

Potencial de la Celulosa en la Construcción de Nuevos Materiales

Teresa Vidal

Antonio L. Torres

Cristina Valls

Oriol Cusola

Joan Antoni López

Julia Fernández

Antonio Clemente

M^a Blanca Roncero

ESEIAAT. Expressió Gràfica a l'Enginyeria

Jasmina Casals

Josep Farré

ESEIAAT. Enginyeria Mecànica

Resumen

Actualmente, más de una tercera parte de los tipos de papeles que hoy empleamos son para nuevos usos que hace diez años no existían. Además, la demanda creciente de productos basados en materias primas renovables y la preocupación social hacia el medio ambiente, estimula el desarrollo de productos diferentes con nuevas aplicaciones y alto valor añadido. En los últimos años ha incrementado el interés por la necesidad de buscar alternativas a los materiales derivados del petróleo, que sean más sostenibles y renovables. Los soportes celulósicos son una buena opción siendo un material natural, renovable, reciclable y biodegradable. Uno de los principales campos de investigación en el desarrollo de productos para los sectores del “packaging”, es la obtención de nuevos materiales celulósicos con propiedades avanzadas similares a las que proporcionan los derivados del petróleo. Por otra parte, una de las nuevas aplicaciones del papel

que se contempla es en la microfluídica: el uso del papel como material base para construcción de dispositivos microfluídicos y su aplicación de los dispositivos a ensayos para diagnóstico médica.

1. Introducción

El sector papelero español, con una producción de papel y celulosa de 6,2 y 1,7 millones de toneladas, respectivamente, tiene una gran importancia en el tejido industrial nacional. España es el 6º productor de papel y de celulosa de la UE, el 4º exportador de celulosa de la UE y uno de los diez primeros del mundo. Actualmente, hay más de 500 tipos de papeles que se utilizan en el mundo de la comunicación, la enseñanza, la cultura y el arte, la sanidad y la higiene, el comercio y transporte de mercancías, y se desarrollan constantemente nuevas aplicaciones. La tercera parte de los papeles que hoy empleamos son nuevos tipos de papeles para nuevos usos que hace diez años no existían. Además, la demanda creciente de productos basados en materias primas renovables y la preocupación social por la aplicación de tecnologías que requieran menor consumo energético, estimula el desarrollo de nuevos procesos de fabricación de papel, la optimización del uso de materias primas y la obtención de productos con nuevas aplicaciones y alto valor añadido.

Por otra parte, en los últimos años ha incrementado notablemente el interés en buscar alternativas a los productos derivados del petróleo, que sean más **respetuosas con el medioambiente, sostenibles** y **renovables**. El plástico, derivado del petróleo, es un material muy usado en nuestra sociedad para diferentes finalidades y en diferentes sectores, ya que posee una amplia variedad de propiedades que, sobre todo, le dan gran importancia en el sector del envase y embalaje. El principal problema del plástico, desde el punto de vista medioambiental, radica en que es un material no biodegradable. Es de esperar que el mercado mundial de los

materiales renovables y **biodegradables** aumente en un futuro próximo debido a la creciente concienciación social en relación con el cambio climático, y la comprensión e implicación del consumidor con el medio ambiente.

Ante este escenario, la **celulosa** puede ser una buena opción ya que es un material natural, renovable, reciclable, biodegradable y con propiedades únicas. Es por ello que se está generando una atención especial en buscar nuevas aplicaciones y de mayor valor añadido para la celulosa, con el fin de desarrollar **nuevos materiales celulósicos con propiedades mejoradas o avanzadas**. Una parte del interés de la celulosa se está centrando en el desarrollo de estos materiales con propiedades nuevas o mejoradas para el uso en la industria del envase y embalaje (“packaging”), y en especial se está haciendo énfasis en lo que respecta a los materiales “activos” de envase y embalaje. El **embalaje activo** es un concepto innovador que puede ser definido como un tipo de embalaje que amplía la duración de productos de alimentación manteniendo su seguridad y calidad lo cual, actualmente, es una preocupación primordial para la industria alimentaria. Según un nuevo informe de mercado, las ventas en el sector del packaging a nivel mundial, crecerán una tasa anual del 4%. La demanda de productos envasados está aumentando a causa de creciente nivel de vida, nuevas tecnologías y cambios de hábitos en la sociedad, entre ellos el aumento de la demanda de alimentos envasados. Y paralelamente, el aumento de las exigencias ecológicas y la creciente concienciación medioambiental estimulan la demanda de envases producidos con productos respetuosos con el medio ambiente. Los materiales para “packaging” basados en la celulosa aportan diversas ventajas desde el punto de vista de huella de carbono frente a otros materiales convencionales como el plástico y el vidrio.

