



Universidad
Zaragoza

Trabajo Fin de Grado

Aprovechamiento de un residuo agrícola, EFB, para la obtención de un agente reforzante para la mejora de propiedades mecánicas del papel reciclado.

English title:

Use of an agricultural residue, EFB, to obtain a reinforcing agent that increases the properties of recycled paper.

Autor

Diandra Carolina Rodríguez Aliaga

Director

Pablo González Miguel

Alberto Gonzalo Callejo

Titulación del autor

Grado en Ingeniería de Tecnologías Industriales

Escuela de Ingeniería y Arquitectura / Universidad de Zaragoza



DECLARACIÓN DE AUTORÍA Y ORIGINALIDAD

(Este documento debe entregarse en la Secretaría de la SINA, dentro del plazo de depósito del TFG/TFM para su evaluación).

TRABAJOS DE FIN DE GRADO / FIN DE MÁSTER

D./Dña. Diandra Carolina Rodríguez Aliaga, en

aplicación de lo dispuesto en el art. 14 (Derechos de autor) del Acuerdo de 11 de septiembre de 2014, del Consejo de Gobierno, por el que se aprueba el Reglamento de los TFG y TFM de la Universidad de Zaragoza, Declaro que el presente Trabajo de Fin de (Grado/Máster)

(Título del Trabajo)

Aprovechamiento de un residuo agrícola, EFB, para la obtención de un agente reforzante para la mejora de propiedades mecánicas del papel reciclado

es de mi autoría y es original, no habiéndose utilizado fuente sin ser citada debidamente.

Zaragoza, 20 de enero 2021

Fdo:

ÍNDICE

1. Introducción	8
2. Objetivos	9
3. Resumen	10
4. Antecedentes	12
4.1 Historia del papel	12
4.2 Fundamento para la búsqueda de materia primas alternativa a la madera	12
4.3 Composición de la pared celular de los vegetales	13
4.3.1 Celulosa	13
4.3.2 Hemicelulosa	14
4.3.3 Lignina	14
4.4 Nanocelulosa	14
4.5 Adición de nanofibras de celulosa al papel reciclado	15
4.6 Residuo de Aceite de Palma, como alternativa agroindustrial	15
4.6.1 Racimo de fruto vacío EFB	16
5. Método experimental	16
5.1 Materiales	16
5.2 Procedimientos	17
5.2.1 Obtención de pasta celulósica	17
5.2.1.1 Proceso semiquímico a la sosa	17
5.2.1.2 Proceso mecánico de corte	18
5.2.1.3 Proceso de refinado	18
1. Tratamiento mecánico	19
2. Tratamiento enzimático	19
a. Enzima Serzym44	19
b. Enzima Serzym50	20
5.2.1.4 Proceso de homogeneización	20
5.2.2 Obtención de pasta de papel a partir de papel recuperado	20
5.2.3 Incorporación del material celulósico obtenido a la pasta de papel	21
5.2.4 Proceso de producción de hojas de ensayo	23
6. Caracterización de las pastas obtenidas	25
6.1 Ensayo Schopper-Riegler	25
6.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	26
6.3 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	26
7. Caracterización de las hojas de ensayo	27
a. Espesor	27
b. Gramaje	27
c. Densidad	28
d. Permeabilidad al aire Gurley	28
e. Ensayo Cobb 60''	29
f. Ensayo de resistencia a la tracción	29
g. Ensayo de compresión en corto (SCT)	31
h. Ensayo de resistencia a la compresión en anillo (RCT)	31
i. Ensayo de resistencia al rasgado	32
j. Ensayo de resistencia al estallido	33
8. Caracterización de los papeles	33
8.1 Características de la materia prima	33

8.2 Caracterización de las pastas obtenidas	34
8.2.1 Grado Shopper-Riegler (°SR)	34
8.3 Caracterización de las fibras celulósicas y nanocelulósicas	35
8.3.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	35
8.3.2 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	36
8.4 Resultado de ensayos	38
a. Densidad	39
b. Permeabilidad al aire Gurley	39
c. Cobb 60''	40
d. Ensayo de tracción	41
e. Ensayo de compresión	43
- Índice de compresión en corto (iSCT)	43
- Índice de compresión de anillo (iRCT)	43
f. Índice de resistencia al estallido	44
g. Índice de resistencia al rasgado	45
9. Diseño de proceso	46
10. Conclusiones	48
11. Bibliografía	49
ANEXO I : Resultados de la microscopía electrónica y microscopía de transmisión del material celulósico obtenido, y de las formetas	52

ÍNDICE DE FIGURAS

<i>Figura 1. Proceso de obtención de celulosa y nanofibras de celulosa a partir del residuo agrícola, EFB</i>	10
<i>Figura 2. Objetivos de desarrollo sostenible acorde con el presente trabajo</i>	11
<i>Figura 3. Estructura de la celulosa</i>	13
<i>Figura 4. Clasificación de nanomateriales de celulosa. Fuente TAPPI</i>	14
<i>Figura 5. Palma Aceitera</i>	15
<i>Figura 6. Racimo de la Palma Aceitera</i>	16
<i>Figura 7. Proceso de deslignificación de EFB</i>	17
<i>Figura 8. Material antes y después del proceso de corte</i>	18
<i>Figura 9. Proceso de Homogeneización</i>	20
<i>Figura 10. Equipo de fabricación de pasta de papel (PULPER)</i>	20
<i>Figura 11. Proceso de elaboración de papel reciclado</i>	21
<i>Figura 12. Cantidad de hojas de ensayo fabricadas por cada grupo: 18</i>	21
<i>Figura 13. Homogeneización de la pasta y tipo de discos utilizados</i>	24
<i>Figura 14. Proceso de formación de hojas de ensayo</i>	25
<i>Figura 15. Equipo de medida del índice SR y refinómetro Schopper-Riegler</i>	26
<i>Figura 16. Micrómetro antes y durante el ensayo</i>	27
<i>Figura 17. Balanza de precisión</i>	28
<i>Figura 18. Equipo Gurley</i>	28
<i>Figura 19. Equipo Cobb, Incorporación de agua, para el ensayo</i>	29
<i>Figura 20. Plotter, equipo de corte y probetas cortadas a medida</i>	30
<i>Figura 21. Equipo utilizado para medir la resistencia a tracción y utillaje específico</i>	30
<i>Figura 22. Equipo de ensayo de SCT</i>	31
<i>Figura 23. Equipo RCT y probeta en el portamuestras</i>	32
<i>Figura 24. Equipo de rasgado y ensayo antes y después del ensayo</i>	32
<i>Figura 25. Equipo de medición a la resistencia al estallido</i>	33
<i>Figura 26. EFB(x500)</i>	35
<i>Figura 27. NFC S44 (x20000)</i>	35
<i>Figura 28. NFC S50 (x20000)</i>	35

<i>Figura 29. NFC S44 (escala 200 nm).....</i>	<i>36</i>
<i>Figura 30. NFC S50 (escala 200 nm).....</i>	<i>36</i>
<i>Figura 31. Permeancia al aire Gurley.....</i>	<i>39</i>
<i>Figura 32. Resultados del ensayo Cobb.....</i>	<i>40</i>
<i>Figura 33. Módulo de Young</i>	<i>41</i>
<i>Figura 34. Índice de resistencia a la tracción</i>	<i>42</i>
<i>Figura 35. Alargamiento</i>	<i>42</i>
<i>Figura 36. Índice de resistencia a la compresión en corto</i>	<i>43</i>
<i>Figura 37. Índice de resistencia a la compresión en anillo</i>	<i>44</i>
<i>Figura 38. Índice de resistencia al estallido</i>	<i>44</i>
<i>Figura 39. Índice de resistencia al rasgado</i>	<i>45</i>
<i>Figura 40. Diagrama del proceso, con incorporación del 5 % de celulosa de EFB</i>	<i>46</i>

ÍNDICE DE TABLAS

<i>Tabla 1. Condiciones para la producción de NFC enzimático Serzym44</i>	<i>19</i>
<i>Tabla 2. Condiciones para la producción de NFC enzimático Serzym50</i>	<i>20</i>
<i>Tabla 3. Tipo de aditivo y porcentaje de adición</i>	<i>23</i>
<i>Tabla 4. Contenido de materia seca de cada aditivo celulósico (pastas obtenidas)</i>	<i>23</i>
<i>Tabla 5. Detalle de cantidades de pasta base, pasta celulósica y agua que se emplearan....</i>	<i>24</i>
<i>Tabla 6. Resultado de los análisis de la materia prima</i>	<i>33</i>
<i>Tabla 7. Grado de desgote de las pastas celulósicas obtenidas</i>	<i>34</i>
<i>Tabla 8. Resultados de la caracterización de los diferentes tipos de papel</i>	<i>38</i>
<i>Tabla 9. Segunda tabla de resultados de la caracterización de los papeles.....</i>	<i>38</i>

1. INTRODUCCIÓN

El presente trabajo, titulado “Aprovechamiento de un residuo agrícola, EFB, para obtención de un agente reforzante para la mejora de propiedades mecánicas del papel reciclado”, ha sido desarrollado en el departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente de la Universidad de Zaragoza en colaboración del Instituto Tecnológico de Aragón (ITAINNOVA).

La fabricación de papel es un sector industrial sostenible donde el reciclaje constituye uno de los pilares fundamentales. En Europa, el 55 % de la materia prima que utiliza la industria papelera proviene del papel recuperado, siendo la tasa de reciclaje del 75 %, según informes de la CEPI (Confederación de Industrias Europeas del papel) en el 2019 [1].

En España se utiliza la recuperación del papel, como principal fuente de fibras celulósicas para la industria del papel, debido a que presenta ventajas como un menor gasto energético y a que evita el vertido de residuos. Sin embargo, uno de los problemas que presenta la utilización industrial de este material es que, durante los sucesivos ciclos de reciclado, las fibras van perdiendo calidad, mostrando cambios irreversibles en sus estructuras.

La industria papelera trata de compensar la pérdida de calidad de las fibras secundarias con la aplicación de procesos de refinado y el uso de aditivos sintéticos. Sin embargo el proceso de refinado consume mucha energía, reduce la capacidad de desgate de las suspensiones (con su consecuente disminución de la capacidad de producción) y no es capaz de recuperar completamente dichas pérdidas de propiedades.

Por este motivo, es necesaria la búsqueda de nuevas estrategias. Una alternativa es la incorporación de fibras vírgenes provenientes de residuos agroindustriales o industriales al papel reciclado. Actualmente, el aprovechamiento de estos recursos agrícolas produce, en muchos casos, escaso valor añadido, debido a que cubre principalmente necesidades agropecuarias (pienso para el ganado), fertilización para suelos o energéticos (pellets para combustión). Con estos usos que se les da actualmente, no se aprovecha completamente el verdadero potencial que realmente tiene esta materia prima en sectores industriales.

Estos recursos pueden considerarse una fuente importante para la producción de celulosa, ya que no solo es una ventaja desde el punto de vista ambiental, sino que también resuelve problemas económicos (minimizando residuos). En la primera parte de este presente trabajo se estudiará la posibilidad de aprovechar un residuo agrícola proveniente de la industria de producción del aceite de palma (EFB), para obtener fibra de celulosa e incorporarla al papel reciclado, analizando si existen modificaciones sustanciales de propiedades en el papel producido.

Una estrategia novedosa que permite mejorar el enlace entre las fibras, disminuyendo la necesidad de refinados o aditivos sintéticos, es la utilización de nanofibras de celulosa (NFC) como agente de refuerzo [2, 3]. Además, las NFC presentan muchas ventajas como elevada

resistencia mecánica, módulo elástico, alta superficie específica y baja densidad. En todo caso, la producción de nanofibras de celulosa, requiere el consumo de grandes cantidades de energía [4], por ello existen nuevos métodos para la producción de manera energéticamente eficiente [5] [6], utilizando pretratamientos como oxidación con TEMPO, procesos enzimáticos y carboximetilación. [7]

En el presente trabajo, también se obtendrán nanofibras de celulosa a partir del mismo residuo agrícola (EFB). Luego se estudiará la posible mejora obtenida al adicionar pequeñas cantidades de NFC, sobre el papel reciclado y se analizará el interés de las mismas.

2. OBJETIVOS

El objetivo principal de este trabajo es el estudio del aprovechamiento del residuo de la producción de aceite de palma aceitera, EFB (*Empty Fruit Bunches*, racimos sin fruto), con la finalidad de obtener materiales celulósicos y nanofibras de celulosa (NFC) para ser incorporadas junto con el papel reciclado en el proceso de producción de papel para cartón (embalaje).

Para alcanzar este objetivo, se han planteado los siguientes objetivos específicos.

- Extracción de fibras de EFB, mediante un proceso semiquímico a la sosa.
- Obtención de pasta de celulosa de EFB, mediante un tratamiento mecánico.
- Obtención de pasta de nanofibras de celulosa de EFB, mediante un tratamiento enzimático.
- Estudio de incorporación de celulosa de EFB al papel reciclado en diferentes porcentajes, analizando la variación de las propiedades mecánicas del mismo.
- Evaluación del beneficio potencial de la NFC sobre el papel reciclado, y análisis de la capacidad como agente de resistencia para mantener o aumentar propiedades del papel reciclado.
- Análisis del potencial consumo de residuo por parte de una máquina de papel.
- Caracterización morfológica de las pastas obtenidas mediante Microscopía electrónica de barrido (SEM) y Microscopía electrónica de transmisión (TEM).

3. RESUMEN

Este trabajo se ha realizado con el objetivo de estudiar el efecto sobre las propiedades del papel recuperado, de la incorporación de fibras vírgenes de EFB (residuo agroindustrial obtenido de la producción del aceite de palma), así como el efecto de la adición en pequeños porcentajes de nanofibras producidas a partir de pasta de EFB.

Como primera etapa para el aprovechamiento de estos materiales se realizó un tratamiento semiquímico a la sosa para extraer la mayor cantidad de lignina posible de las fibras de EFB. Tras esto, las fibras se sometieron a un tratamiento mecánico para obtener pasta de celulosa.

Una vez obtenida la pasta de celulosa, esta se sometió a un segundo tratamiento de tipo enzimático para una mayor desestructuración de dichas fibras, con la finalidad de obtener la nanofibra celulósica. Dentro de este tratamiento enzimático se emplearon dos tipos de mezclas enzimáticas: una de ellas fue la combinación de endo 1,4- β -D-glucanasa endo 1,4-xilanasas de nombre comercial Serzym44; como segunda, una preparación de enzima 1,4- β -D-glucanasa de nombre comercial Serzym50. Como resultado de estos tratamientos se obtuvieron finalmente tres tipos de aditivos celulósicos: por un lado, la pasta de celulosa de EFB (tras el tratamiento mecánico) y por otras dos pastas nanocelulósicas diferentes, como se puede observar en la figura 1.

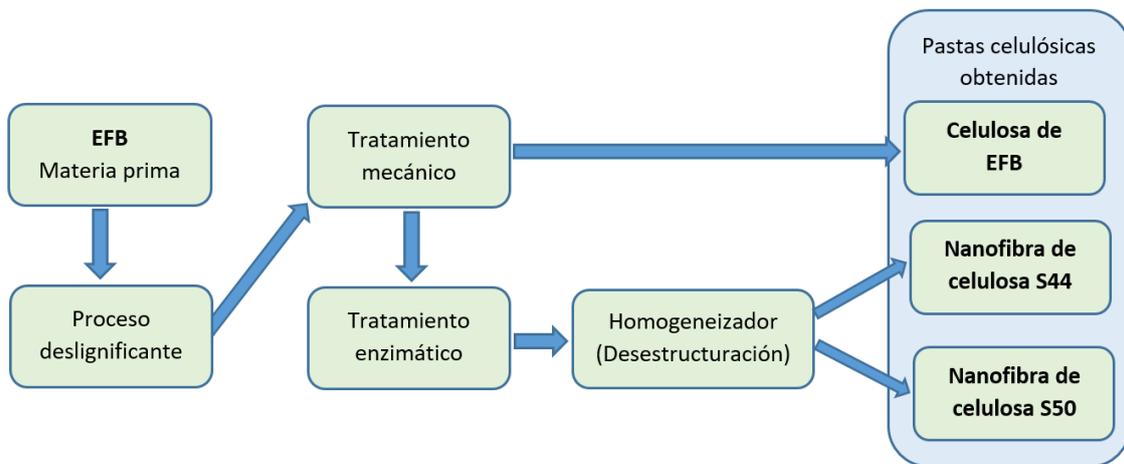


Figura 1. Proceso de obtención de celulosa y nanofibras de celulosa a partir del residuo agrícola, EFB.

Estos aditivos se utilizaron para ser incorporados en masa en diferentes porcentajes a la pasta de fibras secundarias (papel reciclado), produciéndose papeles de diferente composición. Por un lado, la adición de celulosa se estudió en porcentajes de adición del 5 % y 20 %, mientras que la nanocelulosa se utilizó en menores porcentajes 2,5 % y 5 %, ya que se esperaba un mayor efecto de este material.

Con estos porcentajes de adición de material celulósicos al papel reciclado, se procedió a la fabricación de hojas de ensayo o formetas, para su posterior caracterización.

Con las formetas fabricadas se realizaron diversos ensayos de caracterización mecánica, como ensayos de tracción, ensayos de compresión tanto en corto (SCT), como de compresión en anillo (RCT), ensayos de permeabilidad al aire Gurley, resistencia al estallido, Cobb 60" y ensayos de resistencia al rasgado.

Además, se llevó a cabo la producción de pasta de papel a partir de papel reciclado exclusivamente (fibras secundarias), estableciéndose los resultados de su caracterización como referencia.

Como se ha comentado los objetivos para los dos materiales fueron diferentes. Por un lado, para la pasta de celulosa, de bajo coste de producción, se quería estudiar si la adición de porcentajes de residuo agrícola permitía mantener las propiedades del papel reciclado, mientras que, para la NFC, de mayor coste productivo, el objetivo era analizar el beneficio potencial de su uso en pequeñas cantidades para la mejora de las propiedades del papel reciclado.

El presente trabajo cumple con los Objetivos de Desarrollo Sostenible de Naciones Unidas, (figura 2), objetivos 8, 12 y 13 [26]



Figura 2. Objetivos de desarrollo sostenible acordes con el presente trabajo

4. ANTECEDENTES

4.1 Historia del papel

Las materias primas fibrosas han sido utilizadas por el hombre desde hace siglos para la elaboración de papel y han hecho de éste uno de los medios principales para comunicarse. Antes de la fabricación del papel, los egipcios comenzaron utilizando el papiro (fuente de materia prima), dejando un gran legado en la cultura egipcia, griega y romana entre el año 3000 a.C. y el siglo V de nuestra era. Sin embargo, el papel tal como lo conocemos en la actualidad, tiene sus orígenes en China, en el año 105 d.C. El papel se introduce en Europa y en España a mediados del siglo X, existiendo molinos papeleros en las principales ciudades, como Córdoba, Sevilla, Granada y Toledo.

Un avance definitivo del sector se consiguió con el primer sistema mecanizado de formación de la hoja de papel que fue desarrollado por el inventor Nicolás Louis Robert y con el tratado de Lande sobre los diferentes materiales que podrían servir para hacer papel, concluyendo cuáles son las plantas más idóneas [11].

El papel es un elemento importante en el desarrollo de la humanidad, su consumo está en función del nivel de cultura de cada sociedad y del crecimiento, habiendo sido durante muchos años la madera de diferentes especies de árboles la principal materia prima para la producción. [12]

4.2 Fundamento para búsqueda de materias primas alternativa a la madera

En los últimos años y debido a la preocupación por el medio ambiente, la sociedad está adoptando una serie de medidas para contribuir con la conservación de los ecosistemas. En este sentido, la industria papelera desde hace bastantes años ha venido adoptando una serie de medidas, como la utilización de bosques certificados (replantados tras su utilización por la empresa extractora) o la utilización de papeles reciclados.

En este momento, en países como España, el reciclado del papel y cartón constituye la primera fuente de fibras celulósicas para su industria papelera. Las ventajas de la utilización de material reciclado son varias y, entre otras están el menor gasto energético que la fabricación de papel con fibra virgen, el menor vertido de residuo contaminante, y la eliminación de la necesidad de reactivos químicos para la preparación de la pasta, que ya no contiene prácticamente lignina.

Pese a estas ventajas, el reciclado no puede mantenerse sin el aporte de fibra virgen o aditivos debido a que las fibras pierden calidad (reducción de sus propiedades) en los sucesivos ciclos de reciclado. [12]

Hay que tener en cuenta que solamente son posibles de 4 a 6 ciclos de reciclado para las fibras papeleras, ya que después de ello presentan cambios irreversibles en la estructura de las fibras que acontecen durante el secado del papel y en la desintegración en el pulper [15] [13].

