

## Treball final de grau

**Estudi:** Grau en Enginyeria Química

**Títol:** Aplicació superficial de nanofibres de cel·lulosa sobre suports de paper línia marró per dotar-los de propietats millorades

**Document:** Memòria

**Alumne:** Marc Gil Jou

**Tutor:** Marc Delgado Aguilar

**Departament:** EQATA

**Àrea:** Enginyeria Química

**Convocatòria (mes/any):** Juny/2017

# Índex de continguts

Abreviatures.....	6
Agraïments.....	7
1 Introducció.....	8
1.1 El sector de l'embalatge de productes agroalimentaris.....	9
1.2 El paper: composició, orígens i producció.....	11
1.2.1 Paper i fibres vegetals.....	11
1.2.2 Producció del paper.....	12
1.2.3 Estucat del paper al laboratori i a la indústria.....	15
1.3 Solucions biotecnològiques per la millora de propietats del paper.....	16
1.3.1 Refí enzimàtic del paper.....	17
1.3.2 Nanofibres de cel·lulosa.....	17
1.3.3 Addició de nanofibres de cel·lulosa en massa.....	19
1.3.4 Aplicació superficial de nanofibres de cel·lulosa.....	20
1.4 Agents per a la millora de propietats del paper.....	21
1.4.1 PVA.....	21
1.4.2 AKD.....	22
1.5 Objectius i abast.....	22
2 Materials i mètodes.....	24
2.1 Materials.....	24
2.1.1 Paper de línia marró.....	24
2.1.2 Pasta química blanquejada d'eucaliptus.....	24
2.2 Mètodes.....	24
2.2.1 Disseny experimental.....	24
2.2.2 Pasta de paper de línia marró.....	25
2.2.3 Refí enzimàtic.....	25

2.2.4	Addició de nanofibres de cel·lulosa en massa .....	26
2.2.5	Producció de suports de paper .....	26
2.2.6	Producció de nanofibres de cel·lulosa .....	27
2.2.7	Aplicació superficial de nanofibres de cel·lulosa .....	28
2.2.8	Anàlisi de la suspensió paperera i el paper .....	30
2.2.9	Anàlisi de les propietats físico-mecàniques i barrera del paper .....	32
3	Resultats i discussió.....	37
3.1	Avaluació de les pastes de paper de línia reciclat.....	37
3.2	Avaluació de les propietats físiques del paper.....	38
3.2.1	Gruix.....	38
3.2.2	Gramatge.....	40
3.2.3	Densitat i porositat.....	41
3.3	Avaluació de les propietats mecàniques.....	43
3.3.1	Paper de línia marró sense CNF-E en massa .....	43
3.3.2	Paper de línia marró amb 3% CNF-E en massa .....	47
3.3.3	Paper de línia marró sense CNF-E en massa i recobriment d'AKD .....	50
3.4	Avaluació de les propietats superficials: angle de contacte .....	51
3.5	Avaluació de les propietats barrera .....	54
3.5.1	Permeabilitat a l'aire .....	54
3.5.2	Permeabilitat al vapor d'aigua (WVTR) .....	63
3.5.3	Resistència a la grassa .....	73
3.5.4	Efecte dels agents superficials sobre les propietats barrera: FE-SEM .....	75
3.6	Determinació de l'alternativa òptima .....	79
4	Conclusions .....	80
5	Pressupost i planificació .....	82
6	Bibliografia .....	83

## Llistat de figures

Figura 1-1. Dades recollides el 2015 per l'INE sobre la distribució dels beneficis generats al sector secundari <sup>9</sup> .....	10
Figura 1-2. Evolució del consum de paper dividit per àmbits d'aplicació dels països de la UE inscrits al CEPI <sup>1</sup> .....	10
Figura 1-3. Esquema del procés d'obtenció del paper <sup>15</sup> .....	12
Figura 1-4. Premsa de sabata <sup>16</sup> .....	14
Figura 1-5. Esquema de la secció d'assecat del paper <sup>16</sup> .....	14
Figura 1-6. Exemple gràfic d'aplicació de nanofibres en el camp de la investigació mitjançant la tècnica d'aplicació amb barra i el size press <sup>17</sup> .....	15
Figura 1-7. Estucat per ganiveta <sup>18</sup> .....	16
Figura 1-8. Procés de nanodesestructuració en un homogeneïtzador <sup>50</sup> .....	18
Figura 1-9. Esquema de l'oxidació catalitzada per TEMPO <sup>26</sup> .....	19
Figura 1-10. Comparativa de l'evolució de la capacitat de drenatge en pasta mecànica de mola de pedra (SGW) amb refí mecànic i amb CNF <sup>30</sup> .....	20
Figura 1-11. Monòmer de l'alcohol de polivinil.....	21
Figura 1-12. Estructura química de l'AKD. R1 i R2 són cadenes de carboni <sup>47</sup> .....	22
Figura 2-1. Esquema del TFG.....	25
Figura 2-3. Aplicador superficial automàtic de barra.....	28
Figura 2-3. Barres utilitzades per a l'estucat dels fulls de paper.....	28
Figura 2-4. Distribució de capes en el paper.....	29
Figura 2-5. Aparell Schopper-Riegler adquirit de l'empresa PTI (Àustria).....	31
Figura 2-6. Equip MorFi per a la caracterització de les suspensions fibroses.....	31
Figura 2-7. Màquina universal d'assajos a tracció Instron de Metrotec (Espanya).....	32
Figura 2-8. Medidor de permeabilitat a l'aire Gurley.....	34
Figura 2-9. Representació gràfica de l'angle de contacte <sup>36</sup> .....	34
Figura 2-10. Disseny dels recipients utilitzats per a la mesura del WVTR.....	35
Figura 3-1. Gruix dels suports analitzats.....	39
Figura 3-2. Gramatge dels suports analitzats.....	40
Figura 3-3. Increment de gramatge en funció del tipus de suport i aplicació.....	41
Figura 3-4. Densitat dels suports utilitzats.....	42
Figura 3-5. Porositat dels suports analitzats.....	43
Figura 3-6. Valors de partida de LR: suports sense CNF-E en massa.....	44
Figura 3-7. Tracció: suports sense CNF-E en massa i aplicació superficial de CNF-T5.....	45
Figura 3-8. Tracció: suports sense CNF-E en massa i aplicació superficial de PVA.....	45
Figura 3-9. Tracció: suports sense CNF-E en massa i aplicació superficial de PVA+CNF-T5.....	46
Figura 3-10. Resum de l'evolució de la LR en suports sense CNF-E en massa.....	47
Figura 3-11. Valors de partida de LR: suports amb 3% CNF-E en massa.....	47
Figura 3-12. Tracció: suports amb 3% CNF-E en massa i aplicació superficial de CNF-T5.....	48
Figura 3-13. Tracció: suports amb 3% CNF-E en massa i aplicació superficial de PVA.....	49
Figura 3-14. Tracció: suports amb 3% CNF-E en massa i aplicació superficial de PVA+CNF-T5.....	49
Figura 3-15. Resum de l'evolució de la LR en suports sense CNF-E en massa.....	50

Figura 3-16. Tracció: efecte de l'AKD sobre la LR. ....	51
Figura 3-17. Angle de contacte: suports amb AKD (esquerra) i suports sense AKD (dreta). ....	53
Figura 3-18. Valors de partida de la permeabilitat a l'aire: suports sense CNF-E en massa. ....	54
Figura 3-19. Permeabilitat Gurley: suports sense CNF-E en massa i aplicació superficial de CNF-T5. ....	55
Figura 3-20. Permeabilitat Gurley: suports sense CNF-E en massa i aplicació superficial de PVA. ....	56
Figura 3-21. Permeabilitat Gurley: suports sense CNF-E en massa i aplicació superficial de PVA+CNF-T5. ....	57
Figura 3-22. Resum de l'evolució de la permeabilitat a l'aire en suports sense CNF-E en massa. ....	58
Figura 3-23. Valors de partida de permeabilitat a l'aire: suports amb 3% CNF-E en massa. ....	59
Figura 3-24. Permeabilitat Gurley: suports amb 3% CNF-E en massa i aplicació superficial de CNF-T5. ....	60
Figura 3-25. Permeabilitat Gurley: suports amb 3% CNF-E en massa i aplicació superficial de PVA. ....	61
Figura 3-26. Permeabilitat Gurley: suports amb 3% CNF-E en massa i aplicació superficial de PVA+CNF-T5. ....	61
Figura 3-27. Resum de l'evolució de la permeabilitat a l'aire en suports amb 3% CNF-E en massa. ....	62
Figura 3-28. Permeabilitat Gurley: efecte de l'AKD sobre el temps de pas de 100 mL d'aire. ....	63
Figura 3-29. Valors de partida de la permeabilitat al vapor d'aigua: suports sense CNF-E en massa. ....	64
Figura 3-30. Permeabilitat al vapor d'aigua: suports sense CNF-E en massa i aplicació superficial de CNF-T5. ....	65
Figura 3-31. Permeabilitat al vapor d'aigua: suports sense CNF-E en massa i aplicació superficial de PVA. ....	66
Figura 3-32. Permeabilitat al vapor d'aigua: suports sense CNF-E en massa i aplicació superficial de PVA+CNF-T5. ....	67
Figura 3-33. Resum de l'evolució de la permeabilitat al vapor d'aigua en suports sense CNF-E en massa. ....	68
Figura 3-34. Valors de partida de permeabilitat al vapor d'aigua: suports amb 3% CNF-E en massa. ....	68
Figura 3-35. Permeabilitat al vapor d'aigua: suports amb 3% CNF-E en massa i aplicació superficial de CNF-T5. ....	69
Figura 3-36. Permeabilitat al vapor d'aigua: suports amb 3% CNF-E en massa i aplicació superficial de PVA. ....	70
Figura 3-37. Permeabilitat al vapor d'aigua: suports amb 3% CNF-E en massa i aplicació superficial de PVA+CNF-T5. ....	71
Figura 3-38. Resum de l'evolució de la permeabilitat al vapor d'aigua en suports amb 3% CNF-E en massa. ....	72
Figura 3-39. Permeabilitat al vapor d'aigua: efecte de l'AKD. ....	73
Figura 3-40. Imatges FE-SEM suports sense AKD. De dalt a baix: referència, recobriment CNF-T5, recobriment PVA+CNF-T5. Les imatges de l'esquerra són de 200 augments i les de la dreta de 1000 augments. ....	76
Figura 3-41. Imatges FE-SEM suports amb AKD. De dalt a baix: referència, recobriment CNF-T5, recobriment PVA+CNF-T5. Les imatges de l'esquerra són de 200 augments i les de la dreta de 1000 augments. ....	77
Figura 3-42. Detall de la capa de CNF-T5 en una zona de fractura del paper. La imatge ha estat obtinguda a 10000 augments. ....	78
Figura 5-1. Diagrama de Gantt de les tasques generals del projecte. ....	82

## Llistat de taules

Taula 2-1. Solucions aplicades sobre la superfície del paper. Els percentatges són respecte el pes. ....	29
Taula 3-1. Llista de pastes utilitzades per desenvolupar el projecte.....	37
Taula 3-2. Anàlisi de la capacitat de drenatge de les suspensions papereres. ....	37
Taula 3-3. Resultats de l'anàlisi morfològic de les suspensions mitjançant l'equip MorFi. ....	38
Taula 3-4. Resultats angle de contacte al cap de 25s amb suports sense AKD. ....	52
Taula 3-5. Resultats angle de contacte al cap de 25s amb suports amb AKD. ....	52
Taula 3-6. Resultats de resistència a la grassa de suports sense AKD. ....	74
Taula 3-7. Resultats de resistència a la grassa de suports amb AKD. ....	74
Taula 5-1. Pressupost del projecte. ....	82

## Abreviatures

**°SR:** Grau Schopper-Riegler

**AKD:** Dímer d'Alquil Cetè

**BKHP:** Pasta kraft blanquejada de fusta de frondoses

**CNF:** Nanofibres de cel·lulosa

**CNF-E:** Nanofibres de cel·lulosa obtingudes mitjançant hidròlisi enzimàtica

**CNF-T5:** Nanofibres de cel·lulosa obtingudes mitjançant oxidació TEMPO a pH 10 i amb 5 mmol d'hipoclorit de sodi.

**FE-SEM:** Microscòpia electrònica de rastreig d'emissió de camp

**LR:** Longitud de ruptura

**NaBr:** Bromur de sodi

**NaClO:** Hipoclorit de sodi

**NaOH:** Hidròxid de sodi

**PVA:** Alcohol de Polivinil

**SI:** Sistema Internacional de mesura

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

**WVTR:** Water Vapor Transmission Rate

## Agraïments

Des de ben petit he tingut diverses concepcions del món que m'envoltava. Aquestes idees, en el fons abstractes, han anat evolucionant a mesura que he anat creixent. Considero, des del meu punt de vista, que l'etapa de la vida que més m'ha influït en l'adquisició de coneixement ha estat la universitària, no solament per la matèria impartida, sinó pels contactes personals que s'han anat fent i desfent al llarg dels quatre anys que he estat a la Universitat de Girona estudiant el Grau d'Enginyeria Química. Tot això, m'ha portat sempre a fer-me la mateixa pregunta: quins són els valors més importants d'una persona?

Per començar, la seguretat en un mateix, o dit d'una altra manera, tenir clar el que es pensa i el què es vol fer. En aquest primer punt voldria agrair els meus familiars propers, sobretot als pares, per tots els esforços que han posat en mi, fins i tot en els moments més difícils, perquè hagi estat capaç de mantenir el cap clar i l'autoestima elevada.

Tot seguit, es troba la confiança amb les persones. Aquí, voldria agrair als meus companys de 4t curs d'Enginyeria Química l'ajuda rebuda per millorar les meves capacitats de comunicació i treball en equip, característiques molt importants per treballar en desenvolupament d'idees.

Finalment, manca parlar de la perseverança. El fet és que no sempre s'obtenen bons resultats a la primera, i moltes vegades cal insistir molt per aconseguir allò que realment es busca. En aquest aspecte, vull agrair a tots els membres del grup LEPAMAP que m'han donat suport al llarg del desenvolupament del meu projecte, en especial al tutor, Marc Delgado-Aguilar, que m'ha aconsellat en tot moment sobre els camins que podia seguir.



# 1 Introducció

La demanda de paper s'incrementa dia rere dia, mentre que les zones forestals i agrícoles tenen una capacitat limitada per proveir els recursos necessaris per satisfer aquesta demanda. És per això que, polítiques de reutilització com el reciclatge del paper, estan agafant un rol preponderant a la indústria. D'acord amb les estadístiques que anualment publica la *Confederation of European Paper Industries* (CEPI), de mitjana, prop del 60% de les suspensions papereres a nivell mundial són de fibres secundàries <sup>1</sup>. En alguns graus, com el paper de diari o el cartró, aquest percentatge se sol situar prop del 100%. Per descomptat que, a dia d'avui, el reciclatge és la opció més sostenible des d'un punt de vista mediambiental, doncs la generació d'energia resultant d'incinerar el paper (segona alternativa) no compensa les emissions que se'n generen <sup>2</sup>. No obstant això, durant els processos de reciclatge, les fibres cel·lulòsiques experimenten una pèrdua de propietats irreversible. Aquesta pèrdua de propietats és conseqüència de diversos factors, entre els quals cal destacar el procés de cornificació i els danys estructurals que experimenten les fibres durant el procés de refinatge mecànic. Tanmateix, en cas que procedeixi, els processos de destintatge del paper també comporten pèrdues en les propietats físico-mecàniques del paper.

Tot i que no hi ha consens sobre la definició exacta de cornificació, la majoria dels autors coincideixen en que aquest fenomen inclou la reducció en la capacitat de retenció d'aigua a llarg termini i un increment de la seva rigidesa. Aquest procés es deu, principalment, als processos d'assecatge i posta de nou en suspensió <sup>3,4</sup>. Tanmateix, els processos de reciclat, tot i que estan orientats a millorar les propietats finals del paper, a llarg termini limiten les seves propietats, doncs es tracta d'un mecanisme de millorar agressiu basat en l'aplicació d'energia mecànica per incrementar la superfície específica de les fibres.

Per tot això, existeix una necessitat de desenvolupar metodologies de millora de les propietats que no malmetin les fibres a llarg termini i així incrementar la vida útil del paper. Tanmateix, el sector de l'emalatge està pràcticament ocupat pels materials plàstics derivats del petroli degut a les bones propietats físico-mecàniques i barrera que aquests tenen. És per això, que tant a nivell nacional com europeu s'estan invertint esforços en la cerca de materials lignocel·lulòsics substituïts del plàstic en aquest tipus d'aplicacions. El programa europeu HORIZON 2020, ja ha dipositat diverses inversions en projectes enfocats en productes cel·lulòsics o mesclades de cel·lulosa i biopolímers amb l'objectiu de fomentar el *packaging* sostenible <sup>5</sup>. Entre els diversos projectes es destaca la utilització de residus agrícoles com a matèria prima per el

desenvolupament d'embalatges <sup>6</sup> i també la incorporació de cel·lulosa provinent de palla de blat per al reforç d'àcid polilàctic, obtenint un plàstic anomenat SUSFOFLEX, per utilitzar al sector del *food packaging* <sup>7</sup>. Les nanofibres de cel·lulosa (CNF) també tenen un paper molt important en la consecució d'aquests objectius, doncs presenten una versatilitat i capacitat de funcionalització que permeten dotar als productes paperers de propietats especials que amb les tècniques convencionals no es poden assolir.

En aquest capítol es farà una exposició dels diferents elements que es tracten al llarg de la investigació feta en aquest treball final de grau i s'incidirà en tots els conceptes clau. Així doncs, primer de tot es descriurà quin és l'estat actual de l'embalatge d'aliments, com a font de motivació del projecte. A continuació, es farà un breu resum dels orígens del paper i la seva producció. També es comentaran els dos tractaments que s'utilitzaran per tal de reforçar el paper: refí enzimàtic i addició de CNF en massa. Finalment, s'incidirà en el tema principal del projecte que és l'aplicació de CNF a la superfície del paper, els seus beneficis i es conclourà amb els objectius establerts.

## 1.1 El sector de l'embalatge de productes agroalimentaris

Malgrat que pugui passar desapercebut en alguns casos, actualment el sector de l'embalatge ocupa prop del 2% del PIB dels països desenvolupats, del qual, prop de la meitat és destinat a l'embalatge d'aliments <sup>8</sup>. En concret, a Espanya, el 22,3% del capital generat pel sector secundari prové de la producció d'alimentació, begudes i tabac, segons l'INE <sup>9</sup>, la qual cosa informa de la necessitat de disposar dels recipients corresponents per contenir els productes (Figura 1-1).

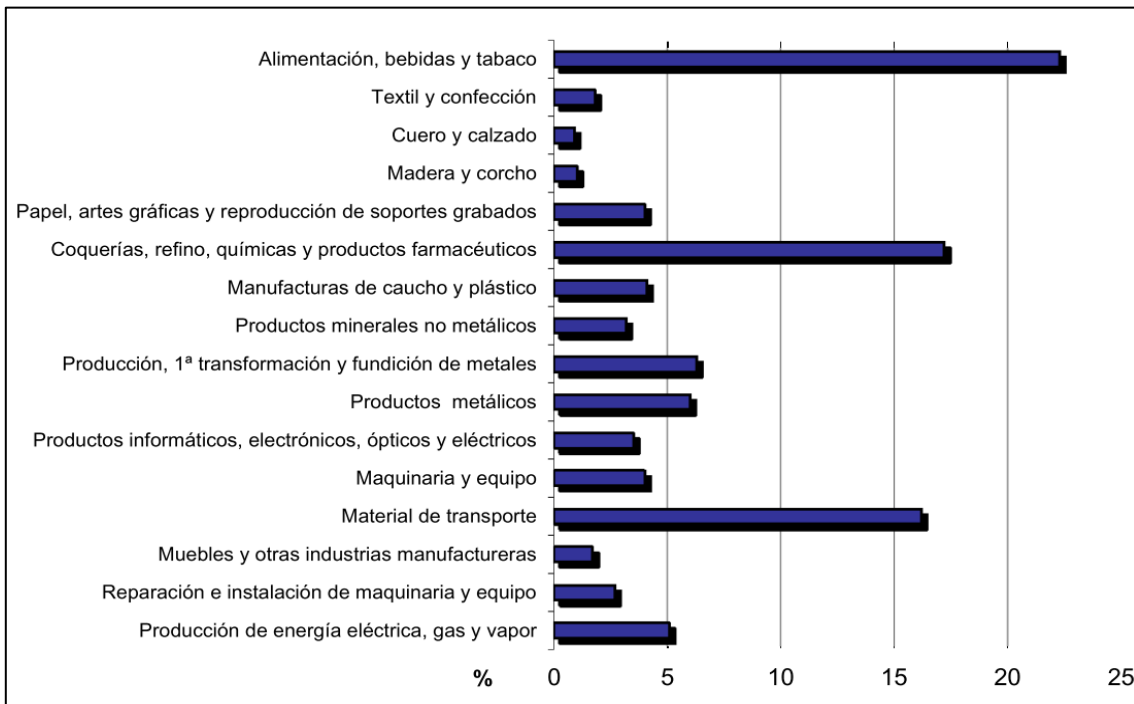


Figura 1-1. Dades recollides el 2015 per l'INE sobre la distribució dels beneficis generats al sector secundari <sup>9</sup>.

A escala europea, l'impacte del *packaging* dins la indústria paperera és molt accentuat, segons l'informe de l'any 2015 dut a terme per el CEPI, el qual, entre altra informació, proporciona el gràfic de l'evolució del consum de paper dividit per àrees d'aplicació (Figura 1-2):

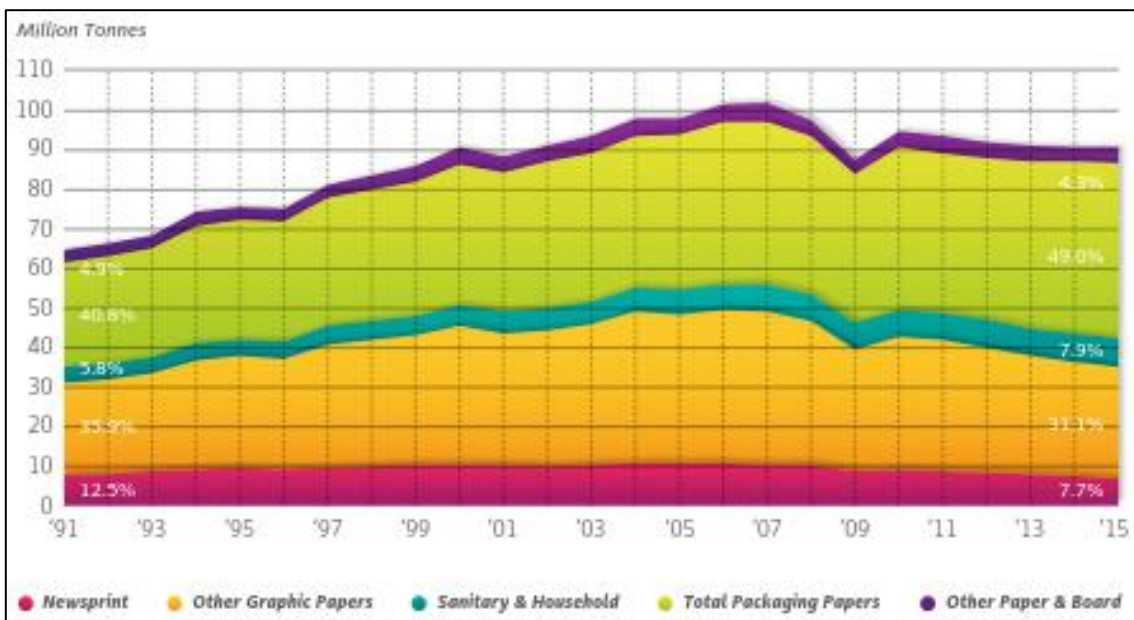


Figura 1-2. Evolució del consum de paper dividit per àmbits d'aplicació dels països de la UE inscrits al CEPI <sup>1</sup>.

A l'anterior Figura 1-2, s'observa com el consum global de paper augmenta alhora que ho fa el consum de paper dedicat al *packaging* (de color verd), el qual ocupava el 42,1% de la demanda l'any 1991 i va passar a ocupar el 50,3% de la demanda l'any 2015. Addicionalment, l'informe

preliminar CEPI 2016 <sup>10</sup>, indica un decrement del 0,1% de la producció de paper respecte el 2015 però un augment de producció d'aquest per a embalatge d'un 2,3%, reforçant més encara la influència del *packaging* dins el sector. A nivell mundial, el 2016 la producció va augmentar un 0,8%, assolint 410 milions de tones.

Pel que fa al terme dels embalatges, buscant a fonts bibliogràfiques es troben definits com una disciplina socio-científica que opera a la societat per assegurar l'enviament de béns en el consumidor de tal manera que s'entreguin en les millors condicions previstes pel seu ús <sup>11</sup>. En molts casos, els polímers biodegradables que s'utilitzen, entre els quals s'hi troba el paper, necessiten millores pel que fa a resistència i a les capacitats barrera <sup>12</sup>, per aconseguir d'aquesta manera que resultin més competitius en un mercat liderat per aquells provinents del petroli. És per aquest motiu que el sector ha anat desenvolupant noves tecnologies per tal de millorar les propietats tan físiques com barrera de l'oxigen, aigua i greixos d'aquests, entre les quals, convé destacar la utilització de CNF.

## 1.2 El paper: composició, orígens i producció

En els seus orígens, el paper va ser concebut com a mitjà d'escriptura. Prové del papir, inventat pels egipcis pels voltants del a 3000 a.C. Posteriorment, el xinès Ts'ai Lun, va inventar un substitut per al papir, fet de fibres d'escorça de morera i tractat amb calç, fibres de bambú i tela. A causa de la importància de l'invent, va ser preservat en secret durant segles fins que la tecnologia va ser descoberta per altres cultures <sup>13</sup>. Amb el pas dels anys, se li ha anat donant diferents aplicacions a banda de l'escriptura, convertint-se en un material molt polivalent i extensament utilitzat.

### 1.2.1 Paper i fibres vegetals

Com a producte, les característiques del paper venen definides, en part, per la composició química. Els components majoritaris de les polpes per a la seva fabricació, són la cel·lulosa, l'hemicel·lulosa i la lignina; en diferents proporcions, en funció de la font d'origen. La fusta de plantes coníferes, una matèria prima habitual, conté el 40-44% de cel·lulosa, el 25-30% d'hemicel·lulosa i el 24-33% de lignina <sup>14</sup>. No obstant, d'aquests anteriors components, el més important n'és el primer, i el que és necessari amb una major consistència dins la pasta ja que és l'element estructural. Per la seva banda, una quantitat òptima d'hemicel·lulosa aportarà una alta resistència mentre que s'intentarà eliminar la lignina de la polpa ja que, entre altres desavantatges, limita la capacitat d'inflament i de desfibril·lació, a banda del color marró, que

no interessa en impressió i escriptura. Si hi ha alta concentració de lignina al paper, les fibres seran rígides, fràgils i incapaces de formar enllaços forts entre elles <sup>14</sup>.

A part dels components majoritaris, hi ha altres constituents que formen part del paper: els elements de farciment, partícules minerals (p.ex.  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ) que omplen l'estructura fibrosa, tot potenciant propietats com la densitat, blancor, porositat o opacitat; i també hi ha els additius, que són utilitzats per modificar les propietats específiques i poden augmentar la resistència mecànica (p.ex. agents de resistència en sec, colorants, coles) <sup>15</sup>.

### 1.2.2 Producció del paper

Amb l'arribada a l'era industrial, Louis Robert va modelar la primera màquina de paper el 1796 prop de París, tot aconseguint la patent el 1799 i abandonant així la producció manual d'aquest recurs <sup>13</sup>.

El procés d'obtenció del paper, queda molt ben resumit en el següent esquema (Figura 1-3):

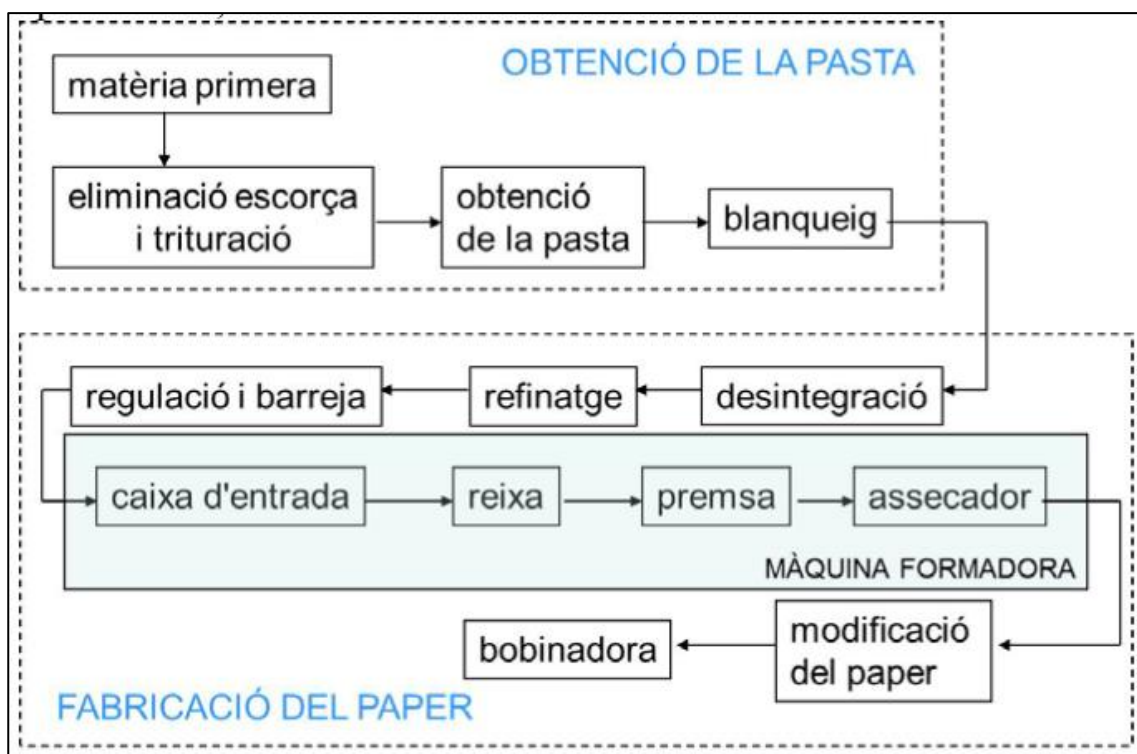


Figura 1-3. Esquema del procés d'obtenció del paper <sup>15</sup>.

