

## Treball final de grau

**Estudi:** Grau en Enginyeria Química

**Títol:** Monitorització i control d'un procés d'oxidació de cel·lulosa catalitzat per TEMPO: anàlisi de la dinàmica d'un procés en continu

**Document:** Memòria

**Alumne:** Morante Jurado, Antonio

**Tutor:** Delgado Aguilar, Marc

**Departament:** EQATA

**Àrea:** Enginyeria Química

**Convocatòria (mes/any):** Juny 2021

# Índex

---

Índex.....	i
Índex de taules .....	iv
Índex de figures .....	vi
Agraïments .....	viii
1 Introducció i Estat de l'Art.....	1
1.1 Fibres lignocel·lulòsiques .....	1
1.1.1 Composició química de la fibra .....	1
1.1.2 Estructura de la fibra.....	3
1.1.3 Obtenció de les fibres de lignocel·lulosa.....	4
1.2 Nanocel·lulosa .....	6
1.2.1 Nanofibres de cel·lulosa .....	6
1.3 Mètodes de producció de nanofibres.....	7
1.3.1 Oxidació catalitzada per TEMPO a pH bàsic .....	9
1.4 Rellevància de les CNF.....	14
1.5 Nanofibres de cel·lulosa: Aplicacions i Potencials Mercats .....	16
1.5.1 CNF al sector dels compòsits .....	16
1.5.2 CNF a la indústria automotriu .....	18
1.5.3 CNF al paper i al cartró.....	19
1.5.4 CNF als dispositius mèdics i higiene.....	20
1.5.5 CNF als aerogels .....	21
1.5.6 CNF a la filtració .....	22
1.6 Limitacions dels processos de producció i caracterització.....	24
1.6.1 Limitacions als pretractaments .....	24
1.6.2 Limitacions als processos de desestructuració i caracterització de les CNF	25
1.6.3 Els reptes actuals a la integració del procés i l'escalat.....	26
2 Objectius, justificació i abast .....	27
2.1 Justificació del projecte .....	27
2.2 Objectius.....	27

Monitorització i control d'un procés d'oxidació de cel·lulosa catalitzat per TEMPO:  
anàlisi de la dinàmica d'un procés en continu.

2.3	Abast.....	28
3	Materials, equips i mètodes.....	29
3.1	Localització .....	29
3.2	Materials. ....	29
3.2.1	Pasta química blanquejada d'eucaliptus (BKHP). ....	29
3.2.2	Hidròxid de sodi (NaOH).....	29
3.2.3	Bromur sòdic (NaBr) .....	29
3.2.4	2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-oxyl (TEMPO).....	29
3.2.5	Hipoclorit Sòdic (NaClO).....	30
3.2.6	Blau de metilè.....	30
3.2.7	Tampó borat (pH 8,5) .....	30
3.3	Mètodes .....	30
3.3.1	Balança gravimètrica .....	30
3.3.2	Púlper .....	31
3.3.3	Oxidació TEMPO a escala de laboratori .....	31
3.3.4	Determinació de la taxa de grups carboxils .....	32
3.3.5	Procés de desestructuració mecànica de les nanofibres de cel·lulosa... 35	
3.3.6	Caracterització de les nanofibres de cel·lulosa .....	35
3.3.7	Determinació de la concentració d'hipoclorit.....	37
3.3.8	Presa de mostra i dades de la reacció en discontinu .....	38
3.3.9	Presa de mostra i dades de la reacció en continu.....	39
4	Resultats i discussió.....	41
4.1	Estudis discontinus. ....	41
4.1.1	Influència de la temperatura a la reacció d'oxidació TEMPO. ....	41
4.1.2	Influència de la concentració d'agent oxidant (NaClO) a la reacció d'oxidació TEMPO. ....	45
4.1.3	Influència de la concentració de catalitzador TEMPO a la reacció d'oxidació TEMPO. ....	46
4.2	Assajos en continu .....	48
4.2.1	Càlcul teòric del temps de residència mínim a un reactor RTAC.....	49

Monitorització i control d'un procés d'oxidació de cel·lulosa catalitzat per TEMPO:  
anàlisi de la dinàmica d'un procés en continu.

4.2.2	Relació de cabals a l'entrada del RTAC.....	50
4.2.3	Muntatge Experimental.....	51
4.2.4	Proves en continu.....	54
4.2.5	Caracterització de les CNF produïdes a base de fibres oxidades en continu.....	60
4.3	Model dinàmic del procés.....	61
4.4	Proposta de diagrama P&ID del reactor.....	66
4.4.1	Desenvolupament del disseny del P&ID.....	67
4.4.2	Relació de llaços de control amb els objectius.....	67
5	Conclusions.....	69
5.1	Perspectives i recerca futura.....	70
6	Resum pressupost.....	72
6.1	Càlcul de costos.....	72
6.2	Material.....	72
6.3	Mà d'obra.....	73
6.4	Cost total del projecte.....	73
7	Diagrama de Gantt.....	75
8	Bibliografia.....	79
9	Annexos.....	84
9.1	Annex A: Dades de l'estudi de temperatures.....	84
9.2	Annex B: Dades de l'estudi d'agent oxidant.....	89
9.3	Annex C: Dades de l'estudi de catalitzador.....	91

## Índex de taules

---

Taula 1.1 Components químics de les fibres i principals característiques (García Hortal 1993).....	1
Taula 1.2 Segmentació del mercat pel tipus de nanocel·lulosa, capacitat i demanda 2018 (Future Markets Inc. 2019) .....	14
Taula 1.3 Producte/preu/aplicació de les CNF per productor(Future Markets Inc. 2019) .....	15
Taula 1.4. Visió general del mercat de les CNF per a compostos.....	17
Taula 1.5 Visió general del mercat de les CNF al sector automobilístic.....	18
Taula 1.6 Visió general del mercat de les CNF al sector mèdic i d'higiene .....	20
Taula 1.7 Visió general de les CNF al sector dels aerogels.....	22
Taula 1.8 Visió general de les CNF al sector de la filtració .....	23
Taula 3.1 Patrons blau de metilè .....	33
Taula 3.2 Esquema de realització d'experiments.....	39
Taula 4.1 Constant cinètica de la reacció en funció de la temperatura .....	42
Taula 4.2 Constant cinètica de la reacció en funció de la temperatura en fibres de cotó.....	43
Taula 4.3 Dades cinètiques en funcio de la concentració de NaClO.....	46
Taula 4.4 Constant cinètica de la reacció en funció de la concentració de TEMPO .....	47
Taula 4.5 Caracterització de nanofibres de cel·lulosa.....	61
Taula 4.6 Caracterització de CNF procedent de la bibliografia (Espinosa et al. 2017) .....	61
Taula 6.1 Costos corresponents al projecte.....	72
Taula 6.2 Costos de material.....	73
Taula 6.3 Costos de la mà d'obra .....	73
Taula 6.4 Cost total del projecte .....	74
Taula 9.1 Dades assaig TEMPO 5 mmols per gram de NaClO a 5°C.....	84
Taula 9.2 Dades assaig TEMPO 5 mmols per gram de NaClO a 10°C.....	85
Taula 9.3 Dades assaig TEMPO 5 mmols per gram de NaClO a 15°C.....	86
Taula 9.4 Dades assaig TEMPO 5 mmols per gram de NaClO a 20°C.....	86
Taula 9.5 Dades assaig TEMPO 5 mmols per gram de NaClO a 25°C.....	87
Taula 9.6 Dades assaig TEMPO 5 mmols per gram de NaClO a 30°C.....	87
Taula 9.7 Dades assaig TEMPO 5 mmols per gram de NaClO a 35°C.....	88
Taula 9.8 Dades assaig TEMPO 15 mmols per gram de NaClO a 20°C.....	89

Monitorització i control d'un procés d'oxidació de cel·lulosa catalitzat per TEMPO:  
anàlisi de la dinàmica d'un procés en continu.

Taula 9.9 Dades assaig TEMPO 10 mmols per gram de NaClO a 20°C.....	90
Taula 9.10 Assaig a 20°C i 2 g/kg de TEMPO i 5 mmol de NaClO .....	91
Taula 9.11 Assaig a 20°C i 4 g/kg de TEMPO i 5 mmol de NaClO .....	92
Taula 9.12 Assaig a 20°C i 8 g/kg de TEMPO i 5 mmol de NaClO .....	93
Taula 9.13 Assaig a 20°C i 32 g/kg de TEMPO i 5 mmol de NaClO.....	93

## Índex de figures

---

Figura 1.1 Estructura de la cel·lulosa (Smook and Atlanta 1990).....	2
Figura 1.2 Orientació de la cel·lulosa (Smook and Atlanta 1990).....	2
Figura 1.3 Representació esquemàtica de l'estructura d'una fibra (A) i la seva composició química (B) (Henriksson 2010).....	3
Figura 1.4 Representació esquemàtica de la separació de les fibres per pastes mecàniques i químiques, esquema basat en el reportat per Henriksson (2010).....	4
Figura 1.5 Organització jeràrquica de la fibra de cel·lulosa fins a les CNF (Delgado-Aguilar, Tarrés, et al. 2015).....	7
Figura 1.6 Etapes del procés d'obtenció de CNF.....	7
Figura 1.7 Esquema del conducte en forma de Z de un microfluiditzador (Dufresne 2012).....	9
Figura 1.8 Esquema de la reacció d'oxidació TEMPO .....	12
Figura 1.9 Esquema de la reacció catalitzada per TEMPO (Dai et al. 2011)....	12
Figura 1.10 Demanda global de CNF al mercat, 2018-2030 (Future Markets Inc. 2019) .....	15
Figura 1.11. Esquema d'aplicacions de les nanofibres de cel·lulosa als compostos (Future Markets Inc. 2019).....	17
Figura 1.12 Demanda global de CNF al sector de l'automoció, 2018-2030 (Future Markets Inc. 2019) .....	19
Figura 1.13 Demanda global de CNF al mercat dels dispositius mèdics, 2018- 2030 (Future Markets Inc. 2019).....	21
Figura 1.14 Demanda global de CNF al mercat de la higiene i els absorbents, 2018-2030 (Future Markets Inc. 2019).....	21
Figura 3.1 Balança gravimètrica .....	31
Figura 3.2 Púlper.....	31
Figura 3.3 Muntatge escala laboratori d'oxidació TEMPO .....	32
Figura 3.4 Centrífuga.....	33
Figura 3.5 Espectrofotòmetre .....	33
Figura 3.6 Gràfic de la recta patró. ....	34
Figura 3.7 Homogeneïtzador .....	35
Figura 3.8 Buchner i kitasato per a la filtració .....	40
Figura 4.1 Relació del consum de NaOH amb la temperatura a l'oxidació TEMPO .....	41

Monitorització i control d'un procés d'oxidació de cel·lulosa catalitzat per TEMPO:  
anàlisi de la dinàmica d'un procés en continu.

Figura 4.2 Relació del consum de NaOH amb la temperatura a l'oxidació TEMPO amb fibres de cotó (Dai et al. 2011) .....	42
Figura 4.3 Relació de taxa de grups carboxils amb el NaOH consumit segons la temperatura .....	43
Figura 4.4 Gràfica d'Arrhenius per a l'oxidació TEMPO 5 .....	44
Figura 4.5 Consum de NaOH respecte el temps en funció de la concentració de NaClO .....	45
Figura 4.6 Relació de taxa de grups carboxils amb el NaOH consumit segons la concentració de NaOH.....	46
Figura 4.7 Consum de NaOH respecte el temps en funció de la concentració de TEMPO.....	47
Figura 4.8 Relació de taxa de grups carboxils amb el NaOH consumit segons la concentració de TEMPO .....	48
Figura 4.9 Muntatge experimental del procés d'oxidació en continu a escala pilot .....	52
Figura 4.10 P&ID del procés.....	53
Figura 4.11 Volum de NaOH consumit en el temps a la prova 1 .....	54
Figura 4.12 Contingut de carboxils durant l'assaig en continu 1 .....	55
Figura 4.13 Volum de NaOH consumit en el temps a la prova 2.....	56
Figura 4.14 Contingut de carboxils durant l'assaig en continu 2 .....	57
Figura 4.15 Volum de NaOH consumit en el temps a la prova 3.....	58
Figura 4.16 Contingut de carboxils durant l'assaig en continu 3 .....	59
Figura 4.17 Microscopia òptica de la prova 3; inici del procés en continu (A), primer temps de residència (B), segon temps de residència (C), tercer temps de residència (D) .....	60
Figura 4.18 Linealització d'un sistema no lineal (George Stephanopoulos 1984) .....	62
Figura 4.19 Concepte de variable de desviació .....	63
Figura 4.20 P&ID del procés.....	66
Figura 6.1 Resum dels pressupostos del projecte en un gràfic de sectors.....	74
Figura 7.1 Diagrama de Gantt (1/4) .....	75
Figura 7.2 Diagrama de Gantt (2/4) .....	76
Figura 7.3 Diagrama de Gantt (3/4) .....	77
Figura 7.4 Diagrama de Gantt (4/4) .....	78



## Agraïments

---

En primera instància, m'agradaria expressar el meu sentit agraïment al Dr. Marc Delgado Aguilar per assessorar-me durant el transcurs del projecte i per la seva total disponibilitat durant aquest.

També la Universitat de Girona, i més concretament al grup d'investigació LEPAMAP, per l'assessorament i facilitats proporcionades.

Finalment, als meus pares i al meu germà, pel seu suport i la seva comprensió incondicionals.

# 1 Introducció i Estat de l'Art

---

## 1.1 Fibres lignocel·lulòsiques

### 1.1.1 Composició química de la fibra

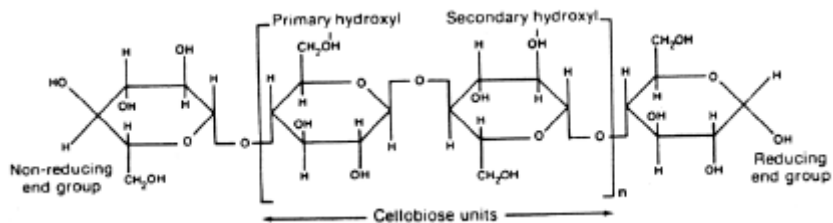
La composició química de les fibres lignocel·lulòsiques varia molt en funció del tipus de fusta i/o vegetal del que provenen, ja que aquests són molt heterogenis. Cal remarcar que la composició química varia entre espècies, dins de la mateixa espècie i inclús a la mateixa paret fibrosa. Tot i així, els principals constituents de la fibra són la cel·lulosa, les hemicel·luloses i la lignina. A la Taula 1.1 es detallen els principals constituents, juntament amb les seves principals característiques químiques.

*Taula 1.1 Components químics de les fibres i principals característiques (Garcia Hortal 1993)*

Constituent	Estat Natural	Monòmers constitutius	Grau de polimerització	Importància relativa (%)
Cel·lulosa	Polímer homogeni lineal amb estructura cristal·lina	D-glucosa	3000-10000	40-50
Hemicel·luloses	Heteropolímers ramificats majoritàriament amorfs	Pentoses i/o hexoses	150-200	20-25
Lignina	Macromolècula tridimensional amorfa	alcohols fenilpropà	100 a 200 segons els mètodes d'extracció	20-35

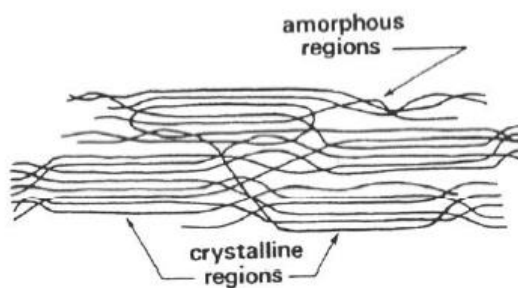
La cel·lulosa és el biopolímer més abundant del nostre planeta que actua com a “esquelet” de les cèl·lules vegetals determinant el caràcter de la fibra . És un polisacàrid que consisteix en la repetició d'unitats de glucosa agrupades en unitats de cel·lobiosa (Figura 1.1 Estructura de la cel·lulosa (Smook and Atlanta 1990)). La cel·lulosa pura, pot ser fàcilment hidrolitzada a glucosa ( $C_6H_{10}O_5$ ) en condicions químiques (àcides) controlades.

Monitorització i control d'un procés d'oxidació de cel·lulosa catalitzat per TEMPO:  
anàlisi de la dinàmica d'un procés en continu.



*Figura 1.1 Estructura de la cel·lulosa (Smook and Atlanta 1990)*

Les unions polimèriques, durant la síntesi de la cel·lulosa, tenen com a conseqüència la formació de cadenes de manera estesa. Aquest fenomen provoca la unió de les molècules de cel·lulosa, aportant gran resistència als materials cel·lulòsics. La cel·lulosa, com a biopolímer, presenta regions amorfes i regions cristal·lines, tal com es detalla la Figura 1.2.



*Figura 1.2 Orientació de la cel·lulosa (Smook and Atlanta 1990)*

La regió cristal·lina es caracteritza per un major ordenament de les cadenes de cel·lulosa, donant lloc a una major dificultat per a la penetració dels reactius i dissolvents. D'altra banda, a la regió amorfa, l'ordenament de les cadenes de cel·lulosa és molt menor, afavorint l'acció dels reactius. La major part de la zona externa és amorfa i hidròfila.

Les hemicel·luloses són polisacàrids més complexes que la cel·lulosa i químicament heterogenis. Actuen com a matriu de suport per a les microfibril·les de cel·lulosa. Les hemicel·luloses són molt hidròfiles i, per tant, fàcilment degradades i dissoltes en un medi aquós, en comparació amb la cel·lulosa (García Hortal 1993).

És un polímer fenòlic molt ramificat, tridimensional i amorf amb el paper de material incrustant a l'espai intercel·lular (làmina mitjana) i en les parets de les fibres. La lignina és un material amb caràcter hidrofòbic i la seva presència en percentatge i distribució depèn del seu origen, la seva situació a la planta i la natura. Per exemple, les coníferes posseeixen un major percentatge de lignina que les frondoses, i aquestes major que les de palles de cereals (García Hortal 1993).

### 1.1.2 Estructura de la fibra

Les fibres lignocel·lulòsiques, independentment de l'origen (fusta, plantes anuals, residus forestals, etc.), es troben agrupades a la natura per feixos de fibres unides per lignina i hemicel·luloses que deuen ser degudament separades pel seu ús. Les molècules de cel·lulosa s'alineen per formar microfibril·les, que aquestes, alhora, s'agrupen formant microfibrils (Gibson 2012). La manera en que s'agrupen les fibres, és el que les fa interessants per l'obtenció de nanomaterials, doncs permeten la desestructuració. Les fibres lignocel·lulòsiques tenen una cavitat central buida, anomenada lumen amb una paret cel·lular dividida en capes, com es pot veure a la Figura 1.3 (A), on  $P$  és la paret primària,  $S_1$  és la paret secundària externa,  $S_2$  és la paret secundària mitja i  $S_3$  és la paret secundària interna (Turrado et al. 2008).

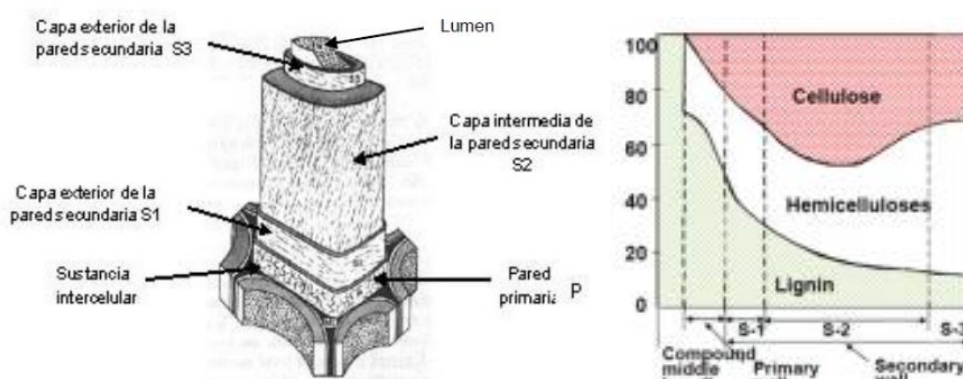
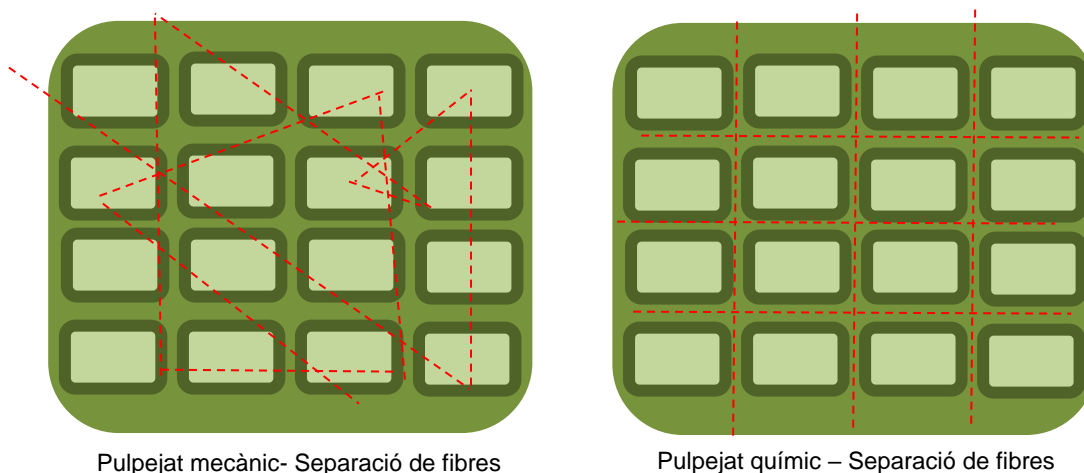


Figura 1.3 Representació esquemàtica de l'estructura d'una fibra (A) i la seva composició química (B) (Henriksson 2010)

La làmina mitjana realitza la funció d'enllaç entre les fibres. L'esmentada làmina és una capa de la fibra molt lignificada, sobretot en les fibres madures. La paret primària és molt rica en lignina, fet que dificulta l'entrada d'aigua i, per tant, la hidratació de la fibra. Al posseir un gruix molt petit igual que la làmina mitja, els enllaços entre aquestes dues capes són molt estrets, dificultant-ne la separació. És per aquest fet, que a la pràctica es solen considerar una sola capa anomenada làmina mitja composta (García Hortal 1993).

La paret secundària és més rica en hemicel·luloses que les capes anteriors, fet que li proporciona un caràcter hidròfil, amb la conseqüent formació d'enllaços d'hidrogen al entrar en contacte amb l'aigua. El seu gruix, que varia amb cada tipus d'espècie i condicions de creixement, té un efecte decisiu sobre les propietats mecàniques i el comportament de les fibres (García Hortal 1993). Per aquesta raó es fan servir mètodes mecànics, químics o híbrids per a l'eliminació d'aquesta paret. La principal diferència

entre ambdós tractaments és el mode en que les fibres són separades les unes de les altres. El tractament mecànic pot ocasionar separacions de les fibres a través de les capes S2 de la fibra o inclús del lumen (Figura 1.4).



*Figura 1.4 Representació esquemàtica de la separació de les fibres per pastes mecàniques i químiques, esquema basat en el reportat per Henriksson (2010)*

Les fibres, al separar-se per la capa S2 o pel propi lumen, presenten morfologies amb una àmplia distribució de diàmetres i longituds. En addició, és comú l'obtenció de fibres menys flexibles i amb menor relació d'aspecte i menys resistents.

### 1.1.3 Obtenció de les fibres de lignocel·lulosa

El pulpejat és el procés mitjançant el qual la fusta es transforma en una massa fibrosa. Aquesta operació pot realitzar-se mecànicament, tèrmicament, químicament o per combinació d'aquets.

#### 1.1.3.1 Pulpejat mecànic

Els processos mecànics donen lloc a unes fibres amb menor capacitat d'enllaç inter-fibra que aquelles obtingudes mitjançant processos *kraft* (Hubbe 2014). Aquestes fibres, són anomenades d'alt rendiment, ja que aquests processos tenen la capacitat de convertir fins el 95% del pes sec de la fusta en polpa però, requereix de quantitats considerables d'energia per arribar a aquest objectiu (Smook and Atlanta 1990). Les polpes mecàniques al mantenir el contingut en lignina, són utilitzades per com a reforç a la indústria paperera i als nanopapers (Rojo et al. 2015).

- **Procés de mola:** és el procediment més antic i més comú de pulpejat mecànic. La fusta, passa longitudinalment contra una mola desfibril·ladora. Les fibres són arrancades de la fusta i separades de la

mola amb aigua. La suspensió diluïda de fibres, ha de ser tractada de manera que s'eliminïn estelles i altres partícules gruixudes, i a continuació s'espesseix pel procés de l'eliminació de l'aigua.

- **Polpa mecànica de refinador (RMP):** aquest procediment, consisteix en la desintegració i desfibril·lat de les estelles de fusta entre discos que giren a un refinador. S'obtenen unes fibres més llargues que les polpes mecàniques de mola.
- **Polpa termomecànica (TMP):** Aquest procediment es basa en fer un pretractament tèrmic (i/o químic) per estovar les estelles i modificar el requeriment d'energia i les propietats resultants de la fibra.

### 1.1.3.2 Pulpejat químic

L'objectiu del pulpejat químic és degradar i dissoldre la lignina, deixant la major part de cel·lulosa i hemicel·luloses intactes a les fibres. A la pràctica, els mètodes d'obtenció de polpes químiques són capaços d'eliminar la major part de la lignina; també degradant certa quantitat d'hemicel·luloses i cel·lulosa, motiu pel qual el rendiment de la polpa és més baix en relació a les mecàniques, típicament entre un 40 i un 50% (Smook and Atlanta 1990). En aquests processos, les estelles es couen amb els productes químics en una solució aquosa a temperatura i pressió elevada. En aquest cas, és el procés més comú a la indústria paperera pel baix contingut en lignina de la polpa final (Ahlawat et al. 2007).

- **Procés kraft:** El procés *kraft* involucra la cocció d'estelles de fusta en una solució d'hidròxid de sodi (NaOH) i sulfur de sodi (Na<sub>2</sub>S). L'atac alcalí causa el trencament de la lignina en fragments més petits, quedant les seves sals solubles al licor de cocció.
- **Procés al sulfit:** al procés amb sulfit s'utilitza una barreja d'àcid sulfurós (H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>) i ió bisulfit (HSO<sup>-3</sup>) per atacar i solubilitzar la lignina. Aquí, el mecanisme d'atac químic elimina la lignina en forma de sals d'àcid lignosulfònic, quedant l'estructura molecular quasi intacta. En aquest cas, la versatilitat del procés és escassa.

### 1.1.3.3 Pulpejat semiquímic

El pulpejat semiquímic és la combinació del mètode químic i el mecànic. Essencialment, les estelles de fusta són parcialment estovades o cuides amb productes químics i, l'acció restant s'aplica mecànicament, sovint amb refinadors de discos. Els mètodes semiquímics tenen un abast molt gran de polpes i per tant, el seu rendiment pot ser del 55-90% (Smook and Atlanta 1990).

## 1.2 Nanocel·lulosa

Sota el terme nanocel·lulosa, que va néixer als laboratoris del ITT Rayonier de New Jersey (Estats Units) (Turbak, Snyder, and Sandberg 1983), podem trobar almenys tres tipus diferents de materials segons les seves característiques. Aquests són nanofibres de cel·lulosa (CNF), nanocristalls de cel·lulosa (CNC) i nanocel·lulosa bacteriana (BNC). Les nanofibres de cel·lulosa es caracteritzen per tenir un diàmetre entre 3 i 300 nm, una longitud superior als 2000 nm i una cristalinitat inferior al 70% (Saito et al. 2007). Pel que fa als nanocristalls de cel·lulosa, es caracteritzen per presentar un diàmetre entre 3 i 5 nm, una longitud entre 50 i 500 nm i una cristalinitat superior al 90% (Habibi, Lucia, and Rojas 2010; Thielemans, Warbey, and Walsh 2009). Finalment, la nanocel·lulosa bacteriana es caracteritza per tenir un diàmetre entre 10 i 100 nm, una longitud entre els 100 i 1000 nm i una cristalinitat propera al 70 % (Dufresne 2012).

### 1.2.1 Nanofibres de cel·lulosa

Les nanofibres de cel·lulosa (CNF) són un material que als últims anys ha captat l'atenció de la comunitat científica degut a les seves propietats fisico-químiques com la gran resistència a tracció, transparència, possibilitat de modificació química, baixa densitat, biodegradabilitat i alta disponibilitat. Les solucions de nanofibres estan formades per la unitat més petita de la fibra de cel·lulosa, amb un diàmetre d'entre 3 a 5 nm, encara que la suspensió pot contenir microfibrilles de majors dimensions (Figura 1.5). Aquests petits diàmetres, donen una gran superfície específica a les CNF i, consegüentment, una millor capacitat per enllaçar-se amb fibres adjacents. La seva llargària pot arribar fins als 70  $\mu\text{m}$  i, això es tradueix en unes bones propietats mecàniques.

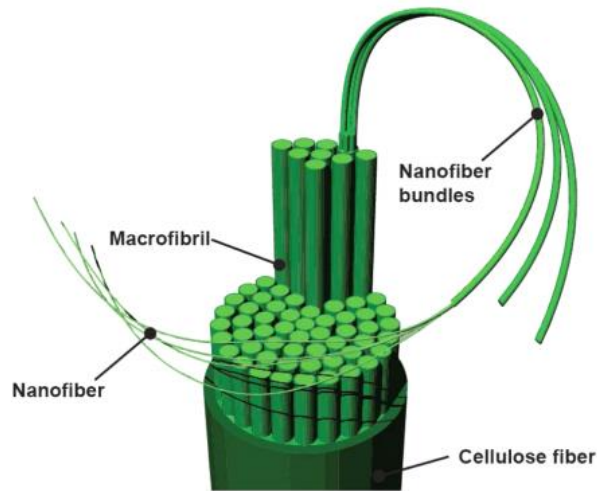


Figura 1.5 Organització jeràrquica de la fibra de cel·lulosa fins a les CNF (Delgado-Aguilar, Tarrés, et al. 2015)

### 1.3 Mètodes de producció de nanofibres

Des de la dècada dels 80 Turbak, Snyder i Sandberg (1983) ja alertaven que s'havia de treballar en desenvolupar sistemes més eficients energèticament però, que previnguessin l'obturació dels equips de fibril·lació. No va ser fins el 2006 que l'interès per la producció i utilització de CNF va créixer considerablement. Això és degut al desenvolupament d'un nou mètode per a la producció de CNF que a dia d'avui segueix essent molt utilitzat: l'oxidació catalitzada per TEMPO a pH bàsic. Aquesta nova metodologia permet reduir els costos de la producció de CNF que, generalment consisteix en una sèrie d'etapes i es poden estructurar en: (i) pretractaments, (ii) desestructuració i (iii) caracterització (Saito et al. 2007), tal i com es mostra a la Figura 1.6.

