts de la superfície de la partícula i l'altra part del polímer queda lliure en la suspensió. Els llaços i cues dels polímers estesos s'adsorbeixen en altres partícules i formen ponts entre aquestes i és per aquest motiu s'utilitzen polímers d'alt pes molecular i baixa densitat de càrrega. En la floculació tipus Pont, es produeixen floculs bastant forts i relativament inestables al cisallament.

2.4.5.4 Sistemes duals de retenció

Quan s'agreguen seqüencialment polímers catiónics de baix pes molecular i després polímers d'alt pes molecular, es produeix l'efecte combinat de la floculació tipus "Pegat" amb la floculació tipus Pont, i constitueixen el que s'anomena sistemes duals de retenció. La floculació primària s'aconsegueix a través d'un polímer catiónic de baixa densitat de càrrega que es manté adsorbit sobre les partícules per forces relativament febles i l'addició d'un segon polímer, normalment aniònic d'alt pes molecular, que produeix la formació d'enllaços molt més forts a través dels llocs catiónics tal com es pot observar a la Figura 14.

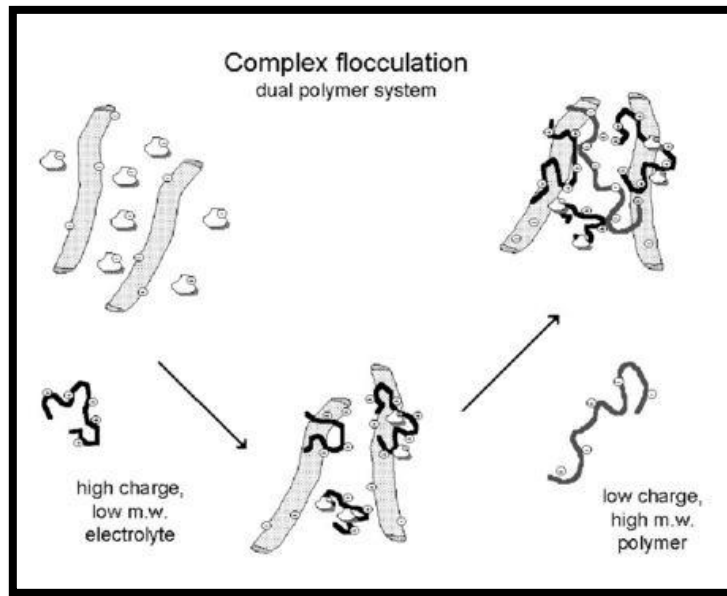


Figura 14 Adsorció inicial del polímer catiònic (alta densitat de càrrega i baix pes molecular) i etapa de flocculació per addició d'un polímer aniònic (baixa densitat de càrrega i alt pes molecular)

2.4.5.5 Flocculació mitjançant micropartícules

En la tecnologia de micropartícules, primer s'afegeix un polímer catiònic i seguidament micropartícules aniòniques. La xarxa es forma amb les micropartícules, seguidament els flòculs es trenquen al llarg de la interfase micropartícules-fibra (no a través del polímer com succeeix en els programes duals), i finalment es produeix la refloculació de forma eficient.

2.4.5.6 Flocculació per formació de xarxes

La flocculació tipus xarxa, inclou el mecanisme tipus "pegat" i tipus "Pont" com a mecanismes principals per aconseguir altes eficiències en drenatge i retenció. (Papermaking Science and Technology, 1999)

3 MATERIALS, EQUIPS I MÈTODES

En aquests apartats, es detallaran els materials i equips usats i els diferents mètodes emprats per realitzar aquests treballs.

3.1 Materials

3.1.1 Triticale

La pasta utilitzada en aquest treball per a la producció de les LCNF és de palla de triticale. És un residu agrícola que ha estat subministrat per agricultors locals de cultiu d'hivern.

3.1.2 Pasta reciclada industrial

La pasta utilitzada per la formació de fulls és pasta reciclada de procedència industrial que, ha estat subministrada per la paperera Alqueria S.A, València. Per la conservació de la pasta en bones condicions, en el moment de rebre-la de la indústria paperera, s'ha centrifugat per separar la pasta de les aigües obtenint així, pasta reciclada i aigües colades per separat per la seva posterior utilització.

3.1.3 Pasta eucaliptus blanquejada

Per determinar quin és el nombre idoni d'etapes de blanqueig al qual s'ha de sotmetre les fibres per a la obtenció de LCNF efectives, s'han aplicat aquestes sobre pasta d'eucaliptus blanquejada, que és una fibra curta. Aquest tipus de fibra dona una bona formació del paper amb unes propietats físicomecàniques considerablement bones, i per tant, basant-se en la pròpia experiència del grup LEPAMAP, les LCNF més efectives seran les que proporcionaran al paper final les millors propietats físicomecàniques. La pasta ha estat proporcionada per l'empresa Torrapapel S.A, Sarrià de Ter, Girona.

3.1.4 Policlorur d'alumini

El policlorur d'alumini o polihidroxiclorur d'alumini (PAC) és essencialment un polímer inorgànic catiònic amb la fórmula: $[AlO_4Al_{12}(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$. S'ha utilitzat en aquest treball com a neutralitzador de càrrega aniònica de la suspensió industrial. Quan es dispersa el PAC en la suspensió es disminueix bastant el pH fet que obliga a disminuir la quantitat addicionada. Aquest agent ha estat cedit per l'empresa LC Paper, Besalú, Girona.

3.1.5 Poli-DADMAC

El clorur de polidialildimetilamoni és un agent de retenció catiònic de baix pes molecular i alta densitat de càrrega. S'utilitza en aquest treball com a neutralitzador de càrrega aniònica després d'aplicar les CNF per acabar de neutralitzar la càrrega aniònica que no ha reaccionat i paral·lelament retenir les CNF juntament amb el midó catiònic. Aquest agent ha estat cedit per l'empresa LC Paper, Besalú, Girona.

3.1.6 Midó catiònic

El midó catiònic és l'agent de retenció de baix pes molecular utilitzat en l'aplicació de CNF en suspensió. La funció d'aquest agent és crear enllaços d'hidrogen entre la fibra i les CNF, ajudant a mantenir-les unides i, conseqüentment, augmentant la retenció de les CNF. Hem de tenir en compte que la presència de midó per si sola ja augmenta també lleugerament les propietats físicomecàniques. Un altre aspecte molt important que s'ha de vigilar és que l'addició del midó catiònic provocarà la formació de flòculs de fibres, perjudicant la formació del paper i fent necessària l'addició d'un agent de formació. En el nostre cas, el midó catiònic ha estat cedit per l'empresa Torraspapel S.A, Sarrià de Ter, Girona.

3.1.7 Poliacrilamida aniònica

La poliacrilamida aniònica és un compost orgànic sintètic d'alt pes molecular. És un agent de retenció que s'addiciona després del midó catiònic per formar enllaços molt més forts a través dels llocs catiònics, així aplicar un sistema dual de retenció. Ha estat proporcionada per l'empresa LC Paper, Besalú, Girona.

3.1.8 Sílice Col·loïdal

La sílice col·loïdal és l'agent de formació utilitzat en el procés de retenció de les CNF en la pasta un cop dispersades. S'utilitza per donar una bona formació al paper, ja que disgrega els flòculs de fibres, creats per l'addició del midó catiònic. La sílice col·loïdal ha estat proporcionada per l'empresa LC Paper, Besalú, Girona.

3.1.9 Clorit sòdic

El clorit sòdic s'ha aplicat com agent oxidant, en el tractament químic realitzat a les fibres per la fabricació de les CNF de diferents etapes de blanqueig. Ha estat adquirit al proveïdor Scharlau S.L, Barcelona.

3.2 Equips i mètodes

El mètode general emprat en aquest treball es basa en dos grans rutes. Una és la preparació i el condicionament de les nanofibres lignocel·lulòsiques, i l'altre, diferents rutes de preparació de pasta de paper per millorar les propietats físicomecàniques. En la Figura 15 i Figura 16 es representa un diagrama de flux general dels mètodes establerts en aquest treball.

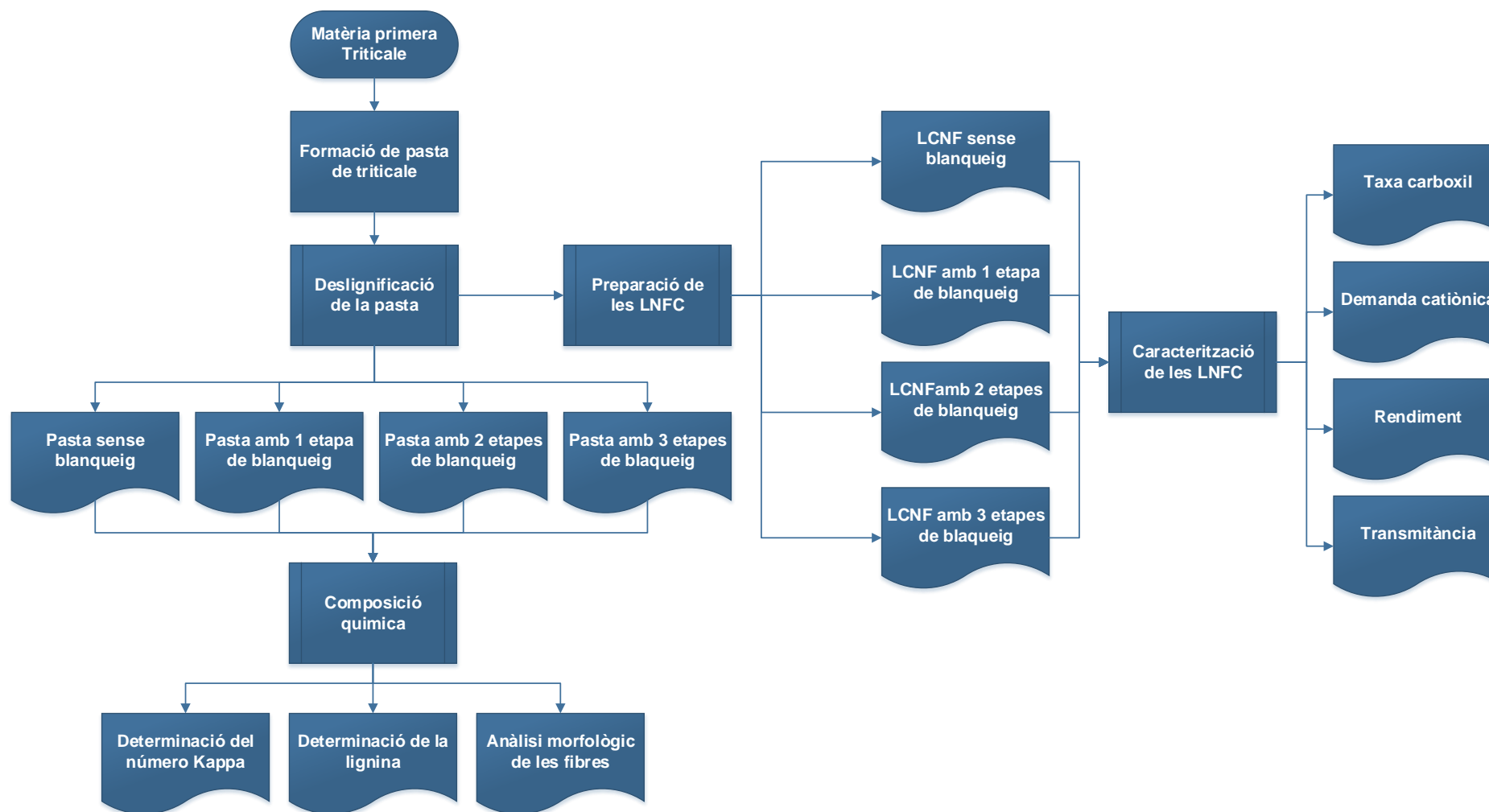


Figura 15 Mètode d'obtenció i caracterització de les LCNF

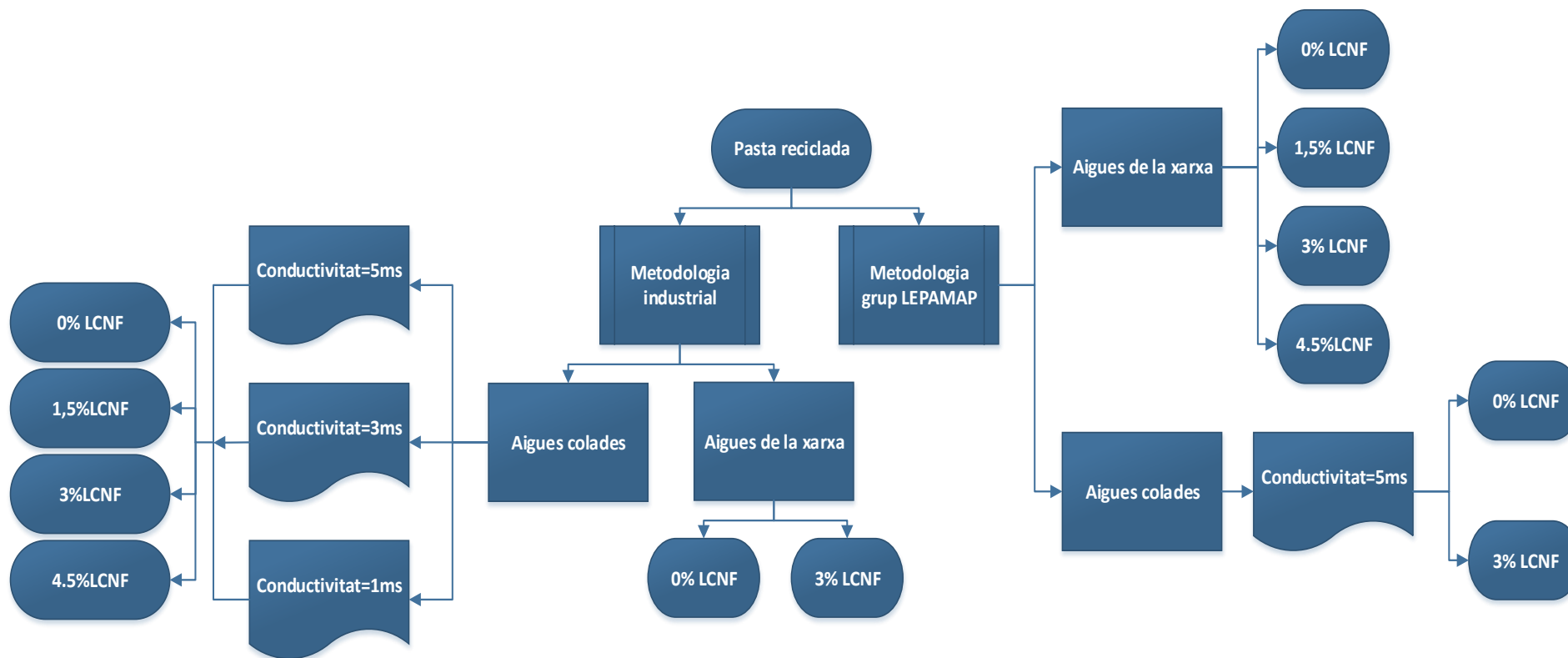


Figura 16 Diferents metodologies per la preparació de pasta de paper

3.2.1 Preparació i composició química de pasta de triticale

3.2.1.1 Preparació de pasta de triticale

En un primer moment partim de residu de triticale. El primer pas és triturar aquest residu per obtenir un producte més homogeni amb un diàmetre de partícula més petit, i així obtenir més superfície de contacte, aquest procés de trituració té lloc en un molí de ganivetes (AGRIMSA). Llavors es classifica el producte segons la llum dels diferents tamisos, en el nostre cas utilitzem un tamís de 5 mm per assegurar una bona cinètica.

Un cop triturada i classificada la matèria prima, aquesta és cuïta amb un 7% de NaOH respecte la fibra, per eliminar una part de la lignina i els extractius. També s'hi afegeix aigua amb una relació de 1:6 respecte el triticale, tenint en compte a l'hora de fer la relació esmentada la humitat del triticale i l'aigua que conté de dissolució de NaOH. El reactor ha d'estar sota les condicions de 160 °C durant 90 min.

A continuació, acabat el procés de cocció, s'extreu tot el producte reaccionat i s'aboca en un malla de filtració (400 mesh) on es separa la pasta dels licors negres de cocció. Tot seguit s'introdueix la pasta filtrada junt amb la malla en una centrífuga on s'afegeix aigua abundant per tal de rentar la pasta i assegurar-ne un pH neutre, eliminar-ne els productes químics i d'aquesta forma aturar la reacció. Seguidament, mitjançant la centrifugació s'acaba d'extreure el licor sobrant.

