

## **Treball final de grau**

**Estudi: Grau en Enginyeria Química**

**Títol:** Determinació dels paràmetres de monitorització i control durant el procés d'hidròlisi enzimàtica de fibres de cel·lulosa.

**Document:** Memòria

**Alumne:** Neus Grau Gironès

**Tutor:** Marc Delgado-Aguilar

**Departament:** EQATA

**Àrea:** Enginyeria Química

**Convocatòria (mes/any):** Setembre/2020



## Índex

Abreviatures .....	vii
Agraïments .....	viii
1. Introducció .....	1
1.1. Antecedents.....	2
1.2. Objectius .....	3
1.3. Abast .....	3
2. Fonaments teòrics.....	4
2.1. Obtenció de cel·lulosa .....	4
2.2. Pretractament de les fibres .....	6
2.2.1. Oxidació TEMPO .....	6
2.2.2. Hidròlisi enzimàtica.....	7
2.2.3. Cationització.....	7
2.2.4. Carboximetilació .....	8
2.2.5. Refí mecànic.....	9
2.3. Individualització de les nanofibres .....	9
2.3.1. Homogeneïtzació d'alta pressió .....	10
2.3.2. Microfluidització .....	10
2.3.3. <i>Grinding</i> .....	11
2.4. Aplicacions de les CNF.....	11
2.5. Utilització d'enzims en la indústria de la cel·lulosa.....	12
2.5.1. Endo- $\beta$ -1,4-glucanassa.....	12
2.5.2. Producció industrial de CNF .....	13
2.5.3. Escalatge de laboratori a planta industrial .....	14
3. Materials i mètodes .....	16
3.1. Preparació de la pasta.....	16
3.2. Hidròlisi enzimàtica.....	16

3.2.1.	Seguiment de la viscositat .....	17
3.2.2.	Seguiment de la potència .....	17
3.2.3.	Seguiment de la morfologia .....	18
3.3.	Homogeneïtzació.....	18
3.4.	Caracterització de les nanofibres.....	19
3.4.1.	Demanda catiònica.....	19
3.4.2.	Rendiment i transmitància .....	20
3.4.3.	Transmitància.....	21
3.4.4.	Viscositat .....	21
4.	Resultats i discussió.....	22
4.1.	Avaluació de la viscositat aparent durant les hidròlisis.....	22
4.2.	Avaluació del consum energètic .....	29
4.3.	Avaluació de la morfologia.....	30
4.4.	Caracterització CNF .....	31
4.4.1.	Escombrats de viscositat de les CNF .....	34
4.5.	Avaluació de la cinètica de les hidròlisis .....	37
4.6.	Escalatge teòric a planta pilot.....	39
4.6.1.	Determinació del temps de residència .....	40
4.6.2.	Disseny del diagrama de flux de la producció de CNF mitjançant la hidròlisi enzimàtica.....	41
4.6.3.	Balanç de matèria i energia .....	45
5.	Conclusions .....	49
6.	Pressupost i planificació.....	50
7.	Bibliografia .....	52
8.	Annexos.....	57
8.1.	ANNEX 1: ajust de les corbes de viscositat – <i>shear rate</i> de les hidròlisis a corbes potencials.....	57
8.2.	ANNEX 2: ajust de les corbes de viscositat – <i>shear rate</i> de les CNF a corbes potencials.....	58

8.3. ANNEX 3: taula resum especificacions dels equips presents al diagrama de flux  
59

## Índex de figures

FIGURA 1-1. JERARQUIA ESTRUCTURAL DE LA CEL·LULOSA [3].	1
FIGURA 1-2. DEMANDA GLOBAL DE NANOFIBRES/MICROFIBRES DE CEL·LULOSA (TONES) PER MERCAT, 2018-2030 [4].	2
FIGURA 2-1. EVOLUCIÓ DE LA TALA D'ARBRES A ESPANYA PER GRUPS D'ESPÈCIE EN MILLS DE METRES CÚBICS [7].	4
FIGURA 2-2. EXEMPLE DE PROCÉS REAL D'OBTENCIÓ DE PASTA A PARTIR DE FUSTA [8].	5
FIGURA 2-3. ESTRUCTURA ESQUEMÀTICA DE LA CADENA DE CEL·LULOSA[9].	5
FIGURA 2-4. MECANISME DE L'OXIDACIÓ CATALITZADA PER TEMPO DE LA CEL·LULOSA, A PH 10 [14].	6
FIGURA 2-5. UNITAT DE CEL·LOBIOSA ON ES MOSTRA LA DIRECCIONALITAT DE L'ENLLAÇ B-1,4-GLUCOSÍDIC I ELS ENLLAÇOS D'HIDROGEN [17].	7
FIGURA 2-6. MECANISME DE CATIONITZACIÓ DE CEL·LULOSA AMB 3-CLORO-2-HIDROXIPROPILTRIMETILAMONI (CHPTAC) [9].	8
FIGURA 2-7. MECANISME DE LA CARBOXIMETILACIÓ DE LA CEL·LULOSA [20].	9
FIGURA 2-8. SECCIÓ DEL RECORREGUT QUE SEGUEIX LA SUSPENSIO FIBROSA DINS UN HOMOGENEÏZADOR [22].	10
FIGURA 2-9. ESQUEMA BÀSIC DEL FUNCIONAMENT D'UN MICROFLUIDITZADOR [26].	11
FIGURA 2-10. CAPACITATS DE PRODUCCIÓ DE CNF PER PROCÉS, 2019 [4].	13
FIGURA 3-1. PFI IDM UTILITZAT [40].	16
FIGURA 3-2. REÒMETRE PCE-RVI 2 [41].	17
FIGURA 3-3. EQUIP MORFI I INTERFÍCIE DEL PROGRAMA [42].	18
FIGURA 3-4. HOMOGENEÏZADOR D'ALTA PRESSIÓ PANDA PLUS [43].	19
FIGURA 3-5. MÜTEK PCD 04 [44].	20
FIGURA 4-1. EVOLUCIÓ DE LA VISCOSITAT EN FUNCIÓ DEL SHEAR RATE PER A UNA DOSI D'ENZIM DE 80 G/TON.	23
FIGURA 4-2. EVOLUCIÓ DE LA VISCOSITAT EN FUNCIÓ DEL SHEAR RATE PER A UNA DOSI D'ENZIM DE 160 G/TON.	24
FIGURA 4-3. EVOLUCIÓ DE LA VISCOSITAT EN FUNCIÓ DEL SHEAR RATE PER A UNA DOSI D'ENZIM DE 240 G/TON.	24
FIGURA 4-4. EVOLUCIÓ DE LA VISCOSITAT EN FUNCIÓ DEL SHEAR RATE PER A UNA DOSI D'ENZIM DE 320 G/TON.	25
FIGURA 4-5. EVOLUCIÓ DE LA VISCOSITAT EN FUNCIÓ DEL TEMPS PER A UNA DOSI D'ENZIM DE 80 G/TON.	26
FIGURA 4-6. EVOLUCIÓ DE LA VISCOSITAT EN FUNCIÓ DEL TEMPS PER A UNA DOSI D'ENZIM DE 160 G/TON.	27
FIGURA 4-7. EVOLUCIÓ DE LA VISCOSITAT EN FUNCIÓ DEL TEMPS PER A UNA DOSI D'ENZIM DE 240 G/TON.	27
FIGURA 4-8. EVOLUCIÓ DE LA VISCOSITAT EN FUNCIÓ DEL TEMPS PER A UNA DOSI D'ENZIM DE 320 G/TON.	28
FIGURA 4-9. CORBES RESULTANTS DE L'ANÀLISI DEL CONSUM ENERGÈTIC DE L'AGITACIÓ DURANT LES HIDRÒLISIS. (A), (B), (C) I (D) ES CORRESPONEN AMB LES HIDRÒLISIS REALITZADES AMB DOSIS D'ENZIM DE 80, 160, 240 I 320 G/TON, RESPECTIVAMENT.	29
FIGURA 4-10. RENDIMENT DE FIBRIL·LACIÓ DE LES CNF (%), PER CÀRREGA D'ENZIM I DURADA DEL TRACTAMENT.	32
FIGURA 4-11. TRANSMITÀNCIA (%) DE LES CNF A $\lambda = 800$ NM, PER CÀRREGA D'ENZIM I DURADA DEL TRACTAMENT.	33
FIGURA 4-12. DEMANDA CATIÒNICA DE LES CNF (MEQ/G), PER CÀRREGA D'ENZIM I DURADA DEL TRACTAMENT.	33
FIGURA 4-13. ESCOMBRATS DE VISCOSITAT DE LES MOSTRES DE CNF. CÀRREGUES D'ENZIM DE 80 (A), 160 (B), 240 (C) I 320 (D) G/TON I CNF OBTINGUDES AMB DURADES DEL TRACTAMENT DE 30, 60 I 240 MINUTS.	35

FIGURA 4-14. ESCOMBRATS DE VISCOSITAT DE LES MOSTRES DE CNF A ESCALA LOGARÍTMICA. CÀRREGUES D'ENZIM DE 80 (A), 160 (B), 240 (C) I 320 (D) G/TON I CNF OBTINGUDES AMB DURADES DEL TRACTAMENT DE 30, 60 I 240 MINUTS. ....	36
FIGURA 4-15. EVOLUCIÓ DEL FACTOR DE CONSISTÈNCIA AL LLARG DE LES HIDRÒLISIS AMB DIFERENTS CÀRREGUES D'ENZIM. .	38
FIGURA 4-16. EVOLUCIÓ DEL FACTOR DE COMPORTAMENT DE FLUX AL LLARG DE LES HIDRÒLISIS AMB DIFERENTS CÀRREGUES D'ENZIM.....	38
FIGURA 4-17. DIAGRAMA DE BLOCS BASE DEL PROCÉS PILOT DE LA PRODUCCIÓ DE CNF MITJANÇANT LA HIDRÒLISI ENZIMÀTICA.....	41
FIGURA 4-18. DIAGRAMA DE FLUX DE LA PRODUCCIÓ DE CNF. ....	42
FIGURA 4-19. RECORREGUT INICIAL DE L'ETAPA D'HOMOGENEÏTZACIÓ DE LES FIBRES DE CEL·LULOSA.....	44
FIGURA 4-20. RECORREGUT ALTERNATIU DE L'ETAPA D'HOMOGENEÏTZACIÓ DE LES FIBRES DE CEL·LULOSA.....	45
FIGURA 6-1. DIAGRAMA DE GANTT DEL PROJECTE. ....	50

## Índex de taules

TAULA 4-1. VALORS MITJANS, MÀXIMS I MÍNIMS DE POTÈNCIA CONSUMIDA I DESVIACIONS ESTÀNDARD PER CÀRREGA D'ENZIM.....	29
TAULA 4-2. RESULTATS DEL SEGUIMENT DE LA MORFOLOGIA DE LES FIBRES AL LLARG DE LA HIDRÒLISI AMB 160 G/TON D'ENZIM.....	30
TAULA 4-3. RESULTATS DE LES PROVES DE CARACTERITZACIÓ A LES QUE ES VAN SOTMETRE LES CNF.....	31
TAULA 4-4. DURACIONS MÍNIMES NECESSÀRIES PER CADA HIDRÒLISI SEGONS TRES CRITERIS: L'EVOLUCIÓ DE LA VISCOSITAT (H) EN EL TEMPS, L'EVOLUCIÓ DEL FACTOR DE CONSISTÈNCIA EN EL TEMPS I EL RENDIMENT DE FIBRIL·LACIÓ DE LES CNF OBTINGUT EN FUNCIÓ DEL TEMPS DE REACCIÓ.....	40
TAULA 4-5. RESULTATS DEL BALANÇ DE MATÈRIA PER LA PART DEL PROCÉS EN BATCH, EN KG.....	46
TAULA 4-6. COMPOSICIONS EN PERCENTATGE EN MASSA DELS FLUXOS CORRESPONENTS A LA PART DEL PROCÉS EN BATCH...	46
TAULA 4-7. CABAL MÀSSIC I CONSISTÈNCIA EN L'ETAPA D'HOMOGENEÏTZACIÓ.....	47
TAULA 4-8. TEMPERATURES D'ENTRADA I SORTIDA DEL FLUX DE CNF I CALORS 1 I 2 CALCULADES SEGONS LA METODOLOGIA VISTA.....	48
TAULA 6-1. PRESSUPOST DEL PROJECTE.....	51
TAULA 8-1. RESULTATS DELS AJUSTAMENTS DE LES CORBES VISCOSITAT - SHEAR RATE A CORBES POTENCIALS I VALORS DELS FACTORS N I K DE L'EQUACIÓ DE OSTWAL-DE WAELE OBTINGUTS.....	57
TAULA 8-2. . RESULTATS DELS AJUSTAMENTS DE LES CORBES VISCOSITAT - SHEAR RATE A CORBES POTENCIALS.....	58
TAULA 8-3. ESPECIFICACIONS DELS PRINCIPALS EQUIPS DEL DIAGRAMA DE FLUX.....	59



## Abreviatures

**AT:** transmissor de concentració de ions H<sup>+</sup>.

**B-i:** bomba centrífuga número i.

**CHPTAC:** 3-cloro-2-hidroxiopropilamoni.

**CNF:** nanofibres de cel·lulosa (*cellulose nanofibers*).

**DC:** demanda catiònica, expressada en µeq/g.

**LC:** controlador de nivell.

**LT:** transmissor de nivell.

**MFC:** microfibrilles de cel·lulosa (*microfibrillated cellulose*).

**NaClO:** hipoclorit de sodi.

**NaOH:** hidròxid de sodi.

**Na<sub>2</sub>S:** sulfur de sodi.

**PLC:** controlador lògic programable (*Programmable Logic Controller*).

**PT:** transmissor de pressió.

**R:** rendiment de fibril·lació, expressat el percentatge.

**SO<sub>2</sub>:** diòxid de sofre.

**ST:** transmissor de velocitat (rpm).

**T:** transmitància a 800 nm, expressada en percentatge.

**TEMPO:** 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxi.

**TC:** taxa de carboxils, expressada en µeq/g.

**TT:** transmissor de temperatura.

**UC:** controlador multivariable.

**V-i :** vàlvula número i.

**WI :** indicador de pes (kg)

**XC:** controlador de viscositat

**XT:** transmissor de pH.

**σ :** superfície específica, expressada en m<sup>2</sup>/g.

## Agraïments

En primer lloc agrair al doctor Marc Delgado-Aguilar per la tutoria d'aquest projecte, la transferència de coneixement i la disponibilitat i implicació durant el transcurs del treball. També agrair a tots els membres del grup LEPAMAP que hagin dedicat un sol minut del seu temps en ajudar-me en qualsevol dubte que hagi tingut.

Gràcies a la família i amics per la preocupació i per el suport mostrat durant no només la realització del projecte de final de grau, sinó sempre.

I finalment, gràcies Oriol per comprendre'm en els moments difícils i fer-ho tot sempre tant fàcil.

## 1. Introducció

La cel·lulosa és el polímer natural més abundant a la Terra, les fonts de les quals es pot obtenir són molt diverses (vegetal o animal). En els últims anys, les comunitats tant industrials com científiques han mostrat un interès creixent per la unitat d'estructura més petita de les fibres de cel·lulosa, les nanofibres. El seu origen natural i les seves propietats mecàniques tals com resistència i lleugeresa, la seva elevada superfície específica i relació d'aspecte, la capacitat d'enllaç o funcionalització química i estabilitat tèrmica i dimensional [1], [2] fan que siguin un producte molt potent i versàtil, amb un ampli rang d'aplicacions com ara nanopapers, aerogels, additius alimentaris o dispositius mèdics, entre d'altres.

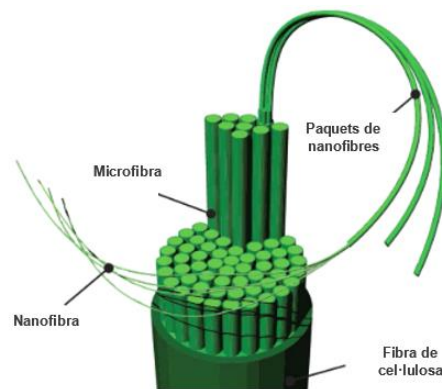


Figura 1-1. Jerarquia estructural de la cel·lulosa [3].

El procés d'obtenció de nanofibres de cel·lulosa consisteix en la extracció de les nanofibres que formen les fibres de cel·lulosa i es duu a terme seguint una seqüència de tres etapes, la primera de les quals és la preparació de la pasta, en la que la matèria prima es manipula per obtenir fibres de cel·lulosa; en la segona etapa es duu a terme el pretractament de les fibres, en el que els principals mètodes emprats són l'oxidació catalitzada per TEMPO, la hidròlisi enzimàtica, la carboximetilació, la cationització i el refí mecànic; per últim, la tercera etapa consisteix en la individualització de les nanofibres de cel·lulosa, la qual presenta tres possibles mètodes: homogeneïtzació, microfluïdització i *grinding*.

Cal destacar que les propietats finals de les nanofibres de cel·lulosa obtingudes estan estretament lligades al pretractament aplicat a les fibres en la segona etapa del procés de producció, així doncs és de gran importància el coneixement del mecanisme del pretractament i dels efectes que aquest té sobre les propietats finals de les nanofibres. En alguns dels pretractaments esmentats ja es coneixen els paràmetres que permeten la monitorització i, en conseqüència, el control del mateix; és el cas de l'oxidació catalitzada per TEMPO i la carboximetilació (contingut en grups carboxílics), la

cationització (demanda aniònica o potencial Z) i el refí mecànic (grau de *Schopper – Riegler* o retenció d'aigua). No es així per el procés d'hidròlisi enzimàtica, la pròpia naturalesa en què actuen les *endo-β-1,4-glucanasses* és molt complexa i dificulta la monitorització en temps real de la hidròlisi i també la possibilitat de dissenyar sistemes de control que permetin regularitzar la producció de nanofibres industrialment.

### 1.1. Antecedents

Les propietats anteriorment esmentades de les nanofibres de cel·lulosa juntament amb el baix cost de producció, donen al producte una gran competitivitat. Segons *Future Markets, Inc.*, el mercat global de les nanofibres de cel·lulosa està creixent i s'espera que causi un gran impacte en una àmplia varietat de mercats (compòsits, pintures, additius alimentaris, reforç de paper...). És per això que és de vital importància optimitzar els processos que es duen i es duran a terme per la obtenció de nanofibres de cel·lulosa. Com s'ha vist anteriorment, les possibilitats són vàries, la més respectuosa amb el medi ambient implica la hidròlisi enzimàtica de les fibres de cel·lulosa. Actualment la capacitat de producció global de CNF és de 4393 tones/any, de les quals només 45 tones/any són produïdes mitjançant la hidròlisi enzimàtica (exclusivament o parcialment). Aquesta baixa producció es deu a que els productors de CNF que utilitzen com a pretractament la hidròlisi enzimàtica són centres d'investigació, plantes pilot (*Innventia AB* o *VTT Technical Research Centre*) [4]. Aquestes dades reflecteixen l'evidència que la producció de nanofibres de cel·lulosa utilitzant com a pretractament la hidròlisi enzimàtica necessita adaptar-se a volums de producció molt més elevats per poder fer front a la futura demanda de nanofibres de cel·lulosa de forma més sostenible.

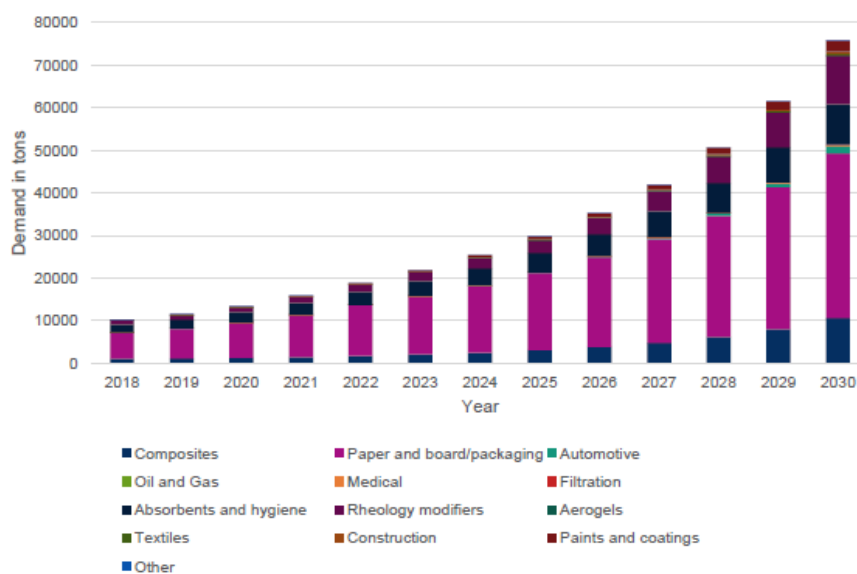


Figura 1-2. Demanda global de nanofibres/microfibres de cel·lulosa (tones) per mercat, 2018-2030 [4].

## 1.2. Objectius

Els principals objectius que persegueix aquest estudi són llistats a continuació:

1. Estudiar i determinar l'evolució de la viscositat i el consum energètic en l'agitació de la suspensió en el procés de la hidròlisi enzimàtica de fibres de cel·lulosa.
2. Reconeixement de possibles correlacions entre la viscositat i/o el consum energètic amb la cinètica de la hidròlisi de les fibres de cel·lulosa.
3. Determinació de les propietats finals de les nanofibres de cel·lulosa obtingudes.
4. Establiment de correlacions directes entre els paràmetres citats i les propietats finals de les CNF.
5. Determinar o descartar la viscositat i la potència consumida com a possibles paràmetres per a la monitorització del procés d'hidròlisi enzimàtica de fibres de cel·lulosa.
6. Disseny d'un possible sistema de monitorització i control del procés d'hidròlisi enzimàtica de fibres de cel·lulosa.
7. Disseny d'un sistema de producció industrial en *batch*.

## 1.3. Abast

Per assolir els objectius esmentats, aquest projecte es segmentarà en dos parts. La primera part consistirà en l'estudi al laboratori de la hidròlisi enzimàtica de les fibres de cel·lulosa i la caracterització posterior de les nanofibres obtingudes. Es realitzarà la hidròlisi mantenint un seguit de paràmetres constants i en el seu valor òptim segons la bibliografia [5] per afavorir l'activitat dels enzims, essent aquests paràmetres la temperatura, la consistència de la suspensió, el pH i l'agitació. Amb aquesta base, es duran a terme hidròlisis amb diferents concentracions d'enzim i diferents duracions del mateix tractament, amb la fi d'avaluar l'evolució de la viscositat aparent i el consum energètic en cada un dels casos. Havent finalitzat el pretractament, per cada un dels casos estudiats es seguirà endavant amb la producció de CNF per poder concloure finalment la part pràctica d'aquest projecte amb la caracterització de les CNF.

