



Maderas. Ciencia y Tecnología

ISSN: 0717-3644

anantias@ubiobio.cl

Universidad del Bío Bío

Chile

Delgado-Aguilar, Marc; Recas, Elena; Puig, Josep; Arbat, Gerard; Pereira, Miguel;  
Vilaseca, Fabiola; Mutjé, Pere

APLICACIÓN DE CELULOSA NANOFIBRILADA, EN MASA Y SUPERFICIE, A LA  
PULPA MECÁNICA DE MUELA DE PIEDRA: UNA SÓLIDA ALTERNATIVA AL  
TRATAMIENTO CLÁSICO DE REFINADO

Maderas. Ciencia y Tecnología, vol. 17, núm. 2, 2015, pp. 293-304

Universidad del Bío Bío

Concepción, Chile

Disponible en: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=48538490008>

- Cómo citar el artículo
- Número completo
- Más información del artículo
- Página de la revista en redalyc.org

redalyc.org

Sistema de Información Científica

Red de Revistas Científicas de América Latina, el Caribe, España y Portugal

Proyecto académico sin fines de lucro, desarrollado bajo la iniciativa de acceso abierto

## APLICACIÓN DE CELULOSA NANOFIBRILADA, EN MASA Y SUPERFICIE, A LA PULPA MECÁNICA DE MUELA DE PIEDRA: UNA SÓLIDA ALTERNATIVA AL TRATAMIENTO CLÁSICO DE REFINADO

### ADDITION OF NANOFIBRILLATED CELLULOSE TO THE STONE GROUNDWOOD SUSPENSIONS AND ON SURFACE: A GOOD ALTERNATIVE TO CLASSIC BEATING PROCESS

*Marc Delgado-Aguilar<sup>1,✶</sup>, Elena Recas<sup>1</sup>, Josep Puig<sup>1</sup>, Gerard Arbat<sup>2</sup>, Miguel Pereira<sup>3</sup>, Fabiola Vilaseca<sup>1</sup>, Pere Mutjé<sup>1</sup>*

#### RESUMEN

Se ha estudiado el efecto de distintos dosajes en masa de nanofibras de celulosa (CNF), comprendidas entre un 0 y un 6%, sobre las propiedades físico-mecánicas del papel obtenido a partir de las fibras de pasta mecánica de muela de piedra (SGW). Los resultados obtenidos se han comparado con el procedimiento convencional de refinado a distintos grados (de 0 a 2500 RPM). Posteriormente se ha estudiado la incidencia que tiene la aplicación superficial de las CNF en superficie, sobre el papel sin CNF en masa y con CNF en masa. Los resultados obtenidos mostraron que la rigidez del papel y su longitud de ruptura aumentaron con el grado de refinado, sin embargo el grado Schopper – Riegler (°SR) aumentó de forma importante dificultando el drenaje. La aportación de CNF en masa también aumentó el °SR y la longitud de ruptura, de esta manera el °SR de un refinado a 1500 rev fue equivalente a un contenido en CNF de entre el 4,5 y 6%, pero su longitud de ruptura resultó ser sensiblemente superior. Puede concluirse que la aplicación de CNF en masa puede contemplarse como una alternativa al refinado mecánico y que la aplicación superficial de CNF permite dotar al papel de mejores propiedades sin afectar a la capacidad de drenaje.

**Palabras clave:** Nanofibras, pulpa mecánica de muela de piedra, fibras celulósicas, refinado, tratamiento superficial.

#### ABSTRACT

The effect of different application amounts of nanofibrillated cellulose (CNF), from 0 to 6%, on the physico-mechanical properties of the paper obtained from stone ground wood pulp fiber has been studied. The results have been compared with the conventional beating process at different degrees (from 0 to 2500 rpm). Afterwards the effect of the application of CNF on the surface, in papers with and without CNF in bulk, has been studied. The results showed that the paper stiffness and breaking length increased with freeness; however the Schopper–Riegler grade (°SR) increased significantly hindering drainage. The contribution of CNF in bulk also increased °SR and breaking length, therefore the °SR beaten at 1500 rev was equivalent to a content of CNF between 4,5 and 6%, but its breaking length was found to be substantially greater. It can be concluded that the CNF in bulk can be viewed as an alternative to mechanical beating and that the application of CNF at the paper surface allows increasing strength properties without affecting the drainage capacity.

**Keywords:** Nanofibers, mechanical pulp, cellulosic fibers, beating, surface treatment

<sup>1</sup> Group LEPAMAP, Depart. of Chemical Engineering, University of Girona, c/M. Girona 17071, Spain.

<sup>2</sup> Dept. of Agricultural Engineering and Food Technology, University of Girona, Girona 17071, Spain.

<sup>3</sup> Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Concepción, c/Barrio Universitario, S/N, Concepción, Chile.

✶ Autor para correspondencia: m.delgado@udg.edu

Recibido: 25.02.2014 Aceptado: 07.07.2014

## INTRODUCCIÓN

A nivel mundial, las superficies forestales tienen una capacidad limitada para producir fibras, principalmente madereras, que requiere la producción de papel. Una de las estrategias, en el caso de las fibras vírgenes, es aumentar el rendimiento fibras/madera para reducir los recursos forestales necesarios. Pero esta estrategia por sí sola no será capaz de solventar el problema. La literatura científico-tecnológica actual señala diferentes estrategias concurrentes que deberá adoptar la industria papelera. A parte de que las fibras recicladas o secundarias tomen cada vez más protagonismo, los gramajes de los papeles descenderán en las próximas décadas y parte de la composición fibrosa será reemplazada por cargas minerales. Esta nueva situación generará estrategias que permitirán la mejora de los enlaces interfibras y fibras/cargas para atender las demandas físico-mecánicas de papeles y cartones. Las propiedades intrínsecas de las fibras, nanoestructuras, nuevos conceptos en la formación de enlaces y avances tecnológicos en las operaciones unitarias papeleras tendrán cada vez mayor relevancia (Hubbe 2014).