Un cop finalitzada la centrifugació, per tal d'assegurar una correcta individualització i mida homogènia de les fibres, es fa passar el producte obtingut per un desfibrador lubricat amb aigua i ajustat manualment (Sprout-Waldron). Aquest procés de desfibrat consisteix en dos plats, un rotor i un estator, d'aquesta manera la pasta queda al mig dels dos plats i a causa de la fricció que provoquen aquests i les forces entre fibres, aquestes es separen.

Un cop ha finalitzat el procés de desfibrat, la pasta ja està preparada per ser utilitzada per processos posteriors.

3.2.1.2 Deslignificació

La pasta obtinguda després de la cocció, es sotmet a varies etapes de blanqueig, obtenint així 4 tipus de pastes diferents tal com es pot observar a la Figura 17.

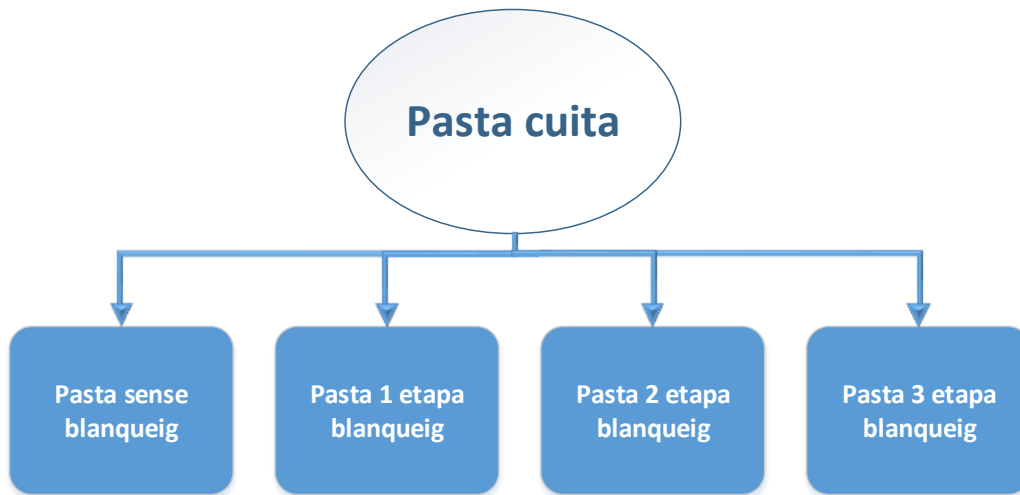


Figura 17 Diagrama d'obtenció de pastes

El procés de deslignificació (blanqueig) consisteix bàsicament en una oxidació amb el clorit sòdic (Boufi & Gandini, 2015). Primerament es prepara una solució de clorit sòdic al 1,7% i una solució Tampó que conté 27 g d'hidròxid de sodi i 75 mL d'àcid acètic glacial. Aleshores, s'addicionen en igual quantitats el clorit sòdic i el tampó sobre 30 g secs de fibra (obtinguda amb el procés de cocció) per obtenir una consistència del 10% en fibra. Després d'agitar energèticament la mescla, es deixa reposar una hora en un bany termostàtic a 70 °C i amb agitació. Seguidament, les fibres són rentades 5 vegades amb aigua destil·lada per tal d'eliminar els productes químics. Al finalitzar aquest procés, s'obté una pasta amb una etapa de blanqueig, llavors per obtenir més grau de deslignificació es repeteix el procediment esmentat més vegades fins aconseguir mostres amb varies etapes de blanqueig (Boufi & Gandini, 2015).

3.2.1.3 Composició química

Determinació del número Kappa

El número Kappa és un coeficient adimensional que s'utilitza com a indicador de la quantitat de lignina continguda en la fibra, i industrialment s'associa al grau de blanqueig de les pastes.

El procediment de determinació emprat en aquest treball, es realitza seguint la norma TAPPI-236-om-13. Que es basa en que, el número kappa és el volum de solució de permanganat de potassi 0,1 N que es consumeix per un gram de pasta seca i, seguint les especificacions d'aquest mètode.

Determinació del contingut de lignina

La lignina es determina segons el mètode Klason, que consisteix en tractar pastes, ja extretes amb Etanol i Toluè (Figura 18), amb una solució d'àcid sulfúric al 72% (Figura 19).



Figura 18 Extracció soxhlet amb Etanol-Toluè

Aplicació de nanofibres lignocel·lulòsiques procedents de residus agrícoles en el procés de producció de paper reciclat

Es considera com a lignina Klason el residu insoluble que queda després d'un atac amb l'àcid al compost i es determina segons la norma TAPPI-T222-om-02.



Figura 19 Procés de determinació de la lignina Klason

És important conèixer el contingut de lignina ja que ens proporciona un valor a tenir en compte per determinar el % de lignina abans i després de cocció juntament amb el número Kappa.

Caracterització morfològica de les fibres

Mitjançant l'aparell MORFI adquirit a Techpap-IDM, mostrat a la Figura 20, podem realitzar una caracterització completa de la morfologia de les fibres. L'equip incorpora una càmera de vídeo d'alta definició, que recull imatges per ser tractades posteriorment. Mitjançant el software de l'equip s'obtenen els valors de diàmetre i longitud de cada fibra de la suspensió. A més a més, ens proporciona el valor del percentatge de fins i la proporció de microfibril·les.



Figura 20 Aparell MORFI

3.2.2 Preparació i caracterització de les LCNF de triticale

A partir de les diferents mostres obtingudes després de la cocció i les successives etapes de blanqueig, es preparen les nanofibres de cel·lulosa i posteriorment es caracteritzen.

3.2.2.1 Preparació de les LCNF

Per la preparació de les LCNF mecàniques, s'ha realitzat una etapa de desestructuració mitjançant un homogeneïtzador model Panda Plus com es pot veure a la Figura 21.



Figura 21 Homogeneïtzador Panda Plus (Contributor, B. 2015)

El procediment consisteix en la introducció de la solució de fibres pretractades a una consistència del 1%. De tal manera que es realitzen 3 passades a 300 bar, 3 passades a 600 bar i finalment 3 passades a 900 bar, Obtenint així les LCNF mecàniques. A continuació, es procedeix a caracteritzar les LCNF obtingudes.

3.2.2.2 Caracterització de les CNF

Rendiment

Per a realitzar el càlcul del rendiment de les CNF, primerament es centrifuga a 4.500 rpm durant 20 min una suspensió al 0,1% de CNF, aïllant la fracció nanofibril·lada de les fibres no fibril·lades i parcialment fibril·lades i, que correspon a la fracció sedimentada. Aquest sediment es posa a l'estufa a 90°C fins a pes constant. Finalment, mitjançant l'Equació 1 es calcula el rendiment en %.

$$\% \text{ Rendiment} = \left(1 - \frac{\text{Pes sediment sec}}{\text{Pes sediment humit} \cdot \%Sc} \right) \cdot 100 \quad \text{Equació 1}$$

On el %Sc és el tant per cent de sòlids en la mostra de CNF diluïda.

Demanda catiònica

Per la determinació de la demanda catiònica s'ha utilitzat l'aparell Mutek PCD 04 (Figura 22), que ens permet detectar la càrrega de la partícula. El primer que s'ha fet és diluir i dispersar 0,2 g secs de CNF (m), en 250 g d'aigua destil·lada amb agitació mecànica. Posteriorment, s'han agafat 15 g d'aquesta dissolució als quals se'ls hi afegeixen 25 ml (V₂) de Poli-DADMAC, amb una concentració coneguda C₂, mantenint la solució en agitació magnètica durant 5 min.



Figura 22 Mütek PCD 04

Transcorregut aquest temps, la solució es centrifuga durant 20 min a 10.000 rpm. En el nostre cas s'ha utilitzat el model de centrifuga 6K15 Sigma Labor zentrifugen tal com es pot observar a la Figura 23.



Figura 23 Centrifuga 6K15 Sigma Labor zentrifugen (Djblabcare.co.uk, 2016)

Es pren una alíquota de 10 ml del sobrenedant i es valora l'excés de Poli-DADMAC amb el polímer aniònic PES-Na amb una concentració C_1 , mitjançant el Mütek que mesura el voltatge, inicialment positiu fins obtenir un valor de 0 mV. El volum consumit de PES-Na correspon a V_1 . Finalment, el càlcul del valor de la demanda catiònica es fa mitjançant l'Equació 2 i l'Equació 3 i s'obté amb unitats de $\mu\text{eq/g}$.

$$C_2 = \frac{C_1 \cdot V_1}{V_2} \quad \text{Equació 2}$$

$$DC = \frac{C_1 \cdot V_1}{m} \quad \text{Equació 3}$$

Transmitància

L'equip emprat per a la determinació de la transmitància és l'espectrofotòmetre UV-Vis Shimadzu (Figura 24). Es mesura el valor de transmitància en el rang de longituds d'ona entre 400 i 800 nm, d'una suspensió de CNF al 0,1%, mitjançant cubetes de quars. Com a referència s'utilitza aigua destil·lada.



Figura 24 Espectrofotòmetre UV-Vis Shimadzu (Sci-support.com, 2016)

3.2.3 Aplicació de les LCNF sobre pasta d'eucaliptus blanquejada

Aquest mètode d'aplicació de les LCNF sobre pasta d'eucaliptus blanquejada, és per determinar quin és l'efecte que provoca el percentatge de lignina i hemicel·luloses en la producció de LCNF de triticale, i per tant, comprovem les LCNF sobre un suport de referència, que en aquest cas és pasta d'eucaliptus blanquejada. D'aquesta forma determinem quin és el nombre idoni d'etapes de blanqueig al que s'ha de sotmetre les fibres per a la obtenció de nanofibres lignocel·lulòsiques (LCNF) efectives.

Aleshores, el mètode d'obtenció de paper es basa en tres passos principals: la desintegració de les fibres, l'aplicació de les LCNF i finalment l'addició d'agents de retenció. Sabent que les LCNF presenten una gran afinitat entre elles, cal assegurar una bona dispersió de les fibres en la solució, i per tant, per assolir aquest objectiu s'empra el midó com a gent de retenció i sílice com a agent de formació, procedint de la següent manera:

Dispersió de les fibres d'eucaliptus blanquejades

Primerament cal desintegrar, durant aproximadament 20 min, les fibres d'eucaliptus mitjançant un Púlper de laboratori amb rotor pla de la marca Enjo Preciss, subministrat per Papelquimia, S.A, el qual es pot observar a la Figura 25. El Púlper és un desintegrador de fibres i l'utilitzem per poder separar les fibres per a la seva posterior utilització. El que ens permet aquest aparell és, mitjançant una acció mecànica sobre una quantitat coneguda de fibres seques en medi aquós, obtenir una suspensió amb les fibres separades a la concentració desitjada. Al desintegrar la mostra utilitzant aquest aparell no maldem ni les fibres ni les seves propietats, ja que no es produeix en cap moment acció de cisallament. Però s'ha d'assumir l'efecte, que és mínim, que provoca el xoc entre les fibres, i la paret del Púlper i les fibres.



Figura 25 Púlper

Després de 20 min de desintegració de les fibres, hi ha dos opcions, passar directament al procés de formació del paper o bé afegir-hi LCNF i agents de retenció.

Dispersió de les LCNF en la pasta

En el nostre cas hem treballat amb un 3% de LCNF mecàniques, perquè mitjançant aquest tant per cent pretenem assolir el màxim de propietats físicomecàniques possibles, sense veure perjudicat el °SR. S'ha de destacar que a l'hora de calcular la quantitat de LCNF a aplicar no les hem considerat com a càrregues, sinó com a part de la pasta. És molt important, en aquest pas, conèixer perfectament la consistència de les LCNF.

Després de la desintegració de les fibres d'eucaliptus, s'addiciona el % de les LCNF necessàries. Seguidament, es procedeix a la dispersió de la mescla en el Púlper durant 1 h.

Aplicació dels agents de retenció

Per aconseguir una bona retenció i formació del paper amb les LCNF utilitzarem midó catiònic i sílice col·loïdal. Les quantitats emprades són un 0,5% de midó i 0,8% de sílice, ja que són els valors que s'utilitzen actualment en la indústria paperera. A l'hora de realitzar els càlculs, els agents de retenció han estat considerats com a càrregues. Les concentracions de midó i sílice són els valors que ens proporcionen directament de fàbrica i han estat corroborades.

Un cop dispersades les LCNF en la pasta, es porta la suspensió a un volum de 4 L, per a una còmode utilització en agitació, i s'afegeix primer el volum necessari de midó i seguidament el pes de sílice. Mantenim durant 20 min la suspensió en agitació mecànica suau abans de procedir a la formació del paper.

Formació de paper

La formació de paper es realitza mitjançant un formador de fulls, Ràpid Köthen, model 786. FH de I.S.P. Aquest aparell està constituït per dues parts: una columna de formació i dos plats assecadors. Aquest aparell forma unes fulles de paper amb propietats isotròpiques, fet que s'ha de tenir en compte, perquè industrialment es fabrica paper en sentit màquina i en sentit transversal. Per tant, a partir d'una suspensió de fibres de concentració coneguda obtindrem la fulla de paper seguint la norma ISO 5269-2. de forma que, el full format tingui un gramatge de $75 \pm 0,2 \text{ g/m}^2$, perquè sigui apte per poder realitzar-li els posteriors assajos físics complint amb les normes ISO corresponents i tenint en compte l'àrea de la columna de formació, i per tant, l'àrea que tindrà el full. El pes final que ha de tenir el full és de $2,35 \pm 0,05\text{g}$.

3.2.4 Aplicació de les LCNF sobre pasta reciclada de procedència industrial

En aquest mètode s'apliquen les LCNF més efectives sobre pasta reciclada de procedència industrial, a més a més, s'empren diferents metodologies per l'aplicació d'aquestes, tal com es pot observar a la Figura 16.

Per una banda, s'aplicarà la metodologia seguida pel grup LEPAMAP, que és detallada anteriorment a l'apartat 3.2.3, amb aigües colades de procedència industrial i amb aigües de xarxa.

Per altra banda, s'aplicarà la metodologia basada en els coneixements adquirits a la indústria LC Paper S.A. i que es basa en l'aplicació d'un conjunt de polielectròlits amb la funció de flocular, coagular i augmentar el percentatge de retenció de les fibres en el paper fabricat. A més a més, les aigües colades industrialment tenen una conductivitat elevada, i amb el motiu d'estudiar l'evolució de les propietats del paper amb la variació de la conductivitat, es disminuirà la concentració de ions en dissolució mitjançant l'addició d'aigües de la xarxa a les aigües colades. Per tant, el procediment realitzat a nivell de laboratori amb aigües de la xarxa i aigües colades, és el següent:

Preparació de les aigües industrials

A conseqüència de la dificultat per la conservació de les aigües industrials, tot i l'addició de la biocida, es va decidir simular les aigües típiques de procés d'una indústria paperera de paper reciclat. Aleshores, es va sol·licitar a l'empresa de Alqueria S.A el subministrament de cartró reciclat de la pròpia fàbrica, que contingui ja tots els additius que s'afegeixen en aquest tipus de paper. Per simular les aigües industrials a nivell de laboratori, s'han desintegrat 1200 g de cartró reciclat en 20 L d'aigua amb un 1% d'hidròxid de sodi en un pulper durant 20 min. Es torna a repetir el mateix procediment amb les mateixes aigües obtingudes de la primera desintegració, per obtenir aigües amb conductivitat més alta. Es realitza el procediment esmentat per

Aplicació de nanofibres lignocel·lulòsiques procedents de residus agrícoles en el procés de producció de paper reciclat

obtenir aigües amb 3 conductivitats diferents per la preparació de la pasta de paper.

Dispersió de les fibres reciclades

Primerament es desintegren 30 grams secs de fibra reciclada durant aproximadament 20 min en el Púlp. Seguidament s'afegeix el 1,2% de PAC per reaccionar amb els col·loides negatius i així neutralitzar la càrrega negativa dispersada en la solució per no interferir amb la retenció de les fibres i les LCNF. D'aquesta manera, el PAC reaccionarà abans amb els col·loides negatius en la suspensió que amb les fibres, a conseqüència que els col·loides tenen més densitat de càrrega i atreuen més el neutralitzador de càrregues (PAC). Després de l'Addició de l'agent es procedeix a desintegrar 10 min més.