Por otra parte, una de las nuevas aplicaciones del papel que se está contemplando es la del desarrollo de dispositivos microfluídicos. La microfluídica en base papel es una tecnología que permitirá disponer

de un proceso de fabricación simple y de bajo coste para crear un gran abanico de dispositivos que hasta el momento se están desarrollando con la tecnología microfluídica convencional Softlithography basada en polímeros sintéticos y resinas o micromecanizado de vidrio o silicio. Dentro de las aplicaciones de éstos dispositivos se hallan nuevos sistemas portátiles de diagnóstico médico, dispositivos para el control de la calidad del aire, el agua o los alimentos, sistemas de detección de explosivos o drogas y un largo etcétera.

1.1. Grupo de Investigación CELBIOTECH.

En relación, al ámbito de actuación del Grupo de Investigación CELBIOTECH engloba las temáticas relacionadas con la Ingeniería y Biotecnología de Materiales Lignocelulósicos y Papeleros. En concreto se centra en la manipulación y modificación de compuestos del sector de la celulosa y del papel, y en el aprovechamiento y conversión de la biomasa, para la obtención de nuevos materiales, fibras o productos con nuevas propiedades. Se hace especial énfasis en los aspectos medioambientales y energéticos con el fin de orientarse hacia el concepto de la Biorefinería y la Sostenibilidad de los procesos.

Entre los objetivos en los que se trabaja está el desarrollo y aplicación de la biotecnología para la obtención de productos celulósicos de alto valor añadido, como podrían ser papeles bioactivos u otros productos, que permitan sustituir materiales existentes en el mercado y menos sostenibles. Otra línea de trabajo está enfocada a la obtención de micro y/o nanofibras celulósicas a partir de métodos biotecnológicos, de menor consumo energético y más respetuosos con el medioambiente. Paralelamente también se trabaja en el aprovechamiento integral de materiales renovables (celulosa, lignina y hemicelulosas) o de subproductos de procesos de tratamiento de

material lignocelulósico, para la obtención de bioproductos. Otra de las temáticas es el desarrollo de biomateriales celulósicos para el sector del embalaje (packaging) de alimentos perecederos con el fin de aumentar su durabilidad manteniendo su calidad, para que el procesamiento y distribución de alimentos sea más sostenible, y poder hacer más competitivo el sector alimentario, entre otros. Una nueva línea de investigación es la microfluídica en base papel, para la construcción de dispositivos microfluídicos.

Finalmente, se debe resaltar que los proyectos en curso están en las temáticas generales de: “Obtención de soportes celulósicos multi-funcionales” y “Desarrollo de dispositivos microfluídicos en base papel”.

2. Obtención de soportes celulósicos multi-funcionales

En los últimos años ha incrementado el interés por la necesidad de buscar alternativas a los materiales derivados del petróleo, que sean más sostenibles y renovables. Los soportes celulósicos son una buena opción ya que es un material natural, renovable y reciclable. Uno de los principales campos de investigación en el desarrollo de productos para los sectores del packaging, médico, alimentario y de transporte, es la obtención de nuevos materiales con propiedades avanzadas. Hay que tener en cuenta que una gran mayoría de los papeles y cartones destinados al embalaje requieren de recubrimientos o laminados con materiales tales como plásticos o aluminio, para conseguir algún grado de propiedad barrera.

Estos materiales destinados al embalaje deben reunir o poseer unas **ciertas propiedades** en función del producto que envasen, como son por ejemplo resistencias elevadas del material, hidrofobicidad, resistencias al álcali, al ácido o a sales, propiedades antioxidante, bacteriostática, bactericida y fúngica, y propiedades barrera, como permeabilidad al aire, al oxígeno, al vapor de agua, al

aceite, a rayos UV, etc. Y todo ello, utilizando el menor peso posible de material, es decir, dando lugar a **envases ligeros y funcionales**. Y siempre cumpliendo con la premisa que sean envases respetuosos con el medio ambiente.

