

Treball final de grau

Estudi: Grau en Enginyeria Química

Títol: Desenvolupament d'embalatge alimentari basat en cel·lulosa amb sistemes de detecció d'oxigen

Document: Memòria

Alumne: Marta Costa de Aguirre

Tutor: Marc Delgado Aguilar

Departament: EQATA

Àrea: Enginyeria Química

Convocatòria (mes/any): Juny/2019

Índex de contingut

1. Introducció.....	9
1.1 Sector de l'embalatge càrnic.....	11
1.2 El paper.....	15
1.2.1 Producció del paper: dels inicis a l'actualitat	16
1.3 Procediments per a la millora de les propietats del paper	18
1.3.1 Refí	18
1.3.2 Nanofibres de cel·lulosa	19
1.3.2.1 Addició de nanofibres de cel·lulosa en massa	22
1.3.2.2 Addició superficial de nanofibres de cel·lulosa	23
1.4 Agents per a la millora de les propietats del paper	23
1.4.1 Addició superficial de midó natiu i PVA	23
1.4.2 Addició superficial d'AKD	24
1.5 Tintes intel·ligents indicadores d'oxigen	25
1.6 Objectius i abast.....	27
2. Materials i mètodes	28
2.1 Materials	28
2.1.1 Pasta blanquejada d'eucaliptus.....	28
2.2 Mètodes	28
2.2.1 Disseny experimental	28
2.2.2 Pasta química blanquejada d'eucaliptus	29
2.2.3 Refí mecànic	29

2.2.4	Producció de suports de paper	29
2.2.5	Producció de nanofibres de cel·lulosa	30
2.2.5.1	Hidròlisi enzimàtica	30
2.2.5.2	Oxidació TEMPO a pH 10 amb 15mmol NaClO	31
2.2.5.3	Desestructuració de les fibres cel·lulòsiques	31
2.2.5.1	Addició de nanofibres de cel·lulosa en massa	32
2.2.5.2	Aplicació superficial de nanofibres de cel·lulosa	32
2.2.6	Caracterització de les nanofibres de cel·lulosa.....	34
2.2.6.1	Determinació de la taxa de carboxils	34
2.2.6.2	Demanda catiònica.....	34
2.2.6.3	Càlcul de la superfície específica i el diàmetre de les CNF	35
2.2.6.4	Rendiment.....	36
2.2.6.5	Transmitància	36
2.2.6.6	Grau de polimerització.....	36
2.2.7	Anàlisi de la suspensió paperera.....	37
2.2.7.1	Capacitat de drenatge.....	37
2.2.8	Anàlisi de les propietats físico-mecàniques i barrera del paper	37
2.2.8.1	Longitud de ruptura	37
2.2.8.2	Densitat i porositat	39
2.2.8.3	Permeabilitat Gurley	39
2.2.8.4	Angle de contacte.....	40
2.2.8.5	Water Vapor Transmission Rate (WVTR)	41
2.2.9	Desenvolupament de la tinta indicadora d'oxigen	41
2.2.10	Anàlisi de la idoneïtat del paper pel contacte alimentari.....	43
2.2.10.1	Determinació de la solidesa dels papers amb blanquejants fluorescents	44
2.2.10.2	Determinació de la solidesa del color dels papers acolorits.....	45
2.2.10.3	Determinació de la transferència de constituents antimicrobians	45
3.	Resultats i discussió.....	47

3.1	Caracterització de les nanofibres de cel·lulosa	47
3.2	Estudi comparatiu entre refinat mecànic i addició de CNF en massa	49
3.3	Avaluació de les propietats físiques del paper.....	52
3.3.1	Espessor	52
3.3.2	Gramatge	53
3.3.3	Densitat i porositat.....	54
3.4	Avaluació de les propietats mecàniques: longitud de ruptura	56
3.5	Avaluació de les propietats superficials: angle de contacte	60
3.6	Avaluació de les propietats barrera	63
3.6.1	Permeabilitat a l'aire.....	63
3.6.2	Permeabilitat al vapor d'aigua (WVTR)	67
3.7	Avaluació de la tinta detectora d'oxigen.....	71
3.8	Avaluació de la conformitat del paper per contacte alimentari	75
3.8.1	Avaluació de la solidesa dels papers amb blanquejats fluorescents.....	75
3.8.2	Avaluació de la solidesa del color dels papers acolorits	76
3.8.3	Avaluació de la transferència de constituents antimicrobians.....	77
4.	Conclusions	78
5.	Pressupost i planificació	80
6.	Bibliografia	82

LLISTAT DE FIGURES

FIGURA 1-1: PRODUCCIÓ MUNDIAL DE PLÀSTIC PER SECTOR INDUSTRIAL L'ANY 2015.....	12
FIGURA 1-2: ESQUEMA DE LA MÀQUINA DE PAPER DISSENYADA PER EN BRYAN DONKIN L'ANY 1804. FONT: HANDBOOK OF PULPING AND PAPERMAKING.	16
FIGURA 1-3: ESQUEMA DE LA PRODUCCIÓ DE PAPER.....	17
FIGURA 1-4: DIAGRAMA DEL PROCÉS ACTUAL DE LA FABRICACIÓ DE PAPER.....	18
FIGURA 1-5: PAPER DE POLPA KRAFT SENSE REFINAR (ESQUERRA); MATEIXA POLPA REFINADA (DRETA).	19
FIGURA 1-6: PROCÉS D'OBTENCIÓ DE CNF.....	20
FIGURA 1-7: MECANISME DE L'OXIDACIÓ AMB EL CATALITZADOR TEMPO.....	21
FIGURA 1-8: ESTRUCTURA DE L'ENDO-B-1,4-GLUCANASA.....	21
FIGURA 1-9: ESTRUCTURA QUÍMICA DEL MIDÓ NATIU.....	23
FIGURA 1-10: ESTRUCTURA QUÍMICA DEL MONÒMER DEL PVA.....	24
FIGURA 1-11: ESTRUCTURA QUÍMICA DE L'AKD. R SÓN CADENES DE CARBONI.....	24
FIGURA 1-12: ASPECTE FINAL D'UN ENVÀS MAP AMB UN INDICADOR D'OXIGEN COLORIMÈTRIC.....	25
FIGURA 1-13: PROCÉS DEL PAS DEL BLAU DE METILÈ REDUÏT (LMB) A BLAU DE METILÈ OXIDAT (MB).....	26
FIGURA 2-1: DISSENY EXPERIMENTAL DEL TREBALL.....	28
FIGURA 2-2: MOLÍ PFI UTILITZAT PER REFINAR LES PASTES DE PAPER.....	29
FIGURA 2-3: FORMADOR DE PAPER ISOTRÒPIC UTILITZAT.....	30
FIGURA 2-4: HOMOGENEÏTZADOR D'ALTA PRESSIÓ UTILITZAT.....	32
FIGURA 2-5: APLICADOR SUPERFICIAL AUTOMÀTIC DE BARRA.....	33
FIGURA 2-6: DISTRIBUCIÓ DE L'ESTUCAT EN EL PAPER.....	33
FIGURA 2-7: MÀQUINA D'ASSAJOS A TRACCIÓ.....	38
FIGURA 2-8: POROSÍMETRE GURLEY.....	39
FIGURA 2-9: REPRESENTACIÓ GRÀFICA DE L'ANGLE DE CONTACTE [31].....	40
FIGURA 2-10: DISSENY DELS RECIPIENTS UTILITZATS PER LES PROVES WVTR.....	41
FIGURA 2-11: ESQUEMA DEL PROCÉS ASSOCIAT A UN INDICADOR D'OXIGEN ACTIVAT AMB RAJOS UV.....	43
FIGURA 2-12: ESQUEMA DE LA PREPARACIÓ D'UNA MOSTRA PER FER LES PROVES DE MIGRACIÓ DE BLANQUEJATS I/O DE COLORANTS.....	44
FIGURA 3-1: COMPARACIÓ DELS €/TN DE PAPER SEGONS EL TIPUS DE PASTA DE PAPER.....	51
FIGURA 3-2: GRUIX DELS SUPORTS ANALITZATS.....	52
FIGURA 3-3: VALORS DE GRAMATGE EN ELS SUPORTS SENES CNF EN MASSA.....	53

FIGURA 3-4: INCREMENT DE GRAMATGE DELS SUPORTS SENSE CNF EN MASSA.	54
FIGURA 3-5: DENSITAT (A DALT) I POROSITAT (A BAIX) DELS SUPORTS DE PAPER ANALITZATS.	55
FIGURA 3-6: LONGITUD DE RUPTURA SEGONS EL GRAU DE REFÍ.	56
FIGURA 3-7: RESULTATS DE LR DELS PAPERS APLICATS SUPERFICIALMENT AMB CNFT I MIDÓ NATIU.	57
FIGURA 3-8: RESULTATS DE LR DELS PAPERS ESTUCATS AMB CNFT I PVA.	58
FIGURA 3-9: RESULTATS DE TRACCIÓ DELS SUPORTS SENSE CNF EN MASSA I APLICACIÓ SUPERFICIAL DE CNFT+PVA+AKD.	59
FIGURA 3-10: RESUM DE L'EVOLUCIÓ DE LA LR EN SUPORTS SENSE CNF EN MASSA.	59
FIGURA 3-11: EVOLUCIÓ DE L'ANGLE DE CONTACTE AMB EL TEMPS. SENSE APLICACIÓ SUPERFICIAL (A DALT A L'ESQUERRA), AMB APLICACIÓ SUPERFICIAL DE CNFT+MIDÓ (A DALT A LA DRETA) I AMB APLICACIÓ SUPERFICIAL DE CNFT+PVA (A BAIX).	61
FIGURA 3-12: ANGLE DE CONTACTE DE SUPORTS SENSE AKD (A) I AMB AKD (B).	63
FIGURA 3-13: VALORS DE LA PERMEABILITAT A L'AIRE SEGONS EL GRAU DE REFÍ.	64
FIGURA 3-14: VALORS DE LA PERMEABILITAT GURLEY SEGONS EL GRAU DE REFÍ I L' APLICACIÓ SUPERFICIAL DE CNFT+MIDÓ.	65
FIGURA 3-15: VALORS DE LA PERMEABILITAT GURLEY SEGONS EL GRAU DE REFÍ I L' APLICACIÓ SUPERFICIAL DE CNFT+PVA.	65
FIGURA 3-16: VALORS DE LA PERMEABILITAT GURLEY AMB APLICACIÓ SUPERFICIAL D'AKD.	66
FIGURA 3-17: RESUM DE L'EVOLUCIÓ DE LA PERMEABILITAT A L'AIRE EN ELS DIFERENTS SUPORTS.	67
FIGURA 3-18: VALORS DE WVTR SEGONS EL GRAU DE REFÍ.	68
FIGURA 3-19: RESULTATS DEL WVTR APLICANT CNFT+MIDÓ SUPERFICIALMENT I SENSE APLICAR-LOS.	68
FIGURA 3-20: VALORS AMB L'APLICACIÓ O NO DE CNFT+PVA.	69
FIGURA 3-21: VALORS DE WVTR AMB L'APLICACIÓ O NO D'AKD.	70
FIGURA 3-22: RESUM DELS VALORS OBTINGUTS DELS VALORS WVTR.	70
FIGURA 3-23: RESULTATS DE L'APLICACIÓ SOBRE VIDRE DE LA TINTA INDICADORA D'OXIGEN CONTENINT: MB/TiO ₂ /TEOA/HEC A DIFERENTS TEMPS D'EXPOSICIÓ DE RAJOS UV A 365 NM. A L'ESQUERRA T=0MIN, AL MIG T=30 MIN I A LA DRETA T=60 MIN.	72
FIGURA 3-24: RESULTATS DE L'APLICACIÓ SOBRE VIDRE DE LA TINTA INDICADORA D'OXIGEN CONTENINT: MB/TiO ₂ /TEOA/HEC/CNFT A DIFERENTS TEMPS D'EXPOSICIÓ DE RAJOS UV A 365 NM. A L'ESQUERRA T=0MIN, AL MIG T=30 MIN I A LA DRETA T=60 MIN.	73
FIGURA 3-25: RESULTATS DE L'APLICACIÓ SOBRE PAPER DE LA TINTA INDICADORA D'OXIGEN CONTENINT: MB/TiO ₂ /TEOA/HEC A DIFERENTS TEMPS D'EXPOSICIÓ DE RAJOS UV A 365 NM. A L'ESQUERRA T=0MIN I A LA DRETA T=120 MIN.	74
FIGURA 3-26: CÀPSULES DE PETRI DESPRÉS DE FER LA PROVA DE TRANSFERÈNCIA D'AGENTS ANTIMICROBIANS. PROVA AMB CULTIU DEL BACTERI BACILUS SUBTILIS (ESQUERRA) I AMB CULTIU DEL FONG ASPERGILUS NIGER (DRETA).	77
FIGURA 5-1: DIAGRAMA DE GANTT DEL PROJECTE.	80

LLISTAT DE TAULES

TAULA 1-1: PROVES DE SUBSTÀNCIES AFEGIDES SENSE INTENCIÓ QUE S'HAN DE REALITZAR A CADA DIRECTIVA. FONT: FOOD CONTACT GUIDELINE.[2]	14
TAULA 2-1: SOLUCIONS APLICADES A LES FORMETES DE PAPER I MÈTODES D'APLICACIÓ. ELS PERCENTATGES SÓN RESPECTE EL PES.	33
TAULA 2-2: PRODUCTES QUE CONTÉ LA TINTA INDICADORA D'OXIGEN.	42
TAULA 3-1: CARACTERITZACIÓ DE LES NANOFIBRES OBTINGUDES A PARTIR DE LA PASTA BLANQUEJADA D'EUCALIPTUS. ÉSSENT CC LA TAXA DE CARBOXILS, DC LA DEMANDA CATIÒNICA, Σ LA SUPERFÍCIE ESPECÍFICA, D EL DIÀMETRE DE FIBRA, DP EL GRAU DE POLIMERITZACIÓ I REND EL RENDIMENT DEL PROCÉS.	47
TAULA 3-2: RESULTATS DE L'ANÀLISI DE DIFERENTS TIPUS DE PASTA DE PAPER. ÉSSENT °SR EL GRAU SHCOPPER, LR LA LONGITUD DE RUPTURA I P. GURLEY LA PERMEABILITAT GURLEY.	49
TAULA 3-3: CÀLCUL DEL COST PER T _N DE PAPER PER SUSPENSIONS AMB CNF EN MASSA.	50
TAULA 3-4: CÀLCUL DEL COST PER T _N DE PAPER PER SUSPENSIONS REFINADES MECÀNICAMENT.	51
TAULA 3-5: RESULTATS DE L'ANGLE DE CONTACTE DELS PAPERS AMB DIFERENT GRAU DE REFÍ I SENSE APLICACIÓ SUPERFICIAL D'AKD.	60
TAULA 3-6: RESULTATS DE L'ANGLE DE CONTACTE DELS PAPERS AMB DIFERENT GRAU DE REFÍ I AMB APLICACIÓ SUPERFICIAL D'AKD.	60
TAULA 3-7: RESULTATS DE LA DETERMINACIÓ DE LA MIGRACIÓ DE BLANQUEJANTS.	75
TAULA 3-8: RESULTATS DE LA PROVA DE MIGRACIÓ DE COLORANTS.	76
TAULA 3-9: GRAU DE CONFORMITAT SEGONS LA DIFERÈNCIA ENTRE B I Y _T	76
TAULA 5-1: PRESSUPOST DEL PROJECTE.	81

Abreviatures

-COOH: Grups carboxils

-OH: Grups hidroxils

°SR: Grau Shopper-Riegler

AKD: Dímer d'Alquil Cetè

BKHP: Pasta de paper d'eucaliptus blanquejada

CC: Taxa de carboxils

CNF: Nanofibres de cel·lulosa

CNFE: Nanofibres de cel·lulosa obtingudes mitjançant hidròlisi enzimàtica

CNFT: Nanofibres de cel·lulosa obtingudes mitjançant oxidació TEMPO a pH 10 i amb 15 mmol d'hipoclorit de sodi

DC: Demanda catiònica

HCl: Àcid clorhídric

HEC: Hidroxietil cel·lulosa

LR: Longitud de ruptura

MAP: Modified Atmosphere Packaging

MB: Blau de metilè

NaBr: Bromur de sodi

NaClO: Hipoclorit de sodi

NaOH: Hidròxid de sodi

PVA: Polivinil Alcohol

R2000: Pasta refinada mecànicament a 2000 rpm

R4000: Pasta refinada mecànicament a 4000 rpm

SI: Sistema Internacional

SUP: Single Use Plastics

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

TEOA: Trietanolamina

TiO₂: Diòxid de titani

Tn: Tona

UV: Ultraviolat

WVTR: Water Vapor Transmission Rate

Agraïments

És difícil recordar les nostres experiències de quan érem nens. Quan els hi pregunto als meus pares com era jo de petita sempre em donen una resposta similar: per tu tot es convertia en una pregunta. Sempre havia de saber com més millor, no em podia quedar amb el dubte. Penso que, a mesura que m'he anat fent gran, he intentat buscar sentit a tot allò que m'envoltava. Una de les etapes que m'ha enriquit més en l'adquisició de coneixements ha sigut la universitària. Gràcies a l'estudi del Grau d'Enginyeria Química a la Universitat de Girona he pogut potenciar aquesta curiositat, on les nocions basades en raonaments molt simples les he transformat en trobar respostes a problemes derivats de la realitat.

És aquesta curiositat a saber, doncs, la que m'ha impulsat a complir els meus objectius. No obstant, res hagués sigut possible si no hagués tingut al meu costat persones disposades a ajudar-me en tot moment.

En primer lloc, donar gràcies a la meva família. Gràcies per ensenyar-me a canviar la forma de veure les coses i demostrar-me que és molt més fàcil trobar solucions a un problema si te'l mires amb perspectiva.

En segon lloc, voldria agrair d'una forma molt especial el suport incondicional que m'ha donat el meu cercle d'amistats. No sempre s'obtenen els resultats esperats a la primera i, moltes vegades, cal insistir molt per aconseguir allò que realment es busca. La confiança que han mostrat en mi ha sigut decisiva en moments on és difícil ser perseverant.

Finalment, aquest treball no hagués sigut el que és sense un bon equip tècnic al darrera. És per aquest motiu, que vull donar gràcies a tots als membres del grup LEPAMAP que en algun moment, per petit que sigui, m'han ajudat quan ho necessitava. També vull fer especial esmena al tutor Marc Delgado-Aguilar. Gràcies per transmetre'm part del teu coneixement sobre la indústria paperera i guiar-me durant tot el transcurs del treball.

1. Introducció

La quantitat de plàstics als oceans està incrementant de forma exponencial el detriment dels diferents ecosistemes que hi conviuen, la biodiversitat i, fins i tot, de la salut dels humans. És més, els plàstics arriben als nostres pulmons i a les nostres taules, ja que els microplàstics estan presents a l'aire, a l'aigua i als aliments amb efectes desconeguts per la nostra salut. Recentment, s'ha aprovat una proposta de Directiva Europea [1] sobre la reducció de l'impacte de certs productes plàstics al medi ambient. Específicament, la Directiva fa referència als plàstics d'un sol ús (SUP, de l'anglès *Single Use Plastics*), ja que representen aproximadament el 50% dels residus plàstics trobats als oceans. En aquest sentit la Comissió Europea planeja eliminar els bastonets per les orelles, els coberts de plàstic i els globus del mercat europeu a curt termini, tenint com a objectiu eliminar altres productes a mig termini com per exemple els gots, les ampolles, les bosses i els envasos de plàstic per aliments.

Per tot això, actualment hi ha moltes investigacions centrades en el desenvolupament de materials basats en cel·lulosa que permetin substituir aquests plàstics de diverses aplicacions. De fet, un dels principals productes on el paper podria tenir potencial és en els envasos de plàstic per aliments. No obstant això, molts aliments es troben en atmosferes modificades, a fi i efecte de conservar el contingut el màxim temps possible. Un dels principals problemes amb els materials basats en fibra (p.e. paper) és l'elevada permeabilitat a diferents gasos que presenten i, per tant, cal desenvolupar estratègies de fabricació i modificació que dotin aquests papers de propietats barrera a diferents gasos. En aquest sentit, les nanofibres de cel·lulosa poden oferir aquestes propietats de barrera si són degudament modificades i aplicades.

Tanmateix, és imprescindible establir sistemes de detecció de certs gasos, com és l'oxigen en carns vermelles, amb l'objectiu de determinar la qualitat de l'atmosfera en què s'envasen els aliments. Així doncs, s'aconsegueix que el consumidor pugui tenir la certesa que l'embalatge és totalment hermètic i que certs gasos no es troben dins del recipient.

En conseqüència d'aquestes necessitats, en aquest treball es desenvoluparan papers destinats a l'embalatge d'aliments envasats en atmosfera modificada. Aquests papers,

hauran de tenir propietats barrera elevades i, alhora, permetre la detecció d'oxigen en el seu interior.

Així doncs, el treball s'iniciarà amb l'obtenció de papers refinats mecànicament o reforçats amb nanofibres de cel·lulosa, produïdes a escala de laboratori i degudament caracteritzades, tant en massa com en superfície. S'utilitzaran sistemes de dosificació en massa convencionals en la indústria paperera, així com sistemes de *coating* que permetin una distribució uniforme de les nanofibres quan aquestes es vulguin dipositar a la superfície del paper. Els papers seran caracteritzats des d'un punt de vista físico-mecànic, en termes de resistència a l'aigua i barrera a l'oxigen, aire i vapor d'aigua.

D'altra banda, en alguns casos aquestes nanofibres de cel·lulosa es modificaran amb diòxid de titani (TiO₂), blau de metilè, hidroxietil cel·lulosa i trietanolamina i s'aplicaran en superfície. Els papers resultants s'exposaran a llum UV (longitud d'ona inferior a 365 nm) per tal de reduir el blau de metilè. Aquesta reducció canvia el color del blau de metilè a incolor. Aquest procés es durà a terme en absència d'oxigen. Quan els papers s'exposin a l'ambient l'oxigen present a l'aire oxidarà el blau de metilè recuperant així el seu color blau característic i, per tant, indicant la presència d'oxigen. Així doncs, s'aconsegueix saber l'estat de l'atmosfera modificada d'un envàs i, consegüentment el de l'aliment que conté amb un mètode elemental i entenedor per tothom.

Per últim, es fa necessari corroborar si el paper fabricat compleix les condicions necessàries per estar en contacte amb aliments. No existeix un document legal que et guiï amb els passos que s'han de seguir per fer-ho. No obstant, l'any 2018 es va publicar un document, la Guia de Contacte Alimentari Europea [2], feta per nombroses associacions dedicades al *packaging* amb paper i/o cartró on es proporcionen les metodologies necessàries per demostrar la idoneïtat dels materials utilitzats i articles per una gran varietat d'aplicacions de contacte amb el menjar. Així doncs, seguint la directiva, en aquest projecte es determinen la transferència de constituents antimicrobians, la migració global en aliments aquosos, la solidesa del color de papers acolorits i la solidesa dels papers amb blanquejants fluorescents.

1.1 Sector de l'embalatge càrnic

La humanitat té molts competidors en el consum dels aliments que produeix. Tant els animals, com els insectes i els microorganismes causen pèrdues en les diferents etapes de producció, recol·lecció, emmagatzematge, transport i venda de l'aliment. Si es permet que es desenvolupin suficientment els microorganismes en un aliment, aquest resultarà poc atractiu i es farà mal bé per putrefacció, fermentació o pel creixement de fongs. Per tant, la provisió d'aliments en bones condicions és un deure de la indústria alimentària. Així, l'envàs juga un paper decisiu en l'acompliment d'aquests objectius de seguretat i prevenció de pèrdues [3].

Pel que fa a la qualitat de la carn, és afectada pel desenvolupament de microorganismes, l'activitat enzimàtica i la oxidació. La carn crua és un medi ideal pel creixement ràpid de bacteris, perquè subministra els tres factors necessaris: humitat, nutrients i un medi lleugerament àcid [3].

Per posar-hi remei, hi ha la opció d'envasar la carn al buit. La completa eliminació de l'oxigen de l'envàs de carn fresca assegura una conservació més llarga davant el deteriorament microbià, que l'envasat en oxigen, però el color de la carn es torna més fosc. Quan obrim l'envàs, l'oxigen actua a la superfície i retorna el color vermell desitjat de la carn. Per això, l'oxidació de la carn es pot reduir utilitzant material d'envasat de baixa permeabilitat a l'oxigen. No obstant, és virtualment impossible treure tot l'oxigen, ja que petites quantitats queden atrapades dins de l'aliment [3].

Actualment, s'està utilitzant àmpliament l'envasat en atmosfera modificada (MAP). L'ús d'atmosferes controlades és un procés que incrementa significativament la vida útil d'un producte fresc, tancant-lo en una atmosfera que redueix els processos degradants i es faciliten alguns processos beneficiosos com la retenció del color vermell de la carn. Depenent del producte i tipus d'envasat, es precisa d'una combinació diferent de gasos com l'oxigen, el nitrogen i el diòxid de carboni [3].

La gran majoria de productes càrnics frescos estan envasats en recipients de plàstic d'un sol ús. Els envasos de productes càrnics solen estar fabricats de poliestirens i poliuretans escumats. Alguns estudis [4] suggereixen que aquests recipients poden tardar fins a milers d'anys en descompondre's, contaminant el sòl i l'aigua, i presenten considerables perills d'ingesta, asfíxia i embolic per la vida silvestre terrestre i marina.

Tal i com es pot veure a la Figura 1-1 [1], la producció d'envasos plàstics ha superat en gran mesura a la de tots els altres sectors, i hi ha hagut a nivell mundial un canvi de la producció de plàstics duradors a plàstics d'un sol ús. Si el creixement en la producció de plàstics continua al ritme actual, el 2050 la indústria dels plàstics podria ser responsable del 20% del consum mundial total de petroli [4].