La segona part del projecte consistirà en el tractament de les dades obtingudes al laboratori, la recerca de correlacions entre variables i l'estudi de la possibilitat de dissenyar un sistema de monitorització i control per la producció industrial en *batch* de CNF mitjançant la hidròlisi enzimàtica.

## 2. Fonaments teòrics

### 2.1. Obtenció de cel·lulosa

La cel·lulosa és el component fonamental en les parets de les cèl·lules vegetals en plantes, fusta i fibres naturals; es troba acompanyada per altres substàncies com la lignina i hemicel·luloses, principalment. La principal font d'explotació per la obtenció de cel·lulosa és la fusta, a Espanya la superfície forestal supera els 50% del territori, més de 25 milions d'hectàrees [6], el volum de fusta talada segueix una trajectòria ascendent i el 2018, va assolir els 19,75 milions de m<sup>3</sup> [7].

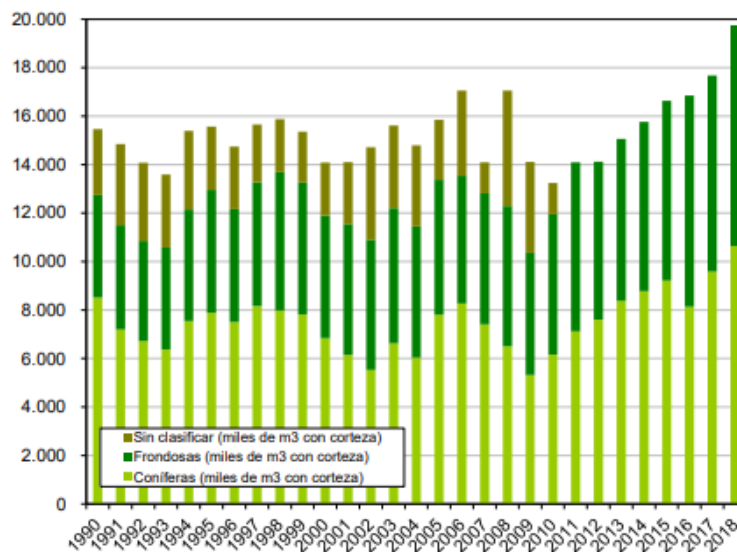


Figura 2-1. Evolució de la tala d'arbres a Espanya per grups d'espècie en mils de metres cúbics [7].

El 2018 es van talar 7,81 milions de m<sup>3</sup> d'eucaliptus, que representa el 85% de la tala de fusta frondosa; el 90% de l'eucaliptus es destina a la producció de pasta, utilitzada posteriorment tant per la fabricació de paper com per l'obtenció de CNF.

L'extracció de cel·lulosa comprèn un seguit d'etapes:

1. Escorçat: es retira l'escorça dels troncs, ja que és té un contingut en fibra molt baix.
2. Estellat: es redueix la mida de la fusta per facilitar la seva posterior cocció.
3. Cocció: les estelles es couen a alta temperatura i pressió, el mètode més utilitzat és la cocció kraft, que utilitza una dissolució de NaOH i Na<sub>2</sub>S per separar la lignina de la cel·lulosa.
4. Rentat i depuració: es neteja la pasta obtinguda després de la cocció, se'n separen partícules no cuites, estelles, resines i qualsevol element no desitjable per a la següent etapa.
5. Blanqueig: es retira la lignina que no s'ha eliminat durant la cocció amb l'addició seqüencial de diòxid de clor, oxigen i peròxid d'hidrogen.

6. Acabat: assecat de la pasta per finalment ser comercialitzada.

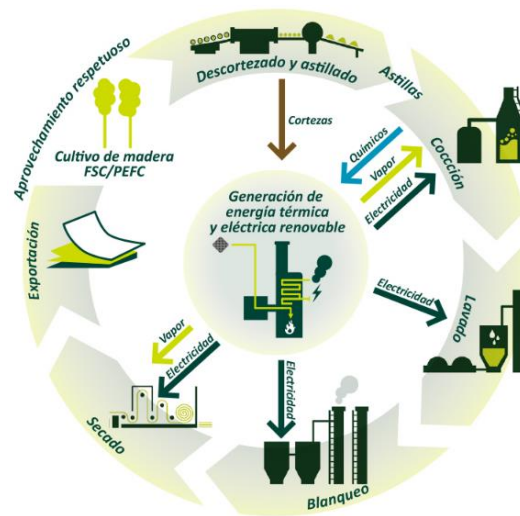


Figura 2-2. Exemple de procés real d'obtenció de pasta a partir de fusta [8].

La cel·lulosa és un homopolisacàrid lineal de longitud variable (segons l'origen de la cel·lulosa) format per la repetició d'unitats de cel·lobiosa, que al seu torn són formades per dos anells d'anhidroglucosa units amb enllaços  $\beta$ -1,4-glucosídics, tal com mostra Figura 2-3:

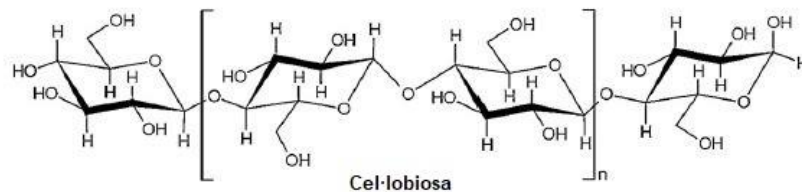


Figura 2-3. Estructura esquemàtica de la cadena de cel·lulosa[9].

Les molècules de cel·lulosa s'entrellacen entre elles mitjançant enllaços d'hidrogen; l'extrema longitud de la molècula (el seu contingut de glucoses varia entre 7000 i 10000 unitats) fa que els enllaços d'hidrogen resultin en una forta unió i la quasi perfecte alineació de les molècules dona lloc a una estructura cristal·lina, que té una gran influència en la duresa i la densitat de les fibres. Mesures amb raigs X han demostrat que les regions cristal·lines estan interrompudes cada 600 Å per regions amorfes [4], en les quals les fibres de cel·lulosa són més susceptibles a l'efecte d'agents externs, ja siguin tractaments mecànics, químics o enzimàtics [10].

## 2.2. Pretractament de les fibres

Hi ha moltes alternatives actualment per al pretractament de les fibres de cel·lulosa, en aquest projecte es destaquen quatre mètodes diferents més enllà de la hidròlisi enzimàtica amb la finalitat de conèixer els principals competidors de la mateixa. Com s'ha dit anteriorment, l'obtenció de CNF consisteix en la individualització de les nanofibres que conformen la cel·lulosa (veure Figura 1-1), hi ha mètodes químics, enzimàtics i mecànics i cada un proporciona diferents propietats finals a les CNF, per tant, el pretractament influeix també en les possibles aplicacions de les CNF. Cal destacar que la importància del pretractament rau en que, facilitant l'alliberament de CNF individualitzades, permet reduir el consum energètic de l'etapa final [11], [12], disminuint així significativament els costos de producció de CNF.

### 2.2.1. Oxidació TEMPO

L'oxidació de les fibres de cel·lulosa catalitzada per TEMPO (2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxi) és un mètode molt adequat per l'oxidació selectiva de grups hidroxils primaris a grups carboxílics i presenta una alta eficàcia en molècules d'alt pes molecular com és la cel·lulosa [13], el mecanisme és el mostrat a la Figura 2-4:

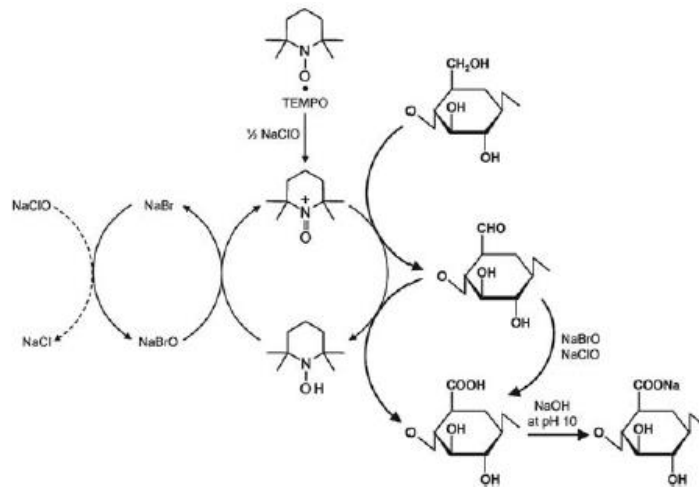


Figura 2-4. Mecanisme de l'oxidació catalitzada per TEMPO de la cel·lulosa, a pH 10 [14].

Un mol del grup hidroxil primari (OH) de l'anhidroglucosa es converteix a grup carboxilat (COO<sup>-</sup>) amb dues oxidacions consecutives, l'oxidació és duta a terme per el radical TEMPO, que es regenera consumint 2 mols de NaClO. La concentració de grups carboxils (COOH) al llarg del tractament és fàcilment detectable i això permet la monitorització a temps real i el possible control automatitzat del procés. L'oxidació catalitzada per TEMPO és el pretractament amb major selectivitat i rendiment de fibril·lació, actua sobre la superfície de les fibres desfent els agregats i permetent l'aïllament de nanofibres sense malmetre-les, no requereix condicions específiques de



temperatura [14], només de pH; i amb el successiu tractament mecànic de les fibres es poden arribar a obtenir CNF amb diàmetres d'entre 5 i 10 nm [1], [15] i valors de transmitància no inferiors al 80% [1]. No obstant, hi ha certes preocupacions en relació: el mètode presenta un notable impacte ambiental degut a l'ús de compostos halogenats i el cost de producció és elevat, per tant el seu ús en la indústria està molt limitat [13].

### 2.2.2. Hidròlisi enzimàtica

La hidròlisi enzimàtica facilita la desintegració de les fibres de cel·lulosa de forma sostenible, sense solvents o reactius químics, tal com ho presenten Henricksson et al., 2007 [16] i Pääkko et al., 2007 [10] als seus estudis. S'han realitzat múltiples estudis més amb la finalitat d'optimitzar la hidròlisi enzimàtica per a la producció de CNF, el mecanisme és complex i el dosatge d'enzim requerit genera controvèrsia entre els investigadors [5], s'ha treballat amb dosis d'enzim que varien entre valors molt allunyats entre sí.

L'endo- $\beta$ -1,4-glucoanasa interactua amb les cadenes de cel·lulosa trencant de forma aleatòria els enllaços  $\beta$ -1,4-glucosídics que uneixen les unitats d'anhidroglucoses, la seva naturalesa d'enzim requereix unes condicions de treball molt específiques.

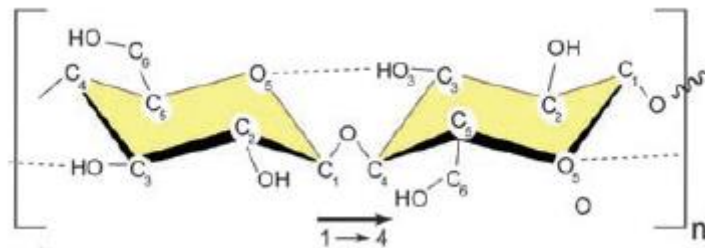


Figura 2-5. Unitat de cel·lobiosa on es mostra la direccionalitat de l'enllaç  $\beta$ -1,4-glucosídic i els enllaços d'hidrogen [17].

El dosatge d'enzim és, clarament, un paràmetre decisiu, així com el pH i la temperatura per afavorir-ne l'activitat, però la publicació de Tarrés et al., 2016 [5] demostra que la consistència fibrosa és una paràmetre clau per augmentar l'eficiència dels enzims i que el temps de reacció també té un notable efecte per dosis d'enzim de fins a 240 g/Ton, entre les quals es treballarà en el desenvolupament d'aquest projecte.

### 2.2.3. Cationització

La cel·lulosa cationitzada químicament es produeix mitjançant una reacció d'eterificació<sup>1</sup> de la cel·lulosa en presència de reactius catiónics d'amoni quaternari<sup>2</sup> com ara el 3-

<sup>1</sup> Procés mitjançant el qual un alcohol o un fenol es transformen en un èter.

<sup>2</sup> Designació genèrica dels radicals monovalents NR<sub>4</sub> que resulten de la substitució en el radical amoni dels quatre hidrògens per grups alquil (o tres grups alquil i un d'aril).

cloro-2-hidroxiopropilamoni (CHPTAC) [9], el mecanisme de la reacció és el mostrat a continuació:

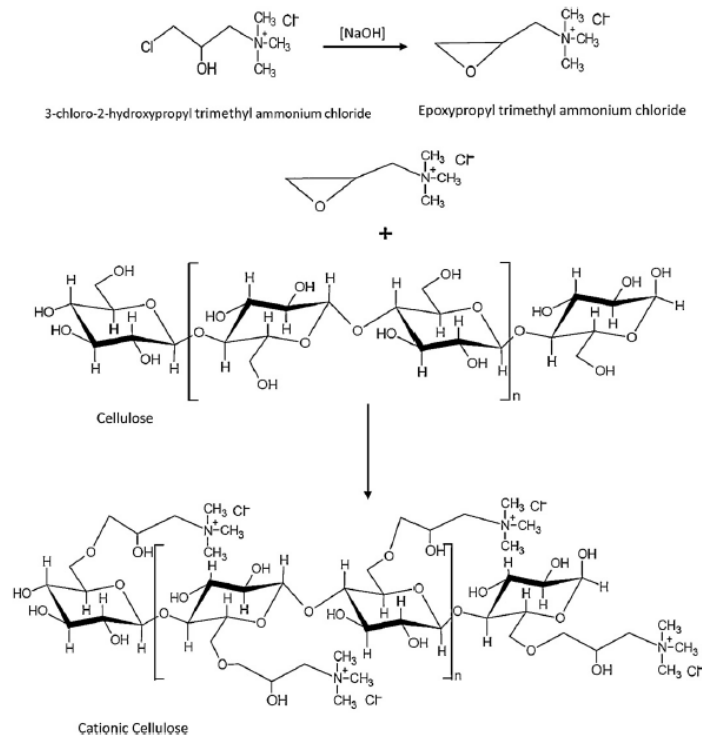


Figura 2-6. Mecanisme de cationització de cel·lulosa amb 3-cloro-2-hidroxiopropiltrimetilamoni (CHPTAC) [9].

El reactiu 3-cloro-2-hidroxiopropiltrimetilamoni es converteix a 2,3-epoxipropiltrimetilamoni perdent l'àtom de clor en medi bàsic i es produeix l'eterificació de la cel·lulosa, en la que el grup hidroxil (OH) del carboni 6 perd l'hidrogen per enllaçar-se a la molècula CHPTAC. L'enllaç entre les anhidroglucoses i el CHPTAC proporciona el caràcter catiònic a les fibres de cel·lulosa i possibilita la monitorització o seguiment del tractament mitjançant una valoració de la demanda aniònica o bé del potencial  $Z^3$ .

La cationització de les fibres de cel·lulosa és una metodologia eficient per la individualitzar dels paquets de nanofibres, el grau de substitució fluctua entre 0,20 i 0,63 i les CNF obtingudes després del tractament mecànic final mostren una diàmetre mínim de 5 nm [18].

#### 2.2.4. Carboximetilació

La carboximetilació de la cel·lulosa és una altra eterificació, en aquest cas es produeix en medi alcalí mitjançant una reacció de substitució nucleòfila entre el grups hidroxils

<sup>3</sup> En una dispersió col·loidal, les partícules disperses disposen de dos capes carregades elèctricament: la capa superficial i la capa doble. El voltatge a la vora de la capa doble és el potencial Z [46].

presentes en la cel·lulosa (localitzats als C2, C3 i C6 de les anhidrogucoses) i l'ió monocloroacetat en una dissolució amb solvents orgànics [19].

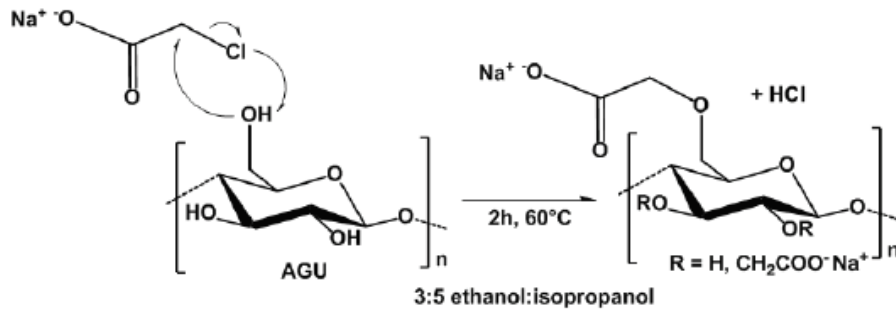


Figura 2-7. Mecanisme de la carboximetilació de la cel·lulosa [20].

Tant l'oxigen dels grups hidroxils com el clor són espècies nucleòfiles, tenen una densitat de càrrega negativa i es senten atrets pels nuclis (amb densitat de càrrega positiva), en les condicions favorables d'orientació, l'oxigen substitueix el clor, de forma que queda alliberat i, amb l'hidrogen que pertanyia al grup hidroxil, forma àcid clorhídric. L'efectivitat de la carboximetilació és mediocre donada l'especial orientació requerida entre les espècies nucleòfiles; el màxim grau de substitució és 3 (cada molècula d'anhidrogucosa conté tres grups hidroxils) però escasses vegades es supera l'1 [19].

En aquest cas, el transcurs de la reacció el marquen els grups carboxils enllaçats amb la molècula d'anhidrogucosa; com s'ha comentat anteriorment (veure Oxidació TEMPO), la presència de grups carboxils és un paràmetre que permet la monitorització en temps real del tractament.

### 2.2.5. Refí mecànic

El refí mecànic és un procés freqüentment utilitzat a la indústria paperera, es du a terme en un refinador, on la molta o triturat cíclic de les fibres és possible mitjançant les barres i buits entre el rotor i l'estator. El refí mecànic consumeix una gran quantitat d'energia, les principals forces involucrades durant el refinament són la força normal comprimint o aixafant la suspensió fibrosa, les forces als vèrtexs de les barres de refí i les forces de cisallament que generen les superfícies de les barres [21]. El control del refinament mecànic es du a terme gràcies al grau de *Schopper-Riegler* o la retenció d'aigua.

## 2.3. Individualització de les nanofibres

El procés d'individualització de les fibres nanomètriques és purament mecànic i és l'etapa que consumeix més energia. Es du a terme sotmetent les fibres repetides vegades a esforços mecànics, que es poden realitzar mitjançant diferents equips tals com els homogeneïtzadors d'alta pressió [22], els microfluiditzadors [23] o els *grinders* [24].

### 2.3.1. Homogeneïtzació d'alta pressió

El mecanisme dels homogeneïtzadors d'alta pressió consisteix en el tractament d'un volum constant de suspensió, aquesta pot passar per una o dues etapes en les que les fibres són sotmeses a alta pressió, forces de cisallament i forces d'impacte contra anells d'impacte. La figura següent és l'esquema de la que seria una de les dues etapes per les que poden passar les fibres:

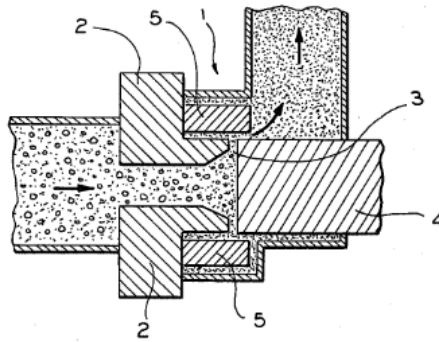


Figura 2-8. Secció del recorregut que segueix la suspensió fibrosa dins un homogeneïtzador [22].

La suspensió entra al conjunt de peces (1), que consisteix en una vàlvula "seient" (2) i una vàlvula mòbil (4), entre les quals hi ha un orifici de mida regulable (3) i un anell d'impacte (5). A l'entrada, la suspensió es troba a alta pressió i baixa velocitat i a mesura que avança cap a l'orifici amb un diàmetre molt inferior, es dona un ràpid increment de velocitat abans d'impactar amb l'anell i que es doni el desfibril·lament per obtenir les CNF.

És important tenir en compte que es requereixen varies passades per l'homogeneïtzador i que l'augment de pressió ha de ser progressiu per no causar malmesos en les fibres o l'equip. Es tracta d'un equip d'alt consum energètic i, a més a més, el tractament de fibres de massa longitud pot obstruir-lo, ocasionant el deteriorament d'algunes peces i havent d'aturar el procés per a netejar l'equip. No obstant, cal destacar que l'homogeneïtzador pot ser senzillament escalat a nivell industrial i operar de forma continua [25].

### 2.3.2. Microfluidització

Treballar amb un microfluiditzador com a alternativa a un homogeneïtzador d'alta pressió redueix la probabilitat d'obstruccions, però la capacitat d'un microfluiditzador és més baixa que la d'un homogeneïtzador.

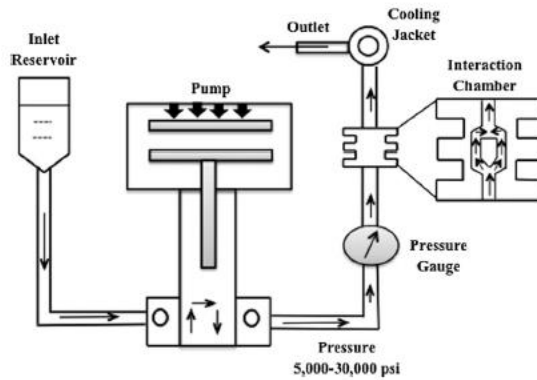


Figura 2-9. Esquema bàsic del funcionament d'un microfluiditzador [26].

La suspensió fibrosa passa a través d'una bomba capaç d'augmentar la pressió fins a 30000 psi (2000 bar, aproximadament) abans d'arribar a la cambra d'interacció, on les fibres es desfibrillen per l'efecte de forces de cisallament i impactes contra les parets del mateix equip i entre corrents xocants. La cambra d'interacció admet dissenys de diferents geometries i volums que permeten la producció de fibres de diferents mides [25]. La baixa capacitat d'aquest aparell juntament amb el consum energètic que implica treballar a pressions tant altes restringeix el seu ús a escala de laboratori, principalment.