Tal como se ha indicado anteriormente, **la celulosa** es el **polímero natural más abundante** en la biosfera y presenta propiedades como hidrofiliidad, quiralidad, biodegradabilidad, biocompatibilidad, reciclabilidad, etc. Sin embargo, no posee algunas de las propiedades necesarias para ser utilizada como material de packaging. Para ello, la celulosa debe **modificarse** o funcionalizarse.

El principal avance obtenido ha sido que se ha desarrollado un procedimiento para la funcionalización enzimática de soportes celulósicos de fácil aplicación industrial y que da lugar a productos con propiedades avanzadas. Entre las propiedades cabe destacar: hidrofobicidad, antioxidante, bacteriostática, etc. Esta tecnología consiste en la aplicación superficial a soportes celulósicos de un bioproducto (específico según propiedad a conseguir) que se obtiene a partir de una reacción enzimática. La formulación de dicho bioproducto es muy sencilla y versátil, y no necesita de una fuerte inversión para su obtención. Además, sus propiedades reológicas, lo hacen de fácil aplicación sobre la superficie de los soportes mediante los equipos tradicionales ya existentes en la máquina de papel.

3. Desarrollo de dispositivos microfluídicos en base papel

El uso del papel como material base para construir canales microfluídicos mediante la generación de barreras hidrofóbicas permite construir aplicaciones de alta tecnología con materiales de bajo coste y biodegradables para así poder llegar a mercados con bajo poder adquisitivo o donde es muy importante que el sistema sea desechable y de bajo coste. Además, el uso del papel como material base para el diseño de los canales hidrofóbicos permite sustituir parte

de los equipos (no siempre disponibles) de un laboratorio de microfluídica por impresoras ink-jet o 3D. En la mayoría de estudios se han utilizado papeles comerciales tales como: cromatografía o filtro debido a su baja porosidad, ya que una alta porosidad del papel puede generar una difusión incontrolada de las barreras hidrofóbicas. Existen muchas propiedades del papel que pueden modificarse y mejorarse para su utilización eficiente en dispositivos microfluídicos tales como: a) el área superficial; b) el flujo capilar que influye; c) el tamaño de poro; d) la porosidad; e) el espesor del papel. Por otra parte, modificar o controlar el flujo de la muestra requiere el desarrollo de técnicas complejas para controlar su velocidad o su dirección. Por tanto, los parámetros indicados sólo pueden variarse si se trabaja en el desarrollo del proceso de obtención del papel, modificando el proceso en sí y la superficie de las fibras celulósicas. Así, mediante la construcción de papeles con diferentes propiedades ha permitido: a) desarrollo de un dispositivos microfluídicos en base papel; b) diseño de canales microfluídicos sobre los nuevos biopapeles; h) construcción de dispositivos microfluídicos con materias primas renovables (biopapeles); i) aplicación de los dispositivos a ensayos para diagnóstico médica.

Referencias

- ARACRI, E., VIDAL, T. and RAGAUSKAS, A.J. (2011). Wet strength development in sisal cellulose fibers by effect of a laccase-TEMPO treatment. *Carbohydrate Polymers*, 84(4), 1384–1390. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.01.046>
- BELTRAMINO, F., RONCERO, M.B., TORRES, A.L., VIDAL, T. and VALLS, C. (2016). Optimization of sulfuric acid hydrolysis conditions for preparation of nanocrystalline cellulose from enzymatically pretreated fibers. *Cellulose*, 23(3), 1777–1789. <https://doi.org/10.1007/s10570-016-0897-y>
- BELTRAMINO, F., RONCERO, M.B., VIDAL, T. and VALLS, C. (2018a). A novel enzymatic approach to nanocrystalline cellulose preparation.