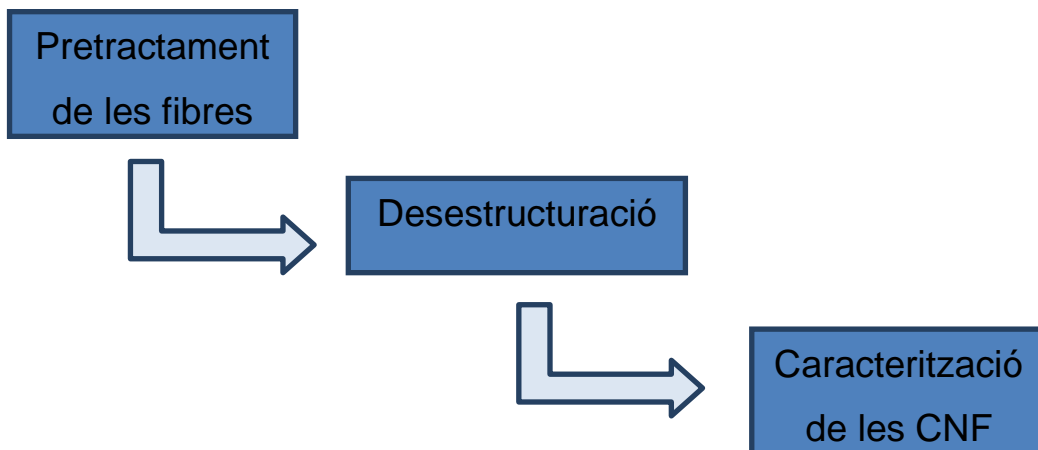


Figura 1.6 Etapes del procés d'obtenció de CNF



Monitorització i control d'un procés d'oxidació de cel·lulosa catalitzat per TEMPO:  
anàlisi de la dinàmica d'un procés en continu.

Entre els pretractaments principals de les fibres de cel·lulosa, es troben la oxidació TEMPO a pH bàsic, la oxidació tempo a pH neutre, la hidròlisi enzimàtica, la hidròlisi àcida suau i el refí mecànic (Delgado-Aguilar, González, et al. 2015).

L'oxidació catalítica de polisacàrids utilitzant radicals nitroxil ha obert un nou camp de conversió química eficient i selectiva de grups hidroxils a grups aldehids, cetones i grups carboxils en condicions suaus (Saito et al. 2007). El 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-oxyl (TEMPO) és un dels reactius més representatius per aquesta oxidació. Nooy, Besemer, i van Bekkum (1995) van realitzar la primera aplicació d'oxidació mitjançant TEMPO a una solució de polisacàrids. D'altra banda, Chang i Robyt (1996) aplicaren aquesta oxidació mitjançant TEMPO per a polisacàrids solubles, però també insolubles com la cel·lulosa. El seu resultat, afirmava la oxidació selectiva dels grups hidroxils primaris. El reactiu TEMPO, és un producte químic disponible a nivell de laboratori que catalitza les oxidacions més comuns i una de les avantatges que posseeix aquest component, és la solubilitat en aigua.

D'altra banda, els pretractaments enzimàtics es basen en l'addició de endo- $\beta$ -1,4-glucanasa a la suspensió fibrosa amb l'objectiu d'atacar els enllaços  $\beta$ -1,4 corresponents al C<sub>1</sub> de la primera unitat de glucosa i al C<sub>4</sub> de la unitat consecutiva de les zones amorfes de la cel·lulosa (Henriksson et al. 2007).

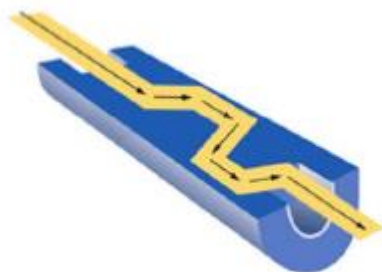
Finalment, els processos de pretractament mecànic consisteixen en sotmetre les fibres a un procés de refí mecànic, per disminuir la longitud de la mateixa, així com per separar els feixos de fibres que existeixen a la suspensió (Gamelas et al. 2015).

Realitzat el pretractament, es passa a executar el procés de desestructuració mecànica mitjançant l'ús de diferents equips: (i) l'homogeneïtzador, (ii) el microfluiditzador i (iii) el *grinder*. Aquest procés s'inicia a partir de la fibra de cel·lulosa fins aconseguir les nanofibres de cel·lulosa, passant per les microfibrilles i els feixos de nanofibres.

L'homogeneïtzador és un equip que es basa en la introducció del pas d'un fluid (o suspensió fibrosa, en el cas de les CNF) a través d'un anell de compressió amb un orifici de dimensions molt reduïdes. La suspensió fibrosa es veu obligada a passar a través de dit orifici degut a la impulsió generada per una bomba de pistó. Les forces que intervenen a la desestructuració són les d'impacte i fricció. En el cas de les forces de fricció es refereix a les que es produeixen entre fibres, entre les fibres i les parets del conducte, i entre les fibres i el perímetre de l'orifici de l'anell (Delgado Aguilar Marc 2015).

Monitorització i control d'un procés d'oxidació de cel·lulosa catalitzat per TEMPO:  
anàlisi de la dinàmica d'un procés en continu.

D'altra banda, existeix un equip desenvolupat per Microfluidicis® Processors que es basa en el principi operacional dels homogeneïtzadors però que, en aquest cas, la suspensió fibrosa es fa passar a pressió a través d'un conducte en forma de Z, com s'observa a la Figura 1.7.



*Figura 1.7 Esquema del conducte en forma de Z de un microfluiditzador (Dufresne 2012)*

Ambdós equips, l'homogeneïtzador i el microfluiditzador, permeten treballar a consistències d'entre l'1% i el 3% però amb diferent eficiència energètica i rendiments de nanofibrilació per al mateix número de passades.

Finalment, el *grinder* es basa en el mecanisme d'actuació d'un refí de pedra convencional de la indústria paperera, però amb la particularitat que permet un ajust a major precisió. El *grinder* exerceix forces de fricció entre les ranures del rotor i l'estator i les fibres, així com entre les fibres, i permet treballar a consistències superiors que els anteriors instruments, fins al 10wt%.

Als processos d'obtenció de CNF, el contingut en hemicel·luloses i lignina tenen una gran influència sobre les propietats finals de la mateixa. En aquest sentit les hemicel·luloses i un cert percentatge de lignina poden resultar beneficiosos per a la desestructuració mecànica a la que es sotmeten les suspensions fibroses a la última etapa d'obtenció de CNF (Chaker et al. 2013; Rojo et al. 2015).

### 1.3.1 Oxidació catalitzada per TEMPO a pH bàsic

Com ja s'ha comentat a l'aparat anterior, l'oxidació catalítica de polisacàrids utilitzant radicals nitroxils en un medi aquos ha obert nous camps a la química dels polisacàrids. Com a resultat d'aquesta reacció amb els polisacàrids, s'observa una oxidació d'alta selectivitat del grup hidroxil al C<sub>6</sub> cap a grups carboxils si es manté un pH de 10-11 en presència de NaClO, TEMPO i NaBr. Aquesta aplicació es pot dur a terme amb polisacàrids tant solubles com insolubles en aigua (Kato, Matsuo, and Isogai 2003).

L'estructura cristal·lina de la fibra de cel·lulosa i el fet de que les fibres formin feixos, ens dificulta l'accessibilitat dels reactius com s'ha comentat anteriorment (**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**). A mesura que transcorre el temps de reacció, els grups CH<sub>2</sub>OH s'oxiden per la presència dels grups COO<sup>-</sup> en l'estructura de la fibra, separant els feixos de fibres jeràrquicament en feixos de menor dimensió degut a les forces de repulsió, deixant exposats nous grups CH<sub>2</sub>OH (Figura 1.5).**¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**

### 1.3.1.1 Mecanisme de reacció

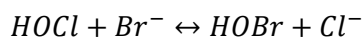
Els radicals nitroxil (TEMPO) i, particularment els corresponents derivats oxidants, els cations (TEMPO<sup>+</sup>) han estat utilitzats amb freqüència a l'oxidació d'alcohols. El NaClO i el NaBr, són els oxidants primaris que generen les espècies oxidants (Liaigre, Breton, and Belgsir 2005). Com a resultat d'aquesta reacció amb els polisacàrids, s'observa una oxidació d'alta selectivitat del grup hidroxil al C<sub>6</sub> cap a grups carboxils si es manté un pH de 10.

D'acord amb la literatura (Sun et al. 2005) el mecanisme d'oxidació de la cel·lulosa pel sistema TEMPO-NaClO-NaBr, es pot descriure en tres passos principals:

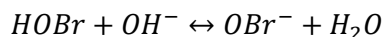
- a. Formació de HOBr a partir del NaClO:



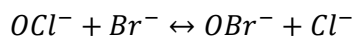
*Equació 1.1*



*Equació 1.2*

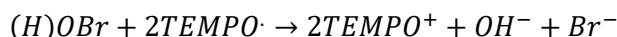


*Equació 1.3*



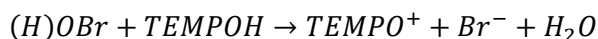
*Equació 1.4*

- b. Formació del catió TEMPO<sup>+</sup>:



*Equació 1.5*

Monitorització i control d'un procés d'oxidació de cel·lulosa catalitzat per TEMPO:  
anàlisi de la dinàmica d'un procés en continu.

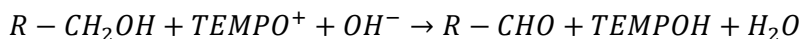


*Equació 1.6*

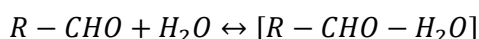


*Equació 1.7*

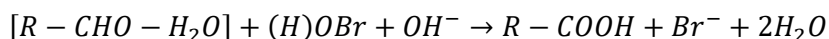
c. Oxidació del grup hidroxil primari del C<sub>6</sub> cap a grups carboxil:



*Equació 1.8*



*Equació 1.9*



*Equació 1.10*

\*En aquest cas, s'obvia el sodi (Na) per a facilitar la compressió de la reacció.

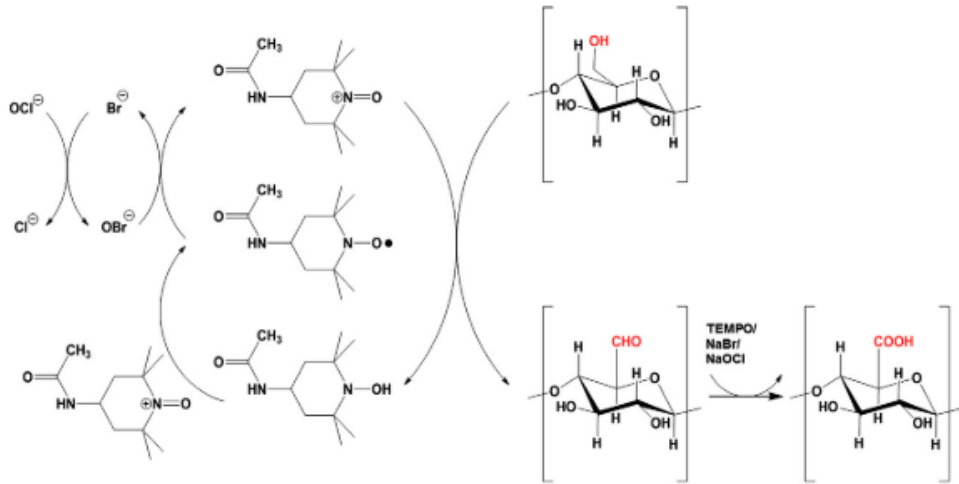
En primera instància, es produeix la dissociació de l'hipoclorit, formant la espècie HOCl, que és la encarregada de formar el (H)OBr (dibromur d'oxigen protonat) quan reacciona amb el Br<sup>-</sup>.

En segon lloc, la importància del (H)OBr és que s'encarrega de reaccionar amb els electrons lliures del reactiu TEMPO, formant el TEMPO<sup>+</sup>. A més, aquest pas, permet també recuperar el catalitzador de manera que torni a tenir electrons lliures.

El tercer pas és la formació dels grups carboxils. En presència del reactiu TEMPO<sup>+</sup> i en un medi bàsic (per l'addició de NaOH), es produeix la primera reacció d'oxidació on es formen els grups aldehyd (-CHO). Això permet la formació dels grups carboxils a la molècula de cel·lulosa per l'oxidació dels grups aldehyds formats just abans.

A la Figura 1.8 s'observa com funciona la reacció de manera cíclica.

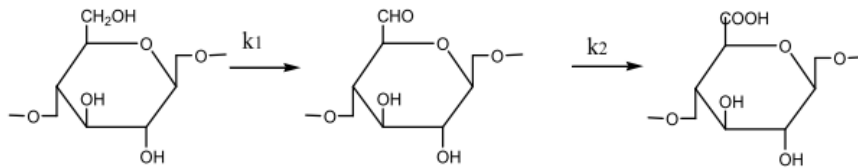
Monitorització i control d'un procés d'oxidació de cel·lulosa catalitzat per TEMPO:  
anàlisi de la dinàmica d'un procés en continu.



*Figura 1.8 Esquema de la reacció d'oxidació TEMPO*

### 1.3.1.2 Cinètica de reacció

El grup hidroxil del C<sub>6</sub> és selectivament oxidat cap a un grup aldehid que, posteriorment, passarà a ser un grup carboxil pel sistema d'oxidació. L'esquema d'aquestes dos reaccions es mostra a continuació:



*Figura 1.9 Esquema de la reacció catalitzada per TEMPO (Dai et al. 2011)*

On  $k_1$  i  $k_2$  són les constants cinètiques de les reaccions seqüencials. Segons la bibliografia, s'ha demostrat que la hidratació del aldehid, i la seva oxidació, són molt més ràpides que les del alcohol. Sota les condicions experimentals utilitzades en aquest estudi, podem assumir que la reacció d'oxidació pot definir-se com a una reacció de primer ordre, on  $k_2 > k_1$  (Sun et al. 2005).

Per a una reacció de primer ordre ( $A \rightarrow \text{Productes}$ ), la velocitat de reacció ve descrita per la següent equació:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_A C_A$$

*Equació 1.11*

Aquesta relació ens permet fer una separació de variables:

Monitorització i control d'un procés d'oxidació de cel·lulosa catalitzat per TEMPO:  
anàlisi de la dinàmica d'un procés en continu.

$$\frac{-dC_A}{C_A} = k_A dt$$

*Equació 1.12*

Per al temps de reacció de  $0 \rightarrow t$ , i les corresponents concentracions poden estar descrites amb el terme  $C_{A,0} \rightarrow C_A$ ,

$$-\int_{C_{A,0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A} = \int_0^t k_A dt$$

*Equació 1.13*

On  $K_A$  és la constant cinètica. Si s'integra l'equació anterior, s'obté:

$$\ln(C_{A,0}/C_A) = k_A t$$

*Equació 1.14*

Aquesta igualtat pot ser expressada com

$$\ln(C_A) = -k_A t + \ln C_{A,0}$$

*Equació 1.15*

O alternativament:

$$C_A = C_{A,0} \exp(-k_A t)$$

*Equació 1.16*

Per tant, les equacions per al sistema TEMPO/NaClO/NaBr d'oxidació per a les fibres de cel·lulosa es pot expressar de la següent manera:

$$[CELL - COOH]_t = [CELL - CH_2OH]_0 \{1 - \exp(-k_1 t)\}$$

*Equació 1.17*

$$\ln([CELL - CH_2OH]_0 - [CELL - CHO]_t) = -k_1 t + \ln[CELL - CH_2OH]_0$$

*Equació 1.18*

On  $[CELL-CH_2OH]_0$  i  $[CELL-COOH]_t$  representen la quantitat de grups hidroxils presents a la cel·lulosa i de grups carboxils a un temps  $t$  respectivament (Dai et al. 2011). Per tant, la constant cinètica pot determinar-se gràficament. A més, també es pot assumir que la formació de grups carboxils a la posició  $C_6$  al procés d'oxidació pot ser monitoritzada per la quantitat de hidròxid de sodi consumit. Per tant, la concentració de

[CELL-COOH]<sub>t</sub> podria ser determinada mitjançant la concentració de NaOH de manera indirecta (Sun et al. 2005). D'altra banda, estudis recents també correlacionen la quantitat de NaClO amb la formació de grups carboxils. Quan s'augmenta la quantitat de NaClO addicionat durant l'oxidació TEMPO, a més d'augmentar la demanda catiònica, augmenta el contingut de grups carboxils a les CNF. Aquest augment d'hipoclorit de sodi també afecta de manera inversament proporcional al grau de polimerització (Serra et al. 2017).

## 1.4 Rellevància de les CNF

La majoria del mercat de la nanocel·lulosa és majoritàriament a l'etapa de abastiment i desenvolupament de producte, amb els productors utilitzant CNF per al seu desenvolupament del producte intern. La producció de nanocel·lulosa ha estat en els últims anys, a escala de laboratori, en lots de pocs kilograms. Malgrat això, els productes s'estan introduint al mercat japonès des del 2018 (Future Markets Inc. 2019). Els productors de CNF col·laboren amb diferents indústries des de l'automoció i els envasos als compostos per a la impressió electrònica. Fins fa poc, les CNF eren l'únic tipus de nanocel·lulosa que es comercialitzava. Al present, la capacitat de producció supera la demanda del mercat, però això s'espera que canviï en els pròxims anys amb la caiguda del preu, i amb els nanomaterials com les CNF és més propera, ja que els costos són molt competitius. Els productors ja han començat a produir additius que són competitius amb els polímers convencionals (p.e. fibres de carboni).

*Taula 1.2 Segmentació del mercat pel tipus de nanocel·lulosa, capacitat i demanda 2018 (Future Markets Inc. 2019)*

Type	Capacity in tons	Demand in tons
MFC	10685	7230
CNF	4628	2846
CNC	668.3	16.3

Source: Future Markets, Inc.

La demanda estimada per als CNC, basada en el actual consum del material, és conservadora de cares al 2030. En funció dels avanços en la producció i l'increment de la capacitat en els anys, la demanda és potencialment superior a les xifres proporcionades a l'informe recentment publicat per Future Markets Inc.

Monitorització i control d'un procés d'oxidació de cel·lulosa catalitzat per TEMPO:  
anàlisi de la dinàmica d'un procés en continu.

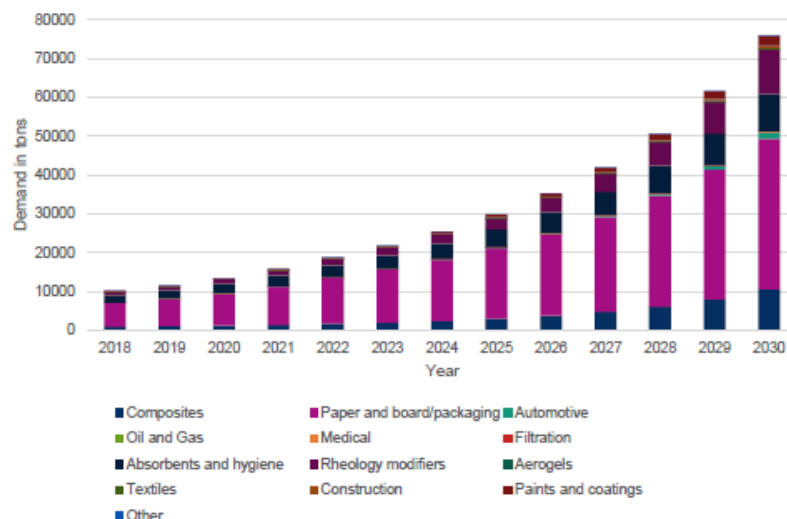


Figura 1.10 Demanda global de CNF al mercat, 2018-2030 (Future Markets Inc. 2019)

Actualment, la majoria de productors de nanocel·lulosa, venen el seu producte per un valor inferior als 100\$/kg i molts d'ells la venen al voltant de 50\$/kg (Taula 1.3 Producte/preu/aplicació de les CNF per productor(Future Markets Inc. 2019)). Això fa que les CNF no siguin competitives davant altres materials en moltes indústries. Els productors estan cercant maneres de desenvolupar mètodes de producció de baix preu o aplicacions amb major valor.

Taula 1.3 Producte/preu/aplicació de les CNF per productor(Future Markets Inc. 2019)

Company	CNF Gel/ CNF Slurry/MFC	Price range/kg	Main target markets
American Process	Gel	\$100-\$500	• Adhesives. • Rheology modifiers.
	Slurry	\$100-\$150	• Composites.
Asahi Kasei	Slurry	<\$100	• Filters. • Films.
Borregaard Chemcell	MFC Slurry	<\$100	• Adhesives. • Detergents. • Cosmetics. • Composites. • Paints and coatings. • Rheology modification.
Cellucomp	Slurry	<\$50	• Paints and coatings
Chuetsu Pulp & Paper	Slurry	<\$100	• Composites.
Daicel Corporation	Slurry	\$100-\$500	• Rheology modification. • Packaging.
Daio Paper Corporation	Slurry	\$100-\$500	• Packaging.
DIC Corporation	Slurry	<\$100	• Packaging.
DKS Co. Ltd.	Slurry	\$500-\$1000	• Rheology modification.
Imerys	MFC slurry.	<\$100	• Paper. • Packaging. • Composites.
Innventia	Slurry.	<\$100	• Paper. • Packaging. • Composites.



S'espera un creixement de 297\$ milions al 2020 fins a 783\$ milions al 2025 al mercat de les CNF. Això significaria un creixement d'un 21,3% anual (Future Markets Inc. 2019).

## 1.5 Nanofibres de cel·lulosa: Aplicacions i Potencials

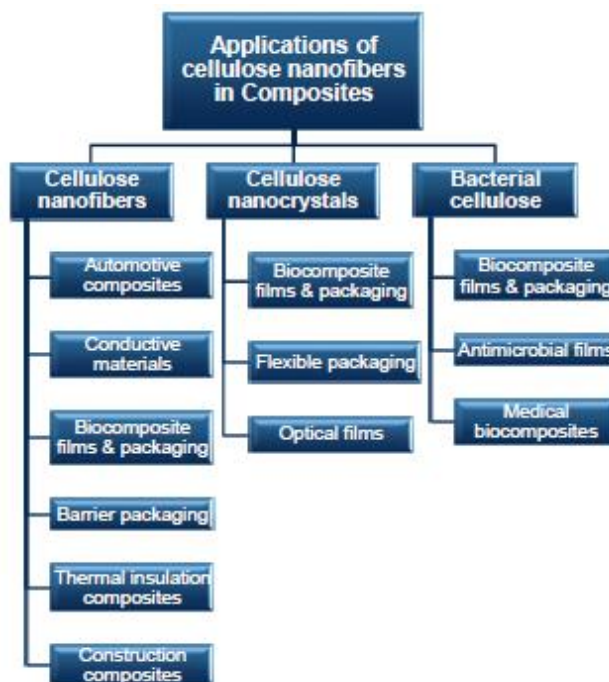
### Mercats

#### 1.5.1 CNF al sector dels compòsits

En els últims anys, les aplicacions de nanocompòsits plàstics han guanyat una base comercial degut, en gran part, als esforços dels productors de resines, compostos i *masterbatch*, que actualment, ofereixen productes fàcils d'utilitzar (o aplicar) a indústries com la aeroespacial i aviació, automoció, alimentària, farmacèutica etc. Encara que les seves aplicacions varien àmpliament, s'exploten principalment propietats com a barrera de gas, reforç o resistència al foc. Tradicionalment, els compostos polimèrics es fabricaven fent servir com a reforç la fibra de carboni o la fibra de vidre. No obstant, hi ha un interès creixent en fabricar reforçant amb recursos naturals.

El principal objectiu dels productors de nanocel·lulosa són els envasos rígids i els compostos per automòbils al sector dels compòsits. En segona instància, es considera el mercat de la construcció per reemplaçar aglutinants i adhesius convencionals en productes com la pintura, el ciment, etc.

Monitorització i control d'un procés d'oxidació de cel·lulosa catalitzat per TEMPO:  
anàlisi de la dinàmica d'un procés en continu.



*Figura 1.11. Esquema d'aplicacions de les nanofibres de cel·lulosa als compostos (Future Markets Inc. 2019)*

Actualment, al mercat la demanda dels polímers en aquest àmbit és de més de 225 milions de tones per any. I aquesta demanda creix un 4%-5% per any. Últimament, els compostos de materials de cel·lulosa i biopolímers han rebut una atenció significant. Al mercat els compostos que venen de fonts naturals generen un gran interès, degut a l'esgotament de les fonts de combustibles fòssils i el seu impacte ambiental. El desenvolupament d'aquests productes, especialment en la indústria automotriu esta creixent ràpid al Japó.

*Taula 1.4. Visió general del mercat de les CNF per a compostos*

Category	Assessment	Trend
Market age	Early market entry.	Increasing
Market demand in 2019	>1,000 tons	Increasing
Potential demand by 2030	>10,000 tons	Increasing
Price sensitivity	Medium-High	Decreasing
Competitors (Active market competitors in base year)	>50 nanocellulose producers and product developers. >100 nanocomposite producers and product developers, materials and chemicals producers, >30 composites producers	Increasing
Degree of competition (Low=1, High=10)	9	Increasing
Degree of technical change	Medium	Increasing

Source: Future Markets.

## 1.5.2 CNF a la indústria automotriu

La resistència, durabilitat i la tenacitat en els components és constantment buscada al la indústria automobilística i del transport. El desenvolupament de components, compostos i recobriments amb propietats protectores millorades són crucials per a la millora de la seguretat i el rendiment.

Els polímers compostos per nanomaterials ofereixen unes propietats físiques atractives. L'ús d'aquests productes en l'automoció requereixen menys material de reblliment que els materials convencionals, i al mateix temps, proporciona rendiment equivalent o superior. Segons estudis un automòbil amb components amb CNF, el pes es reduiria un 10%, i per tant es podria estalviar un 6%-8% en el consum de combustible (Li et al. 2021).

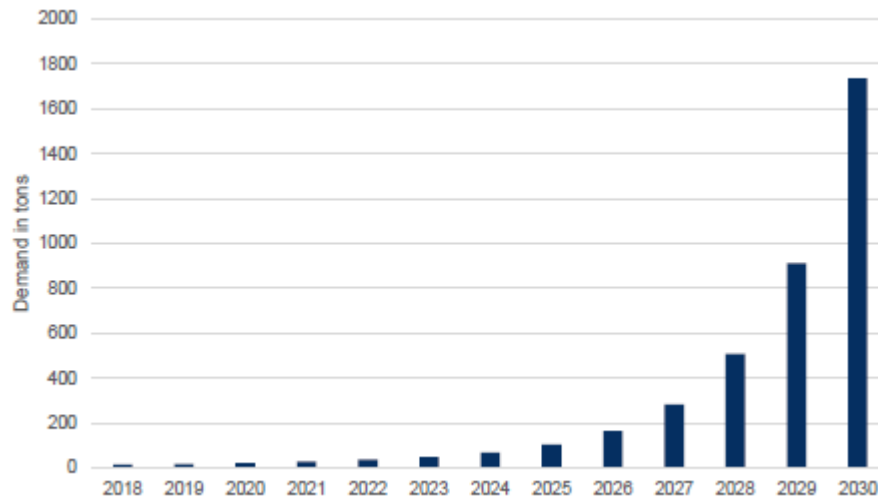
*Taula 1.5 Visió general del mercat de les CNF al sector automobilístic*

Category	Assessment	Trend
Market age	Early market entry.	Increasing
Market demand in 2019	~17.5 tons	Increasing
Potential demand by 2030	>2,000 tons	Increasing
Price sensitivity	Medium.	Decreasing
Competitors (Active market competitors in base year)	~>50 CNF and CNC producers and developers	Stable
Degree of competition (Low=1, High=10)	8	Increasing
Degree of technical change	7	Increasing

Source: Future Markets.

El mercat global dels components, compostos, recobriments, sensors, etc. per a la indústria automotriu és de més de \$30 mil milions actualment. Degut a les regulacions i les preferències del consumidor, hi ha grans oportunitats amb els nous components. El mercat d'aquest components continuarà creixent, s'observa a la Figura 1.12 Demanda global de CNF al sector de l'automoció, 2018-2030 (Future Markets Inc. 2019) en els pròxims anys conduit per la demanda d'eficiència energètica al sector (Future Markets Inc. 2019).

Monitorització i control d'un procés d'oxidació de cel·lulosa catalitzat per TEMPO:  
anàlisi de la dinàmica d'un procés en continu.



*Figura 1.12 Demanda global de CNF al sector de l'automoció, 2018-2030 (Future Markets Inc. 2019)*

### 1.5.3 CNF al paper i al cartró

L'embalatge biobasat està creixent per la necessitat de:

- Productes respectuosos amb el medi ambient.
- Millorar la qualitat i seguretat dels aliments durant el seu transport.
- Substituir els productes basats en el petroli, el vidre, el metall, etc.

Hi ha expectatives en que els materials basats en la nanocel·lulosa substitueixin els materials plàstics convencionals d'envasos. L'ús de CNF permet la producció de materials completament biobasats. Aquests materials són competitius amb el preu, un reforç per al cartró contra els líquids i fa els compostos un 90 renovables.

La projecció al mercat, com s'observa a la Figura 1.12, no és tan sobtada com als automòbils, això és perquè ja existeix un mercat a la indústria paperera que fa també que el punt de partida sigui més alt.

Monitorització i control d'un procés d'oxidació de cel·lulosa catalitzat per TEMPO:  
anàlisi de la dinàmica d'un procés en continu.