Tal i com es mostra a la Figura 1-3, el procediment es divideix en dues etapes generals: l'obtenció de la pasta i posteriorment la del paper. La metodologia exacta difereix en funció de la màquina utilitzada i els usos que es vulguin atribuir al producte final. Malgrat això, els passos són pràcticament sempre els mateixos.

A la primera etapa, es poden produir dos tipus de pasta: mecànica i química <sup>16</sup>. La classificació pot variar en funció de la bibliografia consultada.

La fabricació de pasta mecànica consta d'una mola (Figura 1-4) que desfibra la matèria prima, afegint alhora aigua i passant la solució resultant per un garbell per tal de separar les partícules estranyes de les fibres (p.ex. terra, pols) <sup>16</sup>.

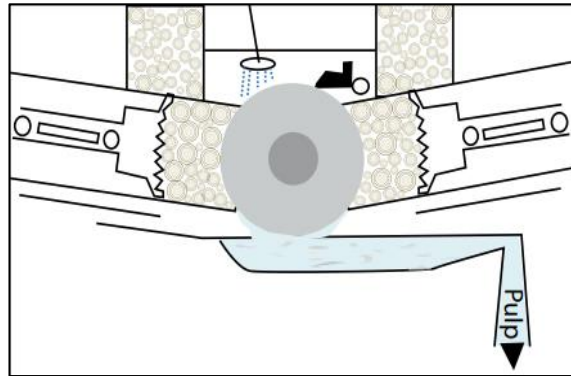


Figura 1-4. Mola rotatòria per la fabricació de pasta mecànica <sup>16</sup>.

En aquesta pasta, s'hi poden aplicar diversos tractaments tèrmics i químics. Aquí apareix la pasta termomecànica (TMP) i químico-termomecànica (CTMP). Per obtenir TMP, les estelles de fusta són sotmeses a un tractament amb vapor per ser estovades i posteriorment són enviades a un refinador de disc on les fibres són separades i seguidament garbellejades <sup>14,16</sup>. Es pot veure una representació d'un refinador de disc a la Figura 1-5. La CTMP, en canvi, és una variant de la TMP en la qual s'afegeix un reactiu (p.ex.  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{NaOH}$ , etanolamina) per tal de realitzar un tractament químic que facilitarà l'eliminació de la lignina <sup>14</sup>.

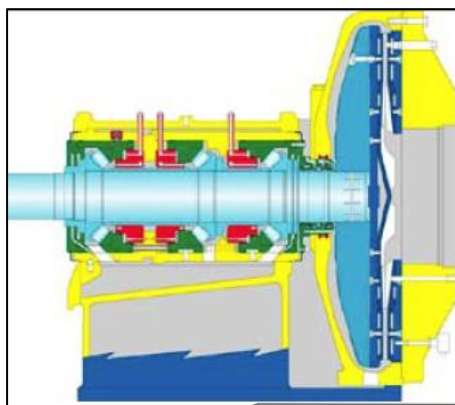


Figura 1-5. Refinador de disc simple <sup>16</sup>.

Per la seva banda, la pasta química es basa en la cocció de la matèria prima a 150-200°C i afegint productes químics. Un cop acabada, la pasta es renta i els reactius presents en l'anomenat licor de cocció es reciclen <sup>14,16</sup>.

Una vegada produïda la pasta se sotmet a processos de condicionament i blanqueig en una sèrie de tancs de flotació, on s'eliminaran els elements estranys restants i els components acolorits <sup>15</sup>.

A la segona etapa de l'obtenció del paper, la fabricació, es passa per les següents etapes <sup>15</sup>:

1. Desintegració: la pasta de paper es dispersa a una consistència molt baixa (aproximadament 1%) per evitar floculació.
2. Refinatge: activació dels ponts d'hidrogen mitjançant esforços tallants o enzims.
3. Regulació i barreja: s'afegeixen additius.
4. Màquina formadora: un cop surt de la caixa d'admissió, la pasta va a parar sobre la malla, on s'inicia el procés de drenatge de la major part de l'aigua de la suspensió. Si es vol obtenir paper sense cares diferenciades s'utilitza una malla superior que processa la cara de sobre drenant l'aigua mitjançant caixes d'aspiració, tot uniformitzant la dispersió dels fins en ambdues bandes <sup>16</sup>. A continuació, a la secció de premsat, s'extreu més aigua tot utilitzant corrons recoberts de feltre absorbent (Figura 1-4) que alhora donen forma plana.

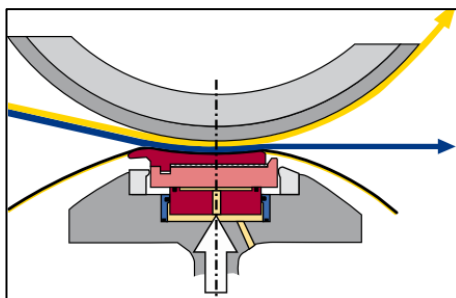


Figura 1-4. Premsa de sabata <sup>16</sup>.

Finalment, es fa passar el paper per una sèrie de corrons calents metàl·lics (Figura 1-5) que acabaran d'extreure tota la humitat.

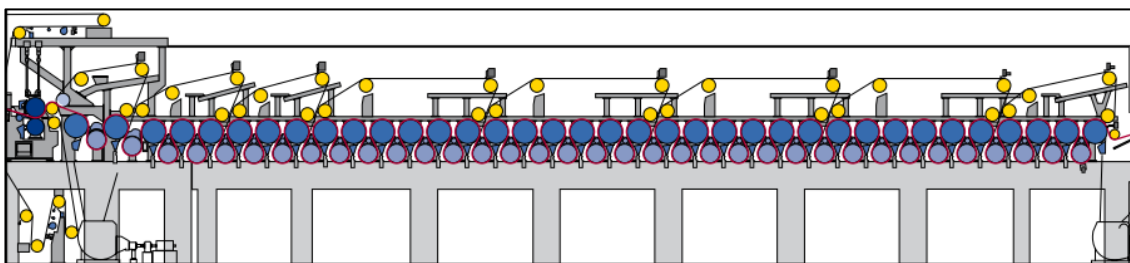


Figura 1-5. Esquema de la secció d'assecat del paper <sup>16</sup>.

5. Modificació del paper: s'apliquen tractaments superficials al paper com l'addició de CNF, l'acabat setinat o brillant, entre altres.



## 6. Bobinatge del producte.

### 1.2.3 Estucat del paper al laboratori i a la indústria

L'estucat del paper és una de les etapes finals del procés de formació del paper com s'ha fet esment a l'apartat anterior <sup>16</sup>. Aquesta tècnica aporta molta flexibilitat al procés ja que permet modificar les propietats del producte segons l'ús que se'n vulgui donar. No obstant això, la metodologia utilitzada a la indústria no és la mateixa que a la investigació i, per tant, tampoc ho són els resultats. En aquest apartat es pretén comentar diferents opcions que presenten cada sector.

Al laboratori hi ha diverses metodologies aplicables, però les més comunes són l'aplicació de barra i el *size press* <sup>17</sup>, de les quals se'n representa un esquema a la Figura 1-6:

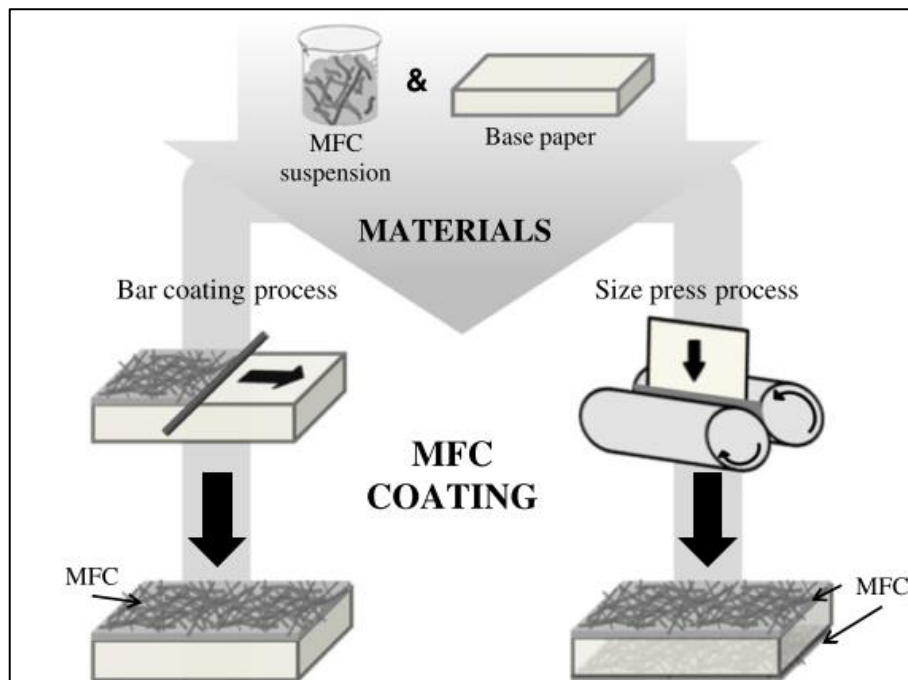


Figura 1-6. Exemple gràfic d'aplicació de nanofibres en el camp de la investigació mitjançant la tècnica d'aplicació amb barra i el *size press* <sup>17</sup>.

La diferència fonamental entre els dos processos de la Figura 1-6 és que l'aplicació de barra només permet treballar una cara a la vegada mentre que el *size press* permet treballar a les dues. Alhora, Lavoine et. al. van demostrar en un article que la tècnica de barra permet aplicar capes majors <sup>17</sup>. Aquestes vies serveixen per simular processos industrials.

A la indústria paperera hi ha també diversos mitjans per estucar paper amb additius líquids, el més destacat és l'estucat per ganiveta de la Figura 1-7:



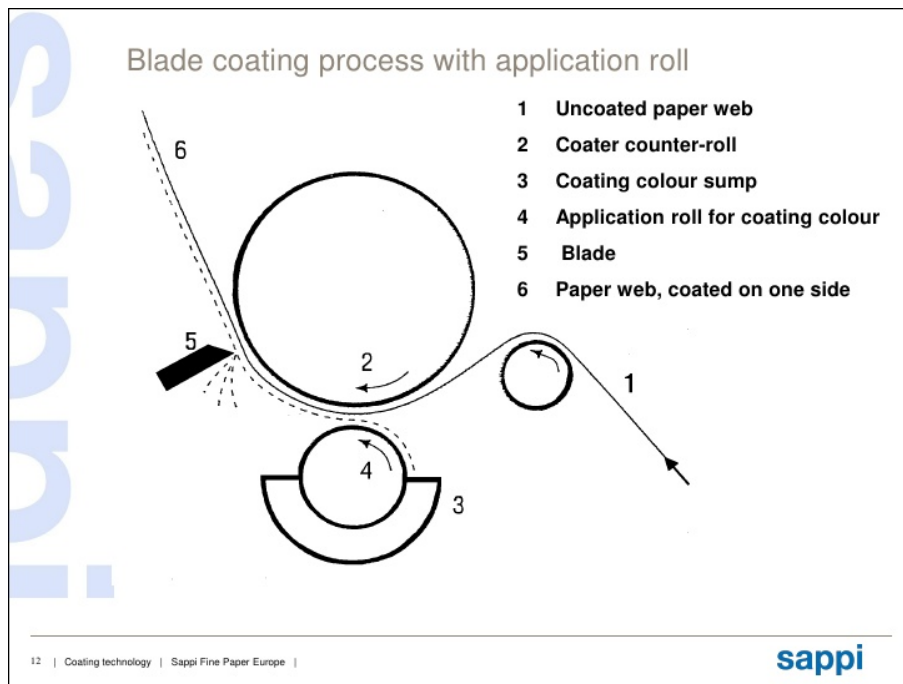


Figura 1-7. Estucat per ganiveta <sup>18</sup>.

El mètode d'aplicació de la Figura 1-7 es basa en la dispersió d'una solució a sobre del paper mitjançant corròns o difusors i la posterior eliminació de l'excés mitjançant una ganiveta, que alhora permet controlar el gruix de la capa i allisar la superfície <sup>18</sup>.

### 1.3 Solucions biotecnològiques per la millora de propietats del paper

El paper, és un material d'origen vegetal i biodegradable. Aquesta raó fa que el seu ús en sigui interessant pel fet que és un material ambientalment sostenible. Malgrat tot, el desavantatge que presenta enfront altres materials plàstics d'origen fòssil i no biodegradables que competeixen amb ell, és que presenta pitjors propietats mecàniques i barrera. Així doncs, les vies de promoure l'ús del paper dins la indústria del *food packaging* és dotar-lo de qualitats especials, com s'ha comentat anteriorment. Per dur a terme aquestes millores, hi ha diversos tractaments disponibles, entre els quals s'utilitzaran el refí enzimàtic i l'addició de CNF en massa, per tal d'obtenir suports més resistents i menys porosos. Addicionalment, l'aplicació superficial de CNF també és una metodologia que es pot utilitzar per a la millora de les propietats barrera del paper.

### 1.3.1 Refí enzimàtic del paper

L'ús d'enzims, permet un refinat de la fibra al llarg del temps d'actuació d'aquests, tot augmentant la superfície específica de les cadenes de cel·lulosa, dotant-les d'una major capacitat de formació d'enllaços pont d'hidrogen entre les diverses fibres, incrementant alhora la capacitat de drenatge i la fibril·lació<sup>19</sup>. D'aquests, en destaquen les cel·lulases, la funció de les quals és degradar les fibres cel·lulòsiques, dotant-les de les característiques comentades<sup>20</sup>.

Dins la família de les cel·lulases, les cel·lobiohidrolases o exo- $\beta$ -1,4-glucanases, no aporten un increment substancial de propietats al paper<sup>20</sup>, mentre que per altra banda les endo- $\beta$ -1,4-glucanases resulten més interessants ja que en les condicions adequades (càrrega d'enzim, pH, temperatura, consistència de suspensió de fibres i temps d'actuació) es poden obtenir importants millores de resistència a tracció segons un estudi realitzat al grup LEPAMAP l'any 2015<sup>19</sup> en el qual és buscaven els paràmetres òptims per a dur a terme la hidròlisi enzimàtica (el refinat) utilitzant com a suport mostres de diaris i revistes velles, amb les quals obtenir fibra destintada.

### 1.3.2 Nanofibres de cel·lulosa

Les CNF són fibres de cel·lulosa amb diàmetres que oscil·len entre 2 nm i desenes de nm i amb una longitud d'entre 100 nm i diversos  $\mu$ m; en funció de la naturalesa de cadascuna i del mètode de producció<sup>21</sup>. Aquestes són un recurs prometedor, en quan a la seva utilització com a reforç i millora de propietats de matrius polimèriques com és el paper.

Hi ha diferents vies per a l'obtenció d'aquestes CNF mecànicament: homogeneïtzació d'alta pressió, microfluïdització, *grinding*, trencament criogènic i ultrasonificació d'alta intensitat<sup>22</sup>; entre les quals es farà incís a la primera. No obstant, en tots els casos es necessita una gran quantitat d'energia, la qual va augmentant a mesura es van adquirint CNF de menor diàmetre<sup>22,23</sup>.

En l'homogeneïtzació, es fa passar una suspensió de fibres de cel·lulosa a molt elevada pressió a través d'una cavitat molt petita on les forces de fricció provoquen el trencament d'aquestes<sup>24</sup>, tot obtenint les CNF, de diàmetres molt menors, al cap de diverses passades per l'aparell. Es pot veure a la Figura 1-8 el detall de la cavitat interna de l'aparell on es generen les CNF.

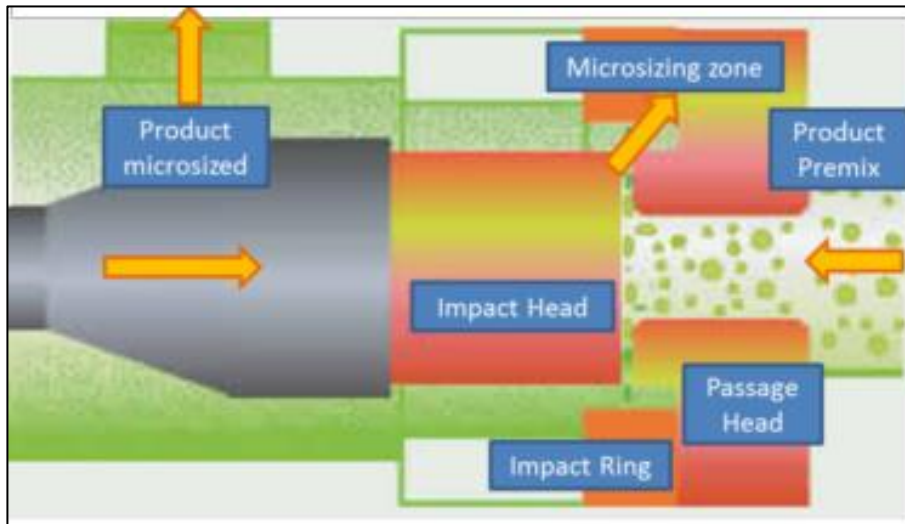


Figura 1-8. Procés de nanodesestructuració en un homogeneïtzador<sup>50</sup>

Per tal de disminuir el consum energètic i facilitar la desestructuració de la cel·lulosa durant l'homogeneïtzació a alta pressió, s'han ideat diferents tractaments previs a aquesta els quals destaquen sobretot la hidròlisi enzimàtica<sup>25</sup> i l'oxidació catalitzada per TEMPO<sup>26</sup>. En el primer pretractament, s'utilitzen endoglucanases per promoure la desestructuració de les parets cel·lulars. En el segon, es realitza una modificació superficial tot introduint grups carboxilat i aldehid a través d'una oxidació catalitzada per TEMPO. Més detalladament, es mostra un esquema a la Figura 1-9:

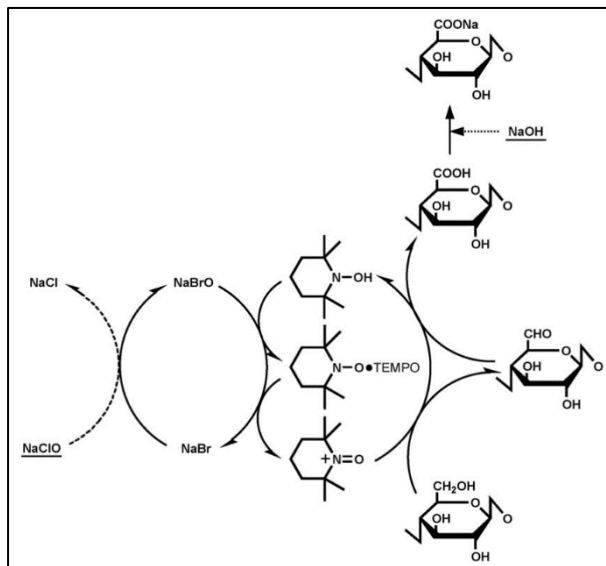


Figura 1-9. Esquema de l'oxidació catalitzada per TEMPO <sup>26</sup>.

El mecanisme de la Figura 1-9 es basa en l'addició de NaClO en una suspensió que conté fibres de cel·lulosa i NaBr en presència del catalitzador TEMPO, tot convertint l'OH primari del C6 de les cadenes de cel·lulosa en un grup carboxilat <sup>26</sup>. Al final del procés, s'observa que es genera una càrrega negativa a la superfície de les microfibril·les, resultant en una repulsió de les CNF que es formaran <sup>21</sup>.

En aquest àmbit i amb l'objectiu de realitzar una comparativa econòmica entre diferents tipus de CNF adicionades en una suspensió de BKHW (*Bleached Kraft Hardwood*), el grup LEPAMAP va dur a terme un estudi <sup>27</sup> on es va observar que malgrat que les CNF TEMPO resulten les més efectives per el reforç del paper (longitud de ruptura) però que alhora eren les més cares per aconseguir les mateixes propietats mecàniques respecte les altres, essent les CNF mecàniques les més barates i situant-se lleugerament per sobre es disposaven les CNF enzimàtiques, resultant també bastant competitives.

A causa de l'elevat cost del catalitzador TEMPO, Kutti et al. (2016) van investigar una via de recuperació d'aquest <sup>28</sup>. En els resultats s'ha destacat que l'ús d'extracció en fase sòlida mitjançant etanol i acetona podia ser un mètode potencial per estalviar costos en un futur. Concretament, en la recuperació d'una suspensió de polpa de bedoll blanquejada van obtenir fins a un 81% de rendiment de recuperació de TEMPO sòlid.

### 1.3.3 Addició de nanofibres de cel·lulosa en massa

Afegir CNF dins la polpa és un recurs utilitzat per millorar les propietats mecàniques del paper obtingut després de la seva corresponent formació. Un exemple clar, es troba a l'estudi realitzat

per González et al. el 2012<sup>29</sup> on es pot veure com la incorporació de CNF en polpa d'eucaliptus es correspon a un reforç important del producte, permetent disminuir la intensitat del tractament mecànic.

Malgrat tot, en l'estudi anterior i en posteriors com el de Delgado-Aguilar et al. el 2015<sup>30</sup>, es va demostrar que el procés d'addició de CNF en massa comporta un inconvenient: l'augment de la retenció d'aigua de la fibra, tal i com es pot veure a la Figura 1-10:

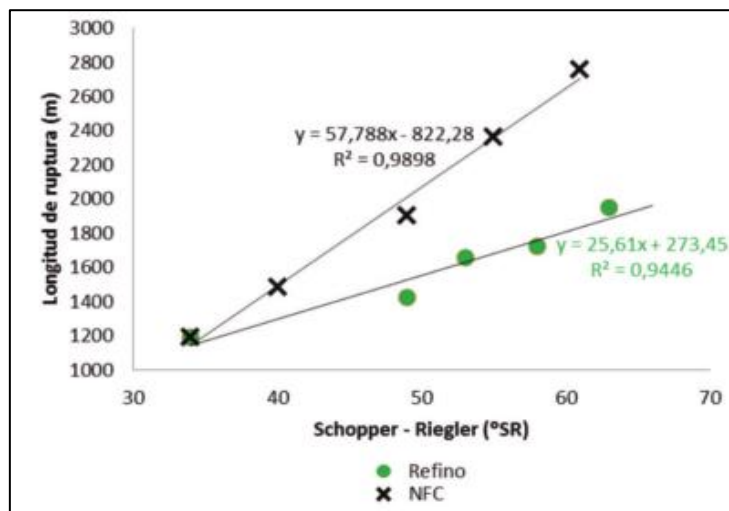


Figura 1-10. Comparativa de l'evolució de la capacitat de drenatge en pasta mecànica de mola de pedra (SGW) amb refí mecànic i amb CNF<sup>30</sup>.

A la present Figura 1-10 es pot interpretar una disminució de la capacitat de drenatge d'aigua, atribuïda a un augment de °SR (Grau Schopper-Riegler). Aquesta, com es pot veure, és molt pronunciada en el cas de l'ús de CNF i, per tant, serà un inconvenient a l'hora de processar la pasta de paper ja que aquesta resultarà més difícil d'escórrer abans d'entrar a la màquina de paper.

#### 1.3.4 Aplicació superficial de nanofibres de cel·lulosa

És comú veure en els processos de fabricació de paper l'aplicació de càrregues minerals a la superfície i a l'interior d'aquest per aportar noves característiques al paper, aconseguint un acabat especial com és el cas del paper setinat o el brillant i, de retruc, abaratint els costos de producció. La preocupació mediambiental de la societat ha fet que les noves tecnologies s'orientessin cap a un sector més respectuós amb el medi, tot apostant per productes de fonts renovables, com és el cas dels biopolímers<sup>31</sup>. És per aquest motiu, que es proposa l'ús de nanofibres de cel·lulosa com una via per ajustar-se al desenvolupament sostenible i a la millora del paper.

Aquesta capa de CNF superficial, pot aportar millores al paper, augmentant propietats barrera. Actualment, encara no s'ha desenvolupat molta recerca en aquest aspecte. Malgrat tot, s'han realitzat estudis com el Yaxi et. al. que indiquen com la resistència a tracció augmenta i la permeabilitat de l'aire disminueix <sup>32</sup>, alhora que Lavoine confirma aquestes capacitats i afegeix que també són efectives per evitar el pas de la grassa. No obstant, assegura que totes aquestes propietats es veuen influïdes pel tipus de suport utilitzat (el paper referència) i pel mètode d'aplicació, essent aquesta difícil de realitzar de forma homogènia <sup>17</sup>. També, des del grup LEPAMAP s'ha dut a terme investigació, tot obtenint prometedors resultats pel que respecta a la millora de propietats mecàniques del paper utilitzant CNF en massa i superficials <sup>33</sup>.

Adicionalment, afegir CNF a la superfície del paper, no causa el problema de la disminució de la capacitat de retenció d'aigua que comportava l'addició de CNF a la polpa abans de ser transformada <sup>30</sup>. El motiu és la capa s'aplica després de la formació del paper, a la secció d'estucat.

## 1.4 Agents per a la millora de propietats del paper

A part de l'ús de nanofibres hi ha altres substàncies que s'utilitzen per millora de propietats del paper. D'aquestes, convé destacar l'AKD (Dímer d'Alquil Cetè) i el PVA (Polivinil Alcohol), els quals poden ser una opció a tenir en compte si es vol obtenir un ampli ventall d'aplicacions pel paper en el sector del *packaging*.

### 1.4.1 PVA

L'alcohol de polivinil (PVA) és un polímer semicristal·lí, completament biodegradable, no és tòxic pels humans, és soluble en aigua, és resistent als agents químics i a la calor. La seva producció es duu a terme a partir de la hidròlisi del polivinil acetat <sup>34</sup>. La fórmula del seu monòmer és la de la Figura 1-11:

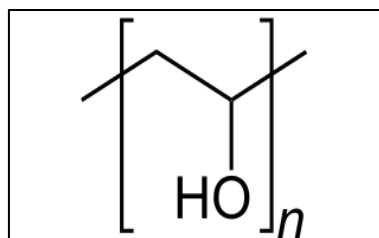


Figura 1-11. Monòmer de l'alcohol de polivinil.

El PVA s'ha estat utilitzant a la indústria del paper durant molt de temps a causa de la capacitat que té aquest de formar enllaços per pont d'hidrogen gràcies als grups alcohol, tot millorant les propietats mecàniques del paper. D'altra banda, la presència d'aquests grups també fa que tingui un comportament hidròfil i, per tant, que calgui dur a terme modificacions a la seva estructura química (amb etilè o silanol) per tal d'obtenir un comportament més hidròfob i poder millorar les seves propietat barrera al vapor d'aigua <sup>35</sup>.

#### 1.4.2 AKD

La humectació és el procés de transferència d'humitat als materials, el qual juga un rol molt important a la indústria paperera ja que el control d'aquesta és útil per diferents aplicacions del paper, com per exemple la impressió, on és important que la tinta quedi correctament retinguda sobre aquest <sup>36</sup>. El control d'aquesta propietat es duu a terme mitjançant el recobriment amb ceres. En el cas de caixes de cartró, les ceres s'utilitzen perquè el material ofereixi un cert grau d'hidrofobicitat i així millorar-ne la conservació en ambients més humits, on la interacció amb l'aigua fa disminuir-ne les propietats mecàniques <sup>37</sup>.

L'AKD (dímer d'alquil cetè) és un polielectròlit que es pot utilitzar com a substitut de les ceres ja que no dificulta el procés de reciclat del paper ni necessita altres components adhesius perquè quedi retingut a la superfície del paper, la qual cosa el converteix en un compost mediambientalment més sostenible que l'actual competència <sup>37</sup>. La seva estructura química és la de la Figura 1-12:

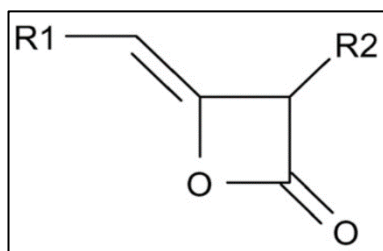


Figura 1-12. Estructura química de l'AKD. R1 i R2 són cadenes de carboni <sup>47</sup>.

### 1.5 Objectius i abast

Finalment, un cop plantejats els conceptes de la introducció, l'objectiu d'aquest TFG, doncs, és obtenir papers reciclats de línia marró amb majors propietats barrera, superficials i físico-mecàniques mitjançant l'aplicació superficial de nanofibres de cel·lulosa, modificades químicament si s'escau. El material de partida serà paper *flutting* comercial que es desintegrarà

per aconseguir una suspensió paperera. S'utilitzaran diferents metodologies per obtenir papers amb millor propietats que el paper original. Entre aquestes, cal destacar el refí enzimàtic i l'addició de CNF en massa. Aquestes dues estratègies situaran el nivell de propietats físico-mecàniques significativament per sobre del paper original. Tanmateix, per tal de millorar les propietats barrera i superficials, s'utilitzaran suspensions de CNF com a recobriment dels papers. La millora d'aquestes propietats ha de permetre la utilització dels papers obtinguts en el sector del *packaging*. Entre les propietats barrera, s'estudiarà la permeabilitat al vapor d'aigua, grassa i aire.

A partir de l'objectiu general presentat anteriorment, s'han generat una sèrie de subobjectius que desglossen el projecte en els següents punts:

1. Avaluar les propietats inicials mecàniques i barrera que ofereix el suport de partida sense modificar.
2. Determinar quin efecte produeix el refí enzimàtic de la polpa en el paper.
3. Avaluar els efectes del premsat mecànic, sobretot enfront les propietats barrera.
4. Aplicar CNF en la suspensió paperera per obtenir papers amb millors propietats barrera i mecàniques.
5. Estudiar els efectes que produeix l'aplicació superficial de CNF en suspensió en aigua.
6. Aplicar superficialment CNF amb PVA, un agent d'acoblament, per tal d'obtenir una bona interfase CNF-paper així com millorar les propietats barrera i mecàniques que ofereixen les CNF aplicades en suspensió aquosa.
7. Investigar la utilització d'AKD per tal de millorar propietats barrera i superficials, sobretot pel que fa al vapor d'aigua i a l'angle de contacte.
8. Determinar quin recobriment dels que s'aplicaran és el que ofereix el millor equilibri respecte la millora de propietats mecàniques i barrera en general.



## 2 Materials i mètodes

### 2.1 Materials

#### 2.1.1 Paper de línia marró

El paper *flutting*, és el suport principal que s'utilitzarà al llarg de la investigació, amb l'objectiu, com ja s'ha esmentat abans, d'obtenir millors propietats barrera.

Aquest material, en general conté la major part de fibra reciclada, la qual es troba mesclada amb fibra verge o, en determinats casos, es fabrica amb fibra 100% reciclada <sup>38</sup>. Presenta diversos usos: s'utilitza a la producció de cartró (la làmina central ondulada) i l'empaquetat d'aliments i altres béns diversos <sup>39,40</sup>.