### 2.3.3. Grinding

El *grinding* és el mateix concepte físic que el refí mecànic esmentat anteriorment, però obté com a resultat fibres d'escala nanomètrica. De la mateixa manera que l'homogeneïtzador i el microfluiditzador, treballa a pressions molt altes i el consum energètic és molt alt. Les fibres passen per els buits entre els discs rotatori i estàtic, la repetició de l'estrès cíclic que pateixen les fibres ocasiona el desfibril·lament d'aquestes, obtenint finalment CNF [25]. El principal inconvenient de l'ús dels *grinders* és el manteniment i substitució dels discos.

## 2.4. Aplicacions de les CNF

Les CNF són un producte molt versàtil amb un rang d'aplicacions molt ample. Dins la indústria paperera, el refí mecànic s'utilitza a les indústries actualment per la millora de les propietats del paper tot i que perjudica les fibres i implica un gran consum energètic. Està demostrat que l'addició de CNF durant el procés de fabricació de paper permet l'augment de la resistència i la millora de la densitat i la porositat del producte final sense malmetre la fibra ni consumir l'energia que consumeix el refinat mecànic [27], [28].

Dins el *packaging*, els nanopapers són una alternativa molt més ecològica als materials plàstics que s'utilitzen per a la producció de films [29], a més també poden ser utilitzats

com a suports per la producció de dispositius electrònics flexibles o com a films conductors per la mateixa producció de sensors [30], [31].

També es poden produir aerogels a partir de CNF, que presenten una estructura tridimensional altament porosa, extrema baixa densitat i gran superfície específica [32]. L'elevada superfície específica que presenten les CNF els permet interaccionar amb altres substàncies i els fa una bona opció també per a la producció de membranes bioactives per filtració o membranes per al tractament d'aigües [33], [34].

En el camp de la biomedicina també hi ha certes funcions que les CNF poden desenvolupar: producció de dispositius d'entrega de fàrmacs, modificador de la reologia de fàrmacs, producció de teixits, agents antibacterians o gasses per ferides [35].

Encara hi ha moltes més aplicacions o potencials aplicacions com ara el desenvolupament de dispositius d'emmagatzematge d'energia, l'ús com a additiu alimentari, la modificació reològica de pintures, agents d'aplicació superficial en papers d'impressió, producció de pigments, cosmètics, ciments, etc [22].

## 2.5. Utilització d'enzims en la indústria de la cel·lulosa

Ja fa uns anys que s'utilitzen enzims en les indústries papereres per a la producció de pastes per assolir processos més respectuosos amb el medi ambient, reduir els costos energètics dels mateixos i incrementar la vida útil de les fibres. Diferents tipus d'enzims s'utilitzen en etapes tant de blanqueig com de refí, tals com xilanasses, lacasses, cel·lulasses, hemicel·lulasses o peroxidasses entre d'altres. Malgrat aquest ampli ús d'enzims en la indústria paperera, l'ús d'enzims per a la producció de CNF no ha assolit encara el nivell que tenen els tractaments químics o mecànics.

### 2.5.1. Endo- $\beta$ -1,4-glucanassa

Les cel·lulasses són complexos d'enzims amb la capacitat de degradar la cel·lulosa, dins del grup de cel·lulasses es poden distingir tres tipus d'enzim: les endoglucanasses, les celobiohidrolasses i les betaglucosidasses [36] que actuen de forma sinèrgica per degradar la cel·lulosa; les endoglucanasses trenquen els enllaços interns de les cadenes de cel·lulosa, les celobiohidrolasses alliberen unitats de cel·lobiosa dels extrems de les cadenes de cel·lulosa i les betaglucosidasses actuen sobre les unitats de cel·lobiosa [37].

L'endo- $\beta$ -1,4-glucanassa forma part de les endoglucanasses, el seu mecanisme és molt complex degut a la seva naturalesa enzimàtica però si que s'ha demostrat que mostra una major eficàcia en les regions amorfes de les cadenes de cel·lulosa [38]. Cal recordar que les regions amorfes no predominen en les cadenes de cel·lulosa, tot el contrari. Així

doncs, l'efectivitat de l'endo- $\beta$ -1,4-glucanassa es veu afectada i per tal de pal·liar aquests problema és necessari millorar l'accessibilitat de la cel·lulosa abans de realitzar una hidròlisi enzimàtica. Mitjançant el refí mecànic s'augmenta la capacitat de retenció d'aigua de les fibres de cel·lulosa, afavorint així l'activitat de l'enzim doncs la cel·lulosa es torna més accessible.

### 2.5.2. Producció industrial de CNF

Els termes CNF i MFC són utilitzats de forma indiferent per els productors. Hi ha un solapament significatiu en les especificacions de molts productes que incorporen una barreja de fibres de cel·lulosa de micro i nano escala [4], resulta difícil poder obtenir informació clara de les produccions de CNF i MFC per separat.

Segons *Future Markets Inc.*, l'actual capacitat de producció de CNF sobrepassa notablement la demanda de mercat, i el cost de producció ho justifica. Afortunadament, els avenços en la investigació de la producció de CNF apunten a una probable baixada del cost de producció, permetent que el producte sigui més competitiu i la demanda del mercat augmenti en els pròxims anys (veure Figura 1-2).

Com s'ha vist en apartats anteriors, el procés de producció de CNF pot ser molt variat, la figura següent mostra com es reparteixen actualment les capacitats de producció de CNF.

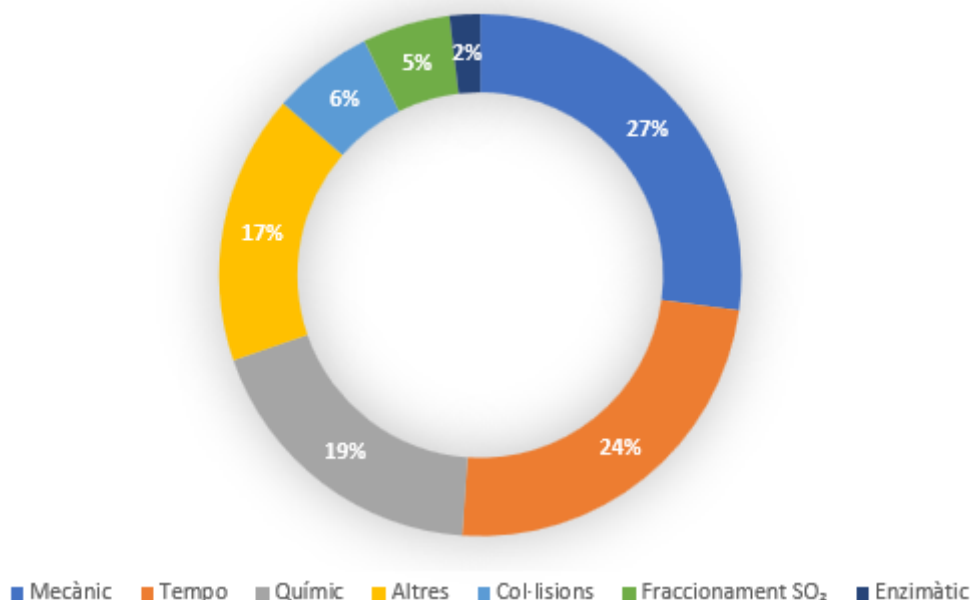


Figura 2-10. Capacitats de producció de CNF per procés, 2019 [4].

El procés més utilitzat és el mecànic, que ja s'ha comentat que implica un gran consum energètic; en segon lloc l'oxidació catalitzada per TEMPO és una opció que redueix el consum energètic però l'impacte mediambiental és un inconvenient; els pretractaments



químics inclouen més d'una opció i l'impacte mediambiental es menor que en el cas anterior; altres mètodes com el fraccionament amb  $\text{SO}_2$  o mètodes de col·lisionament no es tractaran en aquest projecte. Per últim, la hidròlisi enzimàtica és, amb diferència, l'opció menys utilitzada a nivell industrial ja que encara es troba en fase d'investigació i el fet que sigui una reacció biològica complica el coneixement de la cinètica, necessari per a dur a terme l'escalatge.

### 2.5.3. Escalatge de laboratori a planta industrial

El desenvolupament del disseny d'un procés químic industrial comença per els diagrames de flux amb els balanços de matèria i energia corresponents, així com sistemes de control i monitorització. A partir del diagrama de flux es comencen a dimensionar tots els equips, començant sempre per el reactor, seguint els següents passos [39]:

1. Recopilació de dades necessàries.

El disseny d'un reactor sempre requereix més dades experimentals que altres unitats de procés; alguns paràmetres es poden estimar de forma molt precisa mitjançant models de simulació de processos i d'altres es poden predir amb correlacions trobades a la bibliografia consultada; malgrat això, pràcticament totes les constants de conversió han de ser mesurades experimentalment a un laboratori.

2. Selecció de condicions de reacció per optimitzar la conversió i el rendiment.

Aquest pas és crític per determinar quin tipus de reactor serà el més adient, en el cas de les reaccions bioquímiques, la naturalesa del microorganisme o enzim que du a terme la transformació química restringeix les condicions de reacció a rangs generalment molt estrets de temperatura, *shear rate*, concentració d'altres soluts i pH.

3. Determinar materials de construcció.

Quan s'han determinat les condicions de reacció, es pot dur a terme un anàlisi dels materials de construcció. Si un cop fet l'anàlisi, el cost és massa alt, s'haurien d'especificar noves condicions de reacció que permetessin l'ús de materials de construcció més barats.

4. Determinar els paràmetres crítics de dimensionament del reactor.

Cal determinar l'etapa limitant de la velocitat de reacció per trobar-los. Sovint la velocitat de reacció es veu limitada per la mateixa cinètica de la reacció, per els fluxos de transferència de massa o calor, el flux d'alimentació del mateix reactor (en el cas de processos en continu) o per la velocitat de l'agitació. L'etapa limitant



de la reacció servirà per determinar el temps de residència, que és el paràmetre utilitzat en la majoria dels casos per al dimensionament del reactor.

5. Dimensionament preliminar i cost associat.

Un cop obtingut el paràmetre crític per al dimensionament, es pot estimar el volum del reactor i el cost que representarà.

6. Estimar rendiment del reactor.

És important confirmar que el rendiment del reactor que s'està dissenyant assolirà els objectius teòrics del diagrama de flux inicialment plantejat. Històricament, les plantes químiques realitzaven varies proves de planta pilot per validar el disseny dels reactors i això representava un cost elevat i molt de temps abans d'assolir la producció industrial. Avui en dia, és molt comú combinar experimentació a escala de laboratori amb programes de simulació de processos.

### 3. Materials i mètodes

#### 3.1. Preparació de la pasta

Per a preparar la pasta de cel·lulosa es va utilitzar pasta blanquejada d'eucaliptus proporcionada per Torraspapel S.A. amb una humitat del 10% segons el proveïdor. Tota la pasta requerida per al desenvolupament d'aquest projecte es van preparar en batch de 30 g secs de fibra.

Es va desintegrar la fibra durant 15 mitjançant un *pulper* amb excés d'aigua, després es va filtrar i netejar la fibra. Es va afegir aigua a la pasta resultant fins a 300 g de massa total, obtenint així una consistència del 10%, l'adient per al refí mecànic al PFI a 4000 revolucions.



Figura 3-1. PFI IDM utilitzat [40].

Amb el refí al PFI s'aconsegueix que la retenció d'aigua de la fibra augmenti, essent així més accessible per als enzims en l'etapa posterior, el pretractament. La fibra refinada va ser emmagatzemada a 4 °C dins bosses de plàstic tancades hermèticament.

#### 3.2. Hidròlisi enzimàtica

Per a cada una de les hidròlisis realitzades es van preparar dos kg de suspensió de cel·lulosa en aigua destil·lada amb una consistència del 3% en massa, dispersant 60 g secs de fibra (refinada prèviament al PFI) en aigua, fins a una massa total de 2 kg.

El reactor utilitzat és un tanc obert encamisat i disposa d'un controlador de temperatura, la consigna del qual es va configurar per assegurar que la suspensió fibrosa es trobés a una temperatura constant de 50 °C, també es va preparar un sistema d'agitació extern adequat per el reactor, compost per un motor monofàsic amb control de velocitat i una pala. Seguidament es va acidificar el pH de la suspensió fins a 5 afegint una solució de HCl diluït i, per últim, es va afegir la dosi d'enzim requerida.

Passat el temps establert per cada hidròlisi, es van afegir 50 ml de solució de NaOH concentrada per tal de provocar un canvi sobtat en el pH i aturar l'activitat dels enzims desnaturant-los. Finalment, es va procedir a la filtració i neteja del contingut del

reactor, obtenint pasta de paper hidrolitzada que es va emmagatzemar a 4 °C dins bosses de plàstic tancades hermèticament.

Es van dur a terme hidròlisis amb càrregues d'enzim de 80, 160, 240 i 320 g/Ton per fer un seguiment de la viscositat i la potència al llarg de quatre hores de tractament i també per obtenir, posteriorment a la homogeneïtzació, CNF de temps de reacció de 30, 60 i 240 minuts.

### 3.2.1. Seguiment de la viscositat

Per a realitzar un correcte seguiment de la viscositat és necessari seleccionar l'*spindle* amb el rang de mesura que millor s'adapti a la mostra. El reòmetre PCE-RVI 2 present al laboratori presentava quatre *spindles* diferents, cada un dels quals va ser testat en assajos preliminars per veure la seva compatibilitat amb les mostres. L'opció que va mostrar resultats més fiables en un rang més ampli va ser l'*spindle* L3, combinat amb la proveta adient.



Figura 3-2. Reòmetre PCE-RVI 2 [41].

Durant cada hidròlisi de quatre hores, es prenen les mostres sense aturar el transcurs de la reacció i es retornaven al tanc un cop testades. Tenint en compte que per un escombrat eren suficients entre 25 i 30 ml de mostra i que es retornaven al tanc tant aviat com l'escombrat acabava, es pot assumir que l'efecte l'extracció i retorn de les mostres al llarg de la hidròlisi tenia un efecte negligible en el transcurs d'aquesta. S'extreia un volum suficient per fer tres escombrats per cada temps de mostreig, és a dir uns 90 ml com a màxim. Els temps de mostreig eren: 0, 15, 30, 45, 60, 75, 90, 120, 150, 180, 210 i 240 minuts des del moment d'addició de l'enzim i es van realitzar escombrats amb velocitats de gir de l'*spindle* d'entre 12 i 200 rpm.

### 3.2.2. Seguiment de la potència

L'agitador monofàsic citat anteriorment es va connectar a dos multímetres senzills preparats per monitoritzar la intensitat i el voltatge al llarg de les hidròlisis. Es van anotar

els valors de sortida dels multímetres cada cinc minuts per tal d'obtenir després l'evolució de la potència. Ja que l'agitador és un element purament resistiu, es procedeix de la mateixa manera que si es tractés d'un circuit de corrent contínua per a l'obtenció de la potència:

$$P = V \cdot I$$

On  $P$  és la potència en watts,  $V$  el voltatge en volts i  $I$  la intensitat en amperes.

### 3.2.3. Seguiment de la morfologia

Cal destacar que, a diferència de les viscosimetries i el seguiment de la potència, el seguiment de la morfologia no es va fer de forma paral·lela al transcurs de la hidròlisi i que només es va realitzar per un dels quatre casos.

Per fer-ho es van prendre mostres de la hidròlisi cada mitja hora, les mostres van ser sotmeses a un canvi de pH per desnaturalitzar l'enzim al mateix moment de prendre-les i així assegurar que la hidròlisi no seguís. Es van emmagatzemar en pots tancats hermèticament i a 4 °C.

Per realitzar l'anàlisi morfològic es van dissoldre les mostres i el seu contingut es va repartir entre quatre dels recipients de l'equip MorFi, deixant aigua als altres dos. L'equip MorFi està especialment dissenyat per l'anàlisi morfològic de fibres, consta d'una càmera d'alta resolució mitjançant la qual adquireix les dades i un *software* que permet programar la seqüència d'anàlisis i veure els resultats en temps real.

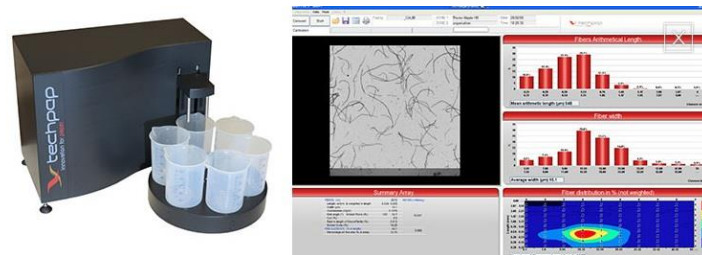


Figura 3-3. Equip MorFi i interfície del programa [42].

## 3.3. Homogeneïtzació

Abans de procedir a la homogeneïtzació es va avaluar la consistència de la pasta hidrolitzada amb una termobalança, el funcionament de la qual consisteix en assecat la mostra assajada i comparar la massa inicial (humida) amb la final (seca). Un cop la mostra és seca i l'assaig ha acabat, la sortida de la balança és directament la consistència de la mostra. Aquest assaig és fiable per a mostres amb consistències mínimes del 10%.

Coneixent la consistència de la pasta hidrolitzada es va preparar un volum conegut de suspensió amb una consistència de l'1% i es va dispersar la fibra amb l'Ultra-Turrax, finalment la suspensió fibrosa es va passar per l'homogeneïtzador d'alta pressió Panda Plus tres cops a 300 bar, tres cops a 600 bar i tres cops a 900 bar, es van recollir les CNF finals en ampolles de plàstic netes i seques i es van emmagatzemar a 4 °C.



Figura 3-4. Homogeneïtzador d'alta pressió Panda Plus [43].

### 3.4. Caracterització de les nanofibres

L'avaluació de la consistència de les CNF és el primer pas necessari abans de procedir amb tota la caracterització. Com s'ha dit anteriorment, la solució que es prepara per passar per l'homogeneïtzador té una consistència de l'1%, però després del tractament la consistència pot ser lleugerament diferent.

Per conèixer la consistència es van deixar a l'estufa a 100 °C tres gresols un mínim de tres hores, després es van deixar refredar dins un dessecador i es van tarar. A cada un dels gresols se'ls va afegir un petit volum de mostra de CNF del que es va anotar el pes i tot seguit es van tornar els gresols amb la mostra humida a una altra estufa a 60 °C un mínim d'un dia sencer. Finalment es van pesar les mostres i tornar a l'estufa fins a assolir pes constant.

#### 3.4.1. Demanda catiònica

Es va determinar la demanda catiònica de les mostres de CNF amb un detector de càrrega de partícules, el Mütek PCD 04 (veure Figura 3-5). Es van pesar 0,1 g secs de CNF i se'ls va afegir 50 ml d'una dissolució de Poli-DADMAC al 0,001N i aigua destil·lada fins a arribar a 70 g totals. Tot seguit es va centrifugar a 10000 rpm durant 20 minuts, obtenint dues fases ben diferenciades: precipitat i sobrenedant

El Poli-DADMAC és un polímer catiònic que interacciona amb la cel·lulosa i emmascara el seu caràcter naturalment aniònic, degut a la presència dels grups hidroxils.

Després del centrifugat, es van valorar 10 ml del sobrenedant amb PES-Na al 0,001N, polímer aniònic que interacciona amb el Poli-DADMAC excedent. La mostra tenia a l'instant inicial un determinat potencial elèctric que es va portar fins a 0 amb el PES-Na. La demanda catiònica es calcula com:

$$DC = \frac{50 \cdot C_{PDMC} - 7 \cdot V_{PES-Na} \cdot C_{PES-Na}}{m_{CNF seques}}$$

On:  $C_{PDMC}$  és la concentració de la solució de Poli-DADMAC,  $V_{PES-Na}$  és el volum de la solució de PES-Na consumit,  $C_{PES-Na}$  és la concentració de la solució de PES-Na i  $m_{CNF seques}$  és la massa real de CNF seques de la mostra.



Figura 3-5. Mutek PCD 04 [44].

### 3.4.2. Rendiment i transmitància

Per determinar el rendiment es va preparar una solució de 320 g de CNF al 0,1%. Coneixent la consistència de la mostra, la massa de CNF necessària teòrica es calcula com:

$$m_2 = m_1 \cdot \frac{1}{c}$$

$$m_1 = 320 \text{ g} \cdot \frac{0,1}{100} = 0,32 \text{ g}$$

On  $m_1$  es la massa seca de CNF que es necessita,  $m_2$  és la massa humida de CNF que es necessita i  $c$  es la consistència de les CNF.

Es van preparar dos pots de centrifuga per mostra, cada un contenia 150 g de la solució preparada prèviament i es van centrifugar a 4500 rpm durant 20 minuts. Un cop passats els 20 minuts, al pot s'hi podien diferenciar dues fases: líquida i precipitada. La fracció líquida es va retirar i la fracció precipitada es va dipositar en gresols (prèviament assecats i tarats) a l'estufa a 60 °C. Van romandre a l'estufa fins a assolir pes constant i després el rendiment de fibril·lació es va calcular com:

$$R = \left(1 - \frac{m_f}{m_0}\right) \cdot 100$$

$$m_0 = m_p \cdot c$$

On  $m_p$  és la massa de la solució del pot de la centrifuga abans de centrifugar,  $c$  és la consistència real de la solució preparada,  $m_0$  és la massa de CNF seques que conté inicialment el pot de la centrifuga i  $m_f$  és la massa de CNF precipitades seques que s'obté al assolir el pes constant al final de l'assaig.

### 3.4.3. Transmittància

Es va avaluar la transmittància de les mateixes CNF preparades al 0,1% de consistència per l'anàlisi del rendiment. Com s'ha vist en l'anterior apartat, es van preparar 320 g de solució i se'n van utilitzar 300 per el rendiment, els 20 g sobrants serviren per la transmittància.

Es van realitzar escombrats de transmittància de 800 a 400 nm de longitud d'ona amb l'espectrofotòmetre UV-VIS Shimadzu i es va anotar el valor corresponent a la longitud d'una màxima. Les CNF van ser testades en cubetes de quars i en blanc era aigua destil·lada.