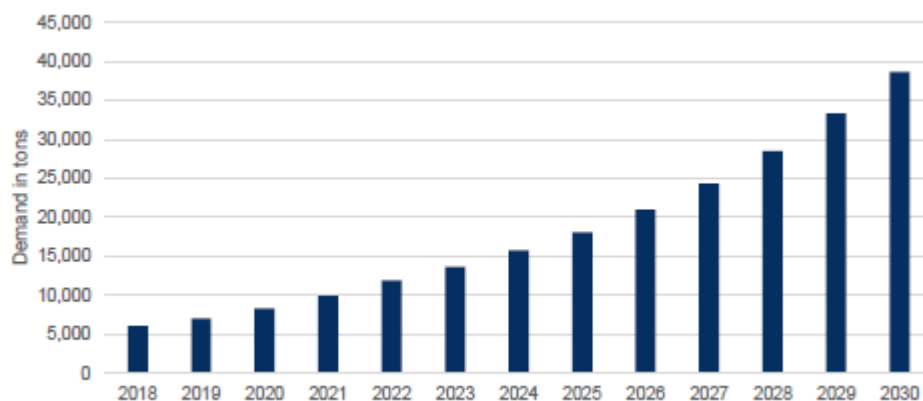


Figura 1.12. Demanda global de CNF al sector paperer, 2018-2030 (Future Markets Inc. 2019)

### 1.5.4 CNF als dispositius mèdics i higiene

La nanocel·lulosa posseeix un gran espectre d'avantatges físiques, químiques i biològiques per a la medicina. La seva gran superfície específica, proporciona una gran capacitat d'adsorció de diferents àtoms, ions, molècules i microbis. Al mateix temps suposa un cost relativament baix del material.

La nanocel·lulosa s'utilitza per exemple a dispositius d'entrega de fàrmacs, com element modificador de la reologia de fàrmacs, producció de teixits o agents antibacterians.

Taula 1.6 Visió general del mercat de les CNF al sector mèdic i d'higiene

Category	Assessment	Trend
Market age	Product development, market entry in wound care.	Increasing.
Market demand in 2019	~5 tons	Increasing.
Potential demand by 2030	~100 tons	Increasing.
Price sensitivity	Medium	Decreasing.
Competitors (Active market competitors in base year)	>15 companies covering a range of CNF	Increasing
Degree of competition (Low=1, High=10)	7	Stable
Degree of technical change (Low=1, High=10)	8	Increasing

Source: Future Markets.

La projecció de mercat en el sector de dispositius mèdics s'espera que augmenti de cara als pròxims anys, com s'observa a la Figura 1.13 Demanda global de CNF al mercat dels dispositius mèdics, 2018-2030 (Future Markets Inc. 2019).

Monitorització i control d'un procés d'oxidació de cel·lulosa catalitzat per TEMPO:  
anàlisi de la dinàmica d'un procés en continu.

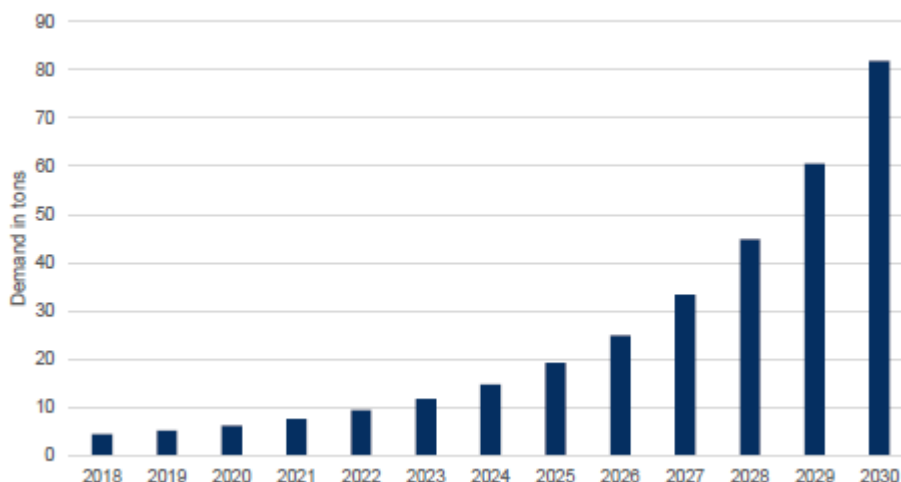


Figura 1.13 Demanda global de CNF al mercat dels dispositius mèdics, 2018-2030 (Future Markets Inc. 2019)

D'altra banda, hi ha un mercat a la higiene i els productes absorbents que pot ser molt interessant i la seva projecció és preveu bona als pròxims anys (Figura 1.14).

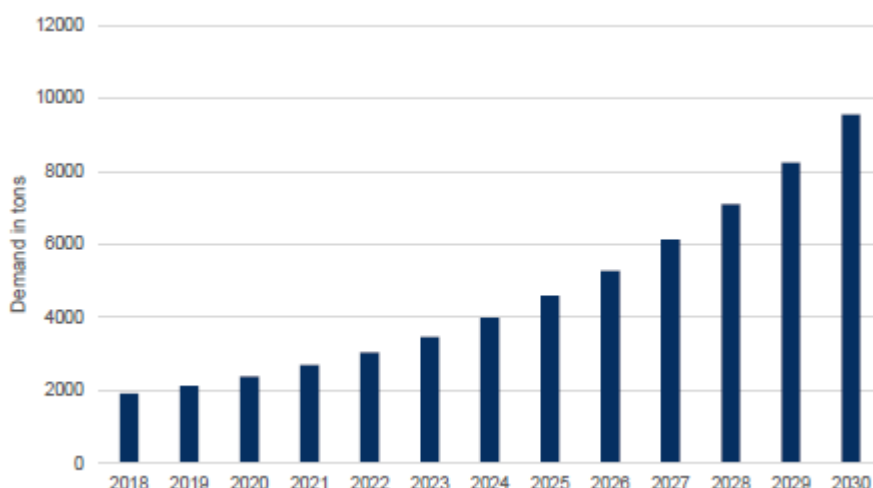


Figura 1.14 Demanda global de CNF al mercat de la higiene i els absorbents, 2018-2030 (Future Markets Inc. 2019)

### 1.5.5 CNF als aerogels

A diferència del gran potencial que tenen les aplicacions de l'aerogel al mercat, el seu ús a la indústria està limitat pel cost que suposa. No obstant, el mercat creixerà degut a les millores en les tecnologies dels aerogels així com la demanda del mercat per productes més lleugers, resistents i respectuosos amb el medi ambient. L'aplicació en aïllants tèrmics per a la construcció és el major mercat per als aerogels a més d'una

Monitorització i control d'un procés d'oxidació de cel·lulosa catalitzat per TEMPO:  
anàlisi de la dinàmica d'un procés en continu.

gran oportunitat a nivell econòmic. A més, també poden ser aplicats a finestres ja que tenen una gran transparència (deixen passar el 90% de la llum).

Taula 1.7 Visió general de les CNF al sector dels aerogels

Category	Assessment	Trend
Market age	Product development.	Increasing.
Market demand in 2019	~2 tons	Stable
Potential demand by 2030	~6.5 tons	Increasing.
Price sensitivity	Medium-high	Decreasing.
Competitors (Active market competitors in base year)	Carbon materials companies, nanoparticle, nanoporous materials based producers, few NC producers working in this market.	Increasing
Degree of competition (Low=1, High=10)	High	Stable
Degree of technical change	Medium	Stable

Source: Future Markets.

El mercat dels aerogels genera aproximadament \$225 milions anuals.

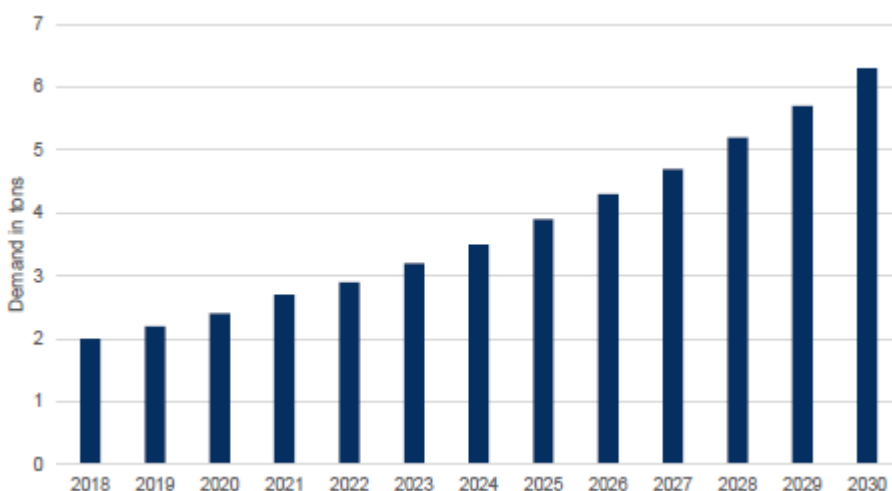


Figura 1.16 Visió general de les CNF al sector dels aerogels (Future Markets Inc. 2019)

### 1.5.6 CNF a la filtració

Els nanomaterials tenen un clar potencial pel seu gran benefici ambiental, per a la prevenció de la pol·lució i el tractament d'aigües. Aquests beneficis inclouen la millora en la detecció de contaminants i el seu tractament segur com en la filtració de l'aire, sòlids i aigua, etc.

Degut a la seva gran superfície, les nanopartícules són mitjans de filtració més efectius per a partícules més grans del mateix material i nanomaterials, com els nanotubs, el grafé que contribueixen al desenvolupament de la eficiència i la reducció del cost dels processos de filtració d'aigua i aire.

Monitorització i control d'un procés d'oxidació de cel·lulosa catalitzat per TEMPO:  
anàlisi de la dinàmica d'un procés en continu.

Els nanomaterials són grans adsorbents i els seus compòsits amb polímers s'utilitzen per la detecció i eliminació de gasos, productes químics contaminants, contaminants orgànics i substàncies biològiques, com virus, bacteris paràsits o antibiòtics. Els nanomaterials són una millor solució ambiental que les tècniques convencionals.

Taula 1.8 Visió general de les CNF al sector de la filtració

Category	Assessment	Trend
Market age	Commercial.	Stable
Market demand in 2019	~8 tons	Increasing
Potential demand by 2030	~150 tons	Increasing
Price sensitivity	Medium	Stable
Competitors (Active market competitors in base year)	Less than 5 companies	Stable
Degree of competition (Low=1, High=10)	7	Stable
Degree of technical change	High	Increasing

Source: Future Markets.

Actualment, aquests productes s'estan introduint al mercat, per tant el punt de partida és una demanda petita però, a mesura que els anys passin creixerà exponencialment.

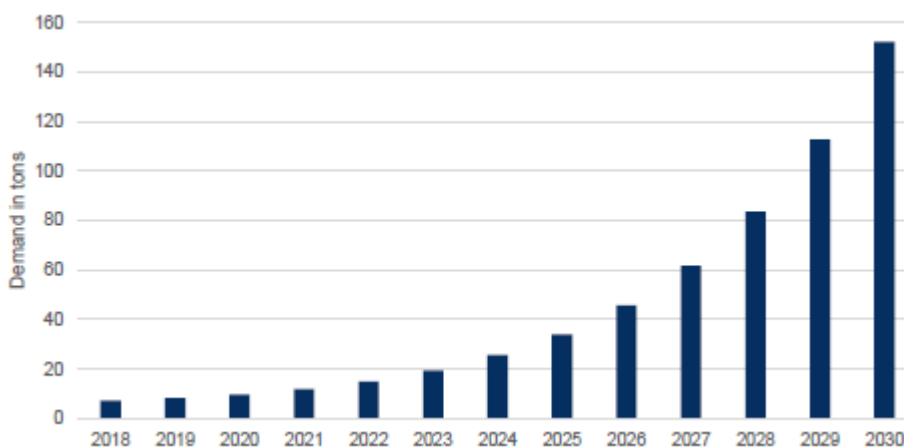


Figura 1.17 Demanda global de les CNF al mercat de la filtració, 2018-2030 (Future Markets Inc. 2019)



## 1.6 Limitacions dels processos de producció i caracterització

### 1.6.1 Limitacions als pretractaments

Els pretractaments no s'implementen a gran escala amb èxit, ni s'optimitzen en general degut a que la bibliografia es centra en la seva descripció a escala de laboratori i a les característiques finals de les fibres pretractades, ja que el seguiment del procés requereix de caracteritzacions que requereixen tècniques que ocupen molt de temps. A més, no hi ha bibliografia sobre el desenvolupament de metodologies vàlides per monitoritzar el procés a temps real (Filipova et al. 2020; Isogai, Saito, and Fukuzumi 2011; Serra et al. 2017).

Per una banda, al pretractament per oxidació TEMPO, (i) hi ha varies reaccions paral·leles que tenen lloc durant l'oxidació del  $\text{CH}_2\text{OH}$ , (ii) el catalitzador no s'ha aconseguit recuperar exitosament, i (iii) l'efecte de la temperatura, la concentració de catalitzador i la consistència de la polpa, no s'ha parametrizat adequadament. D'altra banda, a la hidròlisi enzimàtica, (i) el grau d'hidròlisi es podria determinar mitjançant variables indirectes que depenen, en gran part, de les condicions del procés, (ii) la composició del compost enzimàtic comercial és difícil de saber, i (iii) l'activitat de els enzims està fortament afectada per les condicions del procés. La reacció que té lloc, en ambdós casos, és heterogènia i això s'ha de tenir en compte a la modelització. Això, en particular, com ja s'ha esmentat a l'apartat 1.3.1, a l'oxidació TEMPO, a mesura que els grups  $\text{CH}_2\text{OH}$  s'oxiden per la presència de grups  $\text{COO}^-$ , queden exposats nous grups  $\text{CH}_2\text{OH}$ , fet que dificulta la determinació del reactiu limitant al igual que la descripció de les equacions cinètiques en funció de la concentració de reactius.

En el cas de la reacció enzimàtica és quasi impossible determinar la cinètica de reacció, majoritàriament degut al secretisme que hi ha entre els productors de enzims sobre la seva composició. Així, quan es concep una producció industrial de fibres hidrolitzades enzimàticament, s'ha de considerar la determinació de paràmetres indirectes relacionats amb l'evolució del grau d'hidròlisi. Aquesta situació porta a l'ús de mètodes òptics per a la determinació de la morfologia de la fibra amb llum polaritzada.

Finalment, amb els pretractaments mecànics s'aconsegueix reduir la llargària de les fibres pretractades de manera lineal amb el temps. Aquesta reducció de la llargària també és observada mitjançant el grau de polimerització. Per contrapunt, el diàmetre de les fibres no es veu afectat significativament, essent un indicatiu d'una separació pobre

dels feixos de fibres. Aquest tipus de pretractament s'ha de dur a terme al menys duran 150 minuts per evitar les obturacions als equips de desestructuració (Serra-Parareda et al. 2021).

### 1.6.2 Limitacions als processos de desestructuració i caracterització de les CNF

Com en el cas dels pretractaments, s'han proposat varies metodologies per l'etapa de desestructuració (Baati et al. 2018; Rol et al. 2018; Tarrés et al. 2020). Típicament, el procés de desestructuració consisteix en sotmetre les fibres a processos de cisallament seqüencials. Aquesta part del procés és considerada com el coll d'ampolla pel consum de temps i energia que es fa. A més, la falta d'estandardització és un repte per a la caracterització dels materials nanoestructurals i, finalment, les característiques inherents de la cel·lulosa, retornen una caracterització que es deu contextualitzar, indicant matèria prima, pretractament, característiques de les fibres pretractades i condicions de fibril·lació.

Durant l'última dècada s'han desenvolupat un gran nombre de tècniques per caracteritzar CNF, i s'han publicat diferents articles en relació a aquest problema (Balea, Blanco, and Delgado Aguilar 2021). Els protocols de caracterització proporcionen informació detallada sobre la morfologia, superfície, cristal·linitat, propietats mecàniques i propietats reològiques, a més d'altres paràmetres, per als dos productes principals de nanocel·lulosa, els nanocristalls de cel·lulosa (CNC) i les nanofibres de cel·lulosa (CNF). Aquests poden aïllar-se de la mateixa font de cel·lulosa com a matèria primera però, el seu producte de producció i les seves propietats són diferents, tenint un ampli espectre de mides, morfologies i propietats particulars. D'una banda, els CNC són produïts per companyies especialitzades per hidròlisi àcida. D'altra banda, les CNF són majoritàriament produïdes pels productors de paper utilitzant la desfibril·lació mecànica. A més, els diferents tractaments enzimàtics i químics aplicats a les polpes, usualment estan emprats per afavorir la fibril·lació i reduir la demanda energètica, obtenint un gran rang de CNF que difereixen a les seves propietats comparades amb els CNC i les CNF mitjançant processos mecànics. Així, les propietats de la nanocel·lulosa i, en conseqüència, les seves tècniques de caracterització depenen molt del procés de producció, la font de la matèria prima i la seva aplicació final.

L'absència de tecnologies ràpides i fiables per a la caracterització de CNF provoca una sèrie de problemes que dificulten el desenvolupament de les CNF a nivell industrial, degut al riscs financers que suposa la incertesa de les CNF, com ara: (i) estar

per dalt o per sota de la concentració objectiu de CNF per obtenir les propietats desitjades de la solució i, per tant sent poc eficient; (ii) una mala distribució de les propietats de les CNF que contribueixen a característiques del producte final pobres; i (iii) la preocupació ambiental i de seguretat com a resultat de la falta de coneixement i control.

### 1.6.3 Els reptes actuals a la integració del procés i l'escalat.

A la majoria dels processos, el rentat i la filtració és una etapa necessària entre el pretractament i la fibril·lació, és a dir, la fibra primer es concentra per ser diluïda més tard per a la fase de desestructuració. L'eliminació de l'aigua de les suspensions de NC mantenint les propietats del fibres roman un repte per a la comercialització de materials de NC. Els processos de deshidratació i assecatge de les nanofibres són importants degut al cost del transport de solucions aquoses, així com un requeriment per a l'aplicació final. Idealment, el mètode apropiat per la deshidratació hauria de tenir en compte les característiques inicials de la solució de NC. No obstant, nombrosos estudis a la bibliografia fins a la data només han cercat avaluar l'eficàcia de mètodes d'assecat convencionals per preparar tipus específics de NC.

La majoria de suspensions de NC són al 3% (CNF) i al 10% (CNC) en sòlids, fet que causa problemes a l'hora d'impulsar la solució i fent de la deshidratació un repte. Si el fluid no pot ser impulsat per una bomba, no es pot utilitzar un mètode de filtració de flux creuat perquè el flux retingut per la membrana és el que evita que s'embruti la mateixa. L'assecatge és necessari després de la deshidratació per portar la NC a un estat completament sec. Actualment, hi ha diferents mètodes com l'assecatge com l'assecatge supercrític amb CO<sub>2</sub>, l'assecatge a un forn, etc. i de cada mètode s'obté una fibril·lació diferent i una morfologia aglomerada. Des de una perspectiva comercial, l'energia és un problema en relació al procés d'assecatge. Els processos *freeze-drying* i *spray-drying* proporcionen una NC fàcil de tornar a dispersar. Per contra, el *freeze-drying* com a procés en discontinu requereix de una quantitat de temps i energia notable per a un assecatge complet. L'assecatge al forn és el més ràpid però dificulta la redispersió de les NC. Per últim l'assecatge crític requereix d'una gran inversió per a la instal·lació i el manteniment (Sinquefield et al. 2020).

## 2 Objectius, justificació i abast

---

### 2.1 Justificació del projecte

En l'actualitat, el mercat de la nanocel·lulosa està en constant creixement, això suposa un creixement de la demanda que insta a evolucionar a les tecnologies de producció de CNF per poder suplir aquesta demanda. La nanocel·lulosa proporciona la oportunitat de reinventar els materials en diferents mercats, però també molts de reptes en la caracterització, disseny, processat i escalat.

Les CNF fabricades amb mètodes mecànics o enzimàtics combinats amb mètodes mecànics representen un problema per la quantitat d'energia que consumeixen. No obstant, l'oxidació de fibres per oxidació TEMPO és una oportunitat d'obtenir CNF amb un baix consum energètic.

La falta de bibliografia sobre implementació o optimització del procés d'oxidació TEMPO, en combinació amb l'absència de mètodes desenvolupats per a la monitorització en temps real del procés, ens porta a la necessitat de l'estudi en particular d'aquest pretractament.

Obtenir paràmetres cinètics que descriguin el procés d'oxidació TEMPO, ens permetrà establir correlacions entre el temps i paràmetres tangibles fàcils de mesurar que, a posteriori, conduiran a la implementació de models dinàmics que correlacionin paràmetres operacionals amb les característiques de les fibres pretractades.

Els models dinàmics són de gran utilitat per a la transició del procés en discontinu al procés en continu, juntament amb el desenvolupament d'una rutina de control. Això és un gran pas per a la producció de CNF, que fins ara ha estat una producció, en lots, a escala de laboratori.

En presència de les actuals limitacions de la producció de CNF, aquest Treball Final de Grau pot suposar un avanç per l'eliminació d'algunes barreres a nivell de producció i un primer pas per a l'escalat industrial de la producció de CNF.

### 2.2 Objectius

En general, el present Treball Final de Grau pretén determinar un o més paràmetres que permetin la monitorització i el control en temps real de l'evolució de

l'oxidació catalitzada per TEMPO, així com estudiar l'efecte de les diferents variables operacionals sobre la cinètica de reacció.

En base a la problemàtica plantejada, els objectius específics d'aquest Treball Final de Grau, són els següents:

- I. Determinar la influència que tenen sobre la constant cinètica i la selectivitat les diferents variables a la reacció:
  - a. La temperatura.
  - b. La concentració d'hipoclorit sòdic.
  - c. La concentració de catalitzador.
- II. Determinar el temps de residència mínim a un reactor en continu de 4L.
- III. Avaluar l'efecte de les variacions en variables d'entrada sobre el grau d'oxidació de la cel·lulosa, tant a nivell teòric com experimental.
- IV. Proposta d'un model dinàmic que permeti correlacionar els paràmetres operacionals amb el resultat de les fibres pretractades amb una rutina de control.

## 2.3 Abast

El projecte s'iniciarà realitzant un estudi cinètic de la reacció d'oxidació TEMPO amb polpes *kraft* d'eucaliptus. L'estudi es realitzarà amb diferents condicions de: (i) temperatura de 5 a 35 °C, (ii) concentracions de catalitzador de 2, 4, 8, 16 i 32 g per kilogram de fibra i, (iii) concentració d'agent oxidant de 5, 10 i 15 mmol per gram de fibra, en aquest cas NaClO. L'estudi cinètic estarà basat en l'evolució del contingut de grups carboxils de les fibres oxidades en el temps.

Calculades les constants cinètiques de reacció i l'evolució de la taxa de carboxils en funció del temps, es realitzarà el càlcul del temps de residència mínim necessari per un reactor de 4L de volum per realitzar assajos en continu. Posteriorment, es realitzarà el càlcul del temps dels cabals necessaris per obtenir aquest temps de residència en aquest reactor en concret. Aquests assajos es realitzaran mantenint la relació de cabals d'entrada i amb un controlador de pH. Les mostres obtingudes d'aquests assajos s'analitzaran per conèixer el contingut en grups carboxils així com la seva evolució en el temps. Finalment, amb una de les mostres s'intentarà produir CNF per constatar l'oxidació de les fibres.

Per últim, es realitzarà el càlcul del model matemàtic dinàmic del procés, així com el P&ID que s'implementaria a escala industrial.

## 3 Materials, equips i mètodes

---

### 3.1 Localització

La part experimental del projecte s'ha dut a terme a les instal·lacions del grup de recerca LEPAMAP-PRODIS a l'Escola Politècnica Superior (EPS) de la Universitat de Girona (UdG).

### 3.2 Materials.

#### 3.2.1 Pasta química blanquejada d'eucaliptus (BKHP).

La pasta utilitzada al projecte per al procés d'oxidació TEMPO és d'eucaliptus blanquejada, també anomenada *Bleached Kraft Hardwood Pulp*, que és una fibra curta. La pasta química es subministra en forma de làmines. Aquesta pasta va ser desintegrada a un *pulper* semi-industrial equipat amb un rotor helicoidal durant 15 minuts a 1100 RPM.

#### 3.2.2 Hidròxid de sodi (NaOH)

L'hidròxid de sodi s'ha fet servir a l'hora de realitzar l'oxidació TEMPO, per mantenir el pH de la pasta, gràcies al seu caràcter bàsic. En aquest cas, es feia servir un NaOH amb una concentració del 0,5 M adquirit, ja en forma líquida i en aquesta concentració.

#### 3.2.3 Bromur sòdic (NaBr)

El bromur sòdic, utilitzat a la reacció d'oxidació de fibres mitjançant TEMPO, ha estat subministrat per Scharalu S.L, Barcelona.

#### 3.2.4 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-oxyl (TEMPO)

El reactiu TEMPO, és el reactiu que s'ha fet servir com a catalitzador en la reacció d'oxidació de les fibres. Aquest reactiu s'ha adquirit a l'empresa Sigma-Aldrich Co., Estats Units.

### 3.2.5 Hipoclorit Sòdic (NaClO)

L'hipoclorit sòdic s'ha emprat com agent oxidant en la reacció d'oxidació TEMPO. En aquest cas, hi ha dos hipoclorits, que s'anomenen al projecte com *Hipoclorit A* (per a l'estudi de temperatures) i *Hipoclorit B* (per a la resta d'estudis).

### 3.2.6 Blau de metilè

El blau de metilè s'ha fet servir per calcular la quantitat de grups carboxils presents a les fibres oxidades per TEMPO. Es feia servir en forma líquida amb una concentració de 0,3g/L.

### 3.2.7 Tampó borat (pH 8,5)

El tampó borat formava part del procediment de quantificació de grups carboxils. Es preparava al laboratori amb àcid bòric en estat sòlid proporcionat per Scharalu S.L, Barcelona.

## 3.3 Mètodes

A continuació es descriuen els equips i mètodes utilitzats per a l'obtenció i caracterització de les fibres de cel·lulosa oxidades per TEMPO.

### 3.3.1 Balança gravimètrica

La balança gravimètrica és l'aparell que permetrà saber el percentatge d'humitat present a qualsevol mostra. Aquesta informació és de gran valor per poder preparar les suspensions amb la concentració en pes sec de fibres amb les que es vol treballar. Aquest aparell, per tant, proporciona a partir d'una gravimetria el valor en tant per cent de matèria seca de la mostra, de forma ràpida i precisa. Aquest anàlisi es realitza per diferència de pes. L'aparell, mitjançant una resistència tèrmica, aplica calor arribant a temperatures d'entre 100-150°C, fet que provocarà l'evaporació d'aigua de la mostra.

En aquest cas, es tracta d'una balança gravimètrica del fabricant Denver Instrument, mostrada a la Figura 3.1 Balança gravimètrica.



*Figura 3.1 Balança gravimètrica*

### 3.3.2 Púlper

El púlper és un desintegrador de fibres que s'utilitza per poder separar les fibres per a la seva posterior utilització. El que permet aquest aparell és, mitjançant una acció mecànica sobre una quantitat coneguda de fibres seques en un medi aquos, obtenir una suspensió amb les fibres separades a la concentració desitjada. Al desintegrar la mostra emprant aquest aparell no es malmeten ni les fibres ni les seves propietats, ja que no es produeix en cap moment acció de cisallament.

En aquest cas es tracta d'un desintegrador Enjo Preciss, subministrat per Papelquimia, S.A, present a la Figura 3.2.



*Figura 3.2 Púlper*

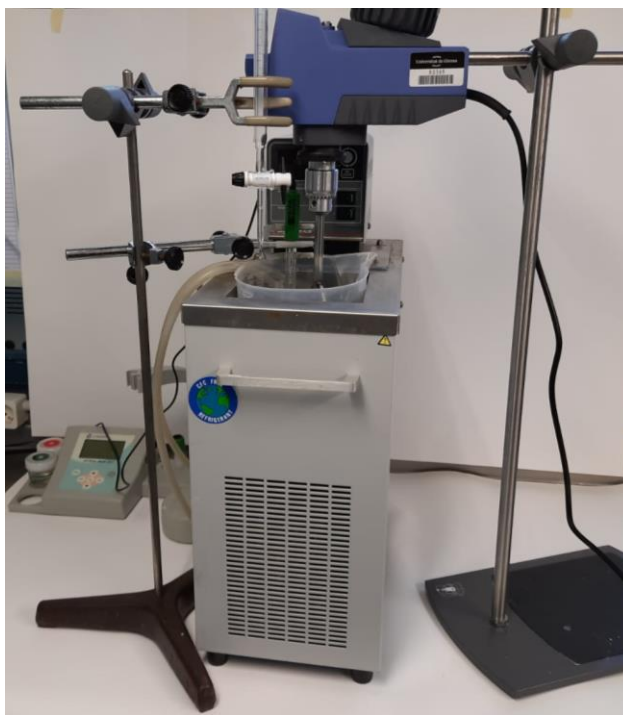
### 3.3.3 Oxidació TEMPO a escala de laboratori

L'oxidació TEMPO a pH alcalí (10) es va dur a terme segons el que marca la bibliografia existent (Saito et al. 2007). En aquest cas, 15 g secs de BKHP van ser dispersats en aigua destil·lada en presència de NaBr (0,1g per gram de fibra). La quantitat de catalitzador TEMPO va ser calculada segons els requeriments de l'estudi



Monitorització i control d'un procés d'oxidació de cel·lulosa catalitzat per TEMPO:  
anàlisi de la dinàmica d'un procés en continu.

que s'estava realitzant (de 2 a 32 g per gram de fibra). La suspensió va ser agitada durant 40 minuts amb la intenció d'assegurar una bona dispersió de tots els components i arribar a la temperatura de Set Point (també segons els requeriment de l'experiment). Seguidament, es va addicionar una solució al 6,2% (v/v) de NaClO sobtadament. El volum de NaClO va ser calculat per ser de 5, 10 i 15 mmols per gram de fibra. El pH es va mantenir a 10 mitjançant l'addició continuada d'una solució de NaOH. L'oxidació es va considerar finalitzada quan el pH es va mantenir constant sense necessitat d'afegir més NaOH. Finalment, les fibres oxidades es van filtrar i rentar amb abundant aigua destil·lada fins obtenir unes aigües de rentar de pH neutre. Les fibres oxidades van ser guardades a 4°C a una bossa de plàstic amb tancament hermètic per al posterior anàlisi de grups carboxils formats. Durant tot aquest procediment, es va mesurar el volum de NaOH en funció del temps. A la Figura 3.3, s'observa el muntatge experimental.