En aquest projecte, la matèria prima s'ha extret d'una bobina proporcionada per l'empresa SAICA S.A. (Saragossa, Espanya).

#### 2.1.2 Pasta química blanquejada d'eucaliptus

La pasta química branquejada d'eucaliptus que s'utilitzarà per a la producció de CNF ha estat subministrada per Ence – Energía y cel·lulosa (Navia, Espanya). A diferència del *flutting* no s'utilitzarà per a la preparació de suports.

Aquesta pasta és molt valorada en el mercat paperer i té molts usos, per exemple: papers decoratius, multicapa, filtres, papers per impressió, escriptura i tissú <sup>41</sup>.

### 2.2 Mètodes

#### 2.2.1 Disseny experimental

Per realitzar el present treball, s'ha partit de l'esquema de la Figura 2-1. Segons aquest, s'assajaran diferents propietats físiques i barrera per tal de caracteritzar els suports i alhora veure si els tractaments que s'hi apliquen són suficients per complir els objectius plantejats. Aquests suports, són bàsicament *flutting* sol, biorefinat, amb CNF en massa i biorefinat i amb CNF en massa. A més, en aquest se li farà un tractament de premsat en alguns casos i llavors es realitzarà l'estucat d'aquest.

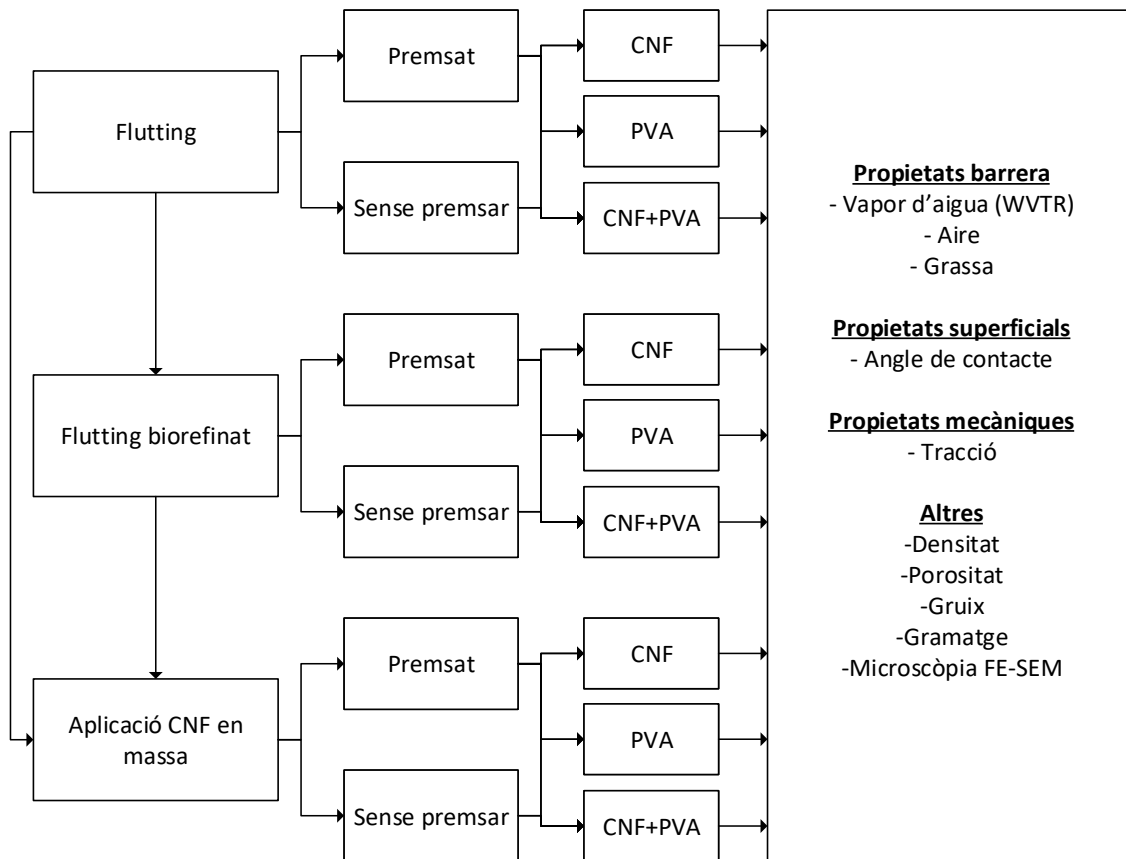


Figura 2-1. Esquema del TFG.

A part del procediment que es mostra a la Figura 2-1, en algun cas també es treballarà amb aplicació d'AKD a la superfície del paper per tal d'estudiar-ne l'efecte en suports *Flutting* sense tractar sols, amb CNF i PVA+CNF.

### 2.2.2 Pasta de paper de línia marró

Per produir pasta de paper *flutting* s'introdueix a dins un *pulper* semi industrial (Metrotec, Espanya) aigua i paper *flutting* per tal que en conjunt formin una suspensió amb consistència 5%. Es procedeix a l'obtenció de pasta reciclada tot desfibrant aquest paper a velocitat 1100 rpm durant 20 min. En acabar, es centrifuga i es desa dins de bosses a la nevera a 4°C per una adequada conservació. Prèviament s'anota la consistència mesurada amb una termobalança Denver model IR35M-000230V1 (Denver Instrument, Alemanya) per tal d'utilitzar-la en càlculs posteriors per a l'elaboració de fulls de paper.

### 2.2.3 Refí enzimàtic

Ja s'ha esmentat prèviament a la introducció com és l'efecte dels enzims sobre les propietats físico-mecàniques del paper <sup>19,20</sup>. Per a elaborar la hidròlisi es prepara una suspensió de pasta

de paper *flutting* al 5% de consistència, s'introdueix a un reactor agitat i calefetat junt amb un 10% de solució tampó àcid acètic/acetat de sodi sobre el pes total de la mescla perquè aquesta estigui a pH d'entre 4,8 i 5. Els reactius per a obtenir el tampó van ser proporcionats per Scharlab (Scharlau, Barcelona, Espanya) S'escalfa el conjunt a temperatura d'entre 60 i 65°C i s'agita. Un cop s'arriba a aquesta, s'afegeix l'enzim proporcionat per Sertec S.A. (Serzym50, Barcelona, Espanya) a una càrrega de 350 g/Tn fibra seca i es continua agitant durant 1h. Les condicions de treball són les òptimes per la obtenció d'elevades propietats mecàniques, tal i com va demostrar Delgado-Aguilar a la seva tesi doctoral <sup>2</sup>. Llavors, es desnatura l'enzim tot afegint NaOH concentrat, es renta la pasta obtinguda amb aigua i s'escorre amb un filtre al buit. Finalment es determina la consistència amb la mateixa termobalança de l'apartat 2.2.2 i es desa dins una bossa a la nevera a 4°C.

#### 2.2.4 Addició de nanofibres de cel·lulosa en massa

Amb l'objectiu de millorar les propietats del paper, es van addicionar CNF a les suspensions de pasta de paper *flutting*. En tots els casos, es va treballar amb un 3% de CNF respecte el total de la mescla de fibres i nanofibres. Primerament, es dispersen 30 g de fibra seca en el *pulper* de laboratori (Enjo Preciss, Besalú, Espanya) durant mitja hora. Tot seguit, s'afegeix la quantitat necessària de CNF i midó catiònic i sílice col·loïdal subministrats per Torraspapel S.A. (Sarrià de Ter, Catalunya, Espanya) en proporcions 0,5% i 0,8% respectivament en referència al pes sec de fibres. La mescla es manté sota l'acció del *pulper* durant 1h més i finalment s'aboca tot el contingut dins una gerra junt amb aigua per disminuir la consistència. En aquesta es continuarà agitant a velocitat lenta (300-400rpm) per tal que les CNF es mantinguin disperses i no s'aglomerin entre elles.

#### 2.2.5 Producció de suports de paper

Un cop obtinguda la pasta, es construeixen els fulls mitjançant filtració amb el formador isotròpic amb un assecador a pressió tipus *Rapid-Köthen* (ISP mod. 786 FH). Primer de tot es desfibra la pasta amb el *pulper* de laboratori durant 30 min. Seguidament es mesura quantitat de suspensió amb una proveta per obtenir el gramatge desitjat i s'introdueix a dins la columna de formació on prèviament s'han bombejat 4L d'aigua. El sistema augmenta el nivell de líquid fins a 7L i agita automàticament la suspensió. Després, es filtra la suspensió al buit i s'obté el paper mitjançant filtració amb una malla de 200 mesh de diàmetre de porus. Finalment s'asseca la forma durant 5 min en un assecador premsa. En el cas dels suports premsats, es realitza aquest amb una premsa (Metrotec, Sant Sebastià, Espanya) amb el paper moll sota 3 bars de pressió

durant 5 min i llavors s'assequen al mateix assecador 5 min. Posteriorment, es condicionen els papers 24h a 23°C i 50% d'humitat relativa en una cambra climàtica abans d'ésser assajats.

## 2.2.6 Producció de nanofibres de cel·lulosa

Aquest apartat engloba com s'han realitzat els pretractaments per a la producció de CNF per a l'elaboració del projecte, els quals inclouen la hidròlisi enzimàtica i l'oxidació TEMPO. Posteriorment es parlarà del procés de desestructuració de la composició fibrosa per a l'obtenció de les anteriors.

### 2.2.6.1 Hidròlisi enzimàtica

En el pretractament d'hidròlisi enzimàtica per a la producció de CNF-E es treballa amb una càrrega d'enzim equivalent a 350 g/Tn d'enzim (Novozym 476, marca comercial). S'afegeix 60 g de pasta seca BKHP amb aigua i un 10% w/w de solució tampó àcid acètic/acetat de sodi per obtenir una suspensió a pH 5 i consistència 5% sobre pes sec de fibra. S'escalfa el reactor de laboratori tot agitant la mescla fins a 60-65°C i una vegada assolit l'objectiu s'afegeix l'enzim i es deixa actuar durant 4h mantenint les condicions constants. Una vegada transcorregut el temps, s'afegeix NaOH 40% w/w per tal de desnaturalitzar l'enzim i finalitzar la seva activitat. Per acabar, es renta la pasta obtinguda amb aigua per tal d'eliminar les restes de sosa.

### 2.2.6.2 Oxidació TEMPO 10 amb 5mmol NaClO

La oxidació TEMPO a pH 10 s'ha dut a terme conforme amb la bibliografia publicada<sup>42</sup>. Es parteix de la matèria prima BKHP, de la qual 15 g secs es dispersen en aigua destil·lada junt amb catalitzador TEMPO (0,016g/g fibra seca) i NaBr (0,1g/g fibra seca) els quals s'agiten durant 15 min. Seguidament s'afegeix la quantitat necessària de NaClO al 15% per aconseguir una concentració de 5 mmol/g de fibra seca i s'addiciona NaOH continuadament per mantenir la solució a pH superior a 10, el qual s'anirà comprovant amb un pH-metre fins a arribar el punt en què aquest valor es mantingui constant i serà aleshores quan es donarà la reacció per finalitzada. Per últim, es renten amb aigua destil·lada les fibres tractades i es guarden a la nevera a 4°C. Tots els productes químics han estat subministrats per l'empresa Sigma-Aldrich (Barcelona-Espanya).

### 2.2.6.3 Desestructuració de les fibres cel·lulòsiques

Consultant la bibliografia disponible<sup>22</sup> es pot veure que hi ha diverses metodologies per a dur a terme el trencament de les fibres de cel·lulosa mecànicament. Per dur-ho a terme, s'ha utilitzat l'homogeneïtzador NS1001L PANDA 2000 DE Gea Niro Soavi (Parma, Italia).

El procés es realitza fent passar a través de l'aparell suspensions fibroses pretractades a consistència 1%. En el cas de les CNF-E, es van obtenir amb 3 passades a 300 bar, 3 a 600 bar i 3 a 900 bar, mentre que les CNF-T5 es van obtenir amb 6 passades a 900 bar. Posteriorment són emmagatzemades en ampolles de plàstic i conservades a 4°C a dins una nevera.

## 2.2.7 Aplicació superficial de nanofibres de cel·lulosa

### 2.2.7.1 Metodologia de l'aplicació superficial

Hi ha diverses metodologies que es poden emprar per a realitzar una o diverses capes d'imprimació superficial al paper. No obstant, els mètodes aplicats al laboratori i a l'empresa es poden obtenir resultats diferents. En el cas del laboratori, la qualitat d'aquesta dependrà molt del criteri de l'analista, les seves habilitats i el mètode en si, mentre que a l'empresa, bàsicament dependrà de la màquina que s'utilitzi i el seu estat; deixant de banda diferències d'escala de producció, materials i instruments utilitzats. Al laboratori, s'ha dut a terme aquesta mitjançant un aplicador de barra, basat amb la metodologia emprada per altres autors ja han utilitzat a les seves respectives investigacions<sup>32,17,43</sup>. L'aparell utilitzat (Figura 2-3 i Figura 2-3) és un aplicador automàtic de barra RK Control Coater proporcionat per Lumaquin S.A. (Montornés del Vallès, Barcelona, Espanya).

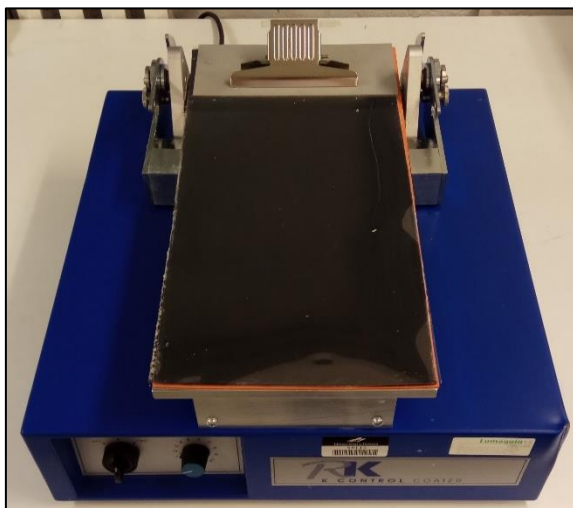


Figura 2-3. Aplicador superficial automàtic de barra.



Figura 2-3. Barres utilitzades per a l'estucat dels fulls de paper.

Per a realitzar l'estucat, es disposa el paper centrat a sobre la superfície d'aplicació i s'aguanta l'extrem amb una pinça, on també hi haurà subjecte entre les dues parts un paper amb un film superficial de polietilè, per assegurar una dispersió homogènia del recobriment. Tot seguit, es col·loca la barra i a davant d'aquesta i de manera que no toqui el paper a tractar, es distribueix la solució amb una xeringa. Finalment, es selecciona la velocitat d'aplicació i un cop acabat el procés s'asseca amb un assecador d'aire calent.

### 2.2.7.2 Solucions per a l'estucat

Al llarg de la pràctica, s'ha analitzat l'ús de diferents tipus de solucions pel recobriment de paper. Totes aquestes s'apliquen a una altura constant i amb la mateixa barra, en el projecte en qüestió, la que correspon al número 3 i a la velocitat 1 de l'aparell (75 cm/min). Aquestes s'expliquen a la Taula 2-1:

Taula 2-1. Solucions aplicades sobre la superfície del paper. Els percentatges són respecte el pes.

Tipus de solució	Mètode d'aplicació
CNF T-5 0,5%	S'apliquen 2 capes a banda i banda del paper
PVA 2%	S'apliquen 2 capes a banda i banda del paper
PVA 2% + CNF T-5 0,5%	S'apliquen 2 capes a banda i banda del paper
AKD 0,5%	S'aplica 1 capa a banda i banda del paper, després de la resta de solucions

Esquemàticament, les capes aplicades es disposen sobre el paper de la següent manera, tal com es veu a la Figura 2-4:

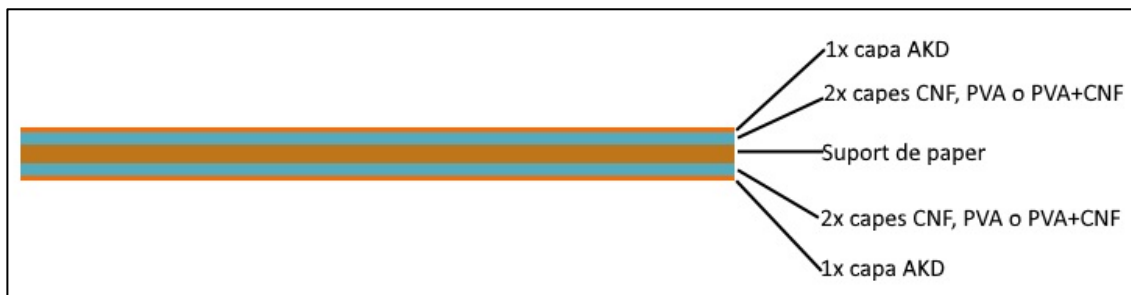


Figura 2-4. Distribució de capes en el paper.

Per preparar les solucions, s'utilitza la balança analítica i un cop mesurats els components, s'agiten aquelles que contenen nanofibres amb l'ultra agitador T25 Ultra Turrax® (IKA, Alemanya) durant 10 segons a velocitat mitjana per obtenir una dispersió homogènia.

Les solucions de PVA s'han preparat a partir d'una solució mare al 5% w/w feta a partir del producte sòlid comercial Kurarai POVAL 4-98 (Kurarai, Alemanya), el qual s'ha dissolt lentament en aigua destil·lada a 90°C de temperatura. D'altra banda, la solució d'AKD, el qual ha estat proporcionat per Torraspapel S.A. (Sarrià de Ter, Catalunya, Espanya), s'ha preparat a partir de la solució mare concentrada. Finalment, només cal esmentar que per cada capa s'utilitzen 4ml de la solució corresponent de la Taula 2-1.

## 2.2.8 Anàlisi de la suspensió paperera i el paper

### 2.2.8.1 Microscòpia FE-SEM

L'anàlisi per microscòpia dels suports de paper s'ha dut a terme mitjançant el microscopi electrònic de rastreig d'emissió de camp (FE-SEM) Tescan model MIRA 3 LMU (Brno, República Txeca), d'alta resolució, a un voltatge de treball de 7 kV. S'ha treballat a diversos augments en funció del tipus de mostra.

### 2.2.8.2 Capacitat de drenatge

Conèixer si la pasta és capaç de drenar ràpidament l'aigua que conté la suspensió és important ja que com s'ha esmentat anteriorment a la introducció, això afecta al grau de sequedat que s'assolirà a la malla i, per tant, servirà per establir les condicions de treball de la màquina de paper <sup>16</sup>. Per determinar-ho s'utilitza el mètode Schopper-Riegler <sup>44</sup> mitjançant un aparell estandarditzat. El procediment consisteix en preparar una solució d'1L amb 2g de fibra seca que s'haurà de desfibrar. S'introdueix la pasta al tanc de l'aparell el qual conté una malla que retindrà la fibra i s'observarà el comportament de l'aigua donant a aquesta l'opció de sobreixir per un orifici o travessar la pasta i sortir per una altre. Es recollirà l'aigua en uns recipients graduats especialment en les unitats adequades. Els graus Schopper (°SR) venen definits pels mL d'aigua que no s'han filtrat i han sortit per la boca del sobreixidor. Es pot veure una imatge de l'instrument a la Figura 2-5:



Figura 2-5. Aparell Schopper-Riegler adquirit de l'empresa PTI (Àustria).

### 2.2.8.3 Anàlisi morfològic de les suspensions fibroses

Mitjançant l'equip MorFi Compact analyser de TechPap (Grenoble, França) es pot determinar les característiques morfològiques de les fibres que es disposen en una suspensió paperera. El funcionament de l'aparell es basa en captar imatges augmentades de la suspensió i mitjançant un software especialment dissenyat (MorFi v8.2) obtenim valors de llargada de fibres, diàmetre, distribució de mides i quantitat de fins a la solució a partir de l'anàlisi de les fotografies. Per procedir a l'anàlisi es necessiten solucions d'1L de suspensió de fibres a una concentració de 0,25mg/L. A la següent Figura 2-6 es pot veure una imatge de l'equip utilitzat:



Figura 2-6. Equip MorFi per a la caracterització de les suspensions fibroses.



## 2.2.9 Anàlisi de les propietats fisico-mecàniques i barrera del paper

### 2.2.9.1 Longitud de ruptura

La longitud de ruptura és la màxima que pot aguantar una proveta de paper de longitud infinita suspesa per un extrem sense trencar-se per acció del seu propi pes. Les unitats que s'expressa en SI són els metres (m).

Aquesta és una dada que s'obté mitjançant l'assaig de tracció, el qual s'ha dut a terme amb la màquina universal d'assajos Instron (Figura 2-7) de Metrotec (Espanya) amb una cel·la de càrrega de 2,5k kN. Les condicions d'assaig venen definides a través de la normativa ISO 1924-2<sup>45</sup>. Les mordasses de la màquina estaven separades una distància de 150 mm i les provetes eren de 180x15 mm de llargada i amplada, respectivament, amb gruix variable, mesurat amb un micròmetre.



Figura 2-7. Màquina universal d'assajos a tracció Instron de Metrotec (Espanya).

Per a calcular el valor de la longitud de ruptura a partir del valor de càrrega de ruptura en N proporcionada per l'aparell d'assajos de tracció, es fa ús de la següent fórmula:

$$LR[m] = \frac{1000}{g} \left( \frac{F_{m\grave{a}x}}{g_r} \right)$$

On:

$g$  = gravetat ( $9,81\text{m/s}^2$ )

$a$  = amplada proveta [m]

$F_{\text{màx}}$  = força màxima proporcionada per l'aparell [N]

$g_r$  = gramatge del paper [ $\text{g/m}^2$ ]

### 2.2.9.2 Densitat i porositat

La densitat del paper es calcula a partir del gramatge i l'espessor d'aquests a partir de la fórmula:

$$\rho\left[\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}\right] = \frac{g_r}{e}$$

On:

$g_r$  = gramatge del paper [ $\text{g/m}^2$ ]

$e$  = espessor o gruix [ $\mu\text{m}$ ]

Es mesura el gramatge a partir de la pesada d'una àrea coneguda de paper i el gruix es mesura amb el micròmetre (Starret, Espanya). El gramatge es calcula a partir del pes de la mostra seca.

La porositat és una propietat proporcional a la densitat, que indica el % de volum buit en una mostra de paper. Aquesta s'expressa de la següent manera:

$$P[\%] = (1 - \rho/\rho_{\text{cel}}) \cdot 100$$

On:

$\rho$  = densitat del paper [ $\text{g/cm}^3$ ]

$\rho_c$  = densitat cel·lulosa ( $1,5 \text{ g/cm}^3$ )

### 2.2.9.3 Permeabilitat Gurley

La mesura de permeabilitat Gurley es fa mitjançant un instrument que aplica un flux d'aire de 100mL a una pressió determinada a través d'una fulla de paper. La superfície d'assaig és de  $6,42 \text{ cm}^2$ . Es realitza l'assaig d'acord a les pautes indicades a la norma ISO 5636-5<sup>46</sup>. Per fer la mesura, s'utilitza l'instrument de la Figura 2-8:



Figura 2-8. Medidor de permeabilitat a l'aire Gurley.

#### 2.2.9.4 Angle de contacte

A través de l'angle de contacte es pot establir com es comporta la superfície del paper enfront de l'aigua. Així doncs, el que es mesura és l'angle que forma una gota d'aigua sobre una superfície de paper tal i com es mostra a la Figura 2-9:

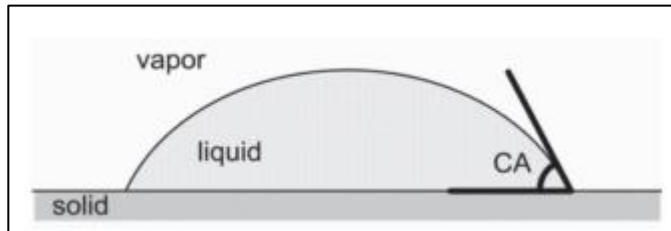


Figura 2-9. Representació gràfica de l'angle de contacte <sup>36</sup>.

La determinació de l'angle de contacte es fa mitjançant l'equip KRÜSS model DSA25B (KRÜSS GmbH, Alemanya) que mitjançant una càmera fotogràfica i el software proporcionat amb l'aparell es pot obtenir mesures d'aquest al llarg d'un temps determinat. El procediment a seguir és col·locar el suport pla sobre la plataforma de mesura, ajustar la línia de base, abocar una gota d'aigua amb una xeringa d'agulla que ja està incorporada i finalment, esperar a que es generi la taula de resultats.

Un angle de contacte inferior a 90° indica que la gota d'aigua té tendència a escampar-se per la superfície i, per tant, aquesta té caràcter hidrofílic; d'altra banda, un angle de contacte major a 90° indica que la superfície repel·leix l'aigua i, per tant, que mostra un comportament hidrofòbic <sup>36</sup>. Alhora, l'angle de contacte es veu influenciat per la geometria superficial de la mostra, de

manera que la rugositat/llisor d'aquesta pot afectar a la impregnació o repulsió de líquid segons l'estructura química del sòlid. És aquesta rugositat la qual permet obtenir materials superhidrofòbics, amb angles de contacte superiors a  $150^\circ$ <sup>47</sup>, ja que en superfícies idealment llises, l'angle teòric màxim assolible no pot superar els  $120^\circ$  segons la hidrofobicitat química<sup>36</sup>.

#### 2.2.9.5 Water Vapor Transmission Rate (WVTR)

El WVTR serveix per mesurar la permeabilitat del paper enfront del vapor d'aigua. Aquest valor correspon a la quantitat de vapor d'aigua que prové de l'atmosfera per unitat d'àrea i temps que és capaç de travessar un full de paper. En el SI les seves unitats són  $g/(m^2 \cdot dia)$ .

L'assaig es realitza utilitzant uns recipients especialment modificats segons la norma Tappi T 448 om-97<sup>48</sup>, els quals contenen un forat de diàmetre conegut i una estructura que permet la subjecció d'una proveta circular de paper. A l'interior d'aquests s'hi col·loca gel de sílice. Es troba representat a la Figura 2-10:

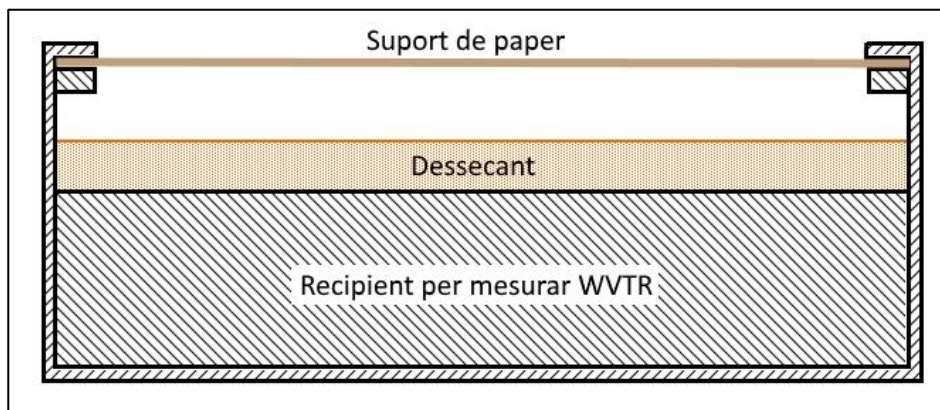


Figura 2-10. Disseny dels recipients utilitzats per a la mesura del WVTR.

Per dur a terme l'assaig es col·loca una proveta de paper circular i una capa de 30 g de gel de sílice (assecat a l'estufa) a l'interior del recipient. En aquest projecte, el gel ha estat obtingut de Scharlab (Scharlau, Barcelona, Espanya). Es pesa el conjunt en l'estat inicial i es mesura el pes al llarg de diversos dies mitjançant una balança analítica de precisió 0,1 mg per tal de determinar el valor de WVTR. Entre les mesures, el recipient s'ha de guardar dins la cambra climàtica a 50% d'humitat relativa i  $23^\circ\text{C}$ .

#### 2.2.9.6 Resistència a la grassa

Mitjançant l'assaig de resistència a la grassa es determina la capacitat que tenen els suports de paper de repel·lir aquesta. Segons la norma Tappi T 559 pm-96<sup>49</sup>, es preparen un total de 12 solucions test que contenen diferents proporcions d'oli de ricí, toluè i n-heptà que s'emmagatzemaran en recipients amb comptagotes de vidre.

Per dur a terme l'assaig, s'aboca una gota del kit que té una concentració mitjana d'oli sobre el suport a assajar. Al cap de 15s s'elimina el sobrant amb un cotó net i s'observa si la gota ha deixat una marca fosca. Si és el cas, no s'ha superat el test i es continua amb kits de menor nombre fins que no quedi marca; si no queda una marca fosca, vol dir que s'ha superat el test i es continua amb kits de major nombre fins que quedi marca. El resultat s'expressa amb l'últim número de kit que la mostra de paper ha superat.

### 3 Resultats i discussió

#### 3.1 Avaluació de les pastes de paper de línia reciclat

Tal i com ja s’ha comentat a l’apartat de materials i mètodes, la matèria prima que s’utilitzarà per desenvolupar tot el projecte és el paper *flutting*. A partir de la desintegració d’aquest, se n’obindrà la pasta, una fracció de la qual s’ha sotmès a un tractament de refinat enzimàtic. Eventualment, també s’afegirà 3% de CNF-E en elles amb l’objectiu de millorar-ne les propietats mecàniques i barrera, tal i com es mostra a la Taula 3-1:

Taula 3-1. Llista de pastes utilitzades per desenvolupar el projecte.

Pastes utilitzades
<i>Flutting</i>
<i>Flutting</i> biorefinat
<i>Flutting</i> + 3% CNF-E
<i>Flutting</i> biorefinat + 3% CNF-E

D’aquestes quatre suspensions papereres de la Taula 3-1, se n’han realitzat dos assajos diferents: la determinació de la capacitat de drenatge mitjançant l’equip Schopper-Riegler i l’anàlisi morfològic de les fibres amb l’equip MorFi.

A la següent Taula 3-2 s’han recollit els resultats obtinguts de l’anàlisi de la capacitat de drenatge:

Taula 3-2. Anàlisi de la capacitat de drenatge de les suspensions papereres.