Dispersió de les LCNF en la pasta

Després de la desintegració de les fibres reciclades, s'addiciona el % de les LCNF necessàries (0; 1,5; 3 i 4,5%). Seguidament, es procedeix la dispersió de la mescla en el Púlp durant 1 h. Un cop dispersades les LCNF en la pasta, es porta la suspensió a un volum de 4 L (per a una còmode utilització) i en agitació mecànica suau abans de procedir amb l'addició d'agents de retenció.

Aplicació dels agents de retenció i formació de paper

Per aconseguir una bona retenció de les fibres i LCNF, utilitzarem Poli-DADMAC i midó catiònic com a polielectròlits de baix pes molecular i alta densitat de càrrega per crear zones (pegats) de càrrega positiva distribuïdes sobre la superfície de la fibra i les LCNF i crear enllaços entre les fibres. S'addiciona el 6,7% de Poli-DADMAC i el 0,5% de midó catiònic. Després de 20 min d'agitació s'addiciona el 10,5% de poliacrilamida aniònica d'alt pes molecular i baixa densitat de càrrega de tal manera que, una part del polímer s'adsorbeix sobre una o diferents parts de la superfície de la fibres i l'altra part del polímer s'adsorbeix en altres partícules i formen ponts entre aquestes. Aquest doble addició seguida de polielectròlits d'alt i baix pes

molecular és per aconseguir un mecanisme de retenció dual de tipus pegat i pont per formar una xarxa en la suspensió i així millorar la retenció de les fibres i formació del paper.

Seguidament s'addiciona 0,8% de sílice col·loïdal per donar una bona formació al paper, ja que disgrega els flòculs de fibres. Mantenim durant 10 min la suspensió en agitació mecànica suau abans de procedir a la formació del paper.

A l'hora de realitzar els càlculs, els agents de retenció han estat considerats com a càrregues. Les concentracions de tots els agents addicionats són els valors que ens proporcionen directament de fàbrica i han estat corroborades.

Formació de paper

La formació de paper es realitza mitjançant el formador de fulls, de forma que, durant tot el procés de formació de la formeta de paper només s'utilitzaran les aigües preparades per aquest cas en concret (aigües colades industrials, aigua de xarxa, aigües industrials amb reducció de conductivitat...).

Per tant, a partir d'una suspensió de fibres de concentració coneguda obtindrem la fulla de paper seguint la norma ISO 5269-2. de tal manera que el full format tingui un gramatge de $120 \pm 0,2 \text{ g/m}^2$, perquè sigui apte per poder comparar amb el paper fabricat industrialment. Per tant, tenint en compte l'àrea de la columna de formació sabrem el pes final que ha de tenir el full, que és de $3,74 \pm 0,1 \text{ g}$.

3.2.5 Assajos fisicoquímics

3.2.5.1 Cambra climàtica

Per a una correcta mesura de les propietats fisicomecàniques de les formetes de paper, s'han de tenir guardades 24 h en una atmosfera perfectament controlada abans de procedir amb els assajos corresponents, i és per aquest motiu que s'utilitza una cambra climàtica de la casa DYCOMETAL tal com es pot observar a la Figura 26. Les condicions en les que es treballa la cambra són 23 °C i 50% d'humitat, complint amb la norma ISO 187.



Figura 26 Cambra climàtica (DYCOMETAL, S. 2013)

3.2.5.2 Determinació del gruix

La determinació del gruix es realitza per saber l'espessor del full i poder introduir el valor exacte a l'hora de realitzar els assajos de tracció. Aquest equip compleix amb la norma ISO 534 i es tracta d'un aparell de determinació de gruix subministrat per la casa Starret, com podem veure en la Figura 27.



Figura 27 Aparell determinació del gruix

Amb els valors obtinguts mitjançant la mesura del gruix i el gramatge de la formeta de paper podem calcular el valor de la densitat (ρ) del paper en (g/cm^3).

3.2.5.3 Permeabilitat a l'aire Gurley

Aquest assaig ens permet determinar el temps que tarda a travessar 100 mL d'aire a través d'un paper amb una àrea de $6,42\text{cm}^2$, i sota una pressió definida, complint d'aquesta manera amb la norma ISO 5636-5. Es tracta d'un aparell Gurley Enjo Preciss subministrat per Papelquimia S,A, que es pot observar en la Figura 28.



Figura 28 Aparell Gurley

3.2.5.4 Cohesió interna. Scott

L'objectiu de l'assaig és determinar la cohesió interna de la mostra, per tant, la força d'adherència entre les capes internes del paper. Seguint la norma TAPPI T569, que indica la preparació de la mostra. Es tracta de dos aparells, un Scott i un preparador de mostres, subministrats per IDM, que es poden observar en la Figura 29.



Figura 29 Equip Scott

Els resultats obtinguts de cohesió interna en aquest assaig ens venen donats en J/m^2 i s'anomena Scott.

3.2.5.5 Assaig de tracció: Longitud de ruptura

Per tal de determinar la longitud de ruptura d'un paper s'ha dut a terme un assaig de resistència a tracció mitjançant una màquina d'assajos universal de la casa HOUNSEFIELD (Figura 30), el qual es realitza amb una precàrrega de 0,01 kN i amb una velocitat d'assaig de 20 mm/min i tot d'acord amb la norma ISO 1924-2. La màquina utilitzada ens proporciona la força necessària per tal de trencar una proveta de paper de 15 cm de longitud i un gramatge determinat.



Figura 30 Màquina assajos universal

3.2.5.6 Resistència al rebentament

Aquest assaig s'utilitza per mesurar la resistència d'una proveta de paper a la pressió realitzada per un èmbol. Aquesta pressió és uniforme i aplicada perpendicularment a la seva superfície, i va augmentant fins al rebentament del paper. Aquest assaig es realitza complint la norma ISO 2758 i mitjançant un aparell subministrat per IDM, com s'observa en la Figura 31.



Figura 31 Aparell assaig de rebentament

L'aparell ens dóna el resultat de l'assaig (P) en kgf/cm² i calcularem l'índex Mullen (IM):

$$IM = P \cdot \frac{1000}{G} \quad \text{Equació 4}$$

On (G) és el gramatge en g/m².

3.2.5.7 Resistència a l'esquinçament Elmendorf

Aquest assaig s'utilitza per mesurar la força necessària per continuar l'esquinç d'una proveta de paper a la que se li ha fet un tall inicial. Aquest assaig es realitza seguint la norma ISO 1974 i mitjançant l'aparell Elmendorf proveït per IDM, com el de la Figura 32.



Figura 32 Aparell assaig d'esquinçament

L'aparell ens dona el resultat de l'assaig en mN. Calcularem l'índex d'esquinçament (IE), com la força aplicada (F) en mN, dividit per el gramatge (G) en g/m².

$$IE = \frac{F}{G} \quad \text{Equació 5}$$

3.2.5.8 Capacitat de drenatge Schopper

La funció d'aquest aparell és mesurar el grau de drenabilitat que tenen les fibres segons la norma ISO 5267-1. Per a la seva utilització es treballa amb una dispersió d'un litre que contingui 2 g de fibra seca a una temperatura de 20 °C. En el nostre cas es tracta del model 95587 de PTI Austria adquirida a IDM, com el que es presenta en la Figura 33.



Figura 33 Aparell Schopper (Stationeryinfo.com, 2016)

4 RESULTATS I DISCUSIONS

En aquest apartat, es tracten els resultats obtinguts durant el desenvolupament de les diferents metodologies seguides per a la obtenció de LCNF mecàniques a partir de palla de triticales i la seva aplicació de forma efectiva en suspensions de paper reciclat. Per una banda es presenten els resultats del contingut en lignina de la pasta de triticales, la caracterització de les LCNF produïdes i la efectivitat que aquestes presenten sobre pasta d'eucaliptus blanquejada. I per altra banda, els resultats obtinguts de les diferents metodologies emprades per la fabricació de paper reciclat mitjançant l'addició de LCNF.

4.1 Contingut en lignina de diferents pastes de triticale

L'objectiu de la determinació dels diferents continguts de lignina en les diferents pastes de triticale produïdes, és determinar la correlació que hi ha entre els paràmetres del N^o. Kappa i el contingut de lignina, per poder relacionar el grau de deslignificació sofert per les fibres amb la capacitat de nanofibril·lació que aquestes presenten en la posterior etapa de desestructuració. En la Taula 5 es presenten els valors de N^o Kappa i percentatge de lignina Klason en les diferents etapes de blanqueig realitzades.

Taula 5 Resultats finals de la composició química

	N^o. Kappa	lignina Klason (%)
Triticale sense cocció	70,0	16,0
Pasta de triticale sense de blanqueig	30,7	8,42
Pasta de triticale amb 1 etapa de blanqueig	23,4	6,81
Pasta de triticale amb 2 etapes de blanqueig	6,7	1,23
Pasta de triticale amb 3 etapes de blanqueig	1,7	0,54

Tal i com es pot observar, la palla de triticale presenta valors de N^o. Kappa i percentatge en lignina de 70 i 16% respectivament, resultats que es mostren coherents amb els reportats per da Silva Perez et al. (2015) i Pronyk & Mazza (2012). Aquest contingut tant elevat en lignina fa necessària una etapa prèvia de cocció per a la eliminació de ceres, extractius i gran part de la lignina. Per altra banda, posteriorment a la cocció, la realització de diferents etapes de blanqueig amb clorit sòdic permet reduir progressivament el valor del N^o. Kappa i conseqüentment disminuir el percentatge de la lignina Klason.

Aplicació de nanofibres lignocel·lulòsiques procedents de residus agrícoles en el procés de producció de paper reciclat

Finalment s'obtenen pastes amb continguts en lignina que es troben entre el 8,42% i el 0,54%.

En la Figura 34, es mostra la correlació entre els valor del N°. Kappa i el percentatge de lignina Klason que presenta cada pasta.

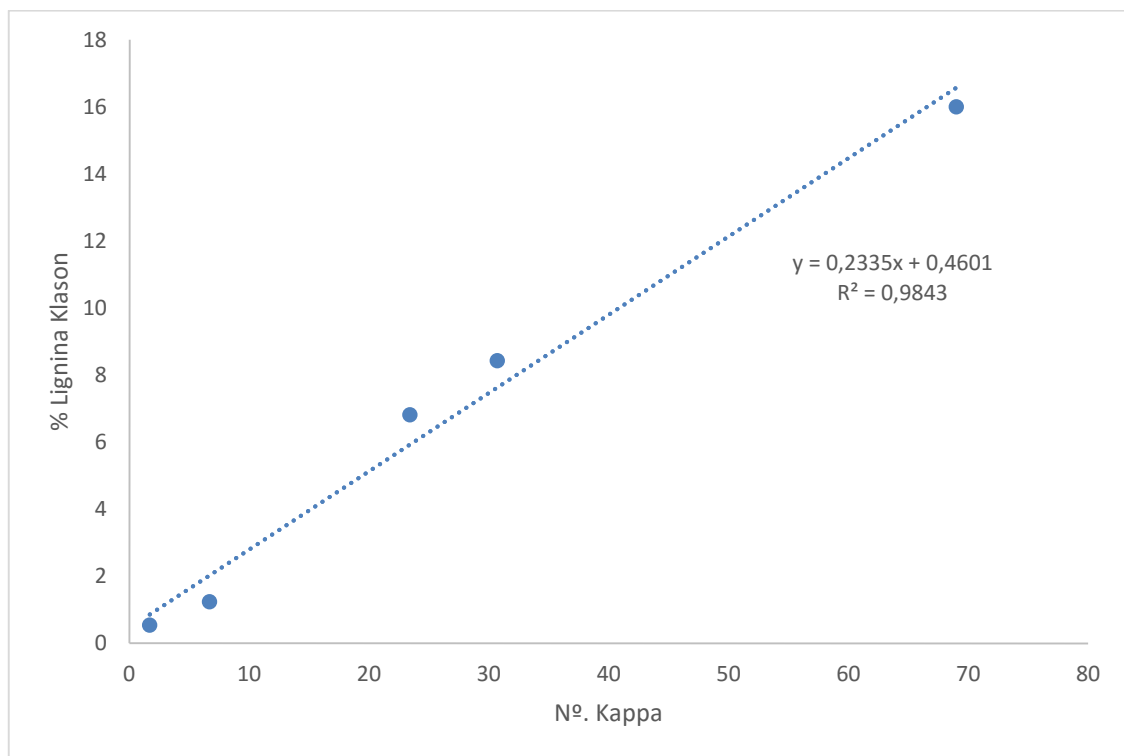


Figura 34 Representació gràfica de l'evolució del grau de deslignificació

Tal i com es pot observar, la correlació entre les dades és de 0,9843, és a dir, una relació quasi lineal. Per tant, es pot establir que en aquest cas a partir del N°. Kappa i aplicant l'equació de la recta podem trobar el percentatge de lignina de la mostra, ja que per efectes pràctics és més senzilla la determinació del N°. Kappa que el percentatge de la lignina .

4.2 Morfologia de les fibres

A la Taula 6 es presenta l'anàlisi morfològic de les fibres de pasta de triticales per a cadascuna de les diferents etapes de blanqueig.

Taula 6 Característiques morfològiques de la fibra

Lignina (%)	Longitud de la fibra (mm)	Diàmetre de la fibra (μm)	Fins (%)
8,42	$0,735 \pm 0,02$	$20,6 \pm 0,07$	$23,0 \pm 0,14$
6,81	$0,734 \pm 0,00$	$20,7 \pm 0,14$	$22,7 \pm 0,00$
1,23	$0,729 \pm 0,00$	$20,4 \pm 0,00$	$23,2 \pm 0,42$
0,54	$0,721 \pm 0,01$	$20,3 \pm 0,14$	$23,2 \pm 1,06$

Observant els valors obtinguts, es pot determinar que la longitud i el diàmetre de les fibres no es veuen afectats per les successives etapes de deslignificació. Aquest fet es produeix perquè al realitzar el blanqueig només estem extraient la lignina i part de les hemicel·luloses i, per tant, no estem modificant de forma dràstica la morfologia de les fibres. El valor del tant per cent de fins és generalment baix, fet que és coherent a causa que les fibres no han sofert cap acció mecànica.

4.3 Caracterització de les LCNF mecàniques

Posteriorment a l'etapa de desestructuració, les LCNF obtingudes han estat caracteritzades per tal de determinar-ne les seves característiques.

4.3.1 Demanda catiònica

A la Taula 7, es mostra els diferents valors de demanda catiònica que presenten les LCNF obtingudes per a cada nivell de blanqueig realitzat sobre la pasta de palla de triticales.

Taula 7 Resultats demanda catiònica de les diferents etapes de blanqueig

Grau de deslignificació	Demanda catiònica ($\mu\text{eq}\cdot\text{g/g}$)
LCNF de triticales sense blanqueig	162
LCNF de triticales amb 1 etapa Blanqueig	198
LCNF de triticales amb 2 etapes blanqueig	184
LCNF de triticales amb 3 etapes blanqueig	172

Tal i com es pot observar, els valors obtinguts per les diferents nanofibres es situen per sota dels 200 $\mu\text{eq}\cdot\text{g/g}$. Aquests valors es mostren coherents amb els reportats per Espinosa et al., 2015 ja que es tracta de nanofibres obtingudes únicament per desestructuració mecànica i sense pretractament del tipus oxidació catalitzada per TEMPO, on aquests valors es situen de l'ordre dels 1000 $\mu\text{eq}\cdot\text{g/g}$ (Delgado-aguilar et al., 2015). Cal destacar que la demanda catiònica varia lleugerament amb les etapes de blanqueig aplicades, de forma que, amb una etapa de blanqueig la demanda catiònica assoleix el valor més elevat (198 $\mu\text{eq}\cdot\text{g/g}$) i al aplicar un major nombre d'etapes de blanqueig aquest valor torna a disminuir. Tenint en compte que la demanda catiònica es troba relacionada amb la superfície específica de les nanofibres tal i com és reportat

per Espinosa et al., 2015, caldria esperar per tant, que les nanofibres obtingudes amb una etapa de blanqueig presentin una superfície específica major.

4.3.2 Rendiment

A continuació, podem observar a la Taula 8 el rendiment de nanofibril·lació en funció del grau de deslignificació.