### 3.4.4. Viscositat

De la mateixa forma que s'ha vist en el seguiment de la viscositat durant les hidròlisis, abans de procedir de forma definitiva es van testar els diferents *spindles* amb mostres de CNF corresponents als dos casos més extrems, per una banda les CNF corresponents a una hidròlisi de mitja hora i amb càrrega d'enzim de 80 g/Ton i per l'altre banda les CNF corresponents a una hidròlisi de quatre hores amb una dosi d'enzim de 320 g/Ton. L'*spindle* que va oferir una lectura més fiable dels valors de viscositat i un rang suficient per cobrir les viscositats de les mostres va ser l'L2.

Per realitzar els tests, les mostres es van treure de la nevera i es va esperar a que assolissin temperatura ambient per obtenir resultats més fiables. Es va procedir realitzant escombrats amb velocitats de gir de l'*spindle* compreses entre 0,3 i 200 rpm i per cada un dels diferents tipus de CNF es van analitzar de 3 mostres.

## 4. Resultats i discussió

### 4.1. Avaluació de la viscositat aparent durant les hidròlisis

Tal com s'ha descrit en l'apartat anterior Materials i mètodes, es va realitzar la avaluació de la viscositat aparent durant el transcurs de les hidròlisis de la cel·lulosa mitjançant diferents càrregues d'enzim. En aquest apartat es mostren els resultats obtinguts de la viscositat en relació al *shear rate*, calculat mitjançant la següent equació:

$$\gamma = 2 \cdot \frac{2\pi N_i}{60} \cdot \frac{R_0^2}{R_0^2 - R_i^2}$$

On  $N_i$  és la velocitat de gir de l'*spindle* en rpm,  $R_0$  és el radi del recipient en m i  $R_i$  és el radi de l'*spindle* en m. Seguidament es mostren els resultats de la relació viscositat-*shear rate* estudiada al laboratori.

Es va treballar amb velocitats de gir de l'*spindle* de 12, 20, 30, 50, 60, 100 i 200 rpm i els radis de la proveta utilitzada i de l'*spindle* són 0.008 i 0.006 metres, respectivament. Així doncs es van sotmetre les mostres a *shear rates* d'entre 5.74 s<sup>-1</sup> i 95.74 s<sup>-1</sup>.

Per a cada una de les hidròlisis es van prendre mostres als següents instants de temps (min): 0, 15, 30, 45, 60, 75, 90, 120, 150, 180, 210 i 240. A cada mostra li correspon una corba, resultat de l'escombrat de viscositat fet amb el reòmetre disponible al laboratori (veure Figura 3-2). Totes les mostres corresponents al transcurs d'una mateixa hidròlisi (amb una determinada càrrega d'enzim) es troben representades al mateix gràfic i etiquetades amb l'instant de temps en que ha estat presa per avaluar-ne la viscositat.



Les següents figures mostren les corbes de flux de les quatre hidròlisis amb les seves corresponents dosis d'enzim:

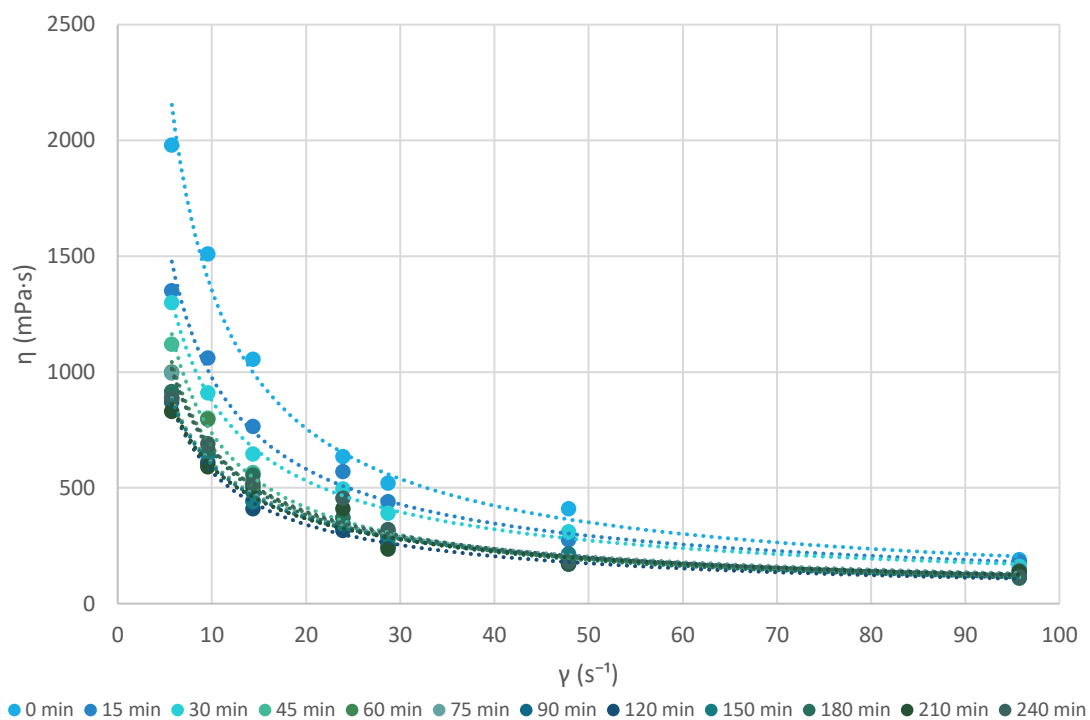


Figura 4-1. Evolució de la viscositat en funció del shear rate per a una dosi d'enzim de 80 g/Ton.

En aquest primer cas els valors de viscositat es troben entre 1980 mPa·s i 110 mPa·s, totes les mostres segueixen una trajectòria potencial que a mesura que avança el temps es veu més suavitzada.

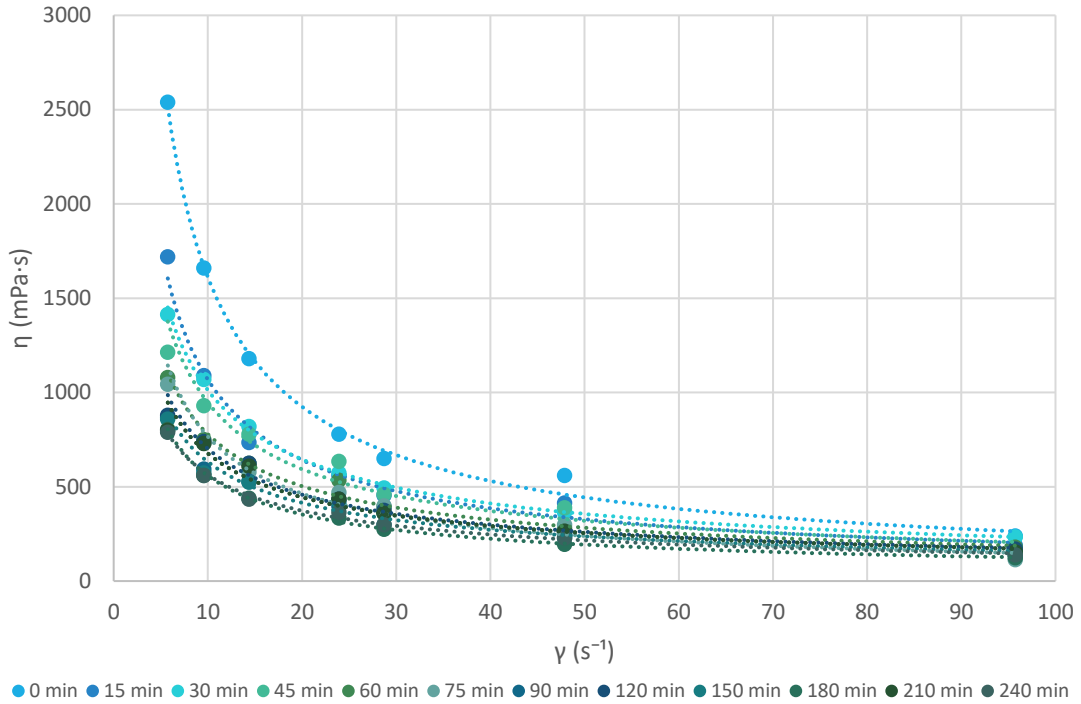


Figura 4-2. Evolució de la viscositat en funció del shear rate per a una dosi d'enzim de 160 g/Ton.

La hidròlisi feta amb una dosi d'enzim de 160 g/Ton presenta valors de viscositat aparent entre 2500 mPa·s i 115 mPa·s i el comportament potencial és més marcat a l'instant inicial i conforme avança el temps es suavitza, com en el cas de la hidròlisi de 80 g/Ton.

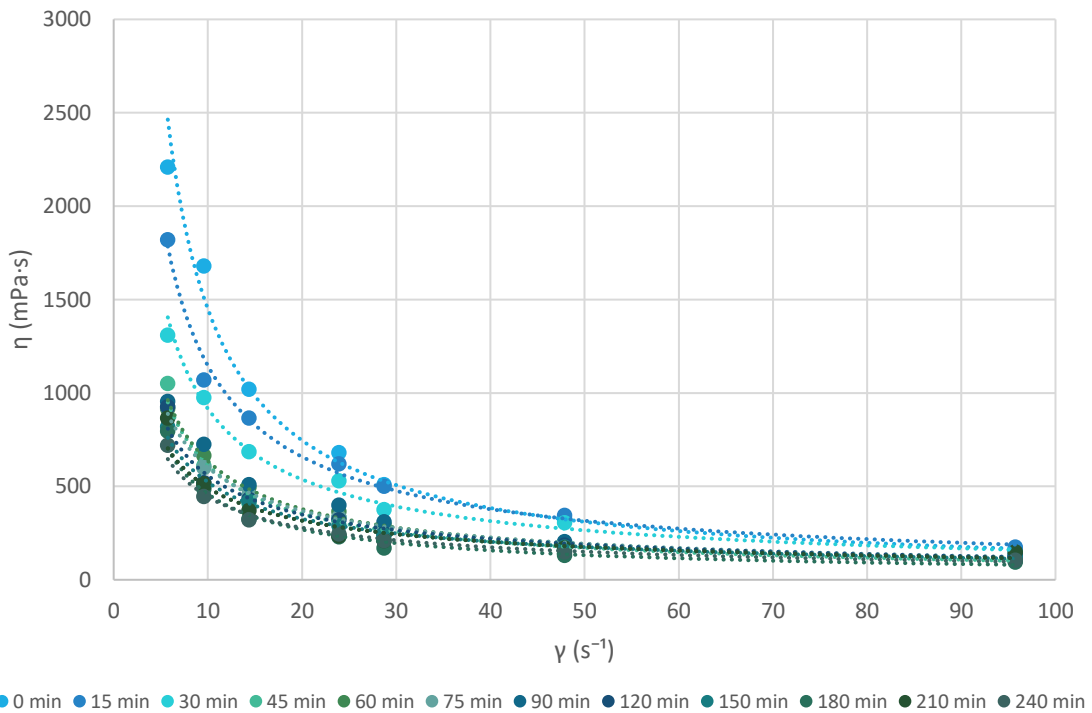


Figura 4-3. Evolució de la viscositat en funció del shear rate per a una dosi d'enzim de 240 g/Ton.

Novament, el comportament és potencial per a les mostres preses durant la hidròlisi amb 240g/Ton d'enzim i presenta un rang d'entre 2210 mPa·s i 95 mPa·s.

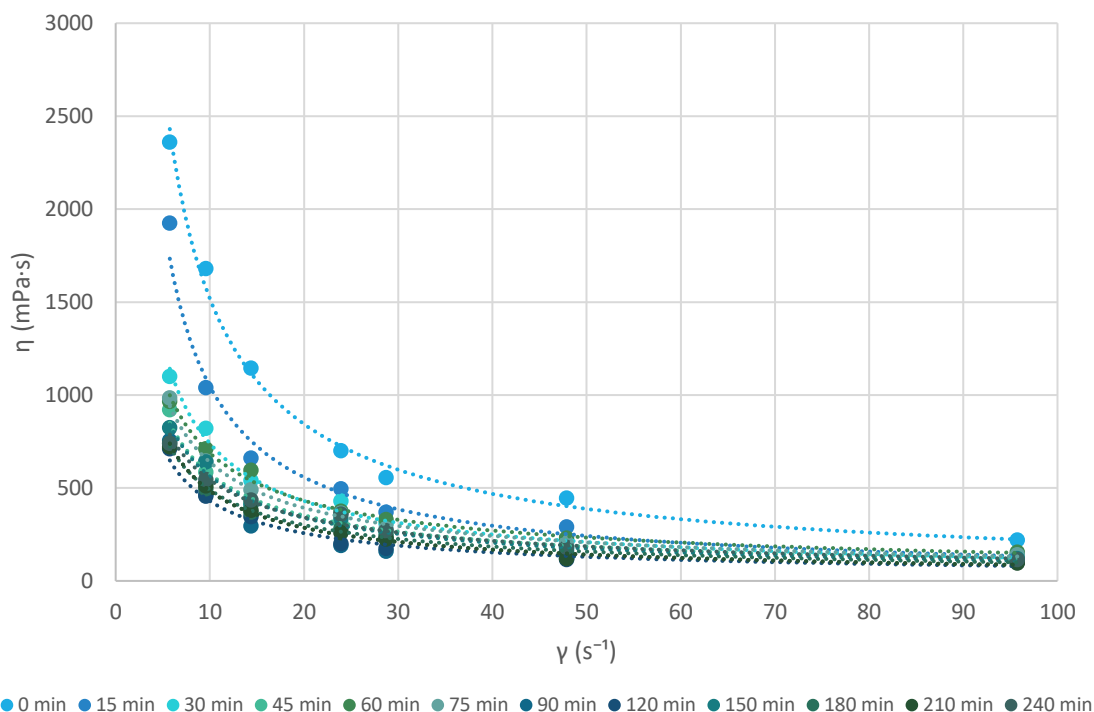


Figura 4-4. Evolució de la viscositat en funció del shear rate per a una dosi d'enzim de 320 g/Ton.

L'ajust de les corbes a una potencial és clara a tots els casos, el factor  $R^2$  mínim d'entre totes les regressions és de 0.9261 i el màxim és 0.998 (veure Taula 8-1). La corba és molt més pronunciada a l'instant inicial i a mesura que augmenta la durada del tractament es suavitzava, reflectint l'activitat dels enzims a mesura que avança la hidròlisi.

La corba corresponent a l'instant inicial està presa en les mateixes condicions per a totes les hidròlisis, just abans d'afegir l'enzim i en les condicions idònies de pH (4.8 – 5), temperatura (50 °C) i consistència (3%) per afavorir la seva activitat, així doncs és similar a totes les hidròlisis, presenta viscositats d'entre 1980 i 2540 mPas al *shear rate* mínim i viscositats d'entre 190 i 240 mPas al *shear rate* màxim; en tots els casos la corba de l'instant inicial queda situada per sobre de totes les altres.

El canvi de la viscositat d'un fluid com a conseqüència de forces externes a les que està sotmès s'anomena tixotropia. L'augment en el *shear rate* desfà les interaccions entre cadenes de cel·lulosa, disminuint així la viscositat del fluid.

Es pot observar als gràfics anteriors que per a *shear rate* baixos és més fàcil distingir rels valors de viscositat de les mostres, mentre que a mesura que augmenta el *shear*

*rate*, es torna pràcticament impossible. Per *shear rates* de  $10 \text{ s}^{-1}$  ja es solapen els valors viscositat de les diferents mostres, fent impossible veure canvis en la viscositat deguts a l'activitat de l'enzim. Per això s'han construït les següents corbes, en les que es representa l'evolució de la viscositat en funció del temps, per cada *shear rate*:

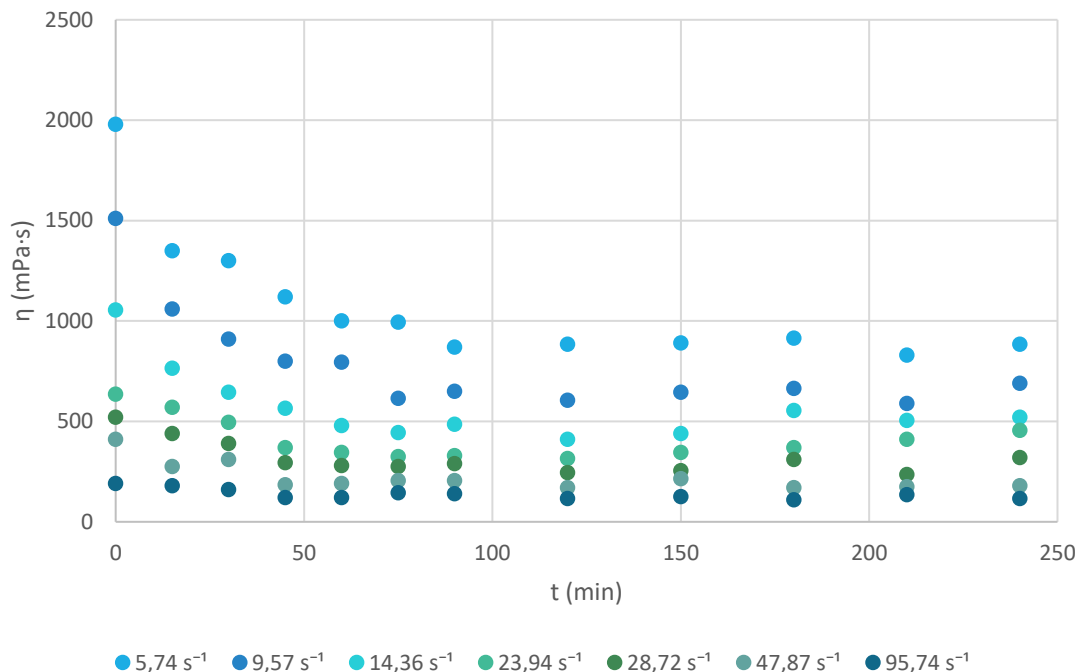


Figura 4-5. Evolució de la viscositat en funció del temps per a una dosi d'enzim de 80 g/Ton.

S'observa una baixada dels valors de viscositat per als valors més petits de *shear rate*:  $5.74 \text{ s}^{-1}$ ,  $9.57 \text{ s}^{-1}$  i  $14.36 \text{ s}^{-1}$ . Per a valors superiors de *shear rate*, la viscositat es manté en valors més petits i no mostra canvis significatius.

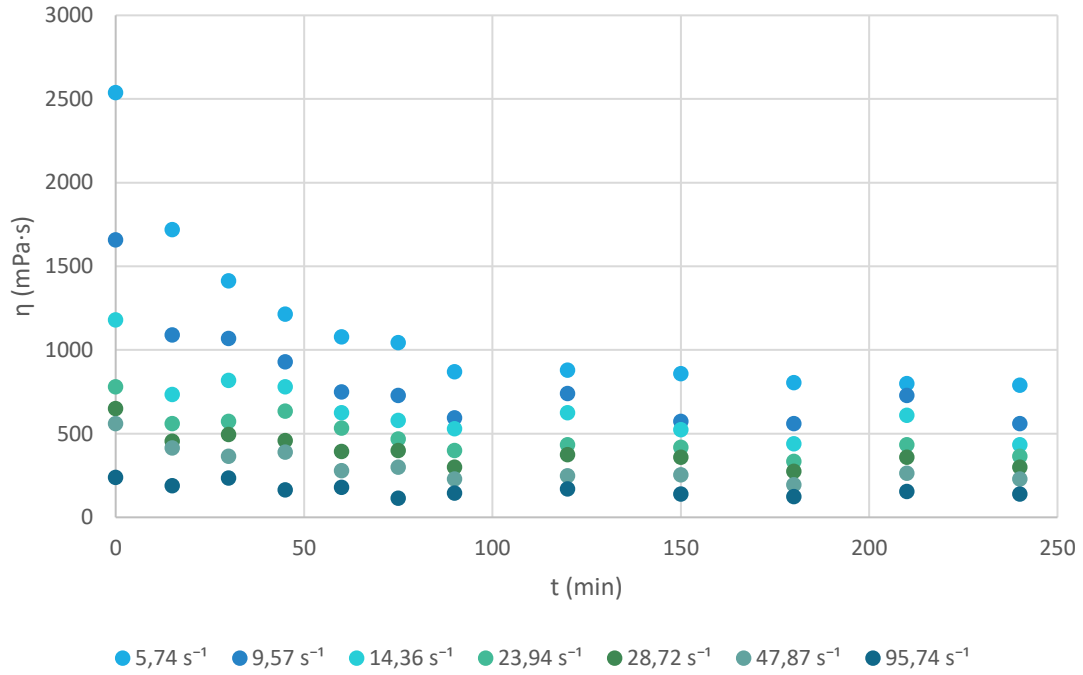


Figura 4-6. Evolució de la viscositat en funció del temps per a una dosi d'enzim de 160 g/Ton.

La disminució de la viscositat és més pronunciada en aquest cas en els valors de *shear rates* de  $14.36 \text{ s}^{-1}$  o inferiors que en el cas de la hidròlisi de 80 g/Ton, no obstant els valors de la viscositat per a *shear rates* majors de  $15 \text{ s}^{-1}$  es mantenen propers entre ells, no es veuen canvis significatius conforme avança la hidròlisi.

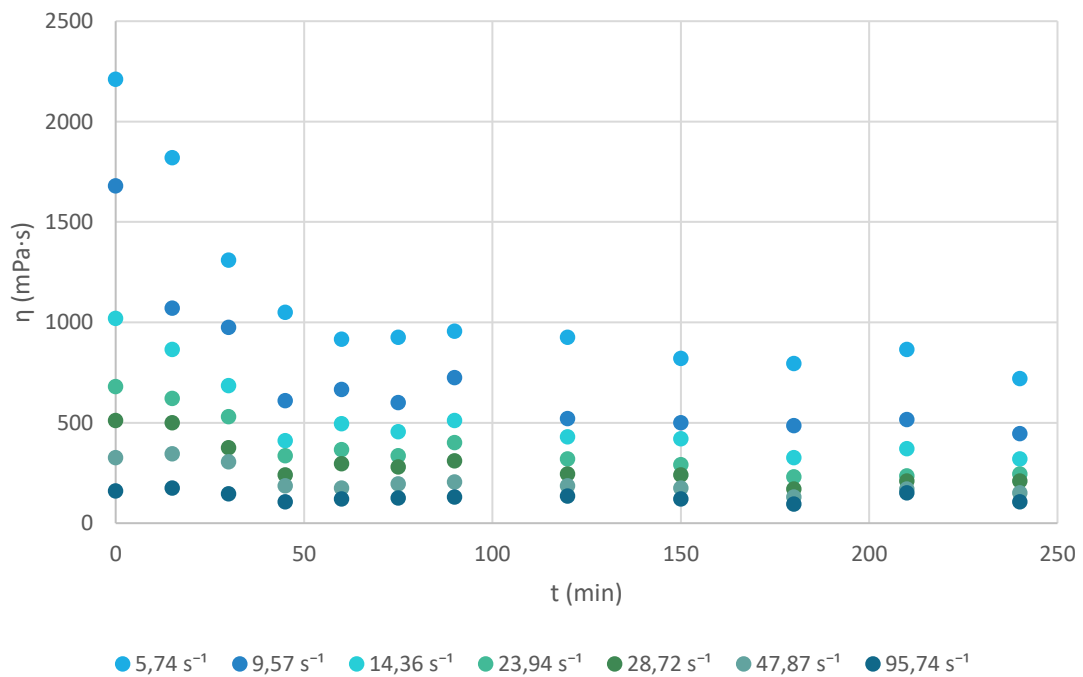


Figura 4-7. Evolució de la viscositat en funció del temps per a una dosi d'enzim de 240 g/Ton.