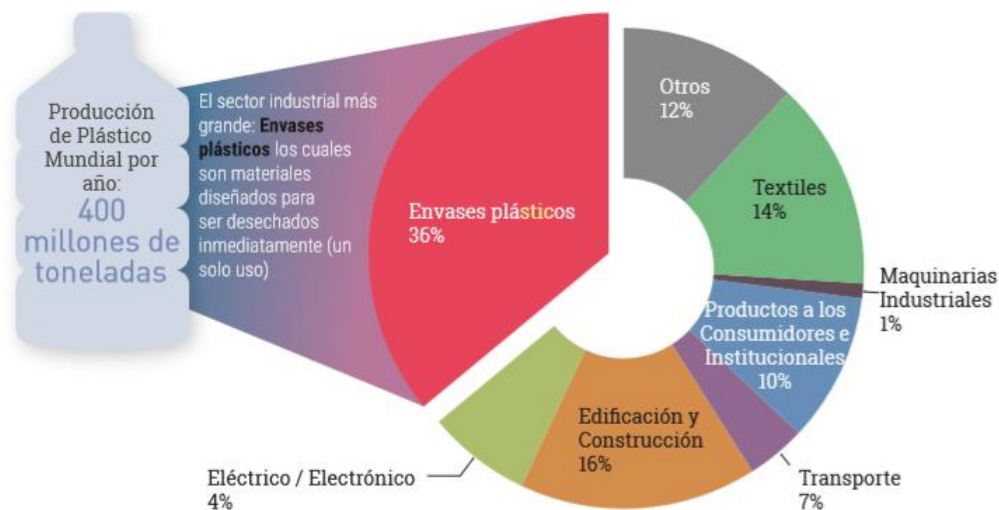


Figura 1-1: Producció mundial de plàstic per sector industrial l'any 2015.

Els envasos de plàstic representen quasi la meitat de tots els residus plàstics a nivell mundial, i molts d'ells són rebutjats després d'haver estat utilitzat tan sols uns minuts [4].

Una possible alternativa per fabricar envasos és trobar una matèria primera biodegradable que compleixi les especificacions que tenim amb el plàstic. Els materials basats en cel·lulosa poden permetre substituir aquests plàstics. No obstant, els materials basats en fibra (p.e. paper) tenen una alta permeabilitat a diferents gasos. Per tant, cal desenvolupar estratègies de fabricació i modificació que dotin aquests papers de propietats barrera per tal de conservar el contingut el màxim temps possible.

Altrament, l'envàs ha de complir una sèrie d'especificacions per poder contenir el producte càrnic. S'ha de fer una avaluació del risc per a la idoneïtat del contacte amb aliments per als subministraments de materials aplicats utilitzats en els processos de fabricació i revestiment del paper. Els proveïdors d'aquests productes químics han de proporcionar un document de referència que conformi la seva idoneïtat i possibles limitacions d'ús. A la pràctica, això significa consultar la legislació nacional reconeguda,

la qual inclou la Guia de Contacte Alimentari Europea [2] o diferents directives adaptades segons alguns països. Actualment, les més destacades que existeixen són:

- BfR Recommendation XXXVI (Alemanya)
- Decreto ministeriale 21/03/73 (Itàlia)
- Décret n°2007-766 du 10 mai 2007 (França)
- FDA Regulation (Estats Units)

No totes les directives enumerades anteriorment especifiquen amb el mateix grau de concertació els mètodes que cal seguir per donar el vistiplau a un material de paper o cartró perquè pugui estar en contacte amb aliments. A la Taula 1-1 mostrada a continuació, s'especifiquen les proves que s'han de fer per substàncies afegides sense intenció segons les diferents directives. Només s'han tingut en compte la directiva alemanya, la francesa i la italiana, ja que són les més utilitzades.

Taula 1-1: Proves de substàncies afegides sense intenció que s'han de realitzar a cada directiva. Font: Food Contact Guideline.[2]

Substància	Directives implicades
Cadmi (Cd)	Alemanya - França
Plom (Pb)	Alemanya - Itàlia - França
Mercuri (Hg)	França
Crom (CrVI)	França
Pentaclorofenol (PCP)	França
Substàncies antimicrobianes	Alemanya - França
Bifenil policlorat (PCBs)	Itàlia - França
4,4-bis (dimetilamina) benzofenona (Cetona Michlers)	Alemanya
Colorants Azo/ Amines aromàtiques primàries (PAAs)	Alemanya
Solidesa del color (Tints i colorants)	Alemanya - Itàlia - França
Resistència dels agents blanquejants fluorescents (FWAs, OBAs)	Alemanya - Itàlia - França
Dibutilftalat (DBP)	Alemanya
Diisobutilftalat (DIBP)	Alemanya
Di (2-etilhexil) ftalat (DEHP)	Alemanya
Suma DBP-DIPB	Alemanya
Benzofenona	Alemanya
Suma: Benzofenona + 4-metilbenzofenona	Alemanya
Diisopropilnaftalè (DIPN)	Alemanya
Bisfenol A (BPA)	Alemanya - França
Hidrocarburs poliaromàtics (PAHs)	Alemanya

Cal destacar, però, que cap d'aquests documents té un pes legal. La Guia de Contacte Alimentari ha estat elaborada voluntàriament durant dos anys per associacions professionals en *packaging* amb paper i cartró. No obstant, la directiva va ser ben rebuda per organitzacions i autoritats tant a nivell europeu com nacional. S'ha convertit en una

referència per a la cadena de valor dels envasos alimentaris de paper i cartró. La seva història el converteix en un document consolidat i una base sòlida per projectes actuals i futurs.

1.2 El paper

La disponibilitat de material d'escriptura sempre ha anat de la mà del desenvolupament de la societat. El primer mitjà d'escriptura va ser la taula de pedra. Més tard, a voltants del 3000 a.C., els egipcis van inventar el paper, l'any 200 a.C. es va desenvolupar el pergami i no va ser fins l'any 105 d.C. que el xinès Ts'ai Lun va començar a treballar per trobar un substitut. Passats vint anys, va aconseguir fabricar paper a partir de l'escorça de les moreres. Va mantenir el secret durant més de cinc segles, cosa que va endarrerir el progrés fins a principis de l'any 700 d.C. [5]. A partir d'aquí va començar la fabricació del paper, convertint-se en un material molt polivalent i extensament utilitzat.

El paper és un material compost majoritàriament per cel·lulosa, hemicel·lulosa i lignina; en diferents proporcions segons el seu origen. La fusta dels arbres, la matèria prima, conté un 40-50% de cel·lulosa, un 20-25% d'hemicel·lulosa i un 20-30% de lignina. Per fabricar el paper, el component més important és la cel·lulosa, ja que és l'element estructural. L'hemicel·lulosa ens aporta resistència i la lignina, en canvi, dona un color marronós al material que no interessa per aplicacions com l'escriptura o la impressió. A més, si conté lignina, amb el pas del temps el material s'enfosqueix [6].

Addicionalment, a part de les fibres de cel·lulosa, el paper pot contenir elements de farciment. Serveixen per omplir els porus de l'estructura cel·lulòsica i modificar propietats com la textura, l'opacitat, la brillantor o la impressibilitat del paper [7]. Solen ser minerals com el talc, el guix o el TiO_2 . També es pot afegir additius, que serveixen per modificar les característiques específiques del paper. En són exemples els colorants, que donen color o les coles, que augmenten la resistència i la hidrofòbia.

1.2.1 Producció del paper: dels inicis a l'actualitat

La primera màquina de producció continua de paper es va desenvolupar a Anglaterra l'any 1803 per Bryan Donkin [8]. A la Figura 1-2: Esquema de la màquina de paper dissenyada per en Bryan Donkin l'any 1804. Font: Handbook of Pulping and Papermaking. Figura 1-2 se'n mostra un esbós. Aquesta màquina feia mes de vuit metres de llargada i dos d'amplada. El procés s'iniciava en el tanc d'emmagatzematge de polpa. Aquesta es dipositava a sobre la corretja rotatòria i es formava el paper allà on hi havia el marc. Seguidament, es premsava la tira de paper, s'assecava al llarg de la màquina de forma natural i s'enrotllava al final de la màquina. No va ser fins al 1817 que en John Dickinson va dissenyar uns cilindres assecadors escalfats per vapor [9].

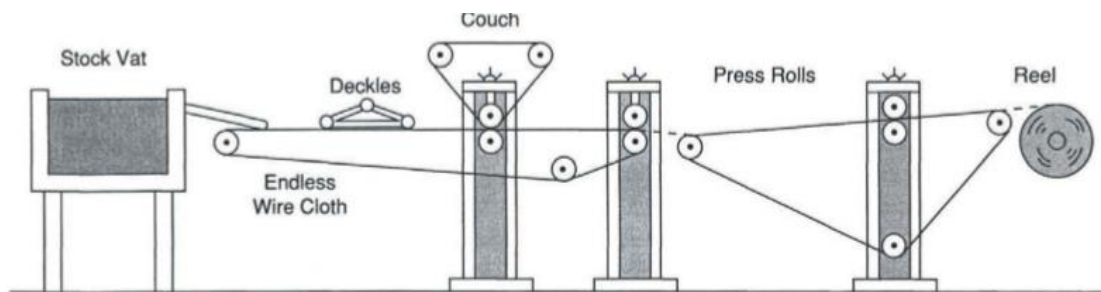


Figura 1-2: Esquema de la màquina de paper dissenyada per en Bryan Donkin l'any 1804. Font: Handbook of Pulping and Papermaking.

Amb el pas dels anys, la millora tecnològica ha sigut significativa, tot i que l'essència del procés de fabricació de paper segueix sent la mateixa.

Tal i com s'ha esmentat, poc després de la posta en marxa de la màquina de paper dissenyada per Donkin, es van inventar els cilindres assecadors escalfats per vapor. Més tard, es van utilitzar els primers sistemes de *coating* i l'electricitat va ser la font d'alimentació de les màquines. També es van començar a afegir diferents tipus d'additius químics per donar unes característiques concretes al paper. L'addició de blanquejants va ser una d'elles [10]. Així mateix, es podrien numerar tots els avenços que hi ha hagut fins el dia d'avui.

Actualment, el procés de producció de paper es podria resumir amb l'esquema de la Figura 1-3 [6], on el procés es separa en dues grans fases. La primera fase consisteix en

aconseguir la matèria primera (fusta) i separar l'escorça; triturar la fusta, obtenir la pasta afegint l'aigua necessària i elaborar una cocció química per tal de blanquejar-la.

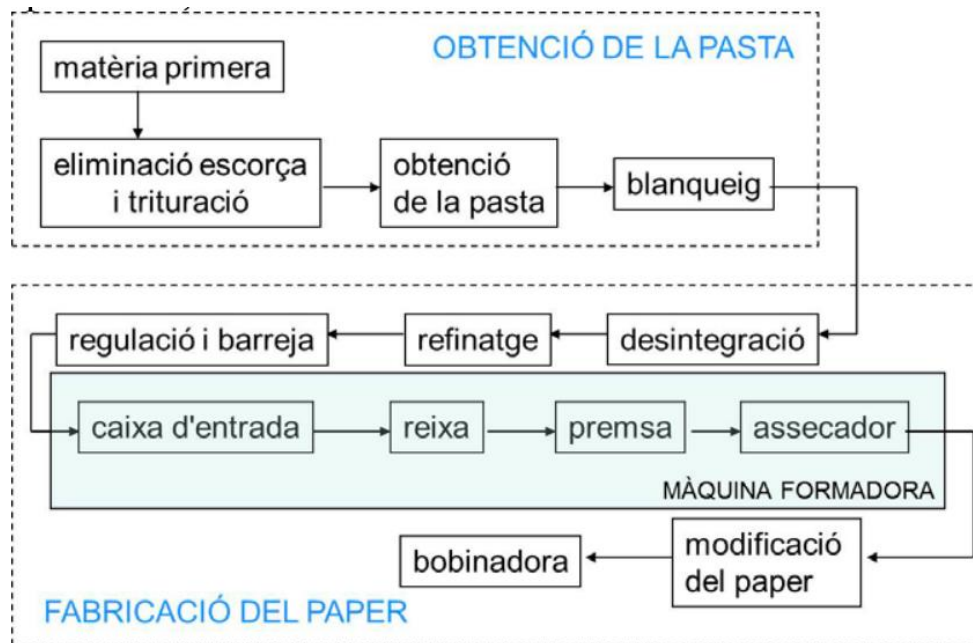


Figura 1-3: Esquema de la producció de paper.

A la segona fase, la pasta blanquejada es transforma per mitjà de les operacions següents [6]:

1. *Desintegració*: S'afegeix aigua a la pasta fins a una concentració d'aproximadament un 1% de fibra. Dins un *pulper* es manté la en agitació fins a obtenir una solució homogènia, la polpa.
2. *Refinatge*: S'aconsegueix reduint el diàmetre de la fibra mitjançant esforços tallants. S'activen els ponts d'hidrogen que hi ha entre les fibres donant al paper una major consistència mecànica.
3. *Regulació i barreja*: S'afegeixen els additius per aconseguir les característiques desitjades.

A partir d'aquí, la pasta entra a la màquina formadora (Figura 1-4) [11], concretament dins de la "caixa". Així doncs, es segueix amb les etapes [6]:

4. *Formació del full*: La polpa s'aboca uniformement sobre una reixa metàl·lica on gran part de l'aigua cau per gravetat. Per vibració transversal les fibres es dipositen de manera homogènia. L'extracció d'aigua es veu afavorida, també, per

succió amb un sistema de buit situat a sota la reixa. S'arriba a una consistència en sòlids del 80-85%. En aquest punt el full es pot separar de la reixa metàl·lica.

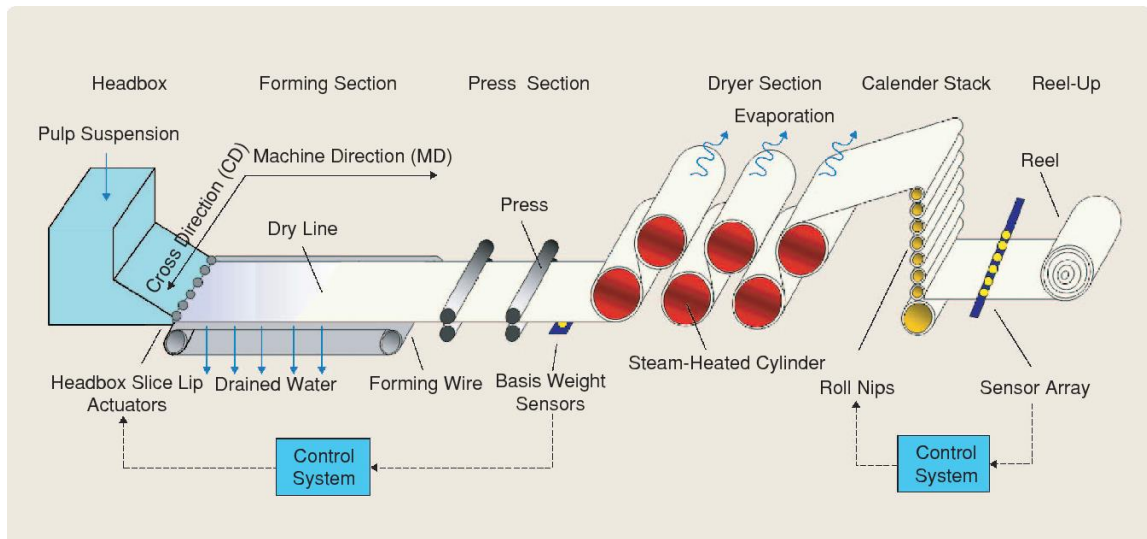


Figura 1-4: Diagrama del procés actual de la fabricació de paper.

5. *Premsatge*: Es fa passar el paper entre dos corróns recoberts de feltre absorbent per tal d'absorbir part de l'aigua continguda i per aplanar la superfície [12].
6. *Assecatge*: El paper passa entre corróns calents amb l'objectiu d'eliminar aigua i que el paper quedi sec.
7. *Calandrat*: Es fa circular el paper entre una sèrie de corróns per tal d'acabar d'allisar el material i/o per aplicar recobriments.

Així mateix, all llarg de la màquina formadora hi ha un sistema de control que va comprovant la qualitat del paper en cada etapa.

1.3 Procediments per a la millora de les propietats del paper

1.3.1 Refí

La metodologia clàssica per a la millora de les propietats físico-mecàniques del paper és el refí mecànic de les fibres. El refí mecànic consisteix en augmentar la superfície específica de les fibres amb l'objectiu de dotar-les d'una major capacitat d'enllaç i, així,

compensar les pèrdues de resistència a tracció que es deriven del fenomen d'assecat de les fulles de paper [13]. El refí mecànic s'aconsegueix mitjançant un acció de tall mesurada a partir de les rpm, essent més refinat el paper quan més rpm se li han aplicat. Durant el refí, però, les fibres individuals experimenten danys estructurals; es debiliten i es fan més curtes. Per tant, s'ha de trobar un equilibri entre la millora dels enllaços entre fibres i la debilitació individual de les fibres [14].

La Figura 1-5 [14] mostra dos tipus de paper fets de la mateixa matèria primera. Es pot veure amb facilitat que la força entre els enllaços entre fibra i fibra augmenta amb el refí. A més, el volum de l'espai entre fibres disminueix, cosa que comporta que la densitat de la fulla augmenti.

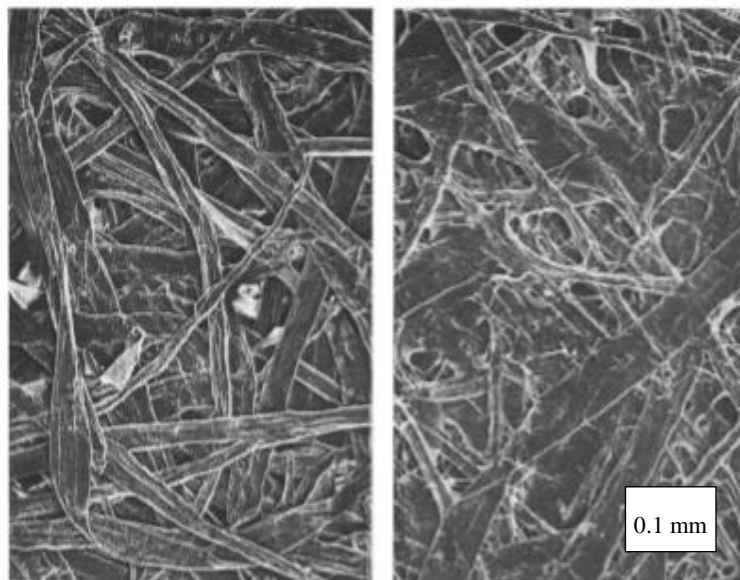


Figura 1-5: Paper de polpa Kraft sense refinar (esquerra); Mateixa polpa refinada (dreta).

Així mateix, el refí és de rellevant importància per l'addició de nanofibres de cel·lulosa (CNF) i millorar les propietats del paper. Refinar és un pas clau en l'enginyeria paperera per impartir les característiques apropiades a la producció de paper [7].

1.3.2 Nanofibres de cel·lulosa

En les últimes dues dècades, les CNF han emergit com a grans potencials en la ciència dels materials. Les nanofibres de cel·lulosa són fibres amb diàmetres de l'escala

nanomètrica i alguns micròmetres de longitud. Es comporten com un gel sota condicions normals però poden arribar a fluir si han sigut sotmeses a agitació [13].

Són diferents raons les que han despertat el seu interès: la seva dimensió nanomètrica causant de l'augment de la superfície específica, l'elevada e intrínseca força mecànica lligada amb una bona flexibilitat, el gran potencial per interactuar amb fibres de cel·lulosa per enllaços d'hidrogen i la tendència inherent de formar fortes xarxes enredades [7]. Amb això, les CNF actuen com a promotores d'adhesió mitjançant la connexió de les fibres adjacents i afavorint el seu enllaç, aconseguint així una reducció de la porositat i un augment de la densitat [15].

Les CNF normalment són obtingudes a partir d'un procés intens de cisallament. Abans, però, es sol fer un pretractament per facilitar l'etapa posterior de desestructuració mecànica. Es pot veure amb més claredat a la Figura 1-6. Actualment, els mètodes més utilitzats per produir CNF són: homogeneïtzació d'alta pressió, microfluidització, *grinding*, trencament criogènic i ultrasonificació d'alta intensitat [16]; entre les quals es dedicarà especial interès al primer, ja que és l'utilitzat en aquest treball.

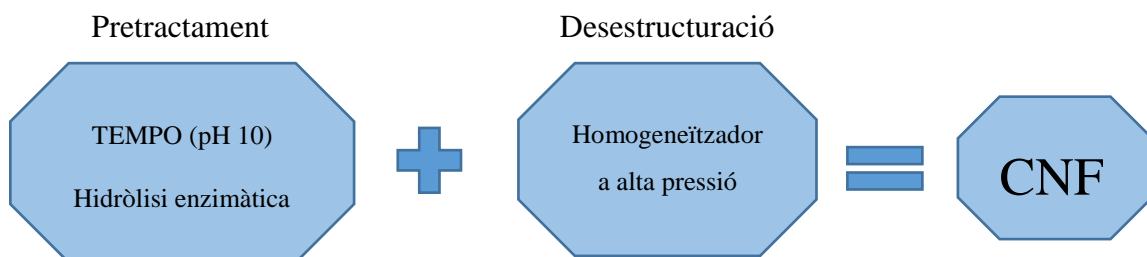


Figura 1-6: Procés d'obtenció de CNF.

En l'homogeneïtzació, es fa passar la cel·lulosa per una cavitat molt estreta a molt alta pressió (entre 200 i 800 bar [7]). Això, provoca el trencament de les fibres de cel·lulosa i, al cap de diverses passades per l'aparell, s'aconsegueix tenir les CNF.

Per altra banda, un dels majors obstacles del desenvolupament de l'ús de les nanofibres és l'alt consum d'energia involucrat durant la desintegració mecànica de les fibres a nanofibres. És per aquest motiu, que es crea una necessitat de realitzar un pretractament. S'han ideat diferents tractaments, els quals destaquen sobretot l'oxidació catalitzada per TEMPO i la hidròlisi enzimàtica [17].

El mecanisme de l'oxidació amb TEMPO, tal i com es pot veure a la Figura 1-7 [18], consisteix en l'addició de NaClO en una solució de cel·lulosa, NaBr i TEMPO. A mesura que es va afegint, els -OH primaris de la cel·lulosa es converteixen en àcids carboxílics (-COOH). Al final del procés, les cadenes de cel·lulosa queden carregades negativament, causant així repulsió entre les fibres.

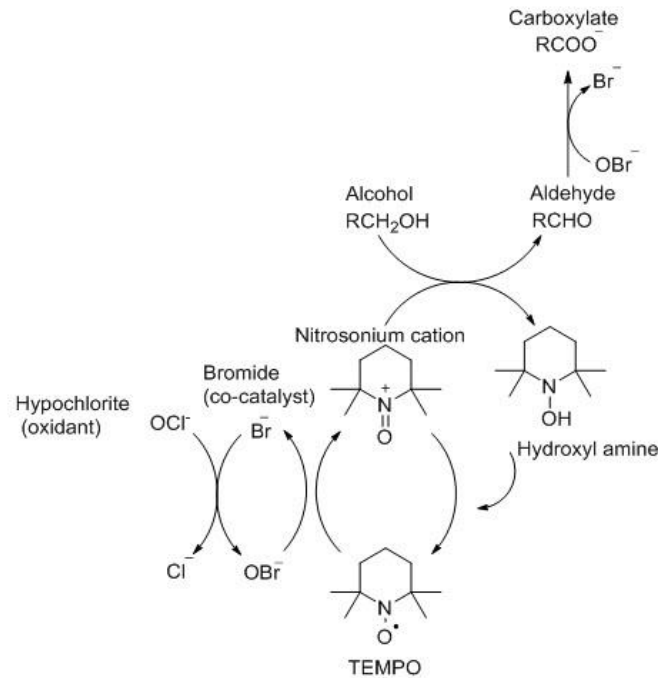


Figura 1-7: Mecanisme de l'oxidació amb el catalitzador TEMPO.

El segon pretractament, la hidròlisi enzimàtica, s'il·lustra a la Figura 1-8 [19]. Consisteix en l'addició d'endo- β -1,4-glucanases a la suspensió fibrosa amb l'objectiu d'atacar els enllaços β -1,4 corresponents al C1 de la primer grup de glucosa i el C4 de la unitat consecutiva de les zones amorfes de la cel·lulosa [13].

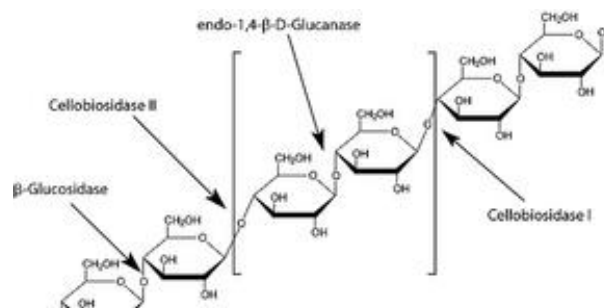


Figura 1-8: Estructura de l'endo- β -1,4-glucanasa.

Així doncs, les CNF estan dotades grans avantatges per millorar propietats de resistència a causa de la gran capacitat d'enllaç. Tot i així, presenten problemes amb la capacitat de drenatge de les suspensions degut a la ja esmentada superfície específica [13]. Això provoca un gran caràcter hidròfil i una disminució en la velocitat de drenatge.

1.3.2.1 Addició de nanofibres de cel·lulosa en massa

L'objectiu principal d'afegir nanofibres de cel·lulosa en massa és millorar les propietats fisico-mecàniques, concretament la resistència a tracció. Això, tal i com es pot veure a l'estudi realitzat per Delgado-Aguilar et al. el 2015 [20], s'aconsegueix mitjançant l'addició en massa de petits percentatges de CNF (fins al 9%).

A més, tal com ja s'ha mencionat, els papers amb CNF en massa presenten densitats superiors degut a les forces de contracció entre les fibres causades per les CNF [13].