Taula 8 Resultats rendiment de les diferents etapes de blanqueig

Grau de deslignificació	Rendiments (%)
LCNF de triticales sense blanqueig	16,0
LCNF de triticales amb 1 etapa Blanqueig	19,8
LCNF de triticales amb 2 etapes blanqueig	16,3
LCNF de triticales amb 3 etapes blanqueig	12,6

Les LCNF amb una etapa de blanqueig presenten el major rendiment de nanofibril·lació amb un valor de 19,8%, seguidament les LCNF de triticales amb 2 etapes de blanqueig amb un valor de 16,3%. Les LCNF després de la etapa de cocció i 3 etapes de blanqueig presenten valors de rendiment de nanofibril·lació inferiors al 16%. Per tant, relacionant aquests valors amb els resultats obtinguts del contingut de lignina, les LCNF que presenten major capacitat de nanofibril·lació després de la etapa de desestructuració, són les que es van sotmetre a una etapa de deslignificació.

Mitjançant aquests resultats podem deduir que, a continguts idonis de lignina i hemicel·luloses, és més elevada la capacitat de nanofibril·lació. A conseqüència de que les hemicel·luloses presenten un caràcter molt hidrofílic,

que les fa fàcilment degradables i solubles en medi aquós. A més a més, aquest fet es troba relacionat amb el seu caràcter amorf i el menor grau de polimerització. Això fa que tinguin la capacitat de promoure la fibril·lació interna de la fibra, augmentant la seva flexibilitat i capacitat d'enllaç (Boufi & Gandini, 2015).

4.3.3 Transmissió

A la Taula 9 es presenten els resultats de la transmissió de les LCNF amb diferents etapes de blanqueig.

Taula 9 Resultats transmissió de les LCNF amb diferents etapes de blanqueig

Grau de deslignificació	Transmissió (%)
LCNF de triticales sense blanqueig	30,8
LCNF de triticales amb 1 etapa Blanqueig	32,2
LCNF de triticales amb 2 etapes blanqueig	32,8
LCNF de triticales amb 3 etapes blanqueig	34,0

Els valors de transmissió, com podem observar, s'incrementen amb el grau de deslignificació, al contrari al que ens indica el rendiment de nanofibril·lació. De forma que, les LCNF amb 3 etapes de blanqueig presenten la major transmissió amb un valor de 34%, seguidament les LCNF amb 2 i 3 etapes amb valors de 32,8 i 32,2% respectivament, i finalment, les LCNF sense cap tractament amb clor, amb un valor de 30,8%. Aquest fet s'explica amb el fenomen que es produeix amb la mesura de la transmissió, que es basa en que la llum es dispersa més quan la longitud d'ona s'acosta més al valor del diàmetre de les partícules. Però com que les

diferències de mida entre les LCNF de les diferents etapes de blanqueig és tan baixa, influeix més en la transmitància el color de les fibres que la diferència de diàmetre. Per tant trobem que, a major grau de deslignificació, major és la transmitància, perquè les fibres són més blanques.

4.3.4 Taxa carboxil

Pel que fa la taxa de carboxil mesurada mitjançant una valoració conductimètrica, en tots el casos és inferior a 76 $\mu\text{eq}\cdot\text{g/g}$. Mitjançant la tècnica d'intercanvi iònic entre dos pH definits es va ajustar més el valor de la taxa de carboxils, el qual es mantenia constant tal com es pot observar en la Taula 10.

Taula 10 Resultats taxa carboxil de les diferents etapes de blanqueig

Grau de deslignificació	Taxa carboxil ($\mu\text{eq}\cdot\text{g/g}$)
LCNF de triticale sense blanqueig	47,2
LCNF de triticale amb 1 etapa Blanqueig	47,2
LCNF de triticale amb 2 etapes blanqueig	47,2
LCNF de triticale amb 3 etapes blanqueig	47,2

Els resultats obtinguts són causa de que no s'ha dut a terme una oxidació significativa mitjançant el clor utilitzat per la deslignificació de les fibres, resultant així, valors inferiors a 70 $\mu\text{eq}\cdot\text{g/g}$ i constants amb les etapes de blanqueig. Pel mateix motiu, no s'ha observat diferències rellevants de demanda catiònica i diàmetre mig de les fibres.

4.3.5 Avaluació de la superfície específica (σ_{CNF}) de les LCNF i del seu diàmetre (d_{CNF})

Per poder avaluar el valor de la superfície específica de les LCNF, s'ha de tenir en compte, que aquestes tenen una estructura similar a la mostrada en la Figura 35 i que en la determinació del contingut en carboxil, al afegir el polímer catiònic, les LCNF actuen seguint dos mecanismes d'unió amb el polímer: una unió per interacció iònica (1) i una adhesió superficial (2).

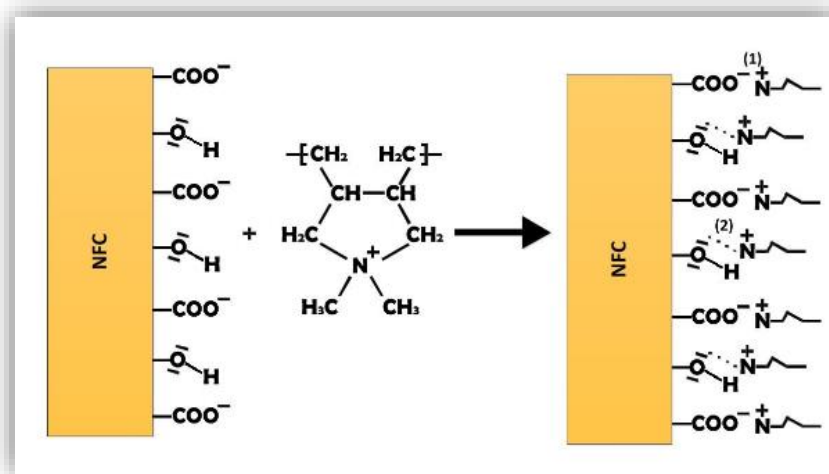


Figura 35 Tipus d'interaccions entre el Poli-DADMAC i les LCNF (Q. Tarrés, 2014)

Pel càlcul teòric d'aquest valor, es realitzen dos suposicions: que l'adhesió superficial esdevé en forma de monocapa, i consegüentment és directament proporcional a la superfície de les LCNF, i que, les LCNF són un cilindre perfecte. Considerant aquestes suposicions, a continuació s'exemplifiquen els càlculs necessaris per a la seva determinació.

Al considerar les LCNF com un cilindre perfecte, sabem que el seu volum (V_{LCNF}) i superfície (S_{LCNF}), equivalen a l'Equació 6 i l'Equació 7 respectivament.

$$V_{LCNF} = \pi \frac{d^2}{4} l \quad \text{Equació 6}$$

$$S_{LCNF} = \pi dl \quad \text{Equació 7}$$

Coneguts els valors del contingut en carboxil i la demanda catiònica, 47,2 µeq ·g/g i 198 µeq ·g/g respectivament. La resta d'aquests dos valors ens proporciona la quantitat de polímer adherit superficialment (P_{Ads}^+) tal i com es mostra en l'Equació 8.

$$P_{Ads}^+ = 198 - 47,2 = 150,8 \mu eq \cdot g/g \quad \text{Equació 8}$$

Seguidament, considerant la molècula de Poli-DADMAC com un cilindre, podem obtenir la seva superfície ($S_{Poli-DADMAC}$) amb l'Equació 9.

$$S_{Poli-DADMAC} = \pi dl$$

$$S_{Poli-DADMAC} = 3,14 \cdot 0,528 \cdot 0,488$$

$$S_{Poli-DADMAC} = \frac{0,809 \text{ nm}^2}{\text{monòmer}} \quad \text{Equació 9}$$

$$S_{Poli-DADMAC} = \frac{0,809 \text{ nm}^2}{\text{monòmer}} \cdot \frac{662 \text{ monòmers}}{1 \text{ molècula}} \cdot \frac{6,02 \cdot 10^{23} \text{ molècules}}{1 \text{ mol}}$$

$$S_{Poli-DADMAC} = 3,22 \cdot 10^{26} \text{ nm}^2/\text{mol}$$

Com que sabem que cada mol de Poli-DADMAC té una càrrega positiva, podem dir que tenim 662 eq ·g/mol, d'aquesta manera obtenim el valor de superfície per micro-equivalent gram de Poli-DADMAC, tal i com es mostra en l'Equació 10.

Aplicació de nanofibres lignocel·lulòsiques procedents de residus agrícoles en el procés de producció de paper reciclat

$$S_{\text{Poli-DADMAC}} = \frac{3,22 \cdot 10^{26} \text{ nm}^2/\text{mol}}{662 \text{ eq} \cdot \text{g}/\text{mol}} = 4,87 \cdot 10^{17} \text{ nm}^2/\mu\text{eq} \cdot \text{g} \quad \text{Equació 10}$$

Finalment, es calcula el valor teòric de la superfície mitjançant l'Equació 11.

$$\sigma_{\text{LCNF}} = 150,8 \mu\text{eq} \cdot \text{g}/\text{g} \cdot 4,87 \cdot 10^{17} \text{ nm}^2/\mu\text{eq} \cdot \text{g} \quad \text{Equació 11}$$

$$\sigma_{\text{LCNF}} = 73,44 \text{ m}^2/\text{g}$$

I per tant, tal i com es mostra en l'Equació 12, un diàmetre de 34,04nm.

$$73,44 \text{ m}^2/\text{g} = \frac{4}{d \cdot 1,6 \cdot 10^6 \text{ g}/\text{m}^3} \quad \text{Equació 12}$$

$$d = 34,04 \text{ nm}$$

On $1,6 \cdot 10^6 \text{ g}/\text{m}^3$ és la densitat de la cel·lulosa.

Cal remarcar que aquests valors són teòrics i no experimentals. Si observem la Taula 11, comprovem que les LCNF amb una etapa de blanqueig, presenten major superfície específica i menor diàmetre de fibra.

Taula 11 Comparació de la superfície específica i el diàmetre de LCNF respecte el grau de deslignificació

Etapas de blanqueig	σ (m²/g)	d (nm)
0	55,91	44,71
1	73,44	34,04
2	66,62	37,53
3	60,08	41,61

4.4 Caracterització del agents de retenció

A la Taula 12 s'ha determinat la càrrega, la concentració i la densitat de càrrega dels agents de retenció.

Taula 12 Característiques dels agents de retenció

Agent de retenció	Càrrega	Concentració (%)	Densitat de càrrega ($\mu\text{eq}\cdot\text{g/g}$)
Poli-DADMAC	Catiònic	30,78	6336,4
PAM	Aniònic	0,10	-1905,0
PAC	Catiònic	33,33	2000,0
Midó	Catiònic	0,84	500,0
Sílice	Aniònic	15,00	-1032,9

La densitat de càrrega és la característica més important dels polielectròlits; ens permet determinar la quantitat adequada per addicionar a la suspensió per poder retenir les LCNF i l'ordre de l'addició d'aquests, amb el motiu de no perjudicar negativament el procés de formació de paper. Com es pot observar, el Poli-DADMAC presenta una densitat de càrrega positiva de 6336,5 $\mu\text{eq}\cdot\text{g/g}$, que és un valor força elevat comparat amb la resta dels polielectròlits, que es troben tots per sota de 2000 $\mu\text{eq}\cdot\text{g/g}$. Els únics agents de retenció que presenten una càrrega negativa, són el PAM i sílice col·loïdal, que són agents de formació de baixa densitat de càrrega i alt pes molecular.

4.5 Efecte de les LCNF sobre pasta d'eucaliptus blanquejada

A continuació es presenten els resultats de l'aplicació de les diferents LCNF sobre pasta d'eucaliptus blanquejada, amb l'objectiu de determinar si existeixen diferències en l'efecte que aquestes produeixen com a reforç en la producció de paper. A partir de dades bibliogràfiques, es coneix que sobre aquest tipus de pasta, l'aplicació d'un 3% de CNF incrementa la seva resistència a tracció en un 100% (Marc Delgado-Aguilar, Tarrés, Pèlach, Mutjé, & Fullana-i-Palmer, 2015).

A la Taula 13 es presenten les propietats morfològiques del paper obtingut mitjançant l'aplicació d'un 3% de cadascuna de les LCNF obtingudes, enfront de les propietats d'un paper amb un 0% de LCNF.

Taula 13 Propietats morfològiques del paper

LCNF (%)	Nº. Kappa	Gramatge (g/m ²)	Espessor (m)	Densitat (g/cm ³)	Porositat espai buit (%)	Porositat Gurley (s)
0	-	76,26 ± 1,32	145,52 ± 4,84	0,52 ± 0,01	65,07 ± 1,00	1,10 ± 0,0
	30,7	75,42 ± 1,15	140,00 ± 2,12	0,54 ± 0,01	64,08 ± 0,37	5,60 ± 0,6
	23,4	75,29 ± 0,37	144,20 ± 5,02	0,52 ± 0,02	65,16 ± 1,28	6,82 ± 0,4
3	6,7	75,16 ± 0,40	138,20 ± 3,03	0,54 ± 0,01	63,73 ± 0,74	6,68 ± 0,3
	1,7	75,68 ± 1,08	143,20 ± 3,90	0,53 ± 0,02	64,74 ± 1,23	7,00 ± 0,2

Observem que les propietats morfològiques del paper obtingut, en cadascun dels casos estudiats, no varien, ja que la densitat es manté quasi constant. Les variacions que experimenta el gruix són causa directa de les variacions del gramatge a l'hora d'obtenir el full de paper. El valor que es veu més

Aplicació de nanofibres lignocel·lulòsiques procedents de residus agrícoles en el procés de producció de paper reciclat

afectat, és la porositat Gurley en el cas del 0% de LCNF, resultat lògic ja que l'addició de nanofibres fa que el paper sigui menys porós, i per tant que tingui menys espai buit.

Per altra banda s'han estudiat les propietats físicomecàniques del paper. Tot i que a la Taula 13 es presenten els valors obtinguts de longitud de ruptura, grau Schopper, cohesió interna, índex Mullen i índex esquinçament, cal destacar que actualment els valors més importants i més utilitzats en la indústria són la LR i el °SR. És per aquest motiu que a l'hora d'analitzar els resultats obtinguts ens hem de centrar sobretot en aquests paràmetres. La longitud de ruptura ens marca la resistència del paper, mentre que el grau Schopper ens indica la velocitat de drenatge que presenta la suspensió paperera i per tant, si es podrà treballar correctament amb ella.

Taula 14 Propietats fisicoquímiques del paper

LCNF (%)	Nº. Kappa	°SR	LR (m)	Scott (J/m ²)	IM (kPa.m ² /g)	IE (mN.m ² /g)
0	-	15	2054,0 ± 174,35	61,40 ± 4,80	0,87±0,07	3,3±0,0
	30,70	20	2507,0 ± 146,44	60,57 ± 3,56	1,03±0,05	3,81±0,11
	23,40	21	3983,0 ± 154,63	88,18 ± 1,09	1,32± 0,05	5,31±0,23
3	6,70	21	3681,6 ± 150,67	83,60 ± 8,56	1,26± 0,05	5,10±0,12
	1,70	20	3565,4 ± 267,83	75,84 ± 1,92	1,18± 0,10	4,08±0,30

Tal com podem observar, l'addició de LCNF ens proporciona un alt valor de LR comparat amb el paper sense cap aplicació de LCNF. Igualment succeeix amb els valors de IM i IE, com és lògic observant el valor de la longitud de

ruptura. El valor de Scott obtingut del paper sense LCNF és baix, aquest fet ens indica que la cohesió interna de les fibres és més baixa.

Aquests resultats, reflecteixen que l'addició de les LCNF augmenta notablement les propietats físicomecàniques del paper. De forma que la LR incrementa un 22,05% aplicant les LCNF sense cap tractament de blanqueig, un 93,01% amb LCNF amb una etapa de blanqueig, un 79,24% amb les LCNF amb 2 etapes de blanqueig i finalment un increment de 73,58% aplicant les LCNF amb tres etapes de blanqueig, tot això respecte el 0. A més a més, es pot observar que les LCNF que proporcionen major increment en les propietats, concretament LR, són les que presenten major superfície específica fet que permet la creació d'un major nombre d'enllaços. Seguidament, les LCNF amb 2, 3 etapes de blanqueig i les obtingudes directament després de la cocció. És a dir que la tendència que segueixen els resultats de la caracterització de les LCNF és igual a la que segueix les propietats físicomecàniques. Per tant, les LCNF que presenten un contingut idoni de lignina i hemicel·luloses són les que presenten major rendiment de nanofibril·lació i una demanda catiònica més elevada, i per tant, proporcionen al paper millors propietats físicomecàniques

El grau Schopper es manté constant aplicant els diferents tipus de LCNF, amb la diferència que aquests valors són més elevats respecte el 0 amb un °SR igual a 15.