S'observa el mateix comportament de la viscositat en front al temps per diferents *shear rates* que en els casos anteriors.

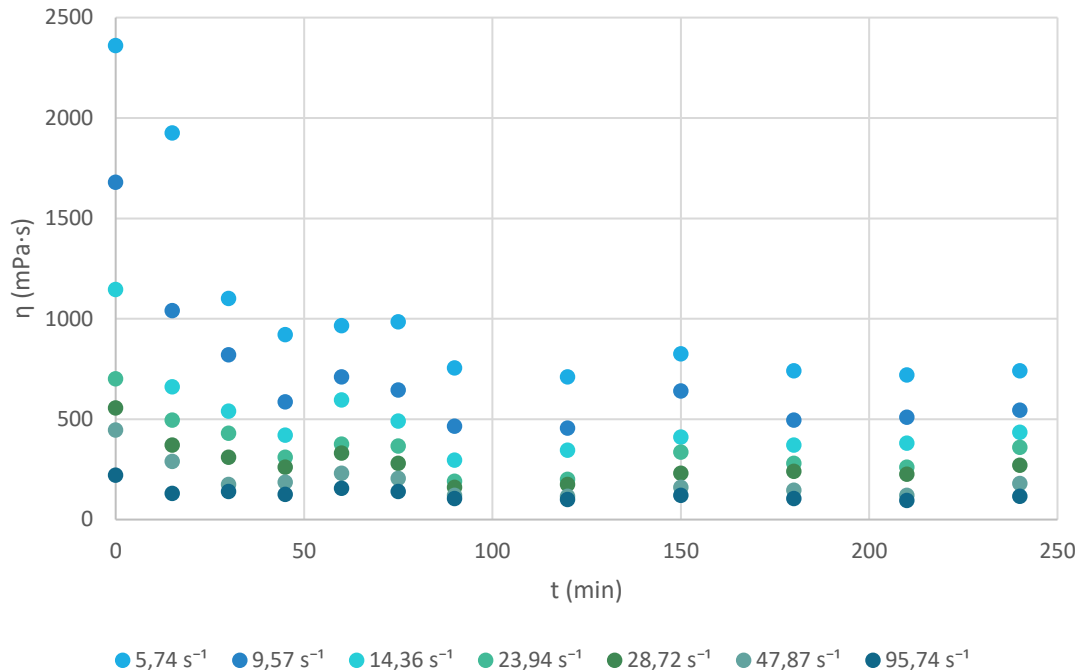


Figura 4-8. Evolució de la viscositat en funció del temps per a una dosi d'enzim de 320 g/Ton.

Com s'ha dit abans, per a *shear rates* superiors a 14.36s<sup>-1</sup> és més difícil apreciar els canvis en la viscositat deguts a l'activitat enzimàtica i així es veu en les representacions gràfiques de viscositat – temps. Aquest fet és comú a totes les hidròlisis, el comportament per a les corbes corresponents a *shear rates* d'aproximadament 24 s<sup>-1</sup> i valors superiors és molt més suavitzat que per als valors de *shear rate* de fins a 14 s<sup>-1</sup>. Els comentaris posteriors, es refereixen en tot moment a la corbes entre 5.74 i 14.36 s<sup>-1</sup>, ja que valors més alts de *shear rate* influeixen massa en la viscositat.

Per la càrrega d'enzim de 80 g/Ton (Figura 4-5), l'evolució de la viscositat per un mateix valor de *shear rate* és descendent i s'estabilitza a partir dels 90 minuts de durada de la hidròlisi. En la hidròlisi amb 160 g/Ton d'enzim (Figura 4-6), l'estabilització de la viscositat també es dona als 90 minuts aproximadament; per la hidròlisi amb 240 g/Ton d'enzim (Figura 4-7), a partir del minut 120 la viscositat no mostra canvis significatius i per el cas de 320 g/Ton d'enzim (Figura 4-8) el comportament és similar, el valor a partir del qual s'estabilitza la viscositat està sobre els 120 minuts. L'estabilització de la viscositat es tradueix com la reducció significativa de l'activitat de l'enzim.

## 4.2. Avaluació del consum energètic

Mitjançant dos multímetres es van monitoritzar al llarg de les hidròlisis la intensitat i el voltatge que consumia el motor de l'agitador mecànic. Al ser un circuit purament resistiu, el càlcul de la potència a és similar al càlcul que es faria en un circuit de corrent continua:

$$P = V \cdot I$$

Es va procedir a la representació gràfica de l'evolució de la potència i les corbes resultants són les següents:

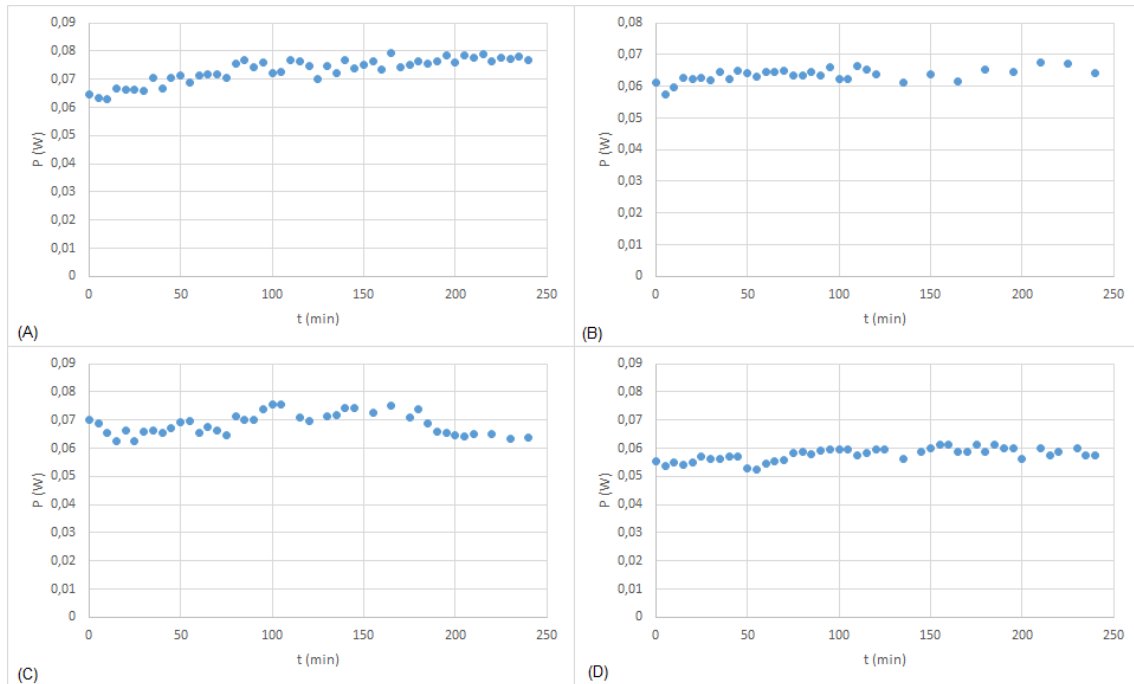


Figura 4-9. Corbes resultants de l'anàlisi del consum energètic de l'agitació durant les hidròlisis. (A), (B), (C) i (D) es corresponen amb les hidròlisis realitzades amb dosis d'enzim de 80, 160, 240 i 320 g/Ton, respectivament.

No s'observa cap tendència clara d'augment de consum en cap dels casos; la potència consumida es manté oscil·lant dins un rang de valors per tant, es considera que no varia significativament. No obstant, no es pot considerar que les corbes s'ajustin a una recta, doncs el factor  $R^2$  màxim d'entre els quatre casos és menor que 0,5. S'observa que el rang de valors de potència no és el mateix per a totes les hidròlisis, això es deu a que l'ajust de la velocitat de gir de l'agitador és analògic i de poca precisió, cosa que dificulta que s'assoleixin les mateixes velocitats de gir en hidròlisis diferents.

Taula 4-1. Valors mitjans, màxims i mínims de potència consumida i desviacions estàndard per càrrega d'enzim.

	P (W)	P min (W)	P max (W)	$\sigma$ (W)
<b>80 g/Ton</b>	0,0733	0,0630	0,0795	0,0044
<b>160 g/Ton</b>	0,0636	0,0574	0,0677	0,0021
<b>240 g/Ton</b>	0,0688	0,0627	0,0757	0,0038
<b>320 g/Ton</b>	0,0578	0,0525	0,0614	0,0023

La desviació estàndard de les evolucions de potència representa en el cas més extrem (80 g/Ton) un 6% respecte el valor mitjà de potència, als altres casos el percentatge és menor. La potència no varia significativament com a conseqüència en els canvis de viscositat que pateix el fluid dins el reactor, treballant amb velocitats d'agitació inferiors probablement es podria apreciar una evolució d'acord amb els canvis en la viscositat ja que, com s'ha vist en l'apartat anterior, si es sotmet la dispersió fibrosa a *shear rates* superiors a  $15s^{-1}$  aproximadament, els canvis en la viscositat no s'aprecien degut a la tixotropia de la dispersió.

### 4.3. Avaluació de la morfologia

Els anàlisis de morfologia es van dur a terme amb l'equip MorFi, es van recollir els valors de longitud aritmètica i ponderada en pes i diàmetre de les mostres corresponents a diferents instants d'una mateixa hidròlisi.

Taula 4-2. Resultats del seguiment de la morfologia de les fibres al llarg de la hidròlisi amb 160 g/Ton d'enzim.

Mostra	Longitud ( $\mu\text{m}$ )		Diàmetre ( $\mu\text{m}$ )
	Aritmètica	Ponderada	
<b>0'</b>	539	764	16,1
<b>30'</b>	301	642	22,4
<b>60'</b>	260	403	22,1
<b>90'</b>	259	402	20,9
<b>120'</b>	466	1247	20,4
<b>150'</b>	419	910	21,4
<b>180'</b>	361	626	24,6
<b>210'</b>	457	1443	20,8
<b>240'</b>	447	919	22,8

La Taula 4-2 mostra els valors de longitud i diàmetre obtinguts de les fibres a diferents instants de temps de la hidròlisi, el diàmetre es manté al voltant dels 20  $\mu\text{m}$  mentre que la longitud aritmètica disminueix lleugerament des de l'instant inicial fins als 90 minuts de tractament. A partir dels 120 minuts els valors augmenten i es mantenen en un rang de valors superior al vist fins als 90 minuts.

Aquest efecte pot ser explicat com a conseqüència de la interacció entre les cadenes de cel·lulosa. L'activitat de l'enzim sobre les fibres els proporciona una major superfície específica, i això els permet establir més enllaços d'hidrogen entre elles, sobretot sabent que l'anàlisi morfològic no es podia dur a terme *in situ* i que es van haver d'emmagatzemar les mostres durant un període de temps massa llarg. És per això, que



només es va dur a terme l'anàlisi per una de les hidròlisis i no per els quatre casos diferents.

#### 4.4. Caracterització CNF

En aquest apartat es mostren els resultats de les proves de caracterització dutes a terme sobre les CNF obtingudes amb diferents càrregues d'enzim (80, 160, 240 i 320 g/Ton) i també amb diferents durades de tractament (30, 60 i 240 min).

Taula 4-3. Resultats de les proves de caracterització a les que es van sotmetre les CNF.

Mostra	R (%)	T (%)	DC ( $\mu\text{eq/g}$ )	$\sigma$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
80 g/ton - 30'	18,95	26,2	192	56,58
80 g/ton - 60'	19,73	30,6	188	54,73
80 g/ton - 240'	24,57	32,8	198	59,60
160 g/ton - 30'	16,72	24,2	222	71,09
160 g/ton - 60'	28,16	32,1	229	74,35
160 g/ton - 240'	30,65	32,8	229	74,59
240 g/ton - 30'	20,62	27,4	234	76,98
240 g/ton - 60'	31,36	34,1	236	78,10
240 g/ton - 240'	32,94	36,6	255	87,35
320 g/ton - 30'	20,25	26,2	248	83,50
320 g/ton - 60'	28,10	30,1	256	87,64
320 g/ton - 240'	32,11	35,8	269	94,17

El rendiment, la transmitància i la demanda catiònica són els resultats de les proves fetes al laboratori i la superfície específica s'ha calculat a partir de la demanda catiònica. La demanda catiònica serveix com a indicador de la superfície específica de les CNF, si es considera que hi ha interacció iònica entre el Poli-DADMAC i els grups hidroxils de la superfície de la cel·lulosa i es forma una sola capa del polímer catiònic. Estimant la superfície específica d'una molècula de Poli-DADMAC es pot fer el càlcul teòric de la superfície específica de les CNF. El valor estimat de la superfície específica del Poli-DADMAC és  $4.87 \cdot 10^{17} \text{ nm}^2/\mu\text{eq}$  segons la bibliografia consultada [45]. A part, es necessita el valor de la taxa carboxílica de la mostra que es pren també de la bibliografia [45] i és de  $76 \mu\text{eq/g}$  per totes les mostres, ja que el tractament enzimàtic no afecta al contingut de grups carboxils de la cel·lulosa.

$$\sigma_{CNF} = (DC - TC) \cdot \sigma_{DADMAC}$$

On  $\sigma_{CNF}$  és la superfície específica de la mostra de CNF en  $\text{nm}^2/\text{g}$ , DC és la demanda catiònica en  $\mu\text{eq/g}$ , TC és la taxa de carboxils en  $\mu\text{eq/g}$  i  $\sigma_{DADMAC}$  és la superfície específica del Poli-DADMAC en  $\text{nm}^2/\mu\text{eq}$ .

L'evolució del rendiment és creixent amb la durada del tractament, tal com reflecteix la Figura 4-10. Per la càrrega d'enzim de 80 g/Ton el canvi entre les CNF tractades durant 30 minuts i 60 minuts és molt petit, però l'increment entre els 60 minuts i els 240 minuts és més significatiu. Els casos de càrregues d'enzim de 160 g/Ton i 240 g/Ton mostren un comportament similar entre ells, l'increment de rendiment és notablement major comparant les CNF de 30 i 60 minuts que comparant les CNF de 60 minuts amb les de 240 minuts. Per acabar, en el cas de 320 g/Ton també s'observa un salt més gran entre les CNF de 30 minuts i les de 60 minuts que entre les CNF de 60 minuts i les de 240 minuts. El valor màxim de rendiment de fibril·lació per una durada de quatre hores d'hidròlisi és del 33% correspon a la dosi d'enzim de 240 g/Ton.

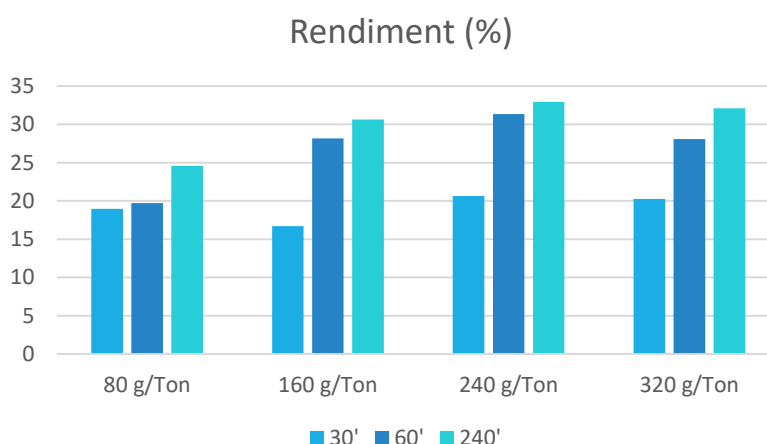


Figura 4-10. Rendiment de fibril·lació de les CNF (%), per càrrega d'enzim i durada del tractament.

Les dades de rendiment són un indicador de la velocitat de reacció. En el cas de 80 g/Ton la velocitat és clarament la més baixa, la concentració de l'enzim és mínima, l'increment de rendiment que es dona en mitja hora és molt petit. Per les dosis d'enzim de 160 i 240 g/Ton, la velocitat és molt superior, la concentració d'enzim és més alta i en mitja hora de tractament l'increment de rendiment de fibril·lació és de 11.44 i 10.74 unitats, respectivament. En la càrrega màxima d'enzim, 320 g/Ton, l'increment de rendiment corresponent a mitja hora de tractament és inferior de 7.85 unitats, per tant és un cas lleugerament més lent que els dos anteriors.

En els valors de transmitància mostrats a la Figura 4-11 s'observa un augment conforme ho fa la durada del tractament per tots els casos de dosatge d'enzim. El valor màxim és el 36.6 % i correspon a quatre hores d'hidròlisi amb una dosi d'enzim de 240 g/Ton. Cal destacar que per totes les durades de tractament, el valor de transmitància que mostren les CNF produïdes amb 240 g/Ton d'enzim és el més alt.

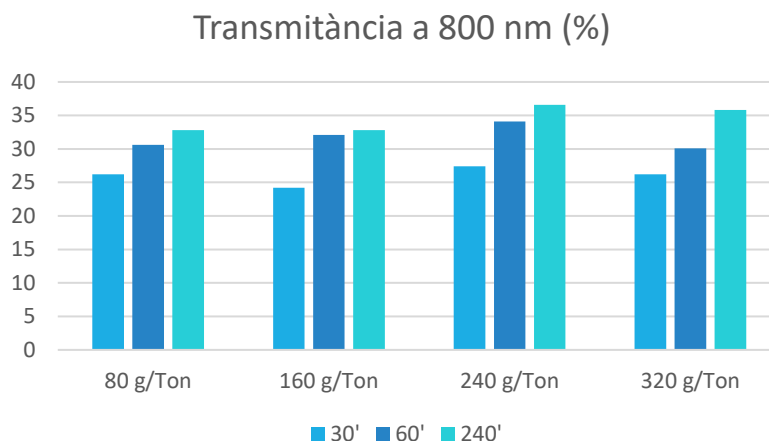


Figura 4-11. Transmitància (%) de les CNF a  $\lambda = 800$  nm, per càrrega d'enzim i durada del tractament.

La demanda catiònica també assolix els valors màxims per cada dosi d'enzim quan el tractament és de quatre hores. En aquest cas, el valor màxim assolit és el corresponent a les CNF produïdes mitjançant una hidròlisi amb 320 g/Ton d'enzim. En segon lloc es situa el valor corresponent a 240 g/Ton d'enzim, posteriorment el de 160 g/Ton i el valor mínim és el de 80 g/Ton. Aquest ordre es el mateix per les demandes de les CNF tractades durant una hora i durant mitja hora.

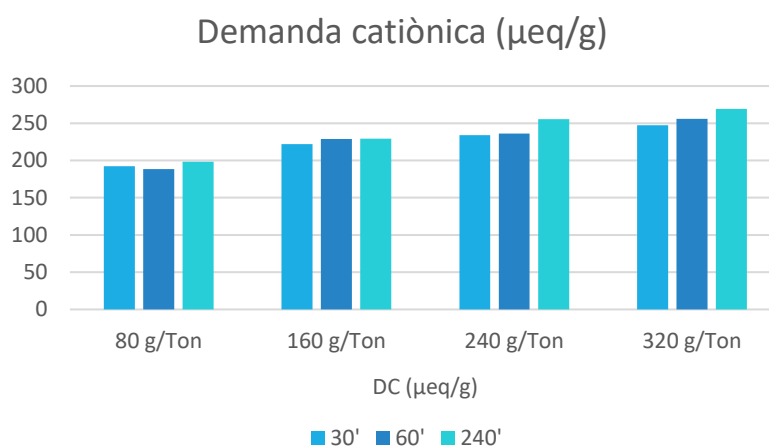


Figura 4-12. Demanda catiònica de les CNF ( $\mu\text{eq/g}$ ), per càrrega d'enzim i durada del tractament.

Els resultats de la superfície específica de les CNF són proporcionals als de la demanda catiònica, és a dir que el comportament observat a la Figura 4-12 seria que s'observaria a la representació de les superfícies específiques. El valor màxim l'assoleixen les CNF obtingudes amb quatre hores d'hidròlisi i dosi d'enzim de 320 g/Ton i posteriorment hi ha les CNF de 240, 160 i 80 g/Ton.

Els resultats obtinguts en aquest apartat de caracterització són comparables als resultats d'un estudi realitzat per Q. Tarrés i col·laboradors [5], del qual s'ha extret la

metodologia per la realització del present projecte. Al seu estudi, Q. Tarrés va caracteritzar CNF produïdes mitjançant la hidròlisi enzimàtica amb dosatges d'enzim de 80, 160, 240 i 320 g/Ton i durades del tractament de 2, 3 i 4 hores. Va observar que el temps de tractament té un efecte significatiu per càrregues d'enzim inferiors a 240 g/Ton, mentre que per càrregues superiors no afectava. És a dir, augmentar la durada del tractament per buscar obtenir un major rendiment no és efectiu en les hidròlisis de 240 g/ton i 320 g/Ton, els resultats corresponents a dues hores de tractament i a quatre no mostraven diferències significatives. Per als casos de 80 g/Ton i 160 g/Ton sí que l'increment en les propietats de les CNF es relacionava directament amb l'augment de la durada del tractament.

#### 4.4.1. Escombrats de viscositat de les CNF

Aquest apartat conté el resultats dels escombrats de viscositat fets a les mostres de totes les varietats de CNF obtingudes en aquest projecte, resultat de la combinació de quatre càrregues d'enzim diferents (80, 160, 240 i 320 g/Ton) i tres durades de tractament per a cada una de les càrregues (30, 60 i 240 min). Cada gràfic correspon a una càrrega d'enzim i conté tres corbes, corresponents a les durades del tractament.