La pasta mecánica de muela de piedra (SGW) es un material fibroso (Lennart Salmén 1998), comúnmente preparado a partir de madera blanda, en un proceso que puede alcanzar el rendimiento 98,5% en peso. Las aplicaciones más comunes de la SGW se encuentran en la producción de papel de impresión, papel de periódico, tableros y papeles de embalaje (Hurter 2002). Con frecuencia la SGW se utiliza en formulaciones junto a fibras recicladas. Gracias a estas aplicaciones, la presencia de la SGW en el mercado mundial está garantizada, y tiene un precio muy competitivo (López 2012). Desde un punto de vista de propiedades intrínsecas, las fibras de pulpa de madera presentan una difícil caracterización. Solamente mediante la aplicación de modelos matemáticos de comportamiento es posible determinar la resistencia intrínseca a tracción y el módulo intrínseco de Young en materiales compuestos de SGW (Neagu *et al.* 2006, López *et al.* 2011).

La principal operación unitaria en la fabricación de papel es el refinado de la pulpa. Durante este proceso las fibras son generalmente tratadas por una o más pasadas entre el rotor y el estator de un refino. Las capas exteriores de fibras se fibrilan y algunas fibrillas pasan a formar parte de una suspensión en forma de finos. El refinado permite el hinchamiento de las fibras por hidratación pero además el proceso también disminuye la longitud de la fibra debido al efecto de corte. Al refinar, las fibras adquieren una mayor flexibilidad y superficie específica proporcionando a las fibras sea una mayor capacidad de enlace y que en las últimas etapas del drenaje, cuando la separación entre ellas es la adecuada la cohesión de la hoja de papel mejore sensiblemente (González *et al.* 2012). No obstante, el tratamiento de refinado deteriora físicamente la fibra, lo cual hace junto con la hornificación, que las fibras pierdan capacidad para desarrollar propiedades físico-mecánicas en los futuros ciclos de reciclado.

Las nanofibras de celulosa (CNF), producto de la desestructuración de las propias fibras papeleras, principalmente fibras químicas, se caracterizan por su elevada superficie específica ya que poseen diámetros del orden de nanómetros y longitudes de unos pocos micrómetros. Su constitución química, principalmente celulosa y hemicelulosas, les otorgan gran capacidad de interacción con las fibras papeleras, incluso cuando se trata de fibras lignocelulósicas (Eriksen *et al.* 2008, Alcalá *et al.* 2013, González-Tovar *et al.* 2013).

Desde un punto de vista de sus propiedades intrínsecas, resistencia a tracción y módulo de Young, y con respecto a las fibras papeleras, presentan valores como mínimo 4 o 5 veces superiores (Klemm *et al.* 2011, Alcalá *et al.* 2013).

Las CNF pueden aplicarse en masa en la fabricación de papel (González *et al.* 2012, Alcalá *et al.* 2013, González *et al.* 2013, González-Tovar *et al.* 2013) para provocar un aumento sobre la resistencia a tracción del papel tanto en fibras vírgenes químicas blanqueadas como crudas y quimicotermomecánicas. No obstante, dado que incrementan notablemente las dificultades de drenaje de la suspensión en la mesa de fabricación, existe la alternativa de compatibilizar las CNF en masa y superficie, de forma que las CNF en masa desarrollen su capacidad de enlace sin provocar dificultades excesivas en el drenaje y complementar su acción en superficie (Syverud and Stenius 2009). Otros autores aplicaron CNF en superficie pero no se produjeron mejoras en la resistencia a tracción del papel (Lavoine *et al.* 2014).

En este trabajo, en una primera etapa, se ha comparado el efecto de las CNF aplicadas en masa sobre las propiedades físico-mecánicas del papel obtenido a partir de las fibras SGW y se han comparado los resultados con los obtenidos mediante refinado. Posteriormente se ha estudiado la incidencia que tiene la aplicación superficial de CNF en superficie, sobre el papel sin CNF en masa y con CNF en masa.

## MATERIALES, MÉTODOS Y EQUIPAMIENTO

### Materiales

La SGW (fibra corta) fue suministrada por ZUBIALDE S.A (Azarnazabal, España). Las CNF se obtuvieron a partir de pasta química blanqueada de eucalipto de La Montañesa (Grupo Torraspapel, Zaragoza, España). La oxidación de las nanofibras se realizó en medio básico mediante catálisis TEMPO, con bromuro de sodio (NaBr), y hipoclorito de sodio (NaClO), suministrados por Sigma-Aldrich. El almidón catiónico y la sílice coloidal usados como agentes de retención fueron suministrados por TORRASPAPEL S.A.

## METODOLOGÍA Y EQUIPAMIENTOS

A partir de la SGW, de una parte se prepararon suspensiones y papeles de pulpa refinada y de otra con CNF en masa. Después de la caracterización de las diferentes suspensiones, se fabricaron papeles a partir de cada tipo de suspensión y se determinaron sus propiedades físicas y mecánicas.