Pel que fa els valors de Scott, IM i IE varien amb la mateixa tendència de variació de les dades de la LR, de manera que, el paper obtingut amb les LCNF amb un N°. Kappa de 23,4 presenta valors alts de cohesió interna, índex Mullen i índex esquinçament.

A continuació, a la Figura 36, es mostra l'evolució de LR en funció del tant per cent de lignina present en els diferents tipus de LCNF. Aquesta representació es realitza per poder determinar el contingut òptim de lignina, i consegüentment d'hemicel·luloses, per a fabricar unes LCNF mecàniques més efectives. Com podem observar, les LCNF que presenten les millors propietats físicomecàniques són les LCNF amb una etapa de blanqueig, amb

Aplicació de nanofibres lignocel·lulòsiques procedents de residus agrícoles en el procés de producció de paper reciclat

un contingut del 6,81% de lignina, i per tant, seran les que s'aplicaran sobre pasta reciclada.

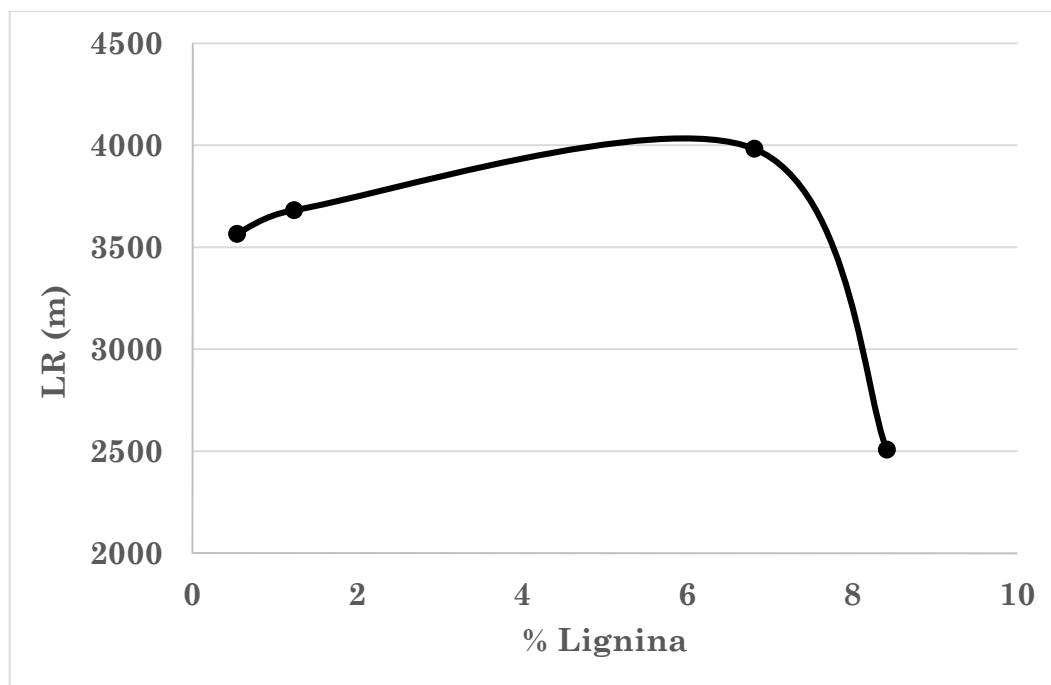


Figura 36 Representació gràfica de la longitud de ruptura en funció del % de lignina

4.6 Efecte de les LCNF sobre pasta reciclada

Un cop determinat el contingut òptim de lignina per a la producció de nanofibres lignocel·lulòsiques a partir de palla de triticales, aquestes es van aplicar sobre pasta reciclada de procedència industrial.

A nivell industrial, el sistema de fabricació de paper provoca que aquest no tingui les mateixes propietats físicomecàniques en totes les direccions, sinó que presenta una major resistència en el sentit de la màquina, com a conseqüència de l'orientació de les fibres, en aquests sentits, durant el seu procés de fabricació. Per altra banda, mitjançant el procediment de fabricació de paper utilitzat en aquest projecte s'obté un paper isotròpic. Per tant, per a poder realitzar una correcta valoració dels resultats i poder equiparar-los amb els valors que s'obtindrien a la indústria, s'ha d'aplicar un factor de correcció obtingut experimentalment sobre el valor de la LR.

A la Taula 15 i Taula 16, podem observar les propietats morfològiques i físicomecàniques del paper Liner subministrat per Alqueria S.A.

Taula 15 Propietats morfològiques del paper Liner

LCNF (%)	Gramatge (g/m²)	Espessor (µm)	densitat (g/cm³)	Porositat en espai buit (%)	Porositat Gurley (s)
0	138 ± 0,1	194 ± 0,1	0,71 ± 0,0	52,58 ± 0,0	120 ± 0,5

Taula 16 Propietats físicomecàniques del paper Liner

LCNF (%)	°SR	LR en SM (m)	LR en ST (m)	Scott (J/m²)	IM (kPa.m²/g)	IE (mN.m²/g)
0	31	5803,6 ± 425	3426,8 ± 229	218,07 ± 51	2,39 ± 0,0	8,09 ± 0,0

Aplicació de nanofibres lignocel·lulòsiques procedents de residus agrícoles en el procés de producció de paper reciclat

A continuació, a la Taula 17 i Taula 18 podem observar les propietats del paper isotròpic obtingudes després de la desintegració del paper Liner.

Taula 17 Propietats morfològiques del paper

LCNF (%)	Gramatge (g/m²)	Espessor (µm)	densitat (g/cm³)	Porositat en espai buit (%)	Porositat Gurley (s)
0	119,74 ± 0,7	182,60 ± 2,0	0,66 ± 0,0	56,28 ± 0,2	51,20 ± 0,4

Taula 18 Propietats fisicomecàniques del paper isotròpic

LCNF (%)	°SR	LR (m)	Scott (J/m²)	IM (kPa.m²/g)	IE (mN.m²/g)
0	31	3552,20 ± 149,72	197,66 ± 7,69	1,69 ± 0,23	8,13 ± 0,69

Tenint en compte la resistència a tracció que presenta el full comercial en sentit màquina i la resistència a tracció d'un full produït a partir de la desintegració d'aquest i la seva formació en un formador isotròpic, es pot establir un factor de correcció de 1,6. No obstant, cal tenir en compte que en el procés de formació del paper en el formador isotròpic es produeix una pèrdua de propietats per hornificació. És un fenomen que implica una pèrdua de la capacitat de les fibres per inflar-se quan entren en contacte amb l'aigua i, conseqüentment, una disminució de les propietats fisicomecàniques, principalment la longitud de ruptura.

4.6.1 Aplicació de la metodologia del grup d'investigació LEPAMAP

Per l'obtenció de paper, s'aplicarà la metodologia d'investigació del grup LEPAMAP, utilitzant per una banda aigües de la xarxa i per altra banda, aigües industrials per observar l'efecte que produeix la presència de matèria col·loidal.

Amb el paper reciclat s'ha treballat amb un gramatge de 120 g/m² per poder fer una correcta comparació entre els valors obtinguts amb el paper fabricat industrialment i el fabricat a nivell de laboratori.

4.6.1.1 Aigua de xarxa

A la Taula 19 es presenten les propietats morfològiques del paper obtingut mitjançant l'aplicació d'un 1,5, 3 i 4,5% de les LCNF obtingudes amb una etapa de blanqueig, enfront de les propietats d'un paper amb un 0% de LCNF.

Taula 19 Propietats morfològiques del paper

LCNF (%)	Gramatge (g/m²)	Espessor (µm)	densitat (g/cm³)	Porositat en espai buit (%)	Porositat Gurley (s)
0	121,03 ± 1,28	207,40 ± 1,52	0,58 ± 0,00	61,10 ± 0,28	37,40 ± 0,55
1,5	120,71 ± 1,60	202,06 ± 2,19	0,60 ± 0,01	60,27 ± 0,83	70,80 ± 0,44
3	121,23 ± 1,17	201,00 ± 7,55	0,60 ± 0,02	59,76 ± 1,11	71,00 ± 0,00
4,5	120,12 ± 4,18	205,00 ± 4,24	0,59 ± 0,02	58,17 ± 1,19	90,40 ± 0,89

Com podem observar, les variacions que experimenta el gruix són causa directa de les variacions del gramatge a l'hora d'obtenir el full de paper. La densitat i la porositat en espai buit es manté sensiblement constant amb l'augment del percentatge de les LCNF. Pel que fa la porositat Gurley, és el valor que es veu més afectat amb l'augment del contingut de les LCNF, a

Aplicació de nanofibres lignocel·lulòsiques procedents de residus agrícoles en el procés de producció de paper reciclat

conseqüència de que el paper es fa menys porós amb l'addició de càrregues i nanofibres, però com podem observar, aquesta diferència es nota únicament de passar d'un 0% a 1,5% i, de 3 a 4,5% de LCNF.

A continuació en la Taula 20, es mostren els resultats de les propietats físicomecàniques del paper obtingut.

Taula 20 Propietats fisicoquímiques del paper

LCNF (%)	°SR	LR (m)	Scott (J/m²)	IM (kPa.m²/g)	IE (mN.m²/g)
0	30	2654,40 ± 80,55	139,59 ± 5,48	1,77 ± 0,09	8,13 ± 0,20
1,5	38	3491,20 ± 223,71	182,07 ± 5,65	2,40 ± 0,19	8,15 ± 0,27
3	55	4037,80 ± 96,89	216,29 ± 87,10	2,52 ± 0,21	9,25 ± 0,34
4,5	60	4568,8 ± 164,68	278,82 ± 13,64	2,89 ± 0,20	9,32 ± 0,62

En el cas del 0% de LCNF i sense cap addició d'agents de retenció, s'aconsegueix una longitud de ruptura de 2654 m, un valor baix comparat amb els 3552 m obtinguts mitjançant la desintegració d'un full comercial i la seva formació en formador isotròpic, com s'ha observat en la Taula 18.

Aleshores, s'ha de tenir en compte que industrialment es treballa amb refí mecànic, és a dir, que el paper Liner que s'ha desintegrat es va sotmetre a una etapa de refí abans de procedir amb la seva formació en la indústria. Per contra, la pasta reciclada que s'ha utilitzat per formar paper a nivell de laboratori no està refinada.

Observant la Taula 20, les propietats mecàniques augmenten considerablement en aplicar les LCNF en massa, essent major aquest augment quan major és el % de LCNF. Al aplicar un 1,5% de LCNF s'aconsegueix una LR de 3491 m, amb un increment del 32% respecte el 0%.

Seguidament, amb un 3% de LCNF la LR s'incrementa un 52,63% i finalment, amb un 4,5% de LCNF s'obté 4568 m amb un increment del 72,71%.

Per tant, tenint en compte el factor de correcció, obtenim un valor de 6459 m de LR aplicant un 3% de LCNF i, 7310 m aplicant un 4,5% de LCNF. Aquests valors són suficientment elevats per a realitzar una producció industrial amb millors propietats físicomecàniques.

Respecte els valors obtinguts del °SR podem observar que augmenten a mesura que augmenta el % de LCNF, essent aquests valors adequats per a la fabricació industrial de paper reciclat. La resta de propietats físicomecàniques avaluades augmenten de forma coherent amb el paràmetre principal, que és la longitud de ruptura.

4.6.1.2 Aigües industrials

A l'apartat anterior, s'ha demostrat que les LCNF aplicades en massa, i aplicant l'agent de retenció i de formació, incrementen les propietats físicomecàniques del paper reciclat en 52,63% amb un 3% de LCNF. Seguidament, pel procés de formació de paper, s'utilitzaran aigües industrials per simular el procés de fabricació de paper reciclat a nivell industrial. El que es pretén és comprovar la validesa de la efectivitat d'aquestes LCNF amb la presència de fins i matèria col·loïdal i, mitjançant l'addició d'un agent de retenció i de formació, midó i sílice respectivament.

En aquests cas, s'ha utilitzat aigües colades industrials amb una conductivitat de 4310 $\mu\text{s}/\text{cm}$.

Aplicació de nanofibres lignocel·lulòsiques procedents de residus agrícoles en el procés de producció de paper reciclat

A continuació, es poden veure els resultats obtinguts de les propietats morfològiques del paper.

Taula 21 Propietats morfològiques del paper

LCNF (%)	Gramatge (g/m²)	Espessor (µm)	densitat (g/cm³)	Porositat en espai buit (%)	Porositat Gurley (s)
0	119,81 ± 0,43	183,80 ± 5,45	0,59 ± 0,01	60,56 ± 0,58	110,60 ± 8,59
3	120,90 ± 1,41	204,40 ± 0,89	0,65 ± 0,02	56,51 ± 1,32	121,20 ± 5,45

Si observem els resultats obtinguts en la Taula 21, els paràmetres avaluats varien segons les tendències teòriques. És a dir, la densitat augmenta, la porositat en espai buit disminueix i la porositat Gurley s'incrementa, tot això aplicant un 3% de LCNF.

Taula 22 Propietats fisicoquímiques del paper

LCNF (%)	°SR	LR (m)	Scott (J/m²)	IM (kPa.m²/g)	IE (mN.m²/g)
0	44	3209,00 ± 332,76	292,14 ± 20,45	1,71±0,24	7,41 ±0,31
3	61	3653,00 ± 152,03	314,62 ± 8,03	2,74± 0,16	8,13±0,85

En les propietats mecàniques que podem observar en la Taula 22, s'aconsegueix un valor de LR amb aigües colades superior al de la LR amb aigües de la xarxa. Això ens indica que la presència de fins i càrregues influeix en les propietats finals del paper, és a dir, que tan sols la presència d'aquests components incrementa un 20% la LR.

Per altra banda, els resultats de l'addició d'un 3% de LCNF mostren que la LR passa d'un valor de 3209 m a 3653m, i per tant, un increment del 13% que

resulta força baixa tenint en compte la presència de fins i càrregues. Aquest fet que és remarcable i s'ha atribuït a una pèrdua parcial de LCNF durant el procés de formació i la dificultat de retenir aquestes juntament amb els fins i càrregues. També experimentem un augment lleuger del °SR causat per la presència de matèria col·loïdal. Pel que fa la resta de propietats, Scott, IM i IE segueixen la mateixa tendència de les dades de LR, demostrant la dificultat de retenir les LCNF.

4.6.2 Aplicació de la metodologia industrial

Per solucionar el problema de retenció de les LCNF i fins, s'ha optat per el seguiment de la metodologia industrial, que consisteix en una sèrie de mecanismes de retenció per aconseguir retenir fins, LCNF i càrregues. Per tant, primerament s'ha fet un estudi de les propietats químiques d'aigua. A més a més, s'ha fet un escombrat de la demanda catiònica per un procés de fabricació de paper a nivell de laboratori, en aquest cas amb les aigües de la tercera desintegració, per avaluar el grau d'efectivitat dels mecanismes aplicats.

4.6.2.1 Propietats químiques de les aigües

Com es pot observar a la Taula 23, la conductivitat de l'aigua de xarxa presenta un valor bastant baix comparat amb els valors obtingut de la resta de les aigües, a més a més la densitat de càrrega és pràcticament nul·la, resultats lògics ja que es tracta d'aigua potable.

Per altra banda, es veu que a mesura que augmentem les etapes de reciclat, s'augmenta la conductivitat i conseqüentment la densitat de càrrega. Això ens indica que la quantitat de matèria col·loïdal és més elevada cada vegada que s'aplica una etapa de reciclat.

Taula 23 Propietats químiques de l'aigua

Tipus d'aigua	pH	Conductivitat (μS/cm)	Demanda catiònica (μeq·g/g)
Aigua de la xarxa	7,80	340	0,2
Primera desintegració	6,54	1779	205,0
Segona desintegració	6,56	3410	301,5
Tercera desintegració	6,43	4310	568,4

Per poder determinar la variació de la demanda catiònica amb l'addició dels agents de retenció, s'ha analitzat detalladament la demanda catiònica del procés que s'ha dut a terme a una conductivitat de 4310 μS/cm, és a dir amb les aigües obtingudes de la tercera desintegració.