Suspensió	°SR
<i>Flutting</i>	41
<i>Flutting</i> biorefinat	40
<i>Flutting</i> + 3% CNF-E	54
<i>Flutting</i> biorefinat + 3% CNF-E	55

Aparentment, tal com mostra la Taula 3-2, el procés de refinat enzimàtic sobre la polpa de paper reciclat no provoca un efecte significatiu en la retenció d’aigua, ja que els valors de °SR només

difereixen d'una sola unitat si es compara els casos amb i sense CNF de forma aïllada. Ara bé, tal i com van argumentar Delgado-Aguilar et. al. a l'article que van publicar l'any 2015<sup>30</sup>, l'addició de CNF a l'interior de la suspensió paperera provoca un augment de la retenció d'aigua ja que les CNF, de mida molt inferior a les fibres de paper, es situen entre aquestes últimes tot dificultant el pas de l'aigua alhora del seu elevat grau higroscòpic, provocat per l'elevada capacitat de les CNF a l'hora de formar enllaços per ponts d'hidrogen<sup>50</sup>. Aquest fenomen pot resultar problemàtic a l'hora de treballar amb la pasta ja que l'extracció de l'aigua abans d'entrar a la màquina de paper resultarà més complicada.

Pel que fa a l'anàlisi morfològic de les fibres, es van obtenir els resultats de la Taula 3-3:

Taula 3-3. Resultats de l'anàlisi morfològic de les suspensions mitjançant l'equip MorFi.

Suspensió	Longitud fibres ( $\mu\text{m}$ )	Diàmetre fibres ( $\mu\text{m}$ )	Fins (%)
Flutting	844,33 $\pm$ 46,77	20,93 $\pm$ 0,42	13,45 $\pm$ 0,73
Flutting biorefinat	768 $\pm$ 94,75	19,8 $\pm$ 0,2	14,05 $\pm$ 0,44

La Taula 3-3 mostra lleugeres diferències morfològiques provocades pel refinat enzimàtic. El diàmetre mitjà i la longitud de les fibres de la suspensió refinada és menor que el de les fibres de la suspensió sense tractar. Aquest lleuger efecte es pot atribuir a l'activitat de l'enzim utilitzat, el qual ha augmentat lleugerament la superfície específica de les fibres per tal de realitzar enllaços per pont d'hidrogen entre elles.

Pel que fa a les suspensions amb CNF-E adicionades en massa, tal i com s'ha comprovat al laboratori, el seu anàlisi no resultarà d'utilitat ja que els resultats són els mateixos que els de la Taula 3-3. El motiu és que la mida de les CNF es troba sota els límits de quantificació de l'equip MorFi que s'utilitza i, per tant, aquest no serà capaç d'aportar-nos cap informació addicional respecte els dos casos anteriors.

## 3.2 Avaluació de les propietats físiques del paper

En aquest apartat es presenten els valors obtinguts que determinen les propietats físiques dels suports de paper produïts i en permetran fer-ne un anàlisi previ al de les propietats físiques i barrera. Aquests, corresponen als assajos del gruix, gramatge, densitat i porositat.

### 3.2.1 Gruix

Els gruixos dels diferents suports utilitzats es troben classificats a la Figura 3-1:

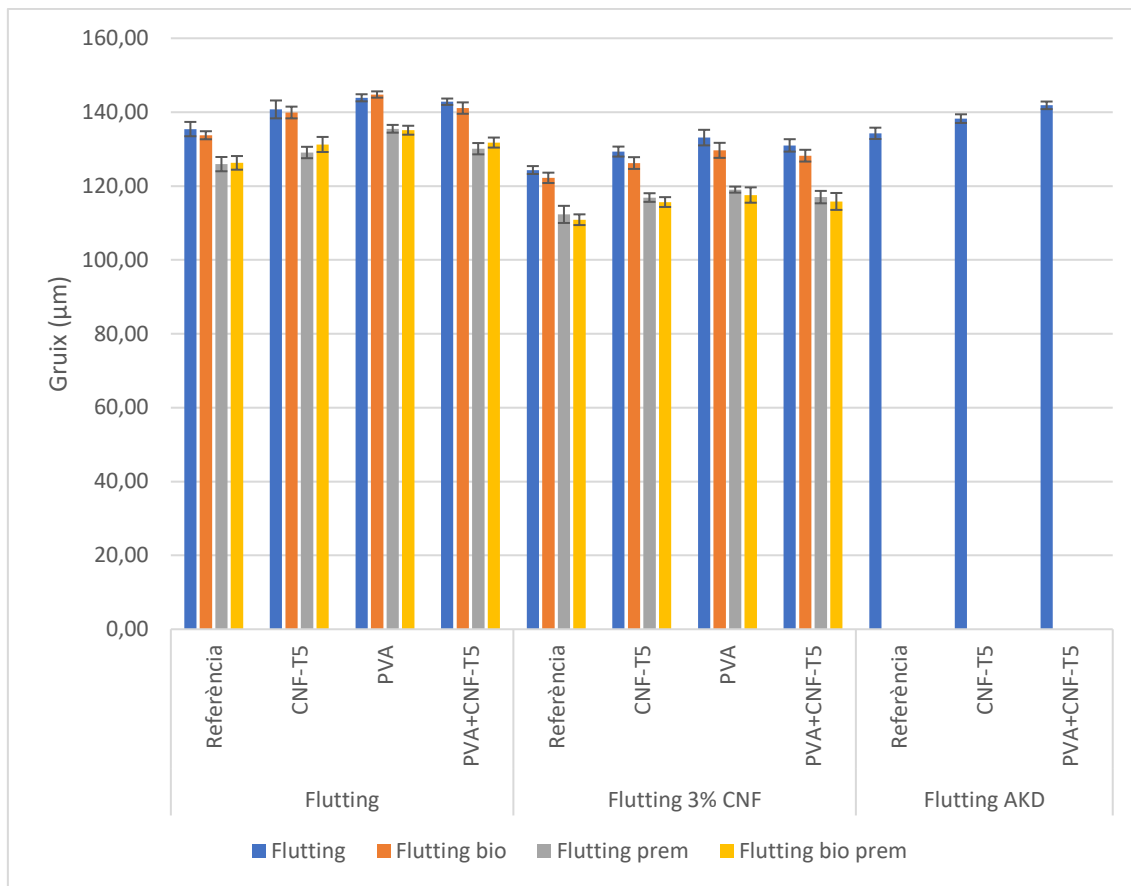


Figura 3-1. Gruix dels suports analitzats.

En primer lloc, els valors dels suports de la Figura 3-1 sense aplicació superficial tenen un valor de gruix inferior a aquells que sí que tenen aplicació. Això implica, per tant, que les substàncies que s’apliquen (CNF, PVA o CNF+PVA) queden, almenys parcialment, retingudes a la superfície del paper. El gruix és major quan s’aplica el PVA o CNF+PVA ja que les solucions que s’utilitzen estan més concentrades en comparació amb la solució de CNF.

En segon lloc, el procés de premsar el abans d’assecar la fulla fa que el gruix disminueixi ja que les fibres queden més compactades entre elles a causa de l’esforç de compressió aplicat.

En tercer lloc, l’addició de CNF-E a la polpa també fa disminuir el gruix dels suports. En un article de Tarrés et. al. <sup>33</sup>, també s’observen aquestes variacions. Addicionalment, l’autor indica com el gruix disminueix com major és la quantitat de CNF que s’afegeixen en massa (en l’article es treballa fins amb un 4,5% de CNF). El motiu és l’efecte provocat per l’addició de CNF durant el procés de formació del paper, les quals permeten que aquest sigui més compacte a causa de la seva mida reduïda i de la seva elevada superfície específica i capacitat d’enllaç.



Finalment, si es comparen els valors la Figura 3-1, no es pot destacar que l'ús d'AKD sigui molt representatiu pel que respecta a la variació del gruix de l'aplicació a causa que la quantitat que se n'aplica és molt poca.

### 3.2.2 Gramatge

El gramatge dels fulls és una propietat que serveix per controlar l'aplicació superficial. Els valors obtinguts es troben representats a la Figura 3-2:

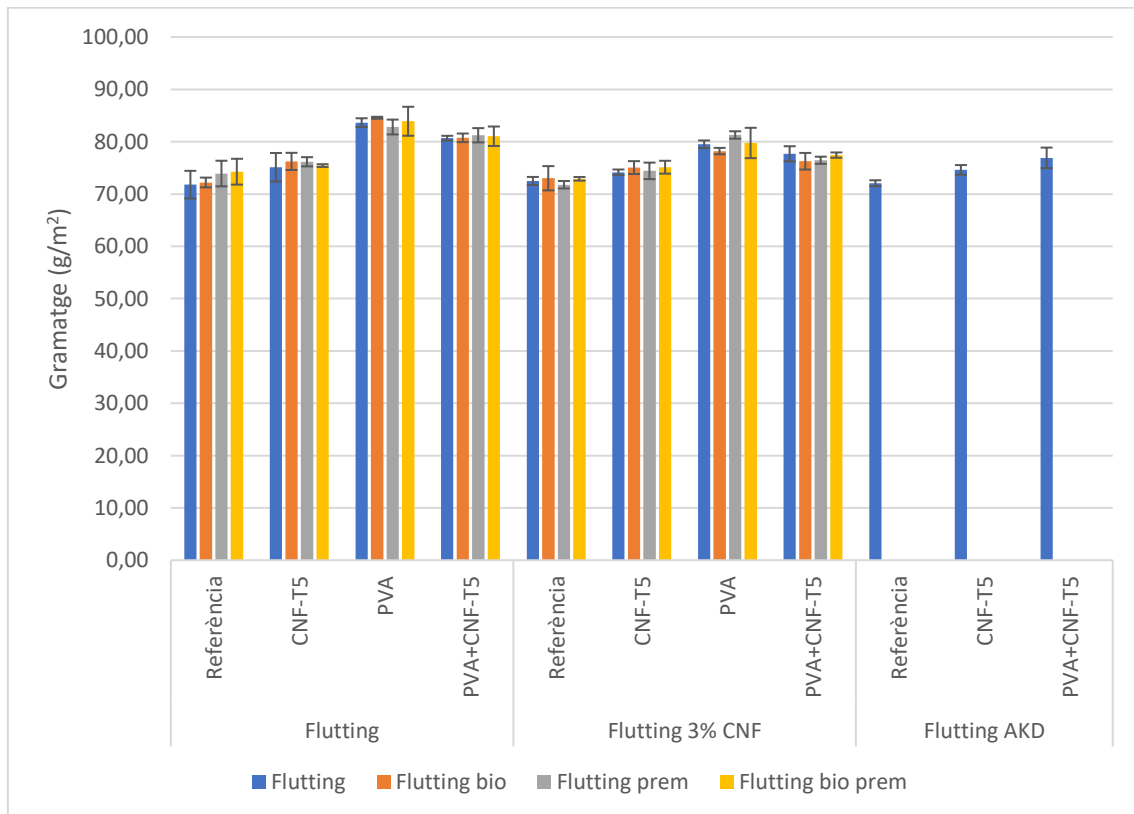


Figura 3-2. Gramatge dels suports analitzats.

En tots els casos, s'ha treballat amb suports de gramatge molt similar (del voltant de 72 g/m<sup>2</sup>) per tal de que les propietats mecàniques i barrera no quedessin dependents d'aquest. Pel que fa a la quantitat de matèria aplicada a sobre els suports, s'han recollit les dades de la Figura 3-3:

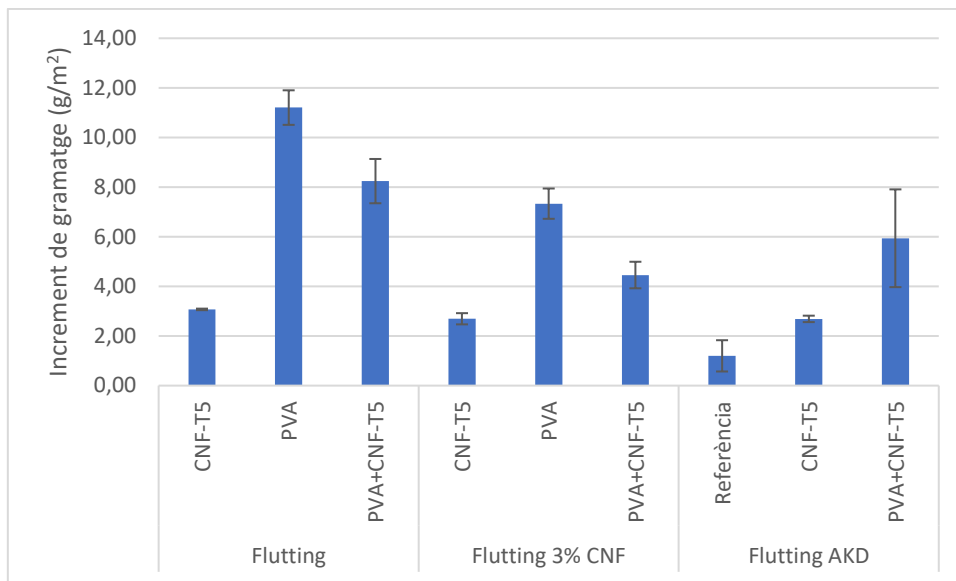


Figura 3-3. Increment de gramatge en funció del tipus de suport i aplicació.

Analitzant els valors de la Figura 3-3 es pot veure com l'aplicació de CNF és la que comporta una addició de càrrega menor al suport, lògicament considerable si tenim en compte que la solució aplicada tenia una concentració de sòlids menor. La diferència de contingut en sòlids de les aplicacions PVA i PVA+CNF pot ser deguda a que la consistència de la solució de PVA i aigua té una consistència menor a la de PVA+CNF, la qual cosa facilita la penetració de les partícules del polímer cap a l'interior del suport i superfície. L'AKD, per la seva banda, no representa gran càrrega d'aplicació, a causa de la seva baixa consistència i elevada hidrofobicitat, que dificulten l'aplicació superficial.

Per últim, si es compara a la Figura 3-3 els valors d'aplicació amb i sense CNF-E en massa, es veurà com l'increment de gramatge és menor en el cas de papers modificats amb CNF. El motiu és que els papers queden més tancats, ja que les CNF es disposen entre les fibres de paper, tot creant enllaços d'hidrogen i dificultant la penetració dels agents que s'utilitzen en el recobriment.

### 3.2.3 Densitat i porositat

La determinació de la densitat indica el contingut de matèria fibrosa i altres component en un volum determinat de paper. El valor d'aquesta pot influenciar en alguns casos directament a les propietats barrera del paper, indicant que els elements que el formen estan distribuïts de forma més compacta. La porositat, per la seva banda, està estretament lligada amb la densitat i, en aquest cas, aporta la mateixa informació però comparada amb la cel·lulosa pura. Els resultats de densitat i porositat es recullen a la Figura 3-4 i Figura 3-5 respectivament.

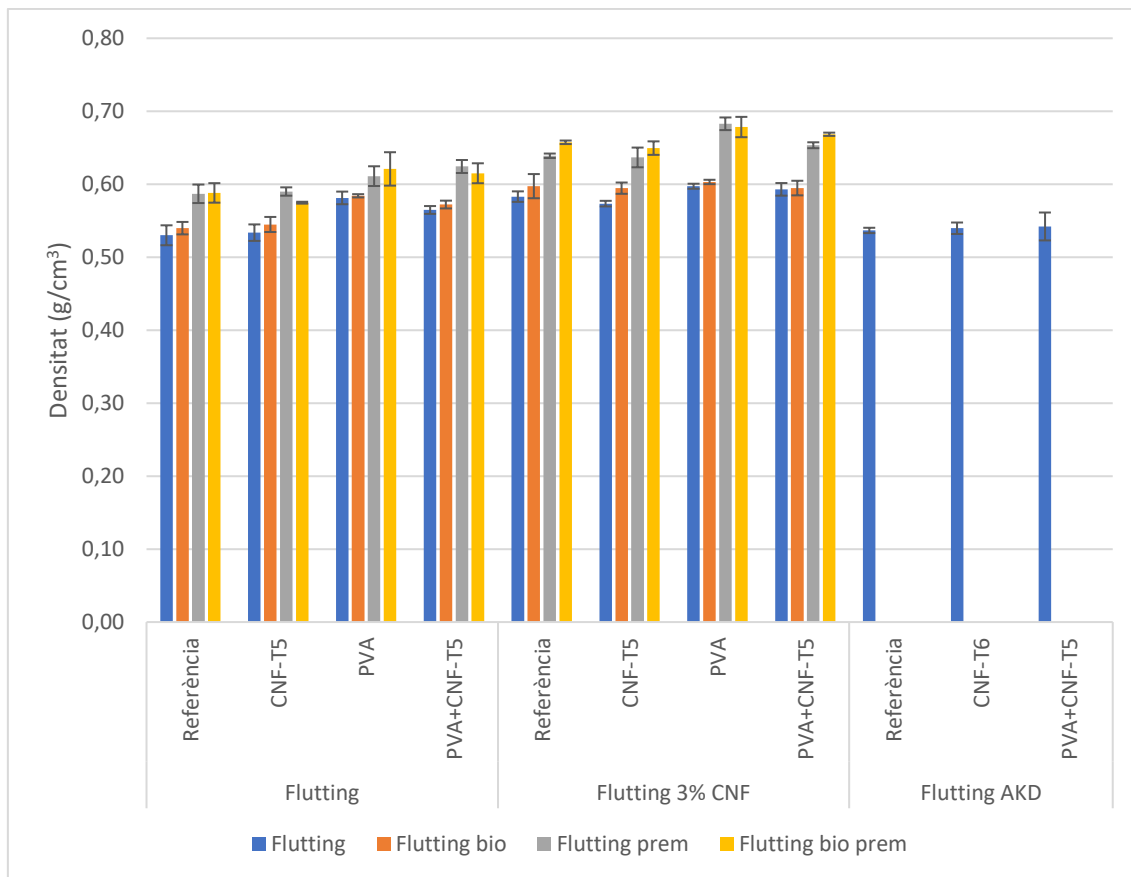


Figura 3-4. Densitat dels suports utilitzats.

Primer de tot, la densitat no varia significativament quan es duu a terme l'aplicació de CNF-T5 amb i sense AKD, tal i com es pot observar a la Figura 3-4. El fet d'afegir superficialment PVA, en canvi, sí que presenta un augment notori de densitat, a causa de que l'increment de gramatge és major, com s'ha pogut comprovar a la Figura 3-4.

En segon lloc, es veu com l'efecte del biorefi no és un fet determinant en un canvi de densitat mentre que el premsat i l'addició de CNF-E en massa augmenten aquesta propietat. El motiu és que el paper queda més compacte, en el primer cas per l'efecte mecànic de la premsa i en el segon cas a causa de que les CNF es dipositen al seu interior, comportant un decrement del gruix com va observar Tarrés et. al. <sup>33</sup>.

A continuació es representarà els valors de porositat a la Figura 3-5:

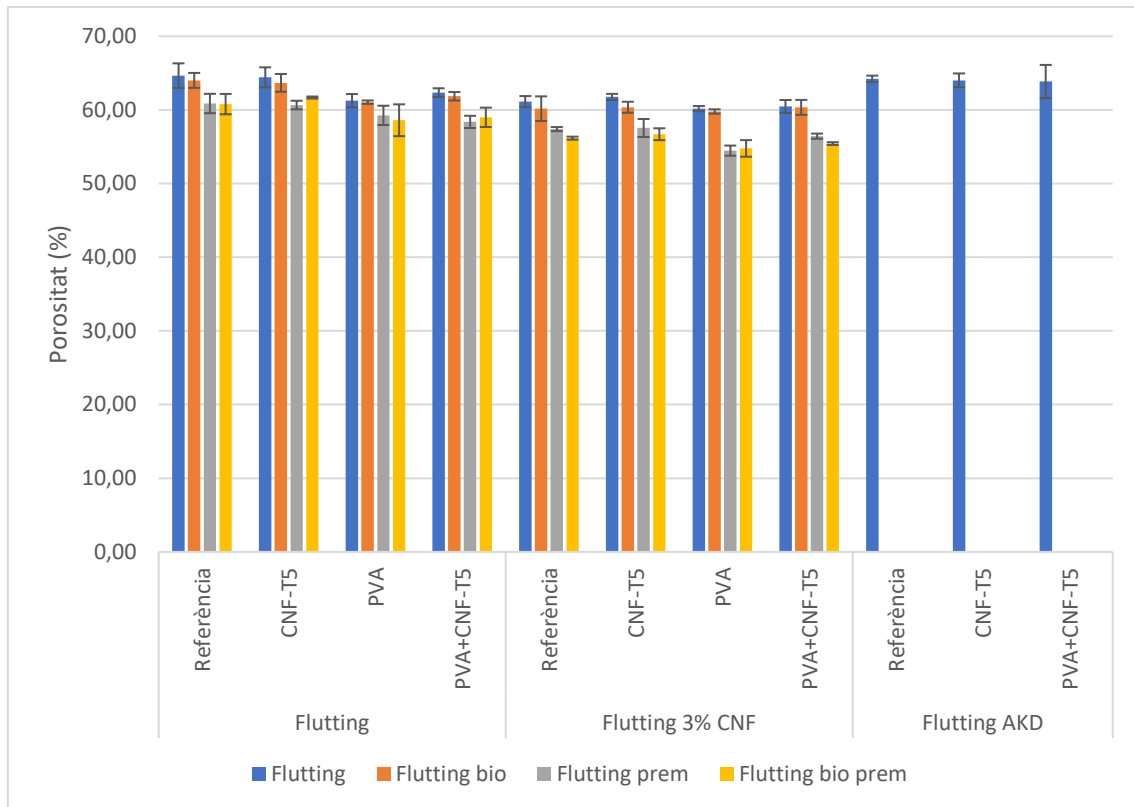


Figura 3-5. Porositat dels suports analitzats.

Per la seva banda, els valors de porositat que s'observen a la Figura 3-5 tenen el mateix comportament que la densitat però a la inversa, és a dir, en els casos en què la densitat augmentava (aplicació PVA, premsat i CNF-E en massa) la porositat disminueix ja que també ho fa l'espai buit (ocupat per aire). En els casos en què la densitat no variava, la porositat tampoc o ha fet (biorefí, aplicació CNF-T5 i AKD).

### 3.3 Avaluació de les propietats mecàniques

En aquest apartat es farà l'exposició dels resultats obtinguts en els assajos de tracció de tots els suports analitzats, així com els comentaris pertinents.

#### 3.3.1 Paper de línia marró sense CNF-E en massa

Al gràfic de la Figura 3-6, es mostren els resultats de l'assaig de tracció dels suports sense tractar superficialment ni addicionar CNF-E en massa:

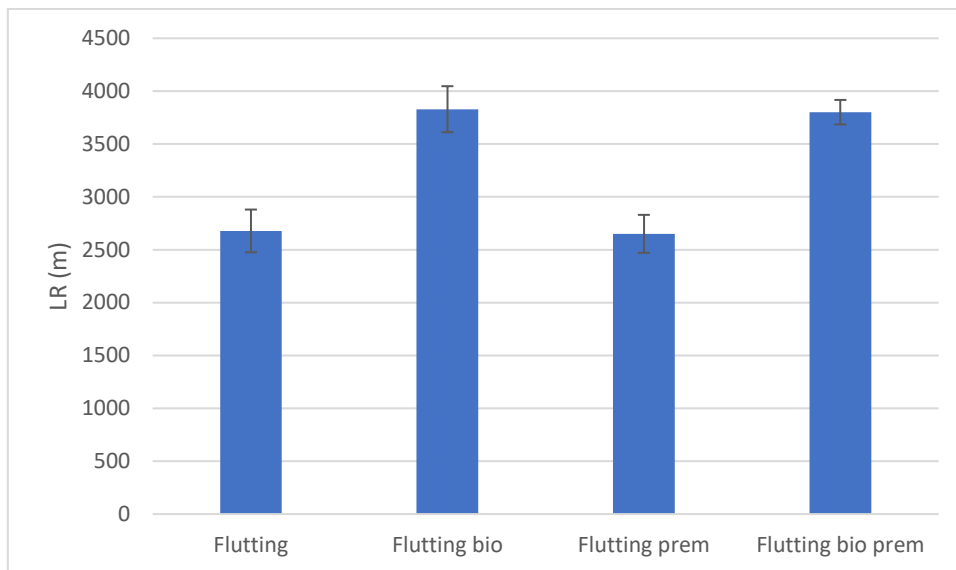


Figura 3-6. Valors de partida de LR: suports sense CNF-E en massa.

A la Figura 3-6, es demostra com el procés del refí enzimàtic augmenta les propietats mecàniques del paper, tal i com va constatar Delgado-Aguilar a la seva tesi <sup>2</sup>. Segons l'anterior autor, l'efecte d'aquest tractament depèn del tipus de suport utilitzat podent observar, doncs, diferents magnituds d'increment segons el que s'utilitzi. En el present treball, s'ha determinat que l'increment de longitud de ruptura és d'aproximadament el 43%.

L'efecte del premsat no és significatiu pel que respecta a l'evolució de les propietats mecàniques, ja que els valors de longitud de ruptura es situen dins un mateix rang tan en els suports premsats com en els sense premsar.

Tot seguit, s'avaluaran les propietats d'aquells papers que han estat estucats amb CNF-T5 a la Figura 3-7:

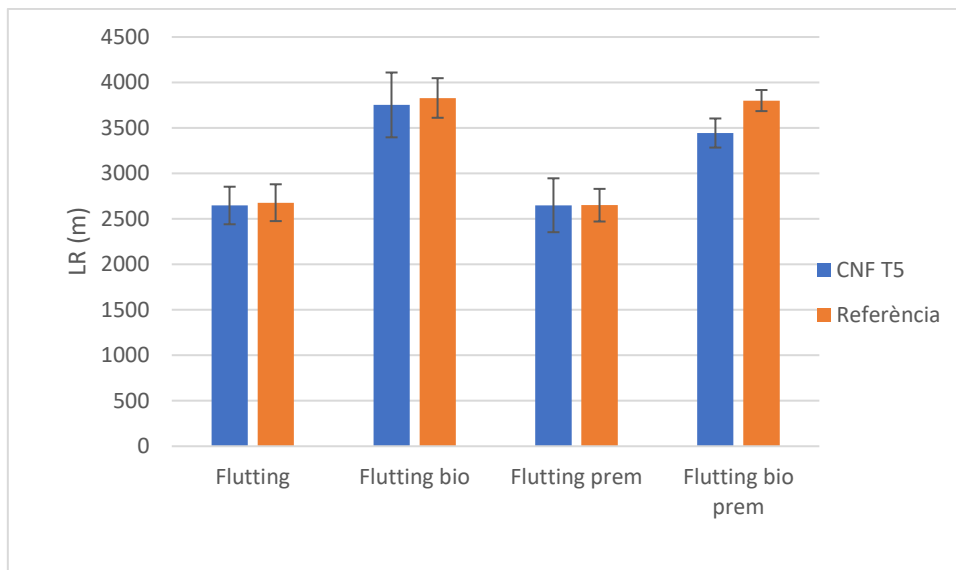


Figura 3-7. Tracció: suports sense CNF-E en massa i aplicació superficial de CNF-T5.

Si es comparen els valors dels suports amb o sense estucat de CNF-T5 presents a la Figura 3-7, es pot comprovar com l'efecte que genera el procés no és significatiu. A la majoria de casos el valor de LR es manté i fins i tot s'observa una lleugera disminució en els suports refinats enzimàticament, la qual pot indicar que el paper es malmet lleugerament durant el procés d'aplicació superficial amb barra. No obstant, es pot atribuir la diferència a l'error experimental.

A continuació, s'analitzaran les propietats mecàniques dels suports amb aplicació superficial de PVA a la Figura 3-8:

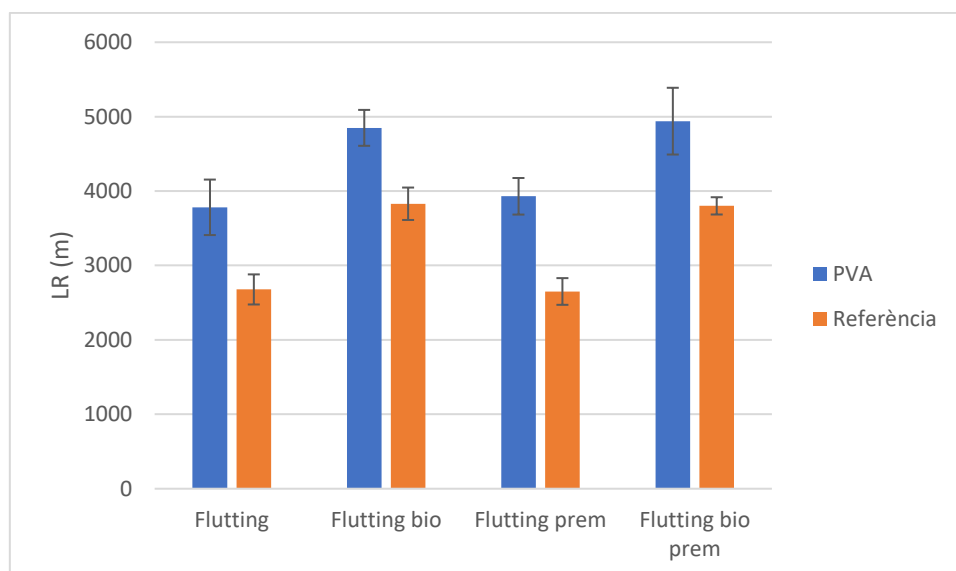


Figura 3-8. Tracció: suports sense CNF-E en massa i aplicació superficial de PVA.

Els suports que han estat tractats amb 4 capes de PVA han obtingut millores visibles a l'assaig de tracció, augmentant doncs la LR i, per tant, fent aquest paper més resistent. Es pot veure a la

Figura 3-8 com els valors de LR que s'apropen als 4000 m i 5000 m pel suports estàndard i biorefinats respectivament (de color blau). No obstant, la proporció d'augment no és tan marcada com quan s'analitzava l'efecte del refinat enzimàtic.

L'últim cas de l'apartat que resta tractar és la combinació de CNF-T5 i PVA. L'efecte es pot veure a la Figura 3-9:

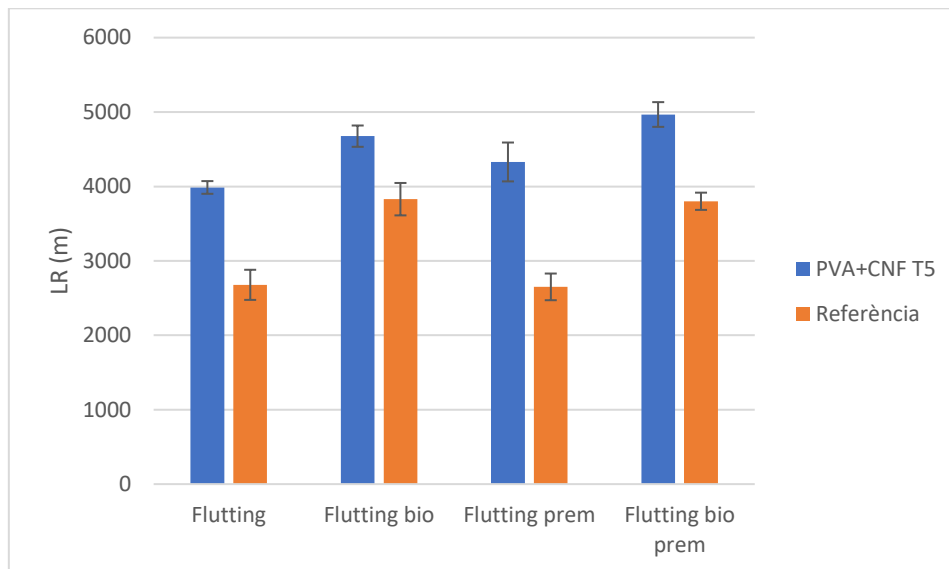


Figura 3-9. Tracció: suports sense CNF-E en massa i aplicació superficial de PVA+CNF-T5.