*Figura 3.3 Muntatge escala laboratori d'oxidació TEMPO*

### 3.3.4 Determinació de la taxa de grups carboxils

La funció de la taxa de carboxils és donar el número de grups carboxílics formats a la oxidació. Primerament, a la pasta que es volia determinar (10-15mg) s'hi addicionaven 25 mL d'una solució de blau de metilè i 25 mL d'una dissolució tampó de borat a pH=8,5. Seguidament, s'agitava la mostra durant una hora i es procedia a l'elaboració dels patrons. Es preparaven 4 patrons de 25 mL cadascun, a una concentració de 12 mg/L, 9 mg/L, 6 mg/L, 3 mg/l. A la preparació dels patrons s'agafava

Monitorització i control d'un procés d'oxidació de cel·lulosa catalitzat per TEMPO:  
anàlisi de la dinàmica d'un procés en continu.

la quantitat necessària de la dissolució mare de blau de metilè, s'addicionaven 25 mL de dissolució tampó borat i s'enrasava amb aigua.

Passada una hora, es centrifugava la mostra a 10000 rpm durant 20 minuts a una centrífuga Sigma Laborzentrifugen 6k15 (Figura 3.4 Centrífuga), s'agafaven 2 mL de sobrenedant i es posaven a un matràs de 25 ml. Seguidament s'addicionaven 2,5ml de HCl 0,1 M i s'enrasava amb aigua.



*Figura 3.4 Centrífuga*

Preparats els patrons i la mostra, es va procedir a la mesura de l'absorbància a l'equip UV-visible Recording Spectrophotometer model Shimadzu UV-160<sup>a</sup> (Figura 3.55). Es mesurava a una longitud d'ona de 664nm i es feia servir aigua destil·lada com a blanc. Per cada mostra o patró es feien tres mesures de l'absorbància.



*Figura 3.5 Espectrofotòmetre*

*Taula 3.1 Patrons blau de metilè*

<b>Mostra (mg/l BdM)</b>	<b>Absorbància 1</b>	<b>Absorbància 2</b>	<b>Absorbància 3</b>	<b>Mitjana</b>
12	1,900	1,909	1,918	1,909
9	1,520	1,521	1,528	1,523
6	1,049	1,054	1,056	1,053
3	0,536	0,537	0,541	0,538

Monitorització i control d'un procés d'oxidació de cel·lulosa catalitzat per TEMPO:  
anàlisi de la dinàmica d'un procés en continu.

Es constituïa una recta que relaciona la concentració dels patrons amb les seves corresponents absorbàncies i es generava la recta que passa pels 4 punts.

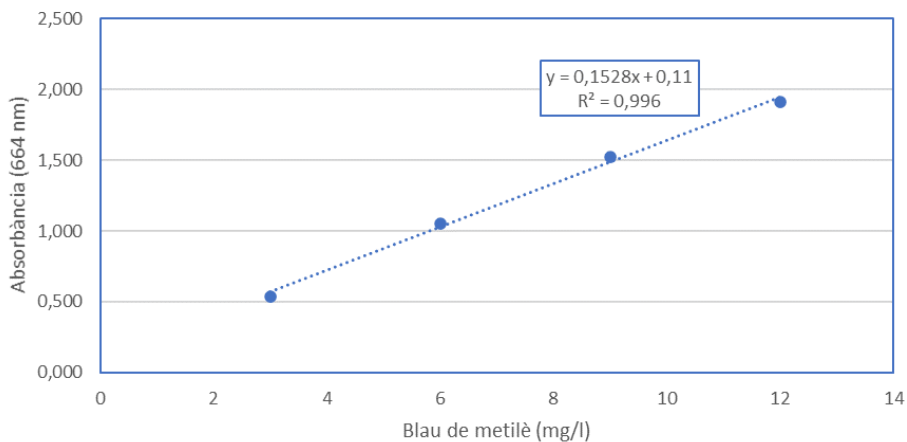


Figura 3.6 Gràfic de la recta patró.

Finalment, es calcula la quantitat de mmols d'àcid que hi havia en la mostra a partir de l'anterior recta i de l'absorbància de la mostra.

$$y = 0,1528x + 0,11 \rightarrow x = \frac{y - 0,11}{0,1528}$$

On y, és el valor de l'absorbància de la mostra, per exemple 1,616.

Es calculava la concentració de la mostra:

$$x = \frac{1,616 - 0,11}{0,1528} = 9,856 \frac{mg}{l}$$

A partir de la concentració es calculava la quantitat de blau de metilè que no havia estat adsorbit:

$$25 ml \frac{9,856 mg}{1000 ml} \frac{50 ml}{2 ml} = 6,16 mg \text{ de blau de metilè}$$

Finalment, es determinava la quantitat de grups carboxílics amb la següent equació:

$$COOH (mmol/gr) = \frac{(7,5 - X) \cdot 0,00313}{W}$$

On X, és la quantitat no adsorbida de blau de metilè (mg) i W és el pes sec de la mostra en (mg).

Monitorització i control d'un procés d'oxidació de cel·lulosa catalitzat per TEMPO:  
anàlisi de la dinàmica d'un procés en continu.

$$COOH(mmols/gr) = \frac{(7,5 - 6,16) \cdot 0,00313}{0,014} = 0,2924 \text{ mmol/gr}$$

Encara que en aquest treball la taxa de carboxils es veurà expressada en  $\mu\text{eq/gr}$ :

$$0,2924 \text{ mmols/gr} \frac{1000\mu\text{mol}}{1 \text{ mmol}} \frac{1\mu\text{eq}}{1\mu\text{mol}} = 292,4 \mu\text{eq/gr}$$

### 3.3.5 Procés de desestructuració mecànica de les nanofibres de cel·lulosa

La desestructuració de les nanofibres de cel·lulosa es va dur a terme mitjançant un homogeneïtzador NS1001L PANDA 2000 de Gea Niro Soavi (Parma, Italia), es veu a la Figura 3.7.



*Figura 3.7 Homogeneïtzador*

El procés d'homogeneïtzació es va realitzar passant a través de l'equip una suspensió a l'1% en consistència, de 3 a 7 vegades a 300, 600 i 900 bar, respectivament. Les CNF resultants van ser emmagatzemades en anaclins de plàstic a 4°C.

### 3.3.6 Caracterització de les nanofibres de cel·lulosa

#### 3.3.6.1 Demanda catiònica

La demanda catiònica de les CNF es va dur a terme en un detector de carregues Mütek PCD 04. Primerament, 0,04 g de CNF (pes sec) es van diluir en un litre d'aigua destil·lada i van ser desintegrats a un pulper durant 10 min a 3000RPM. Seguidament, es va prendre una alícuota de 10 mL i es van barrejar amb 25mL de polyDADMAC durant 5 minuts baix agitació magnètica. Passat aquest temps la mostra va ser centrifugada en una centrífuga Sigma Laborzentrifugen 6k15 durant 90 minuts a 4000 RPM. Passat

Monitorització i control d'un procés d'oxidació de cel·lulosa catalitzat per TEMPO:  
anàlisi de la dinàmica d'un procés en continu.

aquest temps, es van agafar 10 mL de sobrenedant i es van addicionar al valorador Mütek. Es va fer servir un polímer aniònic (Pes-Na) per a la valoració, arribant a un potencial de 0mV. El volum de polímer aniònic consumit es va utilitzar per calcular la demanda catiònica mitjançant la següent equació:

$$Cm = \frac{C_{Pes-Na} \cdot V_{Pes-Na}}{Vm}$$

*Equació 3.1*

On Cm és la concentració de la mostra (g/L),  $C_{Pes-Na}$  és la concentració del polímer aniònic (Pes-Na), Vm és el volum de la mostra i  $V_{Pes-Na}$  és el volum del polímer aniònic.

### 3.3.6.2 Water Retention Value

El *water retention value* (WRV) determina la quantitat d'aigua associada químicament a les fibres; es tracta d'un indicador de la capacitat que tenen d'hidratació i inflament. La metodologia utilitzada per determinar el WRV al present Treball Final de Grau es basa en la norma TAPPI UM 256.

Primerament, un determinat volum de gel de CNF es va dividir en 2 parts iguals per ser centrifugats en una centrífuga Sigma Laborzentrifugen 6k15 a 2400 RPM durant 30 minuts per eliminar aquella aigua que no està associada químicament. Es va fer servir una membrana de nitrocel·lulosa amb un diàmetre de porus de 0,22µm (Millipore, Barcelona, España) a la part inferior del tub de la centrífuga amb l'objectiu de retindre les CNF. Una vegada centrifugades, només es van retirar aquelles CNF presents a la superfície de la membrana. A continuació, es va anotar el pes i es va deixar a una estufa a 105°C fins a pes constant. El WRV es va calcular a partir de la fórmula següent:

$$WRV(\%) = \frac{P_h - P_s}{P_s} \cdot 100$$

*Equació 3.2*

On  $P_h$  és el pes humit (després de la centrífuga) i  $P_s$  és el pes sec (després de l'estufa).

### 3.3.6.3 Transmittància de les suspensions de CNF.

La transmittància es va determinar a suspensions al 0,1% de les CNF. Per fer-ho es van introduir les mostres en cubetes de quars i es va determinar la transmittància de la suspensió amb un espectrofotòmetre UV-visible Recording Spectrophotometer model

Shimadzu UV-160<sup>a</sup> entre 400 i 800 nm de longitud d'ona. Es va utilitzar aigua destil·lada com a referència.

### 3.3.6.4 Rendiment de nanofibril·lació

El rendiment de la nanofibril·lació es va determinar centrifugant una suspensió de CNF al 0,2% durant 20 min a 4500 RPM, per tal de aïllar la fracció nanofibrada (present al sobrenedant) de la que no ha estat nanofibrada (present al sediment). Aquest sediment es va recuperar i es va assecar a 90°C fins pes constant. El rendiment de nanofibril·lació es va calcular amb la fórmula següent:

$$\text{Rendiment (\%)} = \left(1 - \frac{P_{Sd}}{P_M}\right) \cdot 100$$

*Equació 3.3*

On,  $P_{Sd}$  és el pes sec del sediment i  $P_M$  és el pes sec de la mostra inicial.

### 3.3.7 Determinació de la concentració d'hipoclorit

L'objectiu d'aquest anàlisi és determinar la concentració de NaClO de l'ampolla.

Primer es va preparar 1 L de tiosulfat sòdic 0,1 M i es va titular amb dicromat potàssic. Els càlculs per preparar la dissolució de tiosulfat són els següents:

$$1 \text{ L } Na_2S_2O_3 \cdot \frac{0,1 \text{ mols}}{1 \text{ L}} \cdot \frac{248,18 \text{ g } Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O}{1 \text{ mol } Na_2S_2O_3} \cdot \frac{100 \text{ g impurs}}{99,5 \text{ purs}} = 248,18 \text{ g } Na_2S_2O_3$$

Un cop preparada la dissolució de tiosulfat, es procedia a la seva titulació ja que el tiosulfat sòdic no és patró primari. Es pesaven 0,15 g de  $K_2Cr_2O_7$  dins d'un erlenmeyer de 250 mL, s'annotava el pes pesat, s'addicionaven 50 mL  $H_2O$  i s'agitava fins a la dissolució completa del dicromat. Un cop dissolt, s'afegien 2 g de KI i seguidament 5 mL de  $H_2SO_4$  per tal que es dugui la redox a terme. Es valorava el iode generat i s'annotava el volum gastat de tiosulfat i es repetia el procés dues vegades més. A partir dels grams de dicromat potàssic que s'havien posat a l'erlenmeyer i del volum gastat de  $Na_2S_2O_3$  es determinava la concentració de tiosulfat sòdic. Seguidament un exemple de càlcul:

$$0,1545 \text{ g } K_2Cr_2O_7 \cdot \frac{99 \text{ g purs}}{100 \text{ g impurs}} \cdot \frac{1 \text{ mol } K_2Cr_2O_7}{248,18 \text{ g } K_2Cr_2O_7} \cdot \frac{3 \text{ mols } I_2}{1 \text{ mol } K_2Cr_2O_7} \cdot \frac{2 \text{ mols } Na_2S_2O_3}{1 \text{ mol } I_2} \cdot \frac{1}{0,0358 \text{ L}} = 0,1007 \text{ M } Na_2S_2O_3$$

Monitorització i control d'un procés d'oxidació de cel·lulosa catalitzat per TEMPO:  
anàlisi de la dinàmica d'un procés en continu.

Un cop determinada la concentració de tiosulfat sòdic es procedia a la valoració de l'hipoclorit sòdic. Per valorar l'hipoclorit sòdic s'ha de diluir al 2% en volum. Es feia la suposició de que el nostre hipoclorit estava al 7%:

$$250 \text{ mL al } 2\% \cdot \frac{2 \text{ g NaClO}}{100 \text{ mL}} \cdot \frac{100 \text{ mL}}{7,4 \text{ g NaClO}} = 67,57 \text{ mL NaClO al } 7,4\%$$

A part de la solució diluïda de NaClO, es necessitava KI al 10% en pes (considerant que la densitat de l'aigua és 1):

$$100 \text{ mL al } 10\% \text{ KI} \cdot \frac{10 \text{ g KI}}{100 \text{ mL}} \cdot \frac{100 \text{ g mostra}}{7,4 \text{ g NaClO} \cdot 99 \text{ g purs}} = 10,1 \text{ g de KI}$$

Un cop preparades aquestes dissolucions, en un Erlenmeyer de 250, s'addicionaven 25 mL de NaClO al 2%, 25 mL H<sub>2</sub>O destil·lada, 5 mL d'àcid acètic i 10 mL de KI al 10%. Després d'addicionar tots els components, s'agitava la solució i s'apreciava que la dissolució agafava color marronós degut a la oxidació del iodur a iode.

Seguidament s'addicionava tiosulfat sòdic a la dissolució fins que aquesta es tornés transparent. S'anotava el volum de tiosulfat sòdic gastat i es repetia el procediment dos vegades més.

Exemple de càlcul. De les tres titulacions fetes els volums eren: V<sub>1</sub>=8,4 mL, V<sub>2</sub>=8,5 mL i V<sub>3</sub>=8,6 mL.

$$8,5 \text{ mL Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \frac{0,1007}{1000} \cdot \frac{1 \text{ mol I}_2}{2 \text{ mols Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot \frac{1 \text{ mol Cl}_2}{1 \text{ mol I}_2} \cdot \frac{2 \text{ mol NaClO}}{1 \text{ mol Cl}_2} \cdot \frac{1}{0,025 \text{ L}} \\ = 0,003433 \text{ M de NaClO}$$

Per últim es calcula la concentració de la solució mare:

$$250 \text{ mL solució mare} \cdot \frac{0,003433 \text{ mols}}{1000 \text{ mL}} \cdot \frac{74,44 \text{ g}}{1 \text{ mol}} \cdot \frac{1}{0,01 \text{ L}} = 6,388 \frac{\text{g}}{\text{L}} \rightarrow 6,4\%$$

### 3.3.8 Presa de mostra i dades de la reacció en discontinu

Durant l'estudi cinètic no es podia anar agafant mostra amb un interval de temps determinat, perquè haurien canviat les condicions de l'experiment. Per tant, es va decidir el següent:

En primer lloc, es realitzava un primer experiment en que la reacció d'oxidació es completava fins que el pH es mantingues estable. Durant la reacció, s'anava

Monitorització i control d'un procés d'oxidació de cel·lulosa catalitzat per TEMPO:  
anàlisi de la dinàmica d'un procés en continu.

mantenint el pH a 10 amb l'addició de NaOH i a la par, s'anava apuntant el volum de NaOH que consumia la reacció cada 5 o 10 minuts. Acabada la reacció es procedia segons l'apartat 3.3.3.

Una vegada es coneixia el temps que trigava la reacció en finalitzar, s'iniciaven una sèrie d'experiments en els quals, cada reacció que es feia s'aturava abans de la finalització de la reacció. Això significa que l'*experiment 1* es s'aturava als 10 minuts de l'inici, l'*experiment 2* als 20 minuts, l'*experiment 3* als 30 i així successivament fins arribar al temps de finalització de l'experiment (

Taula 3.2). A més, ara la presa de dades era diferent; s'agafaria el temps en que s'ha consumit un volum de NaOH, en aquest cas els intervals eren de 5 o 10 mL, segons la durada de la reacció.

		Temps de reacció			
		10 min	20 min	30 min	40 min
Experiment 0					
Experiment 1					
Experiment 2					
Experiment 3					
Experiment 4					

Taula 3.2 Esquema de realització d'experiments

		Temps de reacció			
		10 min	20 min	30 min	40 min
Experiment 0					
Experiment 1					
Experiment 2					
Experiment 3					
Experiment 4					

El procediment explicat es va replicar dues vegades, per tant les dades obtingudes serien duplicades i es faria la mitjana per tenir resultats més robustos.

### 3.3.9 Presa de mostra i dades de la reacció en continu

En el procés en continu s'agafaven les mostres a la sortida del reactor amb un vas de precipitats en intervals de temps de 10 minuts. Després, es portaven a un embut Buchner i un kitasato on es filtrava per buit a petita escala (Figura 3.8). En aquest cas, es mesurava el volum de NaOH en intervals de 10 min.



Monitorització i control d'un procés d'oxidació de cel·lulosa catalitzat per TEMPO:  
anàlisi de la dinàmica d'un procés en continu.



*Figura 3.8 Buchner i kitasato per a la filtració*

## 4 Resultats i discussió

### 4.1 Estudis discontinus.

Com ja s'ha comentat al capítol anterior, es va realitzar l'estudi cinètic sobre les afectacions de les diferents variables sobre la reacció d'oxidació de fibres *kraft* d'eucaliptus en discontinu. Aquesta primera part del capítol està destinada a la presentació i l'anàlisi dels resultats de dits experiments. Els valors es presenten a la memòria en forma de gràfic, les dades dels quals es poden consultar als annexes corresponents.

#### 4.1.1 Influència de la temperatura a la reacció d'oxidació TEMPO.

Es va realitzar l'estudi de l'afectació de la temperatura sobre una TEMPO amb una concentració d'*hipoclorit A* de 5 mmol/g. La realització dels experiments va ser sempre amb la mateixa quantitat de TEMPO i de NaBr: 16g/kg de fibra i 0,1g/kg de fibra respectivament. A la Figura 4.1 Relació del consum de NaOH amb la temperatura a l'oxidació TEMPO, s'observa l'efecte clar de la temperatura sobre la velocitat de reacció.

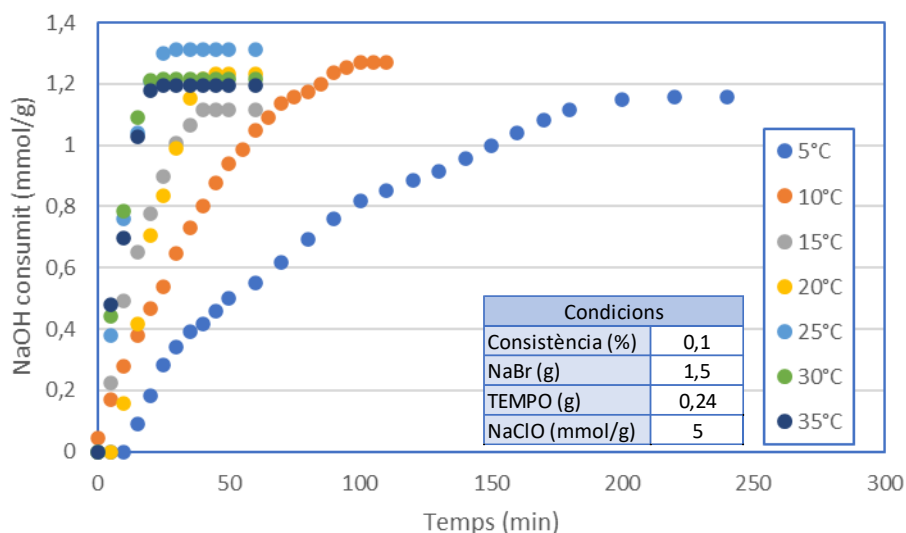


Figura 4.1 Relació del consum de NaOH amb la temperatura a l'oxidació TEMPO

La velocitat de reacció va ser menor i amb una millor relació lineal a les temperatures de 5°C i 10°C però, a tots els casos s'observa que a l'inici la reacció d'oxidació és més ràpida que al final possiblement per la microestructura de la fibra. La velocitat amb la que es consumeix NaOH, manté una relació lineal amb el temps. El

Monitorització i control d'un procés d'oxidació de cel·lulosa catalitzat per TEMPO:  
anàlisi de la dinàmica d'un procés en continu.

pendent de la corba es va incrementar amb l'augment de temperatura, fet que indica que la velocitat d'oxidació incrementarà i es requerirà menys temps per l'oxidació de les fibres. El motiu d'aquest augment de velocitat és l'efecte de la temperatura sobre la constant cinètica de la reacció. Aquest comportament és similar al que reporta un l'estudi de Dai (2011) amb fibres de cotó.

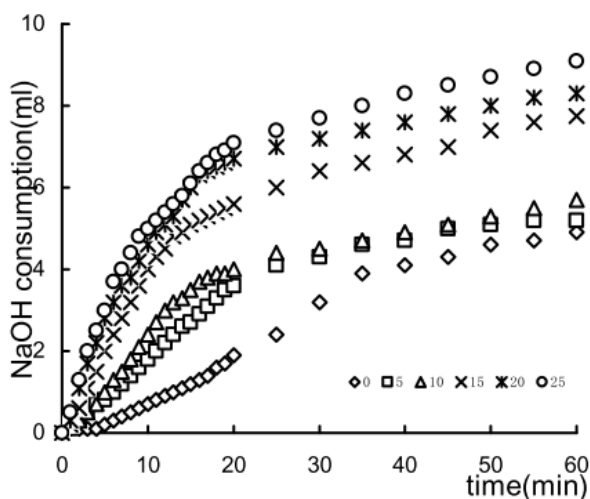


Figura 4.2 Relació del consum de NaOH amb la temperatura a l'oxidació TEMPO amb fibres de cotó (Dai et al. 2011)

D'acord amb la bibliografia (Sun et al. 2005), encara que succeeixen dos reaccions paral·leles, la cinètica de la reacció es simplifica considerant-se una reacció de primer tal com s'explica a 1.3.1.2. Per tant, la constant cinètica es calcula a partir de l'Equació 1.18. A la Taula 4.1 Constant cinètica de la reacció en funció de la temperatura, s'observa una estabilització de la constant cinètica amb l'augment de la temperatura. Això significa que treballant a altes temperatures no hi haurà una major velocitat de reacció a canvi d'un major consum energètic.

Taula 4.1 Constant cinètica de la reacció en funció de la temperatura

Temperatura (°C)	$\ln(\text{CH}_2\text{-OH})$	$k_1$ (s <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
5	7,21266521	$5,80 \cdot 10^{-5}$	0,9700
10	7,32376128	$1,40 \cdot 10^{-4}$	0,9803
15	7,222346945	$2,90 \cdot 10^{-4}$	0,9775
20	7,349550374	$3,63 \cdot 10^{-4}$	0,9789
25	7,201300469	$5,16 \cdot 10^{-4}$	0,9476
30	7,204916378	$5,50 \cdot 10^{-4}$	0,9384
35	7,210802025	$5,27 \cdot 10^{-4}$	0,9545

En comparació amb les dades de l'estudi esmentat, degut a la variació del material i del mètode d'anàlisi, reporta valors cinètics diferents respecte els presentats

Monitorització i control d'un procés d'oxidació de cel·lulosa catalitzat per TEMPO:  
anàlisi de la dinàmica d'un procés en continu.

en aquest Treball Final de Grau però, constaten el comportament enunciat anteriorment (Taula 4.2).

Taula 4.2 Constant cinètica de la reacció en funció de la temperatura en fibres de cotó

Temperatura (°C)	$k_1$ (s <sup>-1</sup> )
0	$3,33 \cdot 10^{-6}$
5	$8,33 \cdot 10^{-6}$
10	$1,17 \cdot 10^{-5}$
15	$1,83 \cdot 10^{-5}$
20	$2,50 \cdot 10^{-5}$
25	$3,00 \cdot 10^{-4}$

Tot i això, la temperatura no té influència sobre la relació entre el NaOH consumit i el contingut en grups carboxils durant l'oxidació. A la Figura 4.3 Relació de taxa de grups carboxils amb el NaOH consumit segons la temperatura es fa patent amb una regressió lineal propera a 1 i, en conseqüència es confirma la possibilitat de fer servir el consum de NaOH com a paràmetre de seguiment.

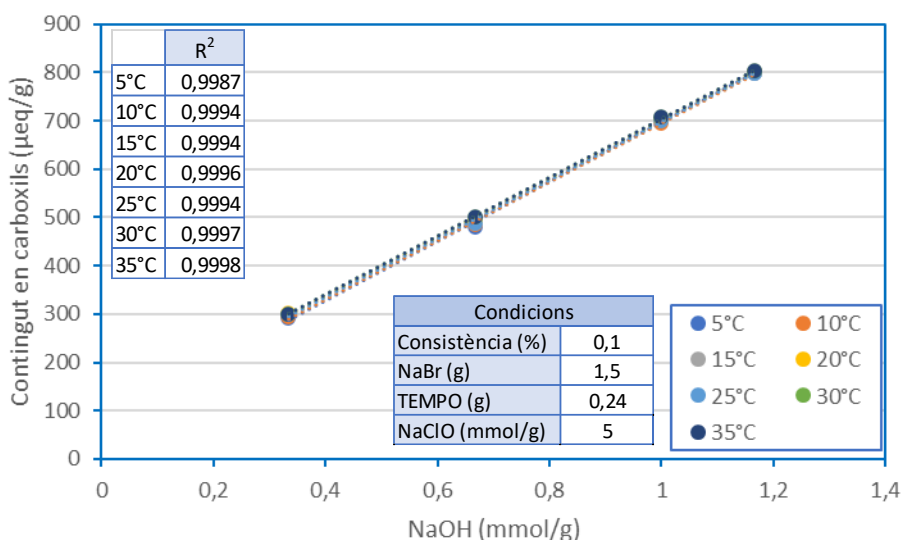


Figura 4.3 Relació de taxa de grups carboxils amb el NaOH consumit segons la temperatura

#### 4.1.1.1 Energia d'activació

L'energia mínima que necessita el sistema per iniciar la reacció s'ha pogut calcular representant gràficament  $\ln(k)$  vs.  $1/T$  amb les dades de la taula anterior. S'han eliminat els punts de 35 i 30°C, ja que eren la part no lineal de la regressió i afectaria als resultats.

Monitorització i control d'un procés d'oxidació de cel·lulosa catalitzat per TEMPO:  
anàlisi de la dinàmica d'un procés en continu.

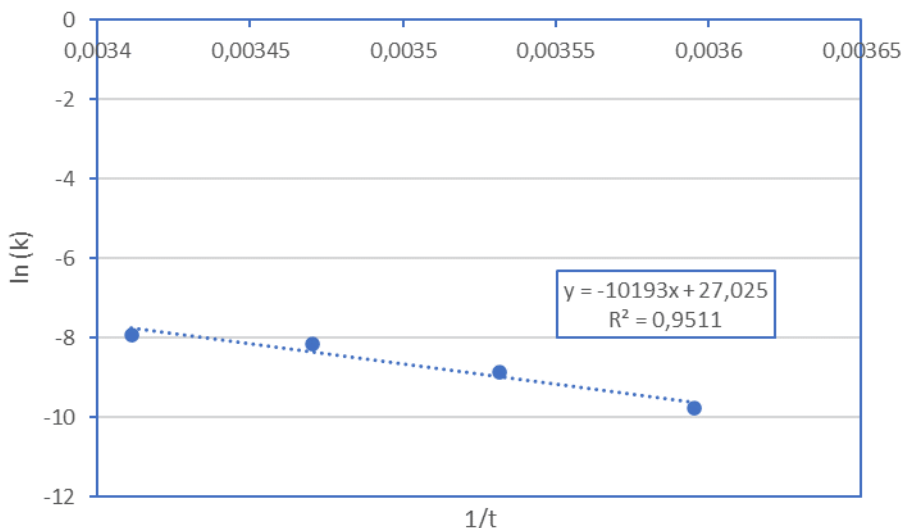


Figura 4.4 Gràfica d'Arrhenius per a l'oxidació TEMPO 5

La recta representada al gràfic anterior es pot definir amb l'equació d'Arrhenius:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

On,  $k$  és la constant cinètica,  $A$  el factor de freqüència,  $E_a$  l'energia d'activació,  $R$  una constant amb valor de 8,314 i  $T$  la temperatura en graus Kelvin. Amb el pendent de la recta representada s'obté l'energia d'activació de la reacció:

$$-10193 = \frac{E_a}{R} \rightarrow E_a = 84,8 \text{ kJ/mol}$$

Segons la bibliografia, el mateix estudi amb fibres de cotó, el valor de l'energia d'activació per a la reacció d'oxidació mitjançant TEMPO és de 56,66kJ/mol. Sembla lògic que l'energia d'activació calculada sigui més alta si les constants cinètiques de la reacció són inferiors a les bibliogràfiques. Això és degut a que en l'equació d'Arrhenius (Equació 4.1), l'exponent és negatiu i per tant, a un valor major de  $E_a$ , s'obté un valor menor de  $k_1$ .

$$k = A \cdot e^{\left(\frac{E_a}{RT}\right)}$$

*Equació 4.1*

Pel que fa al factor de freqüència, calculat a partir de la última equació enunciada s'obté un valor de  $A=4,77 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$ , per una temperatura de 20°C i una  $k_1=3,63 \cdot 10^{-4}$ .

#### 4.1.2 Influència de la concentració d'agent oxidant (NaClO) a la reacció d'oxidació TEMPO.

La variació de les concentracions de NaClO s'ha dut a terme amb l'*Hipoclorit A* per a l'assaig de 5 mmols/g i amb l'*Hipoclorit B* per als assajos de 10 i 15 mmol/g. Les condicions han estat iguals per a tots els assajos a 20°C, amb 16g/kg de fibra de TEMPO i 0,1g/kg de fibra de NaBr. A la Figura 4.5 Consum de NaOH respecte el temps en funció de la concentració de NaClO, s'observa l'afectació sobre la velocitat de la reacció.