Taula 24 Resultats de la demanda catiònica

Components de la mescla	DC (μeq·g/g)
Aigües abans de dispersar	568,40
Aigües + fibres	605,20
Aigües + fibres + PAC	290,63
Aigües + fibres + PAC + LCNF	498,42
Aigües + fibres + PAC + LCNF + Midó	328,05
Aigües + fibres + PAC + LCNF + Midó + Poli-DADMAC	309,62
Aigües + fibres + PAC + LCNF + Midó + Poli-DADMAC + PAM	478,03
Aigües + fibres + PAC + LCNF + Midó + Poli-DADMAC + PAM + Sílice	240,98

Tal com podem observar a la Taula 24, la demanda catiònica varia al llarg de tot el procés de fabricació de paper. Primerament, al afegir fibres a la suspensió s'incrementa la demanda catiònica ja que la superfície de les fibres es troba carregada negativament. Seguidament l'addició d'un polielectròlit d'alta densitat de càrrega positiva, en aquest cas el PAC, fa disminuir considerablement la demanda catiònica al interaccionar amb les superfícies de les fibres. Aleshores per retenir les LCNF i els fins, s'utilitza el midó i el Poli-DADAMAC que seguidament disminueix la demanda catiònica. Finalment, mitjançant el PAM i la sílice col·loïdal, que presenten una densitat de càrrega negativa, es forma una xarxa de fibres, LCNF i fins per millorar la retenció i la formació, i aquest fet es demostra amb la disminució de la DC en l'últim pas de la preparació de la suspensió de fibres per la fabricació de paper.

4.6.2.2 Aigües industrials

A continuació, es detallaran els resultats obtingut seguint la metodologia industrial per la fabricació de paper. A més a més, el procediment es durà a terme amb aigües industrials i variant la conductivitat per analitzar l'efecte d'aquest paràmetre sobre les propietats finals del paper.

Primera desintegració

En la Taula 25 podem observar les propietats morfològiques del paper utilitzant aigües industrials amb una conductivitat de 1779 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Aplicació de nanofibres lignocel·lulòsiques procedents de residus agrícoles en el procés de producció de paper reciclat

Taula 25 Propietats morfològiques del paper

LCNF (%)	Gramatge (g/m ²)	Espessor (µm)	densitat (g/cm ³)	Porositat en espai buit (%)	Porositat Gurley (s)
0	121,81 ± 1,67	198,80 ± 4,38	0,61 ± 0,01	59,14 ± 0,61	41,80 ± 1,30
1,5	121,61 ± 2,27	167,60 ± 2,79	0,62 ± 0,02	58,96 ± 1,04	116,00 ± 9,14
3	120,71 ± 2,63	189,20 ± 12,11	0,64 ± 0,05	57,32 ± 3,06	151,60 ± 1,52
4,5	120,39 ± 1,76	185,40 ± 10,33	0,65 ± 0,04	56,60 ± 2,62	297,80 ± 4,38

Analitzant els resultats, observem que la densitat augmenta a mesura que s'incrementa el % de les LCNF, i d'igual forma la porositat Gurley. Això ens indica que el full de paper obtingut té menys espai buit, és a dir, que es retenen més fibres, fins i nanofibres. A més a més, tenint en compte els resultats obtinguts a la Taula 25 observem que, la porositat Gurley augmenta de forma considerable confirmant que s'aconsegueix més retenció de LCNF.

Taula 26 Propietats fisicomecàniques del paper

LCNF (%)	°SR	LR (m)	Scott (J/m ²)	IM (kPa.m ² /g)	IE (mN.m ² /g)
0	49	3073,34 ± 91,96	142,32 ± 11,6	1,33 ± 0,20	7,28 ± 0,34
1,5	61	4175,20 ± 275,63	194,57 ± 20,05	2,28 ± 0,70	7,54 ± 0,58
3	71	4595,20 ± 285,04	240,60 ± 42,44	2,75 ± 0,41	7,87 ± 0,35
4,5	78	4842,67 ± 181,56	349,40 ± 17,73	2,96 ± 0,36	8,27 ± 0,32

Els resultats obtinguts de les propietats físicomecàniques es mostren en la Taula 26. Podem observar que l'aplicació dels agents de retenció sobre la suspensió fibrosa incrementa les propietats finals del paper. La longitud de ruptura, el paràmetre més important, augmenta aproximadament un 50% aplicant un 3% de LCNF respecte el 0%. Al mateix temps, aplicant midó i sílice, s'ha aconseguit només un 13% d'increment com s'ha mostrat en la Taula 22. Seguint la mateixa tendència, només aplicant un 1,5% de LCNF en aquest cas s'aconsegueix un increment del 36%, superant així l'obtingut amb el 3% de LCNF mitjançant l'aplicació de midó i sílice.

El grau Schopper es veu més afectat per la presència de LCNF, de forma que, aplicant un 4,5% s'obté un °SR de 78, valor bastant alt i que podria influir en la velocitat de màquina a l'hora de fabricar el paper. Però s'hauria de tenir en compte, que la capacitat de drenatge a nivell industrial és més gran comparat amb la obtinguda a nivell de laboratori, pel fet que les màquines incorporen sistemes sofisticats de drenatge de les aigües.

Pel que fa el Scott, no es mostren diferències significatives comparant aquests valors amb els obtinguts a la Taula 22, però podem observar un increment lineal d'aquests valors a mesura que s'incrementa el % de LCNF. Això ens indica que la cohesió interna i la capacitat d'enllaç entre les fibres és més elevada pel fet d'addicionar les LCNF en massa.

L'índex Mullen i l'índex d'esquinçament segueixen la mateixa tendència de dades que els de Scott, aconseguint els màxims resultats aplicant un 4,5% de LCNF.

Tot i això, aquests valors no són representatius del que succeeix en la indústria paperera, on aquesta conductivitat és més elevada, i al mateix temps, hi ha més presència de substàncies col·loïdals, fins i càrregues.

Segona desintegració

En aquest apartat, l'experiment s'ha dut a terme amb aigües obtingudes de la segona desintegració de paper reciclat, és a dir, a una conductivitat de 3410 μ S/cm.

Taula 27 Propietats morfològiques del paper

LCNF (%)	Gramatge (g/m²)	Espessor (μm)	densitat (g/cm³)	Porositat en espai buit (%)	Porositat Gurley (s)
0	119,16 \pm 4,13	197,40 \pm 5,27	0,60 \pm 0,01	59,76 \pm 0,52	46,40 \pm 1,14
1,5	121,48 \pm 1,67	169,00 \pm 6,36	0,72 \pm 0,03	52,02 \pm 2,04	110,60 \pm 0,89
3	122,39 \pm 1,18	170,60 \pm 0,89	0,72 \pm 0,00	52,00 \pm 0,26	168,00 \pm 0,71
4,5	121,23 \pm 1,03	156,00 \pm 9,38	0,78 \pm 0,05	48,04 \pm 3,16	295,60 \pm 5,59

Tal com podem observar a la Taula 27, el gruix ha experimentat una disminució en els seus valor amb l'augment de la conductivitat, és a dir, amb l'augment de la concentració de ions en solució. D'igual forma ho fa la porositat en espai buit que disminueix de forma considerable, resultat lògic que s'explica amb la presència d'una major quantitat de matèria col·loïdal en la suspensió a l'hora de fabricar el paper. Els resultats obtinguts de la densitat i la porositat Gurley són més elevats i, s'incrementen amb l'augment del % de LCNF, com a conseqüència de l'augment en la capacitat de retenció de fins i matèria col·loïdal, i per tant, el paper obtingut presenta un menor percentatge d'espai buit en la xarxa de fibres, i així, valors més grans de densitat.

Taula 28 Propietats fisicoquímiques del paper

LCNF (%)	°SR	LR (m)	Scott (J/m²)	IM (kPa.m²/g)	IE (mN.m²/g)
0	55	3260,40 ± 313,96	156,66 ± 9,75	1,61 ± 0,27	7,09 ± 0,32
1,5	65	4407,60 ± 167,69	227,00 ± 15,73	2,09 ± 0,05	7,72 ± 0,33
3	76	4901,92 ± 51,13	347,08 ± 32,17	2,90 ± 0,22	7,73 ± 0,44
4,5	82	5250,67 ± 422,97	488,10 ± 35,80	3,02 ± 0,35	8,47 ± 0,18

Amb els valors obtinguts de les propietats fisicomecàniques en la Taula 28, és on podem observar el major efecte que s'obté amb la retenció de les nanofibres i fins, obtenint un valor de longitud de ruptura de 5250 m suficientment elevat com per a poder realitzar una producció industrial. Aplicant el factor de correcció, s'obté 7843 m i 8400 m addicionant un 3 i 4,5% respectivament. A més a més, l'increment aconseguït respecte el 0% és de 35, 50 i 61% addicionant 1,5, 3 i 4,5% de LCNF respectivament. Aquests valors tan elevats de longitud de ruptura demostren l'efectivitat del mètode emprat per la retenció de les LCNF, al mateix temps que es corrobora el gran efecte sobre les propietats finals del paper que aquestes imparteixen.

Paral·lelament, els valors obtingut del °SR són molt elevats i aquest fet podria dificultar la producció de paper. No obstant, és coneguda l'existència d'agents de drenatge, com per exemple el poliamin, que permeten augmentar el grau de drenabilitat i, per tant, disminuir el grau Schopper.

Si observem els valors de Scott, aquests són més elevats que els mostrats a la Taula 26, és a dir, que la cohesió interna del paper s'ha millorat amb l'increment de la retenció de les LCNF.

La resta de propietats fisicomecàniques avaluades augmenten de forma coherent amb el paràmetre principal, que és la longitud de ruptura en la Taula 28.

Tercera desintegració

A continuació, es mostren els resultats obtinguts utilitzant aigües de la tercera desintegració amb una conductivitat de 4310 $\mu\text{S}/\text{cm}$, rang amb el qual es treballa generalment a la indústria.

Taula 29 Propietats morfològiques del paper

LCNF (%)	Gramatge (g/m²)	Espessor (μm)	densitat (g/cm³)	Porositat en espai buit (%)	Porositat Gurley (s)
0	120,58 \pm 0,74	202,00 \pm 7,58	0,60 \pm 0,02	60,13 \pm 0,61	46,4 \pm 1,14
1,5	122,45 \pm 3,12	122,45 \pm 2,79	0,70 \pm 0,03	53,58 \pm 1,81	167,0 \pm 4,23
3	122,65 \pm 1,30	189,20 \pm 3,12	0,74 \pm 0,02	50,70 \pm 1,65	242,0 \pm 4,47
4,5	121,33 \pm 0,89	176,90 \pm 2,52	0,75 \pm 0,02	49,26 \pm 1,45	300,0 \pm 0,00

Si observem la Taula 29, comprovem que les propietats morfològiques es comporten d'igual forma que els casos anteriors davant de l'addició de les LCNF. Un increment en la densitat i la porositat Gurley i una disminució en la porositat en espai buit, confirmant així, que s'aconsegueix més retenció de nanofibres i fins en el paper obtingut.

Taula 30 Propietats físicomecàniques del paper

LCNF (%)	°SR	LR (m)	Scott (J/m²)	IM (kPa.m²/g)	IE (mN.m²/g)
0	58	3309,40 ± 292,25	197,80 ± 10,01	1,71 ± 0,11	7,78 ± 0,43
1,5	70	4416,40 ± 132,08	385,60 ± 92,49	2,27 ± 0,39	7,80 ± 0,41
3	78	5083,80 ± 166,84	601,00 ± 93,71	2,93 ± 0,25	7,94 ± 0,27
4,5	80	5260,56 ± 286,84	650,37 ± 53,12	3,12 ± 0,31	8,00 ± 0,38

Al estudiar les propietats mecàniques obtingudes en els diferents percentatges de LCNF esmentats en la Taula 30, observem que aplicant un 3% de LCNF s'obté una LR de 5083 m, un increment del 53,63% respecte el 0%. Tenint en compte els resultats obtinguts a conductivitats inferiors, tenim que, a una conductivitat de 3410 µS/cm s'obté una longitud de ruptura de 4901 m, i a una conductivitat de 1779 µS/cm una LR de 4595 m. Per tant, analitzant aquests valors trobem que l'increment aconseguit a la conductivitat més alta demostra l'eficiència de retenció de les LCNF, malgrat l'alt contingut de matèria col·loïdal.

En aquests cas, observem també que aplicant un 4,5% de LCNF la longitud de ruptura resultant de 5260 m, no ha superat excessivament el valor obtingut amb l'aplicació d'un 3%, aconseguint aproximadament un increment del 59%. No obstant, tots aquests valors són aptes i superen els valors obtinguts industrialment.

Pel que fa el °SR, observem que s'obtenen valors bastant elevats pel fet de que les aigües contenen més fins, càrregues i matèria col·loïdal. No obstant, és coneguda l'existència d'agents de drenatge, com per exemple el poliamin, que permeten augmentar el grau de drenabilitat, i per tant, disminuït el grau Schopper.

A més a més, cal destacar l'augment del Scott obtenint un valor de 600 J/m², i aplicant un 3% de LCNF, que representa quasi el doble comparat amb els valors obtinguts a conductivitats inferiors.

La resta de propietats físicomecàniques avaluades augmenten de forma coherent amb el paràmetre principal, que és la longitud de ruptura en la Taula 30.

4.6.2.3 Aigües de la xarxa

A continuació, a la Taula 31, es mostren els resultats obtinguts de les propietats morfològiques del paper, utilitzant aigües de la xarxa a una conductivitat de 340 µS/cm. A més a més, en aquests cas, sobre el 0% de LCNF s'han aplicat els agents de retenció i formació. Amb això es pretén determinar l'increment de la longitud de ruptura i la resta de propietats, pel simple fet d'addicionar aquests agents.

Taula 31 Propietats morfològiques del paper

LCNF (%)	Gramatge (g/m²)	Espessor (µm)	densitat (g/cm³)	Porositat en espai buit (%)	Porositat Gurley (s)
0	121,65 ± 1,44	197,80 ± 22,4	0,62 ± 0,07	58,93 ± 4,56	145,80 ± 0,45
3	120,26 ± 2,16	190,40 ± 6,11	0,63 ± 0,03	57,85 ± 01,93	156,00 ± 0,00

Observem que en aplicar els agents de retenció i formació en el cas del 0 i 3% de LCNF, les propietats morfològiques del paper obtingut en cadascun quasi no varien. Aquest fet és resultat de que els agents adicionats afecten considerablement en les propietats finals del paper, tal com la porositat Gurley, que normalment és la que es veu més afectada amb l'addició de LCNF.

Aplicació de nanofibres lignocel·lulòsiques procedents de residus agrícoles en el procés de producció de paper reciclat

Seguidament, podem veure els valors obtinguts pels diferents assajos físics en la Taula 32.

Taula 32 Propietats físicomecàniques del paper

LCNF %	°SR	LR (m)	Scott (J/m²)	IM (kPa.m²/g)	IE (mN.m²/g)
0	43	3398,00 ± 313,39	179,28 ± 15,69	2,20 ± 0,20	9,00 ± 0,94
3	60	4056,40 ± 355,45	253,95 ± 18,67	2,33 ± 0,27	9,15 ± 0,15

Podem observar que la longitud de ruptura obtinguda mitjançant l'addició d'un 3% de LCNF s'incrementa un 19,4% respecte el 0%. Però cal remarcar que el cas de 0% de LCNF conté agents de retenció i formació, i per tant, a partir dels resultats obtinguts en la Taula 20, on s'obté una LR de 2654m, constatem que s'aconsegueix un increment del 28% només aplicant agents de retenció. Respecte al °SR i la resta de propietats físicomecàniques veiem que no hi ha un canvi significatiu respecte el 0% de LCNF. Aquests resultats reflecteixen com afecten els agents de retenció i formació en les propietats finals del paper.

5 CONCLUSIONS

Mitjançant la realització d'aquest projecte, s'ha arribat a les següents conclusions:

- S'ha pogut demostrar la viabilitat tècnica de produir nanofibres lignocel·lulòsiques a partir de palla de triticales, i per tant, donar un valor afegit a un residu agrícola.
- S'ha pogut determinar la correlació entre el N^o. Kappa i el contingut de lignina de les fibres, que presenten una relació quasi lineal i, per tant, es pot establir que en aquest cas, a partir del N^o Kappa i aplicant l'equació de la recta, podem trobar el percentatge de lignina de futures mostres, ja que per efectes pràctics és més senzill la determinació del N^o Kappa que el percentatge de la lignina .
- S'ha constatat que, a continguts idonis de lignina i hemicel·lulosa és més elevada la capacitat de nanofibril·lació, augmentant així, la superfície específica i la capacitat d'enllaç de les fibres després de l'etapa de desestructuració. A més a més, s'ha demostrat que les LCNF amb una etapa de blanqueig, presenten major rendiment de nanofibril·lació, major demanda catiònica i, conseqüentment, major superfície específica i menor diàmetre de fibra.
- Respecte l'addició de LCNF en massa sobre un suport de referència, en aquest cas pasta d'eucaliptus blanquejada, s'ha demostrat que les LCNF amb un contingut de lignina de 6,84%, proporcionen al paper format millors propietats físicomecàniques, incrementant en 93.01% la longitud de ruptura.
- Tenint en compte els resultats obtinguts de la morfologia de les fibres, s'ha constatat que el procés de blanqueig emprat en aquest treball no afecta de forma dràstica la morfologia de les fibres.
- Observant els resultats obtinguts mitjançant la utilització d'aigües de la xarxa per la formació de paper, s'ha corroborat que, al aplicar un 3% de LCNF amb una etapa de blanqueig, midó i sílice col·loïdal com a

agents de retenció i formació respectivament, la longitud de ruptura s'incrementa un 52,63%. De forma que s'obté 6459m aplicant al factor de correcció, que és un valor suficientment elevat per a realitzar una producció industrial. Cal destacar que la conductivitat de l'aigua de la xarxa presenta un valor bastant baix comparat amb les aigües industrials i, a més, la densitat de càrrega és pràcticament nul·la; per tant, les condicions de treball no són similars que les de la indústria de paper reciclat.