No está claro hasta qué punto el secado puede tener un impacto en la disminución de la resistencia en algunas propiedades mecánicas como la resistencia a la tracción, aunque algunos autores como informan una disminución del 33% en la resistencia de la fibra (para fibras de pino). Los cambios que ocurren en el proceso de secado corresponden a un fenómeno al que se denominó hornificación. [17]

Otros estudios detallan igualmente el efecto que sobre las fibras recicladas tienen los procesos de fabricación de papel [16] [18].

Para compensar la pérdida de propiedades al utilizar fibras recicladas se puede adicionar pasta de madera, aunque también es posible utilizar aditivos como el almidón o productos derivados del petróleo, pero, a su vez, estos entran en conflicto con la alimentación o disminuyen el carácter renovable del papel. Una alternativa a la utilización de pasta de madera es el uso de materias primas como podrían ser los residuos agrícolas, residuos agroindustriales, etc. para la reposición de fibras en papeles recuperados.

4.3 Composición de la pared celular de los vegetales

La celulosa, la hemicelulosa y la lignina son los componentes de la pared celular, su composición dependerá del tipo de planta. En el caso de la madera los rangos más comunes son: celulosa 38-50%; Hemicelulosa: 23- 32% y lignina entre 15-25%.

4.3.1 Celulosa

La celulosa es un hidrato de carbono, con fórmula química $(C_6H_{10}O_5)_n$ donde n representa el grado de polimerización es decir el número de unidades que se repiten. La celulosa se forma a partir de la repetición de la celobiosa (constituido por dos moléculas de glucosa), cuya estructura se observa en la figura 3.

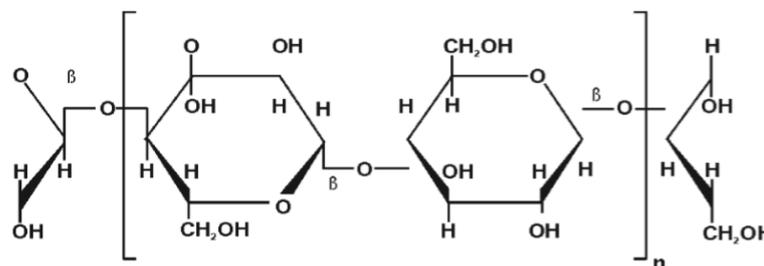


Figura 3. Estructura de la celulosa.

El grado de polimerización varía según las fuentes y tratamientos recibidos, siendo 10000 el grado de polimerización de la madera, 1500 del algodón y en celulosa reciclada estaría entre 200 y 600. En la estructura de la celulosa se alternan zonas cristalinas (ordenadas) con zonas

amorphas (desordenadas). Las zonas que presentan cristalinidad elevada son más estables y difícil de reaccionar por disolventes y reactivos. Por el contrario, las zonas amorphas son más accesibles a las reacciones químicas. [22].

4.3.2 Hemicelulosa

La hemicelulosa es un polisacárido más heterogéneo (constituido por combinaciones diferentes de monosacáridos) con respecto a la celulosa, con menor grado de polimerización (entre 150 y 200), y de estructura amorfa.

4.3.3 Lignina

La definición estructural de la lignina no es tan clara como en el caso de la celulosa y hemicelulosa, debido a su complejidad. El problema para su definición se asocia a sus múltiples unidades que la constituyen y que no se repiten regularmente y a su estructura que dependerá del origen y el método de extracción.

La lignina es un compuesto no deseado en el proceso de fabricación de la pasta celulósica a partir de los vegetales, por ello en dicho proceso la meta más importante será la eliminación de esta lignina mediante un proceso deslignificante [23].

4.4 Nanocelulosa

Genéricamente se denomina como nanocelulosa a aquellas partículas con al menos una dimensión entre 1 y 100 nanómetros. De forma más sistemática la celulosa se puede clasificar en diferentes subcategorías en función de su forma, dimensión, función y método de preparación, que a su vez dependen principalmente de la fuente celulósica y las condiciones de procesamiento.

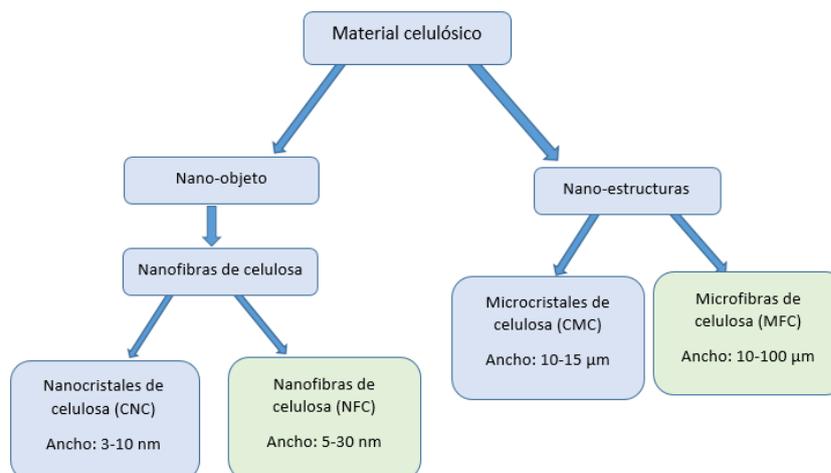


Figura 4. Clasificación de nanomateriales de celulosa. Fuente TAPPI

La Asociación Técnica de la Industria de Pulpa y Papel (TAPPI WI 3021) propuso términos estándar para su definición basado en el tamaño de las partículas [24] como se observa en la figura 4.

Las nanofibras de celulosa (NFC) son estructuras que poseen diámetros en el orden de los nanómetros. Estas nanofibras tienen características excepcionales y propiedades físico químicas potenciales como alto módulo de Young, tracción, resistencia, área superficial y bajo coeficiente de expansión térmica.

4.5 Adición de nanofibras de celulosa al papel reciclado

Existen evidencias de que una solución alternativa para la mejora de propiedades del papel reciclado es la adición de nanofibras de celulosa (NFC). [9] [3][10] [30]

En el presente trabajo, para el proceso de obtención de nanofibras de celulosa, se sometieron primero a un tratamiento mecánico y enzimático con el objetivo de facilitar la desestructuración posterior.

4.6 Residuo de Aceite de Palma, como alternativa agroindustrial

La palma aceitera (figura 5) es un cultivo propio de regiones tropicales húmedas, caracterizadas por altas temperaturas, la abundancia de agua, adaptándose a variedad de suelos. Debido a su buen rendimiento por hectárea, y su bajo coste de producción, la palma aceitera se ha convertido en los últimos años en la principal fuente de aceite. [14] En el proceso de producción del aceite de palma, se obtienen grandes cantidades de subproductos, actualmente infrautilizados, que conforman una prometedora fuente de materia prima; siendo los racimos de fruto vacío o EFB (Empty Fruit Bunches) el residuo que se estudiará en el presente trabajo. [19]



Figura 5. Palma Aceitera

4.6.1 Racimo de fruto vacío EFB (Empty fruit bunches)

El EFB (figura 6) es el principal residuo fibroso que se obtiene en las plantas de obtención del aceite de palma.[8] [20]



Figura 6. Racimo de la Palma Aceitera.

La celulosa extraída de la fibra del racimo de frutas vacías ha despertado interés en los últimos años debido a sus características únicas, que incluyen bajo costo, baja densidad, alta resistencia, buenas propiedades térmicas y biodegradabilidad. La fibra de EFB contiene aproximadamente 40 a 50 % de celulosa, 20 a 30 % de hemicelulosa y 20 a 30 % de lignina con un contenido de humedad de aproximadamente 10 a 15 %. [21]

5. Método experimental

En este capítulo se describirán las materias primas utilizadas (fuente de celulosa y fibras recuperadas), los materiales adicionales que se emplearon y los procedimientos experimentales y analíticos (producción, caracterización de la celulosa y nanocelulosa) seguidos para la realización de este trabajo.

5.1 Materiales

Para el desarrollo del presente trabajo, se utilizaron como materias primas principales el residuo de la producción de aceite de palma (*Empty Fruit Bunches*, EFB) originario del sudeste asiático y suministrado por la empresa SPE S.L., y fibras recuperadas (fibras secundarias) de calidad 1.05.01 según la norma UNE-EN 643:2014 sobre calidades europeas normalizadas de papel y cartón.

Para la producción tanto de fibras como de nanofibras de celulosa a partir del EFB se utilizó como primera etapa común un proceso de deslignificación, en el que se empleó como reactivo hidróxido de sodio de pureza 98% de marca VWR CHEMICALS, y agua de red de abastecimiento.

La obtención de nanofibras de celulosa se realizó mediante un procedimiento enzimático donde se emplearon dos tipos de enzimas comerciales, por un lado, se empleó una combinación de endo 1,4- β -D-glucanasa + endo 1,4-xilanasas de nombre comercial Serzym44

y por otro lado enzima clasificada como celulasa (endo 1,4- β -D-glucanasa) de nombre comercial Serzym50, ambas de la empresa SERTEC20, España. En este caso se empleó para la preparación agua desionizada de calidad milli-Q.

Finalmente, para la fabricación de hojas de ensayo (formetas), se empleó como retentivo la poliacrilamida catiónica (PAM-c), cuyo nombre comercial es Fennopol K 6330 T de KEMIRA y agua de red. Estos productos se utilizan industrialmente en la fabricación de papel y tienen como misión el evitar la pérdida de una gran parte de los finos y partículas de menor tamaño al retirar el agua de la pasta para formar el papel.

5.2 Procedimiento

En esta sección se describe el procedimiento que se llevó a cabo para la deslignificación del EFB, los tratamientos mecánicos y enzimáticos que se emplearon para obtener celulosa y nanocelulosa, el procedimiento para la preparación de pasta a partir de papel recuperado y finalmente el proceso de formación de hojas de ensayo.

5.2.1 Obtención de pastas celulósicas

5.2.1.1 Proceso semiquímico a la sosa

Como primera etapa para el tratamiento del residuo, se llevó a cabo la extracción de una parte de lignina contenida en el material.

El objetivo principal de esta etapa fue obtener un material fibroso con alto contenido en celulosa, lo que llamaremos fibras deslignificadas de EFB. En todo caso, es preciso comentar que este tipo de tratamiento semiquímico no permite la eliminación completa de la lignina, quedando una parte todavía incorporada a la celulosa. A cambio, se trata de un proceso de menor coste que los procesos químicos (Kraft o sulfito) y medioambientalmente más sostenible.

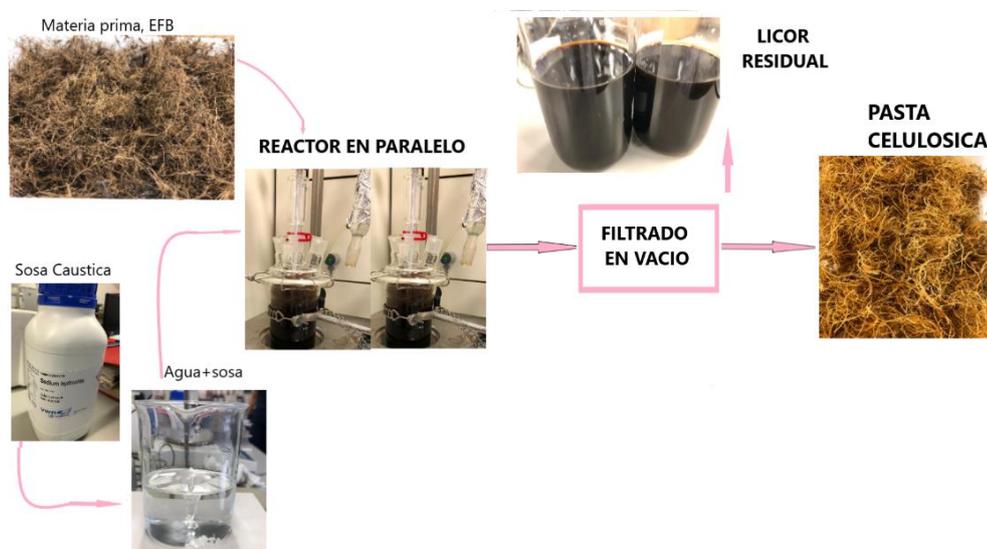


Figura 7. Proceso de deslignificación de EFB

El proceso de deslignificación de EFB, como se muestra en la figura 7, se llevó a cabo utilizando dos reactores de cristal operando en paralelo, en cada uno de los que se añadió 100 g de EFB, seguido de 1L de disolución de 9 g de NaOH en agua. Esta mezcla se dejó reaccionar durante 3 h a una temperatura de 98 °C y a presión atmosférica.

Una vez transcurrido ese tiempo, se procedió a una filtración en vacío de la mezcla para poder extraer la lignina diluida en el agua (licor negro que contiene también una parte de la hemicelulosa y otros compuestos), quedándonos solo con la fibra. Esta fibra tratada fue lavada con abundante agua hasta que esta presentó un pH neutro, para asegurarnos de la completa eliminación del NaOH.

Como nuestro objetivo era extraer la mayor cantidad de lignina, se repitió el proceso tres veces para cada uno de los reactores, con un total de tratamiento de 9 h en cada reactor.

A continuación, se dejaron secar las fibras ya deslignificadas en una estufa (Hot Box Oven with fan, Gallenkamp) a 105 °C durante 24 horas. Una vez secas las fibras se pesaron, obteniéndose en total 86 g de fibras de EFB deslignificadas.

5.2.1.2 Proceso mecánico de corte

Antes de empezar con los tratamientos para la obtención de los aditivos celulósicos a partir de las fibras deslignificadas de EFB, se redujo el tamaño de las fibras de tal manera que estas quedaran homogéneas, con la finalidad de asegurar un adecuado contacto de fibras con el reactivo. Esto se realizó de manera manual mediante el uso de una herramienta de corte (figura 8).



Figura 8. Material antes (a) y después (b) del proceso de corte.

5.2.1.3 Proceso de refinado

Tras el proceso de extracción de una parte de la lignina y el corte de las fibras, el material se sometió a un proceso de refinado en dos etapas consecutivas: una etapa de tratamiento mecánico y otra etapa de tratamiento enzimático.

La operación de refinado (para ambos tratamientos), se llevó a cabo en un equipo de agitación con cuchillas y control de temperatura. Este proceso produce tres efectos: un hinchamiento de las fibras por hidratación (para que estas fibras adquieran mayor flexibilidad), un

desfibrado (ramificación), y un acortamiento de estas fibras, que dependerá de la intensidad y tiempo de tratamiento que estén sometidas.

1) Tratamiento mecánico

Para llevar a cabo el tratamiento mecánico, se prepararon 45 gramos de fibras cortadas deslignificadas, estas fibras se introdujeron dentro del equipo de agitación y se añadieron 860 ml de agua, cantidad necesaria para obtener una consistencia (contenido en sólidos secos) del 5%. Se puso en marcha el equipo con una temperatura de 60°C, y con un nivel suave de agitación (200 rpm), dejándose actuar en estas condiciones durante 2 h y pasado después a un nivel máximo de velocidad del equipo (10 200 rpm), durante 30 minutos (modo corte).

Al finalizar el tratamiento, se obtuvo como producto final una pasta de fibras de celulosa de EFB, que se utilizará posteriormente para su incorporación al papel reciclado y la fabricación de hojas de ensayo que fueron caracterizadas como primera parte de este trabajo.

2) Tratamiento enzimático

El objetivo de este tratamiento es la despolimerización enzimática de la celulosa tratada mecánicamente para obtener diámetros de fibra del orden de los nanómetros. Para ello se utilizaron dos tipos de enzimas: Serzym44 y Serzym50, con las que se obtuvieron nanofibras de celulosa.

a. Enzima Serzym44

Para la realización del tratamiento enzimático con la enzima Serzym44, se tomaron 21,5 g de material seco de EFB, se introdujo dentro del equipo de refinado, y se añadieron 400 ml de agua, hasta alcanzar una consistencia de 5,1%. Posteriormente, se procedió a fijar la temperatura en 60°C, añadiéndose 19,05 µL de esta enzima con la ayuda de una micropipeta, y en las condiciones que se muestran en la tabla 1, dejándose reaccionar.

Durante 2 h se mantuvo un nivel suave (200 rpm) de agitación del equipo, seguido de 2 h en modo corte a un nivel suave (200 rpm) y posteriormente se incrementó el tiempo en 30 minutos a un nivel máximo de velocidad (10 200 rpm) en modo corte.

Tabla 1 Condiciones para la producción de NFC enzimático Serzym44

Enzima	endo1,4-β-D-glucanasa + endo1,4-xilanasas
Dosificación de Enzima	1 g/kg de pasta seca
Consistencia de la suspensión	5,1 %
Temperatura	60 °C
Tiempo de procesamiento, velocidad	4h, nivel suave
	30 m , nivel máximo

Para finalizar con el tratamiento, se procedió a desactivar la enzima, incrementando la temperatura a 100 °C durante 15 minutos.

Como producto del tratamiento, se obtuvo una pasta de nanofibras de celulosa a la que se denominó como NFC S44.

b. Enzima Serzym50

Para la realización del tratamiento enzimático con la enzima Serzym50, se procedió a tratar 21,5 g de fibras de EFB, que fueron introducidas en el equipo de refinado, donde se añadieron 400 ml de agua para llegar a una consistencia del 5,1 %. Posteriormente, se fijó la temperatura de trabajo a 60 °C, y después de haber alcanzado dicha temperatura se añadieron 19,05 µL de esta enzima con la ayuda de una micropipeta. Las condiciones de trabajo se muestran en la tabla 2.

Se puso en marcha el equipo a un nivel suave de velocidad durante 3 h 30 m, realizando posteriormente un tratamiento de 1 h 30 m a nivel máximo de velocidad (10 200 rpm) en modo corte del equipo.

Tabla 2. Condiciones para la producción de NFC enzimático Serzym50

Enzima	endo 1,4- β -D-glucanasa
Dosificación de enzima	1 g / kg de pasta seca
Consistencia de suspensión	5 %
Temperatura	60 °C
Tiempo de agitación y velocidad	3 h 30 m, nivel suave
Tiempo de corte y velocidad	1 h 30 m, nivel máximo

Para finalizar con este tratamiento, se procedió a desactivar la enzima, incrementando la temperatura a 100 °C durante 15 minutos. Con este tratamiento se obtuvo una segunda pasta de nanofibras de celulosa, a la que se denominó como pasta de NFC S50.

5.2.1.4 Proceso de Homogeneización

Como proceso final del material tras la producción de la nanocelulosa, ambos tipos de pasta NFC S44 y NFC S50 se trataron en un homogeneizador. En este proceso de homogeneización se produjo la dispersión de ambas nanocelulosas, llevándose a cabo en un recipiente con un agitador de alta intensidad Dispermat LC55(VMA), como se muestra en la figura 9. El tiempo de dispersión de ambas nanocelulosas fue de 4 h a una velocidad de 10 000 rpm.

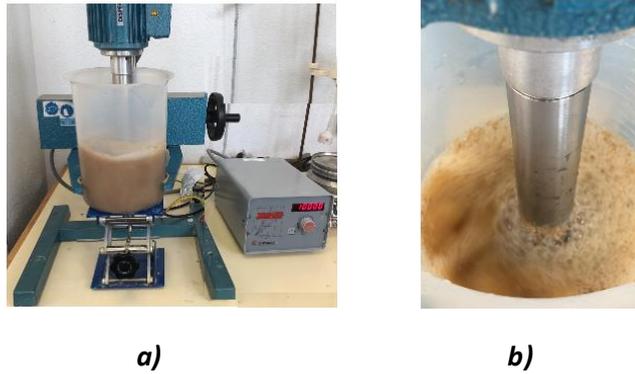


Figura 9. (a) y (b) Proceso de Homogeneización.

Después del proceso de homogeneización, ambas pastas de NFC se añadieron (por separado) en porcentajes de 2,5 % y un 5 % a la pasta de papel reciclado. A partir de esta pasta de mezcla se fabricaron papeles de ensayo para su posterior caracterización. Se analizará el efecto de añadir NFC en el papel reciclado, y se estudiará si este es capaz de mantener o aumentar sus propiedades.

5.2.2 Obtención de pasta de papel a partir de papel recuperado

Para poder añadir las pastas celulósicas obtenidas de EFB, tanto de celulosa como de nanocelulosa al papel reciclado, se procedió a preparar una pasta de papel a partir de papel recuperado. El equipo utilizado se muestra en la figura 10, es un equipo de desintegración de papel (pulper) de rotor helicoidal de laboratorio (LICAR).