La aplicación superficial de CNF mediante un soporte y una vara estándar, se llevó a cabo sobre el papel formado a partir de la pasta sin refinar con y sin NFC.

### Preparación de las nanofibras de celulosa (CNF)

La pulpa de eucalipto, previa desintegración, se refinó a 4000 revoluciones mediante un equipo PFI (NPFI 02 Metrotec S.A.). Seguidamente, se oxidó con hipoclorito sódico (5 y 15 mmol/g para CNF-9 y CNF-14, respectivamente) mediante catálisis TEMPO y temperatura ambiente hasta estabilizar el pH a 10 (Shinoda *et al.* 2012). Una vez oxidadas las fibras de eucalipto, fueron lavadas dos veces mediante filtración. Finalmente, la suspensión se enfrió a temperatura ambiente antes de ser lavadas de nuevo y filtradas. El proceso de fibrilación se llevó a cabo pasando la suspensión de fibra al 1 – 2% en peso por un homogeneizador de alta presión (600bar) (NS1001L PANDA 2K-GEA). El proceso se repitió hasta conseguir un producto en forma de gel. Se prepararon dos tipos de CNF variando la cantidad de agente oxidante, obteniendo por potenciometría, mediante un detector de carga de partículas Mütek de la casa BTG, valores de tasa de carboxilos de 881 (CNF-9) y 1392  $\mu\text{eq-g/g}$  (CNF-14) con un 90 y 95% de rendimiento, respectivamente. La longitud de las CNF-14 es inferior a las de CNF-9 (Shinoda *et al.* 2012). Esto puede favorecer su penetración en el papel frente a las CNF-9, que son más largas, por lo que se emplearán estas para su aplicación superficial.

### Titulación coloidal

La demanda catiónica se determinó mediante una técnica de titulación coloidal desarrollada por Terayama en 1948 y posteriormente aplicada por varios grupos de investigación. (Rouger and Mutjé 1984, Carrasco et al. 1996, Carrasco et al. 1998). La demanda catiónica se determinó titulando con metilgluco-chitosan y la demanda aniónica con polivinil sulfato, usando azul de touluidina como indicador. El proceso se repitió para 2 suspensiones de pasta.

### Preparación de las hojas de papel

La pulpa se desintegró en agua a una consistencia de trabajo del 1,5 wt% en el desintegrador a 180000 revoluciones. A continuación, se concentró la suspensión a una consistencia del 10 wt%. La pulpa al 10 wt% se refinó mecánicamente a 500, 1000, 1500, 2000 y 2500 revoluciones.

En el caso de la SGW con nanofibras de celulosa, 1,5, 3, 4,5 y 6%, las nanofibras fueron añadidas a la suspensión durante el proceso de desintegración hasta 180.000 revoluciones. Para la retención de las CNF, se adicionó un 0,5 wt% de almidón catiónico y un 0,8 wt% de sílice activada, el último para asegurar una buena formación.

Las hojas de papel fueron preparadas en un formador de papel (ISP mod. 7866 FH) según la norma ISO 5269-2.

### Tratamiento superficial

Para la aplicación superficial de las CNF (Lavoine, Desloges et al. 2014) se preparó una suspensión al 0,45 wt% de CNF en agua. La relación volumen de suspensión aplicado superficialmente por unidad de superficie de papel fue de 100cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup> por pasada de varilla. Se efectuaron dos aplicaciones por cara, secando el papel después de cada una. La varilla usada tiene un diámetro de 0,45 cm y se realizó en un equipo diseñado para aplicación superficial (RK PrintCoat Instruments Ltd.).

### Caracterización física, morfológica y físico-mecánica

El grado Schopper se determinó usando un equipo Schopper – Riegler (mod. 95587 PTI) de acuerdo con la norma ISO 5267/1. El *Canadian Standard Freeness* fue calculado mediante una tabla de conversión a partir del grado Schopper – Riegler. La morfología de la pulpa, así como el contenido en finos de esta, fueron determinados usando un equipo MorFi Compact (TechPap).

Las probetas para la caracterización físico – mecánica fueron acondicionadas de acuerdo con la norma ISO 187. Los ensayos a tracción se realizaron en una máquina de ensayos universal Hounsfield 42 equipada con una célula de carga de 2,5 kN. Los ensayos a tracción se realizaron de acuerdo con la ISO 1924-1 y 1924-2. Se estableció una distancia entre las mordazas de 150mm y la velocidad de ensayo fue de 10 mm/min. La precarga fue establecida a 0,01 N. Las dimensiones de las muestras fueron de 15 mm de ancho y 180 mm de largo (10 muestras).

La porosidad se obtuvo con un porosímetro Gurley de acuerdo con la norma ISO 5636/5. La mano se determinó a partir del gramaje y el espesor del papel obtenido. El módulo de Young se obtuvo del ensayo a tracción del papel, según la ISO 527. La elongación y el trabajo de ruptura se obtuvieron mediante el ensayo a tracción 1924-1 y 1924-2.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Caracterización

La pulpa mecánica de muela de piedra, objeto de este estudio, una vez desintegrada y puesta en suspensión presenta una distribución de longitudes que da como resultado una longitud media ponderada en longitud de 643  $\mu$ m. Esta longitud es baja, comparada con la recogida en la bibliografía existente. Ello es debido a que no se ha contabilizado como finos las fibras cuya longitud es igual o superior a 200 $\mu$ m, sino las superiores a 74  $\mu$ m (200 mesh).