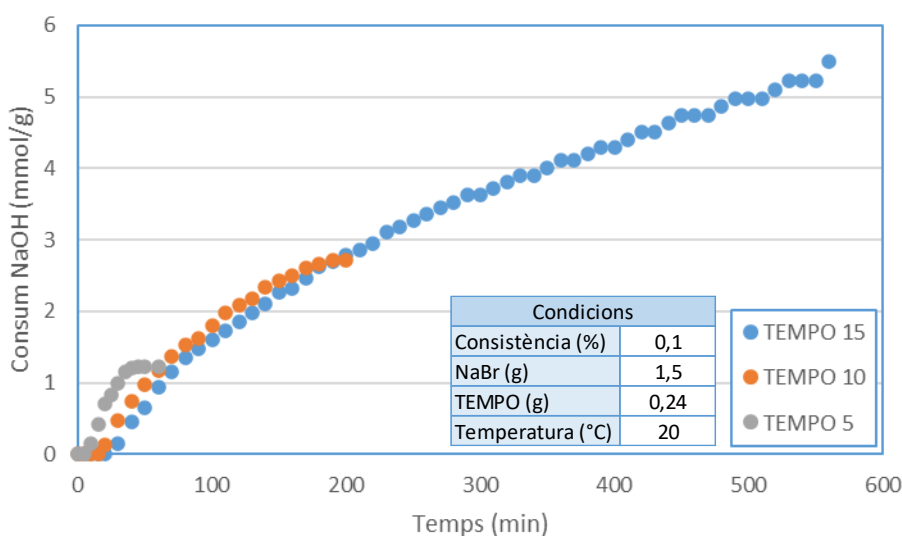


Figura 4.5 Consum de NaOH respecte el temps en funció de la concentració de NaClO

En aquesta ocasió, es veu clarament que la durada de la reacció fins l'estabilització varia significativament. La finalització de la reacció (pH estabilitzat) s'allarga en el temps amb l'increment de la concentració de NaClO. A més, el contingut de grups carboxils al final de la reacció també s'incrementa amb la concentració d'agent oxidant, tal i com reporta la bibliografia (Serra et al. 2017). Ara bé, les constants cinètiques a les concentracions de 5 i 10 mmols, són semblants encara que l'hipoclorit utilitzat és diferent. En canvi, la constant cinètica a 15 mmols baixa significativament (Taula 4.3) respecte a les dos anteriors. En conseqüència, es pot afirmar que la concentració de NaClO, no només afecta al contingut en carboxils finals, sinó també a la cinètica de reacció. Aquesta afectació, fins a certa concentració d'agent oxidant, pot ser l'indici de que per a concentracions de 5 i 10 mmols, el reactiu limitant és el NaClO, mentre que per a una concentració de 15 mmols, el reactiu limitant són les fibres de cel·lulosa. Les constants cinètiques han estat calculades de la mateixa manera que a l'apartat anterior.

Monitorització i control d'un procés d'oxidació de cel·lulosa catalitzat per TEMPO:  
anàlisi de la dinàmica d'un procés en continu.

Taula 4.3 Dades cinètiques en funció de la concentració de NaClO

NaClO (mmol/g)	pendent	$\ln(\text{CH}_2\text{-OH})$	$k_1 \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$R^2$
5	0,00036294	7,349550374	$3,63 \cdot 10^{-4}$	0,9789
10	0,00035067	7,45654089	$3,51 \cdot 10^{-4}$	0,9555
15	0,00013141	7,17955434	$1,31 \cdot 10^{-4}$	0,9971

Representant gràficament l'evolució del contingut en grups carboxils en funció del NaOH consumit (Figura 4.6 Relació de taxa de grups carboxils amb el NaOH consumit segons la concentració de NaOH), s'observa que no es manté la relació per a les diferents concentracions de NaClO. No obstant, per a cada concentració la regressió lineal és propera a 1, i per tant, es pot considerar que per una concentració específica de NaClO s'observa una relació entre el contingut de carboxils i el NaOH consumit.

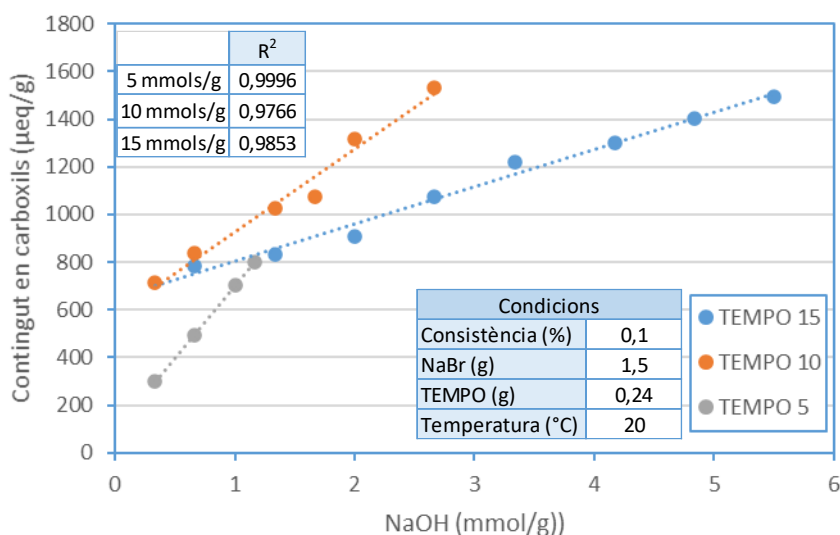
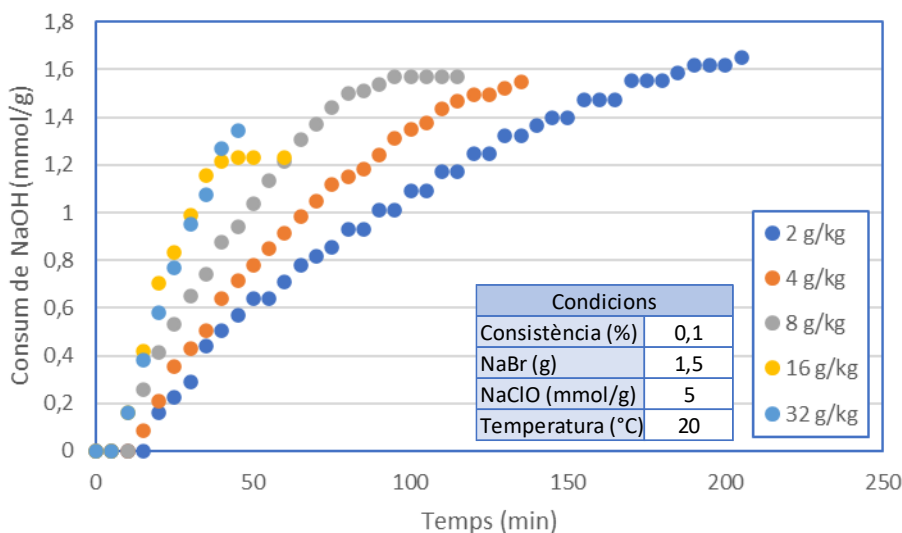


Figura 4.6 Relació de taxa de grups carboxils amb el NaOH consumit segons la concentració de NaOH

#### 4.1.3 Influència de la concentració de catalitzador TEMPO a la reacció d'oxidació TEMPO.

En aquest estudi, la temperatura es va mantenir a 20°C, una concentració de l'hipoclorit B de 5 mmol/g de fibra i es manté la quantitat de NaBr (0,1g/kg de fibra). A la figura Figura 4.7, s'observa com afecta la variació del catalitzador a la velocitat de la reacció.

Monitorització i control d'un procés d'oxidació de cel·lulosa catalitzat per TEMPO:  
anàlisi de la dinàmica d'un procés en continu.



*Figura 4.7 Consum de NaOH respecte el temps en funció de la concentració de TEMPO*

La velocitat de la reacció va ser inferior i amb una millor relació lineal a baixes concentracions de catalitzador (2g/kg i 4g/kg). La velocitat de consum del NaOH manté una relació lineal amb el temps. El pendent de la corba es va incrementar amb l'augment de la concentració, de manera que a la velocitat de l'oxidació s'incrementarà i la reacció no s'allargarà tant en el temps. Com a l'estudi de temperatures, el motiu d'aquest augment de la velocitat de reacció es deu a la influència del catalitzador sobre la constant cinètica, això s'observa a la Taula 4.4. Aquest comportament, és similar al que es troba a la bibliografia (Dai et al. 2011). Les constants cinètiques han estat calculades amb el mateix mètode que als apartats anteriors.

*Taula 4.4 Constant cinètica de la reacció en funció de la concentració de TEMPO*

g TEMPO/kg Fibra	ln(CH <sub>2</sub> -OH)	k1 (s <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
2	7,28072864	7,33·10 <sup>-5</sup>	0,9861
4	7,285084511	1,06·10 <sup>-4</sup>	0,9925
8	7,305935491	1,64·10 <sup>-4</sup>	0,9656
16	7,348607615	3,63·10 <sup>-4</sup>	0,9789
32	7,304256344	2,24·10 <sup>-4</sup>	0,9643

Encara que el comportament és similar a la bibliografia, els valors de les constants cinètiques són diferents, degut a que la metodologia de l'experimentació va ser diferent: a l'estudi bibliogràfic la variació de catalitzador TEMPO es feia en mmols de 0.008 a 0.032 mmols/g. En canvi, al present Treball Final de Grau, s'ha variat la quantitat en pes donant resultats diferents.



Monitorització i control d'un procés d'oxidació de cel·lulosa catalitzat per TEMPO:  
anàlisi de la dinàmica d'un procés en continu.

En general, no es veu una afectació significativa sobre la relació entre el consum de NaOH i el contingut en carboxils de la reacció però, a l'estudi de 16 g de TEMPO per kg de fibra, es veu una petita variació al pendent. El motiu d'aquesta que aquest assaig es va fer amb *hipoclorit A* i la resta amb *Hipoclorit B*. Com s'ha vist a l'apartat anterior el canvi d'hipoclorit pot afectar lleugerament a la constant cinètica i aquest és el motiu d'aquesta petita desviació. Si es té en compte aquesta variació en aquell experiment en particular, i s'observa la resta de concentracions, es pot afirmar que amb la variació de catalitzador es podria mantenir el consum de NaOH com a paràmetre de seguiment de la reacció (Figura 4.8).

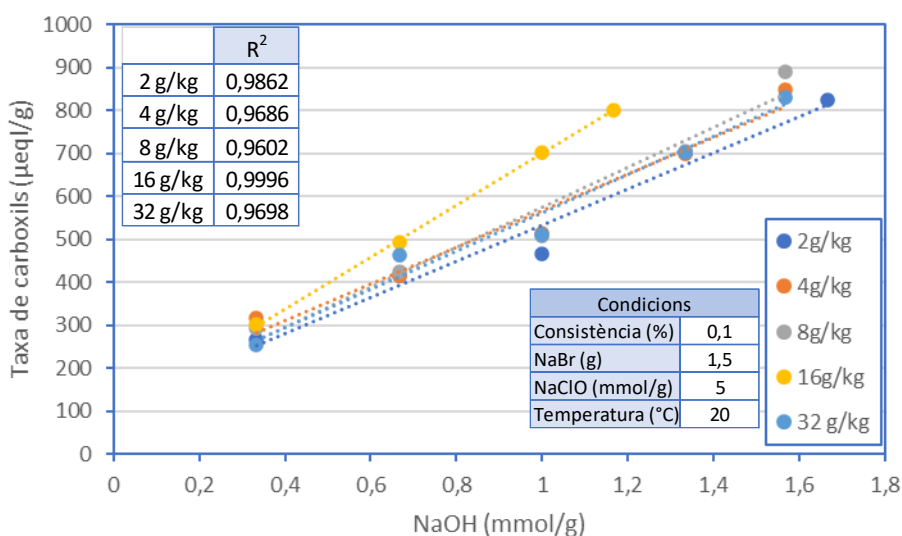


Figura 4.8 Relació de taxa de grups carboxils amb el NaOH consumit segons la concentració de TEMPO

## 4.2 Assajos en continu

Com a conseqüència de la última afirmació a l'apartat anterior, es podria fer un seguiment en continu amb les dades obtingudes a l'experimentació en discontinu a escala de laboratori. Això permetrà obtenir, utilitzant els resultats de la primera part, obtenir un resultat que els englobi proposant el disseny d'un procés en continu d'oxidació catalitzada per TEMPO a escala pilot. Aquests assajos es van dur a terme amb l'*Hipoclorit B*.

## 4.2.1 Càlcul teòric del temps de residència mínim a un reactor RTAC

El temps de residència mínim per a un reactor es calcula a partir de la variació de mols de reactiu en el temps:

$$\frac{dn_A}{dt} = -R$$

*Equació 4.2*

$$n_A = V \cdot x_A$$

*Equació 4.3*

$$R = V \cdot k \cdot x_A$$

*Equació 4.4*

Si es substitueix a l'Equació 4.2 i es resol s'obté el següent:

$$\frac{dn_A}{dt} = -(V \cdot k \cdot x_A)$$

$$V \cdot \frac{dx_A}{dt} = -k \cdot x_A$$

$$\int_{15}^{6,19} \frac{dx_A}{-k \cdot x_A} = \int_0^t dt$$

$$\frac{-\ln(x_{Af})}{k} - \left( \frac{\ln(x_{Ai})}{-k} \right) = t$$

$$\frac{-\ln(15)}{3,63 \cdot 10^{-4}} - \left( \frac{\ln(6,19)}{3,63 \cdot 10^{-4}} \right) = t$$

$$t = 40 \text{ min } 38 \text{ s}$$

Aquest temps de residència per a un reactor de només 4L, suposarà uns cabals molt petits d'entrada i pot donar problemes si no es tenen els equips adequats. D'altra banda, concorda amb el temps aproximat per a completar una reacció en discontinu a les mateixes condicions.

## 4.2.2 Relació de cabals a l'entrada del RTAC

Coneixent el temps de residència i el volum del reactor, es pot calcular el cabal de sortida que s'obtindrà per aquest temps de residència.

$$\tau = \frac{V}{Q} \rightarrow Q = \frac{4000 \text{ mL}}{40,64 \text{ min}} = 98,428 \text{ mL/min}$$

Per continuar amb la relació de cabals, primer s'ha de conèixer el volum per gram de fibra de NaClO que ha d'haver-hi en aquest cas per una TEMPO 5.

$$5 \text{ mmol} \frac{\text{NaClO}}{\text{g fibra}} \cdot \frac{74,44}{1000} \cdot \frac{100}{6,2} = 6 \text{ ml} \frac{\text{NaClO}}{\text{g fibra}}$$

El volum màxim que s'ocuparà serà de 4L, per tant s'ha de tenir en compte el següent:

$$V_1 + V_2 + V_3 = 4000 \text{ mL}$$

*Equació 4.5*

$$\frac{V_1 + V_2}{V_3} = 39,75$$

*Equació 4.6*

$$0,06 V_1 = V_2$$

*Equació 4.7*

On, V1 és el volum ocupat per la fibra, el TEMPO, el NaBr i l'aigua, V2 és el volum de NaClO i V3 és el volum de NaOH. Si es resol el sistema d'equacions:

$$V_1 + 0,06 V_1 + \frac{V_1 + 0,06 V_1}{39,75} = 4000$$

$$V_1 = 3680,98 \text{ mL}$$

$$V_2 = 220,85 \text{ mL}$$

$$V_3 = 98,15 \text{ mL}$$

Aquests volums s'utilitzen per calcular la rati dels cabals que hi ha a l'alimentació en relació al cabal de fibra, i aquets seran la clau del procés en continu:

$$\frac{q_{\text{NaOH}}}{q_{\text{fibra}}} = 0,0267$$

Monitorització i control d'un procés d'oxidació de cel·lulosa catalitzat per TEMPO:  
anàlisi de la dinàmica d'un procés en continu.

$$\frac{q_{NaClO}}{q_{fibra}} = 0,06$$

En el cas que el rati NaOH/fibra sigui menor de l'esperat, es reduiran els cabals d'entrada i sortida, i per tant, el temps de residència augmentarà. Pel contrari, si el rati NaOH/fibra és major que el calculat, s'haurà d'augmentar els cabals d'entrada per reduir el temps de residència. En ambdós casos es controlarà pel mètode de blau de metilè el contingut de grups carboxils, ja que ens interessa mantenir constant la producció d'aquests, i a posteriori, s'augmentaria o reduiria el temps de residència per arribar a l'objectiu desitjat.

Coneixent les relacions entre cabals, i el cabal total de sortida que defineix el temps de residència, es poden calcular els cabals d'entrada al RTAC:

$$q_{fibra} + q_{NaOH} + q_{NaClO} = 98,428$$

$$q_{fibra} + 0,06 \cdot q_{fibra} + 0,0267 \cdot q_{fibra} = 98,428$$

$$q_{fibra} = 90,57 \text{ mL/min}$$

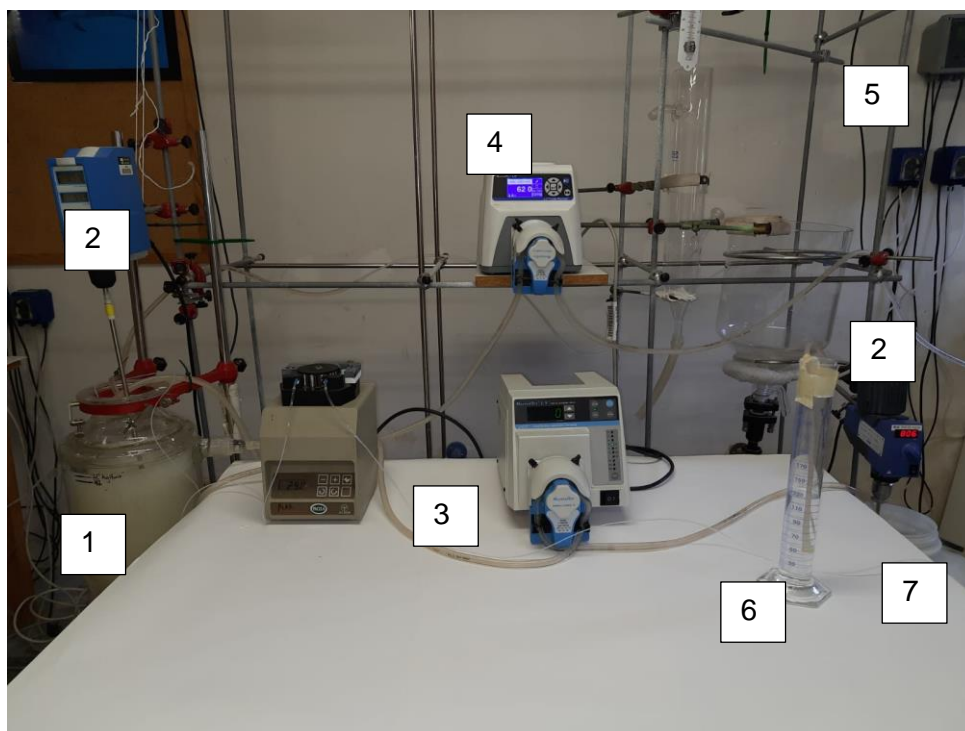
$$q_{NaClO} = 5,4345 \text{ mL/min}$$

La resta del cabal per igualar el cabal de sortida, serà el de NaOH, però l'adició serà a partir d'un controlador de pH. El fet de tenir alguns cabals tan petits, s'haurà de tenir en compte per a l'elecció de les bombes, que han de tenir la capacitat de donar una sortida de 5mL/min com a mínim.

### 4.2.3 Muntatge Experimental.

A la Figura 4.9, s'observa el muntatge experimental amb les diferents parts enumerades.

Monitorització i control d'un procés d'oxidació de cel·lulosa catalitzat per TEMPO:  
anàlisi de la dinàmica d'un procés en continu.



*Figura 4.9 Muntatge experimental del procés d'oxidació en continu a escala pilot*

On, 1: Reactor, 2: Agitadors, 3: Bombes peristàltiques d'alimentació, 4: Bomba peristàltica de sortida, 5: Controlador de pH, 6: Proveta, i 7: Bidons de reactius.

Aquest muntatge es basa en un reactor RTAC de 4L on succeïa la reacció en continu d'oxidació TEMPO de fibres de cel·lulosa. Les bombes d'alimentació s'ocupaven de fer arribar, per una banda la dispersió de pasta, amb catalitzador i NaBr, i d'altra banda el NaClO. La dispersió de pasta es trobava en un tanc agitat per evitar que precipités. Una vegada al reactor, el material era agitat per aconseguir la mateixa concentració a tots els punts del RTAC. A la sortida es va col·locar una bomba peristàltica per facilitar el control del nivell al reactor i assegurar que es mantenia estable. Un controlador de pH s'ocupava de mantenir el pH per dalt de 10, i aquest es va programar amb dues alarmes: una alarma inferior a  $\text{pH}=10,05$ , que activaria el relé de la bomba peristàltica que porta incorporat addicionant NaOH a la solució, i una alarma superior, que desactivaria el relé a  $\text{pH}=10,3$ . Així s'aconseguiria replicar al màxim les condicions a escala de laboratori. Per últim, la proveta es feia servir per mesurar el cabal de NaOH que la bomba addicionava al reactor.

Totes les bombes van ser calibrades amb el reactiu que farien passar per les canonades. Aquest és un pas important pel que fa al control del nivell i dels ratis. A més, els equips han estat seleccionats per poder proporcionar els cabals necessaris sense problemes.

Monitorització i control d'un procés d'oxidació de cel·lulosa catalitzat per TEMPO:  
anàlisi de la dinàmica d'un procés en continu.

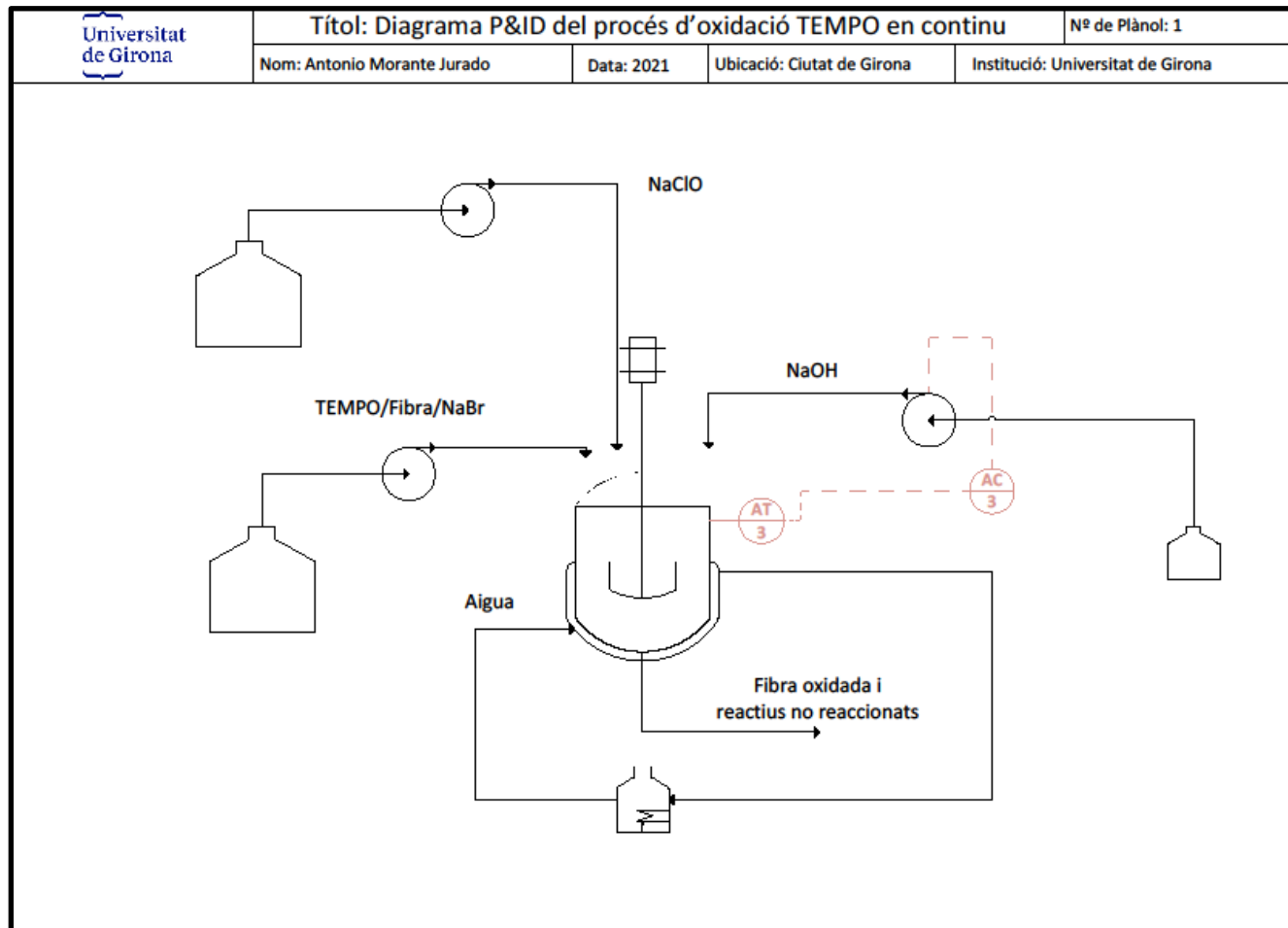


Figura 4.10 P&ID del procés

#### 4.2.4 Proves en continu

Les condicions de les proves en continu van ser segons bibliografia i a 20°C. El que es cercava en primer lloc, era establir el consum de NaOH, en segon lloc, observar que les fibres s'oxidaven, per últim aconseguir fixar el temps de residència experimental al reactor per arribar als valors de les proves a escala de laboratori, intentant arribar als ratis proposades a l'apartat 4.2.2. La manera d'efectuar les proves era la següent: amb la sortida del reactor tancada, es realitzava una reacció d'oxidació tal i com s'havia fet a escala de laboratori però al RTAC. Un cop passava un temps de residència, s'engegaven totes les bombes (les d'alimentació i la de sortida) i es començava el procés en continu. S'anirien agafant mesures des del primer temps de residència cada 10-20 minuts fins haver passat tres temps de residència amb el nivell estable.

##### 4.2.4.1 Primera prova

Els cabals aplicats a la primera prova van ser  $q_{\text{fibra}}=90,57$  mL/min i  $q_{\text{NaClO}}=5,43$  mL/min. Com que el controlador de pH era l'encarregat de addicionar el NaOH, el cabal es va calcular a partir del consum que es veia a la proveta, i el resultat va ser 1,4 mL/min (Figura 4.11).

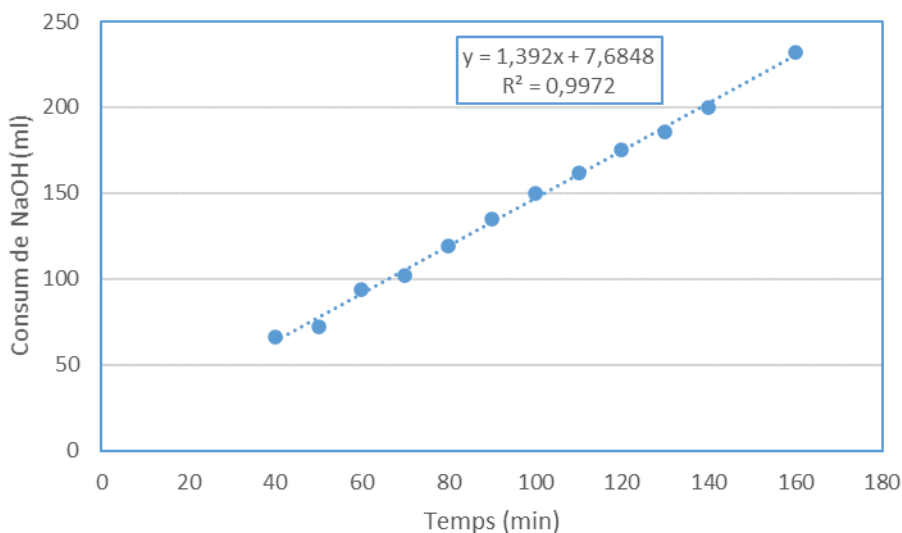


Figura 4.11 Volum de NaOH consumit en el temps a la prova 1

Per tant,

$$\frac{q_{\text{NaOH}}}{q_{\text{fibra}}} = 0,0153$$

Monitorització i control d'un procés d'oxidació de cel·lulosa catalitzat per TEMPO:  
anàlisi de la dinàmica d'un procés en continu.

$$\tau = \frac{4000}{90,57 + 5,43 + 1,4} = 41 \text{ min } 48\text{s}$$

Encara que el rati s'allunya bastant del teòric, el temps de residència s'apropa notablement al teòric. D'altra banda, el que ens diu el contingut en carboxils de l'assaig realitzar, és que a l'inici del procés en continu, la concentració baixa dràsticament, durant una part del primer temps de residència. Després, comença augmentar i de pel que fa al segon i tercer temps de residència, el contingut de carboxils s'estabilitza al voltant de 600 µeq/g, com mostra la Figura 4.12.

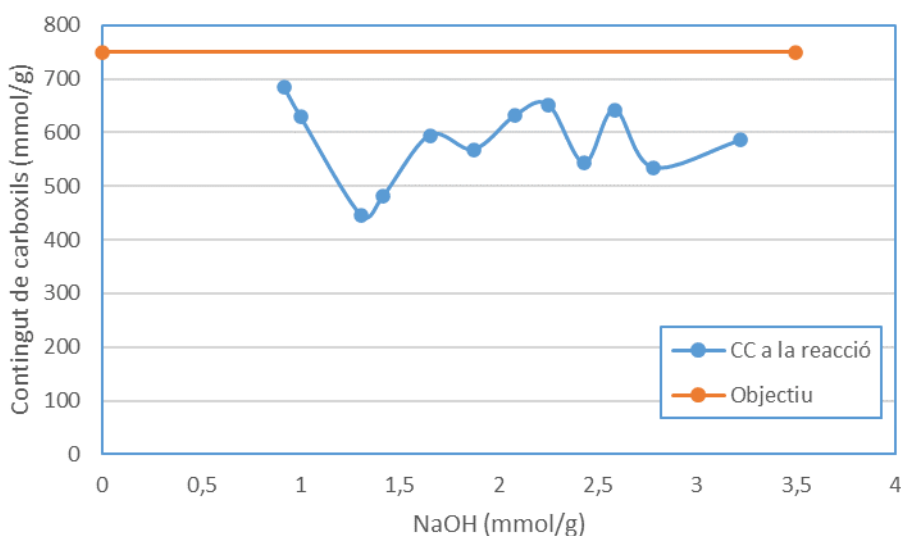


Figura 4.12 Contingut de carboxils durant l'assaig en continu 1

Per tant, del resultat de la primera prova s'interpreta que s'ha d'augmentar el temps de residència, fet que implica la disminució dels cabals d'entrada i com a conseqüència el de sortida. Això, indica que el rendiment de la reacció al RTAC no és del 100%, sinó d'un 75-80%.