- S'ha corroborat que a mesura que s'augmenten les etapes de reciclat, s'augmenta la conductivitat i consegüentment la densitat de càrrega de les aigües emprades. Això indica que la quantitat de matèria col·loïdal present en les aigües de procés és més elevada cada vegada que s'aplica una etapa de reciclat.
- Per altra banda, s'ha constatat, que les aigües de procedència industrial, contenen matèria col·loïdal, càrregues i fins que interfereixen en la retenció de les LCNF i, per tant, disminueixen la efectivitat d'aquestes en les propietats finals del paper aconseguint d'aquesta manera un increment només del 13% respecte el 0% de LCNF i, aplicant midó i sílice col·loïdal. Aquest fet, s'ha atribuït a una pèrdua parcial de LCNF durant el procés de formació i a la dificultat de retenir aquestes juntament amb els fins i càrregues.
- S'ha pogut concloure que els mecanismes de retenció i formació emprats a la indústria són efectius per la retenció de les nanofibres lignocel·lulòsiques malgrat la presència de matèria col·loïdal. A més a més, s'ha corroborat que a una conductivitat de 1779 $\mu\text{S}/\text{cm}$ la LR s'incrementa un 50% amb un valor de 7352 m, i a una conductivitat de 3410 $\mu\text{S}/\text{cm}$ s'obté una LR de 7843 m i, finalment a una conductivitat de 4310 $\mu\text{S}/\text{cm}$, la més elevada, s'obté 8134 m. Tot aplicant el factor de correcció i un 3% de LCNF.

- Cal remarcar que les propietats físicomecàniques milloren a mesura que augmenta la conductivitat de les aigües, resultats bastant favorables pel fet que a nivell industrial la conductivitat esdevé més elevada amb les etapes de reciclat per la presència de fins i agents de resistència presents en el paper reciclat
- Tot i que els valors obtinguts del °SR són bastant elevats, és coneguda l'existència d'agents de drenatge, com per exemple el poliamin, que permeten augmentar el grau de drenabilitat, i per tant, disminuït el grau Schopper.
- Finalment podem concloure que la determinació de la demanda catiònica durant el procés de fabricació de paper, és un factor important per determinar els mecanismes de retenció i drenatge, les quantitats adients i l'ordre d'addició d'aquests.

6 RESUM DEL PRESSUPOST

Seguidament, es presenta el pressupost necessari per a la realització d'aquest treball final de grau, adjuntant totes les dades de costos i inversions.

6.1 Inversió inicial

A continuació, en la Taula 33 es mostra el valor dels diferents equips i aparells utilitzats, tenint en compte el seu valor final de vida (VFV) que representa el 15% del valor inicial i, l'amortització anual de cada equip (AA) considerant una vida mitjana d'equip de 10 anys.

Taula 33 Inversió en equipament

Equip	Preu (€)	VFV (€)	Amortització anual (€/any)
Agitador mecànic	1.200,00	180,00	102,00
Analitzador d'humitat	487,01	73,05	41,40
Aparell Rebentament	7.131,60	1.069,74	606,19
Aparell Scott	9.824,40	1.473,66	835,07
Balança	450,00	67,50	38,25
Bany termostàtic	1.154,99	173,25	98,17
Bomba de buit	800,00	120,00	68,00
Cambra climàtica	16.831,00	2.524,65	1.430,64
Centrifuga	9.672,00	1.450,80	822,12
Conductímetre	100,00	15,00	8,50
Cronòmetre	20,33	3,05	1,73
Elmendorf	12.532,40	1.879,86	1.065,25
Espectrofotòmetre	12.000,00	1.800,00	1.020,00
Formador de fulls	4.000,00	600,00	340,00
Hounsfield	7.000,00	1.050,00	595,00
Morfí	40.000,00	6.000,00	3.400,00
Mütek	11.638,00	1.745,70	989,23
Nevera	1.000,00	150,00	85,00
pH-metre	100,00	15,00	8,50
Porosímetre	850,00	127,50	72,25
Púlper	1.800,00	270,00	153,00
Schopper	850,00	127,50	72,25
Termòmetre	59,50	8,93	5,06

6.2 Amortització

L'amortització total que correspon a la realització del projecte (AT), es calcula a partir de l'amortització per hora (AH) multiplicada per les hores durant les quals s'ha utilitzat cada equip (TU), mitjançant l'Equació 13 i l'Equació 14.

$$AH = \frac{AN}{8760} \quad \text{Equació 13}$$

$$AT = AH \cdot TU \quad \text{Equació 14}$$

A més a més, en la Taula 34 s'expressen dos costos que es generen per la compra dels equips, que són; el cost per interès de capital invertit i el cost de manteniment.

Aleshores, el cost per interès de capital invertit (CI) correspon al valor que es deixa d'ingressar com a conseqüència de no disposar dels diners invertits. Es calcula tenint en compte un interès del 1,25%, tal i com s'indica en l'Equació 15.

$$CI = Preu \cdot 0,0125 \quad \text{Equació 15}$$

El cost de manteniment (CM) és el que genera la calibració i manteniments dels equips, es calcula multiplicant el preu de l'equip per un factor de 0,15 i, dividit pel temps d'utilització, tal i com s'indica en l'Equació 16.

$$CM = Preu \cdot \frac{0,15}{TU} \quad \text{Equació 16}$$

Finalment, a la Taula 34 s'adjunten els valors obtinguts del càlcul de les amortitzacions i costos, on l'amortització total acaba representant un valor inferior respecte als costos d'inversió i manteniment generats.

Aplicació de nanofibres lignocel·lulòsiques procedents de residus agrícoles en el procés de producció de paper reciclat

Taula 34 Amortització total del projecte

Equip	AN (€/any)	AH (€/h)	TU (h)	AT (€)	CI (€)	CM (€)
Agitador mecànic	102,00	0,012	200	2,33	15,00	0,90
Analitzador d'humitat	41,40	0,005	2	0,01	6,09	36,53
Aparell Rebentament	606,19	0,069	8	0,55	89,15	133,72
Aparell Scott	835,07	0,095	8	0,76	122,81	184,21
Balança	38,25	0,004	40	0,17	5,63	1,69
Bany termostàtic	98,17	0,011	10	0,11	14,44	17,32
Bomba de buit	68,00	0,008	5	0,04	10,00	24,00
Cambra climàtica	1.430,64	0,163	100	16,33	210,39	25,25
Centrifuga	822,12	0,094	40	3,75	120,90	36,27
Conductímetre	8,50	0,001	10	0,01	1,25	1,50
Cronòmetre	1,73	0,000	5	0,00	0,25	0,61
Elmendorf	1.065,25	0,122	8	0,97	156,66	234,98
Espectrofotòmetre	1.020,00	0,116	2	0,23	150,00	900,00
Formador de fulls	340,00	0,039	205	7,96	50,00	2,93
Hounsfield	595,00	0,068	8	0,54	87,50	131,25
Morfi	3.400,00	0,388	16	6,21	500,00	375,00
Mütek	989,23	0,113	20	2,26	145,48	87,29
Nevera	85,00	0,010	2016	19,56	12,50	0,07
pH-metre	8,50	0,001	10	0,01	1,25	1,50
Porosímetre	72,25	0,008	8	0,07	10,63	15,94
Púlper	153,00	0,017	100	1,75	22,50	2,70
Schopper	72,25	0,008	50	0,41	10,63	2,55
Termòmetre	5,06	0,001	8	0,00	0,74	1,12
TOTAL				64,05	1.743,7	2.217,31

6.3 Material utilitzat

Seguidament, es detalla el cost dels materials utilitzats per la realització del projecte. Com podem observar a Taula 35, el cost de material utilitzat supera els 500€, per tant, es pot considerar com a una despesa important.

Aplicació de nanofibres lignocel·lulòsiques procedents de residus agrícoles en el procés de producció de paper reciclat

Taula 35 Cost material utilitzat

Material	Preu unitat (€/unitat)	Quantitat (unitat)	Cost material (€)
Clorit sòdic (1L)	2,76	2	5,52
Espàtula	10,00	1	10,00
Guants de plàstic	45,00	1	45,00
HCl (1L)	25,00	2	50,00
Gerra de 4L	8,30	3	24,90
Malla del formador	100,00	3	300,00
Matràs Aforat (1L)	30,00	2	60,00
NaOH (1kg)	0,48	2	0,96
Paper de 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
PAM (1kg)	2,30	1	2,30
PAC (1kg)	0,35	1	0,35
Poli-DADMAC (1kg)	1,40	1	1,40
Proveta (100mL)	3,75	1	3,75
Midó (1kg)	21,04	1	21,04
Vas de precipitat de plàstic	12,00	4	48,00
Síllice col·loïdal (1L)	28,70	1	28,70
Xeringues	0,08	10	0,82
TOTAL			829,39 €

6.4 Mà d'obra

A continuació, a la Taula 36, es mostren els costos de mà d'obra dels treballadors que han intervingut en la realització d'aquest projecte. Els costos comptabilitzats varien en funció de la categoria del treballador. El cost de mà d'obra supera els 4.000€, esdevenint el cost més important d'aquest projecte.

Taula 36 Costos mà d'obra

Treballador	Categoria professional	Cost (€/h)	Hores (h)	Preu (€)
A	Tutor principal	24	40	960
B	Tutor secundari	30	15	450
C	Químic	18	5	90
D	Projectista	6	480	2.880
Total				4.380,00

6.5 Cost de subministraments

Els costos de subministraments corresponen als costos d'electricitat i d'aigua. Es considera que aquest cost representa el 15% del cost de mà d'obra (4.380,00€), atès que és un cost que es deriva principalment de l'activitat que desenvolupen els treballadors. Per tant, el cost de subministrament (CS) del projecte és de 657,00€.

6.6 Cost total del projecte

Finalment, es sumen tots els costos que s'han calculat anteriorment per obtenir el cost total del projecte el qual és de 9.891,52€, tal com es mostra en la Taula 37.

Taula 37 Cost total de realització del projecte

AT	64,05
CI	1.743,77
CM	2.217,31
material	829,39
Mà d'obra	4.380,00
CS	657,00
TOTAL	9.891,52€

En la Figura 37, es mostra la proporció en que ha estat distribuït el cost total del projecte i es pot observar que el cost de mà d'obra i el cost de manteniment superen el 60% del cost total destinat al projecte.

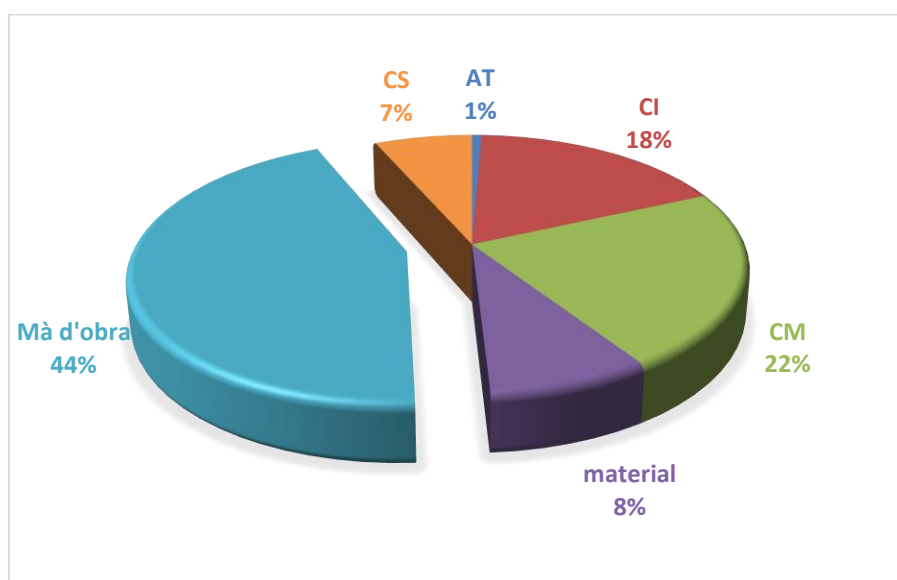


Figura 37 Cost total del projecte

7 PLANIFICACIÓ DEL PROJECTE

Amb l'objectiu de planificar la realització del projecte de forma eficient, s'ha utilitzat com a eina el programa informàtic Microsoft Project. S'han tingut en compte els treballadors presentats a l'apartat de pressupost, i els diferents horaris de treball que tenen cadascun d'ells, obtenint la planificació que es mostra seguidament.

Aplicació de nanofibres lignocel·lulòsiques procedents de residus agrícoles en el procés de producció de paper reciclat

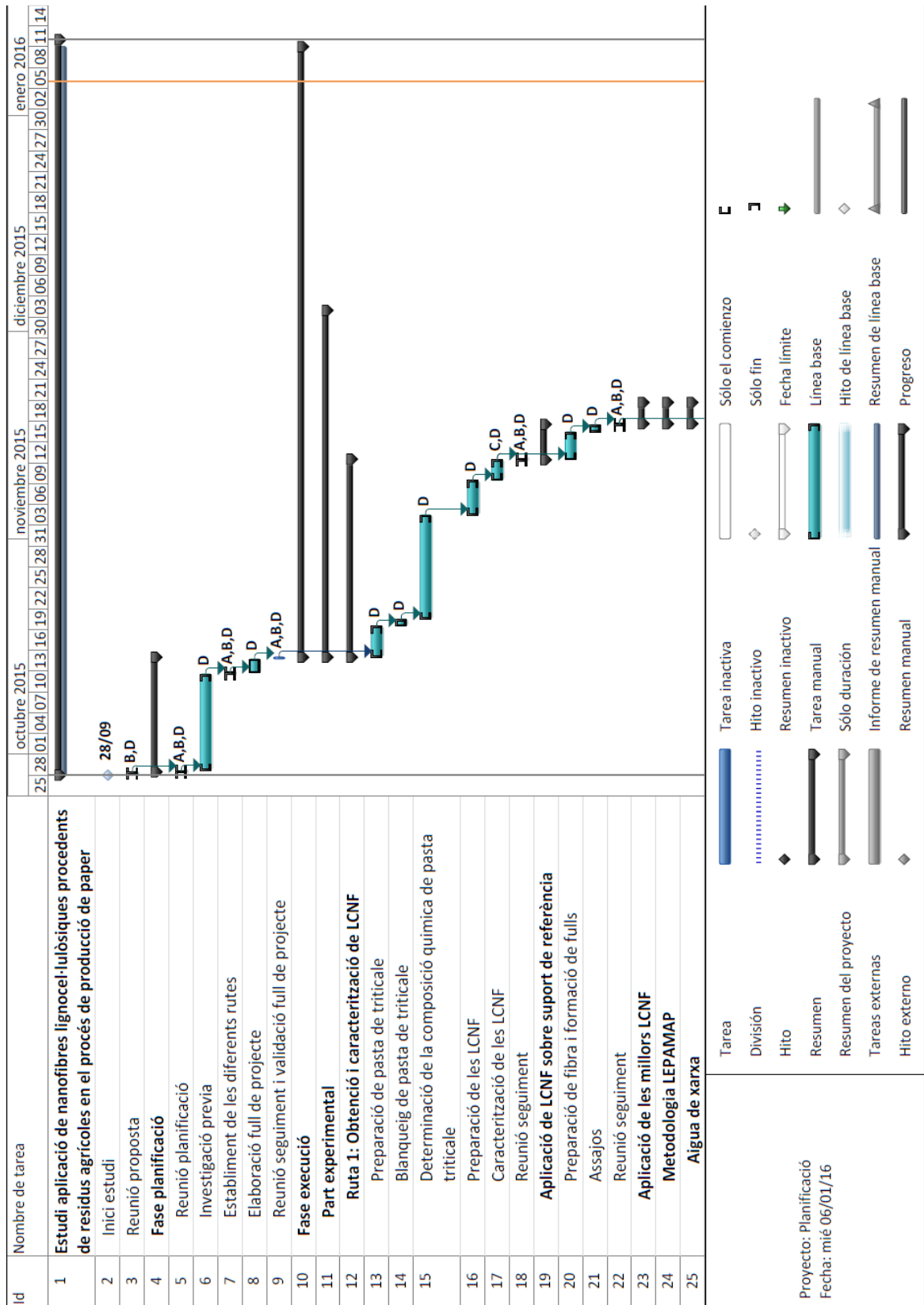


Figura 38 Planificació del projecte (part 1/3)