Asimismo, se ha podido constatar que el diámetro medio de las fibras es de 26,9µm, la masa lineal media de las fibras es de 0,58 mg/m, un porcentaje de finos del 40,5% y una tasa, en longitud, aspecto de radio del 3,16%. Este parámetro representa la relación entre la longitud total de las macrofibrillas respecto a la longitud total de las fibras y macrofibrillas, y caracteriza la macro fibrilación externa (Huber *et al.* 2008).

Por lo que respecta a su comportamiento superficial, en la tabla 1 se refleja la demanda catiónica de la pulpa SGW y se compara con una pulpa de TMP y una pulpa kraft de fibra larga blanqueada.

**Tabla 1.** Adsorción superficial de metilglico-chitosan de varios tipos de fibras.

Material	DC (µeq-g/g)
SGW	31,42
TMP	23,6
Kraft	8,4

La demanda catiónica es un parámetro que informa sobre la capacidad de enlace de las fibras. Así es conocido que la resistencia a tracción de una hoja de papel de pulpa de SGW es inferior a la de una TMP y ésta inferior a una CTMP. La resistencia de la hoja depende de la resistencia intrínseca de las fibras, magnitud del enlace interfibras y número de enlaces por unidad de volumen que se forman (Marais and Wågberg 2012).

Se constata que la capa formada por la lámina media y la pared primaria, está constituida mayoritariamente por lignina y extractivos. Probablemente estos compuestos deben ser los causantes de la baja capacidad de enlace de SGW y también de su poca capacidad de hidratación y fibrilación superficial. La progresiva eliminación de esta capa, en otros tipos de pulpas incrementa sensiblemente la capacidad de enlace.

### Efecto del refinado

En la tabla 2, se refleja el efecto de la operación de refinado sobre la resistencia a tracción y de drenaje de la pulpa.

**Tabla 2.** Gramaje, parámetros de drenaje y resistencia a tracción para distintos grados de refino.

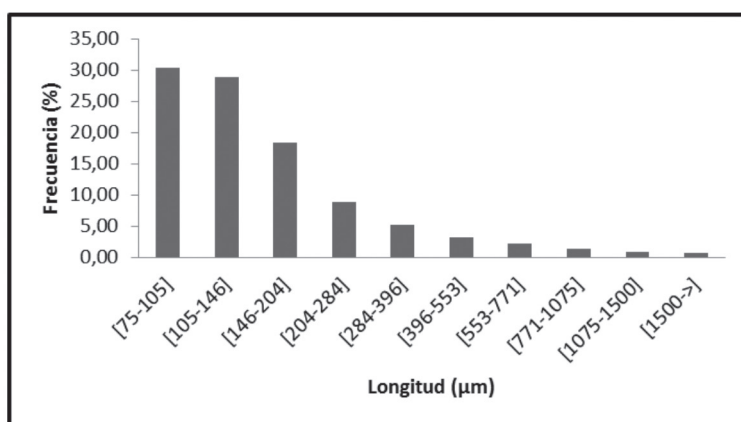
Refino PFI (rev)	Gramaje (g/m <sup>2</sup> )	°SR	CSF (mL)	L <sub>R</sub> (m)	Índice de tracción (N·m/g)
0	75,71 (0,13)	34	371	1190 (107)	11,65 (1,05)
500	75,85 (0,19)	49	214	1425 (96)	13,00 (0,95)
1000	75,93 (0,09)	53	184	1660 (89)	16,25 (0,85)
1500	76,03 (0,06)	58	153	1724 (116)	16,90 (1,15)
2000	75,91 (0,10)	63	127	1950 (101)	19,10 (1,00)
2500	75,69 (0,05)	66	113	1747 (87)	17,15 (0,85)

°SR: Schopper – Riegler degree. CSF: Canadian Standard Freeness.

L<sub>R</sub>: Longitud de ruptura

Como se puede constatar la pulpa mecánica de muela de piedra solamente admite un ligero refinado que conduce a un aumento moderado de sus propiedades mecánicas, comparativamente con la pasta química kraft (González *et al.* 2012, Taipale *et al.* 2010).

Así, el grado de refinado evoluciona linealmente (SR° y CSF) de modo que para alcanzar el máximo valor de longitud de ruptura a 2000 revoluciones el grado SR° se incrementa en 29 unidades. Ello conlleva dificultades de drenaje durante el proceso de fabricación y se diferencia claramente de una pulpa kraft química. Así la longitud de ruptura se incrementa en un 115% con aumentos del grado Schopper – Riegler de 11 unidades para una pulpa química blanqueada refinada a 2000 revoluciones (González *et al.* 2012). Para una pulpa mecánica y para el mismo consumo específico de energía (2000 revoluciones) el incremento de la longitud de ruptura es de solamente un 64%. Ello pone de manifiesto la diferente capacidad de hidratación (hinchamiento y fibrilación) de la pulpa mecánica respecto a la pulpa química. También pone de manifiesto el diferente significado del grado °SR o CSF según se trate de una pulpa mecánica o química. La pulpa mecánica de muela de piedra refinada a 2000 revoluciones presenta la distribución de longitudes ponderadas en longitud que se reflejan en la figura 1.