Malgrat tot, en el mateix estudi fet per Delgado-Aguilar et al. el 2015 [20], es va demostrar que l'addició en massa de les CNF provoca una problemàtica: la capacitat de drenatge del paper disminueix. Per tant el grau de retenció d'aigua de la fibra, mesurat en °SR (Grau Schopper-Riegler), augmenta degut a la gran superfície específica que presenta.

En el cas que ens ocupa en aquest treball, però, l'addició en massa de CNF afavoreix les propietats barrera per papers destinats a embalatge.

Tal i com s'especifica a una publicació de Boufi et al. el 2016 [7] l'addició d'agents de retenció tipus el midó i la sílice col·loïdal a la suspensió de fibra ens assegura una millor absorció de les CNF a la superfície de les fibres i, consegüentment, una reducció l'efecte negatiu del drenatge.

Les CNF han guanyat gran interès com a additiu en massa en l'etapa humida de la fabricació del paper però també en l'etapa en sec. Per aconseguir així una millora de les propietats barrera del paper mitjançant un procés de *coating* [7].

1.3.2.2 Addició superficial de nanofibres de cel·lulosa

Les CNF també es poden aplicar com a recobrint superficial. Actualment, encara no s'ha desenvolupat molta recerca en aquest aspecte. Tot i així, l'article de Delgado-Aguilar et al. el 2015 [20] conclou que l'aplicació superficial de CNF no afecta a la disminució de la capacitat de drenatge tal i com ho feia l'addició en massa. Això és a causa de que les CNF s'apliquen per *coating* un cop el paper ja ha estat format. Addicionalment, augmenta la resistència a tracció i disminueix la permeabilitat a l'aire [7].

També s'ha de tenir en compte que la penetració de les CNF, a part de dependre de les seves dimensions, depèn de la porositat del paper suport i del mètode d'aplicació superficial. El recobrint del paper es pot fer per aplicació en barra, recobrint de rodet, recobrint amb esprai i *size-press* [7].

Així doncs, els recobriments de nanofibres són prometedors per envasos transparents i biodegradables amb altes propietats barrera.

1.4 Agents per a la millora de les propietats del paper

A part de l'addició de CNF per tenir millors propietats en el paper, es poden afegir altres agents. D'aquests, convé fer incís en el midó natiu, l'AKD (Dímer d'Alquil Cetè) i el PVA (Polivinil Alcohol). Aquests, ens ajudaran a aconseguir unes millors propietats per enfocar els papers en el sector del *packaging*.

1.4.1 Addició superficial de midó natiu i PVA

El midó natiu és un polisacàrid provinent de les cèl·lules vegetals. Tal i com s'aprecia a la Figura 1-9 [21], és la unió de centenars o milers de monòmers de glucosa.

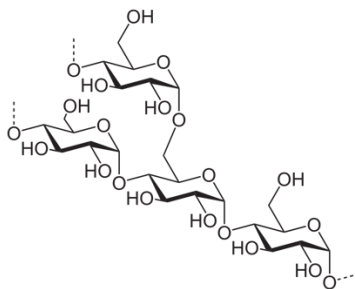


Figura 1-9: Estructura química del midó natiu.

El PVA és un polímer sintètic soluble en aigua format per milers de monòmers com el que es mostra a la Figura 1-10 [22]. No és tòxic i és inodor. A més, té una alta resistència a la tracció i propietats de barrera a l'oxigen i a les aromes. Aquests són alguns aspectes que el fan molt atractiu pel sector del *packaging*.

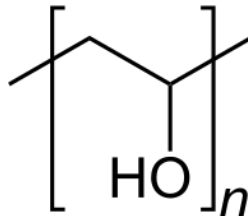


Figura 1-10: Estructura química del monòmer del PVA.

Així doncs, s'addicionen superficialment el midó natiu i/o el PVA perquè reforcin el paper i ens ofereixi uns millors resultats de resistència. Addicionalment, actuen com a mitjà per facilitar la bona absorció de les nanofibres de cel·lulosa amb la fibra del paper i així millorar les propietats barrera.

1.4.2 Addició superficial d'AKD

En el sector del *packaging*, és d'especial rellevància que el producte que conté l'envàs, no quedi afectat per la humitat del medi. Per tant, un agent com l'AKD es molt útil a causa de l'augment de la hidrofobicitat que provoca a les fibres de cel·lulosa. La seva estructura química es mostra a la Figura 1-11 [23]:

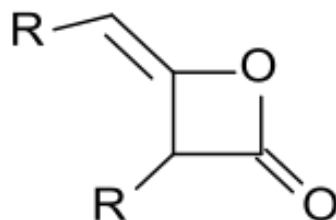


Figura 1-11: Estructura química de l'AKD. R són cadenes de carboni.

1.5 Tintes intel·ligents indicadores d'oxigen

En general, l'oxigen juga una part important en l'alteració alimentària. Pot accelerar el creixement de microorganismes aeròbics en aliments amb un alt contingut de greixos, cosa que provoca un deteriorament [24]. És per aquest motiu que la detecció d'oxigen usant sensors òptics cada vegada té un major interès, especialment en l'envasament de menjar en atmosfera modificada.

La integritat de l'embalatge té un paper rellevant en la protecció de la qualitat dels aliments. En particular, la data de caducitat informa als consumidors del període que el consum del menjar es troba fora de perill. Tanmateix, una vegada que l'envàs s'ha danyat, fins i tot amb danys menors, la funció de la data de caducitat deixa de ser vàlida. De fet, és difícil determinar si un envàs està intacte, ja que el dany pot ser imperceptible a ull nu si, per exemple, la quantitat d'aire residual de l'envàs va augmentant a causa d'un mal segellament [24].

Moltes tècniques analítiques com la cromatografia de gasos i els indicadors òptics són capaços de detectar la presència d'oxigen. Tanmateix, són relativament cars i poden ser destructius a la natura [24]. Per solucionar aquests problemes i assegurar una quantitat residual molt petita d'oxigen, es pot afegir un indicador d'oxigen en forma d'etiqueta a l'interior de l'envàs, que ens proporcionarà un resultat precís i visual sense cap necessitat d'equips analítics. Aquesta etiqueta estaria impresa amb una tinta colorimètrica que canviaria de color amb la presència d'oxigen. Per tal de fer més visual l'objectiu, es mostra un prototip d'envàs a la Figura 1-12:

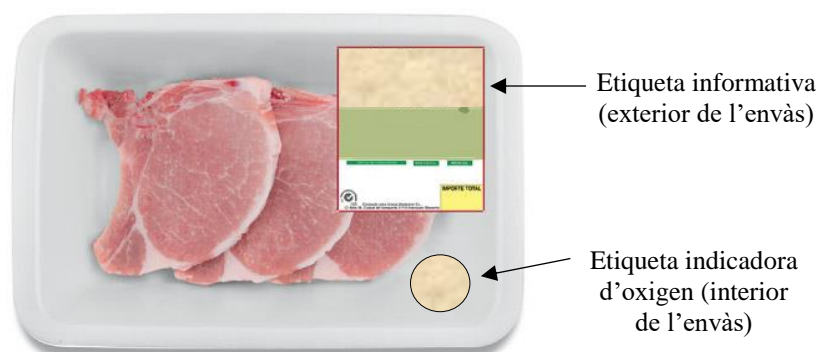


Figura 1-12: Aspecte final d'un envàs MAP amb un indicador d'oxigen colorimètric.

Aquest indicador, haurà de tenir unes prestacions mínimes que el faran útil. Hi ha una necessitat directa que sigui barat, ja que se n'ha d'afegir un a cada envàs. A més, qualsevol persona, per inexperta que sigui, ha de ser capaç d'entendre la informació que ens dona. Així mateix, si l'entrada d'oxigen és molt petita, és necessari que l'indicador el detecti abans que els bacteris l'absorbeixin i el converteixin en diòxid de carboni [25]. També haurà de tenir una vida útil llarga i ser impressible en paper. Així doncs, el suport haurà de complir unes propietats mínimes per obtenir una bona impressió: la superfície ha de ser prou llisa, ha de tenir la capacitat per absorbir la tinta i que no migri en presència d'aigua i ha de tenir prou resistència a l'abradió per no fer-se malbé quan se li aplica la tinta.

La llista anterior de les propietats ideals d'un indicador d'oxigen no s'ajusta a cap indicador a la realitat. Si més no, ajuda a focalitzar quins són els requeriments principals perquè compleixi la seva funció. En aquest treball, es produirà un indicador colorimètric reutilitzable d'oxigen on el canvi de color serà causat per una reacció redox activada per llum ultraviolada. Els components bàsics per un indicador d'oxigen genèric serien: un semiconductor fotosensible que absorbeixi únicament rajos ultraviolats, un indicador redox apropiat, un agent reductor i un polímer que encapsuli el material.

Aquest tipus d'indicador d'oxigen activat amb rajos UV és irreversible. Això implica que es requereix de l'activació UV perquè faci la seva funció. En aquest treball, com a indicador redox s'ha utilitzat el blau de metilè (MB). Un cop ha respòs a la presència d'oxigen i ha tornat al seu color original (blau), aquest estat roman encara que hi hagi canvis en els nivells d'oxigen en el medi. Aquest canvi descrit s'aprecia amb més claredat a la Figura 1-13 [24]. Només es pot fer tornar a funcionar altre cop com indicador d'oxigen si es reactivat exposant-lo a rajos UV.

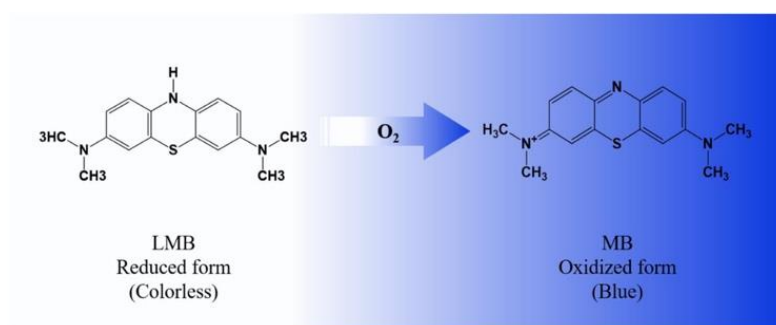


Figura 1-13: Procés del pas del blau de metilè reduït (LMB) a blau de metilè oxidat (MB).

1.6 Objectius i abast

Un cop finalitzada l'explicació introductòria, es definirà l'objectiu d'aquest treball final de grau: desenvolupar papers d'embalatge alimentari amb millors propietats barrera, fisico-mecàniques i superficials per tal d'aplicar-hi superficialment una tinta indicadora d'oxigen destinada als envasos MAP. Es partirà de la matèria prima de pasta blanquejada d'eucaliptus (BKHP) on es faran modificacions mecàniques com el refí i aplicacions superficials de diferents productes, CNF per exemple, per tal de millorar les propietats barrera i mecàniques dels suports. Per últim, es fabricarà una tinta colorimètrica indicadora d'oxigen destinada al sector del *food packaging*.

A partir de l'objectiu principal del treball, s'han plantejat una sèrie de subobjectius que destrien el projecte en els punts següents:

1. Determinar les propietats mecàniques i barrera dels suports de paper elaborats sense modificar. És a dir, els papers de referència.
2. Conèixer quins efectes provoca el refí mecànic en quan a les propietats mecàniques i barrera dels suports.
3. Produir i caracteritzar CNF oxidades amb el catalitzador TEMPO i CNF hidrolitzades enzimàticament.
4. Aplicar CNFT o CNFE a la suspensió de paper per millorar les propietats mecàniques i barrera.
5. Avaluar les millores de propietats que comporta aplicar CNF i PVA superficialment.
6. Avaluar les millores observades amb l'aplicació superficial de CNF i midó als suports de paper.
7. Investigar la utilització d'AKD per millorar les propietats barrera dels suports, sobretot la hidrofobicitat amb l'aigua.
8. Determinar quin suport de paper és el que millors condicions ofereix per utilitzar-lo en el sector del *food packaging*.
9. Comprovar l'efectivitat d'un possible indicador d'oxigen colorimètric destinat al sector del *food packaging*.
10. Dissenyar un prototip d'indicador d'oxigen imprimint la tinta sobre el paper que millors propietats mecàniques i barrera ofereixi.

2. Materials i mètodes

2.1 Materials

2.1.1 Pasta blanquejada d'eucaliptus

La pasta blanquejada d'eucaliptus que s'utilitzarà com a matèria primera per fer els suports de paper ha estat subministrada per Ence – Energia i cel·lulosa (Navia, Espanya).

2.2 Mètodes

2.2.1 Disseny experimental

Per presentar amb més claredat com s'ha estructurat aquest treball, a la Figura 2-1 mostra un esquema on s'especifica quins suports de paper s'han produït i quines proves se li han realitzat:

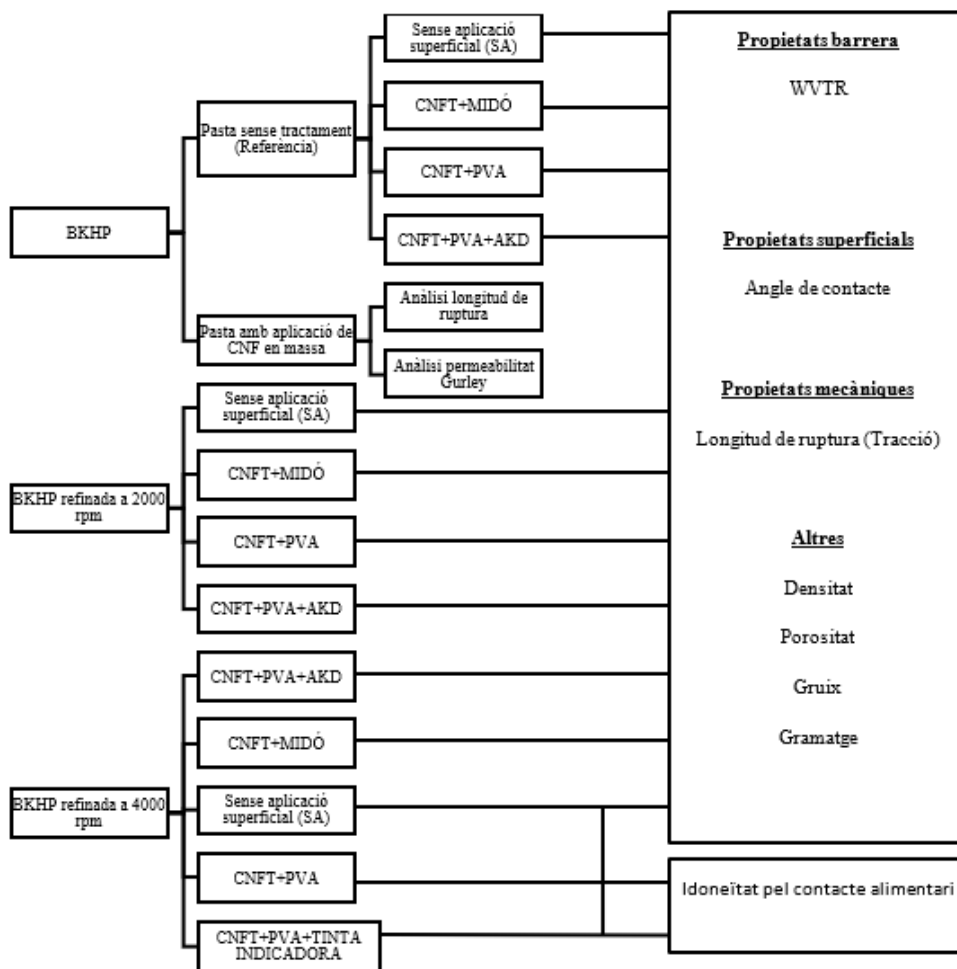


Figura 2-1: Disseny experimental del treball.

2.2.2 Pasta química blanquejada d'eucaliptus

Per produir pasta de paper d'eucaliptus blanquejada (BKHP) s'introdueix dins d'un *pulper* de laboratori (Enjo Preciss, Besalú, Espanya) aigua i paper d'eucaliptus blanquejat durant 20 minuts a 3000 rpm.

2.2.3 Refí mecànic

Tal i com es pot apreciar al disseny experimental presentat anteriorment, hi ha alguns suports de paper que han estat elaborats a partir de pasta refinada mecànicament. S'ha dut a terme introduint dins un molí PFI (NPFI 02, Metrotec S.A.) (Figura 2-2) 30 grams de pasta blanquejada de paper d'eucaliptus al 10% w/w. En aquest treball, s'han produït pastes refinades a 2000 rpm (R2000) i a 4000 rpm (R4000).



Figura 2-2: Molí PFI utilitzat per refinar les pastes de paper.

2.2.4 Producció de suports de paper

Un cop es té la suspensió de pasta de paper, es fabriquen les formetes mitjançant el procés de filtració amb el formador isotròpic amb un assecador a pressió tipus *Rapid-Köthen* (ISP mod. 786 FH) (Figura 2-3). En primer lloc, es porta la suspensió a 4 L dins d'una gerra i es mesura amb una proveta la quantitat necessària per fer una formeta del gramatge desitjat. S'introdueix dins la columna de formació on s'han bombejat prèviament 4 L d'aigua. L'equip augmenta el nivell del líquid fins a 7 L i agita automàticament la

suspensió. A continuació, es filtra la suspensió al buit i s'obté el paper mitjançant filtració amb una malla de 200 mesh de diàmetre de porus. Per últim, la formeta s'asseca al buit durant 5 minuts en un assecador premsa.



Figura 2-3: Formador de paper isotròpic utilitzat.

2.2.5 Producció de nanofibres de cel·lulosa

Tal com s'ha esmentat anteriorment, en aquest treball s'han utilitzat CNF hidrolitzades enzimàticament i CNF oxidades pel catalitzador TEMPO. Així doncs, en aquest apartat s'explica l'elaboració de les mateixes.

2.2.5.1 Hidròlisi enzimàtica

Per la producció de CNF mitjançant la hidròlisi enzimàtica (CNFE) s'ha seguit la metodologia de l'estudi de Tarrés et al. el 2018 [15]. Inicialment, s'han de dispersar 30 g de BKHP amb aigua en un *pulper* de laboratori durant 30 minuts a 3000 rpm. Després, la suspensió es filtra al buit per tal de mesurar la seva consistència i portar-la a una consistència del 5% w/v. S'escalfa el reactor de laboratori tot agitant la mescla per evitar gradients de temperatura fins que arriba a uns 50°C i una vegada assolida s'afegeix la quantitat necessària d'HCl perquè la suspensió es trobi a pH 5. Per últim, s'introdueix al reactor l'enzim endo- β -1,4-glucanasa (Serzym 50) amb un factor d'activitat de 4500 CNF-CA/g cel·lulosa i subministrat per SERTEC-20 S.L. (Espanya). La dosi introduïda va ser de 320 g/Tn d'enzim. A continuació, la suspensió es manté en agitació durant 4 h.

Un cop passat aquest temps, s'atura el procés enzimàtic afegint NaOH al 40% w/w per arribar a pH 7 i escalfant la mescla fins a 80°C durant 15 min, aconseguint així una forta decaiguda de l'activitat enzimàtica. Per últim, es renta la suspensió amb aigua destil·lada per tal d'eliminar les restes de sosa i es guarda en un entorn a 4°C.

2.2.5.2 Oxidació TEMPO a pH 10 amb 15mmol NaClO

Per obtenir CNF oxidades amb el catalitzador TEMPO (CNFT), subministrat per Sigma Aldrich (Espanya), s'ha seguit el procediment citat a l'article de Tarrés et al. el 2018 [15]. L'oxidació TEMPO es va realitzar amb 15 mmol de NaClO/g fibra seca. D'entrada, es desintegren 15 g secs de BKHP en un *pulper* de laboratori durant 30 min a 3000 rpm per facilitar la fibril·lació. A continuació, s'hi afegeixen el catalitzador TEMPO (0,016 g/g fibra seca) i NaBr (0,1 g/g fibra seca) i es manté en el *pulper* a temperatura ambient durant 15 minuts per assegurar una bona dispersió de totes les substàncies. A continuació, s'afegeix la quantitat necessària de NaClO al 15% per aconseguir una concentració de 15 mmol de fibra seca. Un cop s'ha addicionat tot, l' NaOH 0.5M és introduït contínuament per mantenir el pH a 10. En el moment que aquest valor es mantingui constant, és quan es dona per finalitzada la reacció. Per últim, es renten les fibres amb aigua destil·lada i es mantenen a 4°C dins d'una nevera [26].

2.2.5.3 Desestructuració de les fibres cel·lulòsiques

Després del pretractament enzimàtic o químic, s'ha utilitzat l'homogeneïtzador d'alta pressió Panda Plus 2000 de Gea Niro Soavi (Figura 2-4) (Parma, Itàlia) per desestructurar les fibres cel·lulòsiques. En el cas de les CNFE, s'ha seguit la seqüència de 3 cops a 300 bar, 3 cops a 600 bar i 3 cops a 900 bar. Per altra banda, amb les CNFT, s'han realitzat 6 passades a 900 bar. Posteriorment, han sigut emmagatzemades en ampolles de plàstic i a 4°C en una nevera.



Figura 2-4: Homogeneïtzador d'alta pressió utilitzat.

2.2.5.1 Addició de nanofibres de cel·lulosa en massa

Per tal de millorar les propietats del paper, es van addicionar CNF a les suspensions de pasta de paper d'eucaliptus. Es van utilitzar CNFT i CNFE. En tots dos casos, es va treballar amb un 3% de CNF respecte el total de la mescla de fibres i nanofibres. En primer lloc, es dispersen 30 grams de fibra seca en el *pulper* de laboratori (Enjo Preciss, Besalú, Espanya) durant 20 minuts. A continuació, s'afegeix la quantitat necessària de CNF i es deixa en el mateix *pulper* durant 1 hora. Tot seguit, s'aboca la suspensió en una gerra, s'afegeix l'agent de retenció (polyDADMAC) i la sílice col·loidal, subministrats per Torrasapel S.A. (Sarrià de Ter, Catalunya, Espanya) i es continua agitant durant 20 minuts a velocitat lenta (400 rpm) per tal que les CNF es mantinguin disperses i no s'aglomerin. Finalment, la suspensió ja està a punt per fer els suports de paper.

2.2.5.2 Aplicació superficial de nanofibres de cel·lulosa

L'estucat de les formetes de paper s'ha realitzat amb un aplicador automàtic de barra RK Control Coater (Figura 2-5) proporcionat per Lumaquin S.A. (Montornés del Vallès, Barcelona, Espanya). Primerament, es centra la formeta a la superfície d'aplicació i es subjecta amb una pinça. A més, es posa entre aquestes dues parts un paper amb un film superficial de polietilè, el qual serveix per garantir una dispersió homogènia del producte. Tanmateix, es subjecta la barra sobre del film i s'injecta davant d'aquesta la solució a aplicar amb una xeringa. Cal vigilar que la solució no toqui el paper a tractar. Finalment,

es selecciona la velocitat d'aplicació i un cop acabat el procediment s'asseca el paper amb un assecador d'aire calent.

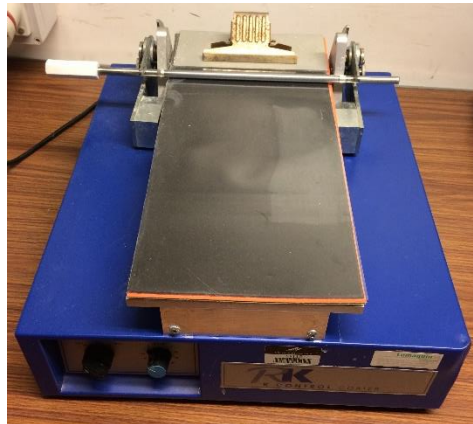


Figura 2-5: Aplicador superficial automàtic de barra.

En aquest projecte, s'han analitzat diverses opcions a l'hora d'aplicar superficialment el paper. Es poden veure les substàncies aplicades a la Taula 2-1 i de quina manera a la Figura 2-6. Totes aquestes aplicacions s'han dut a terme amb la mateixa barra (blanca) i a igual velocitat (3).

Taula 2-1: Solucions aplicades a les formetes de paper i mètodes d'aplicació. Els percentatges són respecte el pes.

Tipus de solució	Mètode d'aplicació
CNFT 0,45% + MIDÓ 2%	S'apliquen 3 capes a una banda del paper
CNFT 0,45% + PVA 2%	S'apliquen 3 capes a una banda del paper
AKD 2%	S'aplica 1 capa a una banda del paper, a sobre de les 3 capes de CNFT+PVA



Figura 2-6: Distribució de l'estucat en el paper.

2.2.6 Caracterització de les nanofibres de cel·lulosa

2.2.6.1 Determinació de la taxa de carboxils

El contingut de carboxils continguts a les fibres, tant les oxidades com les que quedaven per oxidar, es va determinar seguint el procediment de l'article Besbes, et al. el 2011 [27] a partir de la titulació conductimètrica. Una mostra seca d'entre 50 i 100 mg de fibra seca va ser suspesa amb 15 mL d'HCl 0,01M per intercanviar els cations de sodi (Na^+) que contenen els grups carboxílics (COO^-) de la cel·lulosa per protons (H^+). Quan es va obtenir una solució estable, es va valorar amb NaOH 0,01M. Les corbes de valoració mostren la presència d'un àcid fort, referent a l'excés d'HCl i la presència d'un àcid feble, que correspon als grups carboxílics. La quantitat total de grups carboxílics va ser calculada amb la següent equació:

$$C = \frac{(V_1 - V_0) * C_{\text{NaOH}}}{m}$$

Essent C la taxa de carboxils ($\mu\text{eq COOH/g}$ fibra seca); V_1 i V_0 els volums equivalents d'NaOH (L); C_{NaOH} la concentració exacta de l'NaOH; m el pes sec de la mostra.