Figura 10. Equipo de fabricación de pasta de papel (PULPER)

Para obtener esta pasta se procedió inicialmente a trocear el papel para poder introducirlo al equipo, añadiéndose agua hasta alcanzar una consistencia del 9%, y la mezcla se dejó procesar durante 25 minutos a una velocidad de 750 rpm (ver figura 11). La pasta obtenida, es una pasta formada por fibras secundarias (recicladas).



Figura 11. Proceso de elaboración de papel reciclado

5.2.3 Incorporación del material celulósico obtenido a la pasta de papel

Como resultado de los procesos descritos anteriormente, se obtuvieron tres tipos de materiales celulósicos para añadir al papel reciclado: una pasta de celulosa de EFB y dos tipos de pasta de nanocelulosa de EFB.

Como nuestro objetivo en este trabajo es comparar las propiedades del papel con la adición en diferentes porcentajes de material celulósicos, se fabricaron hojas de ensayo obtenidas exclusivamente a partir de papel recuperado (grupo 1), y la denominaremos blanco, siendo las que se utilizaron como referencia.

También se prepararon mezclas a base de pasta de papel reciclado en las que se añadieron diferentes porcentajes tanto de pasta de celulosa como de pasta de nanofibras de celulosa (los dos tipos de NFC), los porcentajes añadidos se muestran en la tabla 3, formándose con ello 7 grupos, en cada grupo se fabricaron 18 hojas de ensayo (ver figura 12), haciendo un total de 126 hojas.



Figura 12. Cantidad de hojas de ensayo fabricadas por cada grupo: 18

Tabla 3. Tipo de aditivo y porcentaje de adición

Tratamiento	Pastas obtenidas	Nomenclatura	Porcentaje añadido	Grupo
-	Pasta reciclada	Blanco	0%	1
Mecánico	Celulosa de EFB	EFB	5 %	2
			20%	3
Mecánico mas Enzimático Serzym44	Nano celulosa de EFB	NFC S44	2,5%	4
			5%	5
Mecánico más Enzimática Serzym50	Nano celulosa de EFB	NFC S50	2,5%	6
			5%	7

Como puede observarse en la tabla 3, las pastas de nanocelulosa se incorporaron en porcentajes menores que la pasta de celulosa. Esto es así ya que, normalmente la nanocelulosa puede mejorar las propiedades de los papeles con porcentajes menores de adición y presenta el problema de que porcentajes altos dificultan la producción de papel ya que son pastas que tienen una gran tendencia a retener agua, pudiendo llegar a disminuir la producción de las máquinas en las fábricas de papel.

5.2.4 Proceso de producción de hojas de ensayo

Para la producción de hojas de ensayo es importante considerar algunos factores:

- El gramaje objetivo con que se fabricó cada formeta fue de 130 g/m². Tras la producción de cada hoja y una vez seca se comprobó que su peso estaba entre 3,65 y 4,05 g para poder ser válida y ser utilizada para su caracterización, de forma que la variación en peso no supere al 5 %; todas las formetas que no estaban dentro del rango establecido fueron descartadas.
- El contenido en materia seca de las suspensiones de las pastas obtenidas utilizado para hacer la dosificación, se determinó con una termo balanza (Analizador de humedad HG63, METTLER TOLEDO), obteniéndose los resultados que se muestran en la tabla 4.

Tabla 4. Contenido de materia seca de cada aditivo celulósico (pastas obtenidas)

Suspensión de pasta obtenida	Contenido en materia seca (%)
EFB	3,18
NFC S44	0,96
NFC S50	0,86

A partir del contenido de materia seca de cada suspensión, y la cantidad de agua añadida para llegar al 9 % de consistencia de la mezcla (pasta base más aditivo celulósico) se realizaron los

cálculos para obtener las cantidades de pasta base, aditivo y agua, como se detalla en la tabla 5.

Tabla 5. Detalle de cantidades de pasta base, pasta celulósica y agua que se utilizará

Grupos	Material celulósico	Porcentaje (%)	Pasta húmeda del material celulósico (g)	Pasta base húmeda (g)	Cantidad de agua agregada (ml)
1	-	-	-	1000	5010
2	EFB	5	141,51	979,38	4880
3		20	566,04	791,21	4620
4	NFC S44	2,5	234,37	964,3	4800
5		5	468,75	939,56	4590
6	NFC S50	2,5	261,63	964,3	4770
7		5	523,26	939,56	4540

El procedimiento para la fabricación de las hojas de ensayo es el mismo en todos los grupos, y se realizó siguiendo la norma UNE-EN-ISO 5269-2 como se describe a continuación:

Inicialmente, se tomó la cantidad de pasta base correspondiente a un grupo y se fue incorporando el aditivo (pasta de celulosa, de nanocelulosa o sin aditivo) junto con el agua, llevándolo a un equipo de dispersión (Dispermat, VMA) con un disco de tipo “hélice” a 600 rpm durante 4 minutos, para una homogeneización uniforme de la pasta.

Después de homogeneizar la pasta, se separaron 273 g y se colocaron dentro de un vaso de precipitado de 1 L de capacidad. Se añadieron 20 ml de retentivo (dilución 1:1000) y se agitó durante 15 segundos a velocidad de 60 rpm con ayuda de un agitador mecánico y un disco de tipo “hélice”, como se ve en la figura 13.



Figura 13. (a) Homogeneización de la pasta. Tipo de discos utilizados: (a) Tipo cowles. (b) tipo hélice.

La pasta obtenida se vertió al formador, que dispone en el fondo de una malla de formación metálica, y en el que tienen lugar los ciclos de llenado, agitación de la pasta, reposo, succión

y drenaje (el tiempo de espera entre ciclos, fue de 10 segundos). Después de terminar los diferentes ciclos, toda la pasta se recogió sobre la malla en forma de lámina, se abrió el formador y se colocó encima de la torta de papel húmedo que se había formado (sobre la malla) un papel absorbente. A continuación, se extrajo la malla para desprender la hoja de ensayo que se había formado, se le dio la vuelta y se colocó otro papel absorbente en el lado descubierto para poder ser introducido en el secador a 94 °C durante 6 minutos con vacío.

Transcurrido este tiempo, se extrajo la formeta del secador, y se retiraron los papeles absorbentes para luego ser introducida en una estufa (Hotbox Oven with Fan, Gallenkamp) a 105 °C durante 5 minutos. Una vez que la hoja haya quedado seca, se pesó y se comprobó que se encontraba dentro del rango de 3,65-4,05 g.

Este proceso se repitió para cada hoja o formeta de cada grupo (figura 14).

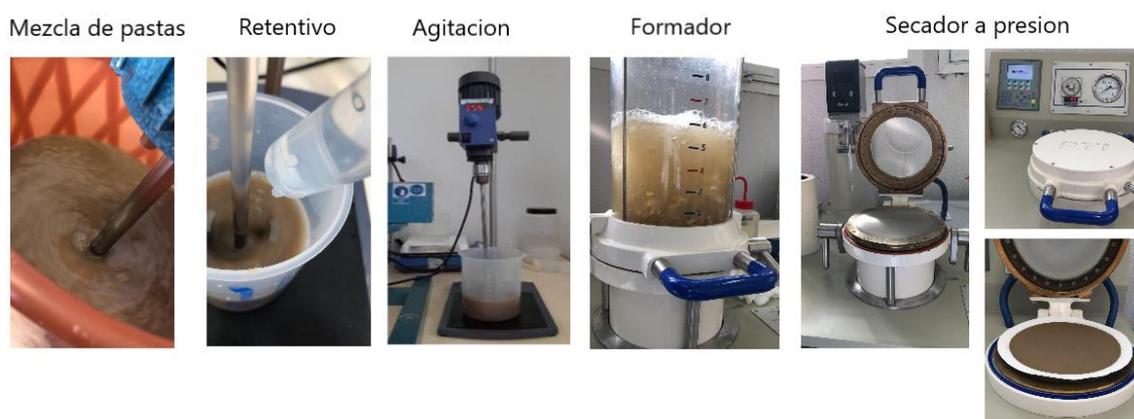


Figura 14. Proceso de formación de hojas de ensayo

6. CARACTERIZACIÓN DE LAS PASTAS OBTENIDAS

En este apartado, se describen las técnicas que se han empleado para caracterizar las pastas celulósicas obtenidas.

6.1 Ensayo Schopper-Riegler

Existen varios métodos para caracterizar las propiedades de desgote de las suspensiones fibrosas [25], en este trabajo se ha utilizado el ensayo Schopper-Riegler.

El grado Schopper-Riegler (°SR) mide la capacidad de drenaje de una suspensión de fibras celulósicas sobre una malla estándar. Este valor está directamente relacionado con la facilidad con la que es posible retirar agua de una determinada pasta de celulosa, y se ve afectado por las características superficiales y la hidratación (hinchamiento) de las fibras. El valor de °SR también se utiliza para determinar el grado de refinado de las suspensiones fibrosas. Este análisis se realizó para cada suspensión celulósica siguiendo la norma UNE-EN ISO 5267-1:2001.

Este equipo, como se puede observar en la figura 15, consta de una cámara de desgote provista de una malla metálica, cono de cierre y un embudo colocado en un soporte con dos orificios, uno lateral y otro en el fondo. El procedimiento del ensayo consiste en hacer pasar 1000 ml de una suspensión de fibras al 0,2 % de consistencia a través del embudo, recogiendo el líquido descargado por el orificio lateral en un recipiente de 1 L.

Cuando no hay agua descargada en este recipiente, el índice °SR toma un valor de 100 e indica que es difícil separar el agua de las fibras, y si el volumen descargado son los 100 ml, el índice °SR es 0. Así, un alto valor de °SR supone dificultad en el drenaje, lo que lleva a problemas de funcionamiento en la formación del papel.

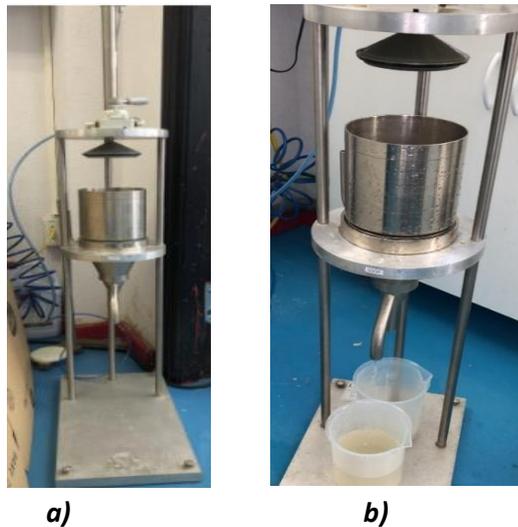


Figura 15. (a)Equipo de medida del índice SR. (b)Refinómetro Schopper-Riegler

6.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Para la caracterización de las fibras se ha empleado un microscopio SEM EDX Hitachi S-3400 N de presión variable hasta 270 Pa con analizador EDX Röntec XFlash de Si(Li), que nos permitirá obtener información morfológica, estructural y micro analítica.

Se han obtenido imágenes de la superficie de la muestra con una resolución aproximada de 10 nm.

6.3 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Otra técnica empleada en la caracterización morfológica ha sido la microscopía electrónica de transmisión (TEM) de alta resolución que se ha llevado a cabo utilizando un equipo Tecnai T20, que permite hasta 0,28 nm de resolución. Para la preparación de muestras, las nanofibras de

celulosa se depositaron en una rejilla recubierta de carbono colocando una gota de suspensión de estas sobre la rejilla, y luego se dejaron secar para evaporar el líquido.

7. CARACTERIZACIÓN DE LAS HOJAS DE ENSAYO

Después de terminar con la fabricación de hojas de ensayo (de todos los grupos ya mencionados). Las muestras se acondicionaron durante 1 día a de 23º C y una humedad relativa del 50%, procediéndose a realizar los ensayos para su caracterización, tal y como se detalla a continuación.

a. Espesor

Para medir el espesor se utilizó un micrómetro digital, como se muestra en la figura 16. Este equipo consta de dos mordazas, y un sensor. La medida se realiza introduciendo una formeta entre las dos mordazas que al juntarse nos darán como resultado la distancia de separación entre ambas caras de la hoja, que será el espesor, y se expresará en unidades de μm . Se realizaron medidas del espesor de 10 formetas para cada grupo y el resultado para los análisis fue la media de esas medidas. Se empleó la norma UNE-EN ISO 534 al realizar las mediciones.

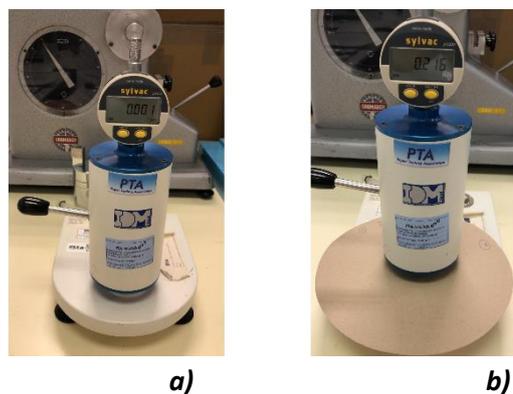


Figura 16. Micrómetro antes (a) y durante (b) el ensayo.

b. Gramaje

Para el cálculo del gramaje, se pesaron 10 formetas en una balanza de precisión (CB Complet Carat, COBOS), ver figura 17, y se dividió el peso total entre la superficie de una formeta de diámetro 20 cm ($0,0314 \text{ m}^2$) multiplicada por 10, siguiendo la ecuación 1. Este ensayo se repitió para cada grupo, siguiendo la norma UNE- EN ISO 536.

$$\text{Gramaje} \left(\frac{\text{g}}{\text{m}^2} \right) = \frac{\text{peso de las 10 formetas (g)}}{10 * \text{Superficie de 1 formeta}} \quad [\text{Ecuación 1}]$$



Figura 17. Balanza de precisión.

c. Densidad

Para calcular la densidad de cada formeta, se utilizaron los datos de espesor y gramaje, y se empleó la ecuación 2, siendo expresada en kg/m^3 . Este proceso se realizó para cada grupo.

$$\text{Densidad} \left(\frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right) = \frac{\text{Gramaje} \left(\frac{\text{g}}{\text{m}^2} \right)}{1000 * \text{Espesor} \text{ (m)}} \quad [\text{Ecuación 2}]$$

d. Permeabilidad al aire Gurley

El ensayo Gurley nos permitirá medir la permeabilidad al aire del papel. Este ensayo se define como el tiempo necesario para que 100 ml de aire pasen a través de un papel de una determinada superficie y bajo una presión fija. El aire se comprime al pasar por un cilindro vertical superior que flota en aceite y a medida que desciende el cilindro, el aire pasa atravesando el papel. El tiempo transcurrido se midió con un cronómetro.

Valores bajos de Gurley, implican menor resistencia al paso del aire (mejor permeabilidad), y por lo tanto altas porosidades, que son deseables para conseguir mejor impresión sobre el papel y un mejor pegado de etiquetas en el caso de papeles para embalaje (como es en este caso).



Figura 18. Equipo Gurley

La determinación de esta propiedad se realizó de acuerdo con la norma UNE-ISO 5636-5. Se realizaron 10 medidas para cada grupo y el equipo utilizado fue un modelo Metrotec 4110N como se muestra en la figura 18.

e. Cobb 60''

Este ensayo mide la capacidad de absorción de agua que tiene cada formeta. Se denomina como índice Cobb y se expresa en g/m^2 .

Para la realización de este ensayo se colocó sobre el papel, previamente pesado, un volumen de 100 ml de agua milli Q (agua purificada) que queda contenida por un anillo de 100 cm^2 de superficie interior colocado sobre el papel. Después de 60 segundos, se vuelca el agua, se seca el exceso de agua con un papel absorbente ejerciendo presión con un rodillo metálico. Finalmente se pesa el papel húmedo, como se muestra en la figura 19. Se realizaron 3 ensayos por grupo, y para su análisis se calculó el promedio de estos datos, todo esto siguiendo con la norma UNE-EN ISO 535.

Esta es una propiedad importante para los papeles que se utilizan para producir cajas que van estar en contacto con productos húmedos o almacenarse en cámaras frigoríficas (frutas y verduras, alimentos, etc.)

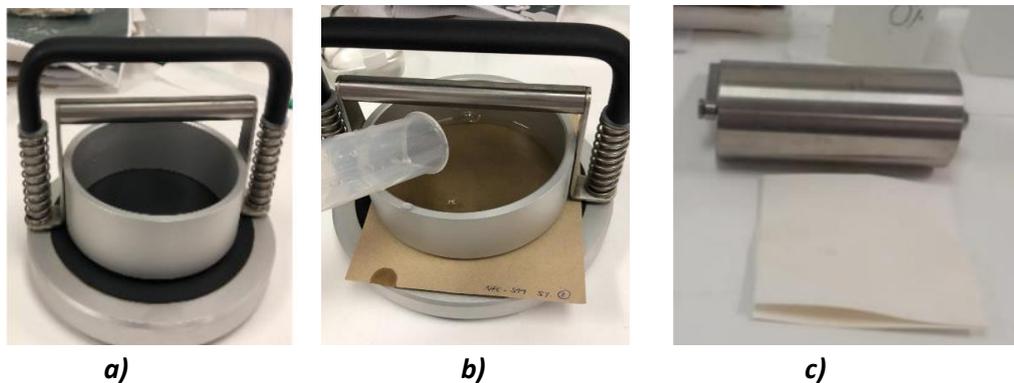


Figura 19. (a)Equipo Cobb, (b)Incorporación de agua, para el ensayo, (c) Rodillo y papel absorbente.

f. Ensayo de resistencia a la tracción

La resistencia a la tracción es la fuerza máxima por unidad de anchura que puede soportar una probeta de papel antes de romperse, esta fuerza se expresa en unidades de kN/m , y para su análisis se utilizará el índice de resistencia a la tracción, que se obtendrá dividiendo el valor de resistencia a la tracción entre el gramaje y se expresará en kNm/kg . La utilización de estos índices permite la comparación de propiedades entre papeles de diferentes gramajes.

Para llevar a cabo este ensayo se cortaron 10 probetas (para cada grupo), de 15 mm de ancho y 160 mm de largo. Estas fueron cortadas con ayudas de un plotter (Silhouette Portrait 2) como se muestra en la figura 20.



Figura 20. (a) Plotter, equipo de corte. (b) Probetas cortadas a medida.

Para la medida de la resistencia a tracción se utilizó una máquina universal de ensayos Zwick Z005 con una célula de carga de 5 KN (figura 21); esta consta de dos mordazas de cierre neumático que sujetan las probetas, realizando un movimiento de tracción a una velocidad constante de 100 mm/min hasta llegar a la rotura. Se siguió la norma UNE-ISO 1924-3 para realizar este ensayo.

Este equipo de análisis también permite obtener otros parámetros como:

- El alargamiento hasta la rotura o también llamado elongación, que se expresa en %.
- El trabajo o energía absorbida hasta la rotura (TEA), se expresa en unidades de J/m^2 .
- El cálculo del módulo elástico o módulo de Young, expresado en MPa.

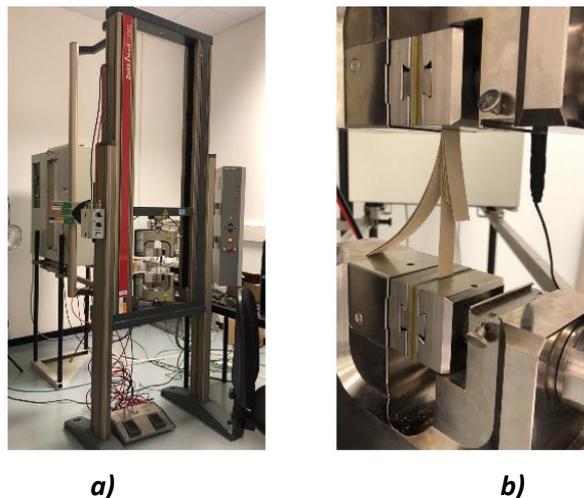


Figura 21. (a) Equipo utilizado para medir la resistencia a tracción y (b) Utillaje específico.

g. Ensayo de compresión en corto (SCT)

Se midió la resistencia a la compresión de las formetas mediante un ensayo de compresión en corto, o llamado también SCT por sus siglas en inglés (“Short Span Compression Test”). El valor de SCT viene a ser la fuerza de compresión máxima por unidad de anchura que la probeta puede soportar antes de colapsar durante la compresión. Se expresa en unidades de kN/m, y para su análisis se calculó el índice de resistencia a la compresión en corto iSCT, que se calculará dividiendo el valor de SCT entre el gramaje de cada formeta que se expresa en unidades de kNm/kg.

Para este ensayo se utilizó una máquina universal de ensayos Zwick 2005 con una célula de carga de 5kN, con su utillaje específico, como se muestra en la figura 22, que consta de dos mordazas separadas entre sí, 0,7 mm. Al introducir las probetas entre ellas, estas ejercen una fuerza constante para comprimirlas, determinándose así la resistencia a la compresión, siguiendo con la norma UNE-ISO 9895.