**Figura 1.** Distribución de longitudes de fibra la pulpa mecánica de muela de piedra de pino refinada a 2000 revoluciones.

Esta pulpa una vez refinada a 2000 revoluciones presenta una longitud media ponderada en longitud de 460 μm, sensiblemente inferior, prácticamente un 29%, a la inicial. Asimismo el diámetro también ha descendido un 15%, pasando a ser de 23 μm. De la misma forma ha descendido la masa lineal, 0,183 mg/m, y se ha incrementado extraordinariamente el porcentaje de finos que resultó ser del 74%. Comparativamente a la pulpa mecánica de pino sin ningún tipo de refino, se puede apreciar que la distribución de longitudes es ligeramente distinta. En el caso de la pulpa refinada a 2000 revoluciones, la mayor proporción de fibras se encuentra en el intervalo de 75 – 105 μm. Morfológicamente, las fibras han evolucionado muy negativamente, ya que la relación de aspecto de éstas ha disminuido considerablemente. Esta evolución explica también el incremento del grado Schopper – Riegler que ha experimentado la pulpa debido principalmente a la presencia de finos, que retardan notablemente el drenaje de la pulpa (Kibblewhite 1972, González *et al.* 2012).

En la tabla 3 se reflejan propiedades derivadas del análisis de la resistencia a tracción tales como el módulo de Young, la elongación máxima experimentada por el papel en el punto de ruptura o bien el trabajo de ruptura. Otro parámetro interesante para analizar el efecto del refino en las pulpas madereras, como es el caso de la mecánica de muela de piedra, es la porosidad Gurley, expresada en segundos.



**Tabla 3.** Módulo de Young, elongación, trabajo de ruptura, porosidad Gurley y mano según el grado de refino.

Refino PFI (rev)	Módulo de Young (GPa)	Elongación (%)	Trabajo de ruptura (kJ/m <sup>3</sup> )	Porosidad Gurley (s)	Mano (cm <sup>3</sup> /g)
0	2,10 (0,15)	0,60 (0,05)	29,20 (3,55)	2,30 (0,40)	2,50
500	2,40 (0,30)	0,65 (0,10)	39,10 (3,55)	4,10 (0,85)	2,45
1000	2,55 (0,25)	0,70 (0,15)	43,40 (1,95)	5,50 (0,90)	2,35
1500	2,65 (0,15)	0,85 (0,15)	48,35 (2,15)	9,30 (1,15)	2,25
2000	2,70 (0,15)	0,95 (0,10)	56,75 (4,30)	13,30 (3,10)	2,20
2500	2,70 (0,25)	0,80 (0,20)	41,05 (1,80)	18,10 (3,25)	2,10

Tal y como se puede observar en la tabla 3, el módulo de Young se incrementa progresivamente hasta 1500 revoluciones. En cuanto a la energía necesaria para romper el papel, expresada como trabajo de ruptura, también se puede apreciar que incrementa siguiendo la línea de la resistencia a tracción o longitud de ruptura.

Si se observan los valores de la mano, se puede apreciar que ésta disminuye a medida que se incrementa la agresividad del refino. Así pues, la densidad aumenta ya que las fibras tienen más capacidad de interacción. Puesto que la densidad aumenta y se trabaja a un gramaje de papel constante, es de esperar que la porosidad aumente. El tamaño de poro es cada vez menor y eso dificulta el paso del aire a través de ellos.

#### Efecto de las CNF en masa

En la tabla 4, se reflejan las propiedades de drenaje (°SR y CSF) y las propiedades de resistencia a tracción (índice de tracción y longitud de ruptura).

**Tabla 4.** Gramaje, parámetros de drenaje y resistencia a tracción para distintos contenidos en nanofibras de celulosa.

CNF (%)	Gramaje (g/m <sup>2</sup> )	°SR	CSF (mL)	L <sub>R</sub> (m)	Índice de tracción (N·m/g)
0	75,71 (0,13)	34	371	1190 (107)	11,65 (1,05)
1,5	75,68 (0,16)	40	298	1487 (97)	14,55 (0,95)
3	75,83 (0,09)	49	214	1903 (111)	18,65 (1,10)
4,5	75,36 (0,19)	55	171	2363 (103)	23,15 (1,00)
6	75,78 (0,23)	61	137	2757 (99)	27,05 (0,95)

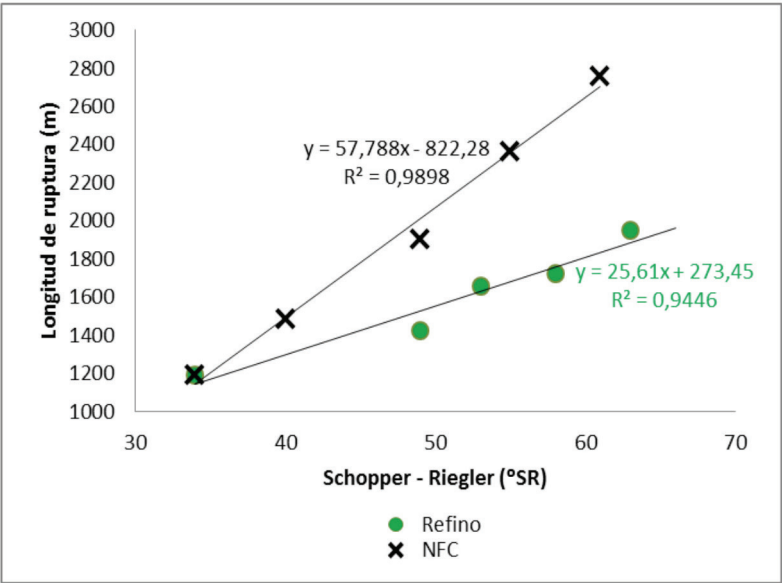
°SR: Schopper – Riegler degree. CSF: Canadian Standard Freeness.