2.2.6.2 Demanda catiònica

Per conèixer la demanda catiònica de les CNF, d'acord amb l'estudi anterior de Delgado-Aguilar et al. el 2015 [28], es va utilitzar el detector de càrregues Mütek PCD 0,4. Primer de tot, 0,04 g secs de CNF val ser diluïts en 1 L d'aigua destil·lada i es van mantenir en agitació a 3000 rpm durant 10 minuts. Després, 10 mL d'aquesta solució van ser barrejats amb 25 mL del polímer catiònic polyDADMAC 0,001N. Passat aquest temps, la mostra va ser centrifugada en una centrífuga Sigma Laborzentrifugen 6K15 durant 90 minuts a 4000 rpm. A continuació, es van agafar 10 mL del sobrenedant i es van addicionar al valorador Mütek. Es va utilitzar el polímer aniònic Pes-Na 0,001 N per la valoració de la solució, portant el potencial fins a 0 mV. El volum del polímer aniònic consumit es va utilitzar per calcular la demanda catiònica mitjançant la següent equació [29]:

$$CD = - \frac{(C_{\text{PolyD}} * V_{\text{PolyD}})(C_{\text{Pes-Na}} * V_{\text{Pes-Na}})}{W_{\text{mostra}}}$$

Essent CD la demanda catiònica ($\mu\text{eq/L}$); C_{PolyD} la concentració de polyDADAMAC (g/L); V_{PolyD} el volum usat de polyDADMAC (mL); $C_{\text{Pes-Na}}$ la concentració de Pes-Na (g/L); $V_{\text{Pes-Na}}$ el volum afegit del polímer aniònic Pes-Na (mL); W_{mostra} el pes sec de la mostra (g).

2.2.6.3 Càlcul de la superfície específica i el diàmetre de les CNF

Es defineix la superfície específica com l'àrea accessible de la superfície sòlida per unitat de massa de material. S'espera que el seu valor augmenti amb els processos de fibril·lació de fibres de cel·lulosa, ja que aquest fet implica una millora de les propietats barrera del paper.

Es pot obtenir la superfície específica de les CNF a partir dels valors anteriorment esmentats de la CD i la CC amb l'equació següent:

$$\sigma^{CNF} = (CD - CC) \cdot \sigma_{\text{poly-DADMAC}}$$

On σ^{CNF} és l'àrea específica d'un gram de CNF (m^2/g); CD la demanda catiònica ($\mu\text{eq/L}$); CC la taxa de carboxils ($\mu\text{eq COOH/g}$ fibra seca); $\sigma_{\text{poly-DADMAC}}$ la superfície específica del poly-DADMAC ($4.874 \cdot 10^{17} \text{ nm}^2$) [30].

A més a més, també és possible calcular a partir d'aquest valor el diàmetre mitjà per una fibra de CNF a través de la següent equació:

$$\sigma^{CNF} \left[\frac{\text{m}^2}{\text{g}} \right] = \frac{4}{\rho \cdot d}$$

On ρ és la densitat de la cel·lulosa (1.5 g/cm^3) i d és el diàmetre d'una sola nanofibra. Els càlculs de diàmetres van agafar consideració que ambdós, poly-DADMAC i nanofibres, tenen estructures cilíndriques

2.2.6.4 Rendiment

El rendiment de la nanofibril·lació es va calcular seguint el procediment de l'article de Tarrés et al. el 2017 [17]. Primer de tot, es va centrifugar una suspensió de 50 mL de CNF al 0,05% w/w a una velocitat de 4000 rpm a la centrifugadora G-force per tal d'aïllar la fracció nanofibril·lada (present en el sobrenedant) de la que no ha estat nanofibril·lada (present en el sediment). Aquest sediment es va separar i es va assecar a 90°C fins a pes constant. Finalment, es va calcular el rendiment de la nanofibril·lació seguint la següent equació:

$$\eta(\%) = \left(1 - \frac{P_{sd}}{P_M}\right) * 100$$

On η és el rendiment de nanofibril·lació (%); P_{sd} és el pes sec precipitat de la mostra; P_M és el pes sec de la mostra inicial.

2.2.6.5 Transmittància

La transmittància va ser determinada sobre mostres de CNF al 0,1% de contingut de sòlids. La mostra va ser introduïda dins una cubeta de quars i la transmittància mesurada amb espectrofotòmetre UV-Vis Shimadzu UV-160A entre 400 i 800 nm de longitud d'ona. Es va utilitzar l'aigua destil·lada com a referència.

2.2.6.6 Grau de polimerització

El grau de polimerització es defineix com el número de vegades que es repeteix la unitat monomètrica que forma la cadena polimèrica. El grau de polimerització de les fibres cel·lulòsiques es va determinar a partir de la viscositat intrínseca de les fibres dissoltes en cuproetildiamina a 25°C. La determinació de la viscositat es va realitzar amb un viscosímetre de capil·lar a baixa concentració. Per mesurar-la es necessita mesurar el temps necessari perquè una solució de cel·lulosa flueixi a través del capil·lar i compararlo amb el temps que tarda el solvent. Aquest increment de viscositat es fa més pronunciat

quan el grau de polimerització del solut és major. Així doncs la viscositat intrínseca es va determinar seguint la norma UNE 57-039-92 i amb la següent expressió:

$$\text{Viscositat intrínseca} = K * M^a$$

Essent la K una constant de valor estimat 2,28 [13]; M el pes molecular del polímer; a una constant de valor estimat 0,76 [13].

2.2.7 Anàlisi de la suspensió paperera

2.2.7.1 Capacitat de drenatge

Per aconseguir un bon assecament a la malla durant la producció de paper, és important tenir coneixement de la facilitat amb què és capaç la pasta de paper de drenar l'aigua que conté la suspensió. Així, es podran establir les condicions necessàries de treball a l'hora de produir el paper. Per determinar-ho s'usa el mètode Schopper-Riegler mitjançant un equip estandarditzat. El procediment consisteix en preparar una solució amb 2 g de fibra seca i portar-ho a 1 L. Es posa la pasta dins el tanc de l'aparell on hi ha una malla que retindrà la fibra i s'avaluarà el comportament de l'aigua. L'aigua podrà sortir per dos llocs, o bé sobreixir per un orifici o travessar la pasta i sortir per un altre. Per últim, es recollirà l'aigua en uns recipients graduats. Els grau Schopper (°SR) venen definits pels mL d'aigua que han sortit pel sobreixidor, és a dir, els que no s'han filtrat [12].

2.2.8 Anàlisi de les propietats físico-mecàniques i barrera del paper

2.2.8.1 Longitud de ruptura

La longitud de ruptura és la que ha de tenir una proveta de paper perquè es produeixi la seva ruptura deguda al seu propi pes. Les unitats del SI amb què s'expressa són els metres (m).

Aquest valor s'obté a partir de l'assaig de tracció, que consisteix en sotmetre una proveta a un esforç axial de tracció creixent fins que es produeixi la ruptura d'aquesta. En aquest

treball, s'ha realitzat aquest assaig amb la màquina universal d'assajos Instron de Metrotec (Espanya) (Figura 2-7) amb una cel·la de càrrega de 2,5 kN. Les provetes de paper utilitzades eren de 170x15 mm de llargada i amplada, respectivament, amb gruix variable, mesurat amb un micròmetre (Starret, Espanya). Entre les mordasses de l'aparell hi havia una distància de 150 mm.



Figura 2-7: Màquina d'assajos a tracció.

Per calcular el valor de la longitud de ruptura s'ha utilitzat la fórmula presentada a continuació. Es calcula a partir del valor de càrrega de ruptura en N.

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

On g és la gravetat ($9,81 \text{ m/s}^2$); $F_{m\grave{a}x}$ és la força màxima a tracció (N); a és l'amplada de la proveta (m) i g_r és el gramatge del paper (g/m^2).

2.2.8.2 Densitat i porositat

La densitat del paper es calcula a partir de l'expressió següent:

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

On g_r és el gramatge del paper (g/m^2) i e l'espessor del paper (m).

El gramatge del paper es calcula pesant una àrea coneguda de paper i l'espessor amb l'ajuda del micròmetre (Starret, Espanya).

Per altra banda, la porositat, que ens indica el % de volum buit d'una formeta, es calcula a partir de la fórmula:

$$P[\%] = \left(1 - \frac{\rho}{\rho_{cel}} \right) \cdot 100$$

On ρ és la densitat del paper (g/cm^3) i ρ_{cel} és la densitat de la cel·lulosa ($1,5 g/cm^3$).

2.2.8.3 Permeabilitat Gurley

La permeabilitat Gurley es mesura mitjançant un aparell que fa circular un flux d'aire de $100 cm^3$ a través d'una fulla de paper. Es van realitzar els assajos amb un Porosímetre Gurley ENJO Preciss (Papelquimia, Besalú, Espanya) mostrat a la Figura 2-8.



Figura 2-8: Porosímetre Gurley.

L

La pressió de l'aire és produïda per un cilindre intern d'un diàmetre específic i d'un pes normalitzat, que flota lliurement dintre de l'altre cilindre extern parcialment emplenat amb oli que actua com a segellant de l'aire. Es mesura, doncs, el temps que tarden a travessar el paper 100 cm^3 d'aire.

La porositat és un indicatiu de la capacitat d'absorció del paper i la seva habilitat d'absorbir tinta durant la impressió.

2.2.8.4 Angle de contacte

L'angle de contacte es refereix a l'angle que forma la superfície d'un líquid quan es posa en contacte amb un sòlid (Figura 2-9). És molt útil per conèixer com es comporta el paper enfront de l'aigua.



Figura 2-9: Representació gràfica de l'angle de contacte [31]

Considerant un líquid que ha caigut sobre una superfície sòlida, si el líquid és atret fortament per la superfície sòlida la gota s'estendrà completament pel sòlid i l'angle de contacte serà aproximadament 0° . Aquest és un comportament hidròfil per part del paper. Per als sòlids que siguin menys hidròfils l'angle de contacte pot variar entre 0° i 30° . Si la superfície del sòlid és hidròfoba l'angle de contacte serà més gran que 90° [12].

La determinació de l'angle de contacte s'ha fet mitjançant l'equip KRÜSS model DSA25B (KRÜSS GmbH, Alemanya) que a partir d'una càmera fotogràfica i un software específic es poden obtenir valors d'aquest al llarg d'un temps determinat. El procediment a seguir és col·locar el suport de paper sobre la placa de mesura, ajustar la línia de base, abocar una gota d'aigua a sobre amb una xeringa d'agulla, activar el recull de mesures i esperar a que es generi la taula de resultats.

2.2.8.5 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 s'ha realitzat utilitzant uns recipients especialment modificats segons la norma Tappi T 488 om-97, 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 pot veure amb més claredat a la Figura 2-10 [12].

Per dur a terme l'assaig es va subjectar una proveta de paper i s'hi van introduir 30 g de gel de sílice (prèviament assecat a l'estufa) a l'interior del recipient. El gel ha estat obtingut de Scharlab (Charlau, Barcelona, Espanya). A continuació, es va fer una mesura del pes inicial del conjunt i es va continuar pesant al llarg d'unes hores, fins que aquest es manté estable per tal de determinar el valor de WVTR. Mentre es feien les mesures, els recipients s'emmagatzemaven dins la cambra climàtica a 50% d'humitat i a 23°C.

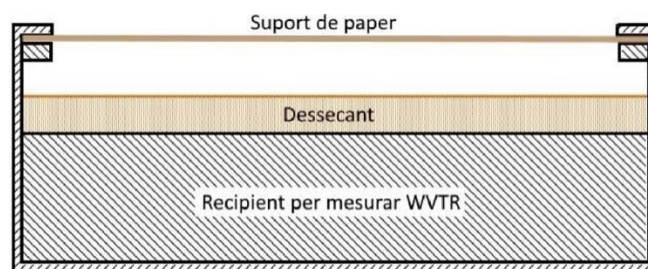


Figura 2-10: Disseny dels recipients utilitzats per les proves WVTR.

2.2.9 Desenvolupament de la tinta indicadora d'oxigen

Tal com s'ha indicat amb anterioritat, un dels objectius d'aquest treball és obtenir un indicador reutilitzable d'oxigen colorimètric on el canvi de color sigui causat per una reacció redox activada per llum ultraviolada. Els components bàsics per un indicador d'oxigen genèric són: un semiconductor fotosensible que absorbeixi únicament rajos ultraviolats, un indicador redox apropiat, un agent reductor i un polímer que encapsuli el material.

Així doncs, a la Taula 2-2 es mostren les substàncies que s'han utilitzat per a la tinta:

Taula 2-2: Productes que conté la tinta indicadora d'oxigen.

SUBSTÀNCIA	FUNCIÓ	DENOMINACIÓ a la Figura 2-11
Blau de metilè (MB)	Indicador redox	D _{Ox}
Trietanolamina (TEOA)	Donant d'electrons	SED
Diòxid de titani (TiO₂)	Semiconductor fotosensible	SC
Hidroxiètil cel·lulosa (HEC)	Polímer encapsulador	-

La tinta intel·ligent detectora d'oxigen utilitzada en aquest treball, basada en l'estudi de Mills et al. el 2005 [25], està composta de: 5 g d'una dissolució al 5 % w/w de diòxid de titani (TiO₂), 1 g d'una dissolució aquosa al 5 % w/w de blau de metilè (MB), 0,3 g de trietanolamina (TEOA) i 20 g d'una dissolució aquosa al 5 % w/w d'hidroxiètil cel·lulosa (HEC).

Per altra banda, s'investigarà si substituint part de la HEC per CNFT s'aconsegueixen els mateixos resultats. Amb aquest canvi es busca obtenir la tinta canviant el producte encapsulador, el qual se n'ha d'afegir molta quantitat en proporció al volum total, i substituir-lo per CNFT utilitzant-ne menys quantitat. A les proves fetes en aquest treball, s'ha afegit un 0,2% w/w de CNFT.

Segons Mills [25], la tinta pot ser impresa o aplicada en una varietat de diferents suports per obtenir l'indicador d'oxigen, essent activat sota l'exposició de rajos UV durant uns minuts a una longitud d'ona de 365nm. Després de l'exposició a la llum UV, el blau de metilè es redueix (D_{Red}), el seu color blau desapareix i roman blanc en absència d'oxigen, però es torna de color blau sota condicions aeròbiques quan s'atura l'exposició als rajos UV.

L'indicador d'oxigen activat per rajos UV funciona per un mecanisme general resumit a l'esquema de la reacció de la Figura 2-11 [32]. En poques paraules, després de l'excitació UV de la solució semiconductora de nanocrystals (SC) envoltada per un film de polímer, es generen parells de forats d'electrons. Aquests forats fotogenerats tenen la capacitat d'oxidar-se irreversiblement amb la presència de donants d'electrons (SED), deixant els electrons que s'acumulin en les partícules del semiconductor [SC(e⁻)]. Aquests electrons

redueixen l'indicador acolorit redox (D_{Ox}) a l'aspecte descolorit (D_{Red}). Seguidament, és ràpidament oxidat altre cop cap a la forma D_{Ox} en presència d'oxigen.

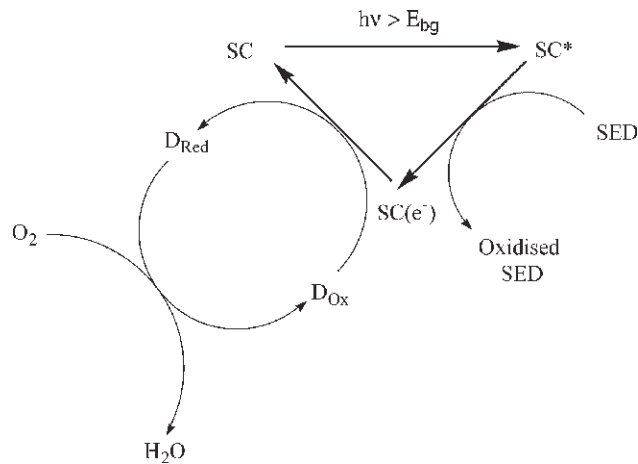


Figura 2-11: Esquema del procés associat a un indicador d'oxigen activat amb rajos UV.

2.2.10 Anàlisi de la idoneïtat del paper pel contacte alimentari

Per comprovar que les mostres de paper fabricades en aquest treball eren adequades per estar en contacte amb aliments, es van fer tres proves diferents recomanades per la Guia de Contacte Alimentari [33]: la determinació de la solidesa dels papers amb blanquejants fluorescents, la determinació de la solidesa del color als papers acolorits i la determinació de la transferència de constituents antimicrobians.

Per les dues primeres proves, la preparació de les mostres va ser exactament igual:

Abans de començar l'anàlisi es van preparar una sèrie de reactius: aigua destil·lada, una dissolució aquosa d'àcid acètic al 3% w/v, oli d'oliva rectificat, iso-octà i simulant de saliva. Seguidament, es prepararen les mostres de paper, essent rectangles de 50x20 mm i dos fulls de teixit de fibra de vidre sense acolorir per cada mostra de 60x90 mm.

A continuació, es van submergir dues làmines de fibra de vidre en cadascun dels reactius. Un cop saturades amb el reactiu, es van extreure i es van deixar escórrer per treure'n l'excés. Després, es va col·locar una de les làmines de fibra de vidre sobre una placa de vidre amb la part llisa cap munt i a sobre s'hi va col·locar la proveta seca. Es va cobrir amb la segona làmina de fibra de vidre amb la seva part llisa tocant la proveta i es va col·locar una altra placa de vidre a sobre. Es va cobrir el conjunt amb una pel·lícula de

polietilè per evitar que s'assequessin les vores. Es pot veure l'estructura d'una mostra a la Figura 2-12. Es va fer aquest procediment amb els cinc reactius.

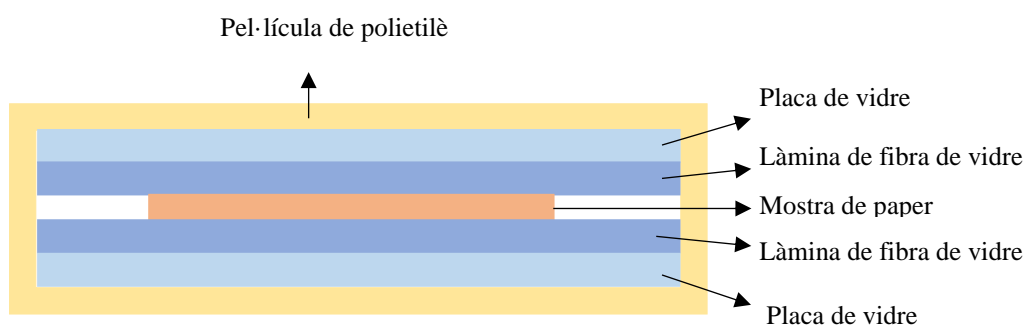


Figura 2-12: Esquema de la preparació d'una mostra per fer les proves de migració de blanquejats i/o de colorants.

Un cop es van tenir totes les provetes preparades, es van col·locar sota una pesa d'1 kg durant 24 hores a 23°C i protegides de la llum directa.

Passades les 24 hores, es van dipositar les làmines de fibra de vidre horitzontalment sobre tres varetes de vidre amb el costat que va estar en contacte amb la proveta cap amunt. Per tant, és important saber quina és la cara A i quina és la cara B de la proveta. Després, es van cobrir per evitar la penetració de la llum i es van deixar assecar a l'aire a temperatura ambient. Cal tenir present que les làmines que havien estat en contacte amb l'oli d'oliva no s'assequen. Així doncs, abans de procedir a avaluar-les es va treure l'excés d'oli amb un paper.

Acabat aquest procediment, es van tenir a punt les mostres per fer l'anàlisi dels blanquejants fluorescents i dels colorants.

2.2.10.1 Determinació de la solidesa dels papers amb blanquejants fluorescents

Amb aquesta prova, seguint la norma PNE EN 648:2007 [34], es va avaluar el grau de migració de blanquejants fluorescents en papers que han d'estar en contacte amb aliments.

Per aconseguir els resultats, simplement es van agafar els papers de fibra de vidre que van estar en contacte amb la mostra i es van il·luminar amb una làmpada de llum UV per mirar si algun blanquejant havia migrat. Segons com es veien de brillants en comparació

amb un paper estàndard, s'associaven a un nivell d'avaluació en una escala progressiva de l'1 al 5, essent el nivell 1 una migració molt alta del blanquejant i el nivell 5 una migració nul·la.

2.2.10.2 Determinació de la solidesa del color dels papers acolorits

En aquest anàlisi es va seguir la norma PNE EN 646:2006 [35] i l'objectiu era avaluar el grau de migració del color present en les mostres de paper.

Per fer més entenedora aquesta prova, convé saber que, mitjançant el Mètode de la Colorimetria Triestímul qualsevol color en el diagrama de cromaticitat es pot definir per les seves tres coordenades. És un mètode numèric per quantificar el color perquè la comunicació del mateix sigui més fàcil i precisa. Essent els valors X, Y i Z triestímuls adimensionals [36].

Així doncs, es van agafar les mateixes mostres de fibra de vidre utilitzades a la prova anterior i es van mirar els seus valors Y triestímuls a l'aparell Technibrite Eric 950 (New Albany, Indiana, U.S.A.). Es van mirar també els valors dels blancs i es van restar. Amb els valors obtinguts i amb l'escala de grisos de la ISO 105-A03 [37] es va fer una avaluació dels resultats numerant-los en una escala de l'1 al 5. Essent 1 el pitjor valor indicant-nos que molt colorant ha migrat fora de la mostra i 5 el millor resultat, fent-nos saber que el colorant no ha migrat i que el paper pot estar en contacte amb aliments.

2.2.10.3 Determinació de la transferència de constituents antimicrobians

Aquest anàlisi, basat en la normativa UNE-EN 1104:2006 [38], determina la transferència de constituents antimicrobians del paper destinat a entrar en contacte amb aliments. Es va avaluar cada mostra en dos tipus de medis nutritius: el bacterià, amb el *Bacillus subtilis*, i el fúngic, amb l'*Aspergillus niger*.

La prova es va dur a terme dins de càpsules de Petri. Sota una campana extractora, es va omplir cada una d'elles amb el medi nutritiu corresponent i a sobre es van col·locar 3 cercles d'uns 2 cm de diàmetre de la mateixa mostra.

Així doncs, per cada mostra de paper, es van utilitzar 8 còpsules de Petri, ja que es van fer servir dos medis diferents i es van analitzar la cara A i B de les mostres de paper, tot fent dues repeticions de cada mostra.

Es van deixar les mostres amb *Bacillus subtilis* a 30°C i les d'*Aspergillus niger* a 25°C fins que van créixer les espores, concretament durant 4 dies. En aquesta prova, es considera que les mostres que no presenten evidència de zona d'inhibició, no contenen substàncies antimicrobianes solubles en aigua. De manera que les zones cobertes de flora es declaren exemptes de la zona d'inhibició i es considera que la mostra de paper passa de manera positiva l'assaig microbiològic. Si les plaques que contenen l'agar de cultiu de control no mostren creixement, es considera que la mostra de paper no pot estar en contacte amb aliments, ja que no deixa créixer el bacteri i/o el fong.

3. Resultats i discussió

En aquest capítol s'analitzaran les diferents proves realitzades. Es discutiran els diferents resultats obtinguts dels procediments enumerats a l'esquema experimental de la Figura 2-1.

3.1 Caracterització de les nanofibres de cel·lulosa

Tal i com s'ha descrit anteriorment, es van fabricar dos tipus de nanofibres de cel·lulosa que responen a dos mètodes de pretractament: les oxidades amb el catalitzador TEMPO i les hidrolitzades enzimàticament. La Taula 3-1 reflexa la caracterització completa dels dos tipus de CNF obtingudes a partir de la pasta química blanquejada d'eucaliptus:

Taula 3-1: Caracterització de les nanofibres obtingudes a partir de la pasta blanquejada d'eucaliptus. Essent CC la taxa de carboxils, DC la demanda catiònica, σ la superfície específica, d el diàmetre de fibra, DP el grau de polimerització i Rend el rendiment del procés.

Mostra	CC ($\mu\text{eq-g/g}$)	DC ($\mu\text{eq/g}$)	σ (m^2/g)	d (nm)	T (%)	DP (-)	Rend (%)
CNFT	1526 \pm 103	2239 \pm 91	347,2	7,7	83,4	197 \pm 8	97,1
CNFE	42,1 \pm 2,2	255 \pm 29	103,7	25,7	44,6	320 \pm 3	29,4

Les CNFT obtingudes presenten una taxa de carboxils de 1526 $\mu\text{eq-g/g}$, indicant que l'oxidació ha sigut efectiva, oxidant els grups hidroxils (-OH) a carboxils (-COOH). Aquest gran nombre de grups carboxils promou la fibril·lació de les fibres després de l'oxidació i introdueix grups voluminosos aniònics, portant a una demanda catiònica alta, la qual és de 2239 $\mu\text{eq/g}$. Aquest factor ha determinat directament l'increment de la superfície específica, arribant a un valor de 347,2 m^2/g . Si es considera que una fibra de CNFT és totalment cilíndrica, s'arriba a un diàmetre de 7,7 nm. L'oxidació amb el catalitzador TEMPO és altament coneguda pel grau de despolimerització que té sobre les fibres de cel·lulosa, aspecte directament relacionat amb la longitud de la CNF. En efecte, un major grau de despolimerització portarà a una menor longitud de la CNF, obtenint així una millor penetració en el paper quan són utilitzades per sistemes de *coating*. D'aquesta forma, es poden aconseguir millores en les propietats mecàniques i les propietats barrera del paper.

Per la seva banda, les CNFE presenten una taxa de carboxils més baixa que les CNFT, tal i com era d'esperar, com la demanda catiònica i la majoria dels altres paràmetres. Això és a causa del major trencament de fibres a la oxidació TEMPO. El fet que per hidròlisi enzimàtica no s'oxidin tants grups -OH a -COOH és l'indicatiu que s'obtindrà una taxa de carboxils baixa, concretament de 42,1 $\mu\text{eq-g/g}$. A més, implica directament a obtenir resultats menors de la demanda catiònica (255 $\mu\text{eq/g}$). I així successivament: com que hi ha hagut menys trencaments la superfície específica i el diàmetre de fibra tenen valors més baixos.