Igual que en l'estudi de viscositat realitzat al llarg de les hidròlisis, es va calcular el *shear rate* ( $\gamma$ ) en funció de la velocitat de gir de l'*spindle* ( $N_i$ , en rpm) i els radis de la proveta i l'*spindle* ( $R_0$  i  $R_i$ , respectivament i en metres).

$$\gamma = 2 \cdot \frac{2\pi N_i}{60} \cdot \frac{R_0^2}{R_0^2 - R_i^2}$$

Es va treballar amb velocitats de gir de l'*spindle* de 0.3, 0.5, 0.6, 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 4, 5, 6, 10, 12, 20, 30, 50, 60, 100 i 200 rpm i els radis de la proveta utilitzada i de l'*spindle* són 0.011 i 0.009 metres, respectivament. Així doncs es van sotmetre les mostres a *shears*

rates d'entre  $0.25 \text{ s}^{-1}$  i  $164.83 \text{ s}^{-1}$ . Es van construir les corbes pertinents per cada càrrega d'enzim i durada de tractament, obtenint les següents corbes:

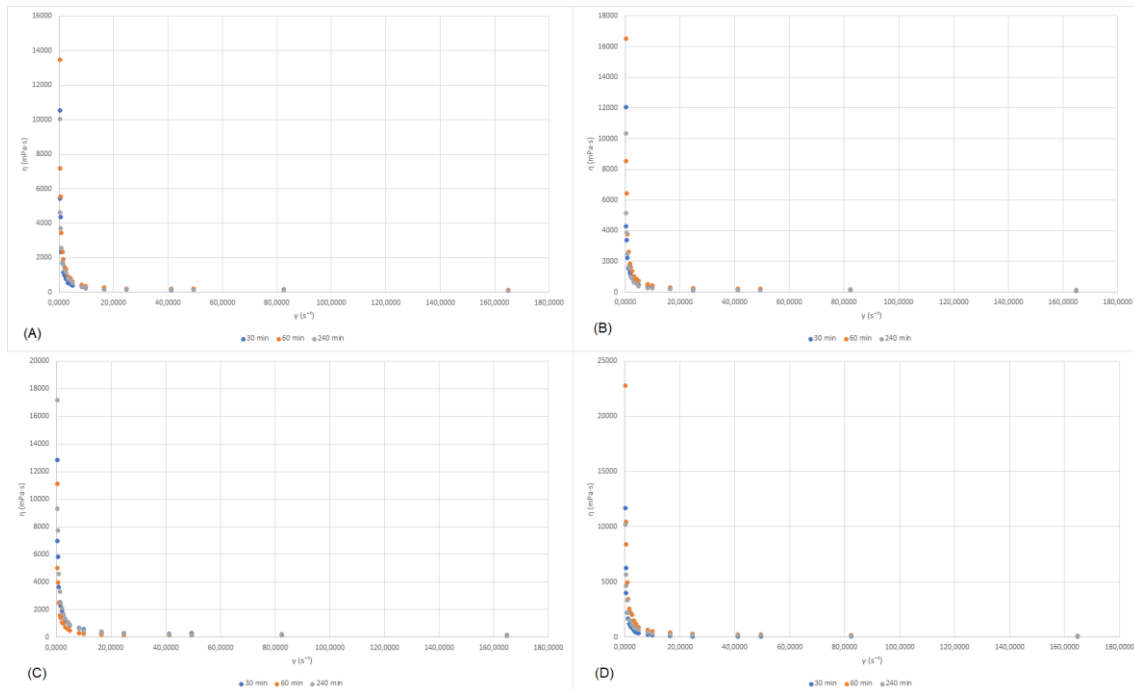


Figura 4-13. Escombrats de viscositat de les mostres de CNF. Càrregues d'enzim de 80 (A), 160 (B), 240 (C) i 320 (D) g/Ton i CNF obtingudes amb durades del tractament de 30, 60 i 240 minuts.

Les corbes s'ajusten a corbes potencials, s'han realitzat les regressions pertinents i els valors del coeficient de correlació  $R^2$  fluctuen entre 0.9 i 0.97 (veure Taula 8-2). Els valors de viscositat màxims es troben per sobre de 10000 mPas i es veuen reduïts de forma dràstica amb un petit augment de *shear rate*. La tixotropia observada en l'apartat 4.1 és més suau que l'observada en aquest, un cop les fibres han estat homogeneïtzades. Cal remarcar però, que a més de l'efecte de la homogeneïtzació, les condicions de temperatura en que s'han avaluat la viscositat són també diferents. Per

apreciar millor possibles diferències entre els diferents casos representats a la Figura 4-13, s'han transformat les dades amb logaritmes i es representen seguidament:

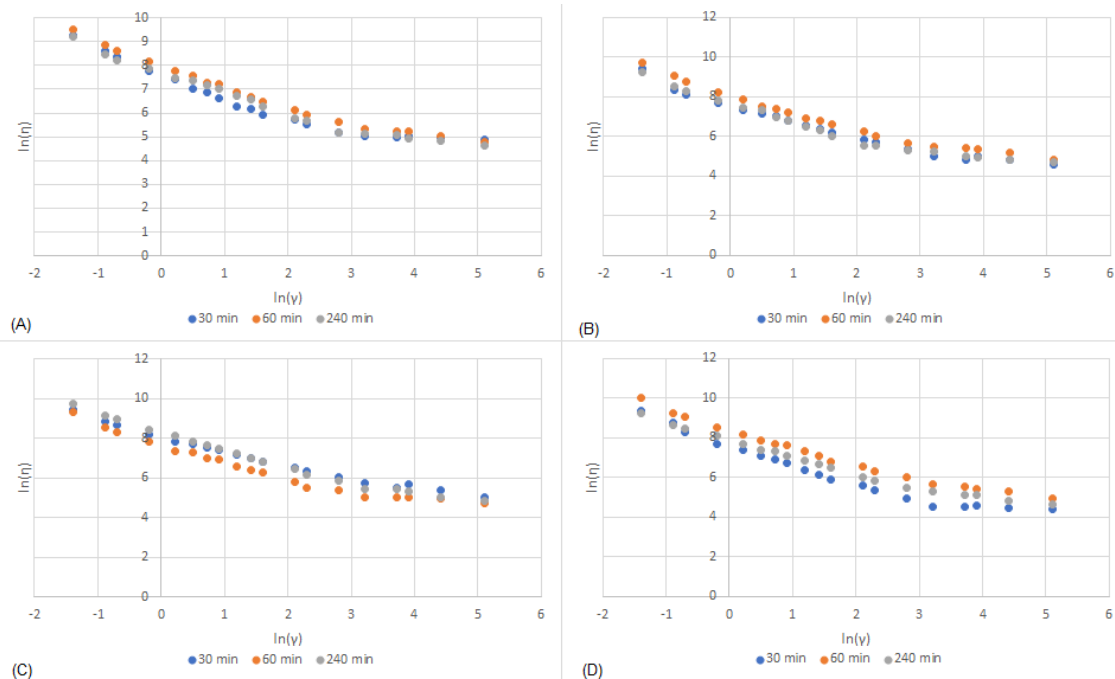


Figura 4-14. Escobrats de viscositat de les mostres de CNF a escala logarítmica. Càrregues d'enzim de 80 (A), 160 (B), 240 (C) i 320 (D) g/Ton i CNF obtingudes amb durades del tractament de 30, 60 i 240 minuts.

En les CNF produïdes amb una dosi d'enzim de 80 g/Ton, no s'aprecien moltes diferències entre les diverses durades del tractament, molts dels valors estan superposats entre ells. Per al cas de les CNF corresponents a una dosi de 160 g/Ton d'enzim, hi ha més separació i la corba de les CNF amb una durada de tractament de 60 minuts es manté en tot moment lleugerament per sobre de les altres dues, que se superposen. En el següent gràfic, el (C), la corba corresponent als 60 minuts es manté lleugerament per sota i les corbes de 30 i 240 minuts es superposen. Finalment, el gràfic (D) es veu clarament com els resultats de la durada de 60 minuts sempre són superiors als de 240 minuts i que les dades de la durada de 30 minuts queden per sota.

Exceptuant les CNF produïdes amb la càrrega d'enzim de 240 g/Ton, les corbes de les viscositats de la durada del tractament de 60 minuts es troben lleugerament per sobre de les de 30 i de les de 240 minuts de tractament.

#### 4.5. Avaluació de la cinètica de les hidròlisis

El comportament de la viscositat descrit anteriorment (veure apartat 4.1) és el típic d'un fluid pseudoplàstic, materials que veuen reduïda la seva viscositat aparent conforme són sotmesos a un esforç de cisalla creixent. Les dispersions de polímers mostren aquest comportament, essent més o menys marcat en funció de l'estructura del polímer i les interaccions que hi hagi entre cadenes i la seva forma respecta l'equació de Ostwald-de Waele que relaciona la viscositat aparent amb el *shear rate* amb la següent expressió:

$$\eta = K \cdot \gamma^{n-1}$$

On  $\eta$  és la viscositat aparent en Pa·s,  $K$  és el factor de consistència en Pa·s,  $\gamma$  és el *shear rate* en  $s^{-1}$  i  $n$  és el factor de comportament de flux.

El factor  $K$  es anàleg a la viscositat, conforme el fluid es torna més viscos, el factor de consistència augmenta i el mateix amb una disminució de la viscositat. Depenent del comportament que mostra el fluid com a conseqüència de l'augment del *shear rate*, el valor del factor de comportament serà major, igual o superior a 1. Si és 1, el fluid és newtonià; si és major que 1, el fluid és dilatant i si és menor que 1, el fluid és pseudoplàstic.

Amb l'ajust a una corba potencial de les corbes de viscositat – *shear rate* vistes (apartat 4.1) es poden obtenir els valors del factor de consistència i del factor de comportament de flux de cada mostra. Si l'expressió general d'una corba potencial és la següent:

$$y = a \cdot x^b$$

Llavors,

$$K = a$$

$$n = b + 1$$

S'han calculat els factors de consistència i de comportament de flux per a cada corba de flux de les diferents hidròlisis, els resultats es troben a la Taula 8-1 dels annexos i es mostren gràficament a continuació:

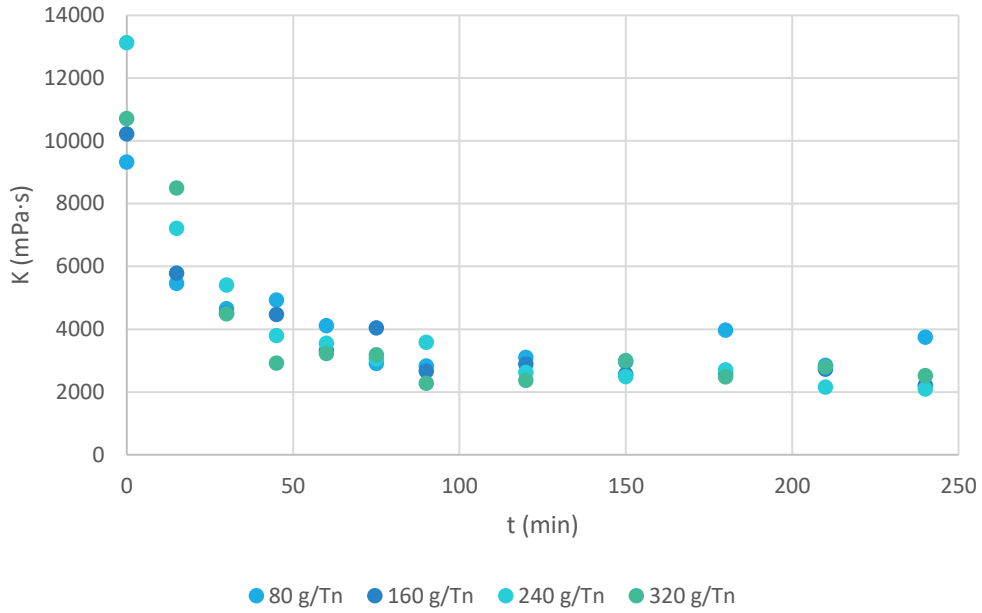


Figura 4-15. Evolució del factor de consistència al llarg de les hidròlisis amb diferents càrregues d'enzim.

L'evolució del factor de consistència en el temps és decreixent per totes les hidròlisis, i marca com la viscositat de la suspensió fibrosa canvia al llarg del tractament, conseqüència de l'activitat de l'enzim. L'assoliment d'un valor final que no canvia en el temps es pot entendre com que l'activitat de l'enzim ja no produeix canvis en la suspensió i que per tant, es pot donar la reacció per acabada. Des de l'instant inicial i fins als 90 minuts els valors de K mantenen una tendència a disminuir mentre que a partir del minut 120 es veu una regió més estable fins al final de les hidròlisis, al minut 240.

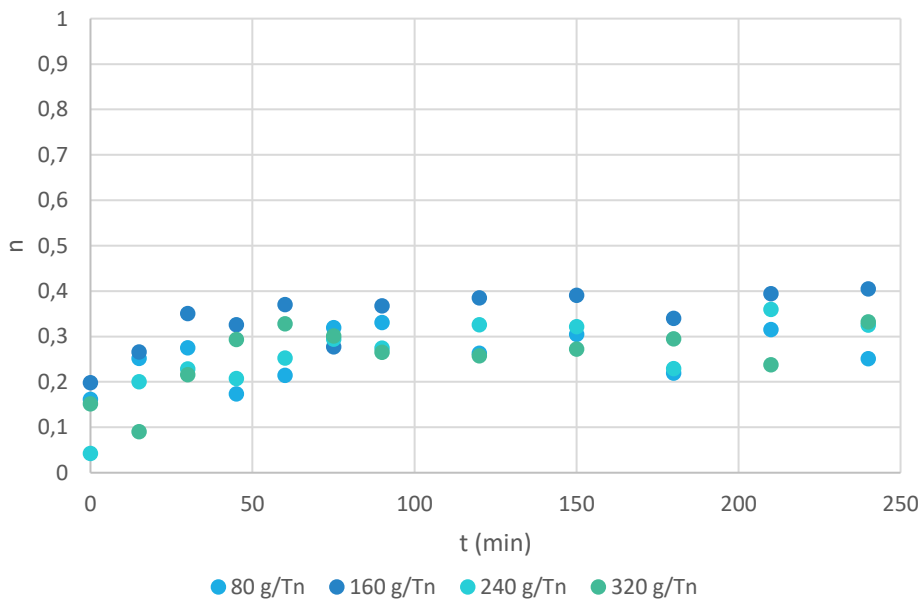


Figura 4-16. Evolució del factor de comportament de flux al llarg de les hidròlisis amb diferents càrregues d'enzim.



L'evolució del factor de flux confirma que el fluid es comporta en tot moment com a pseudoplàstic, ja que el seu valor sempre és inferior a 1.

#### 4.6. Escalatge teòric a planta pilot

Per a l'escalatge de la producció de CNF del laboratori a una petita planta pilot cal repassar procés de laboratori i veure les necessitats del futur procés pilot així com realitzar una recerca de la maquinària que pot fer-se servir per assolir una capacitat major a la del laboratori.

Les etapes del laboratori són tres, la primera de les quals comprèn la preparació de la matèria primera (pasta blanquejada d'eucaliptus) prèviament al tractament enzimàtic. Per fer-ho es *pulpejaven* 30 g secs de fibra en un *pulper* amb excés d'aigua durant 15 minuts, seguidament es filtrava el contingut i s'afegia a la fibra aigua fins a 300 g totals abans de procedir al refí mecànic amb el PFI, del qual s'obtenien 30 g secs de fibra al 10% de consistència. La capacitat del laboratori per batch era de 30 g secs, a nivell de la planta pilot la capacitat s'espera molt més elevada.

Dels equips citats, només el refinador mecànic PFI no admet dissenys de major capacitat adients per una planta pilot, per tant és l'únic que requereix la cerca d'una alternativa. L'escollida per aquest projecte és un disc de refí típic utilitzat en les indústries papereres, però cal tenir en compte que no estan dissenyats per treballar amb pastes amb consistències del 10%, sinó per consistències d'entre el 3% i el 4%.

Una altra tasca convenient dins aquesta primera etapa i sempre és la optimització de l'ús dels recursos. En aquest cas, al laboratori, hi ha una etapa de filtració perquè el *pulpejat* es fa amb excés d'aigua. A escala de laboratori aquest ús de l'aigua en excés suposa un cost irrellevant, però del que fa a una planta pilot pot ser un cost amb més pes, així doncs és interessant planificar que a nivell pilot es *pulpejarà* la fibra amb la quantitat d'aigua necessària, estalviant no només aigua, sinó també el filtre i el cost i manteniment que aquest suposaria.

La segona etapa és la hidròlisi enzimàtica, duta a terme dins un reactor de baixa capacitat (uns 5l) adient per el laboratori . El reactor és el cor del procés a la planta pilot i el seu dimensionament serà la base per al dimensionament de tots els altres equips.

Igual que en el *pulpejat* del laboratori, després de la hidròlisi enzimàtica també s'ha filtrat la suspensió per després tornar a afegir-hi aigua per treballar amb una consistència determinada de cares a l'etapa d'homogeneïtzació. En aquest cas també s'estalviarà el filtre per al plantejament de l'escalatge a planta pilot.

Finalment, en l'etapa d'homogeneïtzació al laboratori s'ha utilitzat la homogeneïtzació d'alta pressió i com s'ha explicat a l'apartat 2.3, és un equip fàcilment escalable per ser utilitzat a plantes pilots i industrials.

#### 4.6.1. Determinació del temps de residència

La hidròlisi enzimàtica de CNF és un procés biològic i la seva cinètica és molt complexa, la determinació del temps de residència de la suspensió dins el reactor és completament feta a partir de les observacions fetes a nivell de laboratori. El temps de residència no té per què ser igual en els diferents casos estudiats, per determinar-lo es recorre a les gràfiques de viscositat – temps de les hidròlisis (pg. 26), les de factor de consistència – temps (pg. 38) i els resultats de la caracterització en funció del temps de tractament (pg. 32).

*Taula 4-4. Duracions mínimes necessàries per cada hidròlisi segons tres criteris: l'evolució de la viscositat ( $\eta$ ) en el temps, l'evolució del factor de consistència en el temps i el rendiment de fibril·lació de les CNF obtingut en funció del temps de reacció.*

Dosi	$\eta$ vs t	K vs t	Rendiment
<b>80 g/Ton</b>	120'	120'	240'
<b>160 g/Ton</b>	120'	120'	240'
<b>240 g/Ton</b>	120'	120'	120 <sup>(*)</sup>
<b>320 g/Ton</b>	120'	120'	120 <sup>(*)</sup>

*\*Dades extretes de de la bibliografia [5].*

En les dades de la viscositat enfront el temps, el criteri per la elecció del mínim necessari és l'estabilització de la viscositat; en el cas del factor de consistència s'ha procedit de la mateixa forma. Per els resultats de caracterització s'ha prioritzat els resultats de rendiment de fibril·lació abans que la demanda catiònica o la transmitància, ja que es considera el valor més significatiu. Per cada dosi d'enzim s'escull la durada més gran de la fila corresponent. Així doncs les dosis de 80 i 160 g/Ton el temps de residència serà de quatre hores mentre que per les dosis de 240 i 320 g/Ton el temps de residència es veurà reduït a dues hores.

En el cas de les dosis inferiors a 240 g/Ton, el control de la hidròlisi mitjançant la viscositat no seria possible, doncs els temps d'estabilització de viscositat i el temps necessari per assolir el màxim rendiment són diferents. Entre els 90 minuts i els 240 minuts l'activitat de l'enzim porta a millors resultats, però la monitorització de la viscositat no ho reflecteix, és a dir que el temps de reacció té més pes que la viscositat com a paràmetre de control. No obstant, per les hidròlisis amb càrregues d'enzim de 240 i 320 g/Ton els temps són els mateixos, per tant si que es podria controlar la hidròlisi amb la viscositat en un procés industrial.

#### 4.6.2. Disseny del diagrama de flux de la producció de CNF mitjançant la hidròlisi enzimàtica.

A continuació es mostra el diagrama de blocs del procés pilot inicial, basat en les consideracions esmentades en l'apartat 4.6:

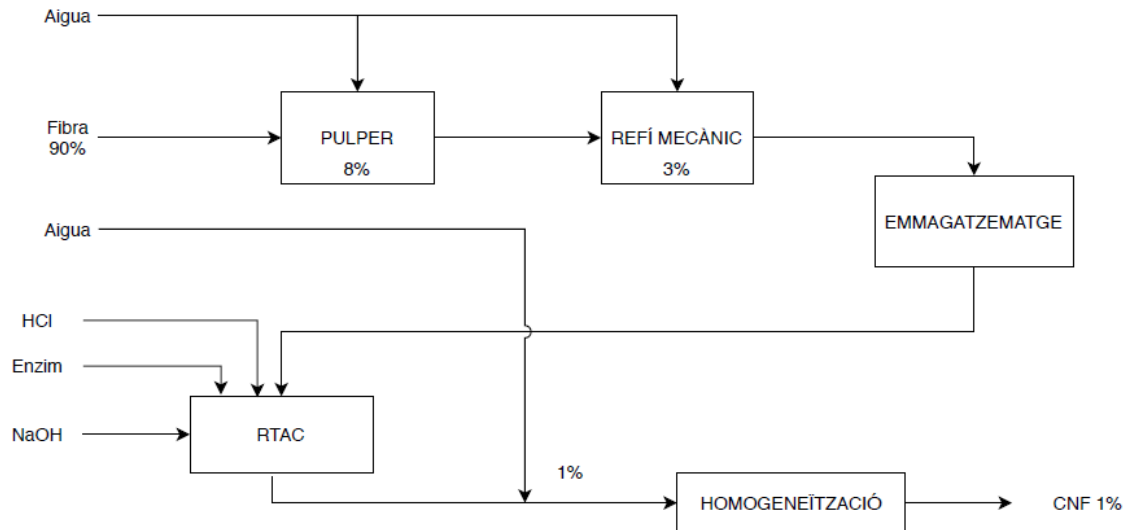


Figura 4-17. Diagrama de blocs base del procés pilot de la producció de CNF mitjançant la hidròlisi enzimàtica.

La fibra que s'utilitza com a matèria primera es suposa una humitat del 10% o una consistència del 90%. En aquest esquema tots els percentatges són consistències en pes, enteses com el percentatge de pes sec de fibra respecte al pes total.