Aplicació de nanofibres lignocel·lulòsiques procedents de residus agrícoles en el procés de producció de paper reciclat

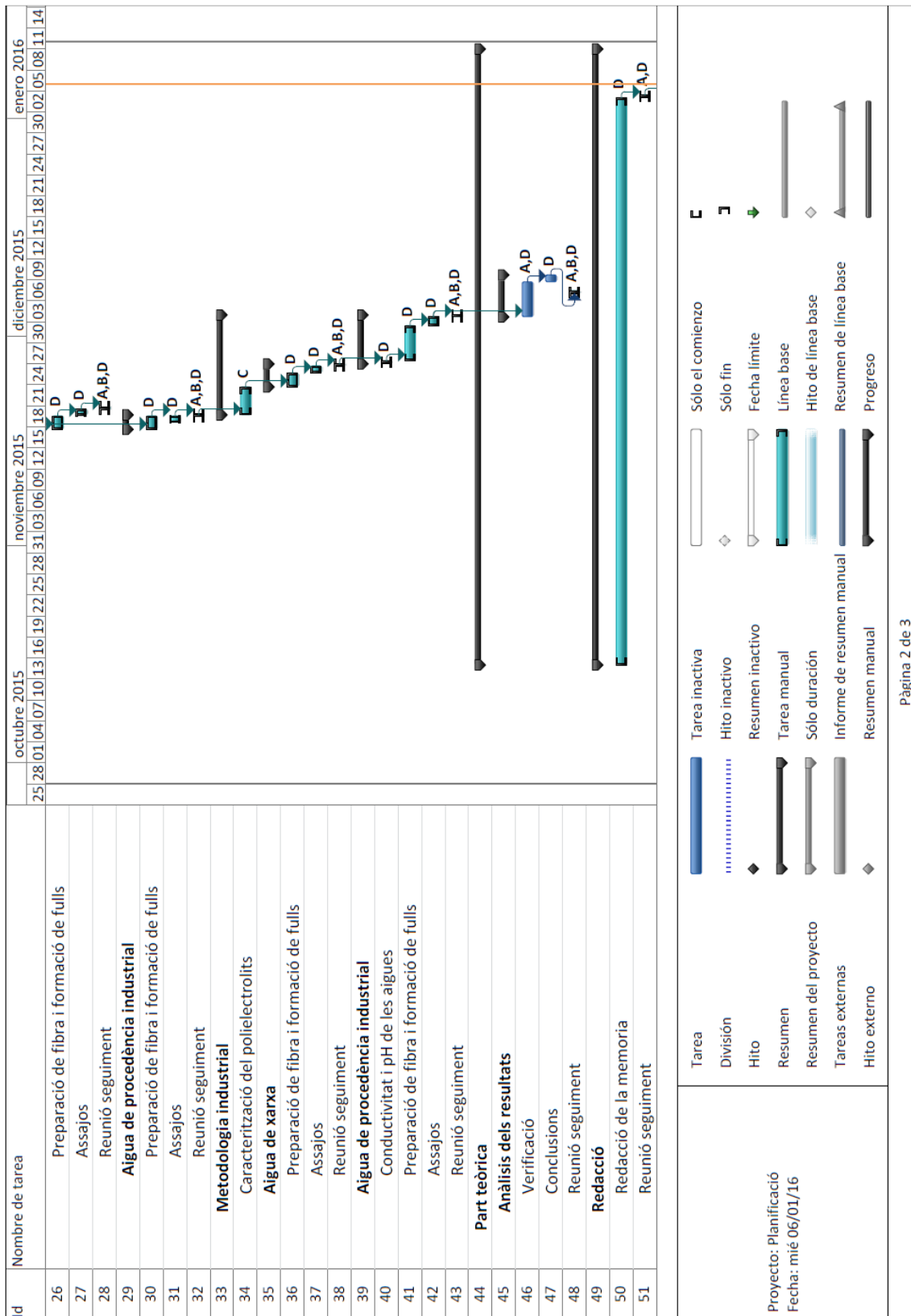


Figura 39 Planificació del projecte (part 2/3)

Aplicació de nanofibres lignocel·lulòsiques procedents de residus agrícoles en el procés de producció de paper reciclat

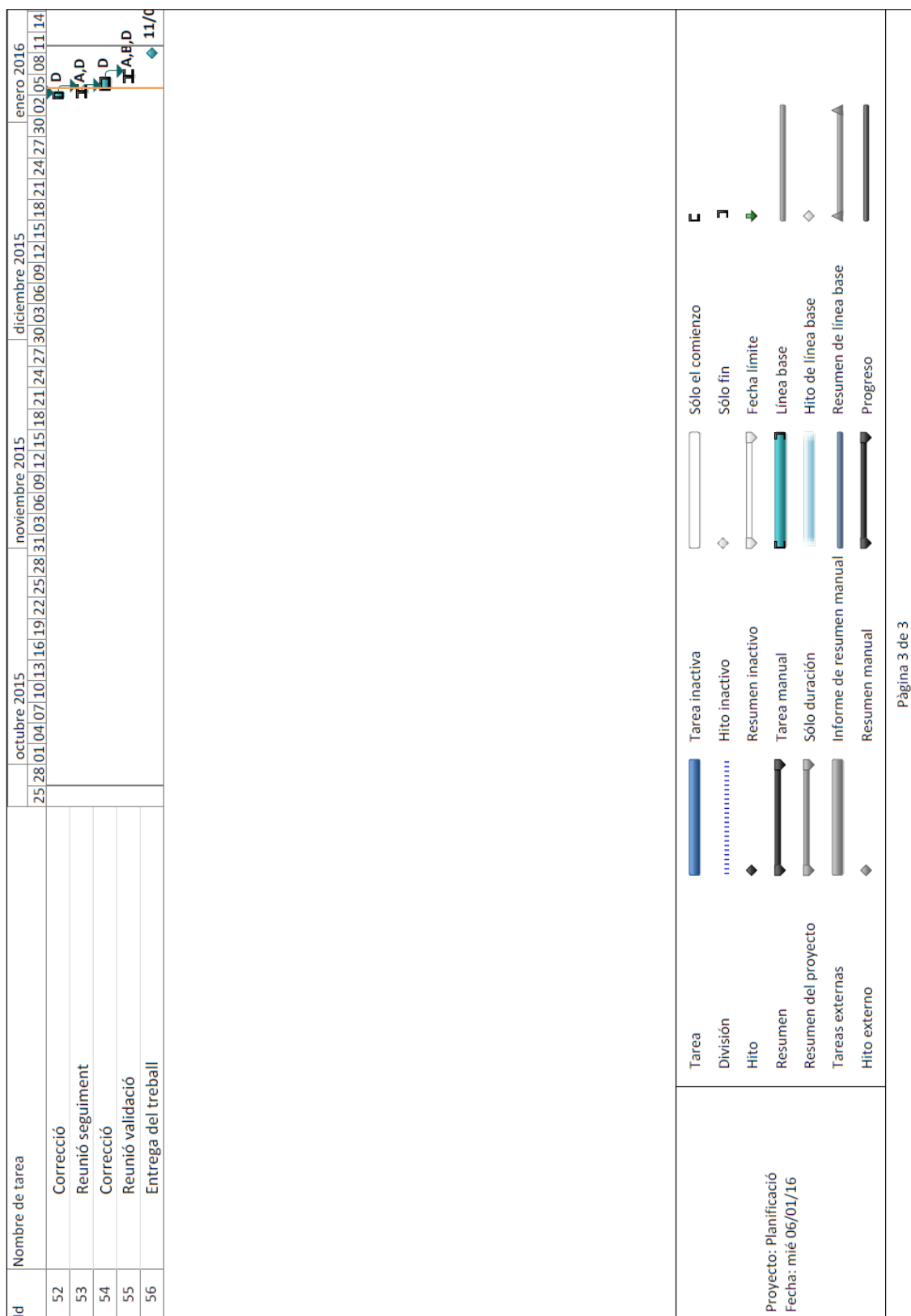


Figura 40 Planificació del projecte (part 3/3)

8 BIBLIOGRAFIA

- Boufi, S., & Gandini, A. (2015). Triticale crop residue: a cheap material for high performance nanofibrillated cellulose. *RSC Adv.*, 5(5), 3141–3151. <http://doi.org/10.1039/C4RA12918K>
- Chaker, A., Alila, S., Mutjé, P., Vilar, M. R., & Boufi, S. (2013). Key role of the hemicellulose content and the cell morphology on the nanofibrillation effectiveness of cellulose pulps. *Cellulose*, 20(6), 2863–2875. <http://doi.org/10.1007/s10570-013-0036-y>
- Contributor, B. (2015). GEA Niro Soavi's PandaPLUS 2000: Table Top Laboratory Homogenizer. BioProcess International. Retrieved 15 November 2015, from <http://www.bioprocessintl.com/news/gea-niro-soavis-pandaplus-2000-table-top-laboratory-homogenizer/>
- da Silva Perez, D., Dupont, C., Guillemain, A., Jacob, S., Labalette, F., Briand, S., ... Commandre, J.-M. (2015). Characterisation of the Most Representative Agricultural and Forestry Biomasses in France for Gasification. *Waste and Biomass Valorization*, 515–526. <http://doi.org/10.1007/s12649-015-9374-3>
- Delgado-Aguilar, M., González, I., Pèlach, M. A., De La Fuente, E., Negro, C., & Mutjé, P. (2015). Improvement of deinked old newspaper/old magazine pulp suspensions by means of nanofibrillated cellulose addition. *Cellulose*, 22(1), 789–802. <http://doi.org/10.1007/s10570-014-0473-2>
- Delgado-aguilar, M., González, I., Tarrés, Q., Alcalà, M., & Pèlach, M. À. (2015). Approaching a Low-Cost Production of Cellulose Nanofibers for Papermaking Applications, 10(3), 5345–5355.
- Delgado-Aguilar, M., Tarrés, Q., Pèlach, M. À., Mutjé, P., & Fullana-i-Palmer, P. (2015). Are Cellulose Nanofibers a Solution for a More Circular Economy of Paper Products? *Environmental Science & Technology*, 151008150758009. <http://doi.org/10.1021/acs.est.5b02676>
- Djblabcare.co.uk,. (2016). Sigma 6K15 - Large bench centrifuges - Centrifuges (UK centrifuge sales, service for centrifuges). Retrieved 17 November 2015, from https://www.djblabcare.co.uk/djb/product/68/Centrifuges-10680-Sigma_6K15
- DYCOMETAL, S. (2013). DYCOMETAL: Ensayos Ambientales: Cámara de Carbonatación. [Dycometal.blogspot.com.es](http://dycometal.blogspot.com.es). Retrieved 17 November 2015, from <http://dycometal.blogspot.com.es/2013/12/camara-de-carbonatacion.html>
- Hortal, J. A. (2007). *Fibras Papeleras*. Barcelona: Edicions UPC
- Espinosa, E., Tarrés, Q., Delgado-Aguilar, M., González, I., Mutjé, P., & Rodríguez, A. (2015). Suitability of wheat straw semichemical pulp for the fabrication of lignocellulosic nanofibres and their application to

- papermaking slurries. *Cellulose*, (61). <http://doi.org/10.1007/s10570-015-0807-8>
- Ferrer, A., Filpponen, I., Rodríguez, A., Laine, J., & Rojas, O. J. (2012). Valorization of residual Empty Palm Fruit Bunch Fibers (EPFBF) by microfluidization: Production of nanofibrillated cellulose and EPFBF nanopaper. *Bioresource Technology*, 125, 249–255. <http://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.08.108>
- Ferrer, A., Quintana, E., Filpponen, I., Solala, I., Vidal, T., Rodríguez, A., ... Rojas, O. J. (2012). Effect of residual lignin and heteropolysaccharides in nanofibrillar cellulose and nanopaper from wood fibers. *Cellulose*, 19(6), 2179–2193. <http://doi.org/10.1007/s10570-012-9788-z>
- Féliz, M. (2007). El riesgo ambiental en la producción de celulosa. Informe Uruguay, IV(254).
- González, I., Alcalà, M., Chinga-Carrasco, G., Vilaseca, F., Boufi, S., & Mutjé, P. (2014). From paper to nanopaper: evolution of mechanical and physical properties. *Cellulose*, 21(4), 2599–2609. <http://doi.org/10.1007/s10570-014-0341-0>
- Henriksson, G., Polymer and Fiber Science, in Fiber Separation. 2010, Royal Institute of Technology (KTH): Stockholm, Sweden.
- Kaith, B. S. (2011). Environment Benevolent Biodegradable Polymers: Synthesis, Biodegradability, and Applications. Berlin: Springer-Verlag.
- Lossada, A. A. (2012). Reciclado celulósico. Santa fe, Argentina: Red Iberoamericana.
- Li, Q. M. (2013). Nanocellulose Life Cycle Assessment. *Sustainable Chem. Eng.*(1), 919-928
- Libro 4 Papermaking Chemistry de la Colección “Papermaking Science and Technology”. Autores: Robert Bates, Peter Beijer y Barry Podd. Publicado por Finnisch Paper Engineers Association and Technical Association of Pulp and Paper Industry. Año 1999.
- Mellado, M. (2008). Antecedentes Sobre El Triticale En Chile Y Otros Paises, N° 183, 75.
- Minor, J. (1994). Hornification it's origin and meaning. *Progress in paper Recycling*, 9395.
- Organizacion de las Naciones Unidas Para Alimentacion y La Agricultura. (2013). Datos y cifras globales de productos forestales. *Estadísticas de Productos Forestales*.
- Panshin, A. Z. (1980). Textbook of Wood Technology. Nova York: McGraw-Hill.
- Pereira, P., Rosa, M., Cioffi, M., Benini, K., Milanese, A., Voorwald, H., &

- Mulinari, D. (2015). Vegetal fibers in polymeric composites: a review. *Polímeros*, 25(1), 9-22. <http://dx.doi.org/10.1590/0104-1428.1722>
- Pronyk, C., & Mazza, G. (2012). Fractionation of triticale, wheat, barley, oats, canola, and mustard straws for the production of carbohydrates and lignins. *Bioresource Technology*, 106, 117–124. <http://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.11.071>
- Rojo, E., Peresin, M. S., Sampson, W. W., Hoeger, I. C., Vartiainen, J., Laine, J., & Rojas, O. J. (2015). and Surface Properties of Nanocellulose Fibrils. *Journal of Polymers and the Environment*, 23(12), 1853–1866. <http://doi.org/10.1039/c4gc02398f>
- Saito, T., Kimura, S., Nishiyama, Y., & Isogai, A. (2007). Cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation of native cellulose. *Biomacromolecules*, 8(8), 2485–2491. <http://doi.org/10.1021/bm0703970>
- Sci-support.com,. (2016). Shimadzu UV-160 UV160 UV-Vis-NIR Spectrophotometer. For Sale, Price, Service, Repair.. Retrieved 17 November 2015, from <http://www.sci-support.com/items/Shimadzu-UV-160-UV160-UV-Vis-NIR-Spectrophotometer-1087.htm>
- Sánchez, L.M. & Inacio, D. “Optimización del sistema de retención”, Seminario de la parte húmeda de la máquina de papel, Girona, 28-29 de mayo de 2007.
- Smook, G. (1990). Manual para técnicos de pulpa y papel. Atlanta: TAPPI.
- Stationeryinfo.com,. (2016). Company Product Details - FRANK-PTI GmbH | Stationeryinfo.com. Retrieved 17 November 2015, from <http://www.stationeryinfo.com/companyproducts/53807fa94e7be2ff0954fe97/frank-pti-gmbh>