#### 4.2.4.2 Segona prova

Interpretat el resultat de la primera prova es va decidir reduir el cabal d'entrada un 10% respecte al de la primera prova, per tant ara  $q_{\text{fibra}}=81 \text{ mL/min}$  i  $q_{\text{NaClO}}=4,9 \text{ mL/min}$ . El cabal de NaOH, igual que a la primera prova es va calcular a partir de la . En aquest cas, passats tres temps de residència es va decidir fer una reducció de cabal sobtada del 30% en el cabal d'entrada respecte el de la primera prova, per veure com reaccionava el sistema, és a dir,  $q_{\text{fibra}}=61 \text{ mL/min}$  i  $q_{\text{NaClO}}=3,7 \text{ mL/min}$ . El cabal de NaOH, igual que a la primera prova es va calcular a partir de la Figura 4.13. A la primera part del procés en continu,  $q_{\text{NaOH}}=1,2 \text{ mL/min}$  i a després del canvi sobtat  $q_{\text{NaOH}}=1,3 \text{ mL/min}$ .



Monitorització i control d'un procés d'oxidació de cel·lulosa catalitzat per TEMPO:  
anàlisi de la dinàmica d'un procés en continu.

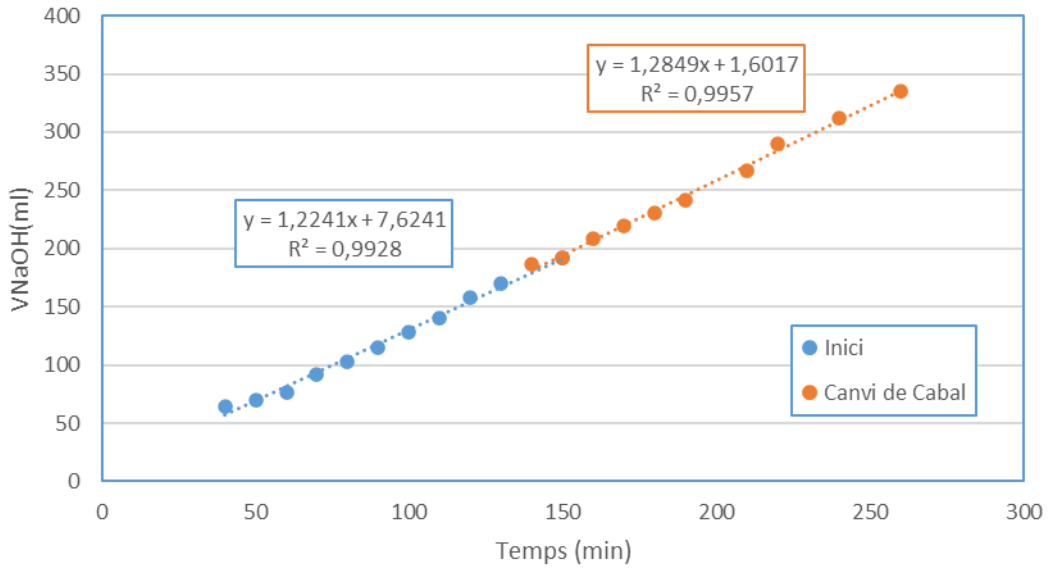


Figura 4.13 Volum de NaOH consumit en el temps a la prova 2

Per tant, per a la primera part:

$$\frac{q_{NaOH}}{q_{fibra}} = 0,151$$

$$\tau = \frac{4000}{81 + 4,9 + 1,2} = 46 \text{ min}$$

I per a la segona:

$$\frac{q_{NaOH}}{q_{fibra}} = 0,0211$$

$$\tau = \frac{4000}{61 + 3,7 + 1,3} = 1h \ 36s$$

A la primera part de l'assaig no hi ha un canvi notable als resultats però, a la segona part, amb una reducció dràstica del 30% al cabal d'entrada, s'observa un canvi notable. Com s'havia predit el rati ha augmentat i el temps de residència també. Per tant, observant la Figura 4.14, s'observa que a l'inici, encara que el contingut en carboxils s'havia incrementat una mica respecte la prova anterior, no arribava a l'objectiu. En canvi, amb la reducció sobtada del cabal, s'aconsegueix establitzar molt a prop de l'objectiu.

Monitorització i control d'un procés d'oxidació de cel·lulosa catalitzat per TEMPO:  
anàlisi de la dinàmica d'un procés en continu.

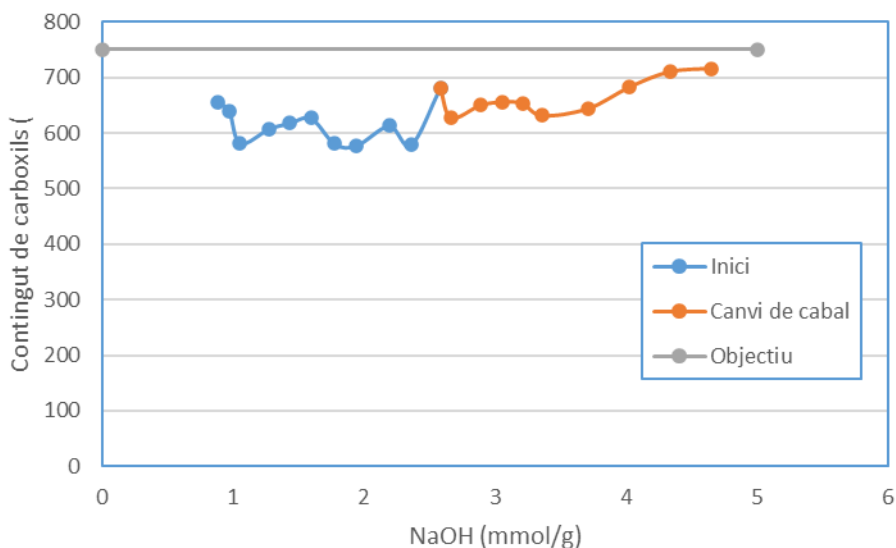


Figura 4.14 Contingut de carboxils durant l'assaig en continu 2

L'afectació de la reducció sobtada del cabal d'entrada i, consegüentment el de sortida, es veu com un augment puntual del contingut de carboxils, i seguidament, un comportament igual que el de la prova 1, és a dir, una baixada sobtada del contingut de grups carboxils per posteriorment augmentar fins estabilitzar-se. Segons els resultats d'aquest assaig, encara s'hauria d'incrementar el temps de residència al reactor.

#### 4.2.4.3 Tercera prova

En aquest punt, ja es sabia el comportament de la reacció al RTAC. Per tant es va reduir 35% el cabal d'entrada respecte a la primera prova. Per tant,  $q_{\text{fibra}}=57$  mL/min i  $q_{\text{NaClO}}=3,42$  mL/min i com als altres dos casos, el cabal de NaOH venia donat pel pendent de la Figura 4.15,  $q_{\text{NaOH}}=1$  mL/min.

Monitorització i control d'un procés d'oxidació de cel·lulosa catalitzat per TEMPO:  
anàlisi de la dinàmica d'un procés en continu.

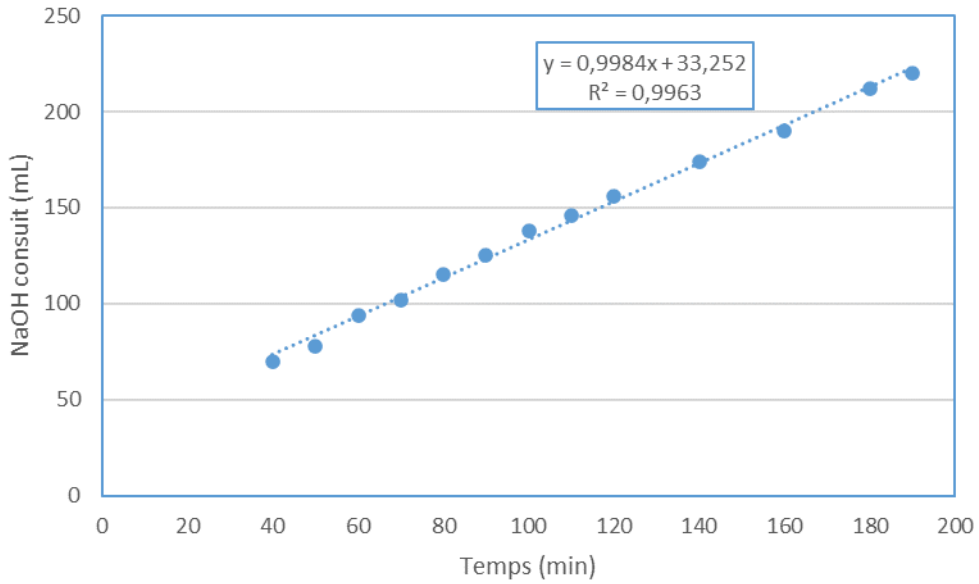


Figura 4.15 Volum de NaOH consumit en el temps a la prova 3

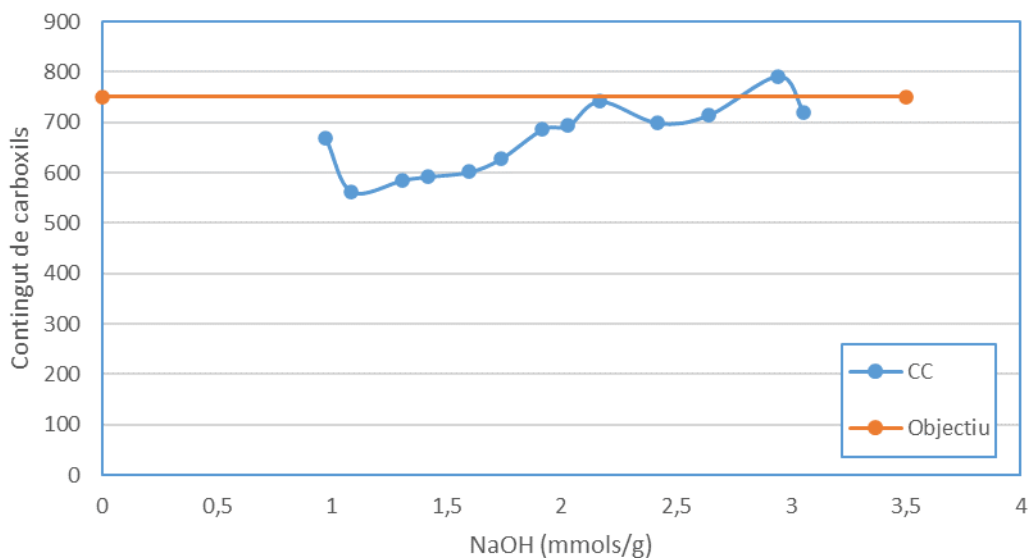
Per tant,

$$\frac{q_{NaOH}}{q_{fibra}} = 0,0175$$

$$\tau = \frac{4000}{57 + 3,42 + 1} = 1h 5 \text{ min } 7 \text{ segons}$$

En aquest cas, el rati ha tornat a disminuir però, el temps de residència s'ha incrementat com era d'esperar. El fet que el rati disminueixi pot ser conseqüència de l'esmoreïment provocat pel NaClO. Com que aquest reactiu augmenta el pH, el controlador no ha d'afegir tant NaOH i, en conseqüència hi ha una disminució del rati. Aquest és un equilibri difícil de determinar, ja que és necessària una gran quantitat d'experiments per aproximar-se al rati teòric. D'altra banda, el que ens interessa és que, la producció de fibres oxidades mitjançant TEMPO, sigui estable en el procés en continu i s'arribi a l'objectiu esperat.

Monitorització i control d'un procés d'oxidació de cel·lulosa catalitzat per TEMPO:  
anàlisi de la dinàmica d'un procés en continu.

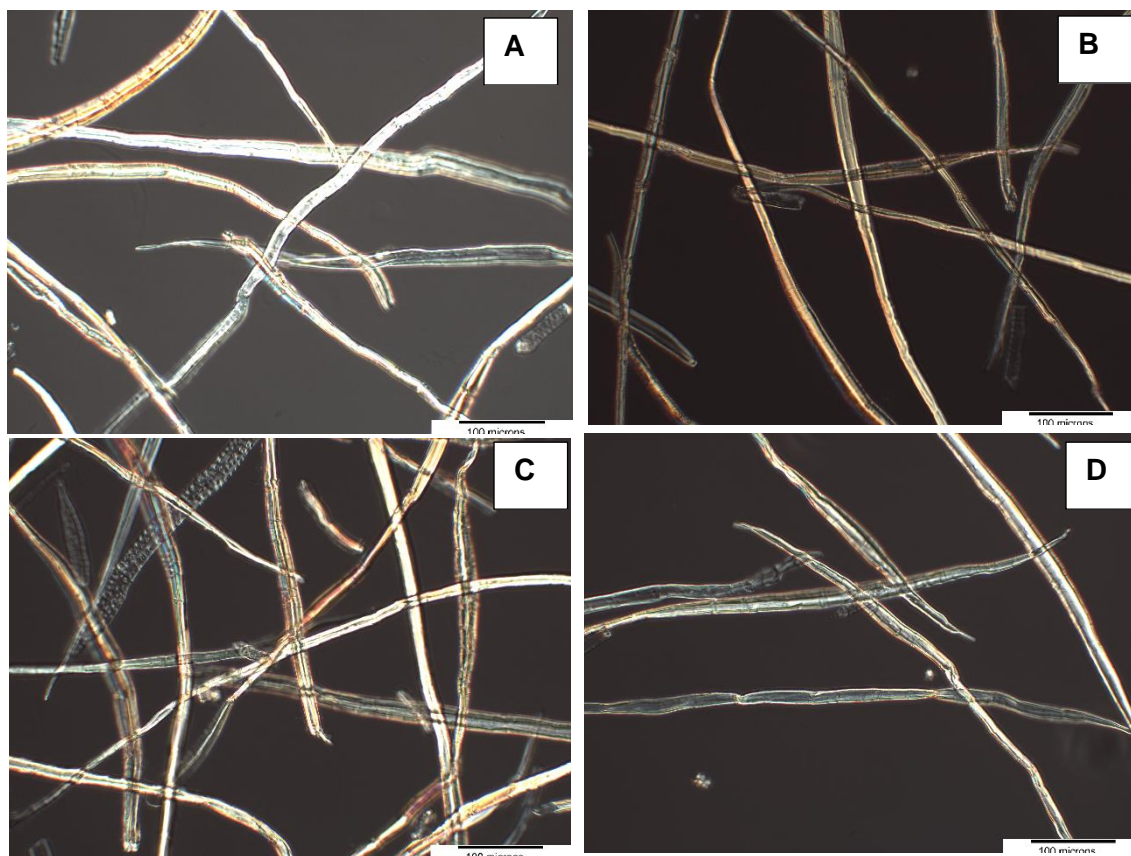


*Figura 4.16 Contingut de carboxils durant l'assaig en continu 3*

En aquest cas, s'observa a la Figura 4.16, que l'objectiu s'aconsegueix i s'estabilitza al voltant d'aquest. Això dona a entendre que encara que no es compleixi el rati, si es mantenen la relació de cabal entre NaClO i dispersió de pasta i es manté el control del pH, variant el temps de residència, s'obindrà el contingut de carboxils que es demani segons l'aplicació, sempre depenent de la concentració de NaClO, que és el reactiu del que també depèn el contingut de grups carboxils, com ja s'ha comentat anteriorment.

Per constatar que hi ha un canvi no només químic sinó també morfològic, les fibres d'aquestes proves, s'han sotmés a microscopia òptica Figura 4.17. A la imatge B s'aprecia la baixada sobtada de contingut en carboxils quan s'inicia el procés en continu durant el primer temps de residència. Posteriorment, es veu com la fibra pateix un canvi morfològic progressiu a l'imatge C i D.

Monitorització i control d'un procés d'oxidació de cel·lulosa catalitzat per TEMPO:  
anàlisi de la dinàmica d'un procés en continu.



*Figura 4.17 Microscopia òptica de la prova 3; inici del procés en continu (A), primer temps de residència (B), segon temps de residència (C), tercer temps de residència (D)*

En qualsevol cas, encara que s'obtinguin fibres pretractades, s'ha de poder produir amb aquestes nanofibres de cel·lulosa per confirmar que aquest procés tindrà utilitat i aplicació a la indústria.

#### **4.2.4.4 Prova amb TEMPO 10**

Es va realitzar un assaig en continu amb 10 mmol/g de fibra de NaClO. En aquest cas, el propi muntatge limitava la realització. Al ser una suspensió de fibres en aigua, es tracta d'un fluid heterogeni. Això provocava l'obstrucció de les canonades ja que el temps de residència havia de ser molt gran, i per tant, el cabal molt baix. D'aquesta manera, les bombes peristàltiques no podien moure el fluid a través dels tubs, formant taps de fibres.

#### **4.2.5 Caracterització de CNF produïdes a base de fibres oxidades en continu.**

Es va procedir a l'homogeneïtzació de les fibres pretractades, amb la intenció d'obtenir CNF. Es va obtenir un gel, com és habitual a les CNF, de manera que es va procedir a la caracterització. Les fibres que es van caracteritzar, van ser les provinents

Monitorització i control d'un procés d'oxidació de cel·lulosa catalitzat per TEMPO:  
anàlisi de la dinàmica d'un procés en continu.

de la *Tercera prova*, que eren les que havien arribat a un contingut de grups carboxils similar a les dels assajos en discontinu.

*Taula 4.5 Caracterització de nanofibres de cel·lulosa*

Demanda catiònica ( $\mu\text{mol/g}$ )	958
WRV	7,5
Rendiment	>95%
Transmitància (800nm)	73%

Fent una comparació amb les dades bibliogràfiques (Taula 4.6), s'observa una demanda catiònica inferior, és a dir, una superfície específica de la fibra inferior a la obtinguda a escala de laboratori mitjançant oxidació TEMPO. Pel que fa a la transmitància, la obtinguda en continu també és menor, això significa que la grandària de la fibra és inferior a la obtinguda al laboratori. Per últim, el rendiment és el mateix que a escala de laboratori. S'ha de tenir en compte, que encara que els valors de caracterització de les CNF són inferiors per a un pretractament TEMPO a escala de laboratori, supera a les fibres pretractades enzimàtica o mecànicament .

*Taula 4.6 Caracterització de CNF procedent de la bibliografia (Espinosa et al. 2017)*

Pretractament	Rendiment (%)	Transmitància (%)	Demanda catiònica ( $\mu\text{eq}\cdot\text{g}^{-1}$ )
TEMPO-CNF	>95	<90	1116
Mec-CNF	55,6	<75	441
Enz-CNF	37,45	<40	428

### 4.3 Model dinàmic del procés

Els models matemàtics per descriure el comportament dinàmic d'un procés químic solen estar constituïts per varies equacions diferencials no lineals, la solució de les quals es pot trobar aplicant tècniques de simulació per ordinador, essent una solució particular per unes variables d'entrada fixades. Aquest tipus de solució no sol ser molt útil des del punt de vista de l'objectiu final, que és dissenyar un sistema de control. Per aquest motiu, en aquest apartat es seguirà un procediment alternatiu per obtenir solucions generals aproximades, directament utilitzables quan s'apliquen tècniques clàssiques de síntesi de sistemes de control. Aquest procediment es basa en la linealització del model del procés, transformant en equacions amb solució analítica general aquelles equacions no lineals. La linealització del model s'efectuarà en torn al règim nominal d'operació, pel que les solucions que s'obtinguin només seran vàlides per

estudiar el comportament dinàmic en aquest entorn. Això no representa una restricció molt important, ja que, a banda de les operacions d'arrancada i parada d'una planta, el sistema de control farà que el procés operi en aquest entorn.

Quan les equacions diferencials que constitueixen el model matemàtic d'un procés químic continguin termes que siguin funcions no lineals de les variables dependents o de sortida (productes de variables, potències, arrels, etc.) el model matemàtic no és lineal. La linealització de tots els termes no lineals en torn al règim nominal, condueix a un model lineal que sol descriure amb suficient aproximació el comportament dinàmic. Consideri's el terme  $f(x_1, x_2)$  que és una funció no lineal de dues variables dependents del temps  $x_1$  i  $x_2$ . Per linealitzar aquest terme en torn als valors de règim permanent  $\bar{x}_1$  i  $\bar{x}_2$  es desenvolupa en sèrie de Taylor i es menyspreen els sumants d'ordre dos o superiors:

$$f(x_1, x_2) = f(\bar{x}_1, \bar{x}_2) + \left(\frac{df}{dx_1}\right)_{x_1, x_2} (x_1 - \bar{x}_1) + \left(\frac{df}{dx_2}\right)_{x_1, x_2} (x_2 - \bar{x}_2)$$

Al substituir el terme no lineal pel terme linealitzat, l'ordre de magnitud de l'error que es comet és:

$$I = \left(\frac{d^2f}{dx_1^2}\right)_{x_1, x_2} \frac{(x_1 - \bar{x}_1)^2}{2} + \left(\frac{d^2f}{dx_2^2}\right)_{x_1, x_2} \frac{(x_2 - \bar{x}_2)^2}{2}$$

La Figura 4.18 Linealització d'un sistema no lineal (George Stephanopoulos 1984) mostra gràficament en què consisteix la linealització en el cas d'una funció no lineal d'una única variable.

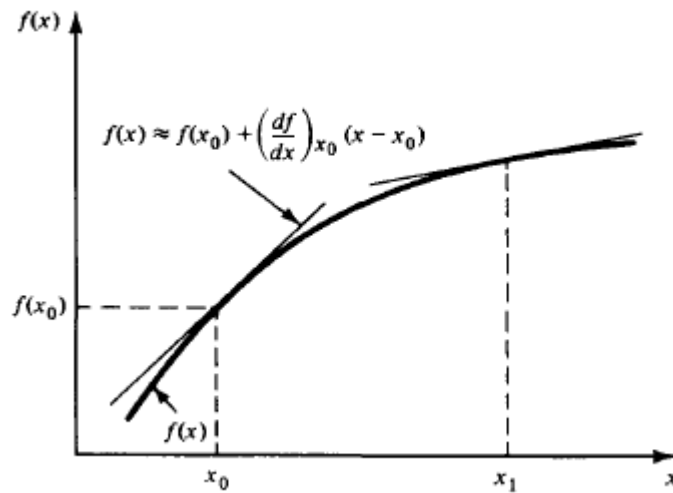


Figura 4.18 Linealització d'un sistema no lineal (George Stephanopoulos 1984)

Monitorització i control d'un procés d'oxidació de cel·lulosa catalitzat per TEMPO:  
anàlisi de la dinàmica d'un procés en continu.

Ara, és el moment d'introduir el concepte de variable de desviació, que serà de gran ajuda per a la modelització. Suposi's una variable  $x(t)$  dependent del temps. La variable de desviació  $x'(t)$  es defineix així:

$$x' = x - \bar{x}$$

On  $\bar{x}_1$  és el valor de  $x$  en el règim permanent nominal d'operació. La Figura 4.19 Concepte de variable de desviació, mostra gràficament el concepte de variable de desviació. Si  $x(t)$  és una variable d'entrada,  $x'(t)$  representa el canvi que experimenta aquesta variable de pertorbació o aquesta variable manipulada respecte el RNO. En canvi, si  $x(t)$  és una variable de sortida a controla,  $x'(t)$  representarà la desviació que experimenta aquesta variable respecte del valor desitjat de règim permanent.

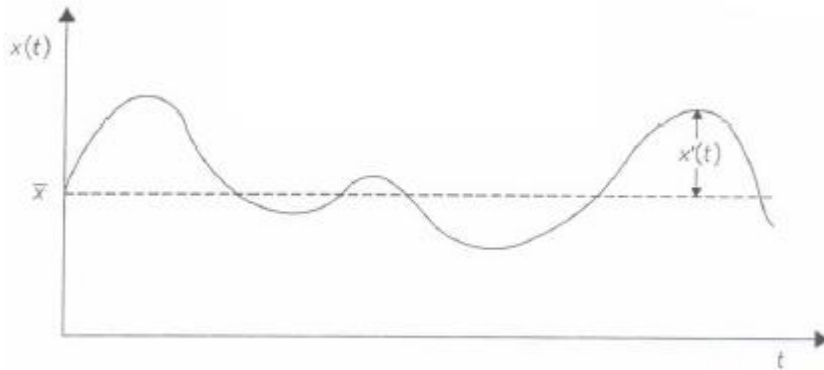


Figura 4.19 Concepte de variable de desviació

Pel desenvolupament del model matemàtic dinàmic del procés d'aquest Treball Final de Grau s'ha de considerar que els cabals d'entrada i sortida al procés en continu estaven regulats per bombes peristàltiques, per tant, no tindria sentit el càlcul del balanç global al model, així que es considera per satisfet amb  $F_e(t)=F(t)$ . Amb això s'assumeix que un canvi en el cabal d'entrada, té per resposta un canvi instantani en el cabal de sortida. D'aquesta manera es redueixen els problemes a l'hora de la modelització. En conseqüència, es realitza directament el balanç específic per concentració de  $\text{CH}_2\text{OH}$ .

$$V \frac{dc_{\text{CH}_2\text{OH}}}{dt} = F_e \cdot c_{\text{CH}_2\text{OH},e} - F \cdot c_{\text{CH}_2\text{OH}} + V \cdot k \cdot c_{\text{CH}_2\text{OH}}$$

Equació 4.8

Si es substitueix  $\text{CH}_2\text{OH}$  per A, i es consideren les condicions abans esmentades i fent ús l'equació d'Arrhenius (Equació 4.1) es poden substituir a l' $V \frac{dc_{\text{CH}_2\text{OH}}}{dt} = F_e \cdot c_{\text{CH}_2\text{OH},e} - F \cdot c_{\text{CH}_2\text{OH}} + V \cdot k \cdot c_{\text{CH}_2\text{OH}}$



Monitorització i control d'un procés d'oxidació de cel·lulosa catalitzat per TEMPO:  
anàlisi de la dinàmica d'un procés en continu.

Equació 4.8 obtenint:

$$V \frac{dc_A}{dt} = Fe(c_{A,e} - c_A) + V \cdot A \cdot e^{-\frac{Ea}{RT}} \cdot c_A$$

*Equació 4.9*

Si ara s'identifiquen els termes no lineals de l' $V \frac{dc_A}{dt} = Fe(c_{A,e} - c_A) + V \cdot A \cdot e^{-\frac{Ea}{RT}} \cdot c_A$

$c_A$

Equació 4.9 i es linealitzen per sèrie de Taylor s'obtindrà:

$$\frac{dc_A}{dt} = \frac{dc_A'}{dt}$$

*Equació 4.10*

$$Fe \cdot c_{A,e} = \overline{Fe} \cdot \overline{c_{A,e}} + \overline{c_{A,e}} \cdot (Fe - \overline{Fe}) + \overline{Fe} \cdot (c_{A,e} - \overline{c_{A,e}})$$

*Equació 4.11*

$$Fe \cdot c_A = \overline{Fe} \cdot \overline{c_A} + \overline{c_A} \cdot (Fe - \overline{Fe}) + \overline{Fe} \cdot (c_A - \overline{c_A})$$

*Equació 4.12*

$$e^{-\frac{Ea}{RT}} \cdot c_A = e^{-\frac{Ea}{RT}} \cdot \overline{c_A} + e^{-\frac{Ea}{RT}} \cdot (c_A - \overline{c_A}) + \left[ \frac{Ea}{RT^2} e^{-\frac{Ea}{RT}} \right] \overline{c_A} \cdot (T - \overline{T})$$

*Equació 4.13*

Substituint les expressions anteriors a l' $V \frac{dc_A}{dt} = Fe(c_{A,e} - c_A) + V \cdot A \cdot e^{-\frac{Ea}{RT}} \cdot c_A$

Equació 4.9 i expressant en termes de variables de desviació:

$$\begin{aligned} \frac{dc_A'}{dt} = & \overline{Fe} \cdot \overline{c_{A,e}} + \overline{c_{A,e}} \cdot Fe' + \overline{Fe} \cdot c'_{A,e} - \overline{Fe} \cdot \overline{c_A} - \overline{c_A} \cdot Fe' - \overline{Fe} \cdot c_A' + V \\ & \cdot A \left[ e^{-\frac{Ea}{RT}} \cdot \overline{c_A} + e^{-\frac{Ea}{RT}} \cdot c_A' + \left[ \frac{Ea}{RT^2} e^{-\frac{Ea}{RT}} \right] \overline{c_A} \cdot T' \right] \end{aligned}$$

*Equació 4.14*

Substituint els valors del RNO enunciats a continuació a l'Equació 4.14, s'obté:

$$\overline{Fe} = 0.95 \text{ mL/s}$$

$$A = 4.77 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$$

$$V = 4000 \text{ mL}$$

$$R = 8.314 \cdot 10^{-3} \text{ kJ/mol} \cdot \text{K}$$

Monitorització i control d'un procés d'oxidació de cel·lulosa catalitzat per TEMPO:  
anàlisi de la dinàmica d'un procés en continu.

$$\bar{c}_{A,e} = 14.5 \mu\text{eq/mL}$$

$$Ea = 84.8 \text{ kJ/mol}$$

$$\bar{c}_A = 800 \mu\text{eq/mL}$$

$$\bar{T} = 293 \text{ K}$$

$$4000 \frac{dc_A'}{dt} = 13.78 + 14.5 \cdot Fe' + 0.95 \cdot c'_{A,e} - 7.6 - 8 \cdot Fe' - 0.95 \cdot c'_A - 4000 \cdot 4.77 \\ \cdot 10^{11} [6.09 \cdot 10^{-15} + 7.62 \cdot 10^{-16} \cdot c'_A + 7.23 \cdot 10^{-16} \cdot T']$$

$$4000 \frac{dc_A'}{dt} = 13.78 + 14.5 \cdot Fe' + 0.95 \cdot c'_{A,e} - 7.6 - 8 \cdot Fe' - 0.95 \cdot c'_A - 11.62 - 1.45 \cdot c'_A \\ - 1.38 \cdot T'$$

*Equació 4.15*

S'observa com alguns dels valors de l' $4000 \frac{dc_A'}{dt} = 13.78 + 14.5 \cdot Fe' + 0.95 \cdot c'_{A,e} - 7.6 - 8 \cdot Fe' - 0.95 \cdot c'_A - 11.62 - 1.45 \cdot c'_A - 1.38 \cdot T'$

Equació 4.15 no s'eliminen. Això és senyal de que existeix error experimental i per tal de poder avançar en la modelització es fan zero.

$$4000 \frac{dc_A'}{dt} = 14.5 \cdot Fe' + 0.95 \cdot c'_{A,e} - 8 \cdot Fe' - 2.4 \cdot c'_A + 1.38 \cdot T'$$

$$1666.7 \frac{dc_A'}{dt} + c'_A = 2.71 \cdot Fe' + 0.4 \cdot c'_{A,e} + 0.57 \cdot T'$$