Primer de tot, s'afegeix a la fibra de consistència coneguda aigua fins a assolir una consistència del 8%, adient per *pulpejar* la pasta. Un cop finalitzat el *pulpejat*, la pasta passa a l'etapa del refinat mecànic, on se li afegeix més aigua fins a arribar a una consistència del 3% abans de procedir. Quan ja es té la pasta refinada amb una consistència del 3%, aquesta passa a un tanc d'emmagatzematge on romandrà abans de procedir al tractament enzimàtic. La hidròlisi enzimàtica es durà a terme en un reactor agitat i encamisat, amb sistema de control de temperatura així com altres sistemes de control que es concreten més endavant (veure Figura 4-18). La reacció finalitzarà amb la desnaturalització dels enzims mitjançant l'addició de NaOH concentrat. Després, les fibres hidrolitzades es portaran a una consistència de l'1% abans de passar-les per l'etapa d'homogeneïtzació, després de la qual s'obtidran finalment les CNF.

Seguidament es planteja el diagrama de flux amb informació molt més detalla de cada una de les etapes, dels controladors que s'han escollit i amb els balanços de matèria i energia corresponents, cal recordar que només les hidròlisi de 240 g/Ton i 320 g/Ton són adequades per al diagrama que es presenta.

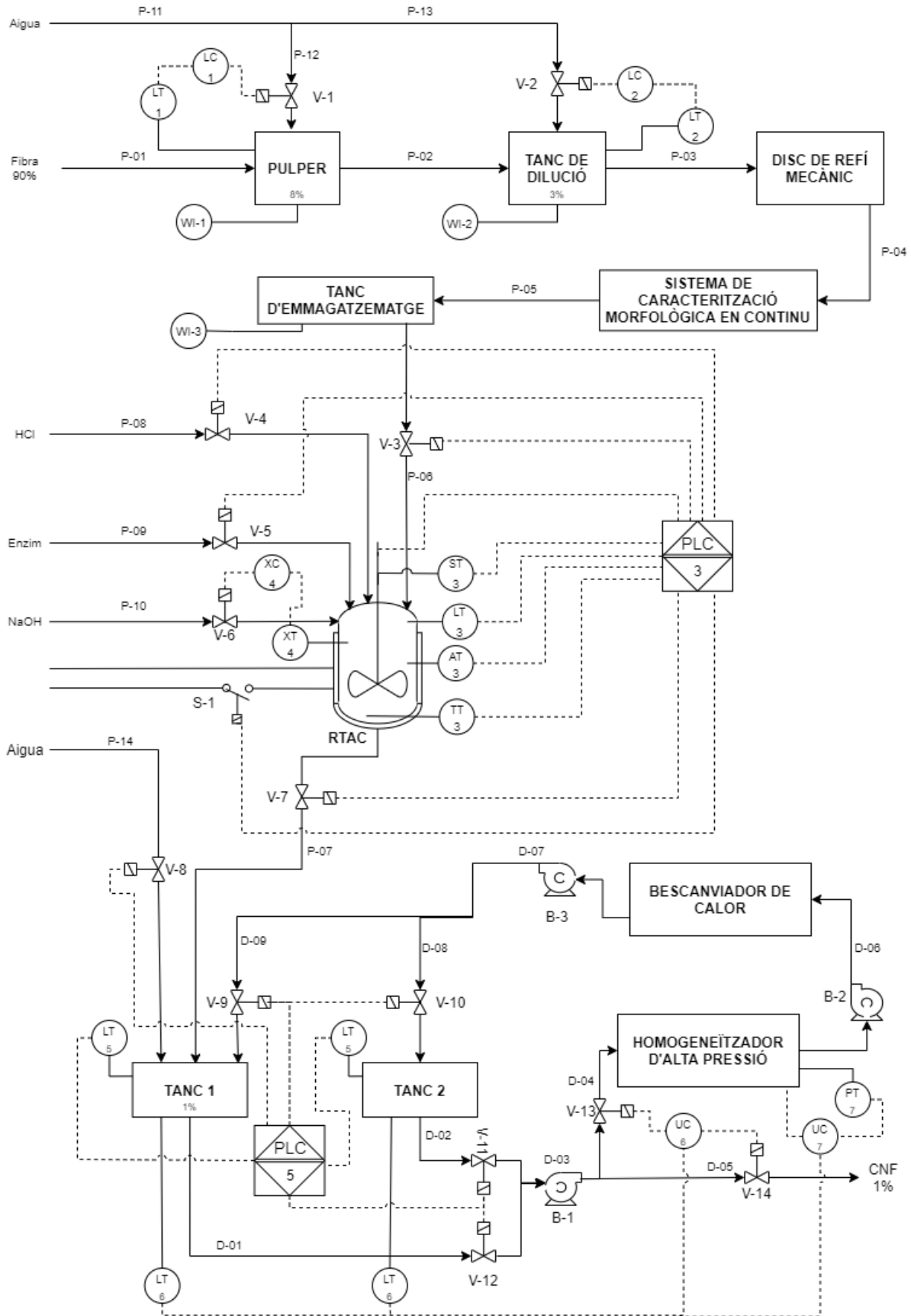


Figura 4-18. Diagrama de flux de la producció de CNF.

El diagrama es divideix en dues etapes: la primera és la del pretractament, incloent el *pulper*, el tanc de dilució, el disc de refí mecànic, el sistema de caracterització morfològica, el tanc d'emmagatzematge i el reactor; la segona és l'etapa d'individualització de nanofibres que inclou els tancs 1 i 2, l'homogeneïtzador i el bescanviador.

L'alimentació del diagrama (P-01) és la mateixa matèria primera utilitzada per al desenvolupament d'aquest projecte, la pasta blanquejada d'eucaliptus amb un 10% d'humitat o 90% de consistència. La primera operació és el *pulpejat* de la fibra amb la quantitat d'aigua necessària per dur-ho a terme amb una consistència del 8%; el primer llaç de control del diagrama s'encarrega del subministrament d'aigua al *pulper* (P-12) mitjançant el control del nivell i l'electrovàlvula V-1.

Després la fibra ja desintegrada i dispersada al 8% de consistència passa al tanc de dilució on s'ajusta la consistència al 3% amb un segon llaç de control de nivell que controla l'entrada d'aigua (P-13) amb la vàlvula V-2. El tanc de dilució conté agitació per assegurar la correcta dispersió de les fibres abans que passin al disc de refí mecànic. Posteriorment al disc hi ha un sistema de caracterització morfològica en continu que permet la detecció de possibles errors en tota la primera etapa de preparació prèvia a la hidròlisi, després la fibra refinada al 3% és emmagatzemada al tanc d'emmagatzematge.

Seguidament, la suspensió fibrosa es carrega al reactor, que consta de dos llaços de control per assegurar el correcte funcionament: un PLC (3) i un llaç senzill (4). El controlador PLC es programa per controlar la seqüència següent: primer la càrrega completa del reactor amb la fibra refinada al 3% (actuació sobre V-3), després l'assoliment de la consigna de temperatura de 50 °C i que es mantindrà fins al final del tractament (S-1), a continuació l'adequació de pH a 5 unitats (V-4). També es controla l'agitació del tanc la consigna del qual s'ajustarà per treballar a *shear rates* no superiors a  $15\text{s}^{-1}$  des del moment en que el tanc s'omple. Un cop assolit un estat estacionari en el que la temperatura, el pH i l'agitació es mantinguin constants s'afegeix l'enzim (V-5), corresponent a una dosi de 240 g/Ton o 320 g/Ton d'enzim. Finalment, coneixent el *shear rate* en que es treballa i la dosi d'enzim, es pot conèixer el valor de viscositat aparent que marca el final de la reacció. Aquest valor de viscositat aparent final serà la consigna que activa l'entrada de NaOH (V-6) per desnaturalitzar l'enzim i continuar cap a l'etapa d'homogeneïtzació. En el moment en que el PLC detecti aquest canvi bruscat en el pH, passarà mitja hora abans de descarregar el tanc (V-7).

La segona etapa conté tres llaços de control, un PLC (5) i dos senzills (6 i 7). Havent finalitzat la hidròlisi, les fibres hidrolitzades passaran al tanc 1, on el PLC portarà la

consistència fins a l'1% (V-8). Un cop assolida la consistència, les fibres seguiran un recorregut cíclic combinant el tanc 1 i el tanc 2 amb l'homogeneïtzació i la refrigeració al bescanviador de calor. Cal tenir en compte un determinat emparellament entre les vàlvules, de forma que quan una està oberta, l'altre està tancada i viceversa. Aquests emparellaments són V-9 amb V-10, V-11 amb V-12 i V-13 amb V-14.

Igual que al laboratori, les passades per l'homogeneïtzador són múltiples i l'augment de pressió és progressiu. Inicialment, el recorregut que seguiran les fibres serà el format per V-12, V-13 i V-10 obertes, les fibres sortiran del tanc 1, passaran per l'homogeneïtzador, després per el bescanviador i es dipositaran al tanc 2 (Figura 4-19).

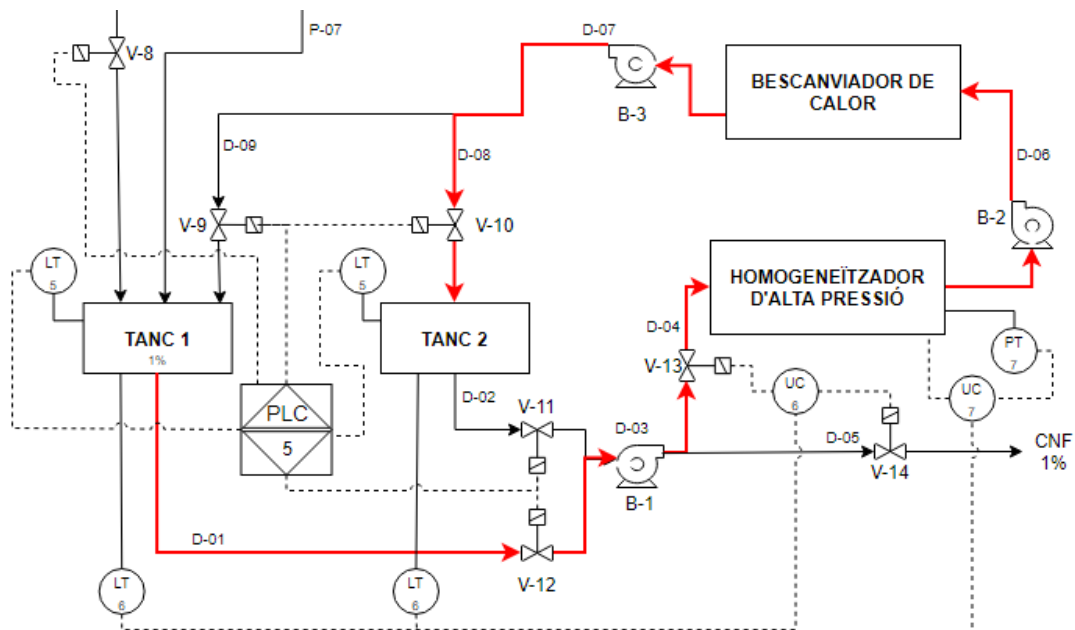


Figura 4-19. Recorregut inicial de l'etapa d'homogeneïtzació de les fibres de cel·lulosa.

Quan el tanc 1 sigui buit, les vàlvules V-12 i V-10 es tancaran, obrint-se V-11 i V-9 i el recorregut de les fibres partirà del tanc 2, passarà per l'homogeneïtzador i el bescanviador i acabarà al tanc 1 (Figura 4-20).

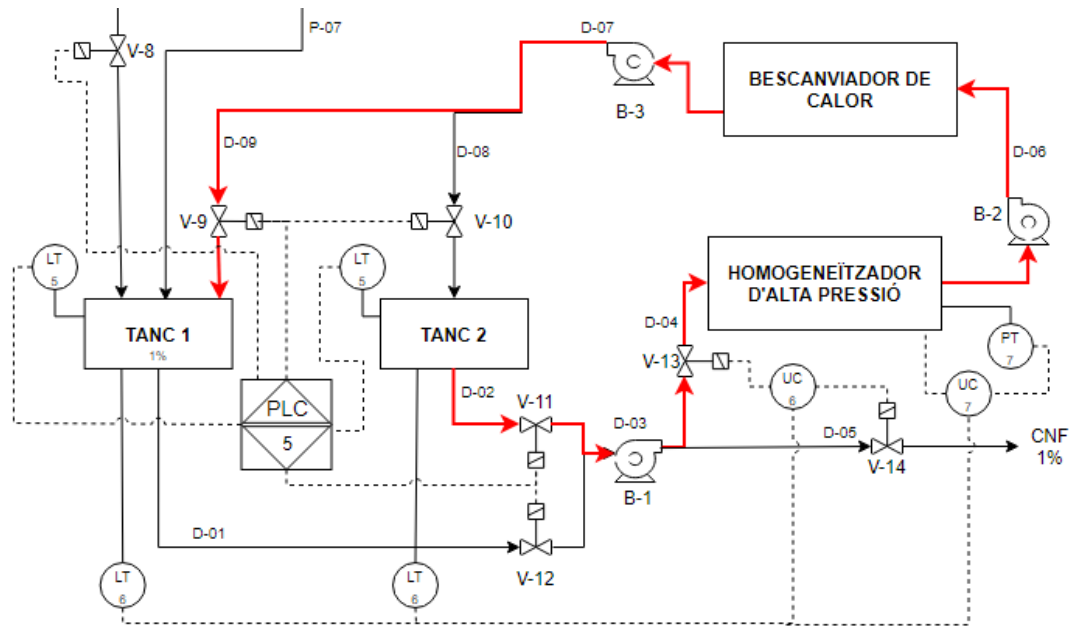


Figura 4-20. Recorregut alternatiu de l'etapa d'homogeneïtzació de les fibres de cel·lulosa.

El controlador PLC actua sobre les vàlvules V-8, V-9, V-10, V-11 i V-12, controla l'alternació dels dos recorreguts explicats. El llaç de control número 7 porta el recompte dels cops que s'han buidat els tancs (n), independentment de quin dels dos. Aquest llaç actua com a controlador de la pressió que s'aplica a les fibres, inicialment ( $n = 0$ ) està a 300 bar, quan  $n = 3$  passa a 600 bar, quan  $n = 6$  augmenta la pressió a 900 bar i quan  $n$  arriba a 9, es reinicia. Per acabar, el llaç de control número 6 també compta els cops que s'han buidat els tancs i quan  $n = 9$ , tanca V-13 i obre V-14, permetent obtenir les CNF com a producte.

#### 4.6.3. Balanç de matèria i energia

En càlculs fets per el balanç de matèria s'ha considerat que l'etapa de preparació i l'etapa de la hidròlisi són processos en *batch*, per tant la base de càlcul no és temporal, sinó que és la quantitat de matèria primera a tractar, que serà 1 kg. Per cada unitat de procés es realitzen balanços globals de matèria i específics com es mostra al següent exemple de balanç de matèria al *pulper*:

$$\text{Balanç global:} \quad M_{P01} + M_{P12} = M_{P02}$$

$$\text{Balanç específic per la fibra:} \quad c_{P01} \cdot M_{P01} = c_{P02} \cdot M_{P02}$$

$$\text{Balanç específic per l'aigua:} \quad (1 - c_{P01}) \cdot M_{P01} + M_{P12} = (1 - c_{P02}) \cdot M_{P02}$$

Ja que només hi ha dos components, la concentració es referirà sempre a la fibra, que és consistència perquè es una concentració en pes (c). Només amb les dues primeres equacions ja es pot solucionar el balanç, obtenint que  $M_{P-02}$  és de 11.25 kg i  $M_{P-12}$  són 10.25 kg.

Taula 4-5. Resultats del balanç de matèria per la part del procés en batch, en kg.

	<b>fibra</b>	<b>aigua</b>	<b>HCl*</b>	<b>Enzim*</b>	<b>NaOH*</b>	<b>TOTAL</b>
<b>P-01</b>	0,9	0,1	0	0	0	1
<b>P-02</b>	0,9	10,35	0	0	0	11,25
<b>P-03</b>	0,9	29,1	0	0	0	30
<b>P-04</b>	0,9	29,1	0	0	0	30
<b>P-05</b>	0,9	29,1	0	0	0	30
<b>P-06</b>	0,9	29,1	0	0	0	30
<b>P-07</b>	0,9	29,1	0,03	14,4	0,01	30,01
<b>P-08</b>	0	0	0,03	0	0	0,00
<b>P-09</b>	0	0	0	14,4	0	0,01
<b>P-10</b>	0	0	0	0	0,01	0,00
<b>P-11</b>	0	29	0	0	0	29,00
<b>P-12</b>	0	10,25	0	0	0	10,25
<b>P-13</b>	0	18,75	0	0	0	18,75
<b>P-14</b>	0	60	0	0	0	60

\* Els valors de massa de HCl, enzim i NaOH són en grams dins les columnes específiques i passats a kg per la columna dels totals.

Taula 4-6. Composicions en percentatge en massa dels fluxos corresponents a la part del procés en batch.

	<b>fibra</b>	<b>aigua</b>	<b>HCl</b>	<b>Enzim</b>	<b>NaOH</b>	<b>TOTAL</b>
<b>P-01</b>	0,9	0,1	0	0	0	1
<b>P-02</b>	0,08	0,92	0	0	0	1
<b>P-03</b>	0,03	0,97	0	0	0	1
<b>P-04</b>	0,03	0,97	0	0	0	1
<b>P-05</b>	0,03	0,97	0	0	0	1
<b>P-06</b>	0,03	0,97	0	0	0	1
<b>P-07</b>	0,03	0,97	0	0,0005	0	1
<b>P-08</b>	0	0	1	0	0	1
<b>P-09</b>	0	0	0	1	0	1
<b>P-10</b>	0	0	0	0	1	1
<b>P-11</b>	0	1	0	0	0	1
<b>P-12</b>	0	1	0	0	0	1
<b>P-13</b>	0	1	0	0	0	1
<b>P-14</b>	0	1	0	0	0	1

L'etapa final d'homogeneïtzació és un procés en continu, la base de càlcul és 1 L/h, considerant la densitat del fluid igual a la de l'aigua, la base és 1 kg/h. Al tractar-se d'un circuit cíclic amb una sola entrada i una sola sortida, l'etapa d'homogeneïtzació només té un cabal màssic, constant en tot moment.



Taula 4-7. Cabal màssic i consistència en l'etapa d'homogeneïtzació.

	<b>fibra</b>	<b>aigua</b>	<b>TOTAL</b>
<b><math>\dot{m}</math> (kg/h)</b>	0,01	0,99	1
<b>c (w/w)</b>	0,01	0,99	1

En aquest cas però, si que cal un balanç energètic ja que hi ha un bescanviador. Disposant del calor específic del fluid (es considera igual al de l'aigua,  $c_p = 4.18 \text{ J/gK}$ ) i el cabal màssic (kg/s), es pot obtenir l'expressió de la calor necessària per reduir la temperatura del flux de CNF:

$$q = \dot{m} \cdot c_p \cdot \Delta T$$

$$\dot{m} = 1 \text{ kg/h} = 0.27 \hat{=} \text{ g/s}$$

$$\frac{q}{\Delta T} = 0.27 \hat{=} \cdot 4.18 = 1.16 \text{ W/K}$$

És a dir, per reduir  $1 \text{ }^\circ\text{C}$  la temperatura d'1 kg/h de CNF caldrà extreure 1.16 Watts.

Tot seguit es realitzen els càlculs amb dades reals d'un bescanviador de carcassa i tubs a contracorrent. Es disposen de les dades de temperatura d'entrada i sortida de les CNF (veure Taula 4-8), del cabal màssic de CNF i es manté la consideració que el calor específic de les CNF és el de l'aigua. Així doncs per una banda es calcula la calor que s'ha d'extreure de les CNF, en kW:

$$\dot{m} = 2000 \text{ L/h} = 2000 \text{ kg/h} = 0.5 \hat{=} \text{ kg/s}$$

$$q_1 = \dot{m} \cdot c_p \cdot (T_e - T_s) = 0.5 \hat{=} \cdot 4.18 \cdot (20 - 17.28) = 6.32 \text{ kW}$$

Per altra banda, es disposa del coeficient global de transmissió de calor del bescanviador, així com l'àrea d'intercanvi i es treballa amb un règim permanent considerant que el fluid refrigerant es manté a una temperatura constant de  $5 \text{ }^\circ\text{C}$ :

$$q_2 = U \cdot A \cdot \Delta T_{LM}$$

$$\Delta T_{LM} = \frac{\Delta T_a - \Delta T_b}{\ln \left( \frac{\Delta T_a}{\Delta T_b} \right)}$$

$$\Delta T_a = T_{s,CNF} - T_0$$

$$\Delta T_b = T_{e,CNF} - T_0$$

On  $U$  és el coeficient global de transmissió de calor en  $\text{W/m}^2\text{K}$ ,  $A$  és l'àrea de bescanvi de calor en  $\text{m}^2$ ,  $T_{s,CNF}$  és la temperatura de sortida de les CNF en K,  $T_{e,CNF}$  és la

temperatura d'entrada de les CNF en K i  $T_0$  és la temperatura constant del fluid refrigerant en K.

$$q_2 = 650 \cdot 0.84 \cdot \frac{17.28 - 20}{\ln\left(\frac{17.28 - 5}{20 - 5}\right)} = 7422 \text{ W} = 7.42 \text{ kW}$$

La calor que el bescanviador és capaç d'extreure és major que la mínima calculada ( $q_1$ ), així doncs el bescanvi de calor és possible. Per a totes les altres dades aparellades de temperatura d'entrada i de sortida de CNF s'han realitzat els mateixos càlculs, obtenint:

*Taula 4-8. Temperatures d'entrada i sortida del flux de CNF i calors 1 i 2 calculades segons la metodologia vista.*

$T_{e,CNF}$ (°C)	$T_{s,CNF}$ (°C)	$q_1$ (kW)	$q_2$ (kW)
20	17,28	6,32	7,42
30	25,18	11,19	12,29
40	33,09	16,05	17,15
50	40,99	20,92	22,02
60	48,9	25,78	26,89
70	56,8	30,65	31,75
80	64,7	35,53	36,61
90	72,61	40,38	41,48

En tots els casos la capacitat del bescanviador és suficient per cobrir les necessitats de refrigeració de les CNF.

## 5. Conclusions

Després d'analitzar els resultats obtinguts en el desenvolupament d'aquest projecte i recordant els objectius marcats a l'inici, s'extreuen un seguit de conclusions:

L'evolució de la potència al llarg de la hidròlisi enzimàtica amb diferents càrregues d'enzim no ha presentat canvis significatius, es manté en rangs estrets de valors per totes les càrregues d'enzim testades. És per això que queda descartada com a possible paràmetre de control de la hidròlisi enzimàtica.