Figura 22. Equipo de ensayo de SCT.

El ensayo se realizó utilizando 10 probetas de cada grupo, de dimensiones de 15 mm de ancho y 160 mm de largo.

h. Ensayo de resistencia a la compresión en anillo (RCT)

El ensayo de compresión de anillo (RCT) determina la resistencia al aplastamiento de una probeta de papel colocada en forma de anillo en un soporte estándar.

El anillo se forma con una probeta de 152,4 mm de largo y 12,7 mm de ancho. Al colocar esta probeta en el soporte de ensayo, la mitad de ancho (6,35 mm) queda libre y la mitad de la misma queda dentro de la ranura. La carga se aplica con una placa plana sobre el borde del anillo que no se encuentra en el soporte (figura 23). Se realizaron 10 medidas por cada grupo.



a)

b)

Figura 23. (a) Equipo RCT. (b) Probeta en el portamuestras.

Estos ensayos de compresión están relacionados con la resistencia al apilamiento que pueden tener las cajas que se producirían con esos papeles.

i. Ensayo de resistencia al rasgado

La resistencia al rasgado es la fuerza necesaria para propagar un corte que es iniciado en la hoja de papel con una cuchilla, como se observa en la figura 24. Este ensayo se realizó en un instrumento de medición de simple rasgado (Elmendorf, Lhomargy) y las condiciones de ensayo se establecieron de acuerdo con la norma UNE-EN ISO 1974.



a)

b)

c)

Figura 24. (a) Equipo de rasgado. Ensayo antes (b) y después del ensayo (c).

El principio de funcionamiento de este equipo consiste en colocar las muestras dentro de un portamuestras lateral donde la cuchilla realizó un corte inicial, siendo continuado el rasgado mediante un péndulo. El equipo mide un trabajo que es expresado en la lectura como fuerza media, y que debe de estar en un valor dentro de 20 y 80 cN para considerarla válida.

En este caso las muestras tenían dimensiones de 76 mm por 63 mm de altura, colocadas en grupos de 4, realizándose el ensayo 5 veces para cada de grupo.

j. Ensayo de resistencia al estallido

Este ensayo mide la máxima presión perpendicular a la superficie que la formeta es capaz de soportar antes de romperse, expresándose en kPa. Esta propiedad está relacionada con la resistencia a golpes frontales que tendría una caja producida con estos papeles. Para su análisis se calculó el índice de estallido, dividiendo el valor de la resistencia entre el gramaje, y se expresará en kPm^2/g . El equipo utilizado, modelo Metrotec BT-10 (ver figura 25), consta de una membrana de caucho que se hincha con glicerina presionando la superficie hasta que se rompe. Se realizaron 10 medidas de cada grupo, de acuerdo a la norma UNE-EN ISO 2758.

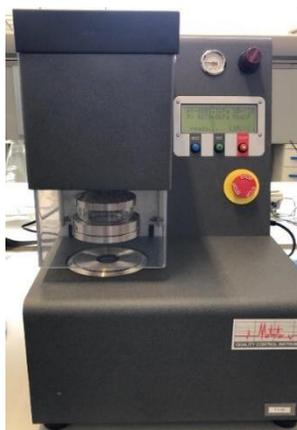


Figura 25. Equipo de medición a la resistencia al estallido

8. RESULTADOS

8.1 Características de la materia prima

Antes de empezar con los procesos para la obtención del material celulósico de EFB, se analizó la materia prima en un trabajo anterior [31]. Los resultados obtenidos del análisis inmediato y del análisis de composición se muestran en la tabla 6.

Tabla 6. Resultado de los análisis de la materia prima

Análisis	Valor promedio
Humedad (%)	6,6 + 0,1
Cenizas (%)	2,3 + 0,7
Agua extraíble (%)	3,8 + 0,6
NaOH soluble (%)	14,7 + 0,8
Etanol-benceno extraíble (%)	2,1 + 0,4
Lignina (%)	19,4 + 0,6
Holocelulosa (%)	60,1 + 2,7
α -Celulosa (%)	36,8 + 1,2
Hemicelulosa (%)	23,3 + 0,5

A partir de los análisis obtenidos, podemos observar que nuestra materia prima, EFB tiene alta cantidad de celulosa, pero también alta cantidad de hemicelulosa y lignina, es por ello que se realizó tratamientos previos para intentar aislar la celulosa de estos componentes, antes de empezar con la obtención del material celulósico.

8.2 Caracterización de las pastas obtenidas

8.2.1 Grado Shopper-Riegler (°SR)

En la tabla 7 se muestran los resultados obtenidos del ensayo Shopper-Riegler realizados a todas las pastas celulósicas obtenidas. Como ya se mencionó, el grado Schopper-Riegler es un ensayo que mide la cantidad de agua que se drena de una suspensión de fibras, de modo que para mayores valores del índice °SR la capacidad de desgate es menor.

Tabla 7. Grado de desgate de las pastas celulósicas obtenidas

Pasta obtenida	°SR
Blanco	32
EFB 5%	38
EFB 20%	42
NFC 2,5% S44	38
NFC 5% S44	51
NFC 2,5% S50	35
NFC 5% S50	49

Si bien no hay ningún estudio sistemático sobre el °SR ideal para la producción de papel a nivel industrial, se conoce que niveles inferiores de 40 °SR permiten una buena operación de las máquinas de papel. A medida que se incrementa el grado de refinado se reducirá la capacidad de drenaje de las suspensiones, y esto genera problemas de funcionamiento durante la formación del papel.

Como se muestra en la tabla 7, el valor obtenido fue de 32, para el caso de las fibras recicladas (blanco) respecto de esta referencia, podemos observar que este valor aumenta conforme aumenta el porcentaje de celulosa añadida, presentando un aumento del 18 % al incorporar 5 % de EFB, y un aumento del 31 % al añadir 20 % de celulosa. Seguramente esto se deba a la capacidad de absorción de agua de estas fibras “nuevas” que hemos introducido, menos cristalinas que las fibras secundarias, y que no han sufrido todavía un proceso de degradación.

Respecto a la incorporación de nanofibras de celulosa (tanto NFC S44 como NFC S50) se observa también un aumento del valor °SR respecto a la referencia a menores porcentajes de adición que en el caso de la celulosa.

Al adicionar tan solo un 2,5 % de NFC S44 hay un aumento del 19%, y si aumentamos este porcentaje de adición al 5 %, el valor de °SR se incrementó un 59%. Un resultado parecido se

dio con la adición de otro tipo de nanofibra de celulosa, en el que se incrementa de 9% al 53% al incorporar 2.5% y 5% de NFC S50 respectivamente.

Este empeoramiento del desgote al utilizar nanocelulosa es conocido, siendo debido a que las enzimas acortan y modifican las fibras originales [16] [27], produciendo en las nanofibras un aumento en la superficie por unidad de volumen respecto del material original, de modo que cuanto mayor sea este valor de superficie mayor será la capacidad de retener agua, por la formación de un mayor número de enlaces, lo que supone un empeoramiento en el desgote.

Estos incrementos de SR, se podrían suavizar mediante la adición de agentes de drenaje de tipo polietileniminas, asumiendo una disminución en la resistencia a tracción. Al realizar una comparación respecto al tipo de enzima utilizada, no hay una notable diferencia que se pueda destacar.

En todo caso, desde el punto de vista de esta propiedad, adiciones cercanas al 20 % para la pasta de EFB y del 2,5 % para la NFC de este material no supondrían un empeoramiento que pudiera comprometer la capacidad de producción de la máquina de papel.

8.3 Caracterización de las fibras celulósicas y nanofibras celulósicas obtenida

En este apartado, se van a presentar los resultados de la caracterización estructural de las fibras y nanofibras de celulosa que se obtuvieron a partir del residuo EFB.

La caracterización de estas fibras y nanofibras de celulosa, se llevó a cabo mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de transmisión (TEM), que nos dan información de la morfología de las fibras de celulosa (EFB) y de los dos tipos de nanofibras de celulosa que se obtuvieron a partir de los dos tipos de enzimas comerciales (NFC S44 y NFCS50).

8.3.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

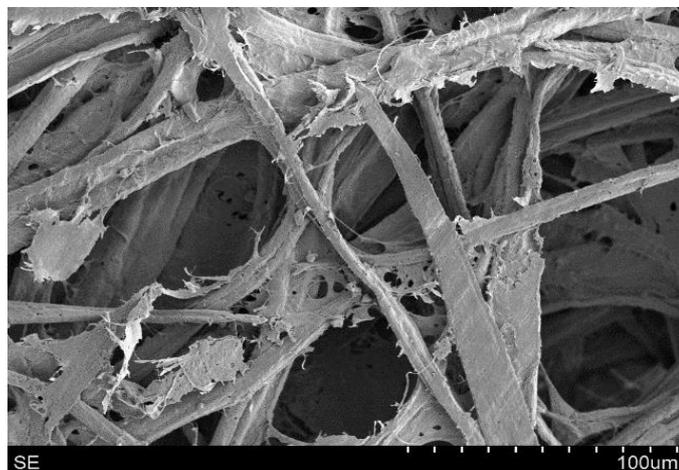


Figura 26. EFB(x500)

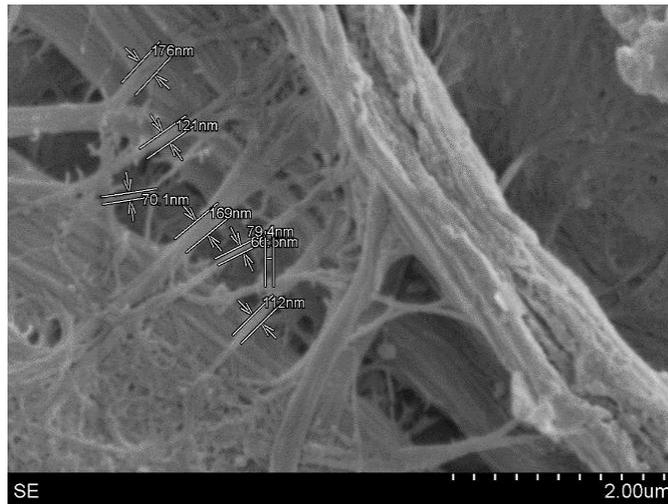


Figura 27. NFC S44 (x20000)

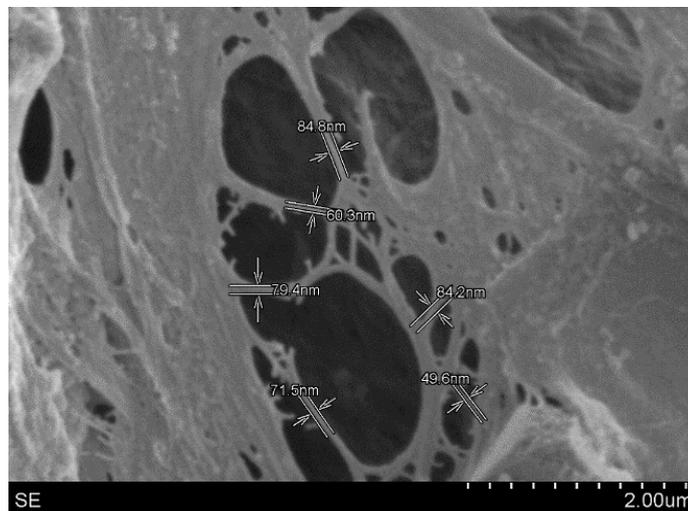


Figura 28. NFC S50 (x20000)

En la figura 26, se observa la micrografía de las fibras de celulosa de EFB. Como se ha comentado, estas fibras fueron sometidas a un tratamiento mecánico, logrando obtener diámetros de fibra que varían entre 10 y 20 μm . Respecto a su superficie se observa zonas irregulares.

Las imágenes obtenidas para la caracterización de las nanofibras se muestran en la figura 27 y 28, con un aumento de 20000. La figura 27 representa la micrografía de la nanofibra de celulosa de tipo NFC S44, y en la figura 28, la nanofibra de celulosa de tipo NFC S50. Puede verse en estas dos micrografías, que el tratamiento enzimático redujo sustancialmente el tamaño de las fibras de modo que al realizar medidas sobre las muestras se puede apreciar la presencia de nanofibras.

Respecto a NFC S44, se aprecia una variación del diámetro de 20 y 100 nm, también se observa fibras de diámetros mayores, de escala micrométrica. Se puede ver también mayor incremento de fibrilación en la superficie de la fibra que en el caso de la NFC S50

Por su parte, en el caso de NFC S50, los diámetros de la fibra varían entre 10 y 80 nm. También se observa la presencia de fibras de mayor tamaño, pero en este caso el entrelazamiento es menor, y se ve que las nanofibras están más dispersas presentando una superficie homogénea.

En ambas microscopías (figura 27, 28) no solo se confirmó la presencia de nanofibras, sino que también se puede ver que las fibras han sufrido una fibrilación externa (generando ramificaciones). Estas fibrillas permiten una mejor interacción entre las fibras y llenan los espacios vacíos, observándose una superficie más homogénea, debemos destacar que, respecto a las micrografías observadas, la superficie que presenta más homogeneidad es la NFC S50.

8.3.2 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

También se caracterizó la morfología de las suspensiones de nanocelulosa mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM).

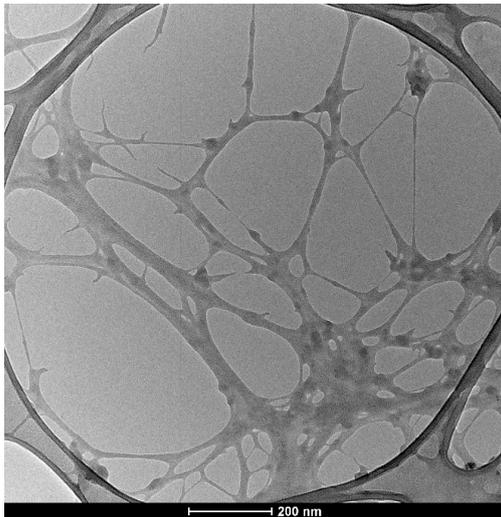


Figura 29. NFC S44 (x50000)

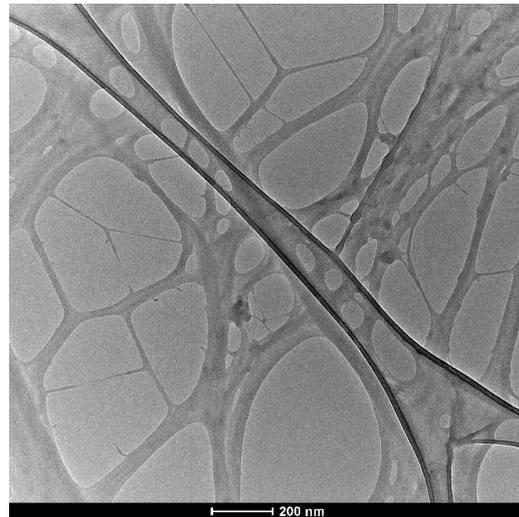


Figura 30. NFC S50 (x50000)

Las imágenes que se obtuvieron se muestran en la figura 29 y 30 que corresponde a NFC S44 y NFC S50 respectivamente. Las zonas más oscuras que se observan en ambas figuras, es debido a que las muestras de nanofibras fueron depositadas sobre una película de carbono con huecos. Con el tratamiento enzimático realizado, no se ha conseguido desfibrar completamente las fibras e individualizarlas ya que, como se observa, estas fibras quedaron formando aglomeraciones. Lo que sí se ha conseguido mediante este tratamiento es abrir poros y reducir el tamaño de estas fibras a escala nanométrica.

En el caso de NFC S44, se observa existencia de fibrilación externa, con fibras más ramificadas y esto hace que se forme mayor aglomeración, presentando una superficie homogénea pero irregular, mientras que NFC S50 se observa una superficie más lisa y homogénea.

Aparte de la caracterización de las tres pastas producidas, también se realizó la caracterización de algunos grupos de hojas de ensayo (mezclas de pastas), mediante los dos tipos de microscopía SEM y TEM. Las imágenes de estas muestras se pueden observar en el ANEXO I. Las muestras analizadas con SEM fueron: blanco, EFB 5 %, EFB 20 %, NFC S44 5 %, NFC S50 5 % y con TEM: NFC S44 5 %, NFC S50 5 %.

8.4 Caracterización de los papeles

Los resultados obtenidos en la caracterización de las hojas de ensayo se muestran en las tablas 8 y 9.

Tabla 8. Resultados de la caracterización de los diferentes tipos de papel.

Grupos de ensayo	Espesor (μm)	Gramaje (g/m ²)	Densidad (kg/m ³)	Módulo de Young (MPa)	iTracción (kN.m/kg)	Alargamiento (%)	iTEA	i SCT (kN.m/g)
Blanco	201 ± 2	132,5	661	2600 ± 100	35 ± 2	2 ± 0,2	480 ± 80	21,7 ± 0,6
EFB 5%	206 ± 6	130,6	635	2400 ± 100	35 ± 1	1,9 ± 0,2	450 ± 60	20,5 ± 1
EFB 20%	249 ± 10	130,3	524	1800 ± 100	31 ± 1	1,9 ± 0,2	410 ± 50	19,3 ± 0,8
NFC S44 2,5%	191 ± 2	132,1	691	2800 ± 100	37 ± 2	2,1 ± 0,2	540 ± 80	20,9 ± 0,7
NFC S44 5%	189 ± 2	127,5	674	2400 ± 200	36 ± 1	2,1 ± 0,2	530 ± 80	22,4 ± 0,7
NFC S50 2,5%	191 ± 3	131,1	687	2500 ± 200	36 ± 1	2,3 ± 0,1	570 ± 40	21,9 ± 0,7
NFC S50 5%	195 ± 3	131,5	675	2600 ± 100	39 ± 1	2,1 ± 0,1	560 ± 50	22,8 ± 0,6

Tabla 9. Segunda tabla de resultados de la caracterización de los diferentes tipos de papel.

Grupos de ensayo	Permeancia al aire Gurley (s)	Índice de resistencia al estallido (kPa.m ² /g)	Compresión iRCT (KN.m/kg)	Índice de rasgado (mN.m ² /g)	Cobb'' (g/m ²)
Blanco	39 ± 1	2 ± 0,1	8,3 ± 0,9	7 ± 2	242 ± 15
EFB 5%	35 ± 2	1,9 ± 0,1	9,2 ± 0,6	11 ± 5	236 ± 17
EFB 20%	30 ± 2	1,6 ± 0,2	7,7 ± 0,7	7 ± 1	262 ± 13
NFC S44 2,5%	43 ± 2	2 ± 0,1	9,1 ± 0,7	11 ± 3	237 ± 15
NFC S44 5%	44 ± 1	2 ± 0,1	8,6 ± 0,7	11 ± 3	231 ± 3
NFC S50 2,5%	42 ± 1	2,1 ± 0,1	7,6 ± 0,8	11 ± 1	240 ± 10
NFC S50 5%	45 ± 1	2,1 ± 0,1	8,4 ± 0,5	11 ± 1	229 ± 3

Los intervalos de confianza que se presentan son del 90%, en todos los casos, excepto para el ensayo Cobb, como nos dice la norma se expresa como desviación estándar.

a. Densidad

La densidad, es un parámetro que está relacionado con las propiedades mecánicas del papel (resistencia a la tracción). Un incremento en la densidad conlleva a una mayor compactación de los componentes fibrosos, lo que resulta en una disminución en el espesor del papel.

Como se observa en la tabla 8, el valor de la densidad del blanco (referencia), fue de 661 kg/m³. Conforme aumentamos el porcentaje de adición de celulosa, la densidad disminuye. Mientras que al añadir nanocelulosa, el valor de densidad aumenta respecto a la referencia, pero cuanto mayor es el porcentaje de adición de estas nanofibras de celulosa, hay una ligera disminución de densidad. Este resultado es el esperado ya que, mientras que la mayor longitud de las fibras de EFB, no sometida a previos procesos productivos, disminuye la densidad, la NFC presentan un pequeño tamaño que les permite depositarse en los huecos dejados por las fibras secundarias del papel recuperado, aumentando la densidad.

b. Permeancia al aire Gurley

Como se ha comentado, el ensayo de permeancia al aire Gurley, medirá la porosidad del papel, valor que se relaciona, entre otras cosas con la capacidad para absorber la tinta durante la impresión, o la fuerza de pegado de etiquetas en papeles para embalaje (objeto de estudio). La porosidad también es un indicador indirecto del refino de la suspensión.

Resulta adecuado la obtención de bajos valores de permeancia Gurley que implican mejor permeabilidad al aire o menor resistencia al mismo, y mayores porosidades.