Una altra conseqüència n'és el grau de polimerització. Les CNFT mostren un valor més baix (197), ja que l'oxidació TEMPO té la capacitat de trencar els enllaços entre les fibres de cel·lulosa al mateix temps que trenca les cadenes de cel·lulosa, D'aquesta manera, les fibres de cel·lulosa es tornen més primes i més curtes. En canvi, les CNFE tenen un grau de polimerització més elevat (320) perquè durant la hidròlisi l'enzim actua només a les zones amorfes de l'estructura de cel·lulosa, provocant també la separació de les cadenes de cel·lulosa i reduint la seva longitud més que el seu diàmetre. Com més trencament es produeix de les fibres, més curtes són les cadenes i menor serà el grau de polimerització [17].

També es veu afectada la transmitància, on és major en el cas de les CNFT. Aquest fet és un indicador que la morfologia de les fibres de CNFT i CNFE són substancialment diferents a causa de la menor longitud de les CNFT i conseqüentment, amb un aspecte més transparent on hi traspasa més llum [39].

S'aprecien també diferències significatives en el rendiment dels dos procediments. Els valors obtinguts són els esperats, ja que és conegut per estudis anteriors [15], [17], [40] que la oxidació TEMPO, tot i el seu major cost econòmic, té rendiments molt pròxims al 100% i, en canvi, la hidròlisi enzimàtica es mou pels voltants del 30%. Aquest fet és a causa de les forces repulsives entre els grups -COOH que són molt beneficioses per la posterior homogeneïtzació de les CNF.

Així doncs, les CNFT són clarament més atractives per aplicar-les superficialment i a la polpa, ja que presenten millors resultats i rendiment. Cal tenir en consideració, però, les CNFE en l'aplicació en massa, ja que ofereixen un bon potencial i a un menor cost.

3.2 Estudi comparatiu entre refinat mecànic i addició de CNF en massa

Un cop obtinguts uns suports de paper refinats mecànicament i uns altres amb addició de CNFT o CNFE en massa, es fa necessari analitzar quin tipus de pasta és la que s'acosta més a les nostres necessitats.

És per aquest motiu, doncs, que s'han analitzat tres propietats diferents: el °SR de la pasta de paper i, dels suports, la longitud de ruptura i la permeabilitat Gurley. Es mostren els resultats obtinguts a la Taula 3-2.

Taula 3-2: Resultats de l'anàlisi de diferents tipus de pasta de paper. Essent °SR el grau Shcopper, LR la longitud de ruptura i P. Gurley la permeabilitat Gurley.

	°SR	LR (m)	P. Gurley (s)
Referència	16	1495	1,29
R2000	26	5452	4,50
R4000	34	6469	32,68
3% CNFT	33	4016	30,12
3% CNFE	24	3978	28,79

Respecte els valors del °SR, és interessant que sigui el més baix possible, ja que ens indica una bona capacitat de drenatge de l'aigua i, així, un millor assecament de les fulles de paper. Tot i així, els valors màxims que s'han obtingut de les nostres pastes de paper, essent 33 i 34, són òptimes per a la producció de paper.

En quan a la longitud de ruptura, s'obtenen valors més alts a les pastes refinades mecànicament. Tot i que les pastes amb CNFT i CNFE també presenten unes millores recalcales respecte la pasta de referència, però no igualen els bons resultats a tracció de les pastes refinades.

Pel que fa a la permeabilitat Gurley, tant la pasta refinada a 4000 rpm com les dues amb CNF en massa presenten valors al voltant dels 30 s. Tot i així, el resultat més alt, amb un valor de 32,12 s, el torna a presentar la pasta refinada a 4000 rpm.

Valorant els tres resultats anteriors, es podria deduir que la pasta que ens ofereix les millors condicions és la refinada al PFI a 4000 rpm. Tot i això, com que no hi ha grans

diferències amb els resultats de l'aplicació en massa de CNFT, es procedirà a fer una valoració econòmica de la producció d'aquestes pastes basada en l'estudi anterior de Serra et al. 2017 [41].

Els costos de producció de les CNF són un dels principals inconvenients encara presents per a la seva producció industrial. Per obtenir fibres de mida nanomètrica és necessari passar la suspensió fibrosa per l'homogeneïtzador varies vegades, el que comporta grans aportacions d'energia. La quantitat del catalitzador TEMPO influeix en el nombre de passades que s'hauran de fer a l'homogeneïtzador, però aquest reactiu és car. Per això a l'article de Serra et al. 2017 [41] es va estudiar reduir la quantitat utilitzada del catalitzador TEMPO intentant mantenir les mateixes propietats finals de les CNF. Es pot veure un resum dels costos per tona de paper a la Taula 3-3:

Taula 3-3: Càlcul del cost per Tn de paper per suspensions amb CNF en massa.

	%CNF	TEMPO (g/kg CNF)	kg CNF/Tn	€/kg CNF	€/Tn
3% CNFT	3	16	30	9,29	278,70
3% CNFT	3	2	30	7,61	228,30
3% CNFE	3	16	30	2,2	66,00

Observant els resultats de la Taula 3-3 es comprova que fabricar CNF a partir del catalitzador TEMPO és molt més car que amb la hidròlisi enzimàtica. D'aquest fet n'és causant el mateix reactiu TEMPO. Tanmateix, amb la reducció de 16 a 2 g/kg CNF de TEMPO el cost per tona disminueix un 22% [41].

Les pastes refinades mecànicament, per la seva part, també necessiten una aportació energètica per poder trencar les fibres de cel·lulosa. Així doncs, a la Taula 3-4 es mostren els costos per tona de paper refinat:

Taula 3-4: Càlcul del cost per Tn de paper per suspensions refinades mecànicament.

	kWh/Tn	€/kWh	€/Tn
R2000	205	0,08	16,40
R4000	255	0,08	20,40

A la Figura 3-1 es mostra una comparació del cost per tona de paper segons el tipus de suspensió:

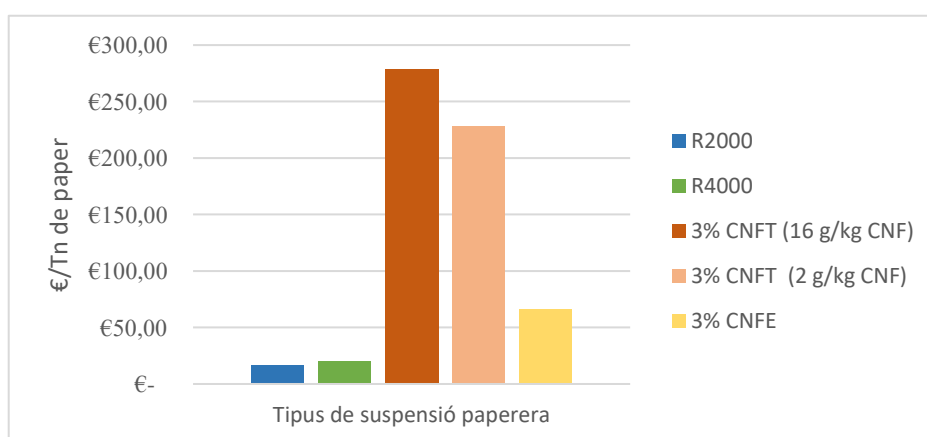


Figura 3-1: Comparació dels €/Tn de paper segons el tipus de pasta de paper.

Comparant els costos per tona de paper de la Figura 3-1, es pot concloure que el preu de la producció de pastes de paper addicionant CNF en massa dista molt del cost de les refinades. Tot i que les CNFE són molt més barates que les CNFT, continuen essent 3 vegades més cares que les refinades mecànicament.

S'observen millors condicions físico-mecàniques i econòmiques amb els suports refinats mecànicament. Així doncs, es descarta la producció de suports de paper amb CNF en massa. Les proves dutes a terme en els pròxims capítols, només es realitzaran amb suports sense refinar i amb els refinats a 2000 i 4000 rpm.

3.3 Avaluació de les propietats físiques del paper

En aquest apartat es presenten els valors de paràmetres com el gruix, el gramatge, la densitat i la porositat. Aquests valors ens determinaran les propietats físiques dels suports de paper elaborats i ens permetran fer-ne un millor anàlisi.

3.3.1 Espessor

Els valors dels gruixos obtinguts dels diferents suports de paper es troben classificats a la Figura 3-2:

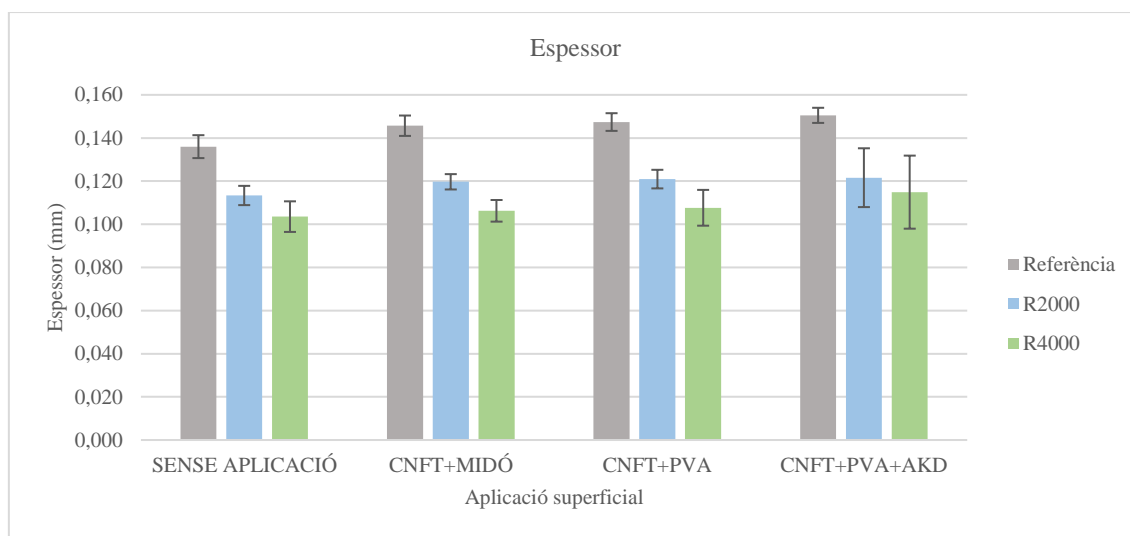


Figura 3-2: Gruix dels suports analitzats.

Primer de tot, els valors dels papers sense aplicació superficial de la Figura 3-2 són menors als que han estat tractats superficialment. Aquest és un indicador de que les substàncies aplicades han quedat, almenys parcialment, absorbides per l'estructura cel·lulòsica del suport. Si es fa una comparació dels papers aplicats amb CNFT + MIDÓ i els de CNFT + PVA, s'observa com són molt semblants ja que les solucions que s'utilitzen estan amb les mateixes concentracions.

Per la seva part, els suports on a més a més de CNFT i PVA se'ls hi ha aplicat AKD són els que presenten gruixos majors, tot i que no és molt representatiu pel que fa a la variació del gruix ja que la quantitat que s'aplica és molt poca.

Per últim, el procés de refinar també afecta al gruix de les formetes de paper. Les R4000, en tots els casos presenten el menor dels gruixos, ja que com s'ha explicat en apartats anteriors, la mida de les fibres són més petites i es poden unir amb una estructura més

uniforme. S'incrementa la densitat aparent, provocant així un paper menys porós i amb menor espessor. Seguidament es situen tots els suports R2000 i finalment els de la polpa sense refinar. Aquests últims, són els que presenten una estructura cel·lulòsica més irregular i amb la unió entre fibres més dèbil.

3.3.2 Gramatge

El càlcul del gramatge ens serà molt útil per controlar una bona aplicació superficial. Els valors dels suports analitzats són els mostrats a la Figura 3-3:

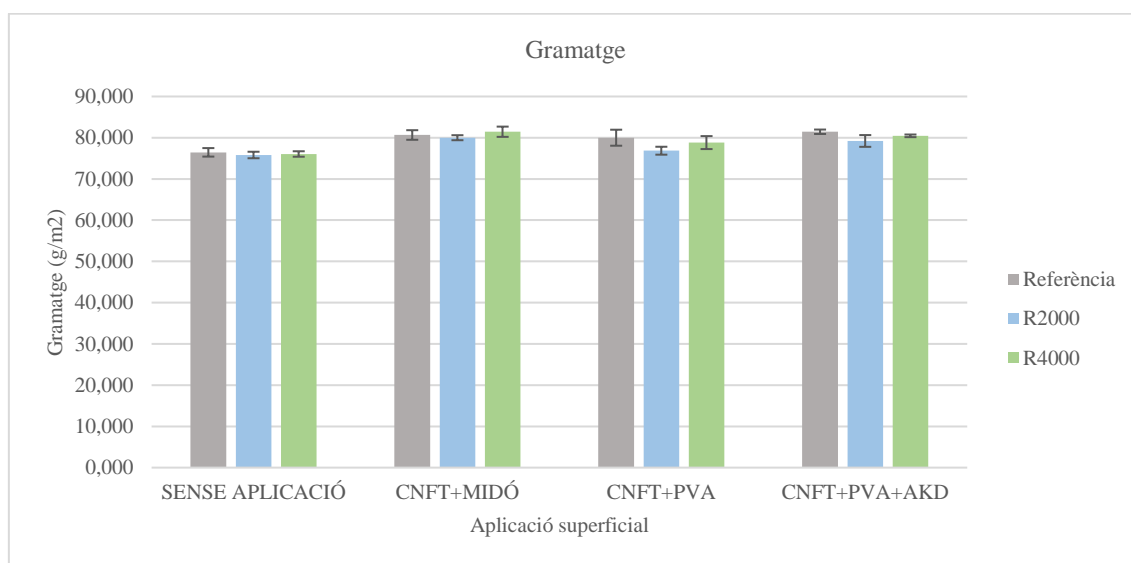


Figura 3-3: Valors de gramatge en els suports senes CNF en massa.

Tal i com es reflexa a Figura 3-3 no hi ha canvis apreciables en el gramatge de les fulles sense aplicar, ja que és un paràmetre controlat pel productor de paper. A on si que s'aprecia un lleuger augment és quan s'apliquen productes superficialment.

Per veure les diferències amb més claredat, a la Figura 3-4 es mostren els increments de gramatge que s'han obtingut segons l'aplicació superficial efectuada. En tots els casos, s'ha treballat amb suports de paper de gramatge molt semblant, del voltant de 75 g/m². Per tant, els increments de gramatge mostrats a la Figura 3-4 són respecte aquest valor. D'aquesta manera, les propietats mecàniques i barrera no queden dependents del gramatge.

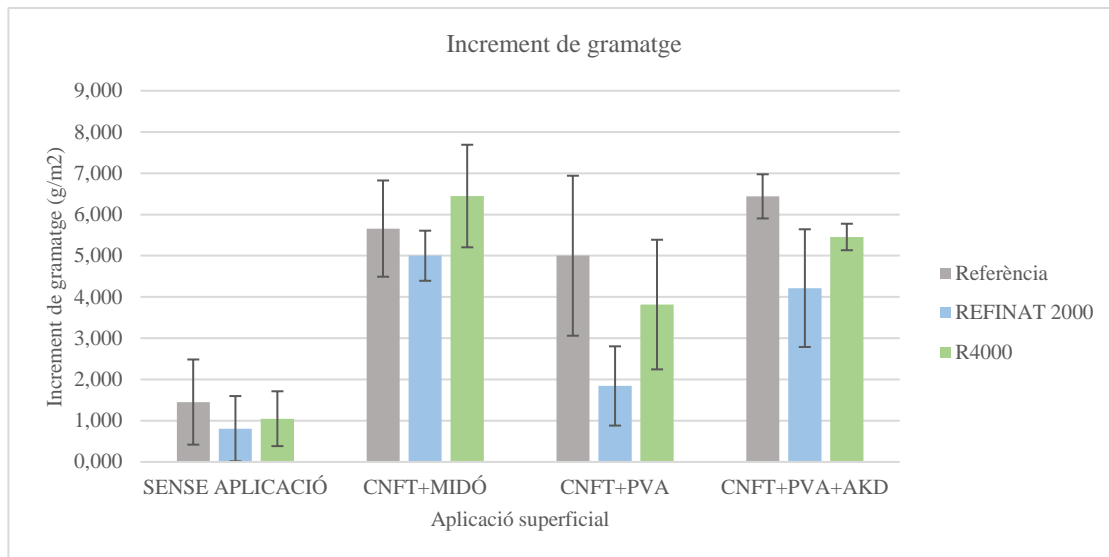


Figura 3-4: Increment de gramatge dels suports sense CNF en massa.

Analitzant els valors de la Figura 3-4 es pot veure com l'aplicació de CNFT i midó natiu és la que comporta una addició de càrrega major al suport, lògicament considerable si ha tingut una millor absorció que l'addició de CNFT i PVA. Com que les CNFT en els dos casos es troben a la mateixa concentració, no es pot diferenciar quin efecte tenen sobre el gramatge del suport, però la resposta esperada seria una addició més petita que el midó o el PVA a la càrrega del suport ja que tenen una concentració de sòlids menor.

A part, l'addició de l'AKD no representa un gran augment del gramatge, a causa de la seva baixa consistència i elevada hidrofobicitat, que dificulten l'aplicació superficial.

3.3.3 Densitat i porositat

La determinació de la densitat ens ajuda a saber el contingut de fibra i altres substàncies que hi ha en un volum determinat del paper. Per la seva part, la porositat ens indica la proporció d'espais buits en un volum concret del paper. Així doncs, ens proporcionen informacions bastant semblants: el seu valor anirà directament lligat amb les propietats barrera del paper i ens indicaran si els elements que el formen estan distribuïts de forma més o menys compacta. Els resultats de densitat i porositat es recullen a la Figura 3-5:

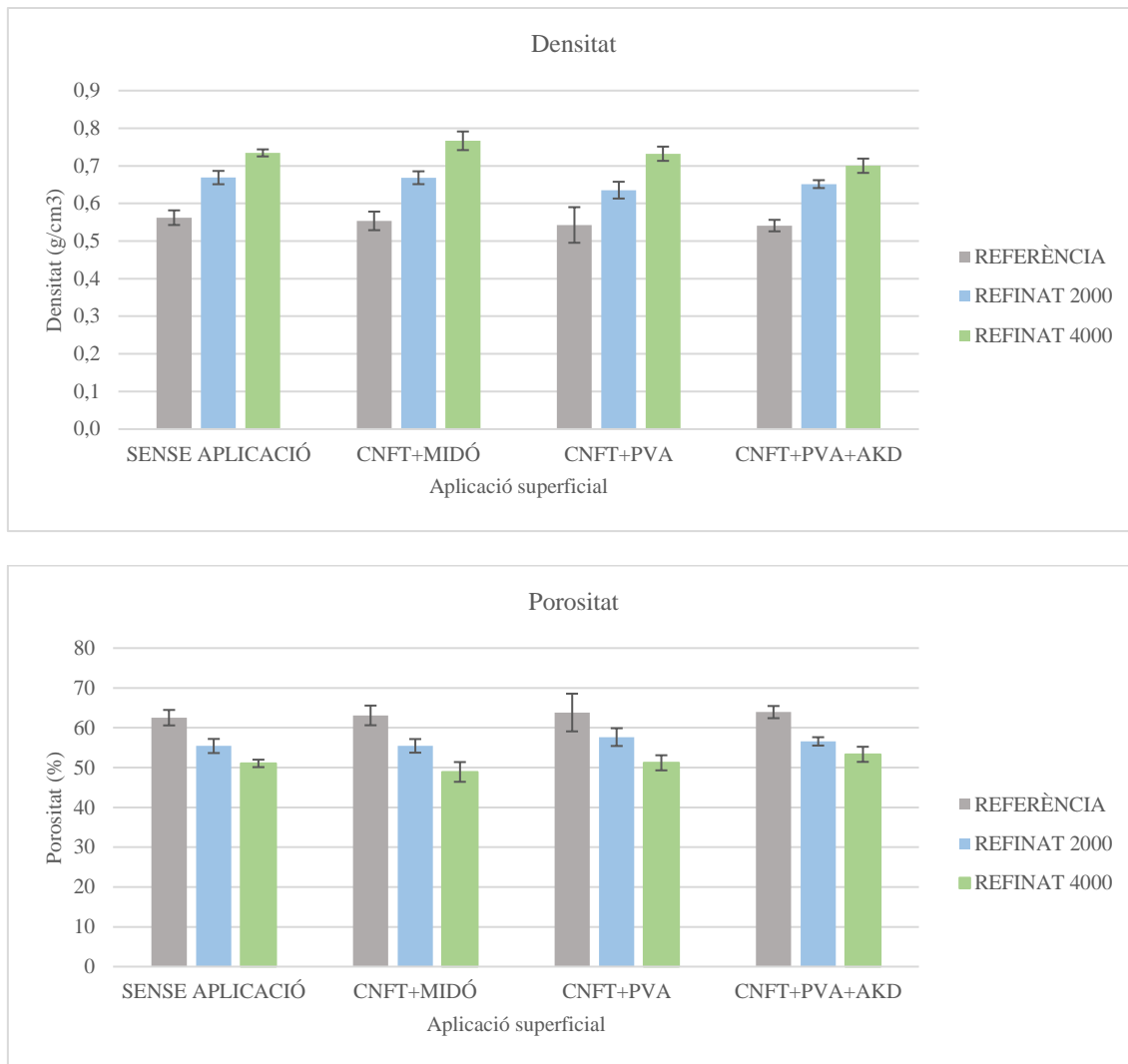


Figura 3-5: Densitat (a dalt) i porositat (a baix) dels suports de paper analitzats.

Primer de tot, es veu amb claredat que la densitat va directament lligada a la porositat: l'augment de la primera comporta una disminució de la segona.

Així doncs, la densitat no varia significativament quan es duen a terme les aplicacions superficials. Hi ha lleugers augments amb l'aplicació de CNFT i midó. En canvi, amb l'estucat de CNFT i PVA hi ha una disminució de la densitat. En un estudi anterior de Tarrés et al. 2018 [15] amb paper de línia marró com a matèria primera es demostrava com la densitat augmentava i, fins i tot, més que amb l'aplicació de CNFT i midó. Aquesta diferència és deguda al canvi de la matèria primera. Cal remarcar que, encara que aquest resultat es pugui considerar contradictori, cobra sentit des del principi, ja que els suports

de paper estucats amb CNFT i PVA presenten un gramatge menor que les aplicades amb CNFT i midó.

En segon lloc, el fet d'afegir AKD superficialment provoca una lleugera disminució de la densitat i, conseqüentment, un augment de la porositat. Aquest fet és completament comprensible considerant l'efecte hidrofobitzador com a agent mediador. Fa l'acció de bloquejar els grups lliures d'hidroxils, limitant la capacitat de les fibres de retenir aigua i l'enllaç entre fibra i fibra, disminuint així les forces d'unió i fent el paper més porós.

Per últim, el procés del refí mecànic també afecta a aquestes dues propietats. A mesura que s'incrementa el grau de refí, augmenta la superfície específica de les fibres. Això deriva en una major capacitat d'enllaç de les fibres i, per tant, una major compactació del paper.

3.4 Avaluació de les propietats mecàniques: longitud de ruptura

Tots els papers elaborats en aquest treball van ser caracteritzats física i mecànicament. En aquest apartat es farà l'exposició dels resultats obtinguts en els assajos de tracció, així com els comentaris pertinents.

Al gràfic de la Figura 3-6 es mostren els resultats de l'assaig a tracció dels suports de paper sense aplicació superficial, contrastant així les diferències segons el grau de refí que va patir la polpa:

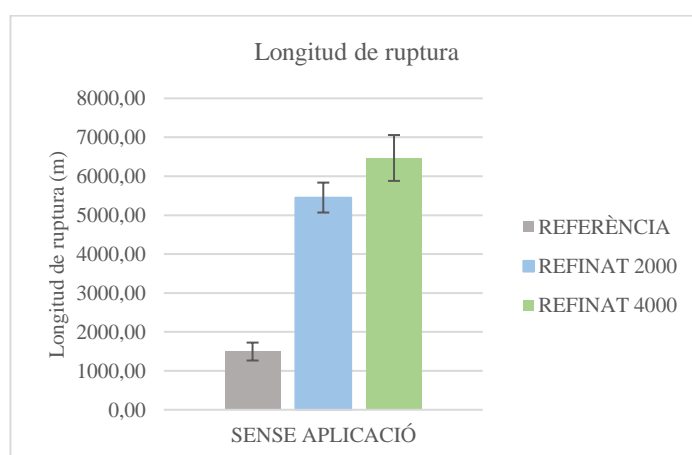


Figura 3-6: Longitud de ruptura segons el grau de refí.

A la Figura 3-6 es demostra com el procés del refí mecànic augmenta les propietats mecàniques del paper, tal i com va constatar Delgado-Aguilar a la seva tesi [13]. Segons l'autor esmentat, el refí mecànic incrementa la rigidesa dels papers, i la magnitud d'aquest increment està fortament relacionat amb la intensitat del refinat mecànic. Tant la rigidesa com la resistència del paper depenen del número d'enllaços per unitat de volum. Així doncs, com més alt és el grau de refí, més fortes són les forces de cisalla, fent disminuir la longitud de les fibres i provocant que puguin formar més enllaços amb les fibres confrontades. Es corrobora amb els resultats de la Figura 3-6, on el refinat a 2000 rpm augmenta els resultats de la longitud de ruptura un 264% i el refinat a 4000 rpm un 332%. També s'ha de tenir en compte, però, que tot i els grans avantatges que presenta el refí mecànic en la millora de les propietats mecàniques del paper, també té afectes negatius. Tal i com consta a l'estudi de González, et al. 2012 [42], porta a tenir més dificultats de drenatge durant el procés de fabricació del paper. Això ve causat per l'augment de la superfície específica i l'ompliment dels espais buits de les fulles de paper.