L<sub>R</sub>: Longitud de ruptura

A partir de estos resultados se constatan incrementos muy importantes de la resistencia a tracción, casi un 60% para un 3% de CNF respecto al 0% de CNF (fibra sin tratar) y de un 45% al pasar de un 3 a un 6% de CNF. Estos incrementos son comparables a los que se producen con fibras vírgenes blanqueadas que presentan una superficie que interacciona con las CNF radicalmente distinta (Alcalá *et al.* 2013, González *et al.* 2013). Partiendo de SGW sin refinar, la adición de un 6% de CNF provoca que la longitud de ruptura inicial se multiplique por 2,3). La buena interacción entre fibras lignocelulósicas y CNF también fue observada por Alcalá *et al.* 2013 y González *et al.* 2013. Este fuerte incremento se produce a costa de un importante aumento del grado Schopper – Riegler que con un 6% de CNF se incrementa en 27 unidades. El grado SR evoluciona linealmente en función de la adición de nanofibras de celulosa debido a la gran superficie específica y capacidad de retención de agua de las CNF.



En la figura 2 se puede apreciar un gráfico comparativo donde se representa la longitud de ruptura en función del grado Schopper – Riegler, para suspensiones refinadas y con nanofibras de celulosa en masa.



**Figura 2.** Comparación entre la evolución del Schopper Riegler (°SR) y la longitud de ruptura para ambos tratamientos.

Observando la tendencia de la longitud de ruptura en función del grado Schopper, se constata que el crecimiento para los papeles con CNF en masa es mayor que para el papel obtenido de la pulpa refinada. De la regresión de ambas tendencias resulta una ecuación mediante la cual es posible establecer cuatro niveles de grado Schopper (45, 50, 55 y 60) para comparar las longitudes de ruptura para los diferentes casos. En la tabla 5 se reflejan datos calculados, referentes a los 4 grados °SR establecidos.

**Tabla 5.** Comparación entre la longitud de ruptura y el Schopper -Riegler (°SR) para el refino y las nanofibras de celulosa (CNF).

°SR	Mediante refino		Mediante adición de CNF	
	Revoluciones	LR (m)	%CNF	LR (m)
45	551	1426	2,4	1778
50	903	1554	3,5	2067
55	1256	1682	4,6	2356
60	1609	1810	5,6	2645

Como se observa, el valor del grado °SR según provenga del refinado mecánico o de la incorporación de CNF en masa tiene efectos distintos sobre la longitud de ruptura y por supuesto sobre los enlaces desarrollados entre fibras. Además, como se refleja en la figura 2, la divergencia entre la pulpa refinada y los correspondientes porcentajes de CNF se acentúa llegando para 60°SR a ser de más del 66%. Probablemente ello se debe a que la fibra refinada a 60°SR ha experimentado un deterioro, que incluso puede afectar a su resistencia intrínseca, mientras que las fibras de la suspensión con CNF permanecen morfológicamente intactas. Además, probablemente, los enlaces fibra-fibra en el caso de la SGW refinada tendrán una magnitud inferior a los fibra-CNF-fibra dada su diferente naturaleza superficial. Finalmente, parece también claro que el número de enlace por unidad de volumen sería mayor en el caso de las CNF dada su mayor superficie específica (Marais and Wågberg 2012).

Por otra parte, aunque la dificultad de drenaje sea del mismo orden, probablemente se deben a dos efectos bien distintos. En el caso de SGW refinada se debe a la hidratación y presencia de finos en la suspensión mientras que en el caso de SGW-CNF principalmente al efecto de la SGW sin refinar y a la capacidad de retención de agua que presentan las CNF, adicionalmente a su capacidad de enlace.

Optimizando la selección de CNF y la cantidad de agentes de retención, es posible evitar problemas de drenaje sin que afecte al incremento de resistencia a tracción observado (Taipale *et al.* 2010).

En la tabla 6 se reflejan los valores de módulo de Young, elongación, trabajo de ruptura, porosidad Gurley y mano.

**Tabla 6.** Módulo de Young, elongación, trabajo de ruptura, porosidad Gurley y mano según el contenido en CNF.

CNF (%)	Módulo de Young (GPa)	Elongación (%)	Trabajo de rotura (kJ/m <sup>3</sup> )	Porosidad Gurley (s)	Mano (cm <sup>3</sup> /g)
0	2,10 (0,15)	0,60 (0,05)	29,20 (3,55)	2,30 (0,40)	2,50
1,5	2,15 (0,05)	0,71 (0,05)	31,55 (2,15)	5,30 (0,35)	2,45
3	2,25 (0,10)	0,83 (0,15)	34,90 (4,10)	9,45 (0,45)	2,35
4,5	2,35 (0,25)	1,03 (0,30)	39,85 (3,85)	12,15 (0,75)	2,25
6	2,55 (0,25)	1,17 (0,25)	45,40 (3,70)	16,00 (0,55)	2,20