Com es veu clarament a la Figura 3-9, la LR augmenta respecte els valors de referència amb l'aplicació de CNF-T5 + PVA. No obstant, aquest increment és similar al que s'observa en l'estucat amb PVA de la Figura 3-8. Aquest fet indica, si tenim presents la Figura 3-7 i Figura 3-8 on s'analitzava l'efecte de les CNF-T5 i el PVA per separat, que les CNF-T5 no representen una variació substancial de la LR amb o sense combinació al PVA, per tant, és aquest polímer l'únic que representa una millora de la resistència a tracció en papers sense CNF-E en massa.

Finalment, l'evolució de la longitud de ruptura respecte els diferents mètodes d'aplicació es veu resumida a la Figura 3-10:

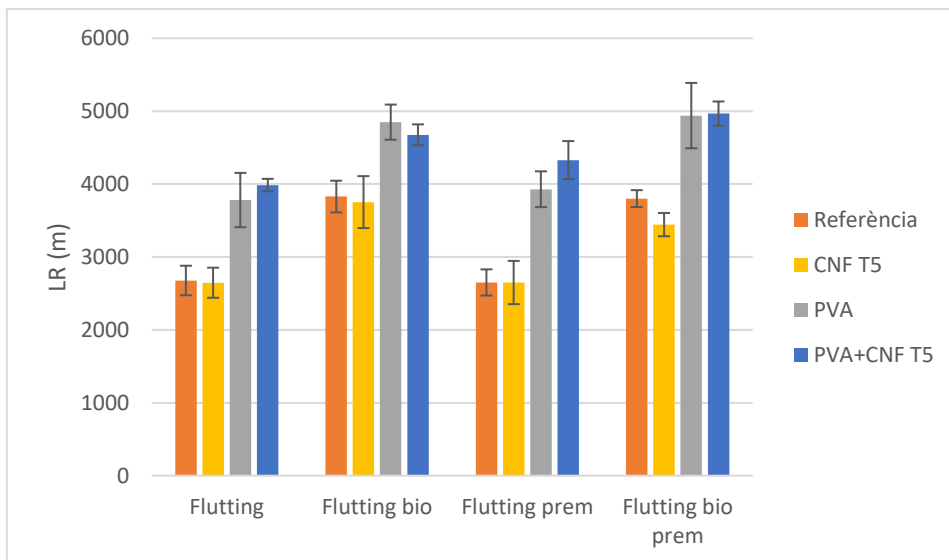


Figura 3-10. Resum de l'evolució de la LR en suports sense CNF-E en massa.

### 3.3.2 Paper de línia marró amb 3% CNF-E en massa

A la Figura 3-11 es mostren els valors de referència de l'addició de CNF-E en massa en el paper de línia marró i es comparen els valors de LR amb la referència del paper sense CNF:

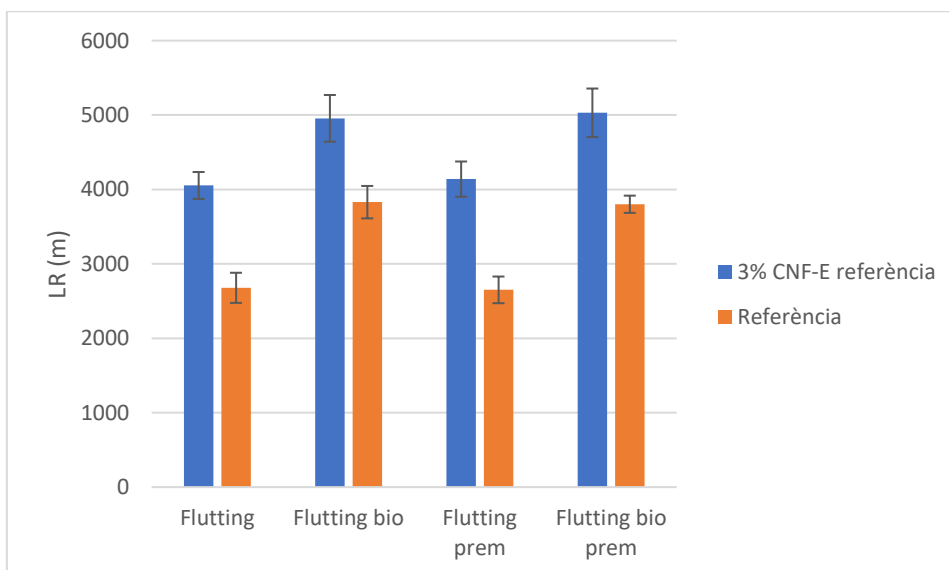


Figura 3-11. Valors de partida de LR: suports amb 3% CNF-E en massa.

L'increment de la força necessària per trencar el paper és notòria quan el paper es sotmet al tractament d'addició de CNF-E en massa. S'observa que l'augment de LR en suports sense tractar supera al provocat pel refinat enzimàtic, essent aquests del voltant del 54% i 43% respectivament. En els papers que ja havien estat tractats prèviament per l'acció d'enzims, la diferència no és tan gran però sí evident, ja que la LR puja aproximadament un 31%. Malgrat



això, encara hi ha una diferència de propietats si es comparen suports biorefinats i sense biorefinar.

Aquest fenomen de millora observat que comporta l'addició de CNF-E en massa, ja ha estat investigat per altres autors <sup>2,33</sup>, obtenint millores substancials, però aclarint que aquestes són totalment dependents del tipus de paper que s'utilitza.

Seguidament, es compararà com és l'efecte de l'aplicació de CNF-T5 a la Figura 3-12 respecte el suport de referència amb CNF-E:

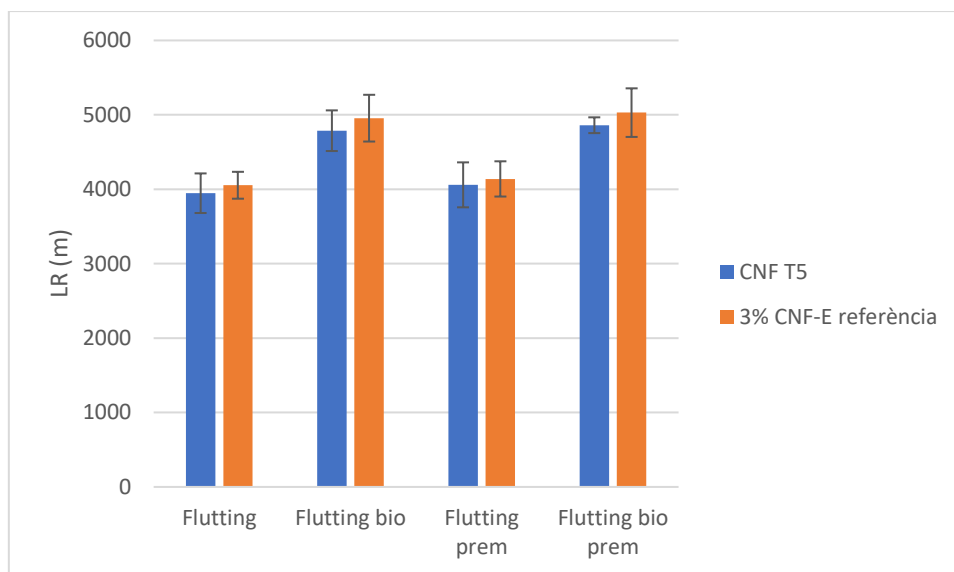


Figura 3-12. Tracció: suports amb 3% CNF-E en massa i aplicació superficial de CNF-T5.

No s'observen diferències notòries a la Figura 3-12 pel que respecta als suports amb aplicació superficial de CNF-T5 i sense aplicació. Altra vegada, s'ha repetit el mateix fet que el de la Figura 3-7, on tampoc es podia detectar cap efecte.

A continuació, s'examinarà l'efecte de l'aplicació d'AKD a la Figura 3-13:

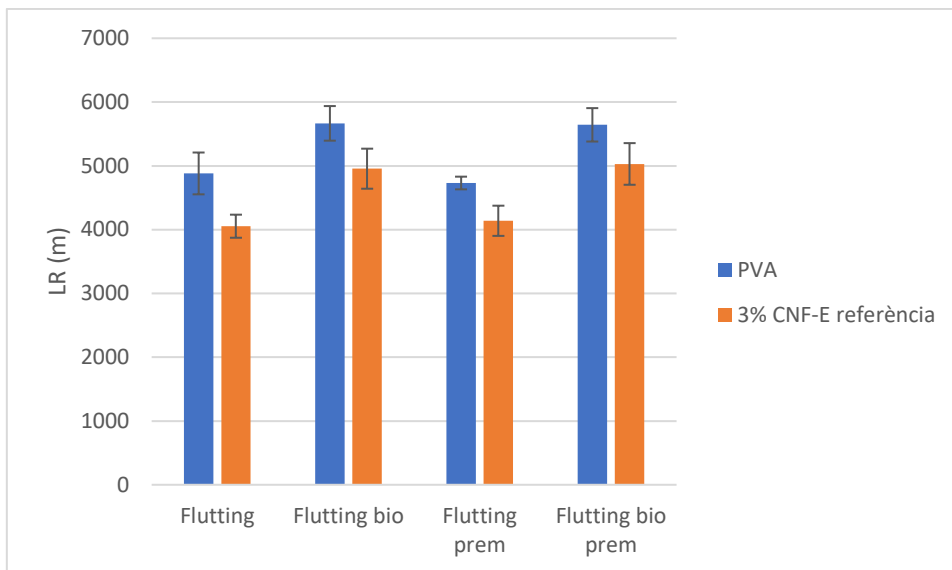


Figura 3-13. Tracció: suports amb 3% CNF-E en massa i aplicació superficial de PVA.

Al gràfic de la Figura 3-13, es contempla que l'ús de PVA provoca una millora significativa de la LR en tots els suports, de la mateixa manera que passava a la Figura 3-8. En aquest cas, però, l'increment no és tant pronunciat ja que els valors de partida (el paper amb CNF-E en massa) presenta unes millors propietats respecte el paper de línia marró sense addició de CNF.

Seguint amb les comparatives, al gràfic de la Figura 3-14, tenim representats els valors d'aplicació PVA + CNF-T5:

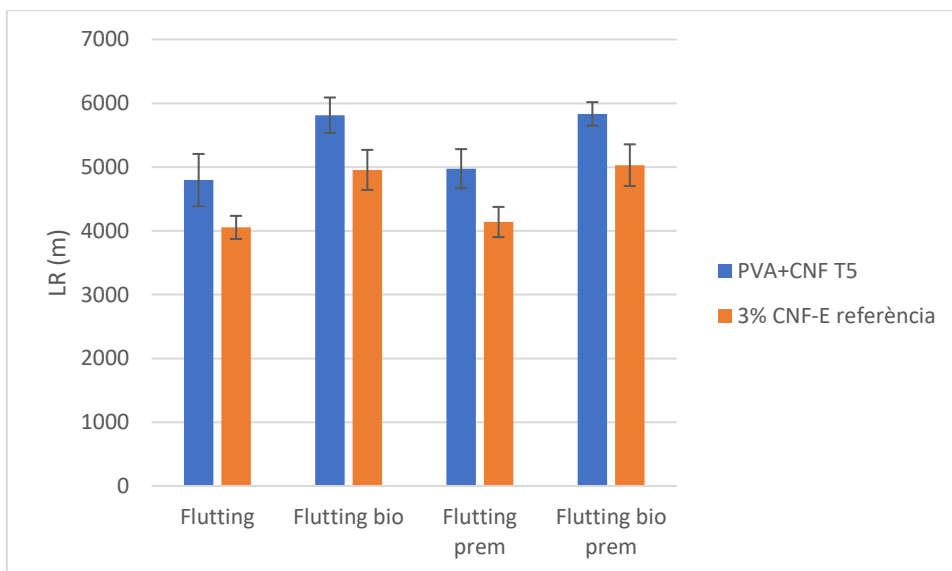


Figura 3-14. Tracció: suports amb 3% CNF-E en massa i aplicació superficial de PVA+CNF-T5.

De la mateixa manera que en el cas de la Figura 3-9, l'aplicació superficial de PVA + CNF-T5 provoca una variació similar de la LR sobre suports amb CNF-E en massa, com es mostra a la Figura 3-14.

Finalment, fent un resum de l'evolució de la resistència a tracció en aquest apartat, es defineix el gràfic de la Figura 3-15:

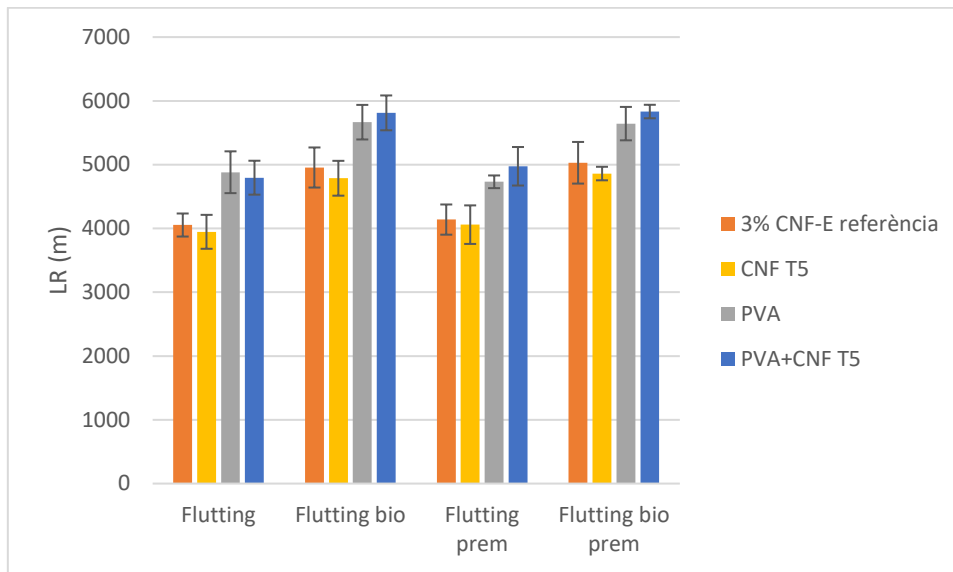


Figura 3-15. Resum de l'evolució de la LR en suports sense CNF-E en massa.

En aquest cas, es pot veure formes similars a les barres de la Figura 3-10 i Figura 3-15, que reafirmen el comportament dels agents incorporats a la superfície del paper. Malgrat això, l'efecte del PVA no es veu tan accentuat, com ja s'ha fet esment anteriorment, fenomen associat alhora amb el gramatge de capes aplicat de la Figura 3-3, el qual era superior en els suports sense CNF-E en massa, a part del motiu que les propietats de partida dels suports ja eren majors.

### 3.3.3 Paper de línia marró sense CNF-E en massa i recobriment d'AKD

Per acabar amb les propietats mecàniques, s'avaluaran els efectes que genera l'addició de dues capes externes d'AKD sobre el paper amb o sense aplicació superficial prèvia de CNF, PVA o PVA + CNF. S'han obtingut els resultats de la Figura 3-16:

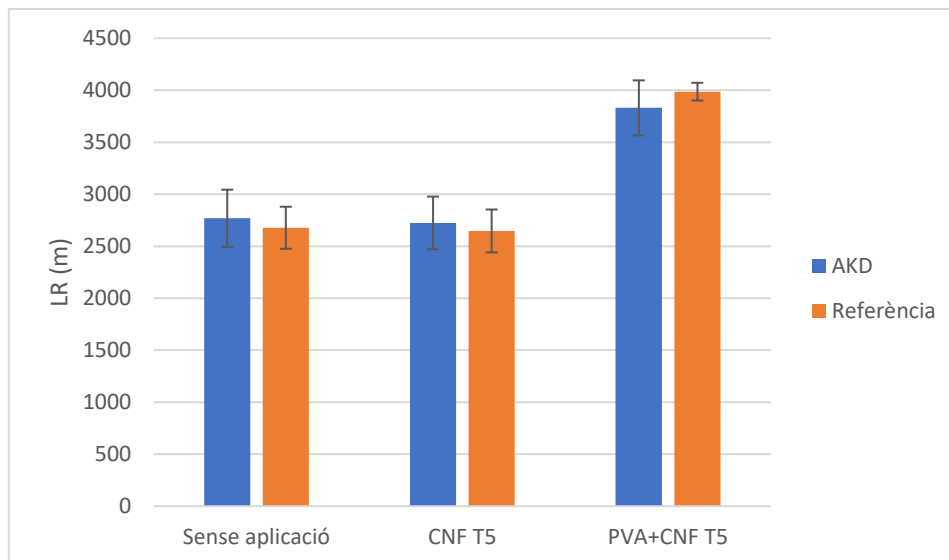


Figura 3-16. Tracció: efecte de l'AKD sobre la LR.

Com es mostra a la Figura 3-16, s'han estudiat el suport referència i les dues aplicacions (CNF-T5 i PVA + CNF-T5) que com ja es veurà més endavant aportaran millores a les propietats barrera del paper. En qualsevol cas, no s'observa cap diferència entre els suports amb i sense AKD, per tant, es pot considerar que l'addició de dues capes d'AKD en el procés d'estucat no afecten a les propietats mecàniques del paper de línia marró. Serà en els següents capítols quan es mostrarà quina és la seva vertadera utilitat.

### 3.4 Avaluació de les propietats superficials: angle de contacte

En aquest apartat es parlarà sobre el sentit de l'ús de l'AKD: la seva elevada hidrofobicitat, és a dir, la capacitat de repel·lir l'aigua. Ja hi ha hagut diferents articles publicats respecte el cas <sup>36,47</sup> en els quals s'ha observat un gran augment de l'angle de contacte utilitzant quantitats realment baixes d'aquest agent, tot indicant el seu gran potencial. En aquest treball, mitjançant l'equip de quantificació de l'angle de contacte s'han obtingut els següents resultats de la Taula 3-4 i la Taula 3-5. Les mesures s'han fet a 25s ja que a partir d'aquest temps aquestes es feia difícils per problemes de reconeixement de la línia de base i la forma de la gota, per tant, s'ha considerat aquest punt l'òptim per a l'obtenció de la major quantitat de dades significatives.

Taula 3-4. Resultats angle de contacte al cap de 25s amb suports sense AKD.

Angle de contacte a 25s (°)						
CNF massa	CNF sup	PVA	Flutting	Flutting bio	Flutting prem	Flutting bio prem
No	No	No	0	0	0	0
No	T5 0,5%	No	37,16± 3,21	34,01± 4,53	33,35± 3,76	35,91± 4,04
No	No	PVA 2%	0	0	0	0
No	T5 0,5%	PVA 2%	38,87± 1,29	38,10± 3,67	39,51± 2,51	37,94± 2,96
3%	No	No	0	0	0	0
3%	T5 0,5%	No	38,34± 4,68	38,22± 3,94	37,59± 3,08	37,28± 2,88
3%	No	PVA 2%	0	0	0	0
3%	T5 0,5%	PVA 2%	39,04± 3,64	38,46± 2,69	37,56± 2,68	40,76± 1,70

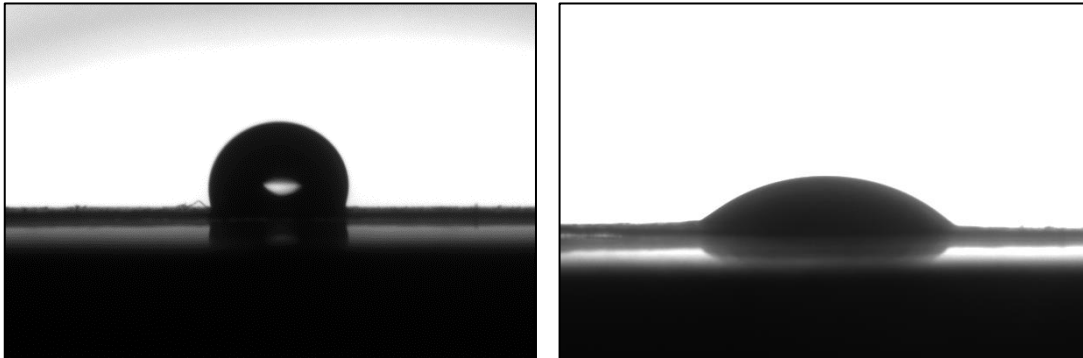
Taula 3-5. Resultats angle de contacte al cap de 25s amb suports amb AKD.

Angle de contacte a 25s (°)			
CNF massa	CNF sup	PVA	Flutting
No	No	No	97,07± 5,09
No	T5 0,5%	No	108,66± 4,87
No	T5 0,5%	PVA 2%	106,26± 3,21

D'entrada, cal remarcar que els valors d'angle de la Taula 3-4 disminüen al llarg del temps mentre que en el cas dels angles de la Taula 3-5 es mantenen estables. Tenint en compte la informació aportada per la bibliografia <sup>36</sup>, té sentit aquest fenomen ja que un angle de contacte menor a 90° sol tenir més tendència a disminuir i, per tant, que la gota s'escampi per sobre la superfície del paper. Les dades de la Taula 3-4, indiquen que aquells suports sense aplicació superficial d'AKD tenen un comportament hidrofílic, especialment aquelles que no disposen recobriments o que estan recobertes de PVA únicament. En concret, les superfícies d'aquells suports que disposen d'aplicació superficial de CNF-T5 i PVA + CNF-T5, són menys hidrofíliques. S'observa també, que el fet de que els suports continguin CNF-E en massa o estiguin biorefinats

no és un factor clau en el comportament de la dispersió de la gota i que, per tant, aquest es pot atribuir a les capes de recobriment.

Tot seguit, es mostraran les imatges capturades mitjançant l'equip d'anàlisi de l'angle de contacte (Figura 3-17):



*Figura 3-17. Angle de contacte: suports amb AKD (esquerra) i suports sense AKD (dreta).*

Les imatges de la Figura 3-17 demostren clarament la gran diferència que suposa la utilització d'AKD i el seu comportament hidrofòbic ja que la gota d'aquests no queda escampada i manté una forma molt arrodonida, mentre que la gota dels suports sense AKD, per la seva banda, pràcticament ha quedat totalment plana. Per tant, aquest component comporta un gran avantatge ja que repèl l'aigua i dificulta que sigui absorbida pel paper.

A continuació, es pot veure que els papers recoberts amb dues capes d'AKD tenen un comportament hidrofòbic ja que l'angle de contacte és major a 90°. Obtenim valors majors en superfícies que han rebut capes addicionals de CNF-T5 i PVA + CNF-T5. En aquest dos casos, l'angle de contacte es pot veure influenciat per una millor dispersió de l'AKD, ja que l'adsorció de polielectròlits en fibres de cel·lulosa és major com menor és la mida d'aquesta a causa de que tenen més superfície específica <sup>51</sup>, per tant, l'ús de CNF afecta a l'efectivitat del polielectròlit. Aquest fet promou una distribució més homogènia de l'AKD sobre la superfície del paper tot provocant un augment de l'angle de contacte.

Finalment, les fonts bibliogràfiques <sup>47,52</sup> constaten valors propers a 110° de mitjana de l'angle de contacte en la majoria de papers recoberts amb una capa d'AKD. Es pot veure, doncs, com els resultats obtinguts es situen al voltant d'aquests. D'altra banda, el camí de la investigació sobre aquesta substància porta cap a la obtenció de majors valors d'angle de contacte (superior a 150°) a partir d'altres tractaments per aconseguir superfícies superhidrofòbiques <sup>47</sup>. Amb aquestes, les gotes d'aigua quan entren en contacte amb el paper roden en comptes de lliscar, propietat que podria ser útil, per exemple, per al desenvolupament de papers i cartrons d'embalatge

repel·lents a la pluja i que, per tant, es poguessin conservar a la intempèrie malgrat el mal temps sense ésser malmesos.

### 3.5 Avaluació de les propietats barrera

Aquest capítol es focalitzarà en un dels objectius principals del projecte: la obtenció de paper amb bones propietats barrera per utilitzar com a alternativa d'altres polímers no biodegradables al sector del *packaging*. Dins d'aquestes propietats, s'analitzaran: la permeabilitat a l'aire mitjançant l'assaig de permeabilitat Gurley, la permeabilitat al vapor d'aigua (WVTR) i finalment la resistència a la grassa.

#### 3.5.1 Permeabilitat a l'aire

En aquest cas s'estudiarà el temps que tarda a travessar un full de paper un volum d'aire (100 mL) a una pressió determinada en tots els suports que s'han preparat.

##### 3.5.1.1 Paper de línia marró sense CNF

Primer de tot, s'ha determinat quin és el comportament dels suports inicialment sense rebre cap tractament superficial ni addició de CNF-E en massa. Els resultats obtinguts són els de la Figura 3-18:

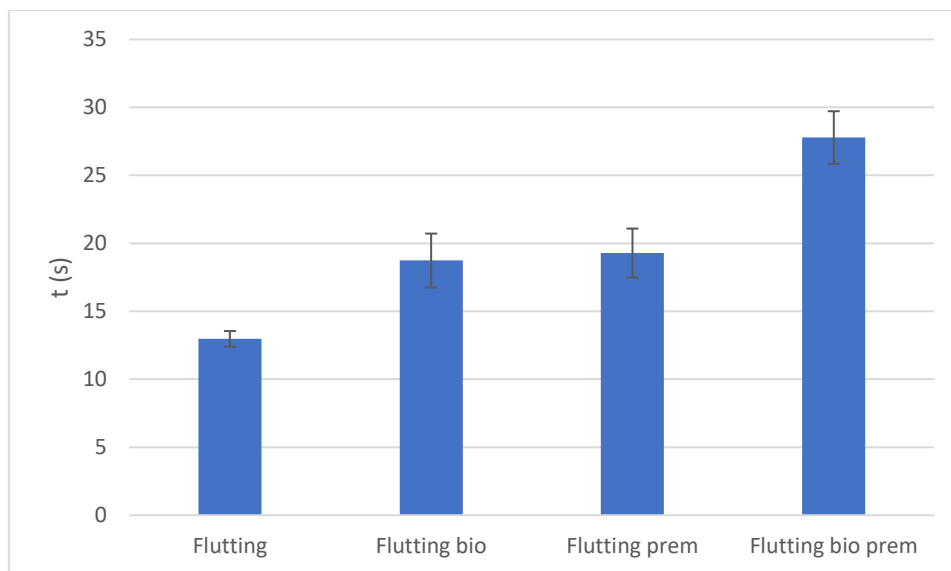


Figura 3-18. Valors de partida de la permeabilitat a l'aire: suports sense CNF-E en massa.

A la Figura 3-18 es pot observar com el paper *flutting* no ofereix per si sol una bona resistència al pas de l'aire, tal i com es pot veure amb els resultats i altres articles, com el de Balea et. al. <sup>53</sup>, almenys pel que respecta al gramatge utilitzat, ja que augmentant aquest es poden obtenir

millors propietats amb cartrons de gramatges superiors, segons l'estudi de Lavoine <sup>54</sup>, on es treballa amb suports de més de 300 g/m<sup>2</sup> i s'obtenen temps superiors a 700 s.

No obstant, tan el premsat com el refinat enzimàtic provoquen un efecte positiu a la porositat del suport i és que com que el temps que 100 ml tarden a travessar el paper és major, la permeabilitat a l'aire disminueix. L'efecte del premsat i el refinat amb enzims per separat és pràcticament el mateix, mentre que en el millor dels 4 casos es troba el suport premsat en moll i produït a partir de polpa refinada enzimàticament.

En segon lloc, es comentaran els resultats obtinguts després de treballar amb els suports que contenen aplicació superficial de CNF-T5, els quals es troben representats a la Figura 3-19:

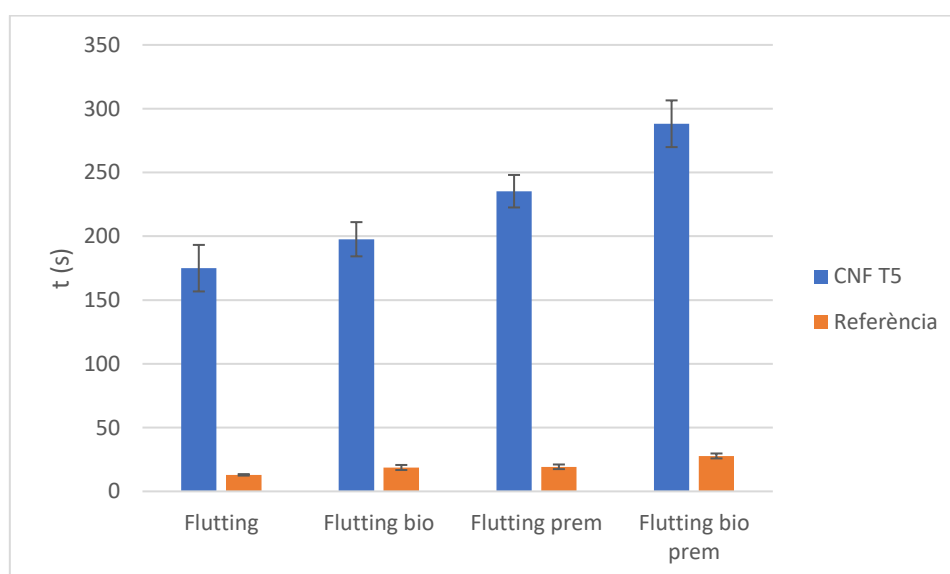


Figura 3-19. Permeabilitat Gurley: suports sense CNF-E en massa i aplicació superficial de CNF-T5.