Tot seguit, s'avaluaran les propietats d'aquells papers que han estat estucats amb CNFT i midó natiu a la Figura 3-7:

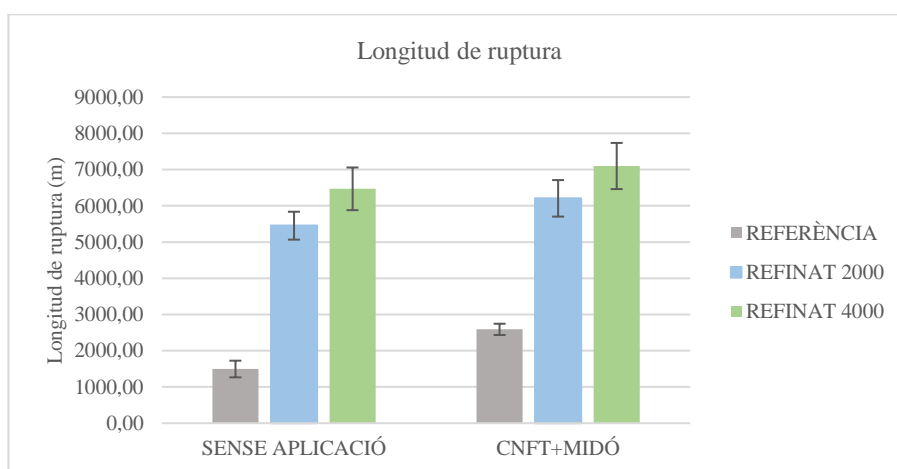


Figura 3-7: Resultats de LR dels papers aplicats superficialment amb CNFT i midó natiu.

Si es comparen els valors dels suports amb o sense estucat de CNFT i midó presents a la Figura 3-7, es pot comprovar que hi ha un augment de les propietats mecàniques del paper respectiu per cada grau de refí. El suport de referència augmenta en un 73% el valor de la LR, el suport refinat a 2000 rpm quasi un 14% i el refinat a 4000 rpm no arriba al 10% de millora. Aquests resultats tenen sentit ja que els suports de referència, tal i com s'ha

dit en apartats anteriors, presenten una major porositat i a mesura que s'augmenta el refí aquesta va disminuint. Així doncs, les CNFT i el midó no s'absorbeixen tan bé si el paper està més refinat. Tot i així, com que el refí mecànic de la polpa ja ha aportat una gran millora a les propietats mecàniques del paper, els resultats finals demostren que tenim millor resistència amb els papers refinats encara que el percentatge d'augment amb l'estucat superficial sigui inferior.

Un fet semblant ocorre amb els papers estucats amb CNFT i PVA. Es mostren els resultats obtinguts a la Figura 3-8:

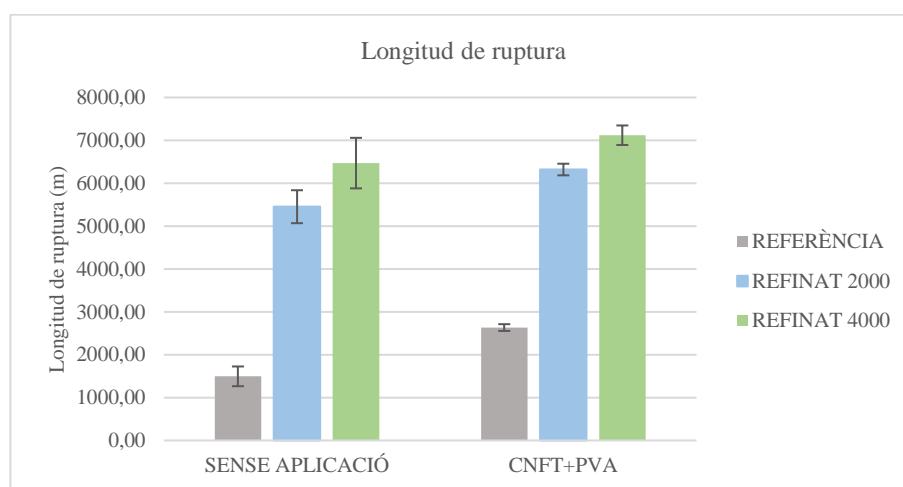


Figura 3-8: Resultats de LR dels papers estucats amb CNFT i PVA.

Els suports que han estat tractats amb 3 capes de CNFT i PVA han obtingut millores visibles a l'assaig de tracció, augmentant doncs la LR i, per tant, fent el paper més resistent. S'han obtingut millores del 76% en el suport de referència, quasi un 16% en els papers refinats a 2000 rpm i poc més d'un 10% pels refinats a 4000 rpm. La disminució progressiva d'aquest augment segons el grau de refí es justifica de la mateixa manera que amb l'aplicació de CNFT i midó natiu citada anteriorment: la disminució de la porositat amb l'augment del refí.

No obstant, s'observen millors resultats en l'aplicació de CNFT i PVA envers a la de CNFT i midó natiu. Això, tal i com s'explica a l'estudi de Tarrés et al. 2018 [15], pot ser atribuït a que el PVA és menys viscos que el midó natiu, promovent així una millor penetració dins l'estructura del paper i, per tant, incrementant els enllaços entre fibra i fibra.

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

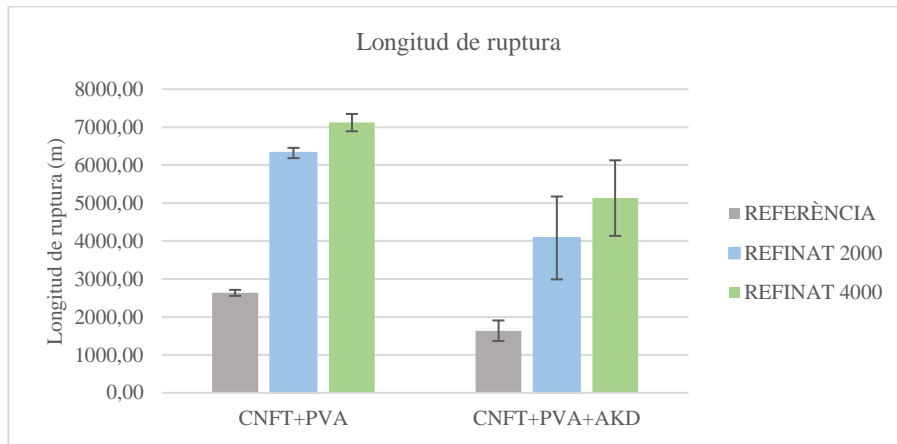


Figura 3-9: Resultats de tracció dels suports sense CNF en massa i aplicació superficial de CNFT+PVA+AKD.

Tal i com era d'esperar, quan l'AKD va ser aplicat superficialment, la longitud de ruptura es va veure disminuïda. Els motius en són bàsicament els esmentats en apartats anteriors: l'efecte d'obertura que té l'AKD sobre el paper provocant que sigui més porós.

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

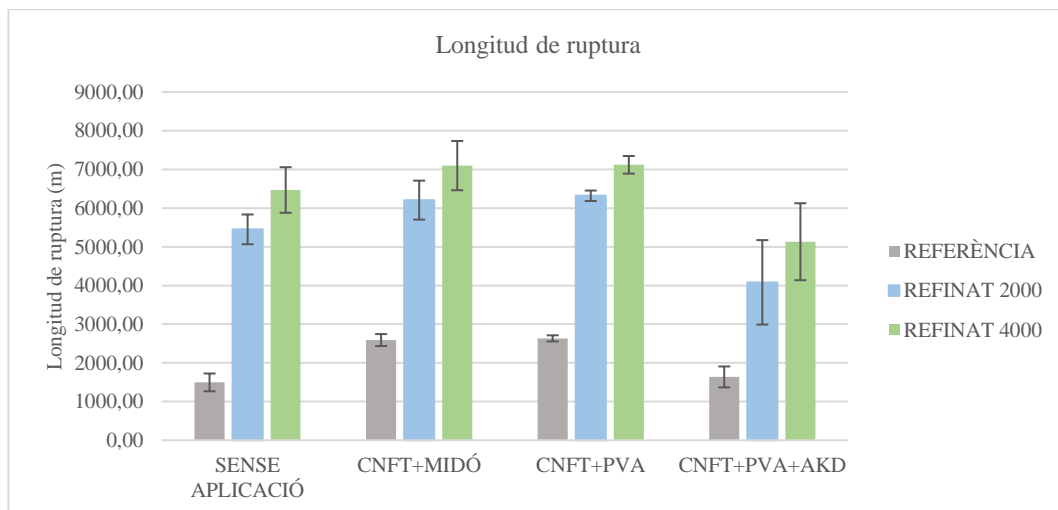


Figura 3-10: Resum de l'evolució de la LR en suports sense CNF en massa.

3.5 Avaluació de les propietats superficials: angle de contacte

La hidrofobicitat és una propietat important per una superfície que ha d'estar en contacte amb l'aigua. Ve determinada per les propietats químiques de la superfície i per la seva estructura geomètrica. Tal com s'ha dit anteriorment, un mètode acceptat àmpliament per mesurar el grau d'hidrofobicitat és la mesura de l'angle de contacte.

En aquest treball, el mètode que s'ha dut a terme per incrementar la hidrofobicitat és l'aplicació superficial d'AKD. Així doncs, en aquest apartat es parlarà sobre el sentit d'us de l'AKD.

Mitjançant l'equip de quantificació de l'angle de contacte s'han obtingut els resultats mostrats a la Taula 3-5 i a la Taula 3-6. Les mesures que es mostren són a 25 s, és a dir, el valor llegit després de 25 s de tirar la gota d'aigua sobre del paper. S'ha fet així perquè en els papers on no hi havia aplicació d'AKD, passat aquest temps, la lectura es feia difícil 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. Només es va aplicar AKD als suports que van oferir millors resultats en les propietats barrera. Es pot veure a quins suports es va aplicar a la Taula 3-6.

Taula 3-5: Resultats de l'angle de contacte dels papers amb diferent grau de refí i sense aplicació superficial d'AKD.

TIPUS PAPER	APLICACIÓ SUPERFICIAL	Angle contacte als 25s (°)
REFERÈNCIA	CNFT+MIDÓ	-
	CNFT+PVA	-
	SENSE APLICACIÓ	-
REFINAT 2000	CNFT+MIDÓ	-
	CNFT+PVA	-
	SENSE APLICACIÓ	-
REFINAT 4000	CNFT+MIDÓ	-
	CNFT+PVA	35,89 ± 3,99
	SENSE APLICACIÓ	-

Taula 3-6: Resultats de l'angle de contacte dels papers amb diferent grau de refí i amb aplicació superficial d'AKD.

TIPUS PAPER	APLICACIÓ SUPERFICIAL	Angle contacte als 25s (°)
REFERÈNCIA	CNFT+PVA+AKD	116,49 ± 3,68
REFINAT 2000	CNFT+PVA+AKD	105,60 ± 2,48
REFINAT 4000	CNFT+PVA+AKD	106,63 ± 4,01

Observant la Taula 3-5, es corrobora el que s'esmena a l'estudi de Tarrés et al. 2018 [15]: els suports de paper sense AKD no van ser capaços d'aguantar a la seva superfície la gota

d'aigua a causa de la seva hidrofilitat i porositat. Només el suport refinat a 4000 rpm i amb aplicació superficial de CNFT i PVA va ser capaç d'aguantar-la poc més de 25 s. Aquest resultat és lògic perquè dins dels papers analitzats a la Taula 3-5 és el que presenta una millor superfície específica i menys porositat [43], essent els enllaços entre fibra i fibra més forts i deixant passar amb menys facilitat l'aigua.

Per poder analitzar millor els resultats de la Taula 3-5 i veure l'evolució de l'angle de contacte amb el temps dels diferents suports es presenta la Figura 3-11:

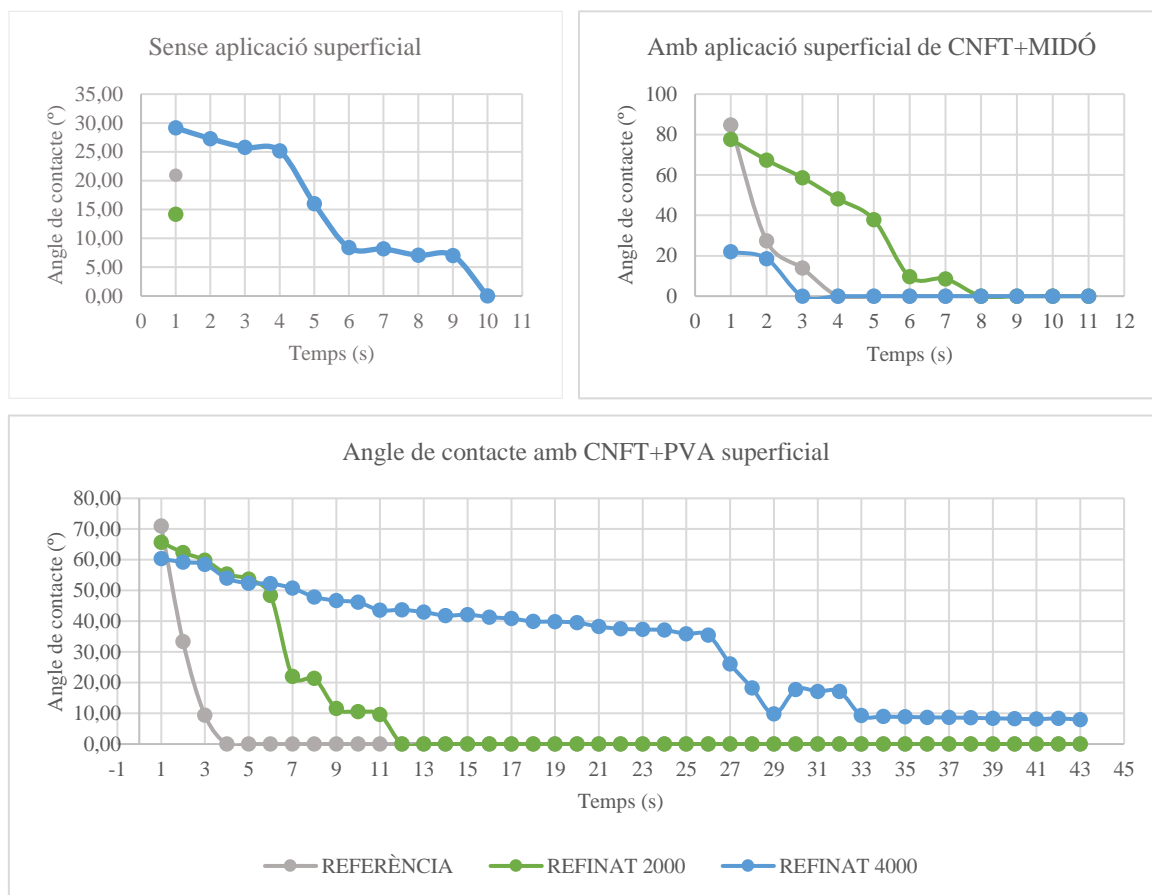


Figura 3-11: Evolució de l'angle de contacte amb el temps. Sense aplicació superficial (a dalt a l'esquerra), amb aplicació superficial de CNFT+MIDÓ (a dalt a la dreta) i amb aplicació superficial de CNFT+PVA (a baix).

Observant el primer gràfic de la Figura 3-11, s'observa que sense aplicació superficial l'absorció de la gota d'aigua és instantània en el cas del suport de referència i el refinat a 2000 rpm. Considerem els dos angles respectius llegits com a un error de lectura de

l'equip. No obstant, si el refi és major, a 4000 rpm, l'estructura de les fibres de paper està més ben enllaçada i la gota aguanta uns instants, però és absorbida la cap de 10 s.

Fixant-nos ara en el segon gràfic de la Figura 3-11 veiem l'evolució de l'angle quan les CNFT i el midó natiu són aplicats superficialment. El resultat que presenta el suport refinat a 4000 rpm no és coherent, ja que hauria d'iniciar-se a un valor m'és elevat que el suport de referència i el refinat a 2000, ja que té millors propietats barrera. Aquest fet també està corroborat a l'estudi de Tarrés et al. 2018 [15]. Així doncs, considerem aquesta evolució com a errònia.

Per últim, en el gràfic de sota de la Figura 3-11 sí que s'obtenen resultats coherents amb altres estudis anteriors [15]. El paper que suporta més estona és el refinat a 4000 rpm, seguit del de 2000 rpm i finalment el paper de referència. Com ja s'ha dit anteriorment, l'estucat de CNFT i PVA és el que presenta millors resultats en quant a l'angle de contacte degut als enllaços més forts formats per ponts d'hidrogen.

Tornant als resultats d'aplicació d'AKD presentats a la Taula 3-6, s'observa que són molt més favorables. Cal remarcar que en aquest cas els valors de l'angle romanien gairebé constants amb el temps. Es van fer mesures cada segon durant 60 segons i els valors es presentaven estables en tot el transcurs i sempre amb valors majors a 100°. Això és causat per la presència d'AKD.

A la Taula 3-6 s'obtenen valors majors en els suports que no han estat refinats mecànicament. Això, segons estudis anteriors [15] no hauria d'ésser així ja que si se li ha estucat CNFT i PVA o midó, el suport presenta menys porositat des d'un bon principi. I amb l'aplicació addicional d'AKD, la millora encara s'hauria de veure més potenciada. A més, també hi ha altres estudis on ho han comprovat [44]. Esmenen que si prèviament s'ha aplicat superficialment CNFT i PVA o midó 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, per tant, l'ús de CNF afecta a l'efectivitat del polielectròlit. Aquest fet promociona una distribució més homogènia de l'AKD sobre la superfície del paper tot provocant un augment de l'angle de contacte.

Per fer més entenedors els resultats, a la Figura 3-12 [45], es mostra l'estructura que tindria una gota d'aigua sobre un suport de paper havent-hi aplicat o no AKD. Es pot

veure que els papers recoberts amb una capa d'AKD tenen un comportament hidrofòbic ja que l'angle de contacte és major a 90° .



Figura 3-12: Angle de contacte de suports sense AKD (a) i amb AKD (b).

Finalment, a les fonts bibliogràfiques [46], [47] esmenten valors propers a 110° de mitjana de l'angle de contacte en la major part de papers recoberts amb una capa d'AKD. Es demostra, doncs, com els resultats obtinguts es situen al voltant d'aquests. D'altra banda, la investigació està seguint cap a la obtenció de valors majors d'angle de contacte (superiors a 150°) a partir d'altres tractaments per aconseguir superfícies superhidrofòbiques. Amb aquestes, les gotes d'aigua que es posen en contacte amb la superfície, en comptes de lliscar, roden [43]. Aquesta propietat podria ser útil pel desenvolupament de papers d'embalatge repel·lents a l'aigua.

3.6 Avaluació de les propietats barrera

En aquest apartat es posarà especial atenció en determinar quina és la millor opció de paper per obtenir unes bones propietats barrera, ja que es volen substituir els polímers no biodegradables que s'estan utilitzant actualment en el sector del *packaging*. Primer de tot s'avaluarà la permeabilitat a l'aire mitjançant el mètode de la porositat Gurley i tot seguit la permeabilitat al vapor d'aigua (WVTR).

3.6.1 Permeabilitat a l'aire

La permeabilitat Gurley es mesurarà mesurant el temps que tarda a passar un flux d'aire de 100 cm^3 a través d'una fulla de paper.

Primer de tot, s'ha avaluat quin és el comportament dels suports inicialment sense aplicar-los-hi cap substància superficialment ni la addició de CNF en massa, sinó que es comparen les diferències segons el grau de refí. Els resultats obtinguts són els de la Figura 3-13:

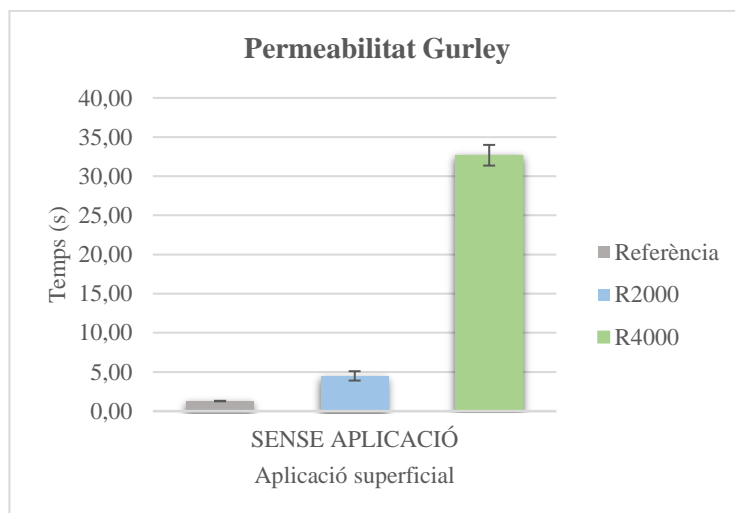


Figura 3-13: Valors de la permeabilitat a l'aire segons el grau de refí.

A la Figura 3-13 s'observa que el suport de paper de referència no ofereix una bona resistència al pas de l'aire per si sol, tal i com es pot veure amb els resultats i altres articles, com el de González et al. el 2012 [42].

No obstant, el refí mecànic provoca un efecte positiu a la porositat del suport. Amb el refinat de 2000 rpm ja s'aprecia una disminució de la permeabilitat a l'aire, però amb el refinat a 4000 rpm sí que el temps que 100 mL d'aire tarden a travessar el paper és molt major.

En segon lloc, es comentaran els resultats obtinguts després d'aplicar superficialment 3 capes de CNFT+MIDÓ a suports de papers referència, refinats a 2000 rpm i a 4000 rpm, els quals es troben representats a la Figura 3-14:

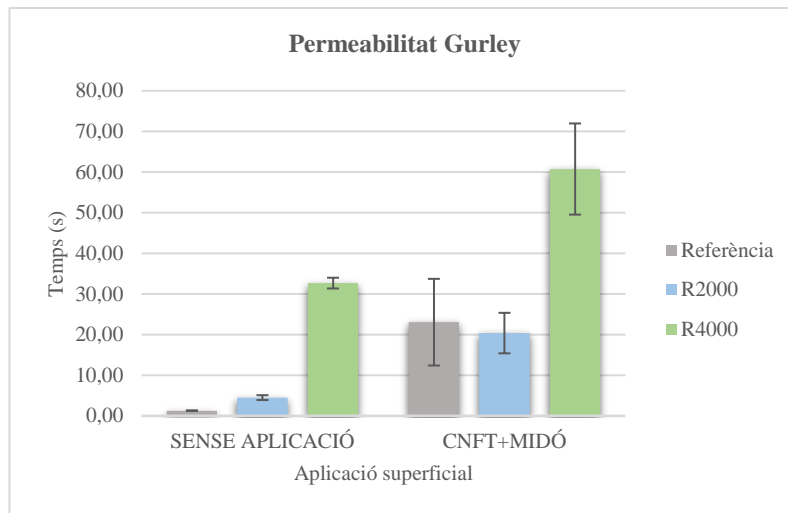


Figura 3-14: Valors de la permeabilitat Gurley segons el grau de refí i l'aplicació superficial de CNFT+MIDÓ

Es pot comprovar a la Figura 3-14 que la permeabilitat dels suports amb aplicació superficial CNFT i midó natiu és molt menor en comparació amb els suports de paper sense aplicació. Tal i com ha estudiat Tarrés [15], quan s'apliquen CNFT, com que són tan petites, tenen un efecte de tancament entre les fibres del suport del paper. A més, aquest efecte es veu pronunciat quan es combinen amb el midó natiu, ja que actua com a vehicle per una bona absorció de les nanofibres. Així doncs, s'observa amb claredat que els suports, cadascun amb el seu refí, ha patit una disminució de la permeabilitat a l'aire. A continuació, s'exposen els resultats de l'aplicació superficial de CNFT i PVA en papers de diferents refins en termes de permeabilitat a l'aire. Es mostren a la Figura 3-15:

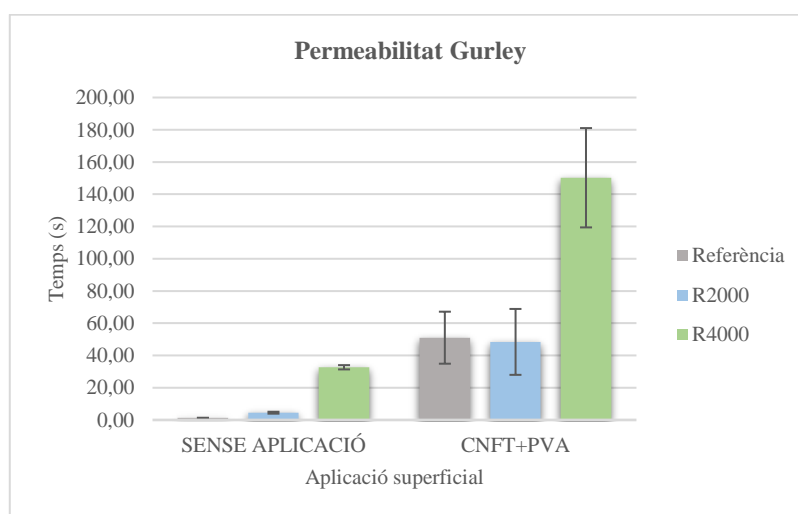


Figura 3-15: Valors de la permeabilitat Gurley segons el grau de refí i l'aplicació superficial de CNFT+PVA.

A la Figura 3-15 es veu clarament que el procés de *coating* de CNFT i PVA també afecta positivament a les propietats barrera del paper, ja que augmenta el temps que tarden 100 mL d'aire a passar a través del paper. Per la mateixa raó anomenada anteriorment, quan addicionem CNFT superficialment, aquestes es situen entre les fibres de cel·lulosa, fent que hi hagi menys espai entre elles i, per tant, menys porositat. En aquest cas, però, amb el PVA, la permeabilitat ha disminuït més que amb l'addició de CNFT i midó natiu. Això, tal i com s'ha comprovat anteriorment en estudis com el de Tarrés [15], és a causa de la major afinitat del PVA amb la cel·lulosa, portant a un sistema d'enllaç extremadament capaç de cobrir la superfície del paper i penetrar l'estructura.