Como se constata en la tabla 6, las propiedades derivadas del ensayo a tracción, como son el módulo de Young y el trabajo de ruptura, también van en aumento a medida que se incrementa el porcentaje de CNF. Comparando los valores del módulo de Young de las fibras refinadas con las fibras con CNF en masa, se observa que en el caso de las fibras refinadas la rigidez aumenta linealmente hasta 1500 revoluciones. A partir de este valor, aparece un punto de inflexión debido al deterioro de las fibras que ocasiona el refino mecánico. En el caso del módulo de Young para las fibras que contienen CNF en masa, la tendencia es en aumento sin ningún punto de inflexión aparente. Esto es debido a que en el segundo caso, las fibras no sufren deterioro alguno y la rigidez viene proporcionada por los enlaces fibra-CNF-fibra. En el caso de la mano, ésta decrece debido a la capacidad de las CNF para adsorberse en las fibras de SGW sin afectar excesivamente al volumen total del papel. En cuanto a la porosidad Gurley, se puede observar que el tiempo de ensayo también aumenta, indicativo de que el papel es menos poroso.

Estableciendo un paralelismo entre las pastas refinadas mediante el PFI y las pastas que contienen nanofibras de celulosa en masa, se puede observar que para un 3% de CNF, la porosidad Gurley es del orden de 10 segundos. Si se observa la tabla 2, una porosidad de este orden se sitúa en 1500 revoluciones de refino. Así pues, se constata que en cuanto a morfología del papel, ambos son parecidos con la diferencia que en el caso del tratamiento con un 3% de nanofibras de celulosa, las fibras del soporte no se ven afectadas y la longitud de ruptura es mayor.

### Efecto del tratamiento superficial

La aplicación de CNF-14 en la superficie del papel genera un incremento de la longitud de ruptura en el papel soporte del 30% y 37% respecto a las longitudes de ruptura iniciales. Ello indica que las CNF han penetrado en la estructura porosa del papel y que han desarrollado su capacidad de enlace, tabla 7.

**Tabla 7.** Incremento del gramaje, grado Schopper – Riegler y parámetros de resistencia a tracción antes y después de aplicar CNF superficialmente.

CNF (%)	Incremento de gramaje (g/m <sup>2</sup> )	°SR	L <sub>R</sub> (m)	Índice de tracción (N·m/g)
0	0,42	34	1549 (91)	15,20 (0,89)
3	0,36	49	2606 (113)	25,55 (1,11)

°SR: Schopper – Riegler degree. CNF: nanofibras de celulosa.

L<sub>R</sub>: Longitud de ruptura

En el caso de SGW sin refinar y sin CNF en masa la longitud de ruptura alcanzada es equivalente a un refinado ligeramente inferior a 1000 revoluciones, mientras que en el caso de un soporte con un 3% de CNF, 2606 metros, equivale a un papel con prácticamente un 6% de CNF-9 en masa. En uno y otro caso se alcanzan estos resultados sin una disminución excesiva de la porosidad del papel, tabla 8.

**Tabla 8.** Propiedades del análisis de la resistencia a tracción, porosidad y mano al aplicar CNF superficialmente.

CNF (%)	Módulo de Young (GPa)	Elongación (%)	Trabajo de rotura (kJ/m <sup>3</sup> )	Porosidad Gurley (s)	Mano (cm <sup>3</sup> /g)
0	2,15 (0,15)	0,93 (0,11)	35,65 (3,45)	5,30 (0,30)	2,40
3	2,50 (0,20)	1,16 (0,15)	43,41 (2,85)	11,10 (0,10)	2,29

La aplicación también incrementa moderadamente la rigidez del papel, del orden del 10% para el caso de un 3% de CNF-9 en masa y mucho menor para SGW sin CNF en masa.

Como se constata en la tabla 7, ambas muestras experimentan un ligero aumento de gramaje. Este es un buen indicativo de que las nanofibras de celulosa aplicadas superficialmente sobre el soporte de SGW se han fijado correctamente. Un dato importante es que el incremento de gramaje en el caso del soporte sin CNF en masa es mayor. Esto es debido al tamaño de poro del papel. El soporte que contiene un 3% de nanofibras de celulosa en masa tiene el poro menor que el soporte sin tratar. Así pues, la facilidad de penetración de las nanofibras superficiales es mayor en el caso del soporte sin CNF en masa.

## CONCLUSIONES

El refino mecánico convencional provoca un deterioro significativo en las fibras, incrementando su grado Schopper – Riegler en un 10% aproximadamente cada 500 revoluciones de refinado y provocando una inflexión en las propiedades a tracción cuando se llega a agresividades de refinado mayores.

En cuanto a la aplicación de nanofibras de celulosa en masa, la resistencia a tracción incrementa sin punto de inflexión alguno, ya que las fibras no sufren ningún deterioro. La capacidad de drenaje también se ven afectadas pero, para un mismo grado Schopper – Riegler, la resistencia a tracción es mayor que para las fibras refinadas.

Se ha observado que la aplicación de nanofibras de celulosa en superficie dota al papel de mayores propiedades sin afectar a la capacidad de drenaje, ya que se trata de un tratamiento post-formación del papel. Se han conseguido propiedades próximas a papeles con un 6% de nanofibras de celulosa en masa con 12 grados Schopper – Riegler menos.

La evolución de SGW mediante la adición de CNF en masa y superficie representa una alternativa al refinado clásico. Adicionalmente, este hecho representa una clara aportación a la industria del reciclado del papel usado.