- Carbohydrate Polymers*, 189, 39–47. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.02.015>
- BELTRAMINO, F., RONCERO, M.B., VIDAL, T. and VALLS, C. (2018b). Facilitating the selection of raw materials: Evaluation of the effects of TCF and ECF bleaching sequences on different wood and non-wood pulps. *Afinidad*, 75, 91–96.
- CASALS-TERRÉ, J., FARRÉ-LLADÓS, J., ZUÑIGA, A., RONCERO, M.B. and VIDAL, T. (2017). REplicating RAPid Microfluidics: Self-Replicating Printer for Hydrophobic Pattern Deposition. *3D Printing and Additive Manufacturing*, 4(4), 231–238. <https://doi.org/10.1089/3dp.2017.0042>
- CASALS-TERRÉ, J., FARRÉ-LLADÓS, J., ZUÑIGA, A., RONCERO, M.B. and VIDAL, T. (2018). Novel applications of nonwood cellulose for blood typing assays. *Journal of Biomedical Materials Research - Part B Applied Biomaterials*, 1–9. <https://doi.org/10.1002/jbm.b.34245>
- CUSOLA, O., VALLS, C., VIDAL, T. and RONCERO, M.B. (2014). Rapid functionalisation of cellulose-based materials using a mixture containing laccase activated lauryl gallate and sulfonated lignin. *Holzforschung*, 68(6), 631–639. <https://doi.org/10.1515/hf-2013-0128>
- CUSOLA, O., VALLS, C., VIDAL, T. and RONCERO, M.B. (2015). Conferring antioxidant capacity to cellulose based materials by using enzymatically-modified products. *Cellulose*, 22(4), 2375–2390. <https://doi.org/10.1007/s10570-015-0668-1>
- CUSOLA, O., VALLS, C., VIDAL, T. and RONCERO, M.B. (2018a). Using Electrochemical Methods to Study the Kinetics of Laccase-Catalyzed Oxidation of Phenols. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 57, 2434–2439. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b04842>
- CUSOLA, O., KIVISTÖ, S., VIERROS, S., BATYS, P., AGO, M., TARDY, B.L., GRECA, L.G., RONCERO, M.B., SAMMALKORPI, M. and ROJAS, O.J. (2018b). Particulate Coatings via Evaporation-Induced Self-Assembly of Polydisperse Colloidal Lignin on Solid Interfaces. *Langmuir*, 34, 5759–5771. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b00650>
- FILLAT, A., GALLARDO, O., VIDAL, T., PASTOR, F.I.J., DÍAZ, P. and RONCERO, M.B. (2012). Enzymatic grafting of natural phenols to flax fibres: Development of antimicrobial properties. *Carbohydrate Polymers*, 87(1), 146–152. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.07.030>
- FILLAT, A., MARTÍNEZ, J., VALLS, C., CUSOLA, O., RONCERO, M.B., VIDAL, T., VALENZUELA, S.V., DÍAZ, P. and PASTOR, F.I.J. (2018). Bacterial cellulose for increasing barrier properties of paper products. *Cellulose* 25(10), 6093–6105. <https://doi.org/10.1007/s10570-018-1967-0>
- QUINTANA, E., AGO, M., VALLS, C., RONCERO, M.B. and ROJAS, O.J. (2018). Alternative chemo-enzymatic treatment for homogeneous and

heterogeneous acetylation of wood fibers. *Cellulose*, 25(9), 5323–5336.

<https://doi.org/10.1007/s10570-018-1947-4>

QUINTANA, E., VALLS, C., VIDAL, T. and RONCERO, M.B. (2015).

Comparative evaluation of the action of two different endoglucanases.

Part I: On a fully bleached, commercial acid sulfite dissolving pulp.

Cellulose, 22(3), 2067–2079. <https://doi.org/10.1007/s10570-015-0623-1>

VALLS, C., PASTOR, F.I.J., VIDAL, T., RONCERO, M.B., DÍAZ, P.,

MARTÍNEZ, J. and VALENZUELA, SV. (2018). Antioxidant activity of

xylooligosaccharides produced from glucuronoxylan by Xyn10A and

Xyn30D xylanases and eucalyptus autohydrolysates. *Carbohydrate Polymers*,

194, 43–50. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.04.028>

Agradecimientos

Ministerio de Economía y Competitividad. Proyectos: FILMBIOCEL CTQ2016-77936-R y MICROBIOCEL CTQ2017-84966-C2-1-R. Cristina Valls es una profesora Serra Húnter (Generalitat de Catalunya).