Quan s'apliquen CNF-T5 a la superfície del paper com és el cas de la Figura 3-19, la permeabilitat de l'aire dels suports disminueix molt significativament a causa que els porus del paper han quedat més tancats gràcies a les CNF <sup>55</sup>. En aquest cas, malgrat tot, se segueix una tendència similar als valors de la Figura 3-18, ja que els suports que no estan tractats presenten valors lleugerament inferiors a aquells que sí que tenen tractament enzimàtic i/o premsat. El que interessa, però, és el canvi que s'ha produït en comparació amb els resultats de referència (de color blau), i en els 4 casos aquest és realment pronunciat. A la bibliografia disponible s'ha fet dissertació sobre els efectes de les CNF catalitzades per TEMPO i la millora de propietats superficials. Tot i això, els resultats que s'han obtingut en els diversos casos varien en funció de l'article consultat. D'una banda, Lavoine <sup>54</sup> no va observar grans canvis en les propietats barrera mitjançant l'aplicació de CNF a la superfície de suports de cartró de gramatge superior a 300 g/m<sup>2</sup> ja que aquests per si sols ja oferien una bona resistència al pas de l'aire. La mateixa autora



explica en un altre article que va realitzar sobre suports de paper calandrat de 41 g/m<sup>2</sup> que l'aplicació superficial de CNF comporta una important de la disminució de la permeabilitat del paper <sup>17</sup>. Així doncs, aquest augment de propietats serà molt dependent a les propietats inicials del suport ja que, malgrat resultar un benefici, l'efecte de les CNF superficials és limitat.

Per continuar amb l'apartat, es presentaran els resultats de permeabilitat que s'han obtingut en els suports amb aplicació superficial de PVA a la Figura 3-20:

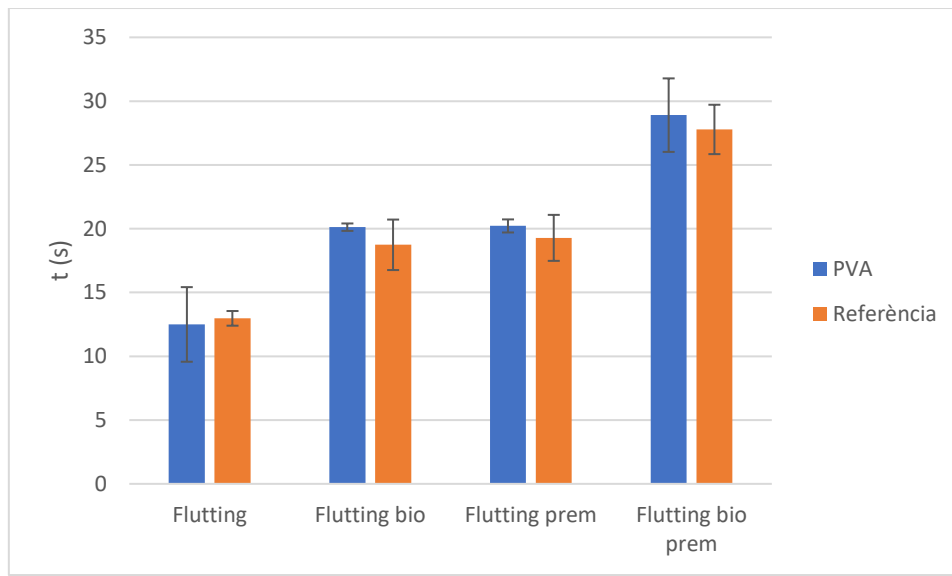


Figura 3-20. Permeabilitat Gurley: suports sense CNF-E en massa i aplicació superficial de PVA.

A la Figura 3-20 es pot veure com l'efecte del PVA sobre els suports de referència és nul pel que fa a la permeabilitat a l'aire, ja que s'han obtingut valors pràcticament idèntics als de partida. La variació de permeabilitat, per tant, regeix únicament en el tipus de suport utilitzat de la mateixa manera que a la Figura 3-18, on s'han comentat els resultats inicials. Una raó per la qual no hi han hagut millores a la permeabilitat del paper pot ser a causa de que la quantitat de polímer aplicat no hagi estat suficient, de manera que no s'ha format una barrera homogènia que hagi tapat els porus del paper.

Tot seguit, es parlarà dels suports que han estat recoberts per capes de PVA + CNF-T5 a la Figura 3-21:

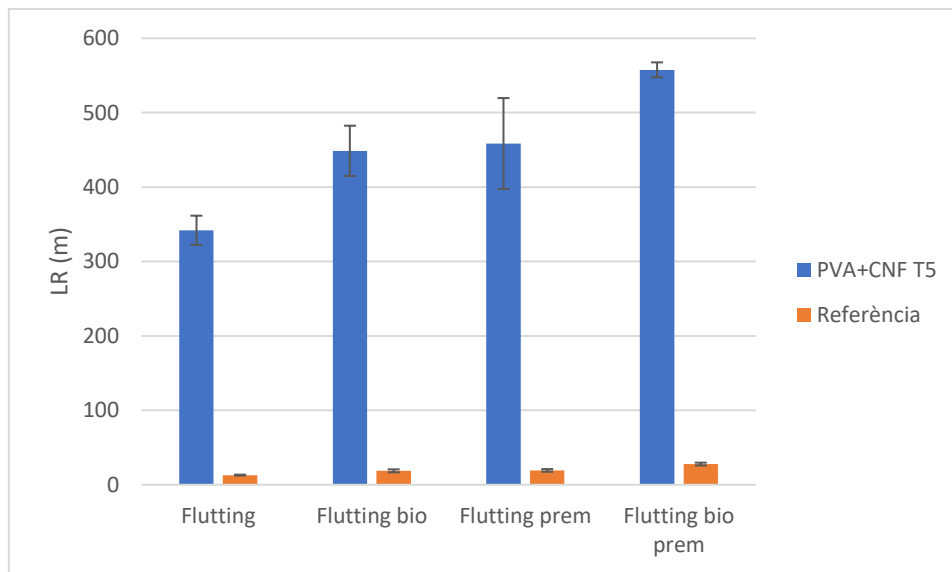


Figura 3-21. Permeabilitat Gurley: suports sense CNF-E en massa i aplicació superficial de PVA+CNF-T5.

Es pot comprovar a la Figura 3-21 que la permeabilitat dels suports *flutting* que han estat tractats amb un recobriment de PVA + CNF-T5 és molt menor en comparació als quatre suports de referència que s’han comentat prèviament a la Figura 3-18. L’efecte combinat de les CNF i el PVA creen una bona barrera a l’aire, i l’efecte és major que l’ús de CNF-T5 soles (Figura 3-21). Si es té present una altra característica del gràfic de la Figura 3-21 és que malgrat que les capes d’aplicació superficial ja tenen un gramatge considerable respecte el paper, concretament de  $8,24 \pm 0,89 \text{ g/m}^2$ , segueix existint certa diferència en funció del suport utilitzat (ja sigui refinat enzimàticament o premsat) de manera que també pot ser un factor decantant a l’hora d’escollir quin és el millor suport que es podria aplicar al *food packaging*, però també cal comentar que si bé es nota aquesta diferència no es pot considerar prou gran com per comparar-la amb l’increment de segons del Gurley que han generat les capes d’estucat.

Per acabar, mitjançant la Figura 3-22 es farà un breu resum del comportament dels diferents suports analitzats fins ara enfront la permeabilitat a l’aire:

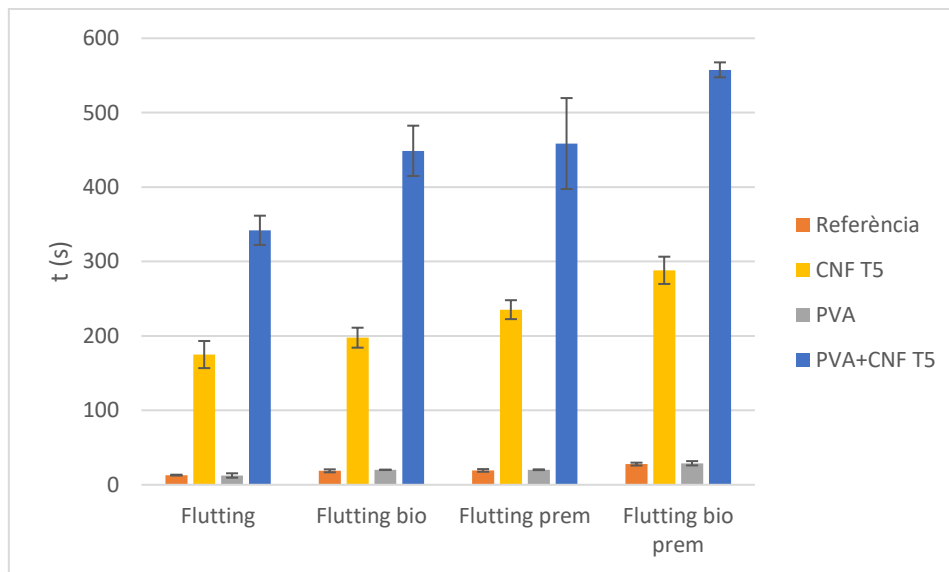


Figura 3-22. Resum de l'evolució de la permeabilitat a l'aire en suports sense CNF-E en massa.

D'entrada, a la Figura 3-22 ja es veu clarament com hi ha una gran diferència entre les permeabilitats dels suports sense aplicar o amb aplicació de PVA i la resta. Això comporta, d'una banda que es descarten aquests dos primers com a alternativa a la barrera de l'aire ja que són molt permeables. D'altra banda, s'observa que la combinació de CNF-T5 i PVA resulta la millor opció amb bastanta diferència respecte l'aplicació de CNF-T5 soles. Pel que fa al tipus de suport utilitzat, cal remarcar que malgrat que apareguin diferències entre aquells que tenen el mateix tipus de capes, caldria analitzar amb més detall el tema per tal de veure si realment la disminució de permeabilitat que és atribuïda al suport biorefinat i premsat és suficient significativa com per compensar altres factors econòmics i logístics, ja que el procés de premsat i biorefinat requereix de l'ús de més energia, reactius, maquinària i temps. Aquest tema no s'aprofundirà més en aquest projecte.

### 3.5.1.2 Paper de línia marró amb 3% CNF-E en massa

En aquest apartat, s'han inclòs els suports modificats amb un 3% de CNF-E en massa, dels quals se n'avaluarà la permeabilitat. Els valors de partida dels papers modificats estan disposats a la Figura 3-23:

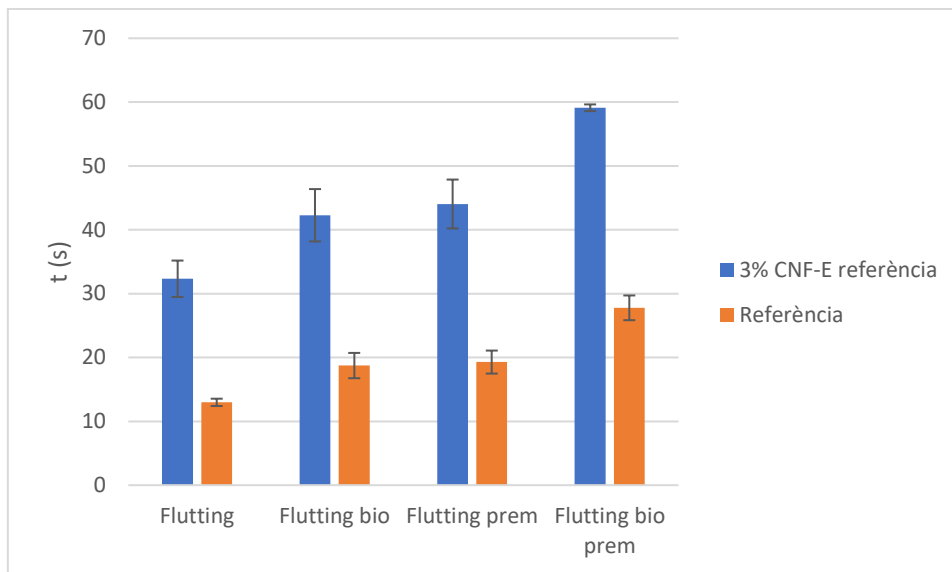


Figura 3-23. Valors de partida de permeabilitat a l'aire: suports amb 3% CNF-E en massa.

En primer lloc, si es comparen els valors de referència amb i sense CNF-E en massa tal igual que a la Figura 3-23, s'observa un augment dels segons mesurats en l'aparell Gurley i, per tant, vol dir que el paper modificat amb CNF és menys permeable. Aquest efecte ja ha estat comprovat per altres investigadors com Balea et. al., que justificava la disminució de la porositat a causa de que les CNF, de mida molt menor que les fibres que formen el paper, es dipositaven entre els porus d'aquest tot bloquejant en certa mesura el pas de l'aire a través del paper<sup>53</sup>. Efectes semblants s'han confirmat en altres articles com el de Delgado-Aguilar et. al.<sup>30</sup>, que treballava amb pasta mecànica de mola de pedra. Convé matissar que els efectes varien considerablement en funció del tipus de suport utilitzat, com en el cas de les altres propietats.

En segon lloc, s'han analitzat els suports que tenien aplicació superficial de CNF-T5 a la Figura 3-24:

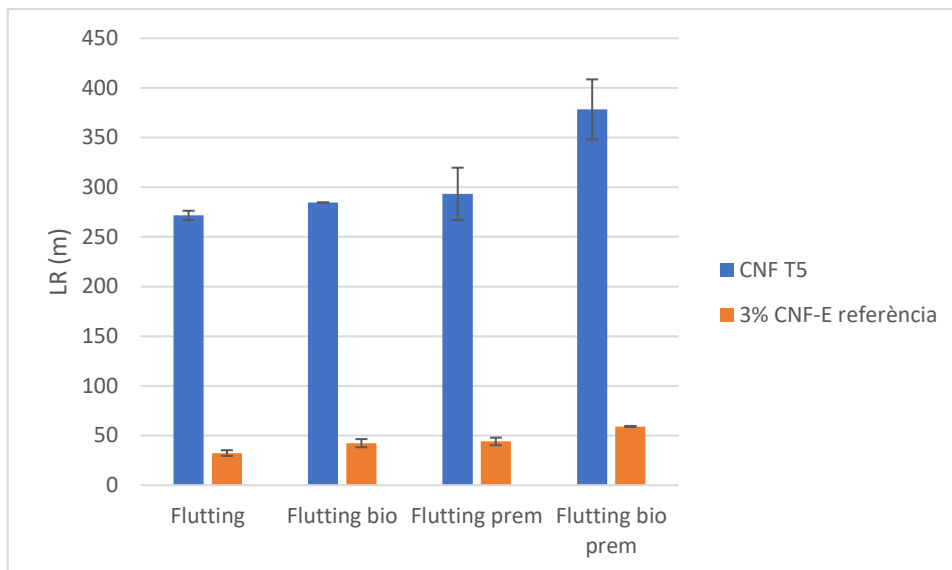


Figura 3-24. Permeabilitat Gurley: suports amb 3% CNF-E en massa i aplicació superficial de CNF-T5.

De la mateixa manera que a la Figura 3-19, el valor de segons mesurats a l'equip Gurley dels suports amb aplicació de CNF-T5 augmenta substancialment respecte la referència a la Figura 3-24. No obstant, aquesta diferència no és tan pronunciada ja que els suports de per si tenien menys porositat a causa de que contenien CNF-E en massa, les quals tapaven part dels porus del paper, així com el fet de que aquestes dificulten la penetració de les CNF-T5 en el procés d'estucat i, per tant, la capa aplicada és lleugerament menor en aquest cas, de la mateixa manera que l'efecte provocat sobre la permeabilitat del paper.

En tercer lloc, s'avaluaran els valors de permeabilitat obtinguts dels suports que contenen aplicació superficial de PVA a la Figura 3-25:

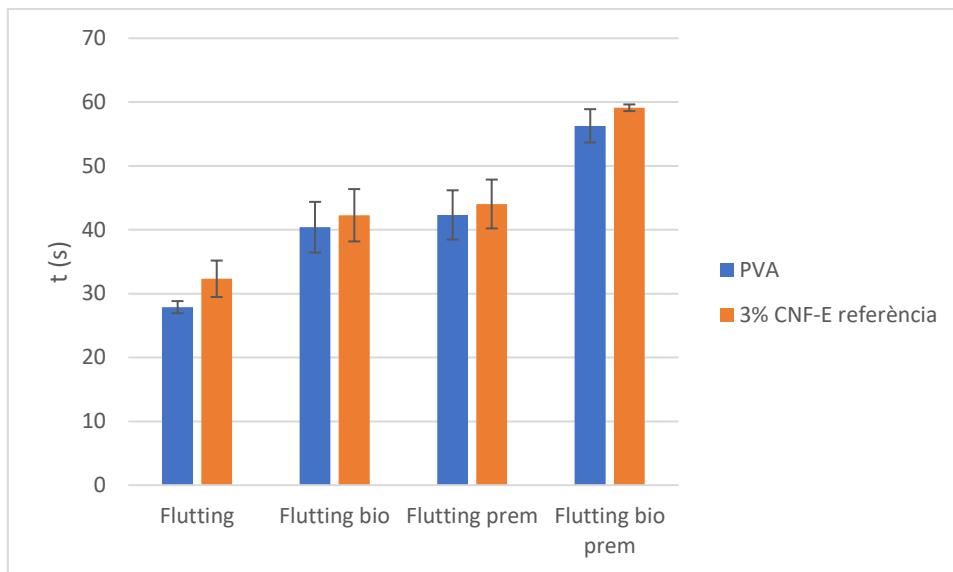


Figura 3-25. Permeabilitat Gurley: suports amb 3% CNF-E en massa i aplicació superficial de PVA.

Els valors de la Figura 3-25 mostren altra vegada com el PVA no aporta cap efecte sobre la permeabilitat en els suports, aquest cas amb addició de CNF en massa. Les úniques diferències que s’observen són a causa del tipus de suport (normal, premsat, biorefinat i biorefinat + premsat).

En quart lloc, es contrastaran les permeabilitats obtingudes amb els suports recoberts de PVA + CNF-T5 a la

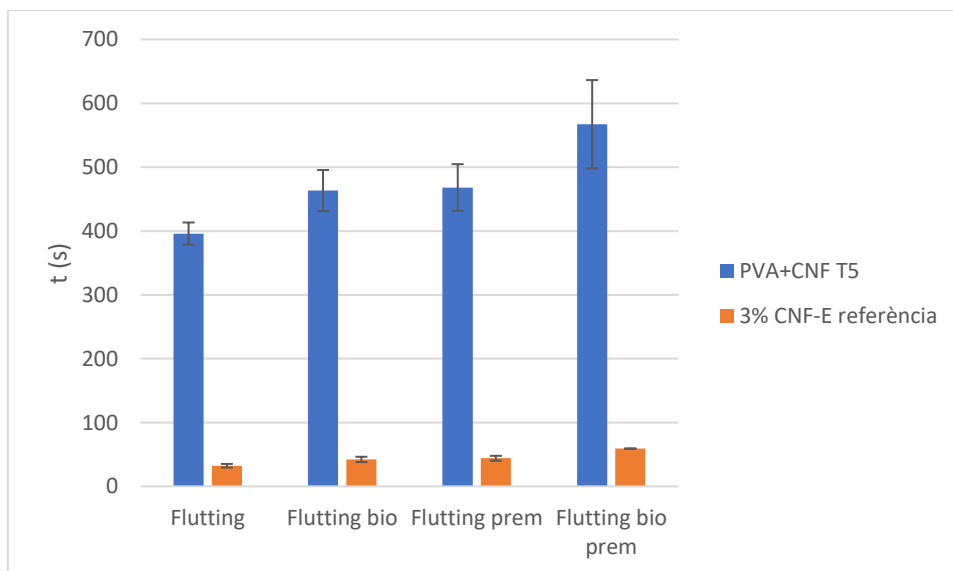


Figura 3-26. Permeabilitat Gurley: suports amb 3% CNF-E en massa i aplicació superficial de PVA+CNF-T5.

S’han detectat pronunciats decrements de la permeabilitat en els suports estucats de la Figura 3-26, però no tenen la mateixa proporció respecte la referència que en el cas sense CNF-E en massa (Figura 3-21) a causa d’una menor permeabilitat dels suports de partida i que en aquest

cas les CNF han provocat una disminució més marcada de la capa aplicada, la qual cosa fa que els resultats siguin pràcticament idèntics amb la Figura 3-21. Malgrat tot, cal considerar encara que la combinació de PVA + CNF-T5 és la millor que s'ha utilitzat fins ara ja que gràcies a ella s'aconsegueixen els valors de permeabilitat més baixos (els que tenen més segons mesurats en el Gurley).

Finalment, convé presentar el gràfic resum de suports 3% CNF-E (Figura 3-27):

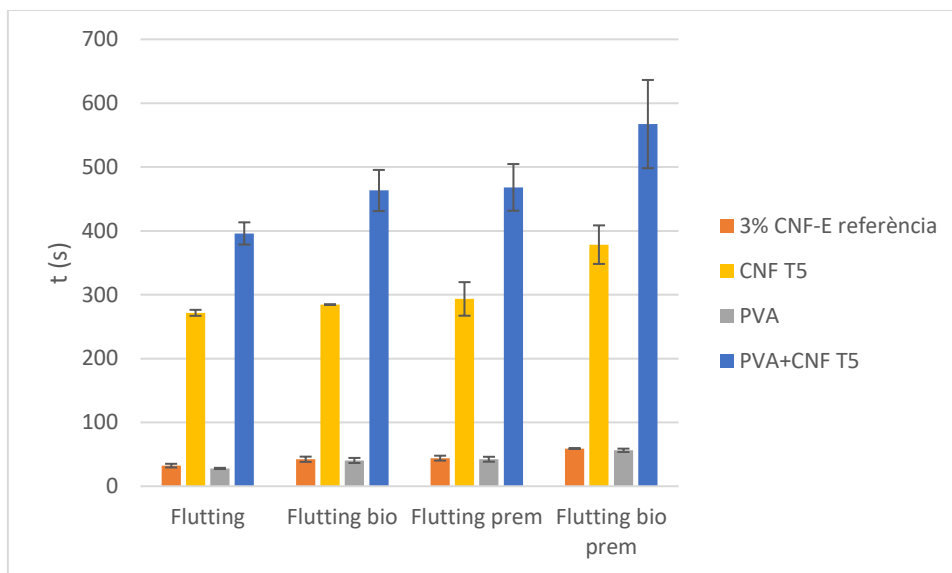


Figura 3-27. Resum de l'evolució de la permeabilitat a l'aire en suports amb 3% CNF-E en massa.

Un cop s'ha arribat a aquest punt, només cal fer esment que les propietats segueixen una tendència similar a la Figura 3-22 i Figura 3-27. En l'última, però, no es nota tan la diferència dels suports que utilitzen la combinació PVA i CNF respecte CNF soles ja que com s'ha mencionat abans la capa és més petita que en els suports sense CNF massa i, per tant, no fa la opció tan atractiva. Això d'altra banda indica també com la propietat barrera a l'aire ve molt més condicionada per les capes d'estucat superficial que pel tipus de suport utilitzat, ja que aquest per si sol no ofereix una bona resistència al pas de l'aire i els efectes es noten molt més quan el paper no porta càrrega de CNF-E, com s'ha explicat anteriorment.

### 3.5.1.3 Paper de línia marró sense CNF-E en massa i recobriments d'AKD

L'AKD només s'aplicarà en els suports de referència i amb aplicació de CNF-T5 i PVA + CNF-T5 ja que els suports amb PVA no ofereixen millora de propietats barrera a l'aire. Els suports amb CNF-E en massa tampoc s'analitzaran en aquest cas ja que només es vol determinar l'efecte de l'AKD. Els resultats obtinguts estan presentats a la Figura 3-28:

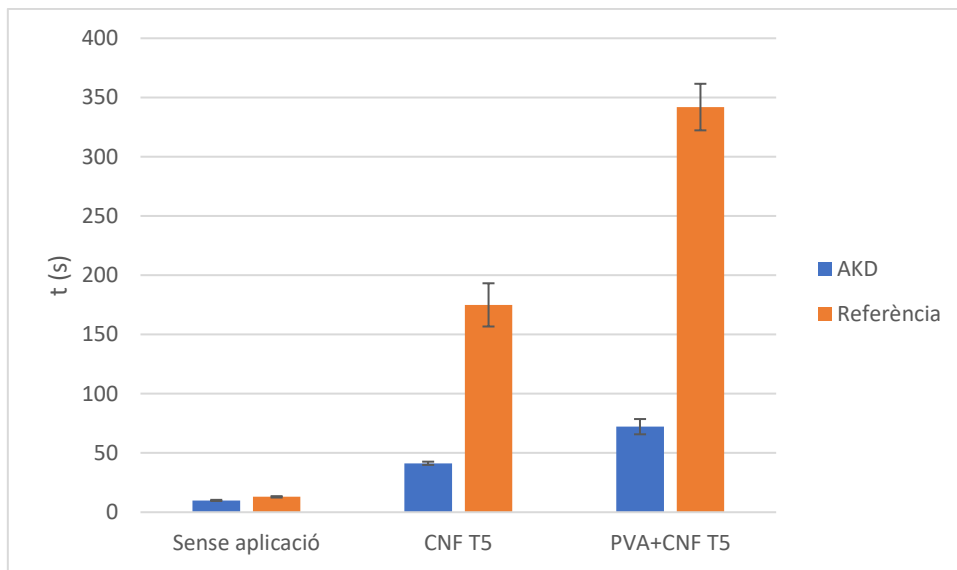


Figura 3-28. Permeabilitat Gurley: efecte de l'AKD sobre el temps de pas de 100 mL d'aire.

La utilització d'AKD com es pot comprovar a la Figura 3-28 empitjora la barrera a l'aire en els suports analitzats malgrat que aquest és aplicat per separat dels altres components a la superfície dels papers ja estucats. Tot i això es pot observar un moderat increment dels segons del Gurley quan s'apliquen CNF o PVA + CNF, però aquest és molt menor en comparació als valors obtinguts a la Figura 3-22 i Figura 3-27, els suports dels quals no contenien AKD. L'efecte es discutirà més endavant, al final de l'apartat 3.5.

### 3.5.2 Permeabilitat al vapor d'aigua (WVTR)

En aquest cas s'estudiarà el flux de vapor d'aigua atmosfèric que travessa una àrea de paper coneguda.

#### 3.5.2.1 Paper de línia marró sense CNF

Primerament, s'ha determinat quin és el comportament dels suports inicialment sense rebre cap tractament superficial ni addició de CNF-E en massa. Els resultats obtinguts són els de la Figura 3-18:



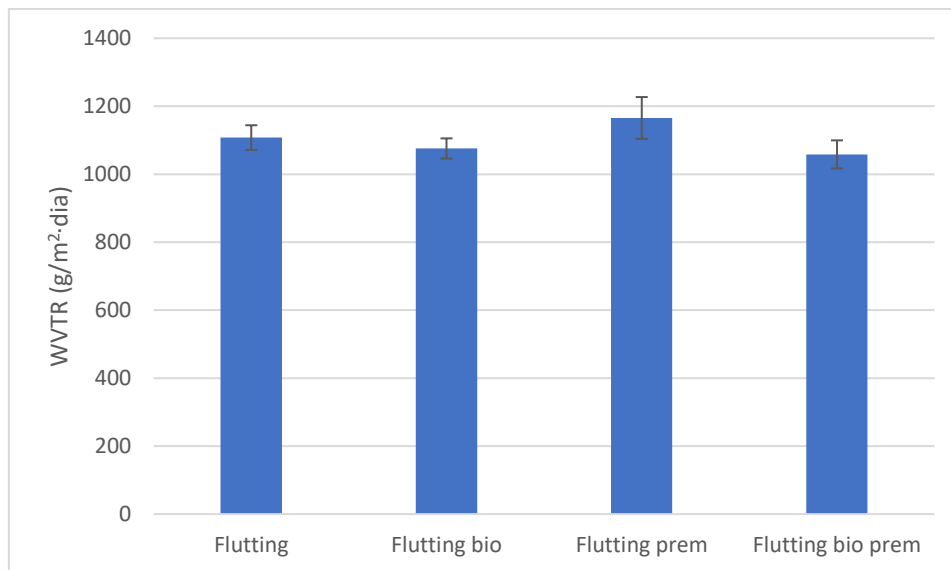


Figura 3-29. Valors de partida de la permeabilitat al vapor d'aigua: suports sense CNF-E en massa.

Els valors que s'han obtingut de transferència de vapor d'aigua a la Figura 3-29 són molt elevats en comparació a valors que s'obtidrien respecte altres polímers que són molt utilitzats en el sector de l'emalatge d'aliments com és el polietilè, el qual certifica valors de WVTR de 18 g/m<sup>2</sup>·dia en assajos en condicions ambientals més adverses (90% humitat relativa i 40°C) <sup>56</sup>. Això significa que la barrera que ofereix el paper de línia marró no és gens efectiva, malgrat que hagi estat premsat o la pasta s'hagi biorefinat abans de la producció de la fulla de paper. De fet, es pot considerar que les diferències en valors que es veuen al gràfic poden ser a causa de la pròpia desviació estàndard. Caldrà, doncs, l'addició d'algun recobriments per tal de provocar una disminució del WVTR.

A continuació, es tractaran les dades recollides en l'anàlisi dels suports que tenien recobriments de CNF-T5 i que es disposen a la Figura 3-30:

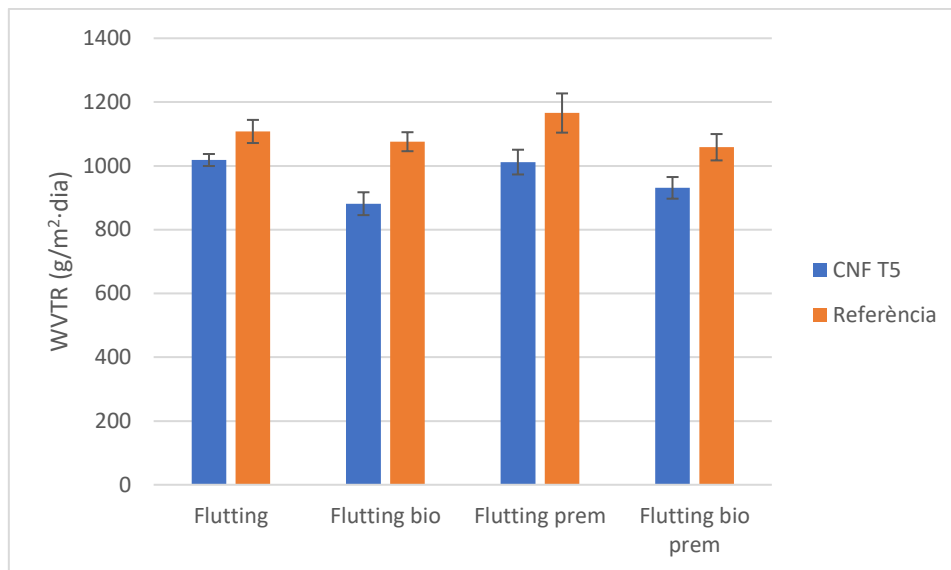


Figura 3-30. Permeabilitat al vapor d'aigua: suports sense CNF-E en massa i aplicació superficial de CNF-T5.