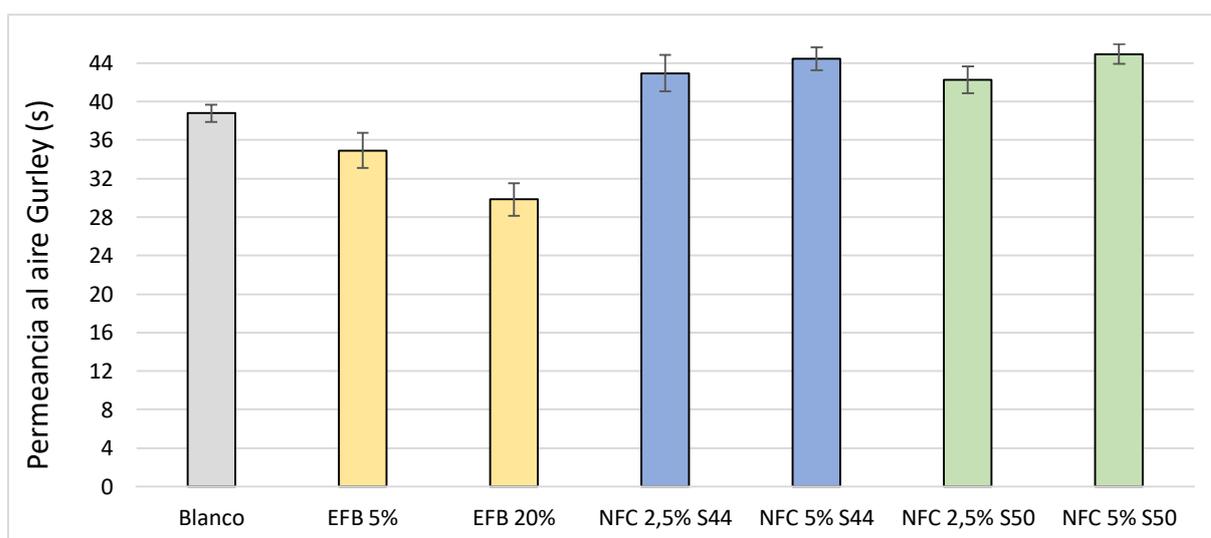


Figura 31. Permeancia al aire Gurley

El valor de la permeancia al aire Gurley para el papel tomado como referencia (blanco) fue de 39 s. Como se puede observar en la figura 31, al añadir fibras de celulosa este valor disminuye

conforme aumenta el porcentaje de adición de esta celulosa. El mayor aumento fue del 23 % respecto a la referencia, al añadir un 20 % de EFB. Esto es debido a la presencia de mayor cantidad de fibras de mayor tamaño con respecto a las fibras recicladas, esto hace que el hueco dejado entre fibras sea mayor y la porosidad aumente.

En cambio, al añadir nanofibras de celulosa, se observa un aumento de esta propiedad conforme aumenta el porcentaje de adición de estas nanofibras, al aumentar el porcentaje de adición se llegó a empeorar esta propiedad hasta un 15 %, respecto a la referencia (con la adición de un 5% de NFC).

Este incremento en el tiempo Gurley, significa que hay una disminución del volumen de poros debido a que las nanofibras ocupan espacios entre las fibras y bloqueando los poros de la hoja. Esta disminución en la porosidad dificulta el paso del aire a través de los poros del papel, y es debido adicionalmente a que las fibras refinadas con enzima tienden a formar estructuras más compactas debido a la flexibilidad que presentan.

Además, la formación de finos (fibrilación externa de la fibra) juega un papel sustancial en la reducción de esta porosidad. En todo caso, estas disminuciones producidas por la incorporación de la nanocelulosa no son muy grandes y son comparables a la disminución en la porosidad producidas por los aditivos habitualmente utilizados en la industria del papel como reforzantes mecánicos (almidón).

c. Cobb''

Como se ha comentado, este ensayo mide la capacidad de retener agua por parte del papel resultando más positivo obtener valores bajos que implican mejor comportamiento en atmósferas húmedas y es interesante en aplicaciones del papel como en cajas de cartón para productos alimenticios.

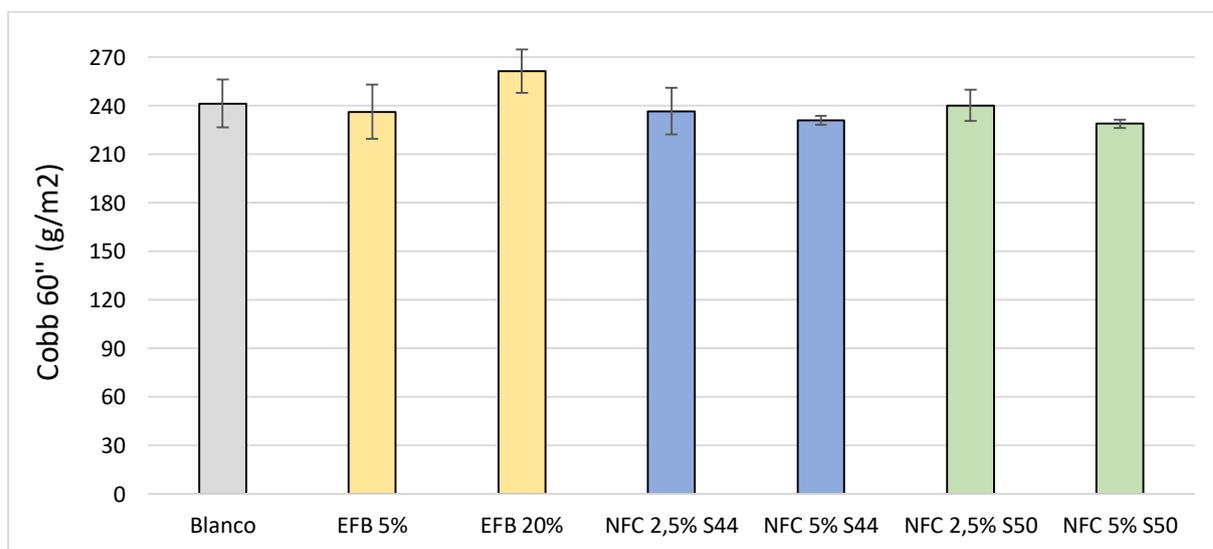


Figura 32. Resultados del ensayo Cobb

Como se observa en la figura 32, el resultado del valor de referencia (blanco), nos da un valor de 242 g/m². En este ensayo se observa que, al añadir el mayor porcentaje de celulosa el valor del Cobb se incrementa, respecto al blanco en un 8 % aunque para el porcentaje de adición del 5 % no se aprecia cambio. Respecto a la adición de nanocelulosa, no se observan grandes cambios en el valor del Cobb respecto a la referencia, aunque a los mayores porcentajes de edición el valor es ligeramente inferior al del blanco.

d. Ensayos de Tracción

A partir de este ensayo realizado, se analizaron tres parámetros: módulo de Young (o módulo de elasticidad), índice de resistencia a la tracción (iTracción) y alargamiento.

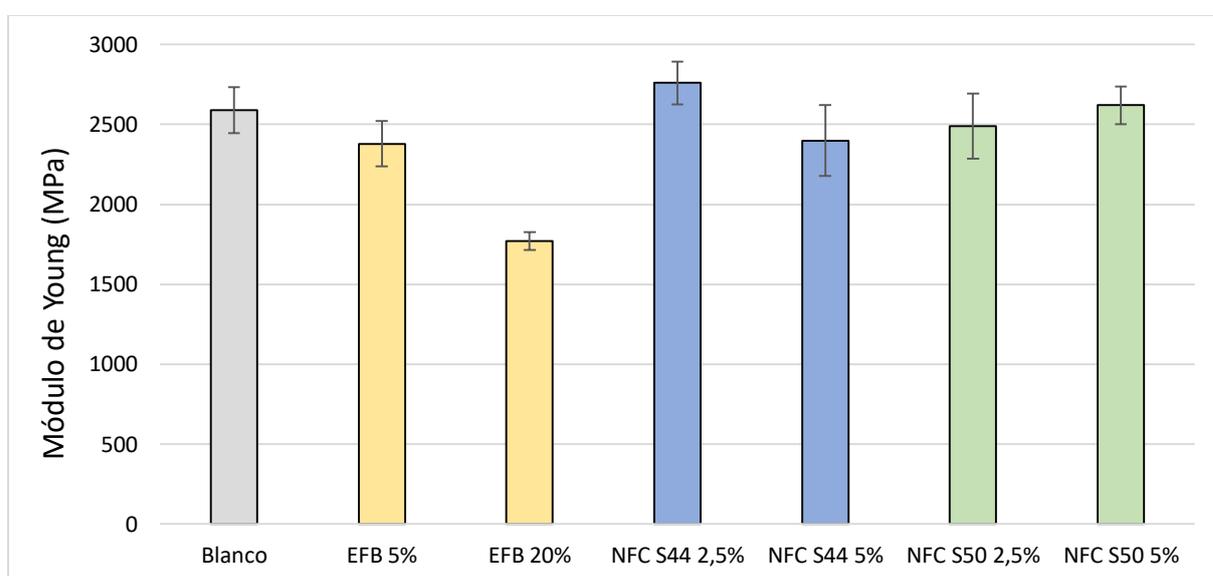


Figura 33. Módulo de Young

Respecto al módulo de Young, junto con el espesor, son parámetros que están relacionados con la rigidez. Es decir, que mediante estos valores (tanto de módulo Young y del espesor), se puede predecir la rigidez que tendrá el cartón (objetivo de estudio).

En los resultados de este ensayo (figura 33), el valor del blanco fue de 2600 MPa. Al añadir celulosa de EFB, este valor disminuye. Esto es debido a que las fibras recicladas tienden a ser más rígidas que las fibras vírgenes debido a los sucesivos ciclos de secado.

Respecto con la adición de nanocelulosa, el mayor incremento respecto al blanco fue del 8%, esto se dio con la incorporación de un 2,5 % de NFC S44 presentado un valor de 2800 Mpa, con ello podemos decir que las hojas con incorporación de fibras refinadas enzimáticamente presentaran mayor rigidez en comparación con las hojas que se añadieron celulosa.

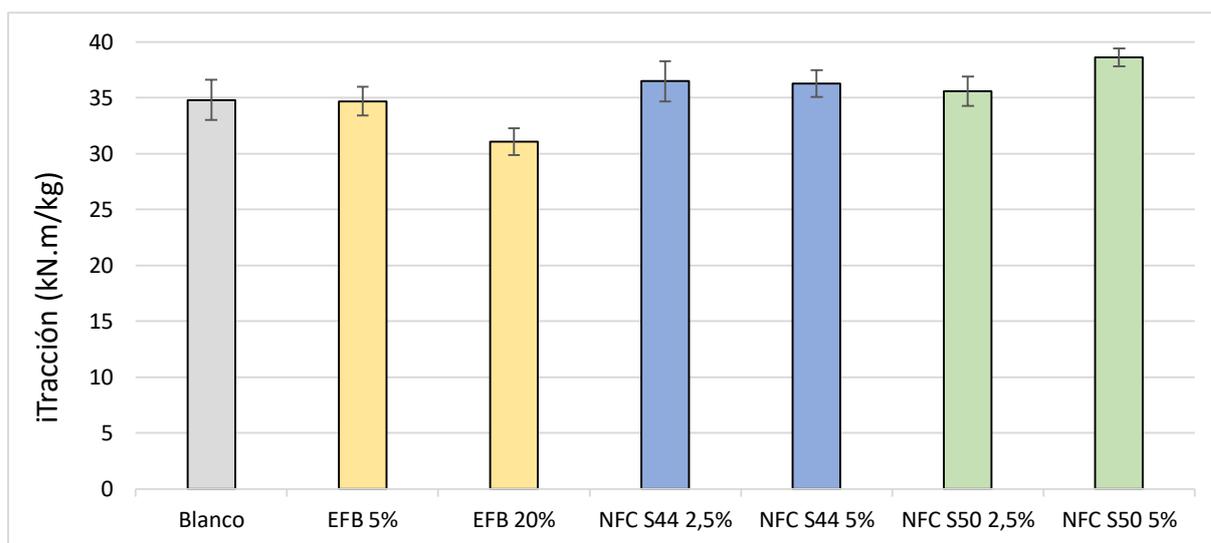


Figura 34. Índice de resistencia a la tracción

El índice de resistencia a tracción está relacionado con la capacidad (o grado) de unión entre las fibras. Como se observa en la figura 34, el papel de referencia (blanco) presenta un valor del iTracción de 35 kN.m/kg. Respecto a la adición de pasta celulósica de EFB, observamos que al añadir celulosa al 5 % este valor se mantiene, pero al aumentar el porcentaje de adición a un 20%, el índice de tracción disminuye un 11%. En cuanto a la adición de nanocelulosas, se aprecia un aumento de esta propiedad al añadir fibras que presentan gran superficie específica. Destacan que el mayor incremento de este parámetro se presentó al incorporar un 5 % de NFC S44, dando como resultado un valor de 39 kN.m/kg lo que significa una mejora del 12% respecto al blanco.

Esto es debido a la presencia de NFC en la mezcla mejoró la interacción de las fibras de celulosa al llenar los espacios vacíos entre las fibras durante la formación de la hoja de papel, lo que ayudó a aumentar el área de adhesión entre las fibras.

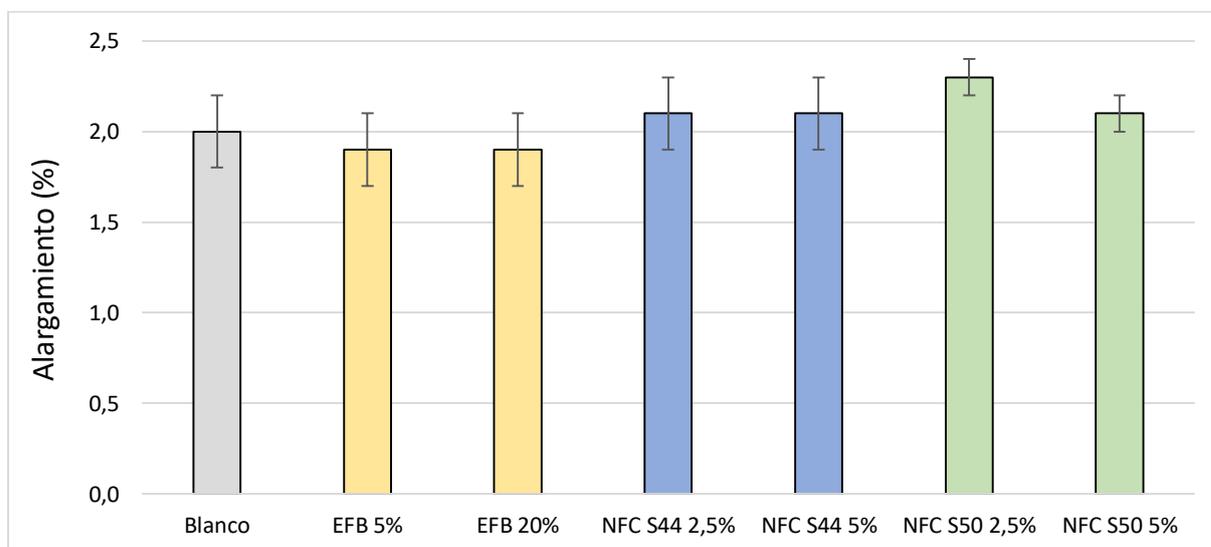


Figura 35. Alargamiento (%)

Por otro lado, la figura 35 muestra el resultado en porcentaje del alargamiento que ha sufrido cada hoja de ensayo antes de la rotura, valor relacionado con la elasticidad del papel. El valor del blanco presentó un 2 %, y al añadir celulosa (indiferentemente del porcentaje añadido) este valor disminuye a un 1,9 %.

Como podemos observar, al añadir nanocelulosa se obtuvo un valor máximo de este parámetro del 2,3 % (al añadir 2,5% de NFC S50).

e. Resistencia a la Compresión

Los ensayos que se realizaron para la medida de la resistencia a la compresión fueron: compresión en corto (SCT) y compresión en anillo RCT.

Como se ha comentado, ambas propiedades están relacionadas con la capacidad de apilamiento que puede tener una caja hecha de este material. Estas dos propiedades de compresión son fuertemente dependientes del nivel de enlace interfibrilar (o nivel de contacto entre fibras) manifestándose en una mejor consolidación de la hoja [29]. El valor de SCT (fallo únicamente por compresión pura), resulta siempre superior al valor de RCT [28].

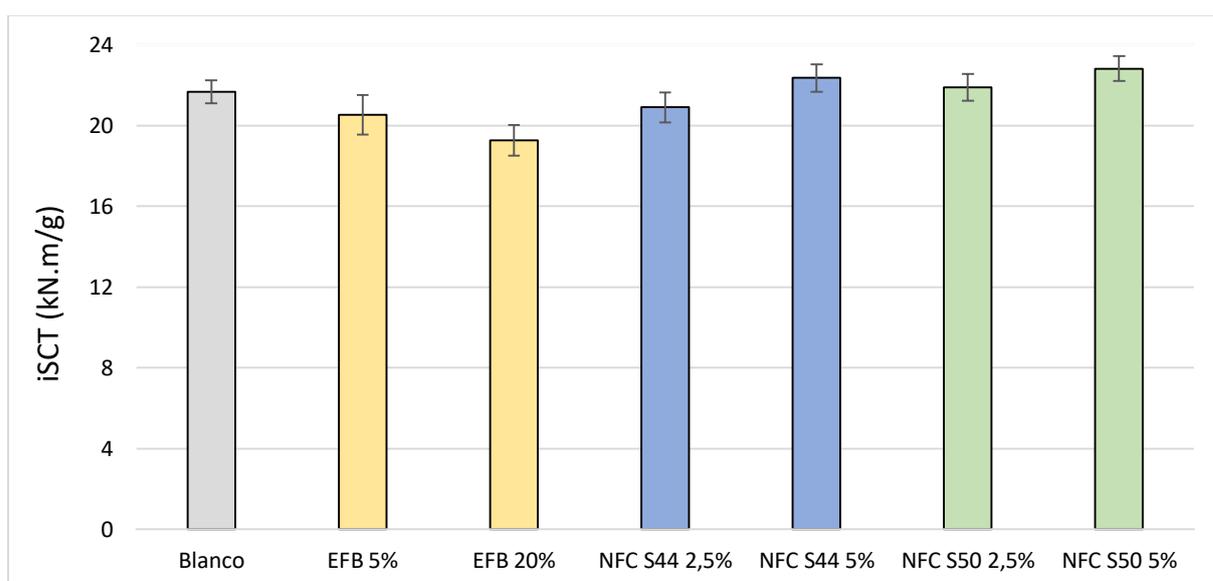


Figura 36. Índice de resistencia a la compresión en corto

Como se observa en la figura 36, el valor que se coge de referencia (blanco) presenta un valor de 21,7 kN.m/g. Al añadir un 5 % celulosa este valor desciende ligeramente, tendencia que se incrementa al aumentar el porcentaje.

Uno de los objetivos de este trabajo es valorar el uso de NFC, para incrementar propiedades del papel reciclado. Se puede observar en la figura 36 que con la adición de un 5 % de NFC S50, se consiguió incrementar el valor de SCT en un 5 % que es el mayor de los incrementos obtenidos.

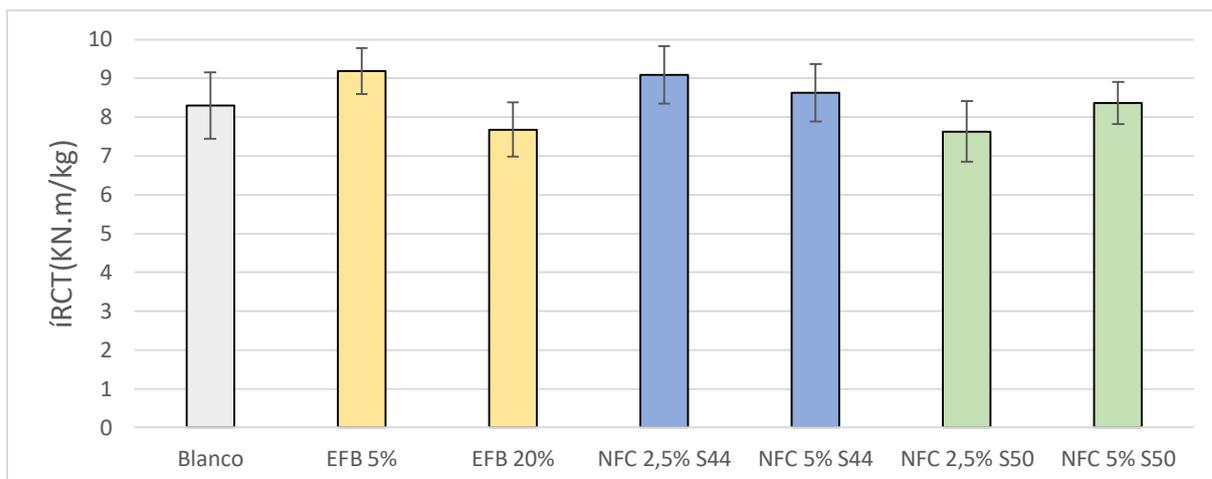


Figura 37. Índice de resistencia a la compresión en anillo

Por lo que se refiere al iRCT, el valor del blanco fue de 8,3 KN.m/kg. Al añadir celulosa el mayor incremento que se consiguió fue del 11 % respecto a la referencia (añadiendo un 5% de celulosa). Respecto a la incorporación de nanocelulosa, puede destacar que se consigue el mayor incremento con la adición del 2,5 % de NFC S44 con un valor del 9,1 KN/m (10 % de incremento), podemos decir que usando la enzima de tipo Serzym44, se consigue una mejor consolidación de las fibras que conlleva a una mejor formación de hojas.

f. Índice de Resistencia al estallido

Bajos valores de este índice nos indica mayor vulnerabilidad ante golpes frontales de las hojas de papel. La resistencia al estallido puede asociarse a la resistencia a la tracción, ya que mide el comportamiento del papel sometido a una fuerza hasta su rotura.