*Equació 4.16*

Per tant, les funcions de transferència que s'obtenen de l'Equació 4.16 són les següents:

$$G_{CA',Fe'} = \frac{2.71}{1666.7s + 1}$$

$$G_{CA',CAe'} = \frac{0.4}{1666.7s + 1}$$

*Equació 4.17*

*Equació 4.18*

$$G_{CA',T'} = \frac{0.57}{1666.7 + 1}$$

*Equació 4.19*

#### 4.4 Proposta de diagrama P&ID del reactor

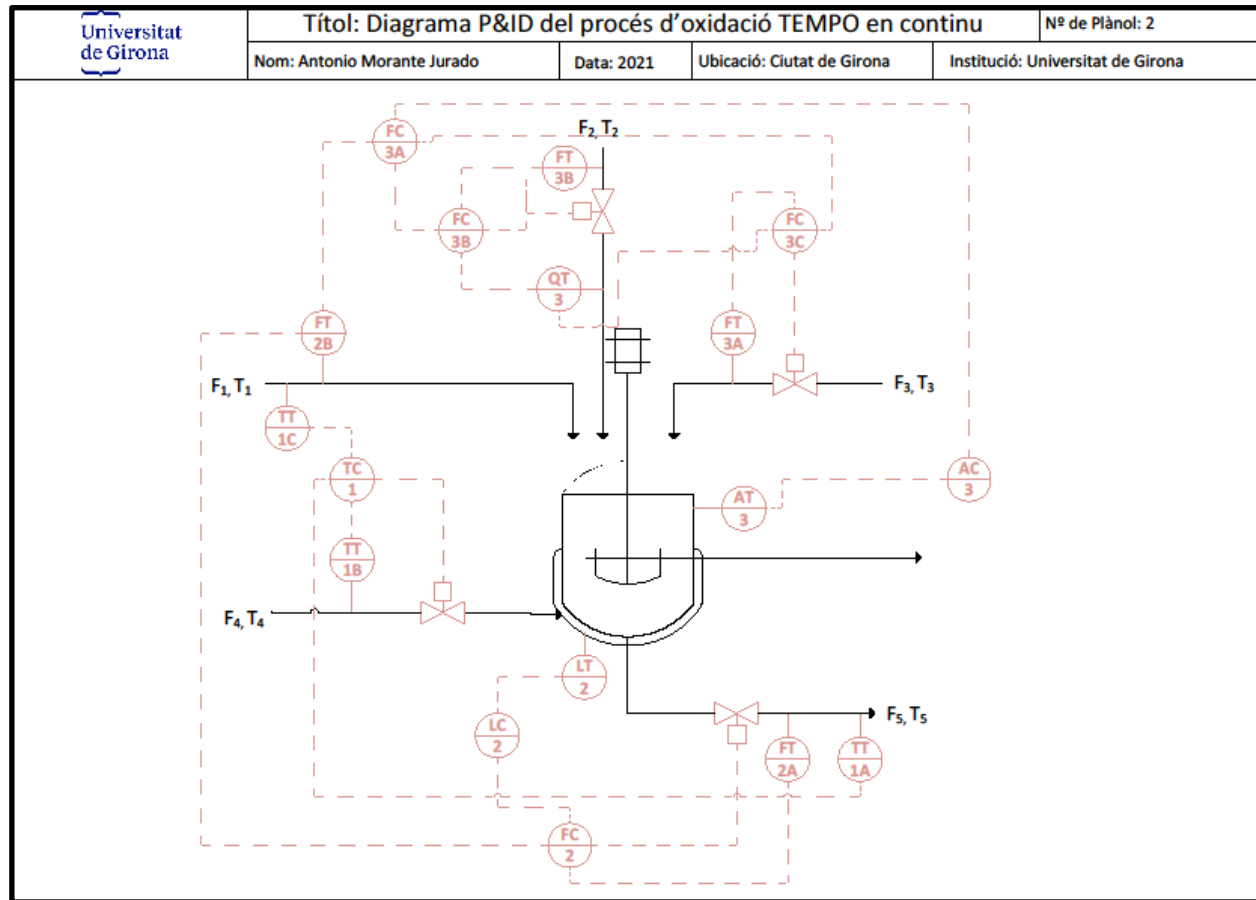


Figura 4.20 P&ID del procés

#### 4.4.1 Desenvolupament del disseny del P&ID

Per al disseny d'aquest P&ID, cal considerar que les dades que s'estan proveint són d'un procés en discontinu, mentre que es vol la implementació d'un sistema de control sobre el procés en continu. Per aquest motiu, s'ha de tenir en compte algunes especificacions que ja s'han comentat anteriorment al projecte, però que, amb l'objectiu d'aclarir aquest apartat, es reuneixen a continuació:

- La primera etapa consisteix en l'entrada de la fibra desintegrada en aigua, NaBr i catalitzador TEMPO. Per tant, es fa necessari un flux d'entrada que contengui els components prèviament dispersats.
- La segona etapa del procés consisteix en la introducció del NaClO. Cal, doncs un segon flux d'entrada que contingui aquest NaClO.
- La tercera etapa, consisteix en l'addició gradual de NaOH, per mantenir el pH a 10 fins que s'estabilitzi. Per tant, cal un tercer flux d'entrada que asseguri aquesta alimentació de NaOH.
- Finalment, el reactor haurà d'estar equipat amb un sistema de bescanvi de calor (serpentí o bé camisa), que permeti regular la temperatura, així com d'una sortida inferior per on la fibra oxidada abandonarà el procés.

A continuació, es definiran els objectius de control:

- I. Nivell de líquid al reactor (objectiu de seguretat).
- II. Temperatura a l'interior del reactor (o sortida).
- III. Grau d'oxidació de les fibres (contingut de grups carboxílics).

Per al desenvolupament del diagrama P&ID de la Figura 4.20, s'ha de tenir en compte la dependència de les variables. La temperatura pot afectar a la cinètica i, per tant, per un determinat temps de residència, la concentració de grups carboxils podria variar. D'altra banda, es sap de la proporcionalitat entre el NaOH addicionat i el contingut de grups carboxils, aquesta dada és molt important, ja que no es disposa d'instrumentació capaç de determinar el contingut en grups carboxils en línia i en temps real i, per tant, cal monitoritzar-ho d'acord amb el NaOH addicionat, tal i com demostren els resultats.

#### 4.4.2 Relació de llaços de control amb els objectius

La relació dels llaços de controls amb els objectius s'enuncia a continuació:

Monitorització i control d'un procés d'oxidació de cel·lulosa catalitzat per TEMPO:  
anàlisi de la dinàmica d'un procés en continu.

- I. Nivell de líquid: llaç de control 2. Control en cascada LC2 → FC2, manipulació de cabal  $F_5$ . Informació d'entrada: nivell del tanc, cabal  $F_5$ , cabal  $F_1$ .
- II. Temperatura a la sortida del reactor: llaç de control 1. Control per realimentació i anticipatiu. Manipulació de  $F_4$ . Informació d'entrada: temperatura  $T_5$ , temperatura  $T_4$  i temperatura  $T_1$ .
- III. Grau d'oxidació de les fibres (contingut de grups carboxílics): llaç de control 3 (pren senyal d'un sensor-transmissor del llaç 2). Controls en cascada, on el controlador dominant és AC3. Manipulació de  $F_2$  i  $F_3$  en funció de: (i) pH, (ii) proporció entre cabals, i (iii) quantitat de NaClO i NaOH addicionada. Informació d'entrada:  $F_1$ ,  $F_2$  i  $F_3$ . Llaç que preserva proporcionalitat.

Les variables que no han estat mesurades i/o manipulades s'interpreta que tenen poc efecte sobre el procés i la desviació respecte el règim nominal d'operació que poden ocasionar és assumible pels sistemes de control per realimentació.

## 5 Conclusions

---

A partir dels resultats obtinguts al present Treball Final de Grau, es poden extreure les següents conclusions:

1. L'estudi de temperatures demostra que la variació de la temperatura afecta només a la velocitat de reacció fins als 25°C, on aquesta relació deixa de ser lineal. D'altra banda, el contingut de carboxils es pot monitoritzar mitjançant el consum de NaOH, ja que aquesta relació no es veu afectada per la temperatura.
2. Una variació en la concentració de l'agent oxidant, a més de variar el contingut en grups carboxils com ja comenta la bibliografia, té afectacions sobre la velocitat de reacció, la seva cinètica i demostra que no es pot fer servir la mateixa relació de consum de NaOH amb els grups carboxils formats per a diferents concentracions de NaClO.
3. De l'estudi comentat anteriorment, també es pot considerar que per a concentracions de NaClO inferiors a 10 mmols per gram de fibra, el reactiu limitant és el propi hipoclorit sòdic però, per concentracions superiors a 10 mmols per gram de fibra, el reactiu limitant són les fibres.
4. La conclusió extreta de l'estudi sobre la concentració de catalitzador TEMPO, queda patent que només afecta a la velocitat de reacció, augmentant-la amb l'increment de concentració fins als 16 g per kg de fibra, que la relació deixa de ser lineal. En qualsevol cas, la relació entre NaOH consumit i grups carboxils formats es manté per a totes les concentracions.
5. Com conclusió general d'aquests últims quatre punts és viable fer servir l'hidròxid de sodi com a paràmetre de monitorització de la reacció d'oxidació catalitzada per TEMPO.
6. La realització del pretractament d'oxidació per a la producció de nanofibres de cel·lulosa es pot realitzar en continu. El contingut de grups carboxils, dependrà del temps de residència i de la concentració de NaClO, però es podrà monitoritzar amb el cabal de consum de NaOH.

## 5.1 Perspectives i recerca futura

Encara que s'ha donat un pas important en la recerca de la implementació del procés de producció de CNF en continu, aquest projecte ha presentat algunes limitacions que dificultaven l'execució d'alguns assajos.

Als assajos en discontinu, un canvi en una de les matèries primeres pot suposar una variació en el temps de la reacció. En aquest cas, els assajos s'han dut a terme amb dos hipoclorits diferents, fet que ha desplaçat lleugerament la relació entre el consum de NaOH. A més, el temps en arribar a l'estabilització del pH pot allargar-se o disminuir i les propietats de les fibres poden variar. Per tant, s'hauria d'aprofundir en aquest tema, constatant com afecta al procés un canvi d'hipoclorit així com la qualitat de les CNF obtingudes. Pel que fa als assajos en continu, la limitació principal limitació que presenten és el subministrament de matèries primeres. Primerament, la dispersió de fibres amb TEMPO i NaBr és un fluid heterogeni amb líquid i partícules sòlides, suposant un problema per impulsar el material cap al reactor a baixos cabals amb una bomba peristàltica, doncs aquesta pressiona el sòlid formant taps de fibra limitant l'augment del temps de residència al reactor i per tant la possibilitat d'augmentar la concentració de NaClO. Per tant, s'hauria de considerar un mètode alternatiu d'impulsió per les matèries primeres. A més, el volum de mostres que era obtingut per cada assaig era relativament gran, per tant, es podria aprofundir en la definició d'un mètode que faci més ràpida l'obtenció del contingut en grups carboxils. D'altra banda, s'hauria d'aprofundir en l'estudi dels temps de residència, fent un estudi de la implementació d'aquest procés a un reactor de flux en pistó (RFP) que és sabut que per un mateix volum el temps de residència serà menor.

Per assolir un procés de producció totalment en continu de CNF, considerant que el procés dissenyat ens proporciona una concentració constant i contínua de grups carboxils, s'hauria de tenir en compte també que el principal coll d'ampolla és el procés d'homogeneïtzació. Amb aquestes consideracions s'hauria d'implementar un mètode de rentat en continu. En aquest cas, es proposa un filtre rotatiu de buit a la sortida del reactor que gràcies a un raspador amb fulles permet obtenir la fibra (que seria el tortó) de manera contínua i gràcies al buit s'evitaria el problema d'impulsió i rentat que suposava un repte. Les aigües de rentat contindrien els reactius no reaccionats i el catalitzador TEMPO que és molt contaminant a més tenir un cost elevat. Per tant s'hauria de dissenyar una estratègia de recuperació d'aquests reactiu en continu com per exemple una electròlisi per a la regeneració i reciclatge de l'hipoclorit i una sèrie de mètodes per a la regeneració del reactiu TEMPO com l'extracció de la fase sòlida

Monitorització i control d'un procés d'oxidació de cel·lulosa catalitzat per TEMPO:  
anàlisi de la dinàmica d'un procés en continu.

hidròfoba (Kuutti et al. 2016). Mitjançant un vis sens fi es podria portar la pasta cap a un tanc amb agitació on seria dispersada a la consistència desitjada que, alhora, suposaria un tanc buffer previ al coll d'ampolla que suposa l'homogeneïtzació. Finalment, es faria servir un homogeneïtzador per a l'obtenció de les CNF.



## 6 Resum pressupost

---

En aquest capítol, es presenta el pressupost necessari per a la realització d'aquest projecte amb els costos i inversions que s'han de dur a terme.

### 6.1 Càlcul de costos

Per calcular el cost de servei (CS) dels equips utilitzats al Treball Final de Grau, s'ha de multiplicar les hores d'us (E) per el cost d'utilització (CU) per hora de cada equip:

$$CS = CU \cdot E$$

*Equació 6.1*

Per calcular els costos de manteniment (CM), corresponents al calibratge i manteniment dels equips, s'ha de multiplicar el preu inicial de l'equip per un factor (f), en aquest cas del 0,15 i dividit per les hores de funcionament:

$$CM = Preu \cdot \frac{0,15}{E}$$

*Equació 6.2*

Finalment, a la Taula 6.1, s'agrupen tots els valors obtinguts del càlcul dels diferents costos.

*Taula 6.1 Costos corresponents al projecte*

Equip	E(h)	CU €/h	CS	CM
Equip de filtració	80	20	1.600,00 €	4,00 €
Espectrofotòmetre	3	36,87	110,61 €	10,50 €
Reactor	24	15	360,00 €	9,38 €
Microscopia òptica	8	24	192,00 €	11,20 €

Els preus per utilització han estat proporcionats pel grup LEPAMAP, en cas de no disposar-ne d'aquests, s'han suposat segons el catàleg de l'equip.

### 6.2 Material

A continuació s'exposarà la quantitat de material utilitzat i el cost que ha suposat.

Monitorització i control d'un procés d'oxidació de cel·lulosa catalitzat per TEMPO:  
anàlisi de la dinàmica d'un procés en continu.

*Taula 6.2 Costos de material*

Material	Preu unitari	Quantitat	Cost total
Bromur sòdic (1kg)	109,39 €	1	109,39 €
Espàtula	10,00 €	1	10,00 €
Guants de plàstic	45,00 €	1	45,00 €
HCl (1L)	25,00 €	1	25,00 €
Hipoclorit sòdic (1L)	20,19 €	35	706,65 €
Gerra de 4 L	8,30 €	2	16,60 €
Matràs aforat (1L)	30,00 €	1	30,00 €
Paper de laboratori	15,00 €	1	15,00 €
Pipeta aforada 25 mL	35,25 €	2	70,50 €
Pipeta aforada 10 mL	35,00 €	1	35,00 €
Proveta	3,75 €	1	3,75 €
Vas de precipitats	2,14 €	1	2,14 €
TEMPO	220,00 €	1	220,00 €
NaOH	30,00 €	1	30,00 €
Àcid acètic glacial	8,98 €	1	8,98 €
Iodur potàssic	15,49 €	1	15,49 €

## 6.3 Mà d'obra

A la realització del projecte han intervingut una sèrie de treballadors de diferents categories professionals que s'han de comptabilitzar com a cost de mà d'obra, tal i com es detallen a la Taula 6.3. El cost total de la mà d'obra és 28.548,00€.

*Taula 6.3 Costos de la mà d'obra*

Treballador	Cost per hora	Hores	Preu
Director de projecte	30,00 €	57	1.710,00 €
Enginyer químic junior	18,00 €	1479	26.622,00 €
Tècnic de laboratori	9,00 €	24	216,00 €

## 6.4 Cost total del projecte

Finalment, es realitza el sumatori de tots els costos que han estat calculats als apartats anteriors, obtenint un cost total del projecte de . Tot detallat a la Taula 6.4.

Monitorització i control d'un procés d'oxidació de cel·lulosa catalitzat per TEMPO:  
anàlisi de la dinàmica d'un procés en continu.

Taula 6.4 Cost total del projecte

Cost	Preu
CS	2.262,61 €
CM	35,08 €
Materials	1.343,50 €
Mà d'obra	28.548,00 €
TOTAL	32.189,19 €

Per tant, es pot veure que el projecte ha significat un cost de 32.189,19€. Per tal d'exemplificar millor el resultat s'il·lustraran en un diagrama de sector .

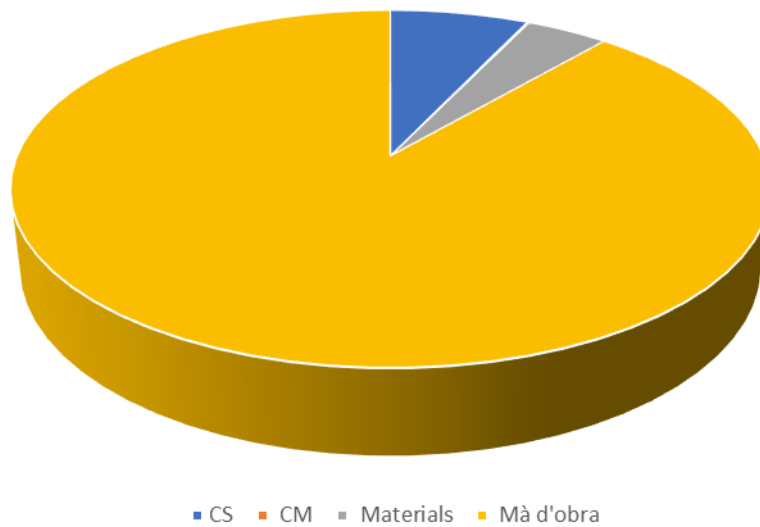


Figura 6.1 Resum dels pressupostos del projecte en un gràfic de sectors

Es pot veure que la mà d'obra ocupa la major part del pressupost.

## 7 Diagrama de Gantt

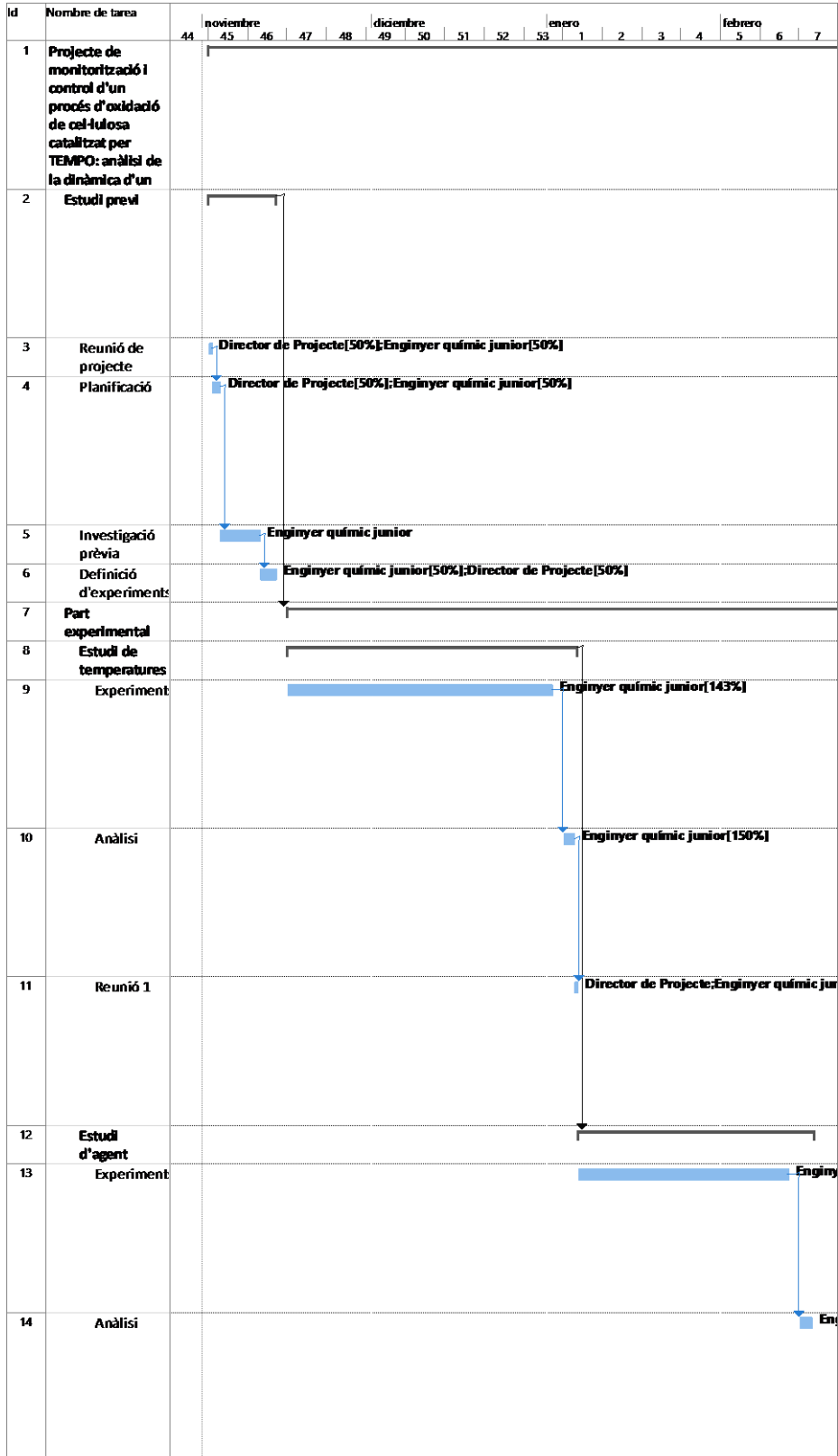


Figura 7.1 Diagrama de Gantt (1/4)

Monitorització i control d'un procés d'oxidació de cel·lulosa catalitzat per TEMPO:  
anàlisi de la dinàmica d'un procés en continu.

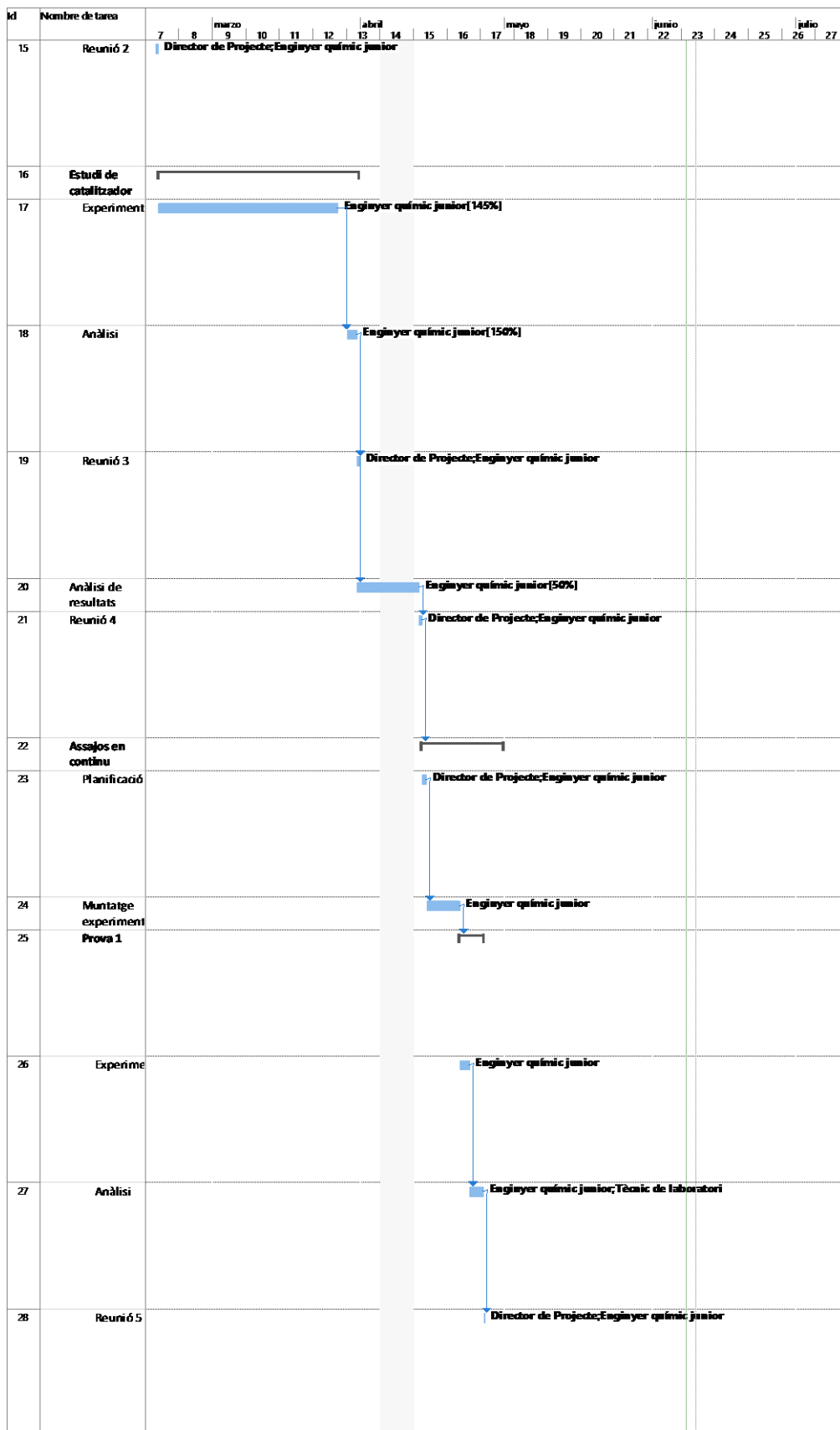


Figura 7.2 Diagrama de Gantt (2/4)

Monitorització i control d'un procés d'oxidació de cel·lulosa catalitzat per TEMPO:  
anàlisi de la dinàmica d'un procés en continu.

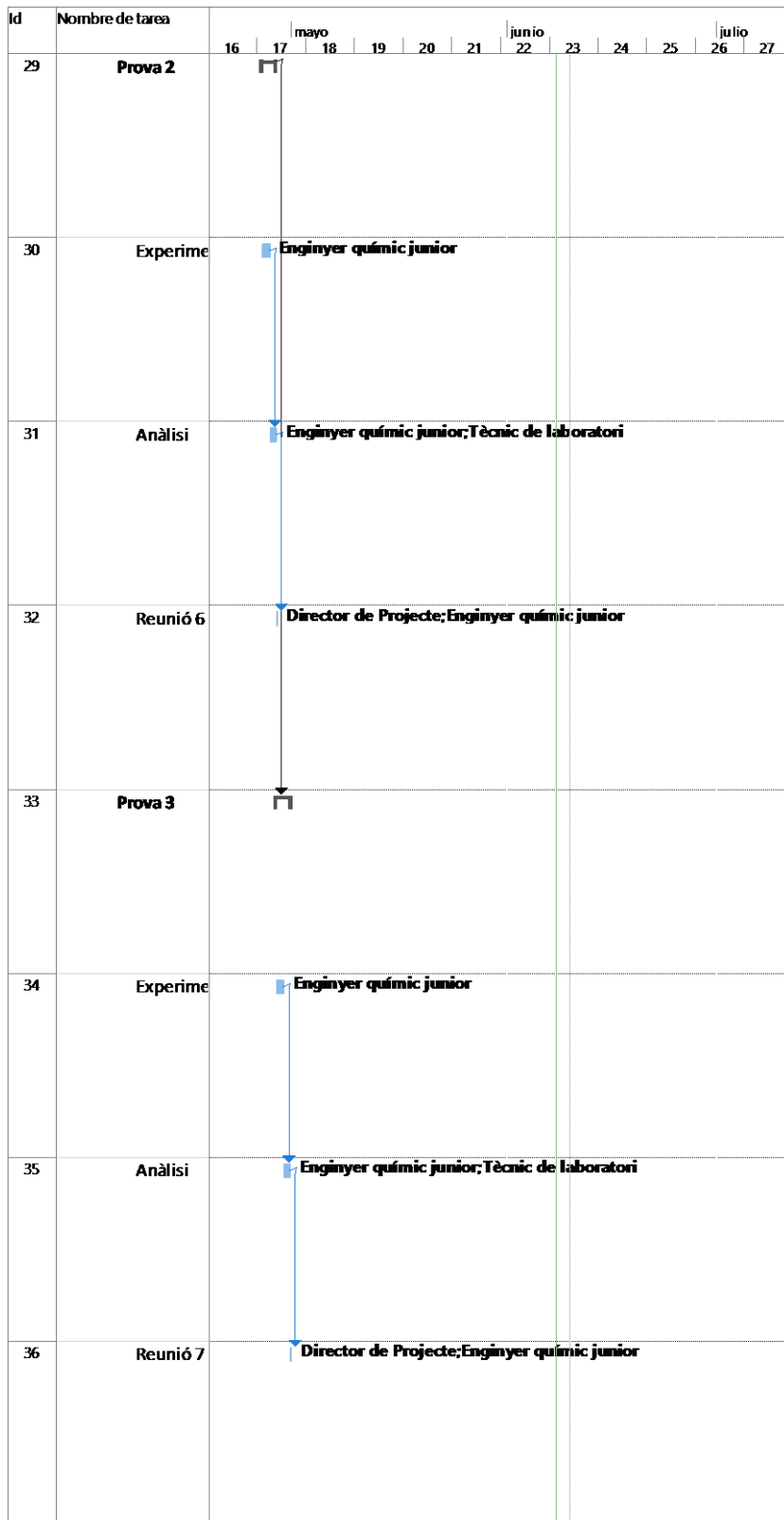


Figura 7.3 Diagrama de Gantt (3/4)

Monitorització i control d'un procés d'oxidació de cel·lulosa catalitzat per TEMPO:  
anàlisi de la dinàmica d'un procés en continu.