L'addició de CNF-T5 a la superfície dels suports ha generat una lleu disminució de la permeabilitat al vapor d'aigua com es pot comprovar a la Figura 3-30. Aquest efecte es pot justificar, d'una banda perquè el paper és menys porós a l'aire (Figura 3-19) i això comporta que dificulti l'accés al vapor, però d'altra banda, el valor de WVTR es manté elevat ja que les CNF-T5 són hidrofíliques, caràcter que es va demostrar en un article de Lavoine et. al. <sup>54</sup>, en el qual els suports amb aplicació de CNF tenien majors valors d'absorció d'aigua. Convé mencionar, doncs, que la permeabilitat depèn molt de la naturalesa de l'agent barrera i de la substància que el penetra, ja que aquesta propietat està molt condicionada a les interaccions entre aquests dos <sup>57</sup>. La porositat del paper, però, és també un factor clau, ja que redueix WVTR com queda demostrat en el projecte de Nair. et. al. <sup>58</sup>, on l'autor determina un valor de WVTR relativament més baix en suports de nanopaper, a causa de aquest material té molt menys porus que el paper estàndard per on pugui travessar el vapor d'aigua.

Arribats en aquest punt, s'ha de fer esmena, però, que l'aplicació superficial de CNF-T5 no és suficient per a obtenir un paper *flutting* amb bones propietats barrera al vapor d'aigua.

En el següent gràfic de la Figura 3-31, es presenten els resultats de WVTR dels suports recoberts amb PVA:

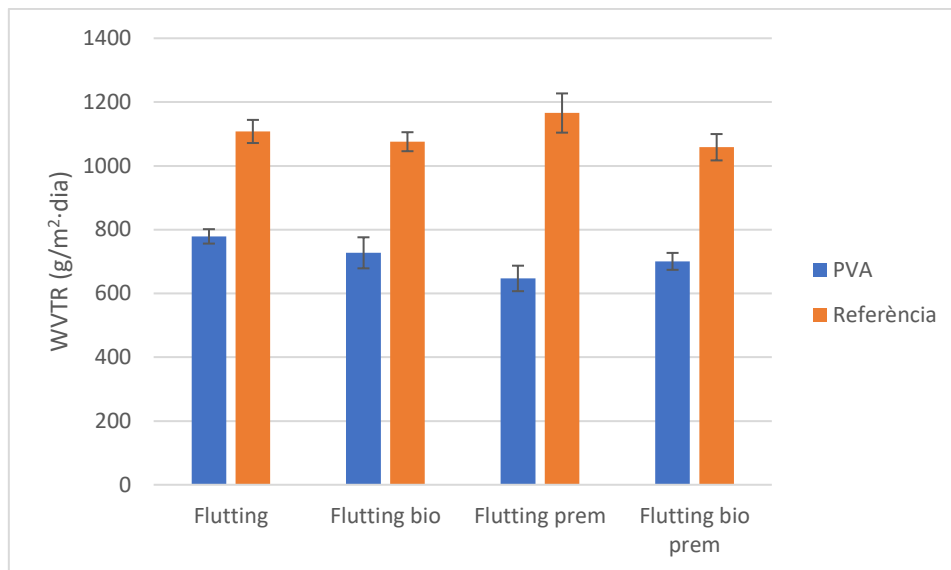


Figura 3-31. Permeabilitat al vapor d'aigua: suports sense CNF-E en massa i aplicació superficial de PVA.

A la Figura 3-31 ja es pot observar una disminució més significativa de la permeabilitat al vapor d'aigua en els suports amb PVA. S'han dut a terme altres recerques amb suports de *liner*<sup>59</sup>, un paper de característiques molt semblants al *flutting*, en els quals s'han obtingut valors del voltant de 500 g/m<sup>2</sup>·dia de WVTR en papers calandrats en calent i utilitzant PVA. Les diferències es troben en què la metodologia no és la mateixa i els suports també tenien una porositat inferior al *flutting* que s'ha emprat al present TFG. De totes maneres, l'ús de PVA és més favorable en comparació a l'ús de CNF, ja que és menys hidrofílic i, malgrat que la permeabilitat a l'aire és major en els suports amb PVA sol, el WVTR queda disminuït per la interacció suport-vapor i per les capacitats d'associació molecular de l'agent barrera a través de ponts d'hidrogen<sup>35</sup>.

A continuació, es farà l'anàlisi dels suports recoberts amb una capa combinada de CNF-T5 i PVA mitjançant la Figura 3-32:

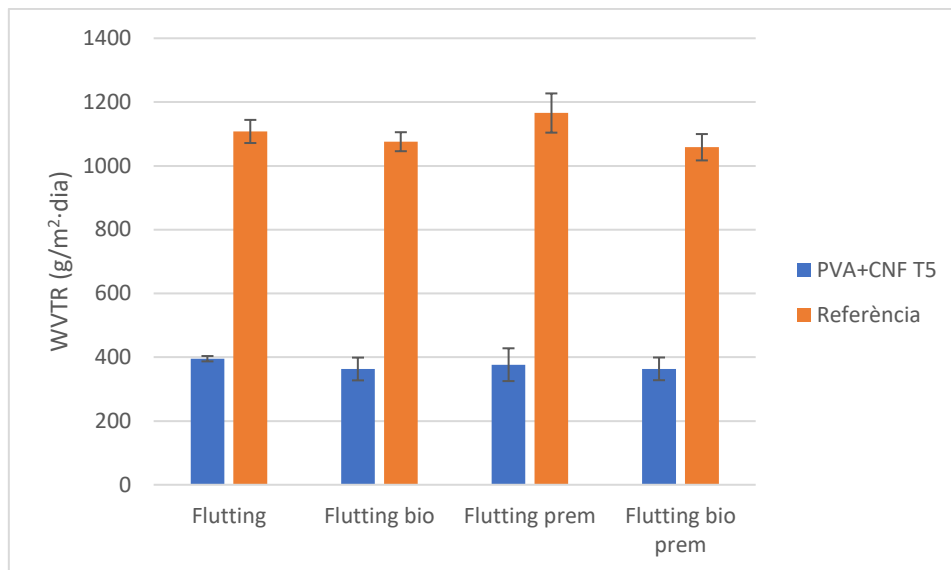


Figura 3-32. Permeabilitat al vapor d'aigua: suports sense CNF-E en massa i aplicació superficial de PVA+CNF-T5.

La combinació de CNF-T5 i PVA (Figura 3-32) de la mateixa manera que en la permeabilitat a l'aire aporta els resultats més favorables en quan a WVTR, ja que s'obtenen els valors de transferència de vapor menors. Queda clar, aquesta vegada, com el fet d'ajuntar en la mateixa suspensió de recobriment dos agents barrera com són el PVA i les CNF els efectes de les últimes queden realçats pel PVA i que, conjuntament, generen una bona interfase millorant les propietats del paper. En el cas del pas de vapor d'aigua, d'una banda les CNF-T5 aconsegueixen que el paper tingui una porositat menor que es veu disminuïda encara més per l'efecte del PVA, la qual cosa dificulta la transmissió de les molècules d'aigua a través del paper. També, aquest últim agent, presenta valors de WVTR inferiors a les CNF quan s'han provat per separat, i això també afirma que tan la interacció suport-vapor com el contingut de porus del paper són dos factors influents.

Finalment, es farà un resum final de tots els suports que s'han analitzat fins ara a la Figura 3-33:

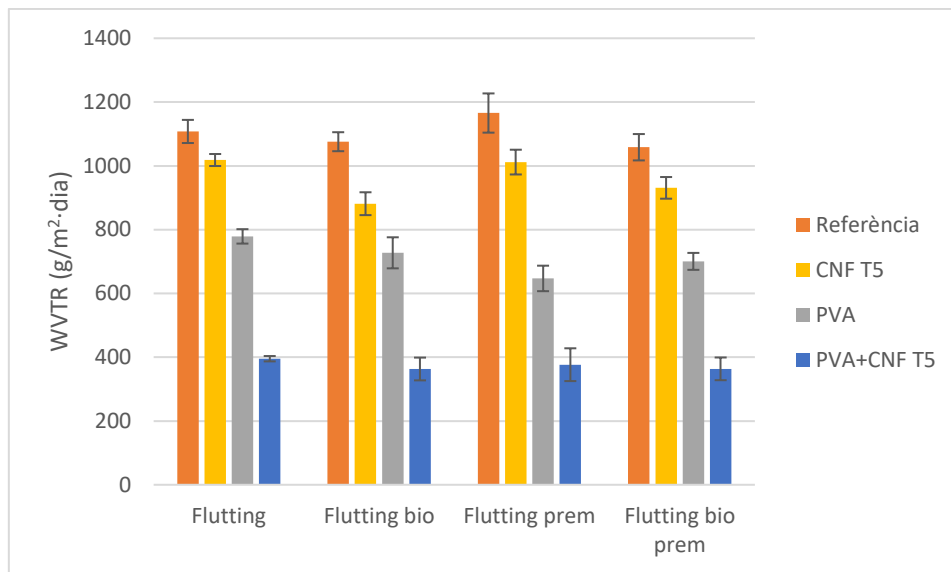


Figura 3-33. Resum de l'evolució de la permeabilitat al vapor d'aigua en suports sense CNF-E en massa.

Al resum de la Figura 3-33, queda clarament comparada l'evolució del WVTR en els diferents suports que s'han treballat fins ara. Cal remarcar que, malgrat l'intent, no s'han obtingut valors equiparables amb els d'altres polímers molt utilitzats en el sector del *packaging* com és el cas del polietilè<sup>56</sup>, ja mencionat abans, però si que es veu que s'ha arribat a resultats relativament baixos en comparació amb els inicials, indicant l'efecte favorable dels agents utilitzats en el recobriments dels papers.

### 3.5.2.2 Paper de línia marró amb 3% CNF-E en massa

En aquest apartat, es treballaran els valors de WVTR dels suports amb CNF-E en massa. Els següents són els valors inicials (Figura 3-34):

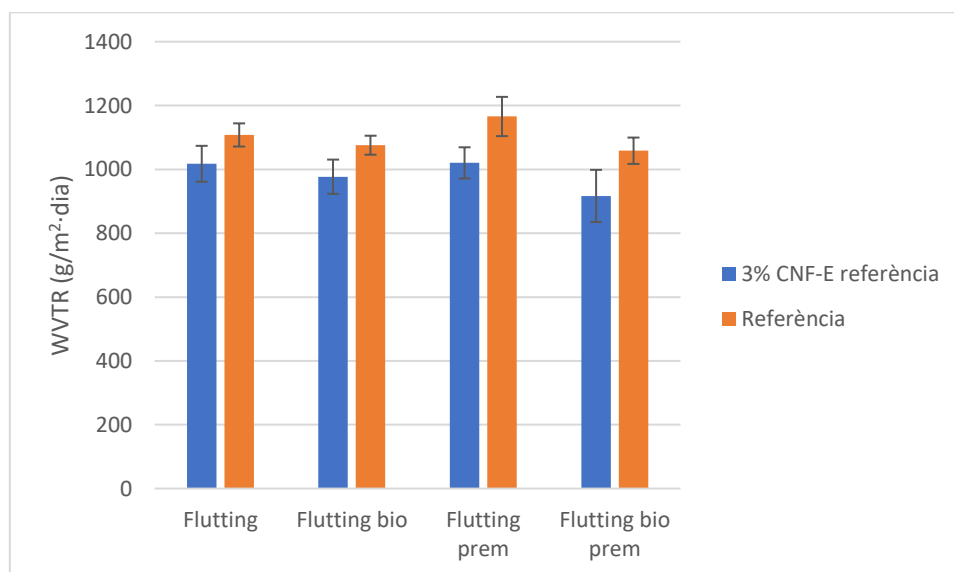


Figura 3-34. Valors de partida de permeabilitat al vapor d'aigua: suports amb 3% CNF-E en massa.

La permeabilitat a l'aigua disminueix lleugerament en el paper que incorpora CNF-E en massa (Figura 3-34) a causa que els suports també són menys porosos amb aquest tractament, com s'ha vist anteriorment i en estudis com el de Balea et. al. <sup>53</sup>, la qual cosa significa que el vapor d'aigua també té més dificultats per travessar el paper de la mateixa manera que s'ha vist amb l'aplicació de CNF superficials.

Els suports amb CNF-T5 seran analitzats tot seguit amb l'ajuda de la Figura 3-35:

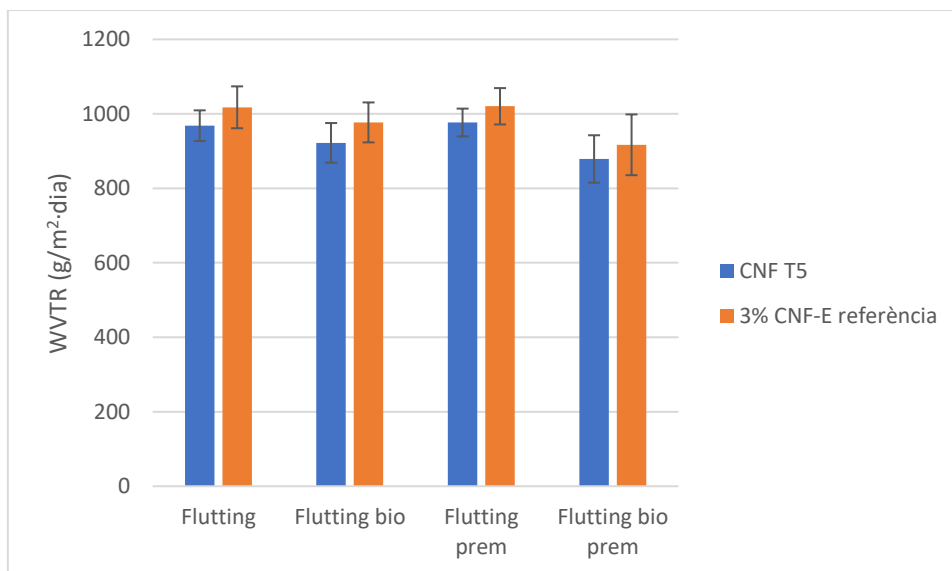


Figura 3-35. Permeabilitat al vapor d'aigua: suports amb 3% CNF-E en massa i aplicació superficial de CNF-T5.

A la Figura 3-35, els efectes d'afegir CNF-T5 superficials en suports amb 3% CNF-E en massa no és molt significatiu a causa de l'elevat caràcter hidrofílic que tenen les CNF com ja s'ha fet esment abans. La única raó per la qual el WVTR disminueix és a causa de que la permeabilitat a l'aire també és menor que en el cas amb què es tractava en suports sense CNF en massa.

Tot seguit, es durà a terme l'anàlisi de la permeabilitat a l'aigua dels suports que contenen PVA superficial a la Figura 3-36:

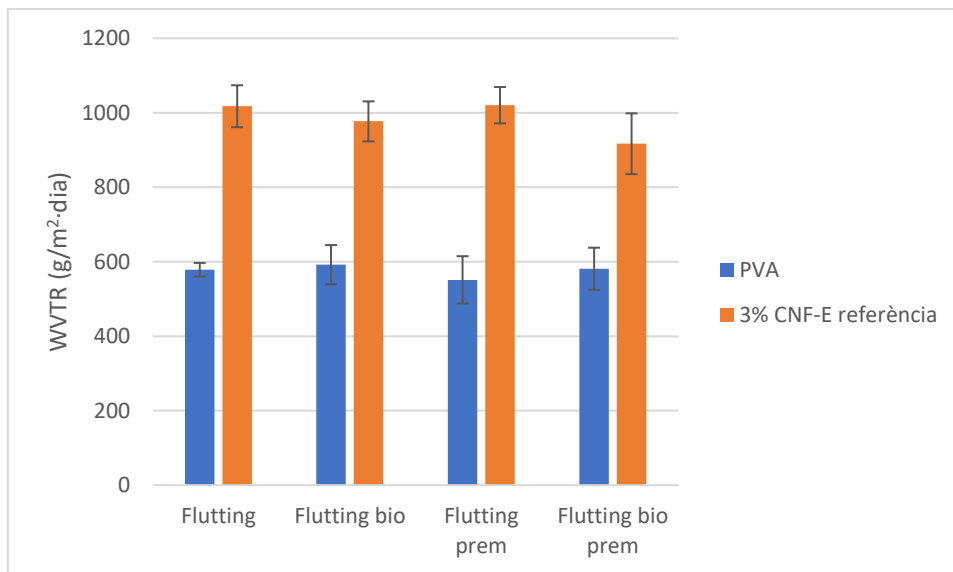


Figura 3-36. Permeabilitat al vapor d'aigua: suports amb 3% CNF-E en massa i aplicació superficial de PVA.

Els efectes del PVA a la Figura 3-36 són molt més marcats que en comparació de la Figura 3-31, perquè a l'última es treballava amb suports que no incorporaven CNF i que, per tant, el paper és més porós. En aquest cas, el PVA és més efectiu, i s'obté una disminució del WVTR del voltant de 100-200 g/m²·dia extra, en comparació amb els suports estàndard amb el mateix recobriments. Probablement aquesta seria major si la capa aplicada fos del mateix ordre, però com s'ha comentat a l'apartat 3.2.2, la capa és menor en els casos dels suports modificats amb CNF-E perquè aquestes dificulten la penetració de l'agent.

A continuació, es compararà l'efecte de la combinació CNF i PVA superficials a la Figura 3-37:

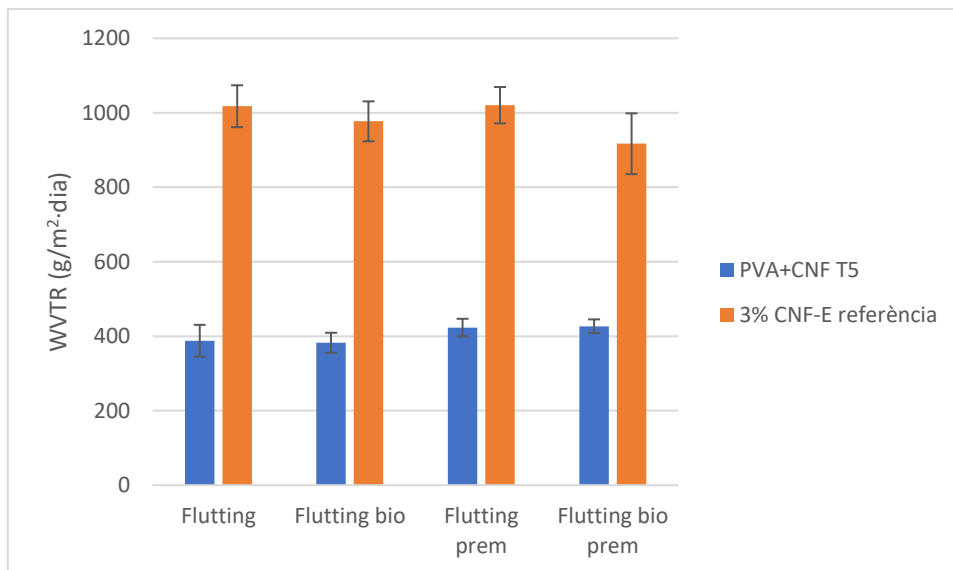


Figura 3-37. Permeabilitat al vapor d'aigua: suports amb 3% CNF-E en massa i aplicació superficial de PVA+CNF-T5.

L'efecte observat per incloure aplicació superficial als suports de la Figura 3-32 i Figura 3-37, sense i amb CNF-E en massa respectivament, és el mateix. Això ocorre també amb els valors de permeabilitat a l'aire, tal i com s'ha vist a la Figura 3-21 i Figura 3-26. El motiu dels resultats obtinguts és que, malgrat que els suports amb CNF en massa ja de partida presentin valors de permeabilitat inferiors, la capa de PVA + CNF-T5 és major en els suports sense modificar. Per tant, l'efecte barrera en el cas del WVTR també ve molt més condicionat pels agents que s'han utilitzat en l'aplicació superficial i la càrrega d'aquesta que per la simple naturalesa dels suports utilitzats en els diversos assajos que s'han dut a terme.

Per finalitzar l'anàlisi dels suports amb 3% CNF-E en massa, es farà un anàlisi global de tots els resultats de WVTR obtinguts fins ara en aquests papers a la Figura 3-38:



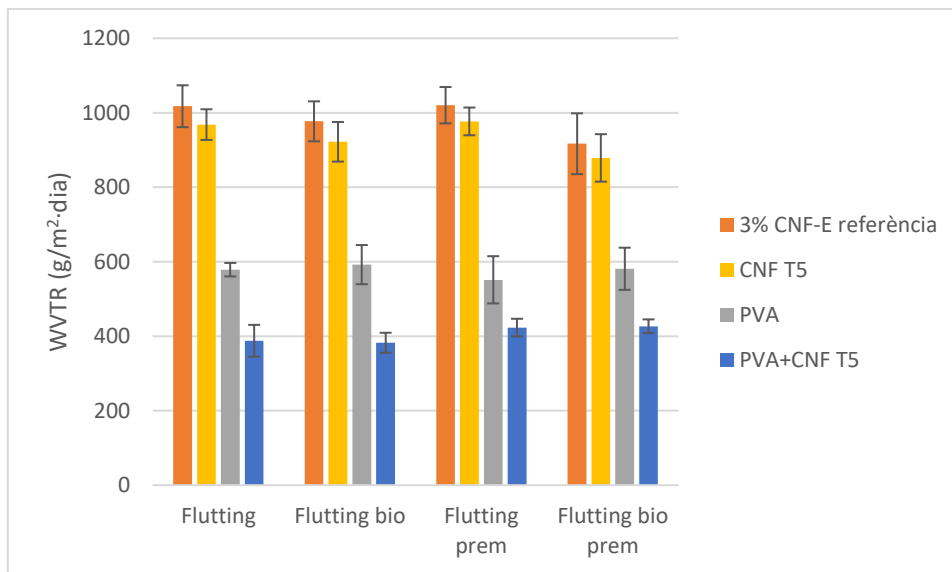


Figura 3-38. Resum de l'evolució de la permeabilitat al vapor d'aigua en suports amb 3% CNF-E en massa.

Els resultats de la Figura 3-38 són lleugerament inferiors als de la Figura 3-33 sense CNF en massa. No obstant segueixen la mateixa tendència i això també permet veure que l'efecte observat a causa de l'addició de CNF en massa en les propietats barrera és poc significatiu en comparació de l'efecte de l'aplicació superficial.

### 3.5.2.3 Paper de línia marró sense CNF-E en massa i recobriments d'AKD

L'AKD només s'aplicarà en els suports de referència i amb aplicació de CNF-T5 i PVA + CNF-T5 ja que els suports amb PVA no ofereixen millora de propietats barrera a l'aire. Igual que anteriorment tampoc s'estucaran els suports amb CNF-E en massa ja que únicament es vol determinar quin efecte provoca l'AKD sobre el paper.

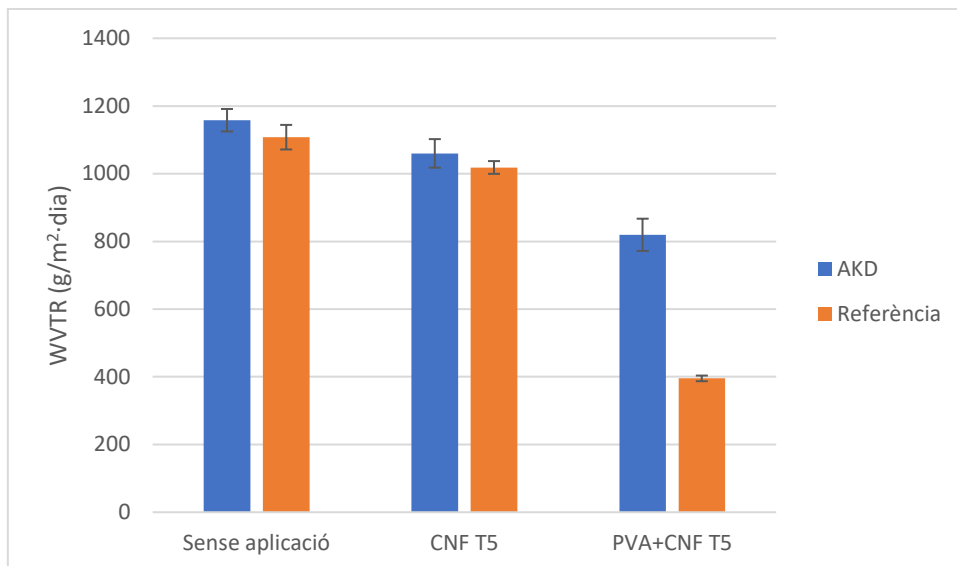


Figura 3-39. Permeabilitat al vapor d'aigua: efecte de l'AKD.

A la Figura 3-39 es pot observar que l'AKD ha influït negativament a la permeabilitat al vapor d'aigua, tot augmentant-la lleugerament sense aplicació i amb CNF i fent que aquesta sigui més del doble quan es tracta dels suports amb PVA + CNF-T5. L'efecte es discutirà amb detall més posteriorment al final de l'apartat 3.5.

### 3.5.3 Resistència a la grassa

L'assaig de resistència a la grassa ha permès obtenir els resultats de la Taula 3-6 i Taula 3-7, els quals venen indicats pel n° de l'últim kit de mescla de dissolvents i oli de ricí que han superat:

Taula 3-6. Resultats de resistència a la grassa de suports sense AKD.

Resistència a la grassa (n° kit)						
CNF massa	CNF sup	PVA	Flutting	Flutting bio	Flutting prem	Flutting bio prem
No	No	No	0	0	0	0
No	T5 0,5%	No	1	1	1	1
No	No	PVA 2%	0	0	0	0
No	T5 0,5%	PVA 2%	3	3	3	3
3%	No	No	0	0	0	0
3%	T5 0,5%	No	1	1	1	1
3%	No	PVA 2%	0	0	0	0
3%	T5 0,5%	PVA 2%	3	3	3	3

Taula 3-7. Resultats de resistència a la grassa de suports amb AKD.

Resistència a la grassa (n° kit)			
CNF massa	CNF sup	PVA	Flutting
No	No	No	0
No	T5 0,5%	No	0
No	T5 0,5%	PVA 2%	0

Per començar, les dades de la Taula 3-6 indiquen que els suports sense recobrint i amb recobrint de PVA no tenen absolutament cap resistència a la penetració de la grassa, ja que no han superat cap kit. Alhora, aquest fet indica que l'efecte del biorefinat i el premsat és nul també en quan a l'absorció d'aquesta.

A continuació, l'aplicació superficial de CNF-T5 i PVA + CNF-T5 generen certa resistència a la grassa, sobretot l'últim cas, el qual es capaç de superar el kit n°3, indicant un comportament menys lipòfil i que per tant resulta més interessant en el sector del *food packaging* per evitar que el greix traspassi l'emalatge. Pel que fa als resultats obtinguts, Lavoine et. al.<sup>54</sup> van determinar en un article valors de kit 1,5 i 2,5 de resistència a grassa en suports de cartró que contenien respectivament 5 i 10 capes de CNF, que per la seva banda significa que l'augment de la càrrega superficial de CNF és favorable a la resistència a la grassa.

Pel que fa al PVA, la fitxa tècnica <sup>60</sup> informa de que una de les característiques que el component ofereix és la resistència a la grassa. Quan s'utilitza sol, probablement no s'ha aplicat amb una càrrega prou gran per tapar tots els porus del paper (el fet es pot veure amb els resultats de permeabilitat alta) i per tant no és efectiu. Ara bé, la combinació d'aquest amb CNF accentua l'efecte de repulsió de la grassa oferint, en tots els casos, els resultats més bons.

Per acabar, cal comentar que la utilització de l'AKD perjudica severament la resistència a la grassa i, malgrat que els suports amb aplicació de CNF i PVA + CNF n'oferien, al acabar d'estucar el paper amb el dímer perden l'efecte barrera.

#### 3.5.4 Efecte dels agents superficials sobre les propietats barrera: FE-SEM

Els diversos agents que s'han utilitzat per dur a terme l'estucat del paper (PVA, CNF-T5 i AKD) han demostrat ser capaços de modificar substancialment les propietats barrera dels suports de *flutting*.

L'AKD, especialment, ha suposat un avantatge a l'hora d'obtenir una superfície capaç de repel·lir l'aigua, ja que la seva aplicació ha comportat un augment considerable de l'angle de contacte, també observat per diversos autors <sup>47,61</sup>. No obstant això, a l'hora d'avaluar les propietats barrera, s'ha demostrat al llarg d'aquest apartat 3.5 que el seu efecte ha estat perjudicial per aquestes últimes. És per aquest motiu, que s'ha recorregut a la observació dels suports de paper mitjançant microscòpia electrònica, per tal de veure com quedaven distribuïdes les fibres del paper i avaluar-ne els efectes.

A continuació es mostraran les imatges obtingudes via FE-SEM, classificades segons si contenen AKD o no (Figura 3-40 i Figura 3-41):

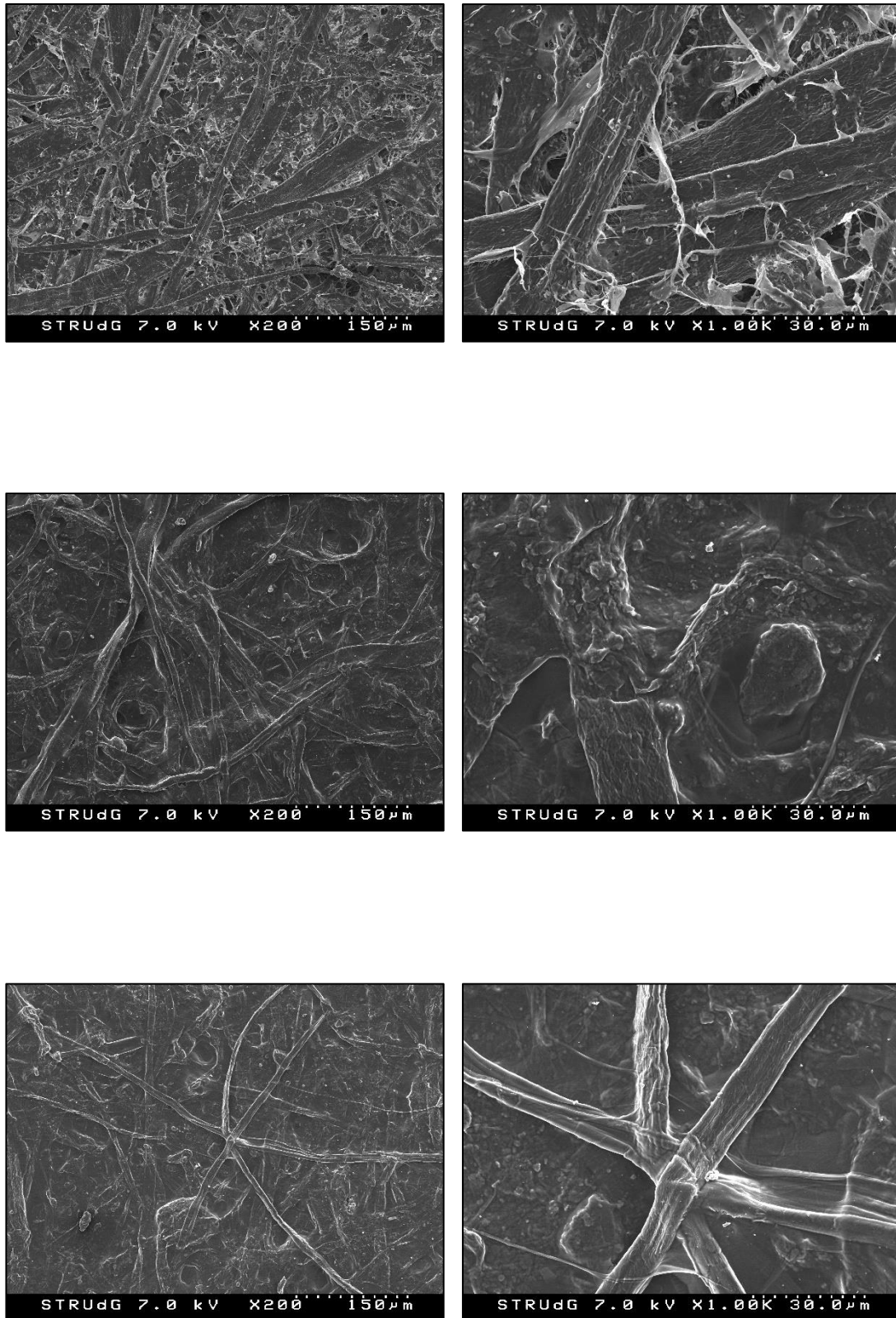


Figura 3-40. Imatges FE-SEM suports sense AKD. De dalt a baix: referència, recobriments CNF-T5, recobriments PVA+CNF-T5. Les imatges de l'esquerra són de 200 augments i les de la dreta de 1000 augments.