## BIBLIOGRAFÍA

**Alcalá, M.; González, I.; Boufi, S.; Vilaseca, F.; Mutjé, P. 2013.** All-cellulose composites from unbleached hardwood kraft pulp reinforced with nanofibrillated cellulose. *Cellulose* 20(6): 2909-2921.

**Carrasco, F.; Mutje, P.; Pelach, M. 1996.** Refining of bleached cellulosic pulps: characterization by application of the colloidal titration technique. *Wood Science and Technology* 30(4): 227-236.

**Carrasco, F.; Mutjé, P.; Pelach, M. 1998.** Control of retention in paper-making by colloid titration and zeta potential techniques. *Wood Science and Technology* 32(2): 145-155.

**Eriksen, O.; Syverud, K.; Gregersen, O. 2008.** The use of microfibrillated cellulose produced from kraft pulp as strength enhancer in TMP paper. *Nordic Pulp & Paper Research Journal* 23(3): 299-304.

**González, I.; Boufi, S.; Pèlach, M.; Alcalà, M.; Vilaseca, F.; Mutjé, P. 2012.** Nanofibrillated cellulose as paper additive in eucalyptus pulps. *BioResources* 7(4): 5167-5180.

**González, I.; Vilaseca, F.; Alcalá, M.; Pèlach, M.; Boufi, S.; Mutjé, P. 2013.** Effect of the combination of biobeating and NFC on the physico-mechanical properties of paper. *Cellulose* 20(3): 1425-1435.

**González Tovar, I.; Alcalà, M.; Arbat Pujolràs, G.; Vilaseca Morera, F.; Mutjé Pujol, P. 2013.** Suitability of Rapeseed Chemithermomechanical Pulp as Raw Material in Papermaking. *BioResources* 8(2): 1697-1708.

**Hubbe, M. A. 2014.** Prospects for maintaining strength of paper and paperboard products while using less forest resources: A Review. *BioResources* 1(9): 1787-1823.

**Huber, P. ; Carré, B. ; Petit-Conil, M. 2008.** The influence of TMP fibre flexibility on flocculation and formation. *BioResources*, 3(4), 1218-1227.

**Hurter, R. W. 2002.** Nonwood Fiber Content Papers - Part 2: Unbleached Papers Physical Properties. Hurter, R, Ontario, Canada.

**ISO 527.** Determination of tensile properties.

**ISO 1924-1.** Paper and board – Determination of tensile properties – Part 1: Constant rate of loading method.

**ISO 1924-2.** Paper and board – Determination of tensile properties – Part 2: Constant rate of elongation method.

**ISO 5269-2.** Preparation of laboratory sheets for physical testing – Part 2: Rapid-Köthen method.

**ISO 5636-5.** Paper and board – Determination of air permeance and air resistance (medium range) – Part 5: Gurley method.

**Kibblewhite, R.P. 1972.** Effect of beating on fibre morphology and fibre surface structure. *Appita* 26(3): 196-202

**Klemm, D.; Kramer, F.; Moritz, S.; Lindström, T.; Ankerfors, M.; Gray, D.; Dorris, A. 2011.** Nanocelluloses: A New Family of Nature-Based Materials. *Angewandte Chemie International Edition* 50(24): 5438-5466.

**Lavoine, N.; Desloges, I.; Khelifi, B.; Bras, J. 2014.** Impact of different coating processes of microfibrillated cellulose on the mechanical and barrier properties of paper. *Journal of Materials Science* 49(7): 2879-2893.

**Lennart Salmén, M.L.; Härkönen, E.; Sundholm, J. 1998.** Fundamentals of mechanical pulping. Mechanical pulping. Finland Pulping and P. R. I. Jan Sundholm, Helsinki.

**López, J. P. 2012.** Materiales compuestos de matriz termoplástica con refuerzo de fibras lignocelulósicas de alto rendimiento. PhD, Universitat de Girona, España.

**López, J.P.; Méndez, J.A.; El Mansouri, N.E; Mutjé, P.; Vilaseca, F. 2011.** Mean Intrinsic tensile properties of stone groundwood fibers from softwood. *BioResources* 6(4): 3188- 3200.

**Marais, A.; Wågberg, L. 2012.** The use of polymeric amines to enhance the mechanical properties of lignocellulosic fibrous networks. *Cellulose* 19(4): 1437-1447.

**Neagu, R. C.; Gamstedt, E.K.; Berthold, F. 2006.** Stiffness contribution of various wood fibers to composite materials. *Journal of Composite Materials* 40(8): 663-699.

**Rouger, J.; Mutjé, P. 1984.** Correlation between the cellulose fibres beating and the fixation of a soluble cationic polymer. *British Polymer Journal* 16(2): 83-86.

**Shinoda, R.; Saito, T.; Okita, T; Isogai, A. 2012.** Relationship between length and degree of polymerization of TEMPO-oxidized cellulose nanofibrils. *Biomacromolecules* 13(3): 842-849.

**Syverud, K.; Stenius, P. 2009.** Strength and barrier properties of MFC films. *Cellulose* 16(1): 75-85.

**Taipale, T.; Osterberg, M.; Nykanen, A.; Ruokolainen, J.; Laine, J. 2010.** Effect of microfibrillated cellulose and fines on the drainage of kraft pulp suspension and paper strength. *Cellulose* 17(5): 1005-1020.