En relació amb els papers aplicats amb AKD, només s'aplicarà en els suports amb aplicació superficial prèvia de CNFT i PVA, ja que són els que millors resultats han obert respecte les propietats barrera. Els resultats obtinguts estan presentats a la Figura 3-16:

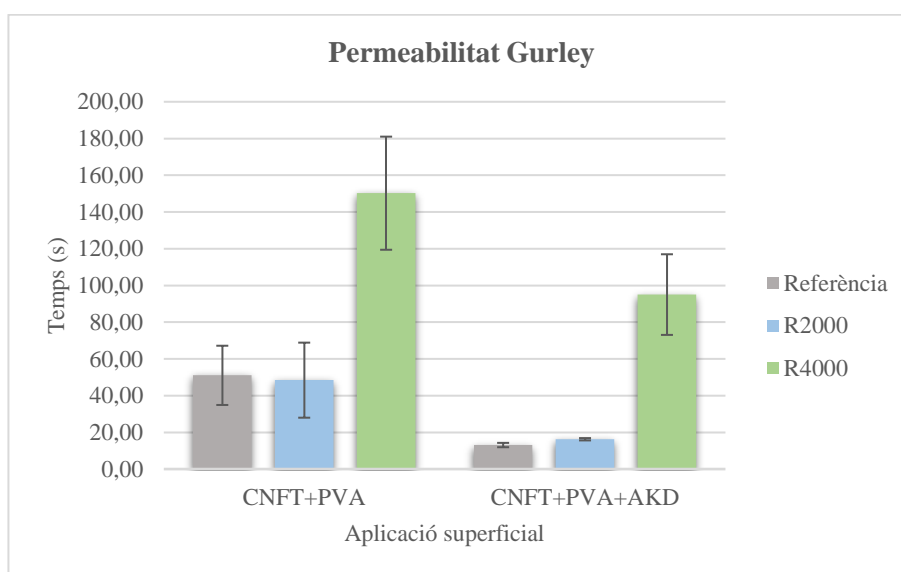


Figura 3-16: Valors de la permeabilitat Gurley amb aplicació superficial d'AKD.

Tal i com es pot comprovar a la Figura 3-16 l'aplicació d'AKD 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. Això, tal i com explica Gil [12] en el seu estudi, és a causa que l'AKD fomenta la creació de porus al paper i a la capa d'estucat, tot provocant una disminució de les propietats barrera malgrat disposar, en aquest cas, d'aplicació prèvia de CNFT i PVA.

Per acabar, a partir de la Figura 3-17 es farà un breu resum del comportament dels diferents suports analitzats fins ara enfront a la permeabilitat a l'aire:

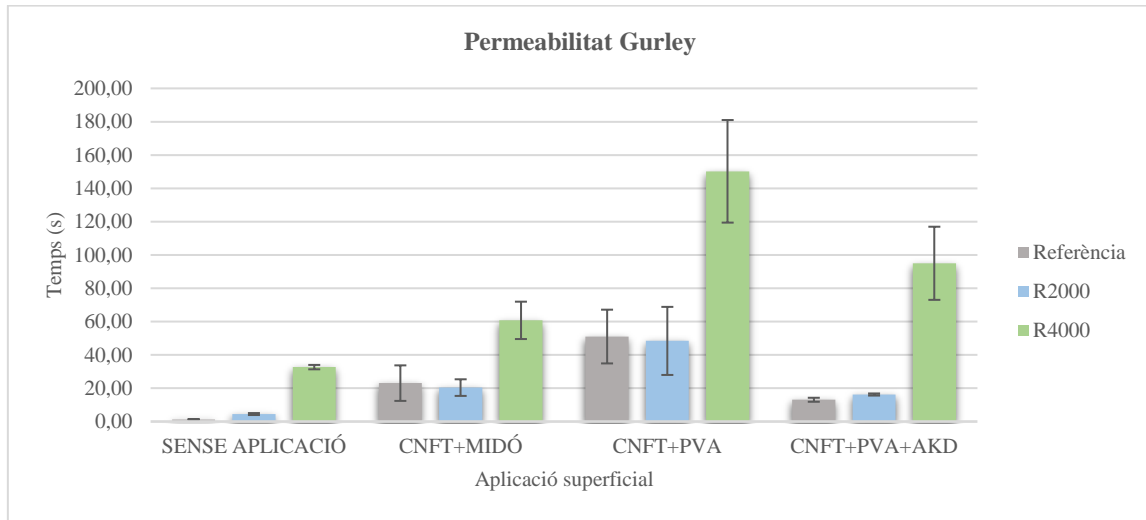


Figura 3-17: Resum de l'evolució de la permeabilitat a l'aire en els diferents suports.

Primer de tot, es veu amb claredat a la Figura 3-17 que hi ha una gran diferència pel que fa a la permeabilitat de l'aire en els suports on se'ls hi ha aplicat CNFT i PVA superficialment. Això comporta, d'una banda que es descarten les opcions de no aplicar cap substància o aplicar CNFT i midó, ja que són massa permeables per les propietats barrera que han de complir en el sector del *packaging*. D'altra banda, pel que fa al tipus de suport utilitzat, el que presenta millors resultats en tots els casos és on la pasta ha sigut refinada a 4000 rpm, a causa del millor enllaçament de les fibres de cel·lulosa.

3.6.2 Permeabilitat al vapor d'aigua (WVTR)

En aquesta part s'estudiarà la quantitat de vapor d'aigua que és capaç de travessar un full de paper amb una àrea coneguda i un temps determinat.

En primer lloc, es compararan els resultats dels suports que no tenen aplicació superficial, per tant, comparant només el refí mecànic que han rebut. A la Figura 3-18 es mostren els resultats obtinguts:

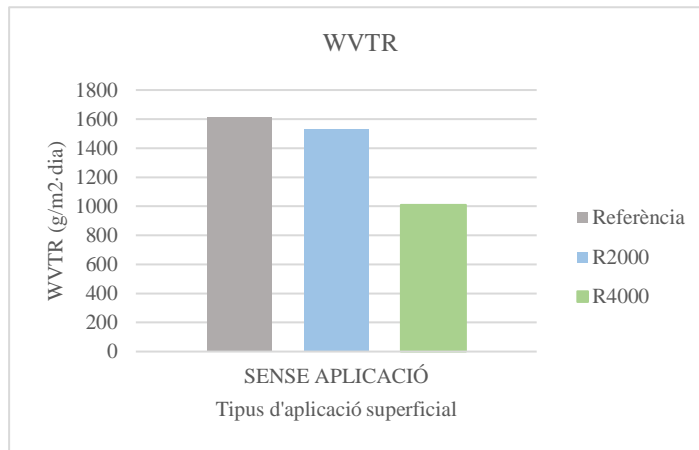


Figura 3-18: Valors de WVTR segons el grau de refí.

Es pot veure amb claredat a la Figura 3-18 que els suports sense aplicació superficial no tenen uns bons resultats en quant a WVTR. Tots tres casos presenten valors majors a 1000 g/m²·dia. Per tenir una referència, tal com s'ha estudiat prèviament [48], el polipropilè té un WVTR d'uns 11 g/m²·dia a 40°C. Malgrat que hagi estat refinat mecànicament i el valor millori amb l'augment del refí, la barrera que ofereix el paper no és gens efectiva. Caldrà, doncs, l'addició de varis recobriments per tal d'aconseguir una disminució del WVTR.

Tot seguit, es tractaran les dades recollides en l'anàlisi dels suports que tenen un tractament superficial de CNFT i midó natiu. Estan exposades a la Figura 3-19:

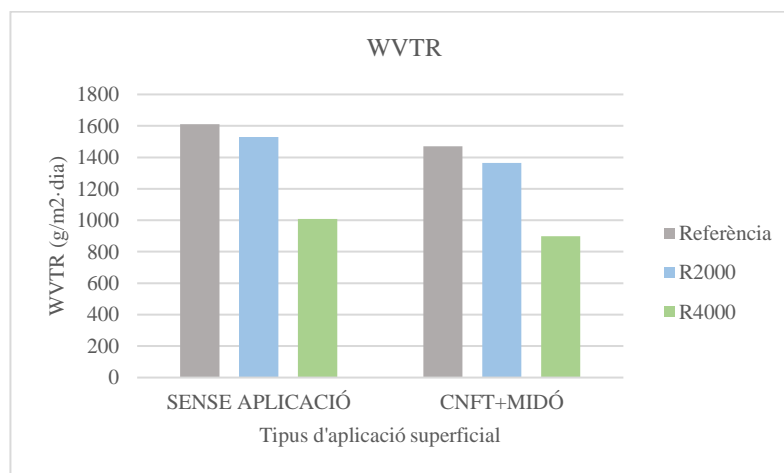


Figura 3-19: Resultats del WVTR aplicant CNFT+MIDÓ superficialment i sense aplicar-los.

Amb l'aplicació del midó i les CNF milloren sensiblement els resultats de WVTR. S'observa com disminueixen, però sempre superant valors de 800 g/m²·dia. Els resultats són més favorables perquè les CNF i el midó penetren a l'estructura de la cel·lulosa, fent que aquesta sigui menys porosa.

Per altra banda, es manté la relació de valors segons el grau de refí de la polpa, és a dir, els millors resultats els presenten els suports refinats a 4000 rpm i els més desfavorables els suports els quals les seves pastes no van ser refinades.

A continuació, es comentaran els resultats en els suports on se'ls ha fet el tractament superficial de CNFT i PVA. Es mostren els valors a la Figura 3-20:

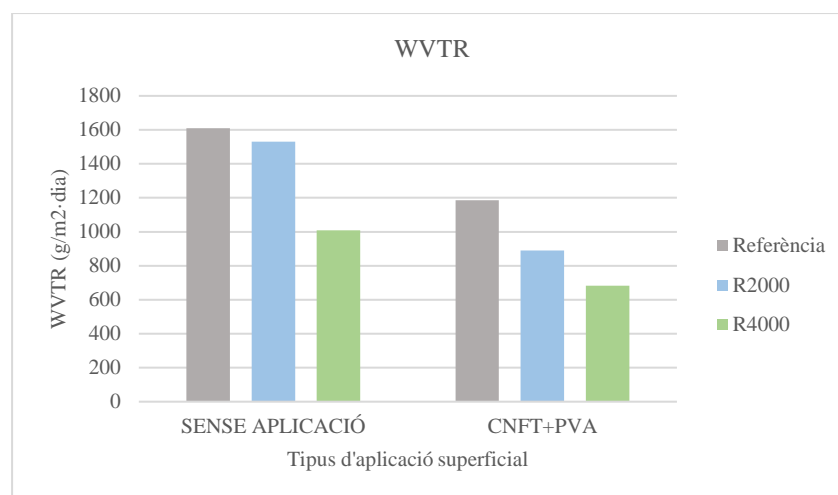


Figura 3-20: Valors amb l'aplicació o no de CNFT+PVA.

A la Figura 3-20 s'observa també una millora dels resultats obtinguts de la prova WVTR. S'obtenen valors menors que amb l'aplicació de CNFT i midó. Això, en part va lligat als resultats de la porositat mostrada a la Figura 3-15. A causa de la major afinitat de les CNFT amb el PVA que amb el midó, les CNFT són més ben absorbides per l'estructura cel·lulòsica i el suport final és menys porós i deixa passar menys vapor d'aigua per metre quadrat i unitat de temps.

Altrament, es compararan els resultats de l'aplicació superficial de l'agent hidròfob AKD en els suports de paper a diferents graus de refí. Els resultats es veuen reflectits a la Figura 3-21:

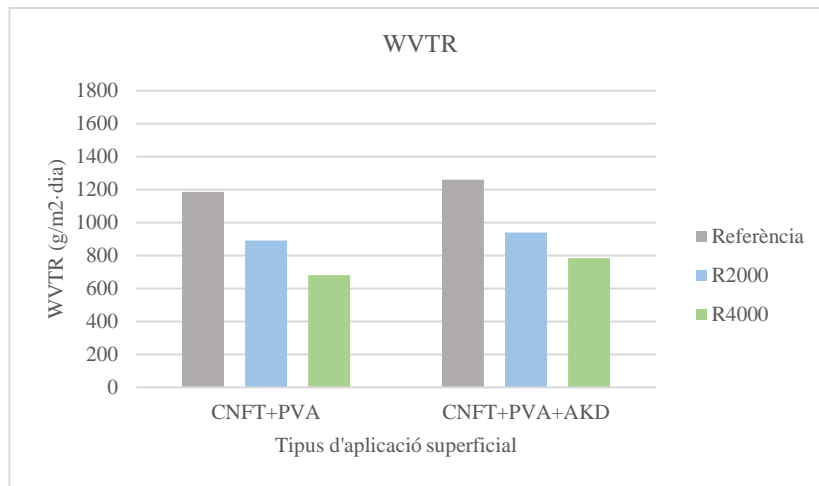


Figura 3-21: Valors de WVTR amb l'aplicació o no d'AKD.

L'aplicació de l'AKD (Figura 3-21) es reflexa en un lleuger augment dels valors de WVTR. Tal i com s'ha dit anteriorment, aquesta substància fa augmentar la porositat del paper i, encara que sigui altament hidròfoba, té aquest efecte negatiu sobre les propietats barrera del suport de paper. Per altra banda, altre cop els suports que tenen millors propietats són els que han estat refinats a 4000 rpm, seguits dels refinats a 2000 rpm i per últim els que no ho han estat.

Finalment, a la Figura 3-22, es mostra un resum de l'evolució del WVTR segons el tipus de suport de paper i les aplicacions superficials emprades:

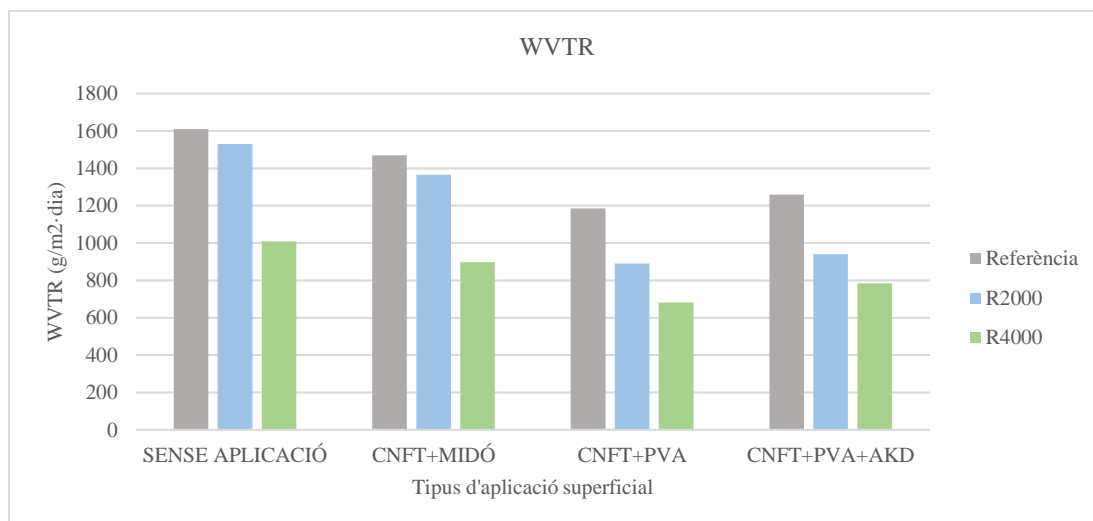


Figura 3-22: Resum dels valors obtinguts dels valors WVTR.

Al resum de la Figura 3-22, queda clarament comparada l'evolució del WVTR en els diferents suports que s'han treballat fins ara. Cal posar especial èmfasi en que, malgrat els tractaments superficials emprats, no s'han obtingut valors equiparables amb els d'altres polímers utilitzats habitualment en el sector del *packaging*. S'han obtingut millores significatives respecte els valors inicials dels suports sense aplicacions però no suficients per corroborar un bon segellament a l'hora de preservar un producte càrnic, per exemple.

3.7 Avaluació de la tinta detectora d'oxigen

Durant la producció de la tinta indicadora d'oxigen, inicialment es va seguir la recepta especificada en un estudi anterior de Mills et al. 2005 [25] on, com s'ha especificat en apartats anteriors, es van barrejar 5 g d'una dissolució al 5 %w/w de TiO₂, 1 g d'una dissolució aquosa al 5 %w/w de MB, 0,3 g de TEOA i 20 g d'una dissolució aquosa al 5 %w/w de HEC. La mescla resultant tenia una viscositat molt elevada, fet que comportava que no es pogués agitar amb la placa imantada. Així doncs, es va afegir un volum d'aigua igual al total de la mescla perquè fos més fluida. A més, a l'hora d'aplicar-la superficialment, es feia necessari que fos més diluïda per posar una capa fina de tinta i aconseguir una reducció del MB en poc temps.

També es va haver de parar especial atenció en l'agitació de la mescla. Es va preparar afegint els reactius mentre la solució estava en agitació i de manera curosa. Si no es respecten aquestes condicions, la tinta indicadora no queda homogènia i es formen grumolls.

Un cop preparada la tinta indicadora d'oxigen tal i com s'acaba d'explicar es va posar a prova sobre vidre. Es va aplicar una pinzellada de tinta al suport de vidre i es va deixar en exposició de rajos UV a una longitud d'ona de 365 nm durant una hora. Es poden veure els resultats en funció del temps a la Figura 3-23:

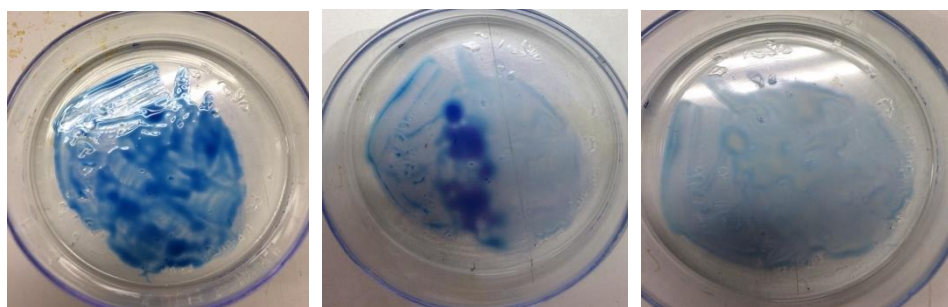


Figura 3-23: Resultats de l'aplicació sobre vidre de la tinta indicadora d'oxigen contenint: MB/TiO₂/TEOA/HEC a diferents temps d'exposició de rajos UV a 365 nm. A l'esquerra t=0min, al mig t=30 min i a la dreta t=60 min.

A les fotografies de la Figura 3-23 es pot veure com la prova va ser un èxit: la tinta va quedar blanquejada totalment després d'una hora sota l'exposició de rajos UV a 365 nm.

A l'estudi següent [25], Mills esmena que amb 2,5 min d'exposició n'hi ha prou perquè el MB es redueixi i quedi blanquejat. Aquest fet és degut a que ell va fer servir una làmpada de 100W i en el present treball es va fer servir una llum UV de 4W. Així doncs, és normal que el temps sigui més elevat.

Un cop la tinta estava blanquejada, es va deixar en exposició a la llum solar i en contacte amb l'oxigen de l'aire. El MB es va oxidar i la tinta va tornar a agafar un aspecte de color blau fosc.

Per altra banda, cal remarcar que no és necessari aplicar una capa molt gruixuda de la tinta ja que el temps d'exposició als rajos UV haurà de ser major, comportant un major cost. Amb menys aplicació es veu amb claredat el canvi de color, per tant, és prou visual per fer la funció d'indicador colorimètric.

Tal i com s'ha esmentat en apartats anteriors, també es va fer una prova modificant la recepta inicial de Mills [25], substituint part de la HEC per CNFT. Es van addicionar 0,2% en massa de CNF. La reacció de la tinta en funció del temps es mostren a la Figura 3-24:

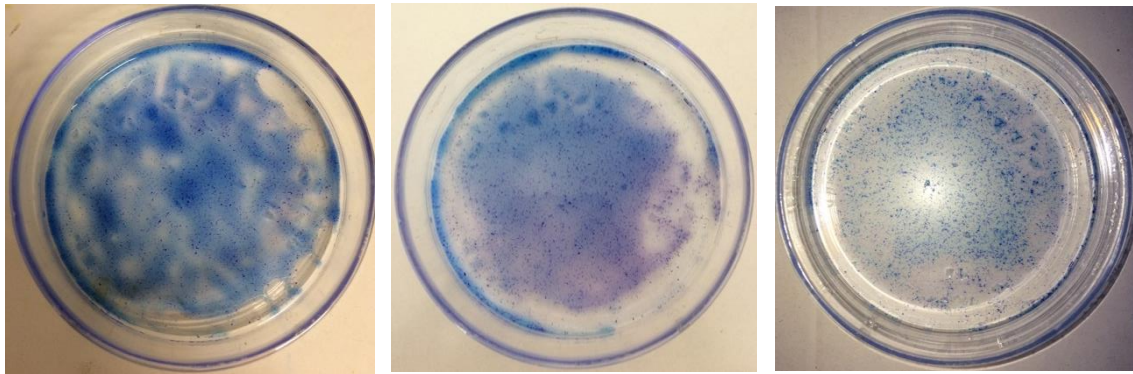


Figura 3-24: Resultats de l'aplicació sobre vidre de la tinta indicadora d'oxigen contenint: MB/TiO₂/TEOA/HEC/CNFT a diferents temps d'exposició de rajos UV a 365 nm. A l'esquerra $t=0$ min, al mig $t=30$ min i a la dreta $t=60$ min.

Fixant-nos en l'evolució que presenta la tinta a la Figura 3-24 s'observa un progrés molt semblant al de la Figura 3-23 on no hi havia CNFT. Amb l'aplicació de CNFT, però, a l'última foto de la Figura 3-24, després de 60 min d'exposició a rajos UV, es veuen a ull nu aquestes CNFT tintades de color blau, on el MB no s'ha reduït. Possiblement això és degut a que el MB ha sigut absorbit per aglomeracions de CNFT que han impedit que el MB es reduís.

Per últim, es va fer una prova de l'eficàcia de la tinta amb CNFT sobre alguns dels suports de paper produïts i estudiats en aquest treball. Concretament, després de l'anàlisi dels resultats dels papers, es va observar una gran millora de l'estructura de les fibres cel·lulòsiques en els suports refinats i estucats amb CNFT, PVA i AKD. Així doncs, només es va aplicar una capa de tinta a amb l'aplicador superficial a aquests suports.

Inicialment, es va exposar el paper directe als rajos UV durant varies hores, però cap canvi va ser apreciat. Això pot ser degut, tal com s'ha explicat amb l'addició de CNFT a la tinta, a que l'absorció del MB per part de les fibres de cel·lulosa provoqui la inhibició del procés de reducció. Així doncs, es va optar per envasar els papers al buit i fer la prova. D'aquesta forma, es retira gran part de l'aire que envolta el paper i queda menys exposat a l'oxigen. Es poden veure els resultats a la Figura 3-25:

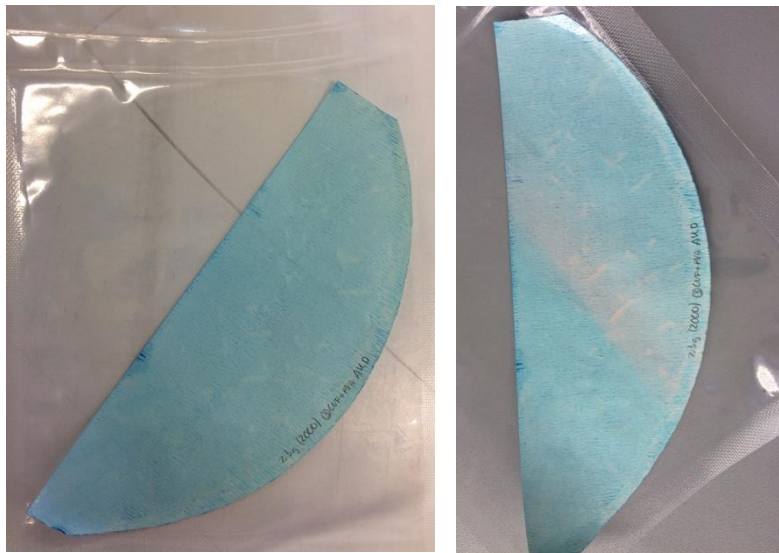


Figura 3-25: Resultats de l'aplicació sobre paper de la tinta indicadora d'oxigen contenint: MB/TiO₂/TEOA/HEC a diferents temps d'exposició de rajos UV a 365 nm. A l'esquerra t=0min i a la dreta t=120 min.

Tal i com es pot apreciar a la Figura 3-25 els canvis de color no van ésser tan efectius i visuals com ho van ser a la prova aplicada sobre vidre, tot i que el fet d'envasar-los al buit va ajudar a que es reduís el MB i s'apreciés un canvi de color després de 120 min.

No obstant, en el seu estudi [25], Mills esmenta al paper com un possible suport per aplicar la tinta, tot corroborant la seva efectivitat. La poca reducció del MB a la prova de la Figura 3-25 pot ser deguda a, tal i com ja s'ha esmentat abans, la llum ultraviolada de només 4W de potència utilitzada en aquest treball envers a la utilitzada per Mills de 100W. Per altra banda, no va presentar cap tipus de problema a l'hora d'ésser aplicada superficialment. Va aplicar-se homogèniament i sense fer malbé el suport de paper

Per tant, es pot considerar que aquesta tinta indicadora d'oxigen és vàlida per a la funció a la que es vol destinar: indicar la presència d'oxigen en envasos amb atmosfera modificada. Tot i així, s'ha de seguir fent recerca en millorar els suports de paper perquè tinguin millors propietats.

3.8 Avaluació de la conformitat del paper per contacte alimentari

Gràcies a les tres proves numerades en apartats anteriors s'ha pogut determinar si els suports de paper són aptes per estar en contacte amb aliments. Aquestes proves s'han realitzat únicament als papers que van presentar millors propietats barrera, és a dir, els refinats a 4000 rpm. S'han avaluat tant els que no tenien aplicació superficial com els que sí.

3.8.1 Avaluació de la solidesa dels papers amb blanquejats fluorescents

Una vegada efectuat el procediment descrit abans, es mostren els resultats obtinguts a la Taula 3-7:

Taula 3-7: Resultats de la determinació de la migració de blanquejants.