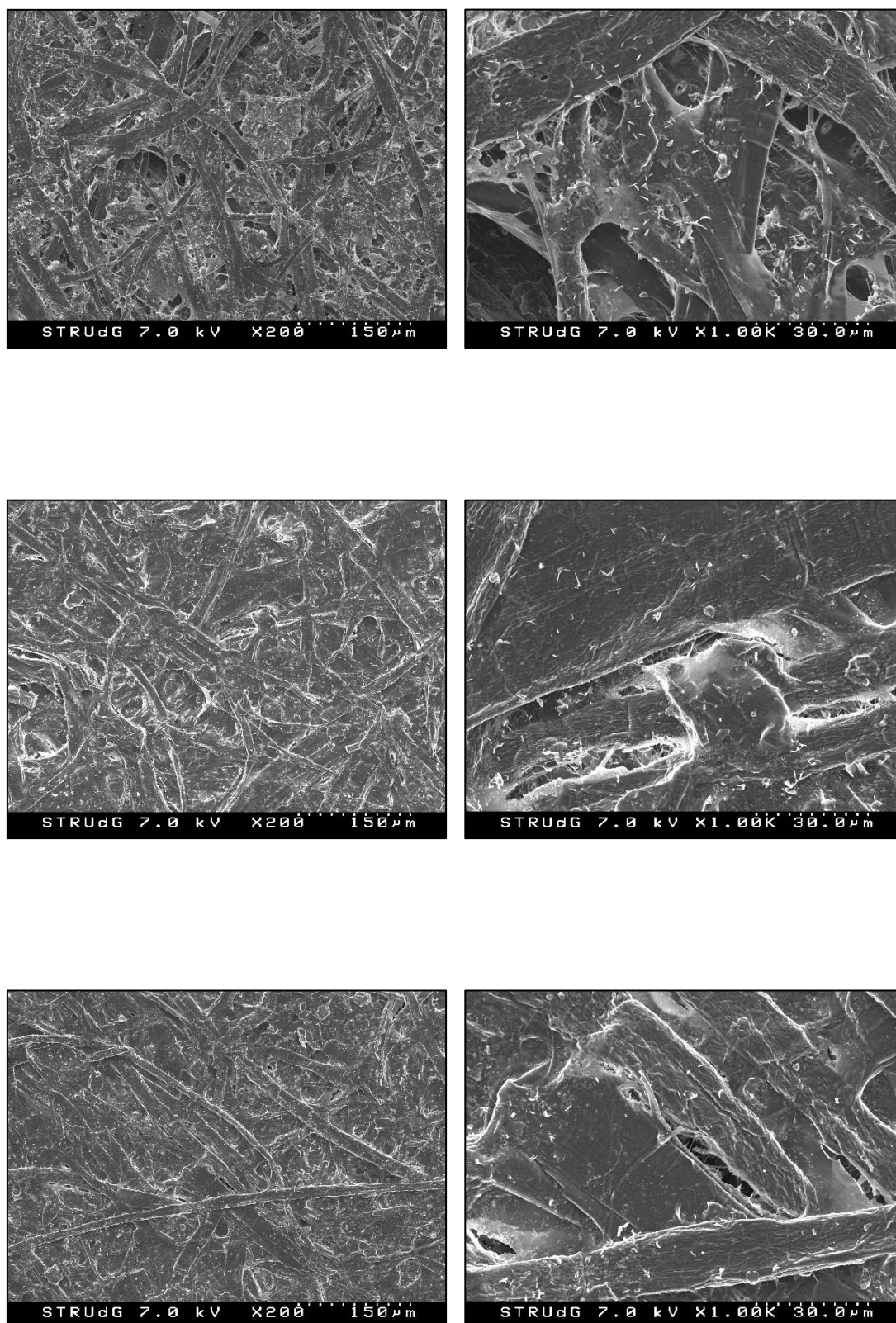


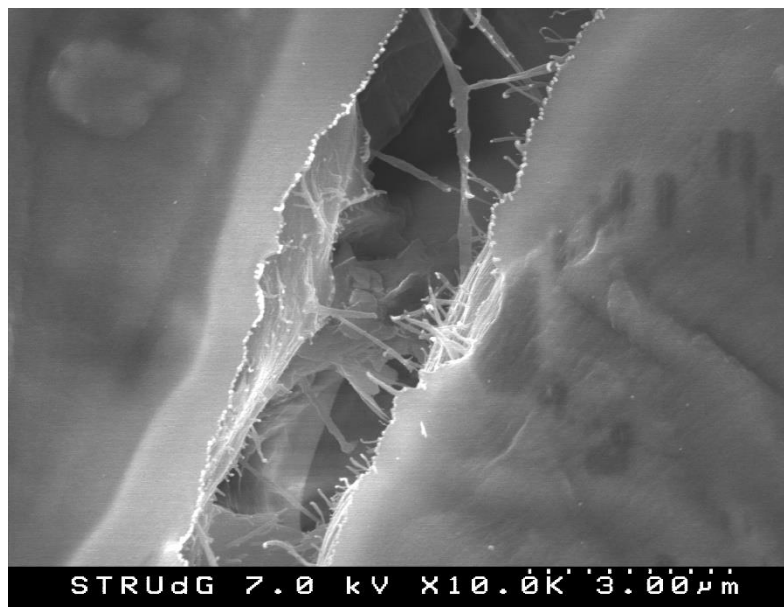
Figura 3-41. Imatges FE-SEM suports amb AKD. De dalt a baix: referència, recobriment CNF-T5, recobriment PVA+CNF-T5. Les imatges de l'esquerra són de 200 augments i les de la dreta de 1000 augments.

A les imatges anteriors (Figura 3-40 i Figura 3-41) es pot veure, en primer lloc, que l'estucat amb PVA i CNF-T5 és el que deixa un paper amb menys porus, seguit per l'aplicació de CNF-T5. Realment, hi ha una important diferència, ja que es pot veure que en el suport de referència hi ha una elevada quantitat d'espais buits, per tant, això demostra, a partir de l'estructura final del paper, la millora substancial de propietats barrera en els estucats amb CNF i PVA + CNF-T5.

En segon lloc, l'AKD, com es pot veure a la Figura 3-41, ha fomentat la creació de porus al paper i a la capa d'estucat, tot provocant una disminució de les propietats barrera malgrat disposar també, en alguns casos, d'aplicació prèvia de CNF i PVA. No obstant, sí que hi ha una lleugera diferència entre els suports de referència i els que tenen recobriment. Això, per tant, justifica els resultats obtinguts al llarg de l'apartat 3.5.

D'altra banda, la microscòpia electrònica també ha ajudat a veure les condicions inicials del paper, el qual, com podem veure a la imatge de dalt de tot de la Figura 3-40, té una quantitat considerable de fins ja que la matèria prima ha estat reciclada i, per tant, l'estructura s'ha danyat.

Finalment, una aportació important que s'ha obtingut amb la tècnica FE-SEM ha estat la visualització amb detall de la capa de CNF, la qual es pot observar gràcies a la Figura 3-42:



*Figura 3-42. Detall de la capa de CNF-T5 en una zona de fractura del paper. La imatge ha estat obtinguda a 10000 augments.*

A la Figura 3-42 queden clarament diferenciades les CNF-T5, de mida molt menor a les fibres normals de cel·lulosa. També es veu que la capa que formen sobre el paper és molt uniforme i, quan es disposen molt juntes, com és el cas, el microscopi no és capaç de diferenciar-les

correctament a causa de la seva mida reduïda (només es veu una capa poc definida) i, per aquest motiu, la manera més senzilla de veure-les és enfocant la imatge a un lateral o una zona de trencament, on les CNF-T5 estaran més separades.

### 3.6 Determinació de l'alternativa òptima

La cerca de l'alternativa òptima serveix determinar quin dels suports té les millors propietats físico-mecàniques, superficials i barrera. Aquest seria un cas ideal, ja que en la realitat també caldria tenir en compte altres factors com seria el cost econòmic de la fabricació i el temps i maquinària necessària (molt lligats al cost), els quals no es consideraran en aquest projecte.

En vista a tots els resultats obtinguts al llarg del capítol, és inevitable destacar que malgrat que cap dels suports lidera en propietats tots els assajos realitzats, sí que es pot atribuir certs usos en funció de les propietats obtingudes en els suports, de manera que en funció de quina sigui l'aplicació a dur a terme només serà necessari que el paper destaquí amb alguna característica en concret.

En casos en què calgui evitar que el suport quedi impregnat amb aigua per contacte directe amb aquesta en forma de gotes, clarament el suport més aconsellable és el que conté un recobriment d'AKD, ja que el seu elevat angle de contacte indica un comportament hidròfob a la superfície que repel·lirà l'aigua líquida. Si a més es vol que aquest ofereixi unes bones propietats mecàniques, s'utilitzarà un suport que inclogui també la mescla PVA + CNF, que a més proporcionarà en aquest cas una lleugera millora a la permeabilitat a l'aire i al vapor d'aigua.

A la resta de casos que calguin bones barreres de grassa, vapor d'aigua, aire i bones propietats mecàniques, la recomanació és la d'utilitzar suports estucats amb PVA + CNF. L'ús de CNF-E en massa, per la seva banda, també pot resultar interessant però només en l'àmbit de propietats mecàniques i en els cicles de reciclatge que pot ser sotmès un paper, tal i com va estudiar Delgado-Aguilar a la seva tesi <sup>2</sup>, on mitjançant l'ús de nanofibres lignocel·lulòsiques va obtenir papers capaços de resistir diversos cicles més en comparació a suports refinats enzimàticament mitjançant els processos més comuns a la indústria paperera.

Per acabar, els tractaments de refí enzimàtic seran útils únicament per millorar les propietats mecàniques. El premsat probablement és el procediment que menys ha interferit en l'alteració de les característiques del paper, obtenint lleugeres disminucions de la permeabilitat a l'aire, la qual cosa el converteixen generalment en innecessari en la majoria de casos.



## 4 Conclusions

Tenint presents tots els resultats obtinguts i presentats al capítol 3 del treball, i en vista als objectius plantejats a la introducció, es respondran totes les qüestions plantejades amb la intenció d'obtenir un paper de línia marró amb bones propietats barrera. Els punts determinants de la investigació són els següents:

1. El paper de línia marró ofereix una longitud de ruptura de  $2678 \pm 202$  m, l'angle de contacte amb la superfície s'esvaeix molt ràpidament, la permeabilitat Gurley és elevada ( $12,97 \pm 0,58$  s), el WVTR és alt ( $1108 \pm 36,27$  g/m<sup>2</sup>-dia) i no és resistent a la grassa; en resum, les seves capacitats barrera són escasses.
2. El refí enzimàtic és un procés que permet millorar les propietats mecàniques del paper (ja que la LR ha augmentat quan aquest s'havia dut a terme) però d'altra banda el seu efecte és poc significatiu en la obtenció de bones propietats barrera.
3. L'efecte del premsat mecànic pràcticament no influeix pràcticament en les propietats barrera i no es pot considerar que afecti tampoc a les propietats fisico-mecàniques.
4. L'aplicació de CNF-E en massa ha permès obtenir els papers amb elevades LR respecte la referència del paper sense tractar, alhora que també ha millorat les propietats barrera a l'aigua i a l'aire, però no a la grassa. L'angle de contacte tampoc es veia influït.
5. L'aplicació de CNF-T5 ha permès obtenir suports que mantenen les propietats mecàniques d'origen, però que són considerablement menys permeables a l'aire i lleugerament menys permeables a la grassa i a l'aigua. L'angle de contacte també s'ha vist lleugerament afectat, malgrat tot, la superfície segueix tenint un comportament altament hidròfob.
6. Al afegir PVA a les solucions de recobriment junt amb les CNF, les propietats mecàniques del paper han augmentat així com la permeabilitat a l'aigua i aire han disminuït dràsticament i la resistència a la grassa també s'ha vist incrementada. L'angle de contacte obtingut és similar que en els suports amb CNF superficials.
7. L'ús d'AKD com a un dels agents de recobriment del paper de línia marró permet obtenir superfícies altament hidròfobes (amb angles de contacte propers a 110°) però en canvi, la combinació amb els altres agents empitjora les propietats barrera i manté inalterades les propietats mecàniques. Només resultarà una bona opció en determinats casos.
8. El recobriment que ofereix millors prestacions sobre el paper ha resultat ser la combinació de PVA i CNF-T5, el qual ha destacat amb totes les propietats barrera i mecàniques respecte els altres.

A partir dels resultats obtinguts, es pot continuar la investigació sobretot enfocant-la amb la integració de l'AKD dins els papers sense que aquests vegin sacrificades les seves propietats barrera. Una altra via de millorar les propietats del paper seria augmentant la càrrega d'agent superficial per observar-ne els efectes, tot intentant obtenir un paper amb unes propietats barrera més properes a les dels polímers que s'utilitzen en el sector del *food packaging*, com seria el cas del polietilè i, per tant, millorar de retruc la sostenibilitat del sector ja que tots els productes amb què s'ha treballat fins ara són completament biodegradables.

## 5 Pressupost i planificació

Primer de tot, es presentarà el diagrama de Gantt que englobarà de forma resumida com ha estat planificat el projecte per dur-ne a terme l'execució (Figura 5-1):

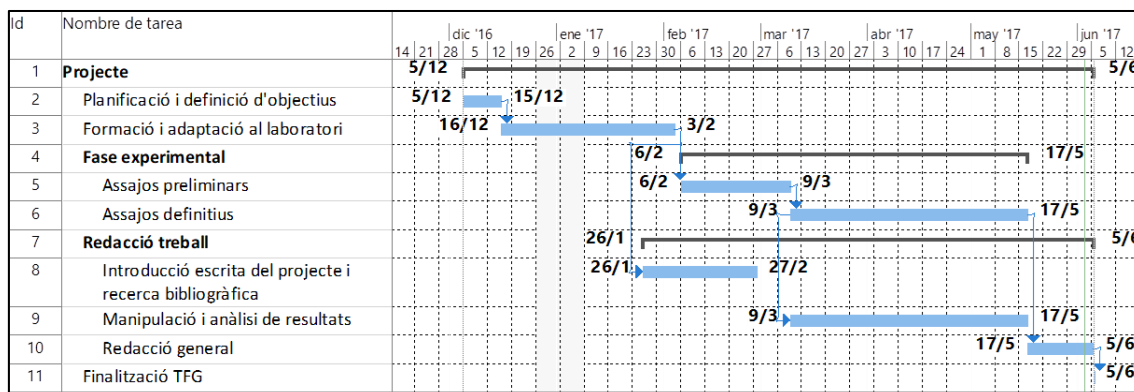


Figura 5-1. Diagrama de Gantt de les tasques generals del projecte.

A l'anterior Figura 5-1, s'ha tingut en compte la disponibilitat horària, la qual no ha estat sempre constant al llarg d'aquest i que, per tant, ha influït a la duració del projecte. Alhora, s'ha intentat optimitzar el màxim el temps de manera que s'han realitzat tasques en paral·lel, com el redactat de la introducció i els assajos i formació prèvia al laboratori. També s'ha tingut en compte que durant l'experimentació definitiva els resultats s'anàlitzaven al final de la jornada per tal de fer un seguiment correcte del projecte, conjuntament amb el tutor, en determinats casos.

A partir de l'anterior diagrama, s'elaborarà el pressupost final del projecte (Taula 5-1):

Taula 5-1. Pressupost del projecte.

Pressupost				
Assumpte	Preu unitari (€/u)	Unitats	Total (€)	
Mà d'obra investigador		18	554	9972
Subcontracte FE-SEM		180	1	180
Materials diversos		200	1	200
Suma sense IVA (€)			10352	

Aquest pressupost (Taula 5-1) ja té en compte com molt bé indica, l'IVA, i bàsicament el cost es repercuteix a les hores treballades durant la investigació, ja que no ha estat necessària una gran inversió en material ni en assajos externs.

## 6 Bibliografia

1. CEPI. *Key Statistics 2015*. Brusel·les; 2016.  
<http://www.cepi.org/system/files/public/documents/publications/statistics/2016/FINALKeyStatistics2015web.pdf>.
2. Delgado Aguilar M. Nanotecnología en el sector papeler: mejoras en calidad y permanencia de las fibras de alto rendimiento y secundarias en una economía circular mediante el uso de nanofibras y el refino enzimático. 2015.
3. Weise J, Hiltunen E, Paulapuro H. Hornification of cellulosic pulp and measures to reverse it. *Papier*. 1998;10:V14-V19.
4. Lyne LM, Gallay W. The effect of drying and heating on the swelling of cellulose fibers and paper strength. *Tappi*. 1950;33(9):429-435.
5. Horizon 2020 - European Commission.  
<https://ec.europa.eu/programmes/horizon2020/en/search/site/cellulose>. Published 2017. Accessed June 3, 2017.
6. H2020. Renewable packaging from agriculture waste.  
<https://ec.europa.eu/programmes/horizon2020/en/news/renewable-packaging-agriculture-waste>. Published 2015. Accessed June 3, 2017.
7. H2020. Researchers deliver green plastics for food packaging.  
<https://ec.europa.eu/programmes/horizon2020/en/news/researchers-deliver-green-plastics-food-packaging>. Published 2015. Accessed June 3, 2017.
8. Robertson GL. *Food Packaging: Principles and Practice*. Vol 32.; 2013. doi:10.1177/0340035206070163.
9. Estadística IN de. Datos de agrupaciones de actividad por comunidades autónomas.  
<http://www.ine.es/daco/daco42/encindpr/cifras15.htm>. Published 2015. Accessed March 14, 2017.
10. CEPI. *Preliminary Statistics 2016*. Brusel·les; 2017.
11. Lockhart H.E. A paradigm for packaging. In: *Packaging Technology and Science*. ; 1997:237-252.
12. Sorrentino A, Gorrasi G, Vittoria V. Potential perspectives of bio-nanocomposites for food packaging applications. *Trends Food Sci Technol*. 2007;18(2):84-95.
13. J.Biermann C. *Handbook of Pulping and Papermaking*. 2nd ed. (Academic Press, ed.). San Diego: Academic Press; 1996.
14. Popa VI. *Pulp Production and Processing : From Papermaking to High-Tech Products*. Shawbury: Smithers Rapra Technology Ltd; 2013.
15. Grabulosa PR. *Seminari de Ciència Dels Materials Reciclatge Dels Materials*. 1st ed. Girona: Universitat de Girona; 2012.
16. SCA Publication Papers. Fabricación de papel. Soporte técnico de los papeles para SCA Publication Papers.  
[http://www.sca.com/Global/Publicationpapers/pdf/Brochures/Papermaking\\_ES.pdf](http://www.sca.com/Global/Publicationpapers/pdf/Brochures/Papermaking_ES.pdf). Published 2010. Accessed March 17, 2017.
17. Lavoine N, Desloges I, Khelifi B, Bras J. Impact of different coating processes of microfibrillated cellulose on the mechanical and barrier properties of paper. *J Mater Sci*. 2014;49(7):2879-2893. doi:10.1007/s10853-013-7995-0.
18. Sappi. Paper technology coating. <https://www.slideshare.net/SappiHouston/papertechnology-coating>. Accessed May 20, 2017.
19. Delgado-Aguilar, M., Tarrés, Q., Puig, J., Boufi, S., Blanco, A., and Mutjé P. Enzymatic Refining and Cellulose Nanofiber Addition in Papermaking Processes from Recycled and Deinked. *BioResources*. 2015;4(Hubbe 2014):5730-5743.
20. Wong KKY, Richardson JD, Mansfield SD. Enzymatic treatment of mechanical pulp fibers for improving papermaking properties. *Biotechnol Prog*. 2000;16(6):1025-1029. doi:10.1021/bp000064d.

21. Siró I, Plackett D. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: A review. *Cellulose*. 2010;17(3):459-494. doi:10.1007/s10570-010-9405-y.
22. Abdul Khalil HPS, Davoudpour Y, Islam MN, et al. Production and modification of microfibrillated cellulose using various mechanical processes: A review. *Carbohydr Polym*. 2014;99:649-665. doi:10.1016/j.carbpol.2013.08.069.
23. Zhang J, Song H, Lin L, Zhuang J, Pang C, Liu S. Microfibrillated cellulose from bamboo pulp and its properties. *Biomass and Bioenergy*. 2012;39:78-83. doi:10.1016/j.biombioe.2010.06.013.
24. Frone AN, Panaitescu DM, Donescu D. Some aspects concerning the isolation of cellulose micro- and nano-fibers. *UPB Sci Bull Ser B Chem Mater Sci*. 2011;73(2):133-152.
25. Pääkko M, Ankerfors M, Kosonen H, et al. Enzymatic hydrolysis combined with mechanical shearing and high-pressure homogenization for nanoscale cellulose fibrils and strong gels. *Biomacromolecules*. 2007;8(6):1934-1941. doi:10.1021/bm061215p.
26. Saito T, Isogai A. Introduction of aldehyde groups on surfaces of native cellulose fibers by TEMPO-mediated oxidation. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp*. 2006;289(1-3):219-225. doi:10.1016/j.colsurfa.2006.04.038.
27. Delgado-Aguilar M, González I, Tarrés Q, Alcalà M, Pèlach M Àngels, Mutjé P. Approaching a low-cost production of cellulose nanofibers for papermaking applications. *BioResources*. 2015;10(3):5330-5344. doi:10.15376/biores.10.3.5330-5344.
28. Kuutti L, Pajari H, Rovio S, Kokkonen J, Nuopponen M. Chemical recovery in TEMPO oxidation. *BioResources*. 2016;11(3):6050-6061. doi:10.15376/biores.11.3.6049-6061.
29. González I, Boufi S, Pèlach MA, Alcalà M, Vilaseca F, Mutjé P. Nanofibrillated cellulose as paper additive in eucalyptus pulps. *BioResources*. 2012;7(4):5167-5180. doi:DOI:10.15376/biores.7.4.5167-5180.
30. Delgado-Aguilar M, Recas E, Puig J, et al. Aplicación de celulosa nanofibrilada, en masa y superficie, a la pulpa mecánica de muela de piedra: una sólida alternativa al tratamiento clásico de refinado. *Maderas Cienc y Tecnol*. 2015;17(ahead):0-0. doi:10.4067/S0718-221X2015005000028.
31. Khwaldia K, Arab-Tehrany E, Desobry S. Biopolymer Coatings on Paper Packaging Materials. *Compr Rev Food Sci Food Saf*. 2010;9(1):82-91. doi:10.1111/j.1541-4337.2009.00095.x.
32. Xu Y, Kuang Y, Salminen P, Chen G. The influence of nano-fibrillated cellulose as a coating component in paper coating. *BioResources*. 2016;11(2):4342-4352. doi:10.15376/biores.11.2.4342-4352.
33. Tarrés Q, Delgado-Aguilar M, Pèlach MA, González I, Boufi S, Mutjé P. Remarkable increase of paper strength by combining enzymatic cellulose nanofibers in bulk and TEMPO-oxidized nanofibers as coating. *Cellulose*. 2016;23(6):3939-3950. doi:10.1007/s10570-016-1073-0.
34. Rezaei A, Nasirpour A, Fathi M. Application of cellulosic nanofibers in food science using electrospinning and its potential risk. *Compr Rev Food Sci Food Saf*. 2015;14(3):269-284. doi:10.1111/1541-4337.12128.
35. Andersson C. New ways to enhance the functionality of paperboard by surface treatment - A review. *Packag Technol Sci*. 2008;21(6):339-373. doi:10.1002/pts.823.
36. Teisala H, Tuominen M, Kuusipalo J. Superhydrophobic Coatings on Cellulose-Based Materials: Fabrication, Properties, and Applications. *Adv Mater Interfaces*. 2014;1(1):1-20. doi:10.1002/admi.201300026.
37. Charles W. Propst J. Coating compositions comprising alkyl ketene dimer and alkyl succinic anhydrides for use in paper making. 2012;2(12).
38. Sheikhi P, Asadpour G, Zabihzadeh SM, Amoei N. An optimum mixture of Virgin bagasse pulp and recycled pulp (OCC) for manufacturing fluting paper. *BioResources*. 2013;8(4):5871-5883. doi:10.15376/biores.8.4.5871-5883.
39. Paper V. Fluting: raw material for corrugated cardboard. <http://www.oudegempapier.com/en/fluting>. Published 2017. Accessed March 14, 2017.
40. Boxes K. Technical - Fluting Papers. <http://www.kuwaitboxes.com/flutingpaper.html>. Published 2017. Accessed March 14, 2017.
41. Ence. Navia. <https://www.ence.es/index.php/es/navia-2.html>. Published 2017. Accessed May 23, 2017.

42. Saito T, Kimura S, Nishiyama Y, Isogai A. Cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation of native cellulose. *Biomacromolecules*. 2007;8(8):2485-2491. doi:10.1021/bm0703970.
43. Lavoine N, Guillard V, Desloges I, Gontard N, Bras J. Active bio-based food-packaging: Diffusion and release of active substances through and from cellulose nanofiber coating toward food-packaging design. *Carbohydr Polym*. 2016;149:40-50. doi:10.1016/j.carbpol.2016.04.048.
44. ISO. ISO 5267-1, Plulps - determination of drainability - part 1: Schopper-Riegler method. 1999.
45. ISO. ISO 1924-2, Paper and board -- Determination of tensile properties -- Part 2: Constant rate of elongation method (20 mm/min). 2008.
46. ISO. ISO 5636-5, Paper and board -- Determination of air permeance (medium range) -- Part 5: Gurley method. 2013.
47. Quan C, Werner O, Wågberg L, Turner C. Generation of superhydrophobic paper surfaces by a rapidly expanding supercritical carbon dioxide-alkyl ketene dimer solution. *J Supercrit Fluids*. 2009;49(1):117-124. doi:10.1016/j.supflu.2008.11.015.
48. Tappi. T 448 om-97. Water vapor transmission rate of paper and paperboard at 23°C and 50 % RH. 1997:1-4.
49. Tappi. T 559 pm-96. Grease resistance test for paper and paperboard. 2002.
50. Missoum K, Belgacem MN, Bras J. Nanofibrillated cellulose surface modification: A review. *Materials (Basel)*. 2013;6(5):1745-1766. doi:10.3390/ma6051745.
51. Wågberg L. Polyelectrolyte adsorption onto cellulose fibres - A review. *Pap Chem Technol*. 2009;(January 2001):275-318. doi:10.1515/9783110213447.
52. Kwok DY, Neumann AW. Contact angle measurement and contact angle interpretation. *Adv Colloid Interface Sci*. 1999;81(3):167-249. doi:10.1016/S0001-8686(98)00087-6.
53. Balea A, Blanco Á, Monte MC, Merayo N. Effect of Bleached Eucalyptus and Pine Cellulose Nanofibers on the Physico-Mechanical Properties of Cartonboard. *BioResources*. 2016;11:8123-8138.
54. Nathalie Lavoine, Julien Bras ID. Mechanical and Barrier Properties of Cardboard and 3D Packaging Coated with Microfibrillated Cellulose. *J Appl Polym Sci*. 2013;7(3-4):261-277. doi:10.1002/app.40106.
55. Pulppaper N, Papier- FB, Paper KS. Cellulose nanofibrils : Challenges and possibilities as a paper additive or coating material – A review Cellulose nanofibrils : Challenges and possibilities as a paper additive or coating material – A review. *Nord Pulp Pap Res J*. 2014;29(JANUARY):156-166.
56. Soarnol. Water Vapor Permeability and Moisture Absorption / Water Absorption. [http://www.soarnol.com/eng/s\\_data/s\\_data15.html](http://www.soarnol.com/eng/s_data/s_data15.html). Published 2017. Accessed May 27, 2017.
57. Crow. Polymer Properties Database. [http://polymerdatabase.com/polymer\\_physics/Permeability.html](http://polymerdatabase.com/polymer_physics/Permeability.html). Published 2017. Accessed May 27, 2017.
58. Nair SS, Zhu J, Deng Y, Ragauskas AJ. High performance green barriers based on nanocellulose. *Sustain Chem Process*. 2014;2(1):23. doi:10.1186/s40508-014-0023-0.
59. Schuman T, Wikström M, Rigdahl M. Coating of surface-modified papers with poly(vinyl alcohol). *Surf Coatings Technol*. 2004;183(1):96-105. doi:10.1016/j.surfcoat.2003.09.059.
60. Kuraray. Kuraray Poval & Exceval - Folleto técnico. <http://www.kuraray.eu/en/produkte/product-ranges/kuraray-povaltm/technical-data-sheets-kuraray-povaltm/>. Published 2016. Accessed May 24, 2017.
61. Shen W, Filonanko Y, Truong Y, et al. Contact angle measurement and surface energetics of sized and unsized paper. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp*. 2000;173(1-3):117-126. doi:10.1016/S0927-7757(00)00454-4.