La viscositat aparent en canvi, sí que ha mostrat canvis significatius al llarg de les hidròlisis per tant, no es descarta com a possible paràmetre de control de la hidròlisi enzimàtica. S'ha relacionat l'evolució de la viscositat amb el temps de tractament i amb el *shear rate* en que les mostres han estat testades, s'ha observat com per a *shear rates* baixos s'aprecia la variació de la viscositat al llarg de la hidròlisi. La trajectòria és potencial i als 120 minuts ja està estabilitzada en tots els casos de dosatge d'enzim.

La producció i posterior caracterització de CNF corresponents a temps de tractament diferents ha permès lligar les propietats finals de les CNF amb el temps durant el que han estat hidrolitzades, per cada dosi d'enzim. S'ha observat que per càrregues d'enzim de 80 g/Ton i 160 g/Ton, el temps de tractament és un paràmetre molt rellevant per assegurar les millors propietats de les CNF finals doncs les propietats de les CNF corresponents a quatre hores de tractament són significativament superiors a aquelles de menor temps de tractament. Per les càrregues de 240 g/Ton i 320 g/Ton, la rellevància del temps és menor, els resultats de la caracterització corresponents a quatre hores de tractament i a dues hores de tractament són similars.

Si es compara el temps necessari per l'assoliment de la millor qualitat en les CNF finals amb el moment d'estabilització de l'evolució de la viscositat en el temps de tractament, els valors difereixen molt significativament en els dosatges d'enzim de 80 g/Ton i 160 g/Ton, però no per les dosis de 240 g/Ton i 320 g/Ton.

El control de la hidròlisi enzimàtica mitjançant la viscositat aparent és possible per als casos d'hidròlisi amb una càrrega d'enzim de 240 g/Ton o 320 g/Ton, així doncs s'ha dissenyat un procés semicontinu de producció de CNF on el final del tractament enzimàtic el marca la viscositat.

## 6. Pressupost i planificació

La planificació global del projecte queda resumida en el diagrama de Gantt que s'exposa a continuació. El diagrama s'ha anat actualitzant al llarg de tota la durada del projecte i aquest ha estat el resultat:

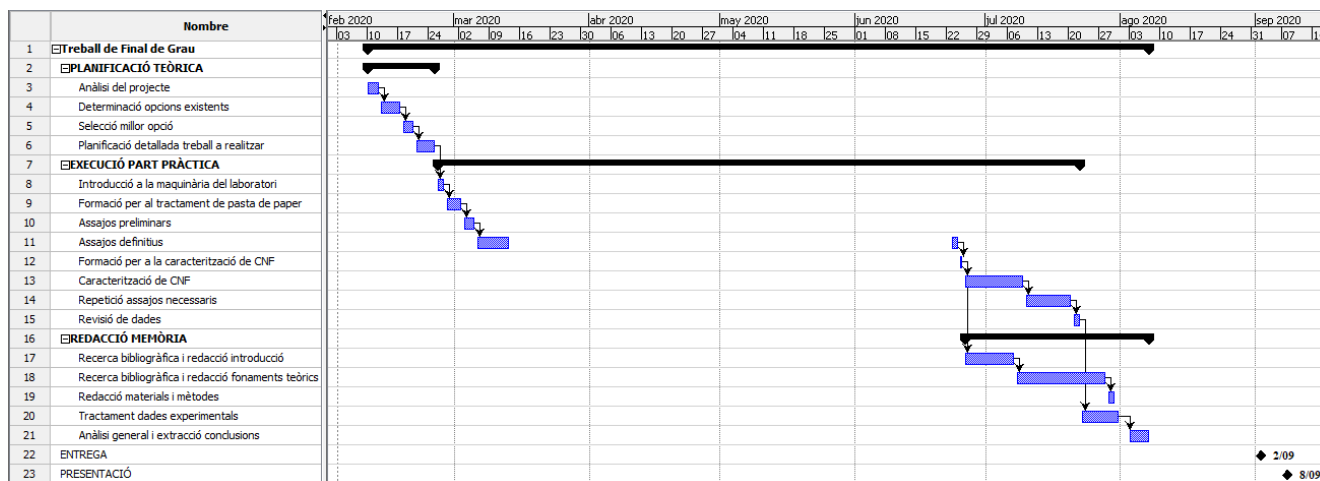


Figura 6-1. Diagrama de Gantt del projecte.

La figura anterior mostra l'evolució real del projecte, tenint en compte disponibilitat d'horaris del laboratori. La primera fase és completament teòrica i consisteix en una primera planificació del que es durà a terme i com es durà a terme, buscant l'optimització del temps i recursos materials que s'hauran d'invertir.

L'inici de la segona fase el marca l'entrada al laboratori, que va començar per una breu introducció a la maquinària que s'hauria d'utilitzar abans de començar la formació pràctica. Els assajos preliminars van permetre que s'agafés la pràctica necessària amb la maquinària del laboratori i realitzar proves per escollir les millors condicions de treball per la hidròlisi, com ara quina era la pala més adequada per l'agitació o la millor forma d'extreure mostres del reactor. L'última part de la fase experimental era la caracterització de les CNF, per lo que es va dur a terme una formació teòrica prèvia. Degut a l'aturada conseqüència de la pandèmia, molts assajos es van haver de repetir, a més d'acabar la feina que encara s'havia de fer.

Paral·lelament a l'assistència al laboratori i a la pandèmia, la redacció de la memòria es va anar duent a terme, començant per els fonaments teòrics. S'esperava entregar el projecte a la convocatòria de juny, però no ha estat possible degut a la pandèmia.

Per a la realització del projecte no s'ha necessitat contractar cap servei extern, tota l'experimentació s'ha dut a terme a les instal·lacions de la Universitat de Girona. El cost del projecte es mostra a continuació:

Taula 6-1. Pressupost del projecte.

<b>Assumpte</b>	<b>Preu unitari (€/u)</b>	<b>Unitats (u)</b>	<b>Total (€)</b>
<b>Mà d'obra</b>	15	560	8400
<b>Materials diversos</b>	150	1	150
<b>Subministraments</b>			1260
<b>TOTAL</b>			<b>9810</b>

Els materials diversos inclouen els reactius de laboratori utilitzats així com el material, els subministraments (electricitat i aigua) s'han calculat en base a les hores al laboratori.

## 7. Bibliografia

- [1] 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, doi: 10.1007/s10570-017-1394-7.
- [2] B. Wang, M. Sain, and K. Oksman, “Study of structural morphology of hemp fiber from the micro to the nanoscale,” *Appl. Compos. Mater.*, vol. 14, no. 2, pp. 89–103, 2007, doi: 10.1007/s10443-006-9032-9.
- [3] 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, doi: 10.1021/acs.est.5b02676.
- [4] Future Markets Inc., “The Global Market for Cellulose Nanofibers to 2030,” no. August, 2018.
- [5] 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, doi: 10.1007/s10570-016-0889-y.
- [6] “Informe anual de indicadores.” Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación, 2018.
- [7] “Avance Estadística Forestal.” Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación, 2018, doi: 10.1017/CBO9781107415324.004.
- [8] “Proceso de elaboración de la celulosa | Ence.” <https://ence.es/biofabricas/proceso-de-elaboracion-de-la-celulosa/> (accessed May 12, 2020).
- [9] Z. Khatri, G. Mayakrishnan, Y. Hirata, K. Wei, and I. S. Kim, “Cationic-cellulose nanofibers: Preparation and dyeability with anionic reactive dyes for apparel application,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 91, no. 1, pp. 434–443, 2013, doi: 10.1016/j.carbpol.2012.08.046.
- [10] M. Pääkko *et al.*, “Enzymatic hydrolysis combined with mechanical shearing and high-pressure homogenization for nanoscale cellulose fibrils and strong gels,” *Biomacromolecules*, vol. 8, no. 6, pp. 1934–1941, 2007, doi: 10.1021/bm061215p.
- [11] T. Zimmermann, N. Bordeanu, and E. Strub, “Properties of nanofibrillated

- cellulose from different raw materials and its reinforcement potential,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 79, no. 4, pp. 1086–1093, 2010, doi: 10.1016/j.carbpol.2009.10.045.
- [12] M. Jonoobi *et al.*, “Different preparation methods and properties of nanostructured cellulose from various natural resources and residues: a review,” *Cellulose*. 2015, doi: 10.1007/s10570-015-0551-0.
- [13] P. L. Bragd, H. Van Bekkum, and A. C. Besemer, “TEMPO-mediated oxidation of polysaccharides: Survey of methods and applications,” *Top. Catal.*, vol. 27, no. 1–4, pp. 49–66, 2004, doi: 10.1023/B:TOCA.0000013540.69309.46.
- [14] A. Isogai, T. Saito, and H. Fukuzumi, “TEMPO-oxidized cellulose nanofibers,” *Nanoscale*. 2011, doi: 10.1039/c0nr00583e.
- [15] Tsuguyuki Saito, Satoshi Kimura, Yoshiharu Nishiyama, and Akira Isogai, “Cellulose Nanofibers Prepared by TEMPO-Mediated Ox,” *Biomacromolecules*, vol. 8, pp. 2485–2491, 2007.
- [16] M. Henriksson, G. Henriksson, L. A. Berglund, and T. Lindström, “An environmentally friendly method for enzyme-assisted preparation of microfibrillated cellulose (MFC) nanofibers,” *Eur. Polym. J.*, 2007, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2007.05.038.
- [17] R. J. Moon, A. Martini, J. Nairn, J. Simonsen, and J. Youngblood, *Cellulose nanomaterials review: Structure, properties and nanocomposites*, vol. 40, no. 7. 2011.
- [18] A. Chaker and S. Boufi, “Cationic nanofibrillar cellulose with high antibacterial properties,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 131, pp. 224–232, 2015, doi: 10.1016/j.carbpol.2015.06.003.
- [19] T. Salmi, D. Valtakari, E. Paatero, B. Holmbom, and R. Sjöholm, “Kinetic Study of the Carboxymethylation of Cellulose,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 33, no. 6, pp. 1454–1459, 1994, doi: 10.1021/ie00030a004.
- [20] P. Tingaut, C. Eyholzer, and T. Zimmerm, “Functional Polymer Nanocomposite Materials from Microfibrillated Cellulose,” *Adv. Nanocomposite Technol.*, no. January 2014, 2011, doi: 10.5772/20817.
- [21] “Pulp Refining: principal, important, and crucial unit process during paper-making.” <https://www.linkedin.com/pulse/pulp-refining-principal-important-crucial-unit-during-sinke> (accessed Jun. 01, 2020).
- [22] A. F. Turbak, F. W. Snyder, and K. R. Sandberg, “Microfibrillated cellulose, a new

- cellulose product: Properties, uses, and commercial potential," *J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp.*, vol. 37, pp. 815–827, 1983.
- [23] T. Zimmermann, E. Pöhler, and T. Geiger, "Cellulose fibrils for polymer reinforcement," *Adv. Eng. Mater.*, vol. 6, no. 9, pp. 754–761, 2004, doi: 10.1002/adem.200400097.
- [24] T. Taniguchi and K. Okamura, "New films produced from microfibrillated natural fibres," *Polym. Int.*, vol. 47, no. 3, pp. 291–294, 1998, doi: 10.1002/(SICI)1097-0126(199811)47:3<291::AID-PI11>3.0.CO;2-1.
- [25] K. L. Spence, R. A. Venditti, O. J. Rojas, Y. Habibi, and J. J. Pawlak, "A comparative study of energy consumption and physical properties of microfibrillated cellulose produced by different processing methods," *Cellulose*, vol. 18, no. 4, pp. 1097–1111, 2011, doi: 10.1007/s10570-011-9533-z.
- [26] A. Khan, K. D. Vu, G. Chauve, J. Bouchard, B. Riedl, and M. Lacroix, "Optimization of microfluidization for the homogeneous distribution of cellulose nanocrystals (CNCs) in biopolymeric matrix," *Cellulose*, vol. 21, no. 5, pp. 3457–3468, 2014, doi: 10.1007/s10570-014-0361-9.
- [27] 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, doi: 10.15376/biores.10.3.5330-5344.
- [28] I. González, S. Boufi, M. A. Pèlach, M. Alcalà, F. Vilaseca, and P. Mutjé, "Nanofibrillated cellulose as paper additive in eucalyptus pulps," *BioResources*, 2012, doi: 10.15376/biores.7.4.5167-5180.
- [29] A. Sorrentino, G. Gorrasi, and V. Vittoria, "Potential perspectives of bio-nanocomposites for food packaging applications," *Trends in Food Science and Technology*. 2007, doi: 10.1016/j.tifs.2006.09.004.
- [30] Z. Fang *et al.*, "Novel nanostructured paper with ultrahigh transparency and ultrahigh haze for solar cells," *Nano Lett.*, 2014, doi: 10.1021/nl404101p.
- [31] A. Walcarius, S. D. Minter, J. Wang, Y. Lin, and A. Merkoçi, "Nanomaterials for bio-functionalized electrodes: Recent trends," *J. Mater. Chem. B*, 2013, doi: 10.1039/c3tb20881h.
- [32] A. Du, B. Zhou, Z. Zhang, and J. Shen, "A special material or a new state of matter: A review and reconsideration of the aerogel," *Materials (Basel)*, 2013, doi: 10.3390/ma6030941.



- [33] X. J. Huang, P. C. Chen, F. Huang, Y. Ou, M. R. Chen, and Z. K. Xu, "Immobilization of *Candida rugosa* lipase on electrospun cellulose nanofiber membrane," *J. Mol. Catal. B Enzym.*, 2011, doi: 10.1016/j.molcatb.2011.02.010.
- [34] L. Zhang, T. J. Menkhaus, and H. Fong, "Fabrication and bioseparation studies of adsorptive membranes/felts made from electrospun cellulose acetate nanofibers," *J. Memb. Sci.*, 2008, doi: 10.1016/j.memsci.2008.03.030.
- [35] N. Lin and A. Dufresne, "Nanocellulose in biomedicine: Current status and future prospect," *Eur. Polym. J.*, vol. 59, pp. 302–325, 2014, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2014.07.025.
- [36] E. M. Cadena, A. Iulia Chriac, F. I. Javier Pastor, P. Diaz, T. Vidal, and A. L. Torres, "Use of cellulases and recombinant cellulose binding domains for refining TCF kraft pulp," *Biotechnol. Prog.*, vol. 26, no. 4, pp. 960–967, 2010, doi: 10.1002/btpr.411.
- [37] L. P. Walker and D. B. Wilson, "Enzymatic hydrolysis of cellulose: An overview," *Bioresour. Technol.*, 1991, doi: 10.1016/0960-8524(91)90095-2.
- [38] L. Hildén, P. Våljamäe, and G. Johansson, "Surface character of pulp fibres studied using endoglucanases," *J. Biotechnol.*, 2005, doi: 10.1016/j.jbiotec.2005.05.001.
- [39] R. K. Sinnott and G. Towler, *Chemical Engineering Design*. 2013.
- [40] "REFINADOR CARGA AUTOMÁTICA PFI IDM | IDM Test." <https://www.idmtest.com/productos/refinador-carga-automatica-pfi-idm> (accessed Jul. 14, 2020).
- [41] "Reómetro de rotación PCE-RVI 2 V1R | PCE Instruments." [https://www.pce-instruments.com/espanol/laboratorio/instrumento-de-laboratorio/reometro-pce-instruments-re\\_metro-de-rotaci\\_n-pce-rvi-2-v1r-det\\_4266736.htm?\\_list=qr.art&\\_listpos=1](https://www.pce-instruments.com/espanol/laboratorio/instrumento-de-laboratorio/reometro-pce-instruments-re_metro-de-rotaci_n-pce-rvi-2-v1r-det_4266736.htm?_list=qr.art&_listpos=1) (accessed Jul. 14, 2020).
- [42] "MORFI COMPACT TECHPAP FIBER ANALYZER | IDM Test." <https://www.idmtest.com/products/morfi-compact-techpap-fiber-analyzer> (accessed Aug. 03, 2020).
- [43] "Homogenizers Table top." <https://www.gea.com/en/products/homogenizers/laboratory-homogenizers/homogenizers-table-top.jsp> (accessed Jul. 14, 2020).
- [44] "PRODUCT SHEET MÜTEK TM PCD-04 PARTICLE CHARGE DETECTOR."

- [45] 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*, 2016, doi: 10.1007/s10570-015-0807-8.
- [46] "Potencial Zeta - Lenntech." <https://www.lenntech.es/potential-zeta.htm> (accessed Jun. 08, 2020).

## 8. Annexos

### 8.1. ANNEX 1: ajust de les corbes de viscositat – *shear rate* de les hidròlisis a corbes potencials

Taula 8-1. Resultats dels ajustaments de les corbes viscositat - *shear rate* a corbes potencials i valors dels factors  $n$  i  $K$  de l'equació de Ostwal-De Waele obtinguts.

Hidròlisi	mostra (min)	a	b	R <sup>2</sup>	K	n
80 g/Ton	0	9332,2	-0,8387	0,9898	9332,2	0,1613
	15	5460,5	-0,7479	0,9892	5460,5	0,2521
	30	4656,8	-0,7251	0,9928	4656,8	0,2749
	45	4937,8	-0,8265	0,9952	4937,8	0,1735
	60	4118,4	-0,7853	0,9918	4118,4	0,2147
	75	2913,6	-0,6802	0,9861	2913,6	0,3198
	90	2831,5	-0,6691	0,9521	2831,5	0,3309
	120	3106,9	-0,7371	0,9934	3106,9	0,2629
	150	2967,0	-0,6950	0,99	2967,0	0,3050
	180	3977,0	-0,7809	0,9831	3977,0	0,2191
	210	2852,9	-0,6850	0,9521	2852,9	0,3150
	240	3746,8	-0,7487	0,9634	3746,8	0,2513
160 g/Ton	0	10222,2	-0,8021	0,9853	10222,2	0,1979
	15	5794,0	-0,7342	0,9773	5794,0	0,2658
	30	4516,1	-0,6494	0,9987	4516,1	0,3506
	45	4473,6	-0,6743	0,9491	4473,6	0,3257
	60	3319,7	-0,6296	0,9827	3319,7	0,3704
	75	4045,8	-0,7228	0,949	4045,8	0,2772
	90	2668,4	-0,6325	0,9699	2668,4	0,3675
	120	2889,8	-0,6147	0,9836	2889,8	0,3853
	150	2570,0	-0,6091	0,9727	2570,0	0,3909
	180	2552,6	-0,6599	0,9977	2552,6	0,3401
	210	2730,6	-0,6060	0,9699	2730,6	0,3940
	240	2221,5	-0,5955	0,993	2221,5	0,4045
240 g/Ton	0	13135,2	-0,9573	0,9937	13135,2	0,0427
	15	7223,0	-0,7995	0,9926	7223,0	0,2005
	30	5412,0	-0,7713	0,9851	5412,0	0,2287
	45	3798,8	-0,7923	0,9872	3798,8	0,2077
	60	3554,6	-0,7474	0,9911	3554,6	0,2526
	75	3052,6	-0,7057	0,998	3052,6	0,2943
	90	3589,9	-0,7257	0,9261	3589,9	0,2743
	120	2629,8	-0,6739	0,9788	2629,8	0,3261
	150	2492,9	-0,6786	0,9921	2492,9	0,3214
	180	2705,9	-0,7710	0,9753	2705,9	0,2290
	210	2156,2	-0,6406	0,9261	2156,2	0,3594

	240	2102,8	-0,6748	0,9887	2102,8	0,3252
	0	10716,2	-0,8486	0,9926	10716,2	0,1514
	15	8503,4	-0,9096	0,9871	8503,4	0,0904
	30	4499,5	-0,7844	0,9753	4499,5	0,2156
	45	2926,1	-0,7066	0,9936	2926,1	0,2934
	60	3233,6	-0,6719	0,9942	3233,6	0,3281
<b>320 g/Ton</b>	75	3192,8	-0,6991	0,9933	3192,8	0,3009
	90	2280,1	-0,7351	0,9832	2280,1	0,2649
	120	2376,6	-0,7429	0,965	2376,6	0,2571
	150	3004,6	-0,7279	0,9779	3004,6	0,2721
	180	2483,6	-0,7049	0,9923	2483,6	0,2951
	210	2802,0	-0,7624	0,9832	2802,0	0,2376
	240	2529,6	-0,6677	0,9842	2529,6	0,3323

## 8.2. ANNEX 2: ajust de les corbes de viscositat – shear rate de les CNF a corbes potencials

Taula 8-2. . Resultats dels ajustaments de les corbes viscositat - shear rate a corbes potencials.

Mostra	a	b	R <sup>2</sup>
<b>80 g/ton - 30'</b>	1878	-0,6936	0,903
<b>80 g/ton - 60'</b>	2829,8	-0,7363	0,9604
<b>80 g/ton - 240'</b>	2156,4	-0,7181	0,9575
<b>160 g/ton - 30'</b>	1976,9	-0,7090	0,9479
<b>160 g/ton - 60'</b>	3177,5	-0,7403	0,9562
<b>160 g/ton - 240'</b>	1991,8	-0,7102	0,9342
<b>240 g/ton - 30'</b>	3246,1	-0,6733	0,9755
<b>240 g/ton - 60'</b>	2063	-0,7088	0,9401
<b>240 g/ton - 240'</b>	3859,5	-0,7807	0,9759
<b>320 g/ton - 30'</b>	1939,8	-0,8038	0,9365
<b>320 g/ton - 60'</b>	4306	-0,7733	0,97
<b>320 g/ton - 240'</b>	2515,6	-0,7302	0,9715

### 8.3. ANNEX 3: taula resum especificacions dels equips presents al diagrama de flux

Taula 8-3. Especificacions dels principals equips del diagrama de flux.

<b>PULPER</b>	
Rotor	helicoidal
Capacitat	1000 L
<b>DISC DE REFÍ</b>	
Capacitat	2000 L/h
°SR	34
<b>REACTOR</b>	
Tipus	RTAC encamisat
Capacitat	1000 L
<b>HOMOGENEÏZADOR</b>	
Capacitat	2000 L/h
Rang de treball	0 - 2000 bar
<b>BESCANVIADOR</b>	
Tipus	tubs i carcassa
Circulació	contracorrent
Àrea de bescanvi	0,84 m <sup>2</sup>