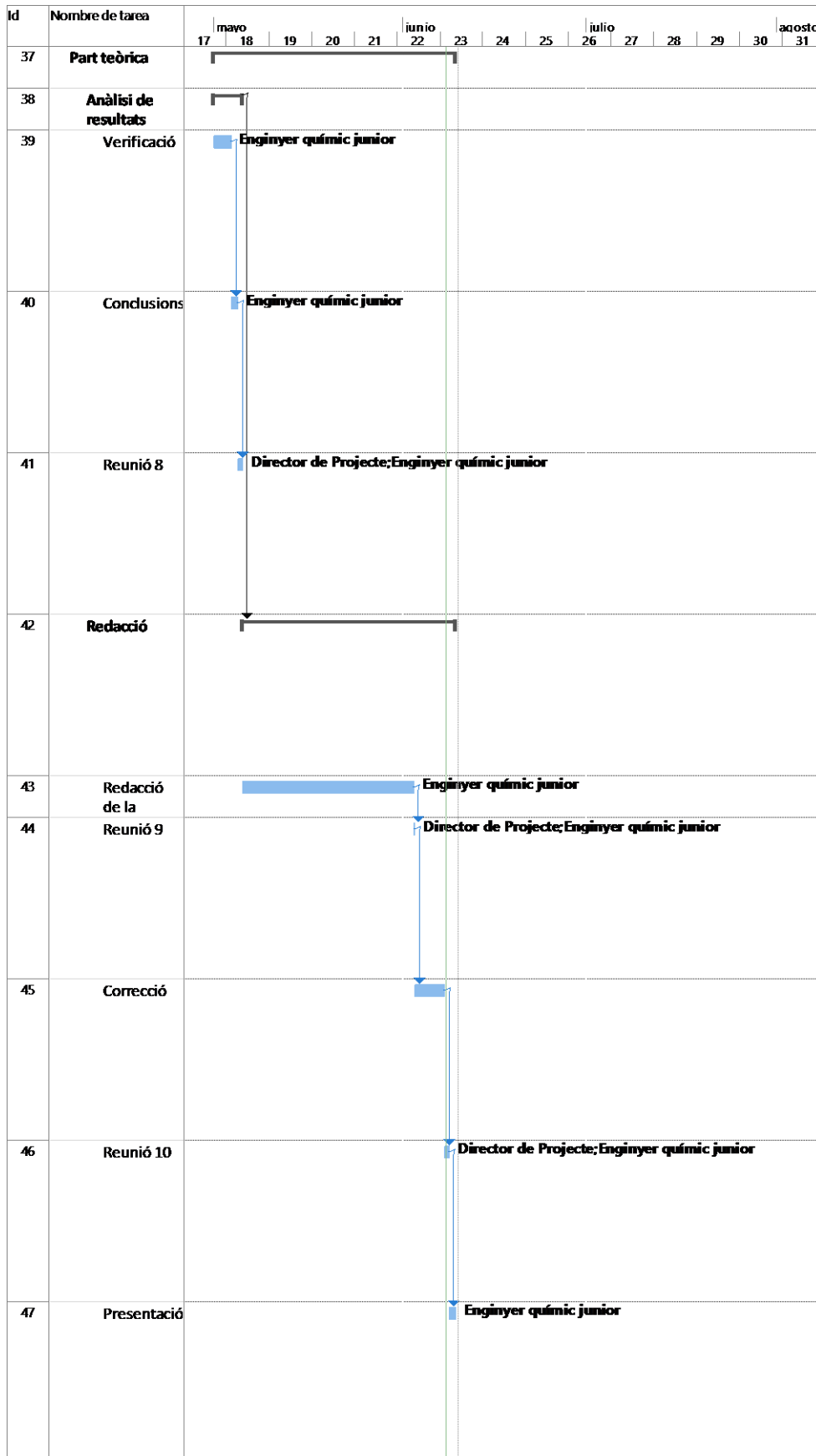


Figura 7.4 Diagrama de Gantt (4/4)

## 8 Bibliografia

---

- Ahlawat, Sonia, Bindu Battan, Saurabh Sudha Dhiman, Jitender Sharma, and Rishi Pal Mandhan. 2007. "Production of Thermostable Pectinase and Xylanase for Their Potential Application in Bleaching of Kraft Pulp." *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology* 34(12):763–70. doi: 10.1007/s10295-007-0251-3.
- Baati, Rim, Ayman Ben Mabrouk, Albert Magnin, and Sami Boufi. 2018. "CNFs from Twin Screw Extrusion and High Pressure Homogenization: A Comparative Study." *Carbohydrate Polymers* 195(February):321–28. doi: 10.1016/j.carbpol.2018.04.104.
- Balea, Ana, Angeles Blanco, and Marc Delgado Aguilar. 2021. "Nanocellulose Characterization Challenges."
- Chaker, Ashraf, Sabrine Alila, Pere Mutjé, Manuel Rei Vilar, and Sami Boufi. 2013. "Key Role of the Hemicellulose Content and the Cell Morphology on the Nanofibrillation Effectiveness of Cellulose Pulps." *Cellulose* 20(6):2863–75. doi: 10.1007/s10570-013-0036-y.
- Chang, Pahn S., and John F. Robyt. 1996. "Oxidation of Primary Alcohol Groups of Naturally Occurring Polysaccharides with 2,2,6,6-Tetramethyl-1-Piperidine Oxoammonium Ion." *Journal of Carbohydrate Chemistry* 15(7):819–30. doi: 10.1080/07328309608005694.
- Dai, Lu, Hongqi Dai, Yangchun Yuan, Xuan Sun, and Zhengjun Zhu. 2011. "Effect of Tempo Oxidation System on Kinetic Constants of Cotton Fibers." *16th International Symposium on Wood, Fiber and Pulp Chemistry - Proceedings, ISWFPC* 1(2000):461–66.
- Delgado-Aguilar, Marc, Israel González, Quim Tarrés, Manel Alcalà, M. Àngels Pèlach, and Pere Mutjé. 2015. "Approaching a Low-Cost Production of Cellulose Nanofibers for Papermaking Applications." *BioResources* 10(3):5330–44. doi: 10.15376/biores.10.3.5330-5344.
- Delgado-Aguilar, Marc, Quim Tarrés, M. Àngels Pèlach, Pere Mutjé, and Pere Fullana-I-Palmer. 2015. "Are Cellulose Nanofibers a Solution for a More Circular Economy of Paper Products?" *Environmental Science and Technology* 49(20):12206–13. doi: 10.1021/acs.est.5b02676.



- Delgado Aguilar, Marc, and Marc. 2015. "Nanotecnología En El Sector Papelero: Mejoras En Calidad y Permanencia de Las Fibras de Alto Rendimiento y Secundarias En Una Economía Circular Mediante El Uso de Nanofibras y El Refino Enzimático." *TDX (Tesis Doctorals En Xarxa)*.
- Dufresne, Alain. 2012. *Nanocellulose: From Nature to High Performance Tailored Materials*. Vol. 67. De Gruyter Mouton.
- Espinosa, Eduardo, Juan Domínguez-Robles, Rafael Sánchez, Quim Tarrés, and Alejandro Rodríguez. 2017. "The Effect of Pre-Treatment on the Production of Lignocellulosic Nanofibers and Their Application as a Reinforcing Agent in Paper." *Cellulose* 24(6):2605–18. doi: 10.1007/s10570-017-1281-2.
- Filipova, Inese, Ferran Serra, Quim Tarrés, Pere Mutjé, and Marc Delgado-Aguilar. 2020. "Oxidative Treatments for Cellulose Nanofibers Production: A Comparative Study between TEMPO-Mediated and Ammonium Persulfate Oxidation." *Cellulose* 27(18):10671–88. doi: 10.1007/s10570-020-03089-7.
- Future Markets Inc. 2019. "The Global Market for Cellulose Nanofibers to 2030." (August).
- Gamelas, José A. F., Jorge Pedrosa, Ana F. Lourenço, Peré Mutjé, Israel González, Gary Chinga-Carrasco, Gurvinder Singh, and Paulo J. T. Ferreira. 2015. "On the Morphology of Cellulose Nanofibrils Obtained by TEMPO-Mediated Oxidation and Mechanical Treatment." *Micron* 72:28–33. doi: 10.1016/j.micron.2015.02.003.
- García Hortal, José Antonio. 1993. "Constituyentes Fibrosos de Pastas y Papeles: Morfología, Análisis Microscópico." [8], 186.
- George Stephanopoulos. 1984. *Chemical Process Control*.
- Gibson, Lorna J. 2012. "The Hierarchical Structure and Mechanics of Plant Materials." *Journal of the Royal Society Interface* 9(76):2749–66. doi: 10.1098/rsif.2012.0341.
- Habibi, Youssef, Lucian A. Lucia, and Orlando J. Rojas. 2010. "Cellulose Nanocrystals: Chemistry, Self-Assembly, and Applications." *Chemical Reviews* 110(6):3479–3500. doi: 10.1021/cr900339w.
- Henriksson, G. 2010. "Polymer and Fiber Science, in Fiber Separation." *Royal Institute of Technology (KTH)*.
- Henriksson, M., G. Henriksson, L. A. Berglund, and T. Lindström. 2007. "An

- Environmentally Friendly Method for Enzyme-Assisted Preparation of Microfibrillated Cellulose (MFC) Nanofibers.” *European Polymer Journal* 43(8):3434–41. doi: 10.1016/j.eurpolymj.2007.05.038.
- Hubbe, Martin A. 2014. “Prospects for Maintaining Strength of Paper and Paperboard Products While Using Less Forest Resources: A Review.” *BioResources* 9(1):1634–1763. doi: 10.15376/biores.9.1.1634-1763.
- Isogai, Akira, Tsuguyuki Saito, and Hayaka Fukuzumi. 2011. “TEMPO-Oxidized Cellulose Nanofibers.” *Nanoscale* 3(1):71–85. doi: 10.1039/c0nr00583e.
- Kato, Y., R. Matsuo, and A. Isogai. 2003. “Oxidation Process of Water-Soluble Starch in TEMPO-Mediated System.” *Carbohydrate Polymers* 51(1):69–75. doi: 10.1016/S0144-8617(02)00159-5.
- Kuutti, Lauri, Heikki Pajari, Stella Rovio, Juha Kokkonen, and Markus Nuopponen. 2016. “Chemical Recovery in TEMPO Oxidation.” *BioResources* 11(3):6050–61. doi: 10.15376/biores.11.3.6049-6061.
- Li, Tian, Chaoji Chen, Alexandra H. Brozena, J. Y. Zhu, Lixian Xu, Carlos Driemeier, Jiaqi Dai, Orlando J. Rojas, Akira Isogai, Lars Wågberg, and Liangbing Hu. 2021. “Developing Fibrillated Cellulose as a Sustainable Technological Material.” *Nature* 590(7844):47–56. doi: 10.1038/s41586-020-03167-7.
- Liaigre, Denis, Tony Breton, and El Mustapha Belgsir. 2005. “Kinetic and Selectivity Control of TEMPO Electro-Mediated Oxidation of Alcohols.” *Electrochemistry Communications* 7(3):312–16. doi: 10.1016/j.elecom.2005.01.002.
- de Nooy, Arjan E. J., Arie C. Besemer, and Herman van Bekkum. 1995. “Highly Selective Nitroxyl Radical-Mediated Oxidation of Primary Alcohol Groups in Water-Soluble Glucans.” *Carbohydrate Research* 269(1):89–98. doi: 10.1016/0008-6215(94)00343-E.
- Rojo, Ester, Maria Soledad Peresin, William W. Sampson, Ingrid C. Hoeger, Jari Vartiainen, Janne Laine, and Orlando J. Rojas. 2015. “Comprehensive Elucidation of the Effect of Residual Lignin on the Physical, Barrier, Mechanical and Surface Properties of Nanocellulose Films.” *Green Chemistry* 17(3):1853–66. doi: 10.1039/c4gc02398f.
- Rol, Fleur, Gabriel Banvillet, Valérie Meyer, Michel Petit-Conil, and Julien Bras. 2018. “Combination of Twin-Screw Extruder and Homogenizer to Produce High-Quality

- Nanofibrillated Cellulose with Low Energy Consumption.” *Journal of Materials Science* 53(17):12604–15. doi: 10.1007/s10853-018-2414-1.
- Saito, Tsuguyuki, Satoshi Kimura, Yoshiharu Nishiyama, and Akira Isogai. 2007. “Cellulose Nanofibers Prepared by TEMPO-Mediated Oxidation of Native Cellulose.” *Biomacromolecules* 8(8):2485–91. doi: 10.1021/bm0703970.
- Serra-Parareda, Ferran, Quim Tarrés, M. Àngels Pèlach, Pere Mutjé, A. Balea, M. C. Monte, C. Negro, and Marc Delgado-Aguilar. 2021. “Monitoring Fibrillation in the Mechanical Production of Lignocellulosic Micro/Nanofibers from Bleached Spruce Thermomechanical Pulp.” *International Journal of Biological Macromolecules* 178:354–62. doi: 10.1016/j.ijbiomac.2021.02.187.
- Serra, Albert, Israel González, Helena Oliver-Ortega, Quim Tarrés, Marc Delgado-Aguilar, and Pere Mutjé. 2017. “Reducing the Amount of Catalyst in TEMPO-Oxidized Cellulose Nanofibers: Effect on Properties and Cost.” *Polymers* 9(11). doi: 10.3390/polym9110557.
- Sinquefield, Scott, Peter N. Ciesielski, Kai Li, Douglas J. Gardner, and Soydan Ozcan. 2020. “Nanocellulose Dewatering and Drying: Current State and Future Perspectives.” *ACS Sustainable Chemistry and Engineering* 8(26):9601–15. doi: 10.1021/acssuschemeng.0c01797.
- Smook, G. A., and Tappi Press Atlanta. 1990. “PL \$ IF-Ru Y Pa \* El.” 1–408.
- Sun, Bin, Chunju Gu, Jinhong Ma, and Borun Liang. 2005. “Kinetic Study on TEMPO-Mediated Selective Oxidation of Regenerated Cellulose.” *Cellulose* 12(1):59–66. doi: 10.1007/s10570-004-0343-4.
- Tarrés, Quim, Helena Oliver-Ortega, Sami Boufi, M. Àngels Pèlach, Marc Delgado-Aguilar, and Pere Mutjé. 2020. “Evaluation of the Fibrillation Method on Lignocellulosic Nanofibers Production from Eucalyptus Sawdust: A Comparative Study between High-Pressure Homogenization and Grinding.” *International Journal of Biological Macromolecules* 145:1199–1207. doi: 10.1016/j.ijbiomac.2019.10.046.
- Thielemans, Wim, Catherine R. Warbey, and Darren A. Walsh. 2009. “Permselective Nanostructured Membranes Based on Cellulose Nanowhiskers.” *Green Chemistry* 11(4):531–53. doi: 10.1039/b818056c.
- TURBAK, ALBIN F., FRED W. SNYDER, and KAREN R. SANDBERG. 1983. “Microfibrillated Cellulose, a New Cellulose Product: Properties, Uses, and

Monitorització i control d'un procés d'oxidació de cel·lulosa catalitzat per TEMPO:  
anàlisi de la dinàmica d'un procés en continu.

Commercial Potential.” *Microfibrillated Cellulose, a New Cellulose Product: Properties, Uses, and Commercial Potential* 815–27.

Turrado, José, Alma R. Saucedo, Juan Ramos, and Maria L. Reynoso. 2008. “Comportamiento de La Fibra de Celulosa Reciclada En El Proceso de Hidratación.” *Informacion Tecnologica* 19(5):129–36. doi: 10.1612/inf.tecnol.3955it.07.

## 9 Annexos

Als annexos es troben totes les dades que s'han pres durant les experimentacions. La nomenclatura de cada assaig és la següent: el primer número indica la temperatura de l'assaig i la lletra la rèplica que és

### 9.1 Annex A: Dades de l'estudi de temperatures

Taula 9.1 Dades assaig TEMPO 5 mmols per gram de NaClO a 5°C

Tempo 5°C 5mmols (A)			
Mostra	5.A.Final	5.B.Final	
Temps (min)	Volum NaOH (mL)	Volum NaOH (mL)	Mitjana mL
0	0	0	0
5	0	0	0
10	0	0	0
15	3	2,5	2,75
20	6	5	5,5
25	9	8	8,5
30	10,5	10	10,25
35	12	11,5	11,75
40	13	12	12,5
45	14	13,5	13,75
50	15	15	15
60	17	16	16,5
70	19	18	18,5
80	21,5	20	20,75
90	23,5	22	22,75
100	25	24	24,5
110	26	25	25,5
120	27	26	26,5
130	28	27	27,5
140	29,5	28	28,75
150	31	29	30
160	32	30,5	31,25
170	33	32	32,5
180	34	33	33,5
200	35	34	34,5
220	35	34,5	34,75
240	35	34,5	34,75

Monitorització i control d'un procés d'oxidació de cel·lulosa catalitzat per TEMPO:  
anàlisi de la dinàmica d'un procés en continu.

*Taula 9.2 Dades assaig TEMPO 5 mmols per gram de NaClO a 10°C*

<b>Tempo 10°C 5mmols (A)</b>			
<b>Mostra</b>	<b>10.A.Final</b>	<b>10.B.Final</b>	
<b>Temps (min)</b>	<b>Volum NaOH (mL)</b>	<b>Volum NaOH (mL)</b>	<b>Mitjana mL</b>
0	0	0	0
5	0	0	0
10	0	0	0
15	1,1	1,5	1,3
20	5	5,3	5,15
25	7,3	9,4	8,35
30	10,5	12,2	11,35
35	12,9	15,1	14
40	14,7	17,6	16,15
45	17,5	21,3	19,4
50	20,1	23,8	21,95
55	21,9	26,3	24,1
60	24,1	28,6	26,35
65	26,2	30,2	28,2
70	27,6	31,6	29,6
75	29	33,8	31,4
80	30,1	35,2	32,65
85	32	36,1	34,05
90	32,9	36,5	34,7
95	33,9	36,5	35,2
100	35,4	36,5	35,95
105	37,2	37,1	37,15
110	38,2	37,1	37,65
115	39,1	37,1	38,1
120	39,1	37,1	38,1
125	39,1	37,1	38,1

Monitorització i control d'un procés d'oxidació de cel·lulosa catalitzat per TEMPO:  
anàlisi de la dinàmica d'un procés en continu.

*Taula 9.3 Dades assaig TEMPO 5 mmols per gram de NaClO a 15°C*

<b>Tempo 15°C 5mmols (A)</b>			
<b>Mostra</b>	<b>15.A.Final</b>	<b>15.B.Final</b>	
<b>Temps (min)</b>	<b>Volum NaOH (mL)</b>	<b>Volum NaOH (mL)</b>	<b>Mitjana mL</b>
0	0	0	0
5	7,5	6	6,75
10	16,5	13	14,75
15	21,5	17,5	19,5
20	26	20,5	23,25
25	29,5	24,5	27
30	32	28,5	30,25
35	33	31	32
40	34	33	33,5
45	34	33	33,5
50	34	33	33,5
60	34	33	33,5

*Taula 9.4 Dades assaig TEMPO 5 mmols per gram de NaClO a 20°C*

<b>Tempo 20 °C 5mmols</b>			
<b>Mostra</b>	<b>20.A.Final</b>	<b>20.B.Final</b>	
<b>Temps (min)</b>	<b>Volum NaOH (mL)</b>	<b>Volum NaOH (mL)</b>	<b>Mitjana mL</b>
0	0	0	0
5	0	0	0
10	5	4,5	4,75
15	12	13	12,5
20	21	21,4	21,2
25	25	25	25
30	29,3	30	29,65
35	34,3	35	34,65
40	37,9	35	36,45
45	37,9	36	36,95
50	37,9	36	36,95
60	37,9	36	36,95

Monitorització i control d'un procés d'oxidació de cel·lulosa catalitzat per TEMPO:  
anàlisi de la dinàmica d'un procés en continu.

*Taula 9.5 Dades assaig TEMPO 5 mmols per gram de NaClO a 25°C*

<b>Tempo 25°C 5mmols (A)</b>			
<b>Mostra</b>	<b>25.A.Final</b>	<b>25.B.Final</b>	
<b>Temps (min)</b>	<b>Volum NaOH (mL)</b>	<b>Volum NaOH (mL)</b>	<b>Mitjana mL</b>
0	0	0	0
5	10,7	12,1	11,4
10	22,1	23,4	22,75
15	31,1	31,4	31,25
20	35,7	36,7	36,2
25	37,7	40,3	39
30	37,7	41	39,35
35	37,7	41	39,35
40	37,7	41	39,35
45	37,7	41	39,35
50	37,7	41	39,35
60	37,7	41	39,35

*Taula 9.6 Dades assaig TEMPO 5 mmols per gram de NaClO a 30°C*

<b>Tempo 30°C 5mmols (A)</b>			
<b>Mostra</b>	<b>30.A.Final</b>	<b>30.B.Final</b>	
<b>Temps (min)</b>	<b>Volum NaOH (mL)</b>	<b>Volum NaOH (mL)</b>	<b>Mitjana mL</b>
0	0	0	0
5	13	13,5	13,25
10	23	24	23,5
15	32,5	33	32,75
20	36,2	36,4	36,3
25	36,5	36,4	36,45
30	36,5	36,4	36,45
35	36,5	36,4	36,45
40	36,5	36,4	36,45
45	36,5	36,4	36,45
50	36,5	36,4	36,45
60	36,5	36,4	36,45



Monitorització i control d'un procés d'oxidació de cel·lulosa catalitzat per TEMPO:  
anàlisi de la dinàmica d'un procés en continu.

*Taula 9.7 Dades assaig TEMPO 5 mmols per gram de NaClO a 35°C*

<b>Tempo 35°C 5mmols (A)</b>			
<b>Mostra</b>	<b>35.A.Final</b>	<b>35.B.Final</b>	
<b>Temps (min)</b>	<b>Volum NaOH (mL)</b>	<b>Volum NaOH (mL)</b>	<b>Mitjana mL</b>
0	0	0	0
5	16,8	12	14,4
10	26	15,7	20,85
15	35,3	26,3	30,8
20	36,4	34,3	35,35
25	36,4	35,3	35,85
30	36,4	35,3	35,85
35	36,4	35,3	35,85
40	36,4	35,3	35,85
45	36,4	35,3	35,85
50	36,4	35,3	35,85
60	36,4	35,3	35,85

## 9.2 Annex B: Dades de l'estudi d'agent oxidant

*Taula 9.8 Dades assaig TEMPO 15 mmols per gram de NaClO a 20°C*

TEMPO 20°C 15 mmols (BKHP)			
Mostra	20.A.Final	20.B.Final	
Temps (min)	Volum NaOH(mL)	Volum NaOH(mL)	Mijana (mL)
0	0	0	0
5	0	0	0
10	0	0	0
15	0	0	0
20	0	0	0
30	6	3	4,5
40	15,8	11,8	13,8
50	21,7	18	19,85
60	29,7	26,5	28,1
70	36,5	32,8	34,65
80	42	39,5	40,75
90	45,5	42,9	44,2
100	50	46,5	48,25
110	53,6	50	51,8
120	57,4	53,8	55,6
130	61,1	57,6	59,35
140	65,2	61,1	63,15
150	69,4	66,1	67,75
160	73,5	66,1	69,8
170	78	70,3	74,15
180	82,8	75	78,9
190	82,8	79,5	81,15
200	87,5	79,5	83,5
210	87,5	84,5	86
220	92,3	84,5	88,4
230	97	89,5	93,25
240	97	94,4	95,7
250	101,8	94,4	98,1
260	101,8	99,5	100,65
270	107,2	99,5	103,35
280	107,2	104,5	105,85
290	113,1	104,5	108,8
300	113,1	104,5	108,8
310	113,1	109,8	111,45
320	118,8	109,8	114,3
330	118,8	115,6	117,2
340	118,8	115,6	117,2
350	125	115,6	120,3
360	125	121,5	123,25
370	125	121,5	123,25
380	131,1	121,5	126,3
390	131,1	126,5	128,8
400	131,1	126,5	128,8
410	137,7	126,5	132,1
420	137,7	133,2	135,45
430	137,7	133,2	135,45
440	144,9	133,2	139,05
450	144,9	139,8	142,35
460	144,9	139,8	142,35
470	144,9	139,8	142,35
480	152	139,8	145,9
490	152	146,9	149,45
500	152	146,9	149,45
510	152	146,9	149,45
520	158,8	146,9	152,85
530	158,8	154,6	156,7
540	158,8	154,6	156,7
550	158,8	154,6	156,7
560	165,5	164,2	164,85

Monitorització i control d'un procés d'oxidació de cel·lulosa catalitzat per TEMPO:  
anàlisi de la dinàmica d'un procés en continu.

Taula 9.9 Dades assaig TEMPO 10 mmols per gram de NaClO a 20°C

TEMPO 20°C 10 mmols (BKHP)			
Mostra	20.A.Final	20.B.Final	
Temps (min)	Volum NaOH(mL)	Volum NaOH(mL)	Mijana (mL)
0	0	0	0
5	0	0	0
10	0	0	0
15	0	0	0
20	4,7	3,5	4,1
30	15,3	13,4	14,35
40	22,6	22,2	22,4
50	30	28,4	29,2
60	35,3	34,7	35
70	40,5	41,2	40,85
80	46,5	45,3	45,9
90	49,2	48,5	48,85
100	56	52	54
110	59	59,3	59,15
120	62,2	63	62,6
130	64,8	66,2	65,5
140	70,5	69,3	69,9
150	72,8	72,5	72,65
160	75	75	75
170	78	78,5	78,25
180	81	78,5	79,75
190	84,2	78,5	81,35
200	84,5	78,5	81,5

### 9.3 Annex C: Dades de l'estudi de catalitzador

*Taula 9.10 Assaig a 20°C i 2 g/kg de TEMPO i 5 mmol de NaClO*

2 grams TEMPO per kg de fibra			
Mostra	5.A.Final	5.B.Final	
Temps (min)	Volum NaOH (mL)	Volum NaOH (mL)	Mitjana mL
0	0	0	0
5	0	0	0
10	0	0	0
15	0	0	0
20	4	5,5	4,75
25	6	7,5	6,75
30	8	9,5	8,75
35	12,1	14,3	13,2
40	14	16,3	15,15
45	16	18,3	17,15
50	18	20,4	19,2
55	18	20,4	19,2
60	20,1	22,5	21,3
65	22,1	24,6	23,35
70	24,3	24,6	24,45
75	24,3	27	25,65
80	26,6	29,3	27,95
85	26,6	29,3	27,95
90	29	31,8	30,4
95	29	31,8	30,4
100	31,3	34,1	32,7
105	31,3	34,1	32,7
110	34	36,3	35,15
115	34	36,3	35,15
120	36,4	38,5	37,45
125	36,4	38,5	37,45
130	38,9	40,6	39,75
135	38,9	40,6	39,75
140	41,2	40,6	40,9
145	41,2	42,8	42
150	41,2	42,8	42
155	43,6	44,9	44,25
160	43,6	44,9	44,25
165	43,6	44,9	44,25
170	46	47,1	46,55
175	46	47,1	46,55
180	46	47,1	46,55
185	48	47,1	47,55
190	48	49,2	48,6
195	48	49,2	48,6
200	48	49,2	48,6
205	50	49,2	49,6

Monitorització i control d'un procés d'oxidació de cel·lulosa catalitzat per TEMPO:  
anàlisi de la dinàmica d'un procés en continu.

*Taula 9.11 Assaig a 20°C i 4 g/kg de TEMPO i 5 mmol de NaClO*

<b>4 grams TEMPO per kg de fibra</b>			
<b>Mostra</b>	<b>10.A.Final</b>	<b>10.B.Final</b>	
<b>Temps (min)</b>	<b>Volum NaOH (mL)</b>	<b>Volum NaOH (mL)</b>	<b>Mitjana mL</b>
0	0	0	0
5	0	0	0
10	0	0	0
15	2	3	2,5
20	6,2	6,5	6,35
25	10,5	10,9	10,7
30	12,8	13	12,9
35	15,2	15	15,1
40	19,5	18,9	19,2
45	21,8	21	21,4
50	23,9	23	23,45
55	25,9	25	25,45
60	27,3	27,5	27,4
65	29,5	29,5	29,5
70	31,5	31,5	31,5
75	33,8	33,4	33,6
80	35,8	33,4	34,6
85	35,8	35,2	35,5
90	37,6	37	37,3
95	39,8	39	39,4
100	41,9	39	40,45
105	41,9	40,7	41,3
110	43,7	42,5	43,1
115	45,5	42,5	44
120	45,5	44,2	44,85
125	45,5	44,2	44,85
130	47,2	44,2	45,7
135	47,2	45,8	46,5

Monitorització i control d'un procés d'oxidació de cel·lulosa catalitzat per TEMPO:  
anàlisi de la dinàmica d'un procés en continu.

*Taula 9.12 Assaig a 20°C i 8 g/kg de TEMPO i 5 mmol de NaClO*

<b>8 grams TEMPO per kg de fibra</b>			
<b>Mostra</b>	<b>15.A.Final</b>	<b>15.B.Final</b>	
<b>Temps (min)</b>	<b>Volum NaOH (mL)</b>	<b>Volum NaOH (mL)</b>	<b>Mitjana mL</b>
0	0	0	0
5	0	0	0
10	0	0	0
15	7,5	8	7,75
20	12,4	12,3	12,35
25	15,2	16,7	15,95
30	18,9	20	19,45
35	21	23,4	22,2
40	25	27,5	26,25
45	27,5	29	28,25
50	30,2	32,2	31,2
55	32,6	35,5	34,05
60	34,8	38,1	36,45
65	37,3	41	39,15
70	40	42,4	41,2
75	41,6	45	43,3
80	43,8	46,3	45,05
85	43,8	47	45,4
90	45,2	47	46,1
95	47,2	47	47,1
100	47,2	47	47,1
105	47,2	47	47,1
110	47,2	47	47,1
115	47,2	47	47,1

*Taula 9.13 Assaig a 20°C i 32 g/kg de TEMPO i 5 mmol de NaClO*

<b>32 grams TEMPO per kg de fibra</b>			
<b>Mostra</b>	<b>25.A.Final</b>	<b>25.B.Final</b>	
<b>Temps (min)</b>	<b>Volum NaOH (mL)</b>	<b>Volum NaOH (mL)</b>	<b>Mitjana mL</b>
0	0	0	0
5	0	0	0
10	4,5	5	4,75
15	11,5	11,5	11,5
20	18,2	16,6	17,4
25	22,5	23,5	23
30	29	28,1	28,55
35	32,5	32,1	32,3
40	38,9	37,2	38,05
45	40,2	40,4	40,3

Monitorització i control d'un procés d'oxidació de cel·lulosa catalitzat per TEMPO:  
anàlisi de la dinàmica d'un procés en continu.

Monitorització i control d'un procés d'oxidació de cel·lulosa catalitzat per TEMPO:  
anàlisi de la dinàmica d'un procés en continu.

El redactor,

Antonio Morante Jurado

Girona 10 de juny de 2021