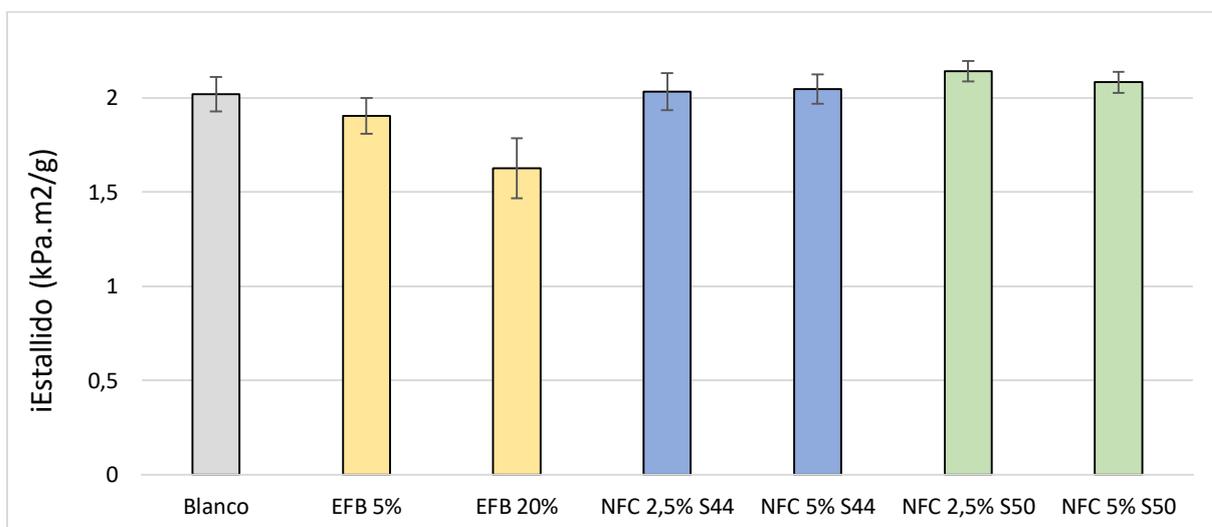


Figura 38. Índice de resistencia al estallido

Como se puede ver en la figura 38, el valor del blanco es de 2 kPa.m²/g, respecto a esta referencia, se observa que conforme incrementamos el porcentaje de adición de celulosa, este valor tiende a disminuir, siendo muy pequeño el descenso de la propiedad para una adición de un 5 %.

Por su parte, al añadir nanocelulosa conseguimos solamente un ligero incremento del 5 % (con 2,5 % de NFC S50). En general no se aprecian grandes diferencias entre los grupos de papeles en los que se ha incorporado la nanocelulosa.

g. Índice de resistencia al rasgado

La resistencia al rasgado, está relacionada con la naturaleza de las fibras, con la unión entre ellas y con el tratamiento de refino. Siendo importante el valor de este parámetro para la fabricación de bolsas de papel, de envoltura o de construcción.

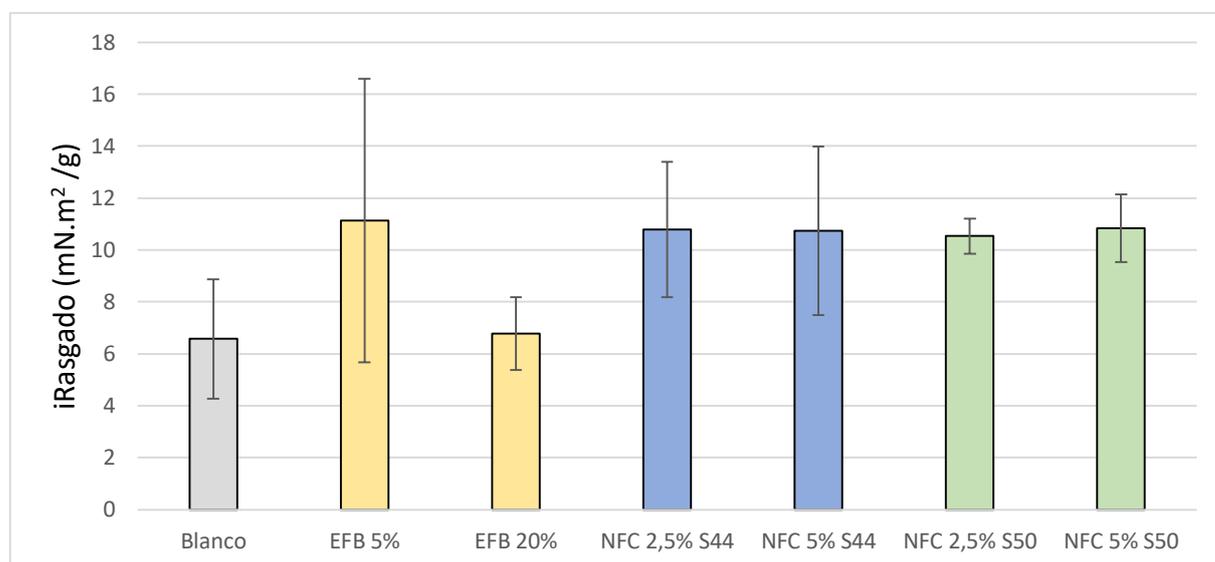


Figura 39. Índice de resistencia al rasgado

Como se observa en figura 39, el valor de referencia respecto a este ensayo fue de 7 mN.m²/g. Al añadir un 5 % de celulosa, este valor se incrementó un 57 % respecto a la referencia, aunque la dispersión de los datos medidos fue muy grande.

Con la adición de nanofibras de celulosa, indiferentemente de la cantidad añadida de nanofibras al papel reciclado, se observó un incremento del valor del índice de rasgado alto, del 57 %. Podemos concluir que añadiendo pequeñas cantidades de NFC se consigue un aumento importante, aunque es preciso comentar que ha sido la propiedad que ha presentado una mayor dispersión en la medida.

La resistencia al índice de rasgado está en función de la resistencia de la fibra, la longitud y nivel de enlace de los componentes fibrosos, es por ello que al añadir bajos porcentajes de nanofibras de celulosa al papel reciclado, se consiguen mejoras significativas.

9. DISEÑO DE PROCESO

Después del análisis que se llevó a cabo del potencial que nos brindaría la materia celulósica extraída del residuo EFB y habiéndose comprobado que este era capaz de mantener las propiedades del papel reciclado adicionando tan solo un 5 % de celulosa de EFB, se procedió a realizar un diseño básico del proceso de fabricación del papel.

Se propone un diagrama de bloques y un balance inicial de la materia del proceso, para la producción de hojas de papel reciclado con la incorporación del 5 % de celulosa de EFB.

Para la realización de los balances se partió de la producción de 45,4 ton/h de papel con un 9 % de humedad, considerando que es la producción de una máquina grande de papel para cartón. Esta se calcula sabiendo que el gramaje del papel será de 130 g/m², que la máquina en la que se va a formar tiene una velocidad de trabajo de 50 km/h y un ancho de tabla de 7 m (ancho del papel), siendo estos parámetros característicos para las máquinas de fabricación de papel para cartón.

El proceso que se observa en la figura 40, consta de dos líneas, una línea principal que hace referencia al circuito que recorrerá la pasta de papel reciclado y una línea secundaria (línea de residuo) que será introducida al proceso añadiendo la pasta de celulosa de EFB. El papel recuperado se somete a un equipo de depuración para disminuir la cantidad inicial de impurezas (del 5 % a 0,1 %) para que estas no difieran en la calidad final del papel obtenido. El papel se introduce en el pulper donde se forma la pasta de papel con la adición de agua, a continuación, la pasta se somete a diferentes etapas de limpieza, refinado, destinado, dispersión y regulación de la consistencia (contenido en sólidos), para conseguir una pasta final con un porcentaje de sólidos del 0,75 %, con el que se alimenta a la máquina de papel. La línea del residuo se basa en someter la materia prima (EFB) a tratamientos previos necesarios con objetivo de conseguir una dilución del mismo porcentaje de materia sólida que la pasta de papel recuperado.

Ambas líneas se juntan previamente a la máquina de papel, donde se produce la retirada de agua de la pasta por métodos mecánicos y térmicos, adecuándose su humedad a la deseada para el producto final.

Los flujos máxicos de cada corriente se han calculado mediante balances de materia y teniendo en cuenta las humedades de las distintas materias, así como la introducción de agua necesaria o los residuos producidos.

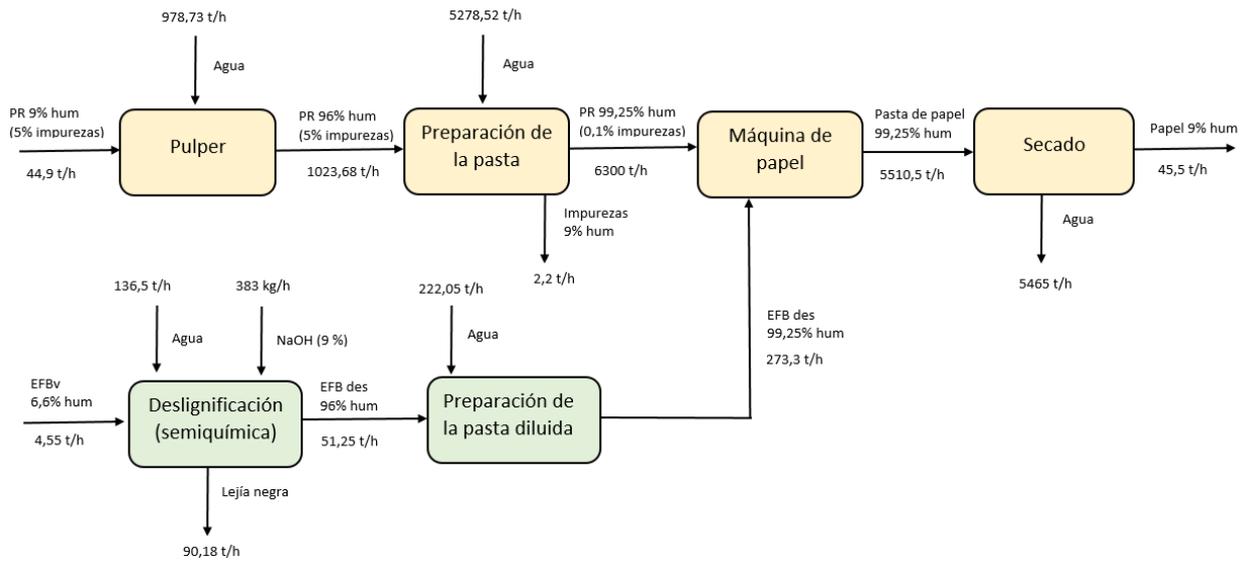


Figura 40. Diagrama del proceso, con incorporación del 5 % de celulosa de EFB

Como puede verse, la incorporación de este material en una industria papelera que trabaja con fibras secundarias puede suponerse un aprovechamiento anual de cerca de 36000 toneladas, por maquina (grande) en la que se incorporase

10. CONCLUSIONES

En este Trabajo Fin de Grado se ha realizado el estudio de un residuo agrícola, EFB como fuente de materia prima para la obtención de materiales celulósicos; se llegó a obtener celulosa y nanofibras de celulosa, que posteriormente fueron analizados al incorporarlos al papel reciclado. Es preciso recordar que los objetivos con los dos materiales han sido diferentes, por un lado, se pretendía estudiar la variación de propiedades en el papel recuperado al añadir celulosa de un residuo agrícola y por otro lado se planteó la posibilidad de producir la nanofibra de celulosa, de mayor coste de producción, para estudiar su efecto como agente reforzante del papel reciclado, al incorporarlo en pequeñas cantidades.

Así, para la celulosa extraída de EFB, un producto de moderado coste de producción cuando se hace a partir de un residuo, si se compara con el coste actual del papel reciclado (que es alto), se considera un buen resultado el mantenimiento de las propiedades del papel, lo que puede hacer de esta incorporación al sector del papel una aplicación para este residuo agrícola.

Para la nanocelulosa, que supone un coste mayor de producción, sí que sería necesaria una mejora de las propiedades para pensar en una posible aplicación industrial, lo que no se ha observado en este trabajo.

La adición de un 5% de pasta de celulosa no modifica sustancialmente las propiedades del papel, pudiendo suponer una aplicación industrial para una cantidad grande de este residuo. Adicionalmente, se han observado mejoras en la porosidad y el índice de rasgado, aunque esta propiedad ha presentado una alta dispersión.

Para las nanofibras de celulosa los incrementos obtenidos de propiedades no han sido muy grandes y sí que disminuyen la porosidad y la capacidad de desgote de la pasta. Eso sumado al coste adicional de la producción hace que parezca difícil que pueda utilizarse en las condiciones de producción estudiadas.

Adicionalmente, no se ha apreciado una diferencia sustancial entre las dos enzimas empleadas.

11. BIBLIOGRAFÍA

1. CEPI, "Key Statistics" Renewable recycled responsible European paper. European pulp & paper industry 2019. p.32.
2. Araceli G, Alessandro G, Jalel L, Naceur B, Jukien B. Industrial and crop wastes: A new source for nanocellulose biorefinery. *Industrial Crops and Products*, 2016. 93: p. 26-38.
3. Alle M, Bandi R, Lee S, Kim J. Recent trends in isolation of cellulose nanocrystals and nanofibrils from various forest wood and nonwood products and their application, in *Nanomaterials for Agriculture and Forestry Applications*. 2020. p. 41-80.
4. Ana B. Celulosa nanofibrilada y su aplicación en la industria papelera para la mejora de productos reciclado. Tesis doctoral. Universidad Complutense de Madrid;2019.
5. Ankerfors, M., Celulosa microfibrilada: técnicas de preparación energéticamente eficientes y propiedades clave. Tesis de Licenciatura, Departamento de Tecnología de Fibras y Polímeros. Real Instituto de Tecnología. 2012.
6. Ankerfors M, Microfibrillated cellulose: Energy-efficient preparation techniques and key properties, in KTH Royal Institute of Technology School of Chemical Science and Engineering Department of Fibre and Polymer Technology Division of Fibre Technology 100 44 Stockholm, Sweden. Licentiate Thesis 2012.
7. Osong, Sinke Henshaw & Norgren, Sven & Engstrand, Per. (2014). Paper strength improvement by inclusion of nano-ligno-cellulose to Chemi-thermomechanical pulp. *Nordic Pulp and Paper Research Journal*. 29. 309-316. 10.3183/NPPRJ-2014-29-02-p309-316.
8. Ana F. Aprovechamiento integral del residuo de la industria del aceite de palma (EFB). Obtenida de derivados de las hemicelulosas, pastas celulósicas y celulosa nanofibrilar. Tesis doctoral. Universidad de Córdoba; Enero 2013
9. Abdul Khalil. H.P.S, Y Davoudpour, Md. Nazrul Islam, Asniza Mustapha. Production and modification of nanofibrillated cellulose using various mechanical processes. ScienceDirect. Journal homepage: www.elsevier.com/locate/carbpol.
10. Muhammad A, Khairatun N, Saidatul S, Shahril M. Producción de nanofibras de celulosa (CNF) de racimo de fruta vacio (EFB) por método mecánico. Universidad Malaysia. *Revista de ingeniería química ambiental*.

11. Asociación Hispánica de Historiadores del Papel, Actas del X Congreso Nacional de Historia del papel en España. Auditorio del Ministerio de Cultura Madrid, junio 2013.
12. Francisco G, Jose O. Panorama de la industria de celulosa y papel en la Iberoamérica/editado por Maria C-1ª ed- misiones: Red Iberoamericana de Docencia e Investigación en Celulosa y Papel-Riadicyo. 2008.
13. Alicia D. El papel. 2011-07-15. <http://hdl.handle.net/10810/14292>
14. Elena Borasino Deustua. La cadena de la palma aceitera. Perú-Lima. 2016. http://biblioteca.clacso.edu.ar/Peru/grade/20161013025755/LIBROGRADE_palma
15. José T, Juan R, Maria L. Reynoso, Comportamiento de la Fibra de Celulosa Reciclada en el Proceso de Hidratación. 2008. 19(5).
16. Hubbe, Martin and Heitmann, John (2007). Review of factors affecting the release of water from cellulosic fibers during paper manufacture. BioResource.2.
17. Fernandes Diniz, J.M.B., M.H. Gil, and J.A.A.M. Castro, Hornification its origin and interpretation in wood pulps. Wood Science and Technology, 2004. 37(6): p. 489-494.
18. Martin A. Hubbe, R.A.V., and Orlando J. Rojas, What happens to cellulosic fibers during papermaking and recycling A Review. BioResources 2, November 2007.
19. Sierra M, Sierra M, Olivero J, Potencial económico de la palma aceitera (*Elaeis guineensis* Jacq). Agronomía Mesoamericana, 2017. 28(2).
20. Dam, J.V., Subproductos de la palma aceitera como materias primas de biomasa, in Revista Palmas. 2016: Holanda.
21. Lani NS, Ngadi N, Johari A, Jusoh M. Isolation, Characterization, and Application of Nanocellulose from Oil Palm Empty Fruit Bunch Fiber as Nanocomposites. Journal of Nanomaterials, 2014. 2014: p. 1-9.
22. Brancato, A.A., Effect of progressive recycling on cellulose fiber surface properties.
23. Marvin Chávez-Sifontes. Lignin, structure and applications: Depolymerization methods for obtaining aromatic derivatives of industrial interest, in Universidad Politécnica de Valencia, Instituto de Tecnología Química, ITQ (UPV - CSIC). 2013.
24. EHMANN, Nanocelulosa a partir de residuos agro y foresto industriales, in Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales. 2019, Universidad Nacional de Misiones: Posadas, República Argentina.
25. Hyll, K., Size and shape characterization of fines and fillers - a review. Nordic Pulp & Paper Research Journal, 2015. 30(3): p. 466-487.

26. Naciones Unidas. Objetivo de desarrollo sostenible de las Naciones Unidas [Internet].
27. Sinke H. Osong. Paper strength improvement by inclusion of nano-lignocellulose to Chemi-thermomechanical pulp. Paper physics, 2014. 2.
28. Francides Gomes da Silva Júnior, J.O.B., Panorama de la industria de celulosa y papel en la Iberoamérica 2008, Red Iberoamericana de Docencia e Investigación en Celulosa y Papel (RIADICYP). June 2008.
29. Gonzalo A, Bimbela F, Sanchez J, Labidi, Marin F, J. Arauzo, Evaluation of different agricultural residues as raw materials for pulp and paper production using a semichemical process. Journal of Cleaner Production, 2017. 156: p. 184-193.
30. Syverud K, Gregersen, G. Chinga-Carrasco and. Eriksen. The influence of microfibrillated cellulose, MFC, on paper strength and surface properties. In Advances in Pulp and Paper Research, Oxford 2009, Trans. of the XIVth Fund. Res. Symp. Oxford, 2009, (S.J. l'Anson, ed.), pp 899–930, FRC, Manchester, 2018. DOI: 10.15376/frc.2009.2.899.
31. Gonzalo A, J.L. Sanchez, E.Escudero, F. Marin, y R.Fuertes, «Pulp and paper production from EFB using semichemical process», presentado en Paper Tappi Conference, oct. 2007.