		Cara A (Exterior)	Cara B (Interior)
R4000-SENSE APLICACIÓ	Aigua	5	5
	Àcid acètic	5	5
	Simulant de saliva	5	5
	Oli vegetal	5	5
R4000- CNFT+PVA	Aigua	5	5
	Àcid acètic	5	5
	Simulant de saliva	5	5
	Oli vegetal	5	5
R4000- CNFT+PVA +TINTA	Aigua	5	5
	Àcid acètic	5	5
	Simulant de saliva	5	5
	Oli vegetal	5	5

Tal i com s'ha explicat anteriorment, els resultats d'aquesta prova es presenten en una escala de l'1 al 5, significant l'1 una mala solidesa del blanquejant i el 5 una bona solidesa. Així doncs, es veu clarament que els papers utilitzats en aquest treball no presenten cap inconvenient pel que respecta als blanquejants, ja que tots estan qualificats amb un valor igual a 5.

Els resultats obtinguts són els esperats, ja que en aquest treball no s'han afegit blanquejants fluorescents en cap de les etapes. A més, la matèria primera utilitzada per fer els suports de paper (BKHP) tampoc en contenia.

3.8.2 Avaluació de la solidesa del color dels papers acolorits

Aquesta prova també és molt significativa perquè és d'alta importància que no migri colorant de la nostra etiqueta indicadora d'oxigen cap al producte que conté l'envàs. Així doncs, es mostren els valors obtinguts a la Taula 3-8:

Taula 3-8: Resultats de la prova de migració de colorants.

		Cara A (Exterior)				Cara B (Interior)			
		Aigua	Àcid acètic	Simulant de Saliva	Isocetà	Aigua	Àcid acètic	Simulant de Saliva	Isocetà
R4000-SENSE APLICACIÓ	Blanc (B)	93,86	93,97	94,02	93,82	93,77	93,94	93,97	93,74
	Y triestímul (Yt)	93,51	93,49	93,48	93,42	93,54	93,45	93,43	93,5
	Diferència (B-Yt)	0,35	0,48	0,54	0,4	0,23	0,49	0,54	0,24
	Grau	5	5	5	5	5	5	5	5
R4000-CNFT+PVA	Blanc (B)	93,86	93,97	94,02	93,82	93,98	93,77	93,94	93,97
	Y triestímul (Yt)	93,52	93,4	93,48	93,42	93,49	93,49	93,55	93,4
	Diferència (B-Yt)	0,34	0,57	0,54	0,4	0,49	0,28	0,39	0,57
	Grau	5	5	5	5	5	5	5	5
R4000-SCNT+PVA+TINTA	Blanc (B)	93,86	93,97	94,02	93,82	93,77	93,94	93,97	93,74
	Y triestímul (Yt)	92,11	91,59	91,98	92,94	92,48	91,54	91,91	93,49
	Diferència (B-Yt)	1,75	2,38	2,04	0,88	1,29	2,4	2,06	0,25
	Grau	4-5	4-5	4-5	5	4-5	4-5	4-5	5

A la Taula 3-8 es poden veure els resultats llegits dels valors adimensionals Y triestímuls. Aquests, es resten del valor prèviament mesurat del blanc del paper de fibra de vidre i, segons aquesta diferència, tal i com es mostra a la Taula 3-9, li correspon un grau de conformitat.

Taula 3-9: Grau de conformitat segons la diferència entre B i Yt.

GRADE	DIFERENCE	TOLERANCE
5	0,00	0,2
4-5	2,20	±0,3
4	4,30	±0,3
3-4	6,00	±0,4
3	8,50	±0,5
2-3	12,00	±0,7
2	16,90	±1,0
1-2	24,00	±1,5
1	34,10	±2,0

Així doncs, els resultats que obtenim són coherents, ja que als papers on no hi ha aplicada la tinta, gairebé no presenten diferència entre el blanc i el valor de Y triestímul. En canvi, als papers els quals se'ls va aplicar tinta, presenten una migració superior. Tot i això, es

mantenen en el rang d'entre 4-5. Es considera que fins a un grau de 4 el material és conforme per estar en contacte amb aliments. Per tant, els nostres suports tenen resultats favorables.

3.8.3 Avaluació de la transferència de constituents antimicrobians

Amb l'elaboració d'aquest anàlisi s'aconseguirà saber si el nostre paper pot contenir alguna substància migrant que afecti negativament als éssers vius.

Tal i com s'ha descrit anteriorment, després de deixar les càpsules de Petri a la temperatura adequada i durant un temps determinat, es van observar les zones properes a les tres mostres circulars de paper. Així mateix, totes les mostres van presentar aquestes zones cobertes de flora, tant les que tenien un medi nutritiu de *Bacillus subtilis* com les que tenien el fong *Aspergillus niger*. Es poden veure dues mostres representatives a la Figura 3-26:

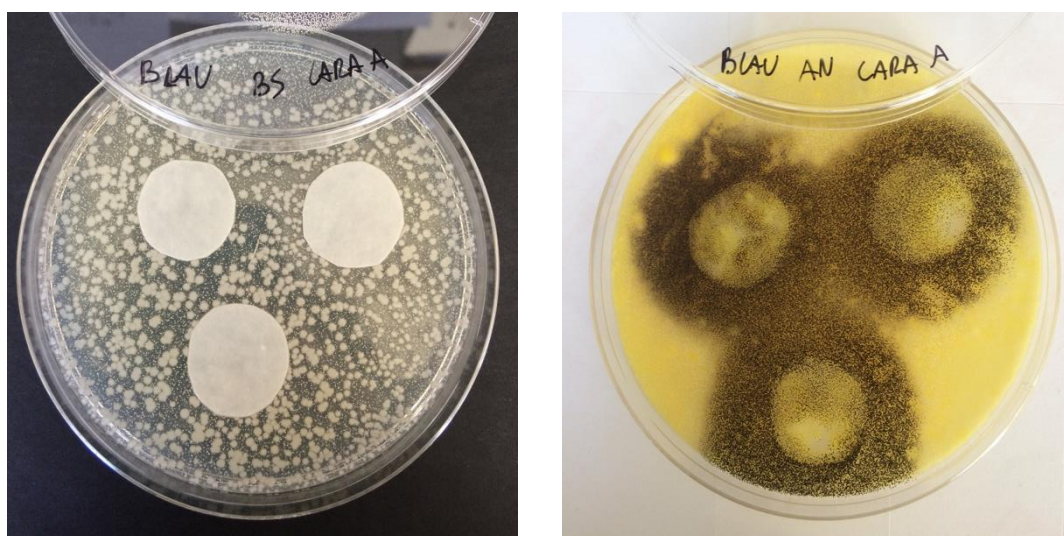


Figura 3-26: Càpsules de petri després de fer la prova de transferència d'agents antimicrobians. Prova amb cultiu del bacteri *Bacillus subtilis* (esquerra) i amb cultiu del fong *Aspergillus niger* (dreta).

Així doncs, s'ha comprovat que les mostres que contenen l'agar mostren zones de creixement, i, conseqüentment, es descarta la presència d'un *halo d'inhibició*. Els papers analitzats són aptes pel contacte amb aliments.

4. Conclusions

Després d'analitzar tots els resultats de les diferents proves que s'han anat fent durant aquest treball, es recolliran un seguit de conclusions. Es seguirà un ordre coherent marcat pels objectius que es van marcar d'es d'un principi. Així doncs, del treball realitzat se'n deriven les següents conclusions:

1. Les propietats dels papers de BKHP sense modificar s'han mostrat escasses. Han presentat un valor de longitud de ruptura de 1495,70 m, una permeabilitat Gurley d'1,29 s, un WVTR de 1610,21 g/m²·dia i quan se'ls hi va aplicar la gota d'aigua per fer la prova de l'angle de contacte la van absorbir a l'instant. Per tant, es fa necessari modificar-lo per millorar tant les propietats fisico-mecàniques com les barrera.
2. El refí mecànic ha aportat una millora significativa en els resultats fisico-mecànics realitzats als papers. Concretament a la longitud de ruptura, a l'angle de contacte, a la permeabilitat Gurley i a l'WVTR. Com que la mida de la fibra és més petita, s'enllacen millor entre elles amb ponts d'hidrogen i formen una estructura més favorable. Tanmateix, la superfície específica augmenta amb les forces d'unió i la porositat disminueix oferint així unes propietats barrera més favorables si el paper es vol destinar al sector del *food packaging*.
3. Després de la producció de les CNFT i les CNFE i un exhaustiu anàlisi, s'ha corroborat que les CNFT presenten uns millors resultats en quant a la demanda catiònica, la taxa de carboxils, la superfície específica, el diàmetre de la fibra i en el rendiment. No obstant, les CNFE tenen un menor cost de producció.
4. L'aplicació de CNFT i CNFE en massa han aportat millores en les tres proves analitzades: °SR, longitud de ruptura i permeabilitat Gurley. Tot i així, sobretot en la longitud de ruptura, no arriben als valors de la pasta refinada mecànicament a 4000 rpm. A més, s'ha vist que és altament més car produir pastes amb un 3% de CNFT o CNFE que pastes refinades a 2000 o 4000 rpm.
5. L'aplicació superficial de CNFT i PVA feta als suports de referència i als refinats han presentat millores en les propietats mecàniques així com la permeabilitat a l'aigua i a l'aire han disminuït. L'angle de contacte obtingut també s'ha vist afavorit.

6. L'ús de CNFT i midó natiu ha comportat una millora de les propietats amb un augmentant considerable de la longitud de ruptura i una disminució de la permeabilitat Gurley i la permeabilitat a l'aigua. A més, l'angle de contacte també s'ha vist lleugerament afavorit.
7. Afegir AKD com a agent de recobriment ens ha permès obtenir suports de paper altament hidròfobs, amb angles de contacte al voltant de 110°. No obstant, aquesta substància ha augmentat la porositat dels suports i ha desfavorit a la longitud de ruptura.
8. El suport de paper que ofereix millors condicions per ser utilitzat en el sector del *food packaging* és el refinat mecànicament a 4000 rpm i estucat amb CNFT i PVA. Tot i que a la prova de l'angle de contacte no iguala els valors obtinguts en presència d'AKD, ha destacat amb totes les propietats fisico-mecàniques i barrera estudiades.
9. La tinta indicadora d'oxigen ha presentat resultats satisfactoris, ja que el blau de metilè es va reduir i es va apreciar un canvi de color de blau a incolor quan va ser exposada a rajos UV. L'addició de CNFT no va suposar cap inconvenient pel funcionament de la tinta, també va ser efectiva.
10. L'aplicació de la tinta indicadora d'oxigen sobre el paper no va funcionar totalment. Només es va apreciar una reducció del blau de metilè, i per tant un canvi de color, just la part on estava en contacte directe amb la làmpada UV.

A partir dels resultats obtinguts, es pot fer més recerca en l'ús d'AKD com a agent de recobriment, per tal que no desfavoreixi les propietats mecàniques ni barrera dels suports de paper. D'aquesta forma es podria arribar a obtenir un suport de paper amb les prestacions dels polímers que es fan servir actualment en el sector del *food packaging*.

En segon lloc, es pot continuar la investigació en la recepta de la tinta indicadora d'oxigen seguint la via de substituir la HEC per CNF augmentant la quantitat de CNF afegida. També caldria seguir en l'aplicació de la tinta sobre paper, perquè així canviï de color uniformement sota l'exposició dels rajos UV.

5. Pressupost i planificació

En primer lloc, s'exposarà el diagrama de Gantt que mostra com s'han organitzat les tasques principals d'aquest projecte (Figura 5-1):

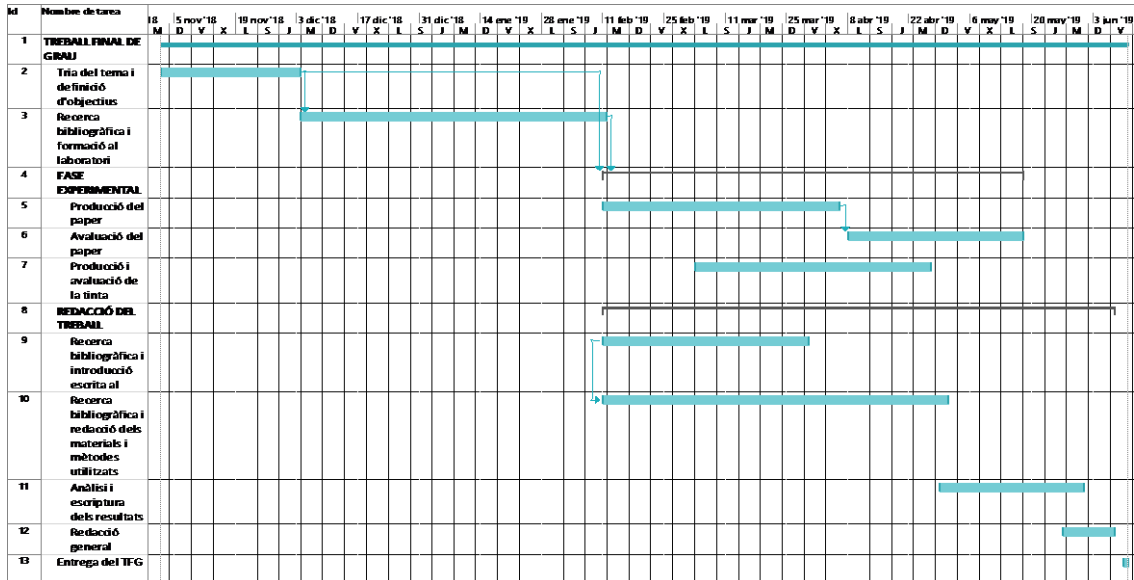


Figura 5-1: Diagrama de Gantt del projecte.

Tal i com es pot veure a la Figura 5-1, per començar aquest treball va ser necessari un llarg període de formació, tant en aspectes teòrics com en el laboratori. També cal posar èmfasi en que no es va disposar d'una disponibilitat constant, així que es van adaptar i això ha influït en la duració del projecte.

A més, un cop començada la fase experimental del projecte, en tot moment s'han realitzat les tasques teòriques i pràctiques en paral·lel. D'aquesta manera, l'adquisició de coneixements es feia molt més fàcil. També s'analitzaven els resultats tan bon punt es tenia el producte per tal de tenir un seguiment del treball i trobar possibles errors el més aviat possible.

En aquest treball no ha estat necessària una inversió en assajos externs. Tota la fase experimental s'ha pogut dur a terme a les instal·lacions de la Universitat de Girona amb els equips disponibles. Sí que ha sigut necessari, però, comprar una sèrie de materials per obtenir els suports de paper amb les diferents aplicacions superficials i en massa i per la tinta indicadora d'oxigen.

Així doncs, amb l'ajuda de l'anterior digrama de Gantt i amb la informació dels materials comprats, s'elaborarà un pressupost pel aquest projecte (Taula 5-1):

Taula 5-1: Pressupost del projecte.

PRESSUPOST			
Assumpte	Preu unitari (€/u)	Unitats	Total (€)
Mà d'obra investigador	15	562	8.430
Materials paper i estucats	180	1	180
Materials tinta	175	1	175
		SUMA TOTAL	8.785

Aquest pressupost (Taula 5-1) indica que ha estat necessària una major inversió en les hores treballades per realitzar la investigació. No obstant, els materials per obtenir la tinta indicadora d'oxigen tenien un preu elevat, però la quantitat necessària per fer els estudis era petita.

6. Bibliografia

- [1] C. Europea, “Plásticos de un solo uso : nuevas normas de la UE para reducir la basura,” pp. 70–72, 2018.
- [2] F. CCB, CEPI, CITPA, ETS, ECMA, “Industry Guideline for the Compliance of Paper & Board Materials and Articles for Food Contact,” no. 2, p. 56, 2019.
- [3] G. L. Robertson, *Food packaging : principles and practice*. 2005.
- [4] N. U. para el M. Ambiente, “ONU Medio Ambiente. Plásticos de un solo uso. Una hoja de ruta para la sostenibilidad.” pp. 70–72, 2018.
- [5] C. J. Biermann, “Introduction and the Literature,” *Handb. Pulping Papermak.*, pp. 1–12, 2007.
- [6] P. R. Grabulosa, *Seminari de Ciència dels Materials Reciclatge dels Materials*. 2012.
- [7] S. Boufi, I. González, M. Delgado-Aguilar, Q. Tarrés, and P. Mutjé, “Nanofibrillated cellulose as an additive in papermaking process,” *Cellul. Nanofibre Compos. Prod. Prop. Appl.*, vol. 154, pp. 153–173, 2017.
- [8] R. H. CLAPPERTON, *The Paper-making Machine. Its invention, Evolution and Development*. 2014.
- [9] W. H. Millspaugh, *9.Paper manufacture. Handbook of Pulping and Papermaking*. 1996.
- [10] P. Office, P. Councillor, J. Gutenberg, W. Caxton, F. English, and P. Chronology, “Chronology of Papermaking,” pp. 1–6, 2015.
- [11] F. D. Scholar, Semantic. Mehmet Mercangoz, “Model-based control in the pulp and paper industry.” [Online]. Available: <https://ai2-s2-public.s3.amazonaws.com/figures/2017-08-08/2cb79a71965ca00c4cbea56b0f3ec92b93abe1d0/4-Figure3-1.png>. [Accessed: 17-May-2019].
- [12] M. G. Jou, “Aplicació superficial de nanofibras de cel·lulosa sobre suports de paper línia marró per dotar-los de propietats millorades,” 2017.
- [13] M. Delgado Aguilar and Marc, “Nanotecnología en el sector papelero: mejoras en calidad y permanencia de las fibras de alto rendimiento y secundarias en una economía circular mediante el uso de nanofibras y el refinado enzimático,” 2015.
- [14] C. J. Biermann, “Refining and Pulp Characterization. Handbook of Pulping and Papermaking,” *Handb. Pulping Papermak.*, pp. 137–157, 2007.
- [15] Q. Tarrés, H. Oliver-Ortega, P. J. Ferreira, M. Àngels Pèlach, P. Mutjé, and M. Delgado-Aguilar, “Towards a new generation of functional fiber-based packaging: cellulose nanofibers for improved barrier, mechanical and surface properties,” *Cellulose*, vol. 25, no. 1, pp. 683–695, 2018.
- [16] H. P. S. Abdul Khalil *et al.*, “Production and modification of nanofibrillated cellulose using various mechanical processes: A review,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 99, pp. 649–665, 2014.
- [17] Q. Tarrés, S. Boufi, P. Mutjé, and M. Delgado-Aguilar, “Enzymatically hydrolyzed and TEMPO-oxidized cellulose nanofibers for the production of nanopapers: morphological, optical, thermal and mechanical properties,” *Cellulose*, vol. 24, no. 9, pp. 3943–3954, 2017.
- [18] S. Aldrich, “TEMPO Catalyzed Oxidations.” [Online]. Available:

- <https://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/chemistry/tempo-catalyzed-oxidations.html>.
- [19] S. Aldrich, “endo-1,4- β -D-glucanase from *Acidothermus cellulolyticus*.” [Online]. Available: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sigma/e2164?lang=es®ion=ES>. [Accessed: 20-May-2019].
- [20] M. Delgado-Aguilar *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.*, vol. 17, no. ahead, pp. 0–0, 2015.
- [21] Wikipedia, “Starch.” [Online]. Available: https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/8/80/Amylopektin_Sessel.svg/260px-Amylopektin_Sessel.svg.png. [Accessed: 21-May-2019].
- [22] Wikipedia, “Polyvinyl alcohol.” [Online]. Available: https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/f/fc/Polyvinyl_Alcohol_Structural_Formula_V1.svg/150px-Polyvinyl_Alcohol_Structural_Formula_V1.svg.png. [Accessed: 21-May-2019].
- [23] Wikipedia, “Alkyl Keten Dimer.” [Online]. Available: https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/7/76/Alkylketendimer_Synthese.svg/1024px-Alkylketendimer_Synthese.svg.png. [Accessed: 21-May-2019].
- [24] L. C. Shuting Huang, Huijie Li, Yixiang Wang, Xinghai Liu, Houbin Li, Zhan Zhan, Ling Jia, “Monitoring of oxygen using colorimetric indicator based on graphene/TiO₂ composite with first-order kinetics of methylene blue for modified atmosphere packaging,” 2018.
- [25] A. Mills, “Oxygen indicators and intelligent inks for packaging food.,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 34, no. 12, 2005.
- [26] T. Saito, S. Kimura, Y. Nishiyama, and A. Isogai, “Cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation of native cellulose,” *Biomacromolecules*, vol. 8, no. 8, pp. 2485–2491, 2007.
- [27] I. Besbes, S. Alila, and S. Boufi, “Nanofibrillated cellulose from TEMPO-oxidized eucalyptus fibres: Effect of the carboxyl content,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 84, no. 3, pp. 975–983, 2011.
- [28] M. Delgado-Aguilar, I. González, Q. Tarrés, M. Alcalà, M. À. Pèlach, and P. Mutjé, “Approaching a low-cost production of cellulose nanofibers for papermaking applications,” *BioResources*, vol. 10, no. 3, pp. 5330–5344, 2015.
- [29] I. González, M. Alcalà, G. Chinga-Carrasco, F. Vilaseca, S. Boufi, and P. Mutjé, “From paper to nanopaper: Evolution of mechanical and physical properties,” *Cellulose*, vol. 21, no. 4, pp. 2599–2609, 2014.
- [30] E. Espinosa, Q. Tarrés, M. Delgado-Aguilar, I. González, P. Mutjé, and A. Rodríguez, “Suitability of wheat straw semichemical pulp for the fabrication of lignocellulosic nanofibres and their application to papermaking slurries,” *Cellulose*, vol. 23, no. 1, pp. 837–852, 2016.
- [31] B. Guard, “Como se mide el angulo de contacto.” [Online]. Available: http://www.briteguard.com/uploads/pics/Kontaktwinkel_FR.JPG. [Accessed: 04-May-2019].
- [32] S. K. Lee, A. Mills, and A. Lepre, “An intelligence ink for oxygen,” *Chem. Commun.*, vol. 10, no. 17, pp. 1912–1913, 2004.

- [33] F. CCB, CEPI, CITPA, ECMA, ETS, "Food contact guidelines for the compliance of paper & board materials and articles," 2018.
- [34] U.-N. Española, "PNE-EN 648:2007," 2007. [Online]. Available: <https://www.une.org/encuentra-tu-norma/busca-tu-norma/proyecto?c=P0047869>.
- [35] U.-N. Española, "PLE-EN 646:2006," 2006. [Online]. Available: <https://www.une.org/encuentra-tu-norma/busca-tu-norma/proyecto?c=P0047868>.
- [36] K. Minolta, "Conceptos colorimétricos," 2018. [Online]. Available: <http://sensing.konicaminolta.com.mx/learning-center/light-measurement/colorimetry-concepts/>.
- [37] I.-I. O. of Standardization, "ISO 105-A03:1993," 1993. [Online]. Available: <https://www.iso.org/standard/3787.html>.
- [38] U.-N. Española, "UNE-EN 1104:2006," 2006. [Online]. Available: <https://www.une.org/encuentra-tu-norma/busca-tu-norma/norma?c=N0036593>.
- [39] Q. Tarrés, E. Saguer, M. A. Pèlach, M. Alcalà, M. Delgado-Aguilar, and P. Mutjé, "The feasibility of incorporating cellulose micro/nanofibers in papermaking processes: the relevance of enzymatic hydrolysis," *Cellulose*, vol. 23, no. 2, pp. 1433–1445, 2016.
- [40] M. Delgado-Aguilar, Q. Tarrés, M. À. Pèlach, P. Mutjé, and P. Fullana-I-Palmer, "Are Cellulose Nanofibers a Solution for a More Circular Economy of Paper Products?," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 49, no. 20, pp. 12206–12213, 2015.
- [41] A. Serra, I. González, H. Oliver-Ortega, Q. Tarrés, M. Delgado-Aguilar, and P. Mutjé, "Reducing the amount of catalyst in TEMPO-oxidized cellulose nanofibers: Effect on properties and cost," *Polymers (Basel)*, vol. 9, no. 11, 2017.
- [42] and P. M. Israel González, Sami Boufi, Maria Angels Pèlach, Manel Alcalà, Fabiola Vilaseca, "Nanofibrillated Cellulose As Paper Additive in eucalyptus pulps," *Bioresources*, vol. 7, no. 4, pp. 5167–5180, 2012.
- [43] H. Teisala, M. Tuominen, and J. Kuusipalo, "Superhydrophobic Coatings on Cellulose-Based Materials: Fabrication, Properties, and Applications," *Adv. Mater. Interfaces*, vol. 1, no. 1, pp. 1–20, 2014.
- [44] W. L., "Polyelectrolyte eadsorption onto cellulose fibres - A review," *Pap Chem Technol.* 2009.
- [45] Research Gate, "Contact angle values." [Online]. Available: https://www.google.com/url?sa=i&source=images&cd=&ved=2ahUKEwiFvtq2hMjiAhUSQBoKHVAFD0MQjRx6BAGBEAU&url=https%3A%2F%2Fwww.researchgate.net%2Ffigure%2FExtreme-contact-angle-values-A-Untreated-HDPE-B-Hydrophilic-treated-HDPE-Pr-10kPa_fig6_306270528&psig=AOvV. [Accessed: 01-Jun-2019].
- [46] C. Quan, O. Werner, L. Wågberg, and C. Turner, "Generation of superhydrophobic paper surfaces by a rapidly expanding supercritical carbon dioxide-alkyl ketene dimer solution," *J. Supercrit. Fluids*, vol. 49, no. 1, pp. 117–124, 2009.
- [47] A. Newman and D. Kwok, *Contact angle measurement and contact angle interpretation*, vol. 81. 1999.
- [48] C. Mo, W. Yuan, W. Lei, and Y. Shijiu, "Effects of Temperature and Humidity on the Barrier Properties of Biaxially-oriented Polypropylene and Polyvinyl Alcohol Films," *J. Appl. Packag. Res.*, vol. 6, no. 1, pp. 40–46, 2014.