ANEXO I

MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO (SEM)

Caracterización del material celulósico

Se caracterizó la morfología del material celulósico que se obtuvo. La figura 40 y 41 muestra la micrografía que corresponde a las fibras de EFB, de la figura 42 a la figura 45, muestra la micrografía de la nanofibra NFCS44 y de la figura 46 a la figura 49, la nanofibra NFCS50.

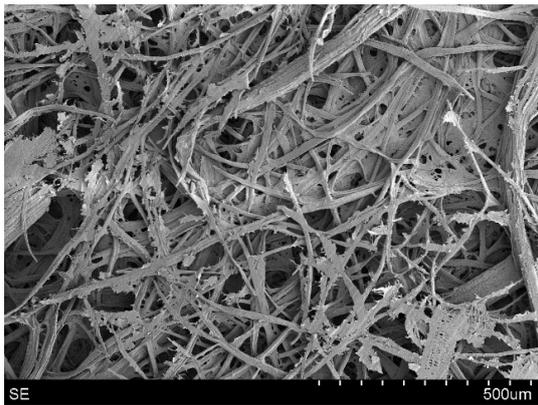


Figura 40. EFB (x100)

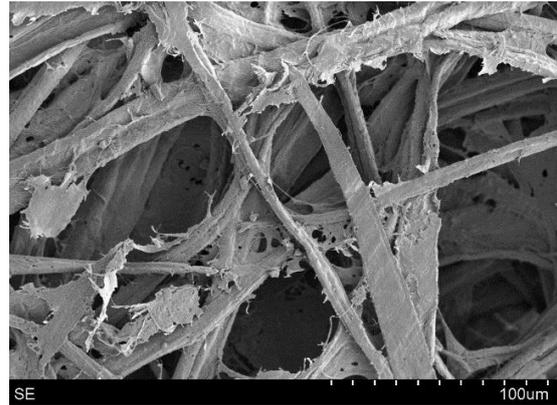


Figura 41. EFB (x500)

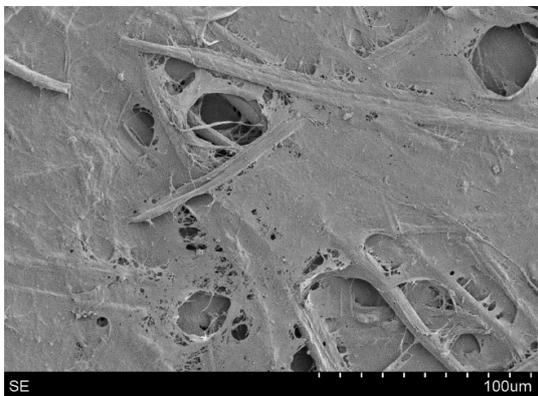


Figura 42. NFC S44 (x500)

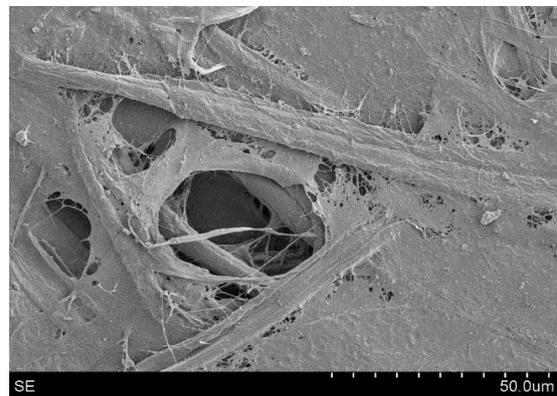


Figura 43. NFC S44 (x1000)

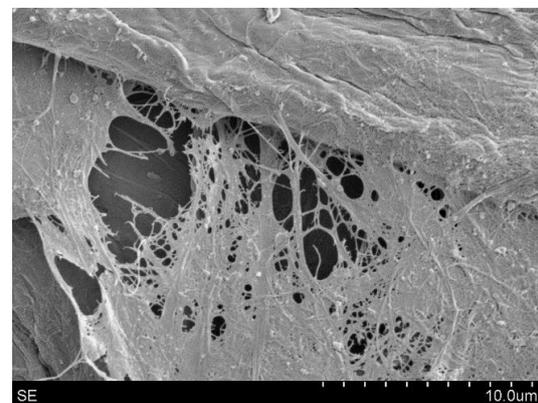


Figura 44. NFC S44 (x5000)

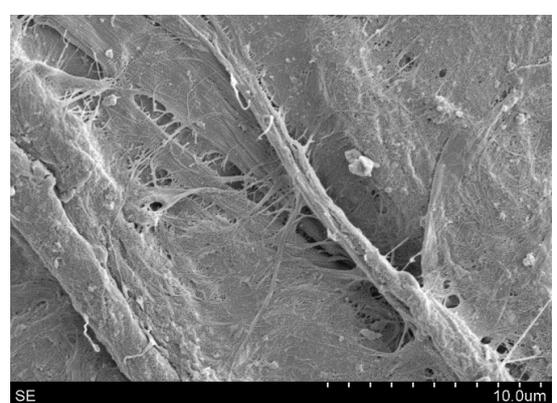


Figura 45. NFC S44 (x5000)

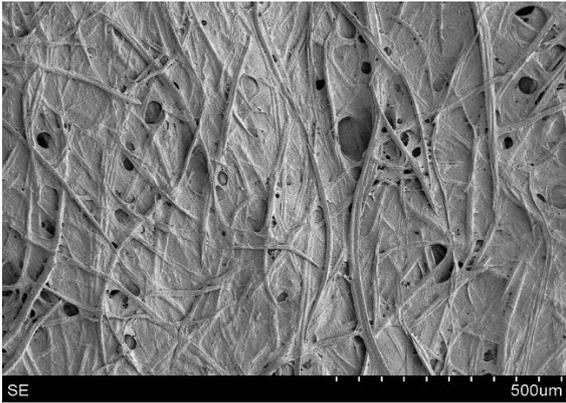


Figura 46. NFC S50 (x100)

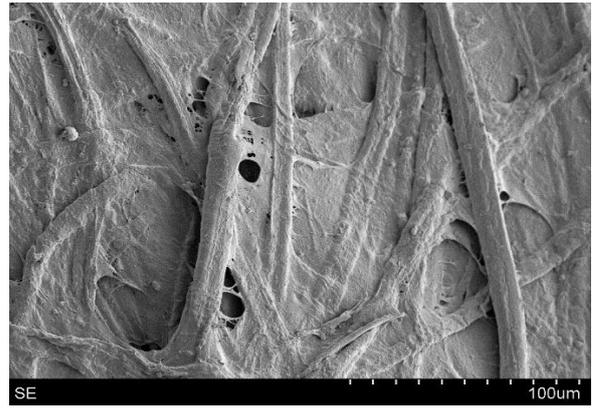


Figura 47. NFC S50 (x500)

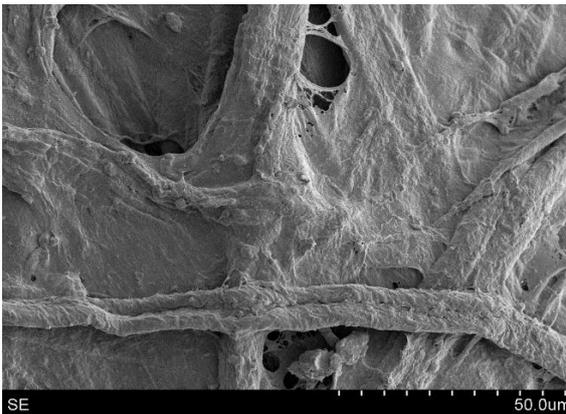


Figura 48. NFC S50 (x1000)

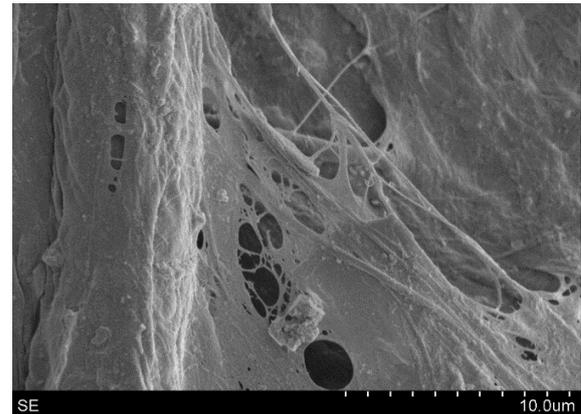


Figura 49. NFC S50 (x5000)

Caracterización de las formetas

También se caracterizó las distintas formetas obtenidas, mediante TEM. La figura 50 y 51 corresponde al blanco. La figura 52 y 53 corresponde a la formeta con un 5 % de EFB y figura 54 y 55 formetas con un 20 % de EFB. Respecto a la nanofibra de celulosa, las imágenes de la 56 a la 59 hace referencia a la formeta de tipo NFCS44 con 5 %, y de la figura 60 a la 63 a la formeta NFCS50.

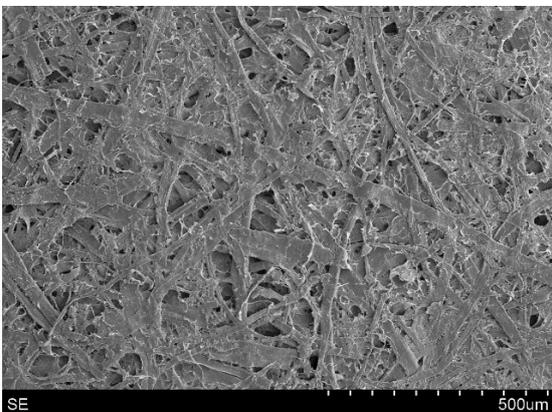


Figura 50. Blanco (x100)

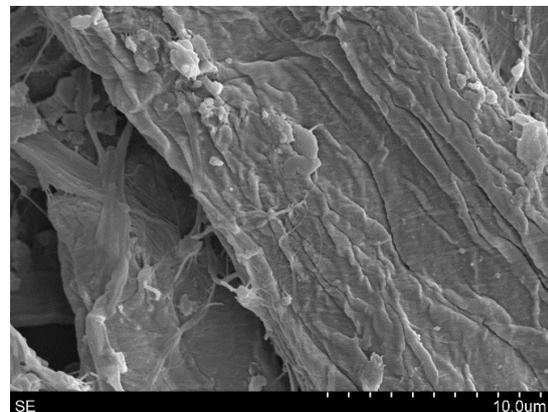


Figura 51. Blanco (x5000)

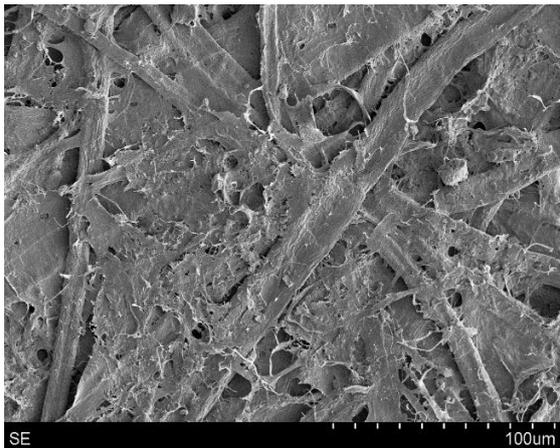


Figura 52. EFB 5% (x500)

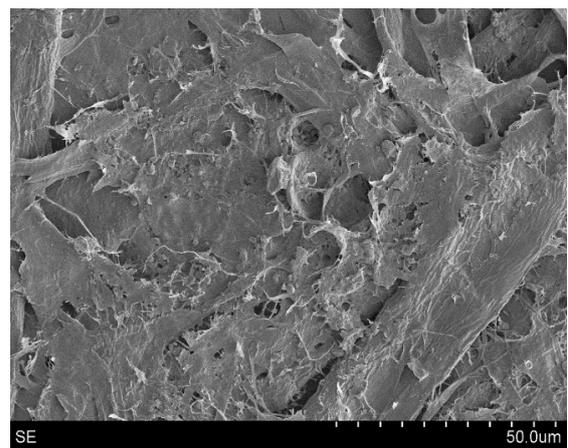


Figura 53. EFB 5% (x1000)

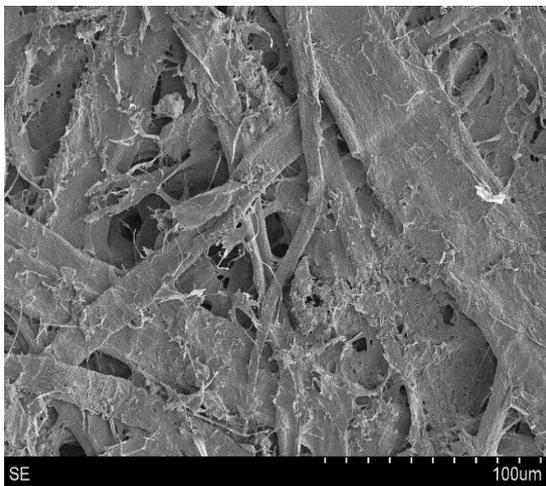


Figura 54. EFB 20% (x500)

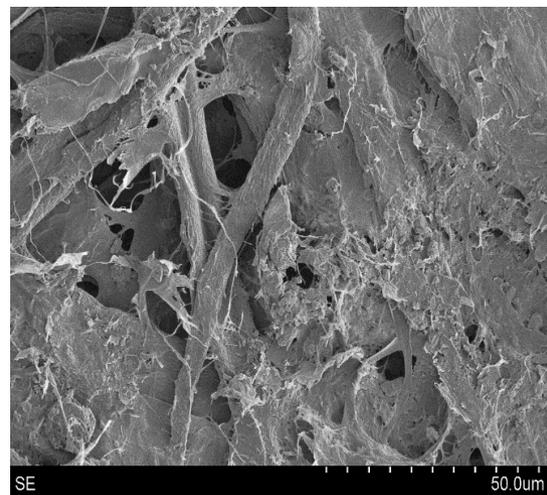


Figura 55. EFB 20% (x1000)

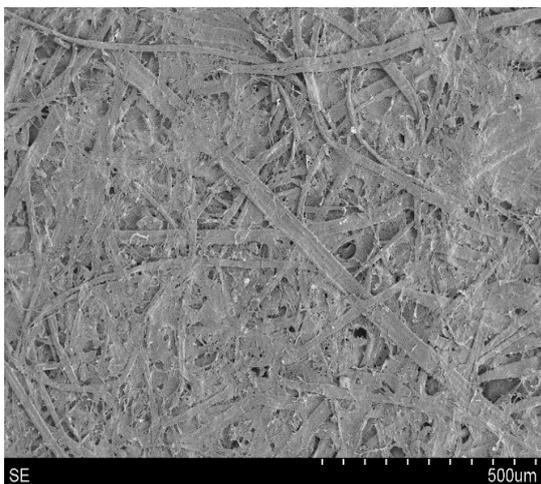


Figura 56. NFC S44 (x100)

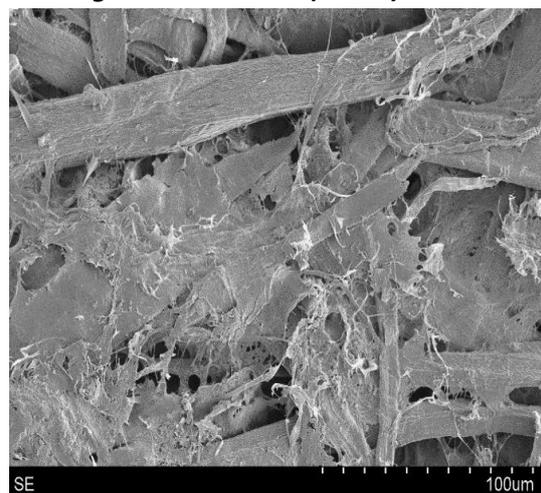


Figura 57. NFC S44 (x500)

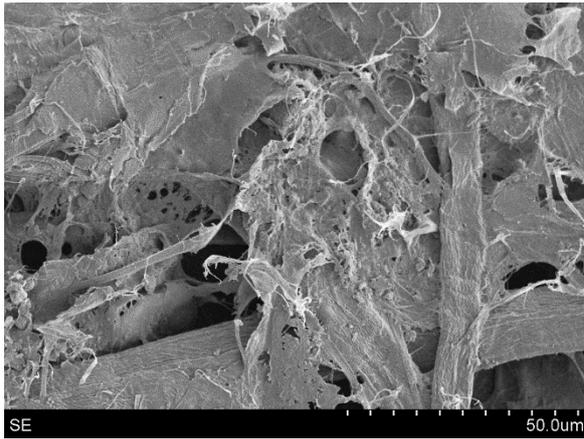


Figura 58. NFC S44 (x1000)

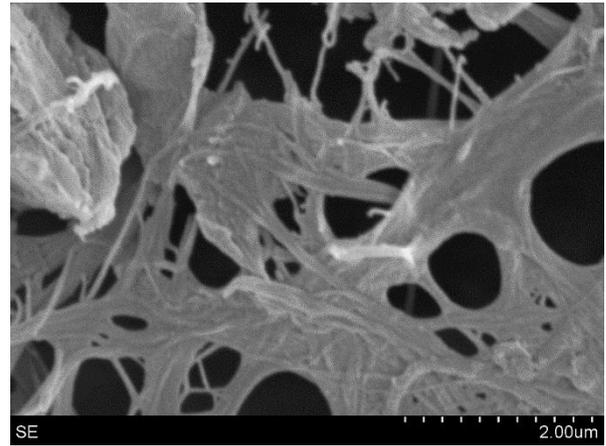


Figura 59. NFC S44 (x2000)

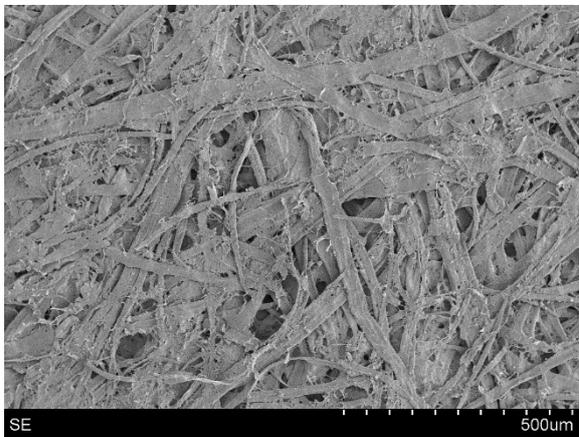


Figura 60. NFC S50 (x100)

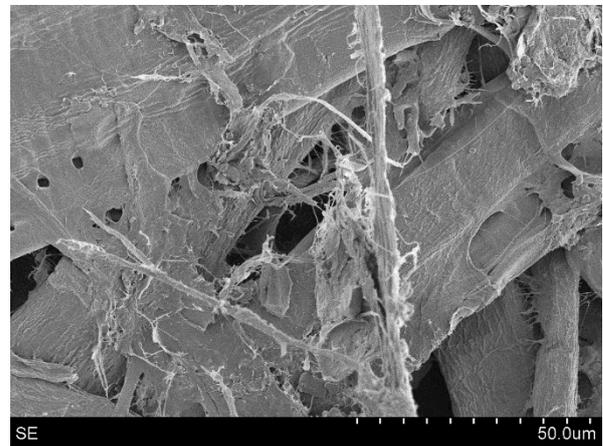


Figura 61. NFC S50 (x1000)

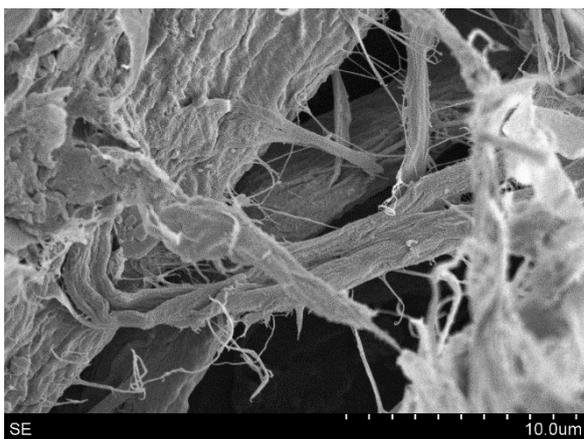


Figura 62. NFC S50 (x5000)

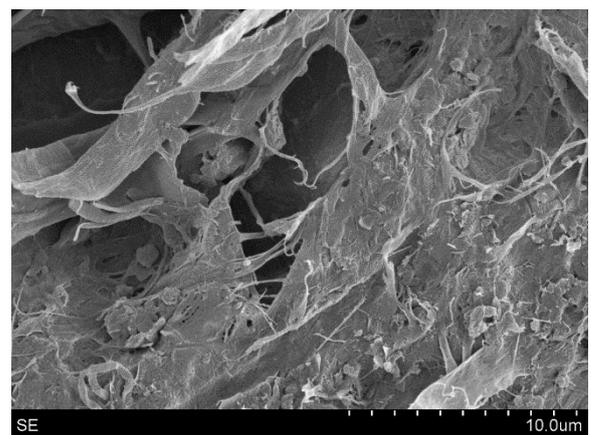


Figura 63. NFC S50 (x5000)

MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRANSMISION (TEM)

Mediante microscopía electrónica de transmisión, se caracterizó la morfología de las suspensiones del material nanocelulósico, de NFCS44 y NFCS50

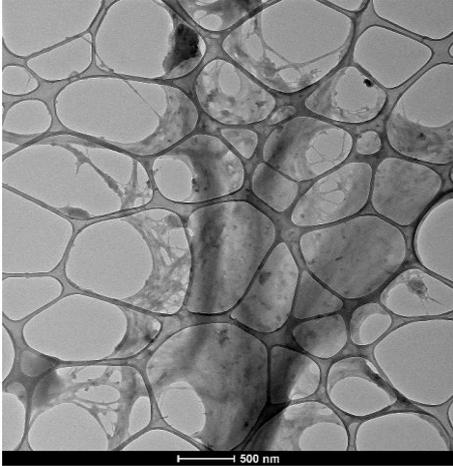


Figura 64. NFC S44

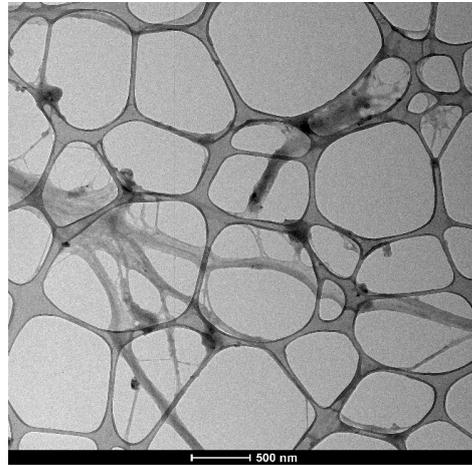


Figura 65. NFC S44



Figura 66. NFC S44

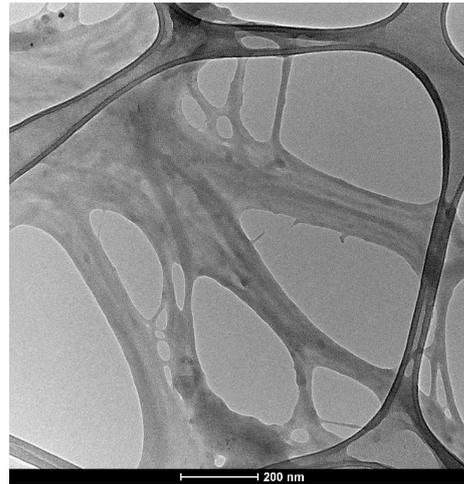


Figura 67. NFC S44

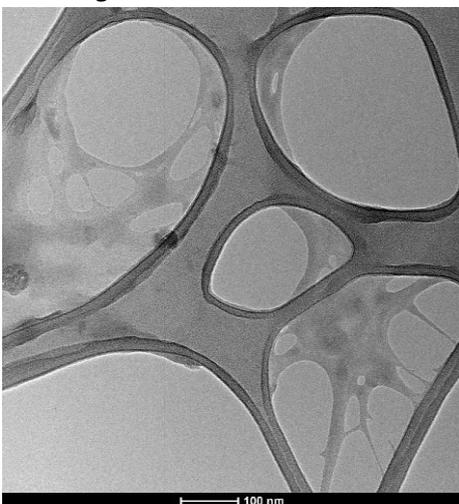


Figura 68. NFC S44

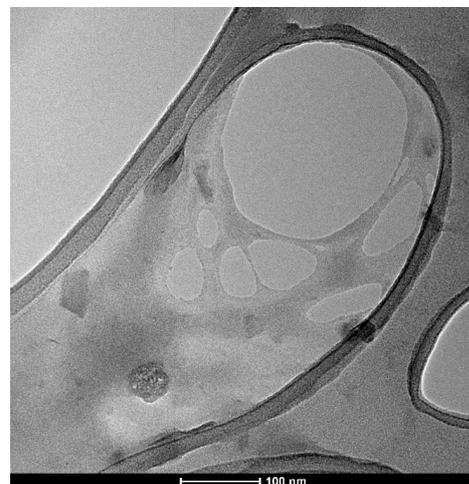


Figura 69. NFC S44

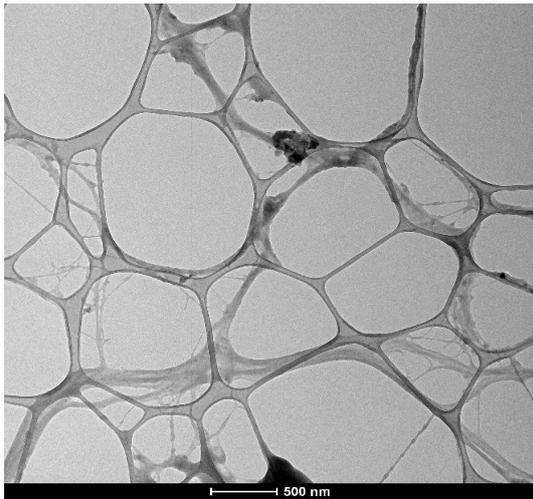


Figura 70. NFC S44

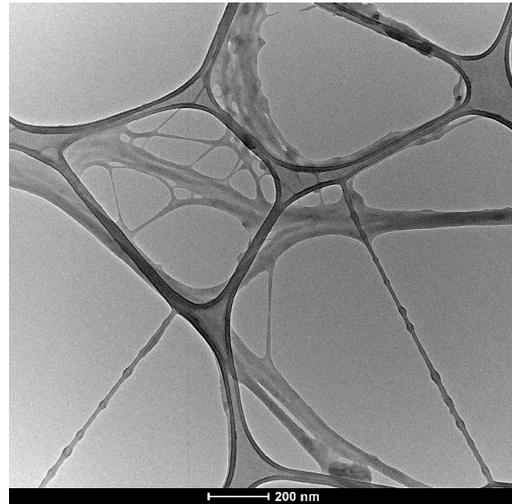


Figura 71. NFC S44

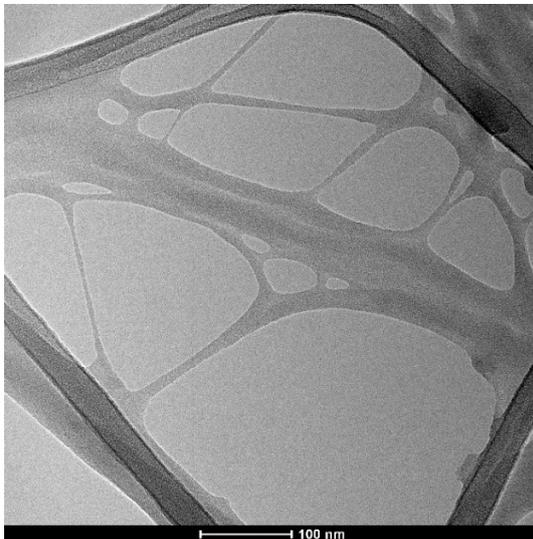


Figura 72. NFC S44

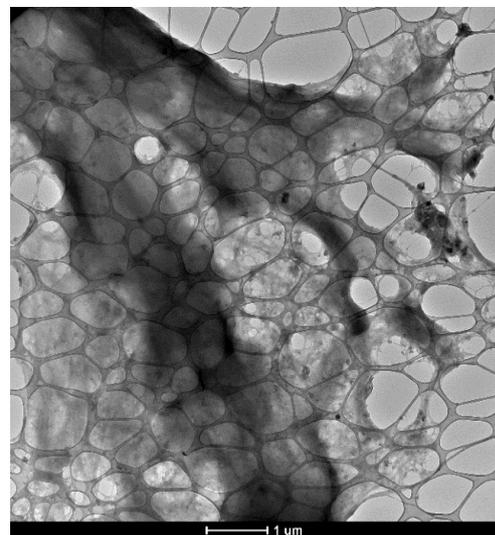


Figura 73. NFC S44

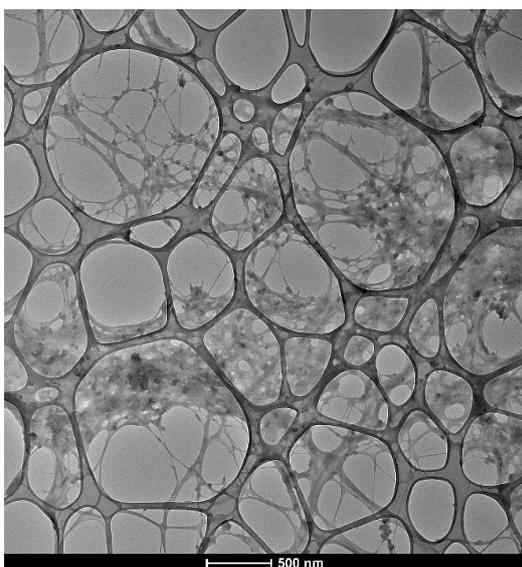


Figura 74. NFC S44

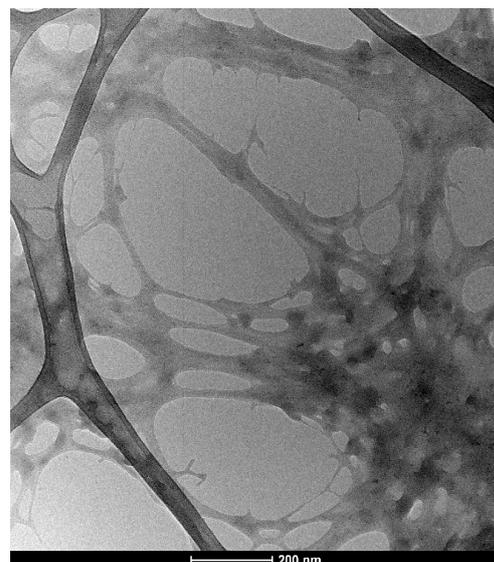


Figura 75. NFC S44

NFC S50

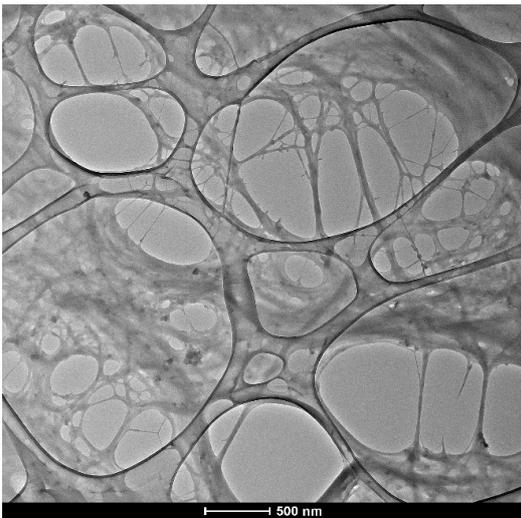


Figura 76. NFC S50

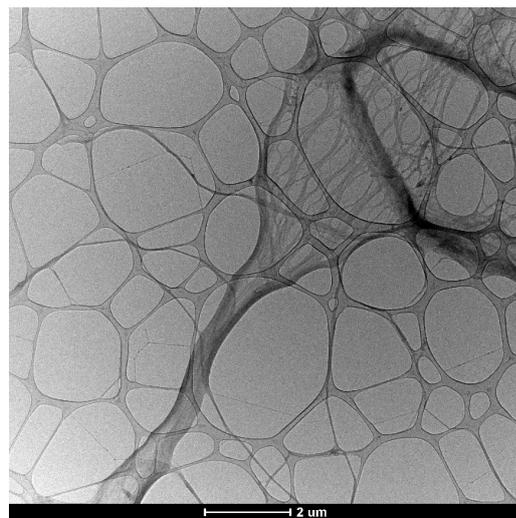


Figura 77. NFC S50

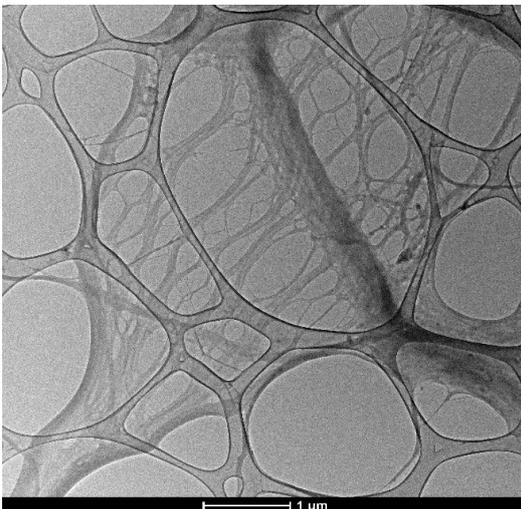


Figura 78. NFC S50

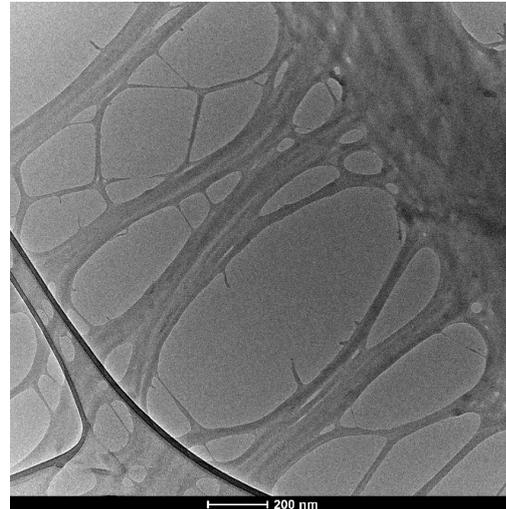


Figura 79. NFC S50

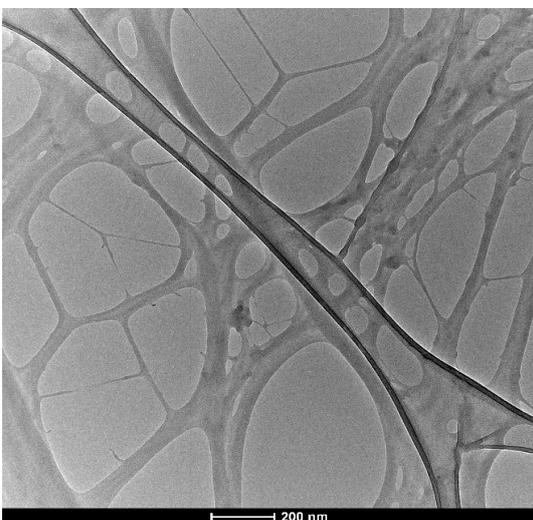


Figura 80. NFC S50

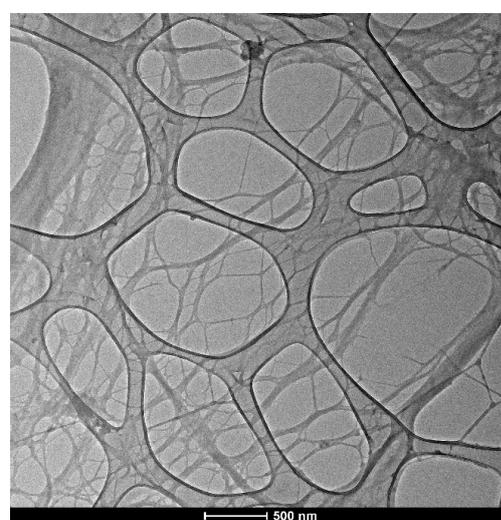


Figura 81. NFC S50

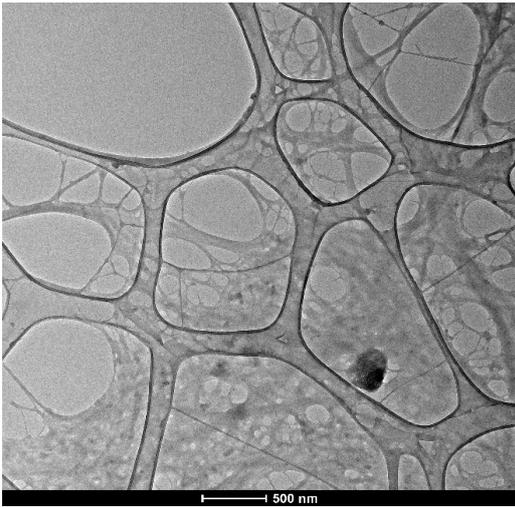


Figura 82. NFC S50

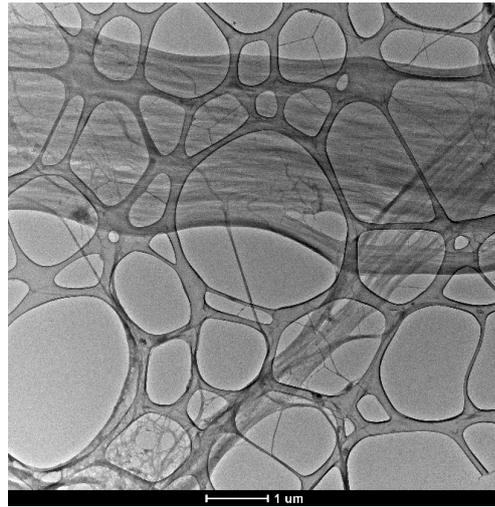


Figura 83. NFC S50

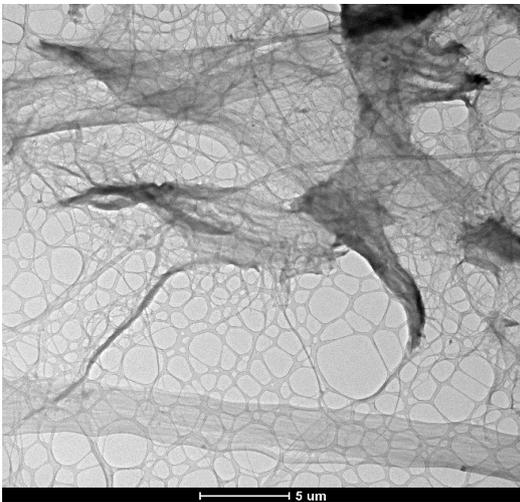


Figura 84. NFC S50

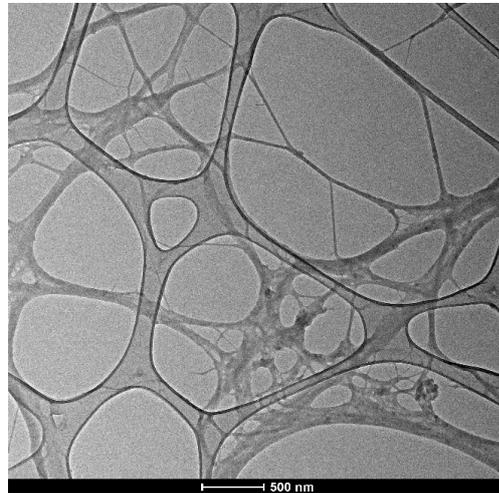


Figura 85. NFC S50

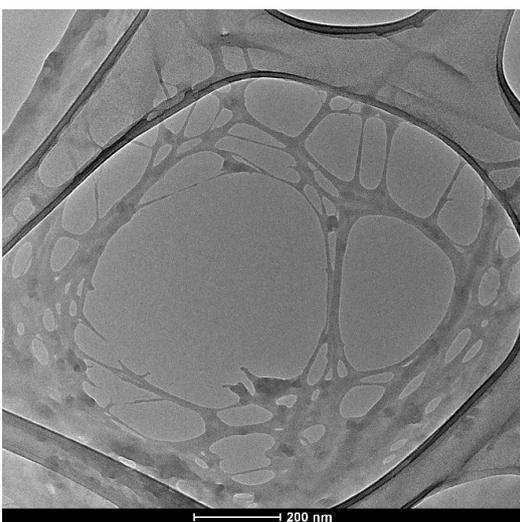


Figura 86. NFC S50

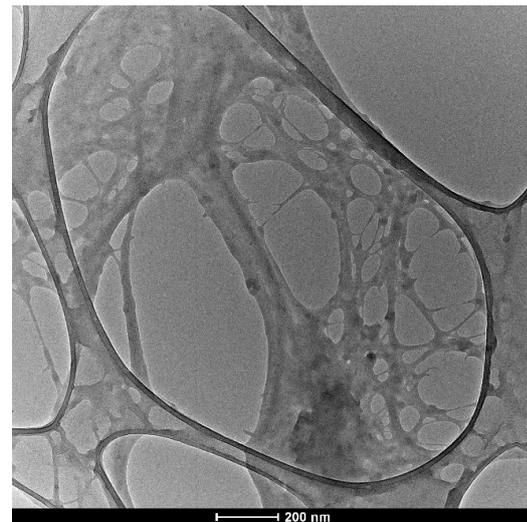


Figura 87. NFC S50