

Universidad Nacional de Misiones. Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales. Doctorado en Ciencias Aplicadas

*Doctoranda*  
**Ing. Qca. Nanci Vanesa EHMAN**

## **Nanocelulosa a partir de residuos agro y forestoindustriales**

**Tesis de Doctorado presentada para obtener el título de  
“Doctor en Ciencias Aplicadas”**

*Directora*  
**Dra. María Cristina AREA**

**Posadas, 2019**



Esta obra está licenciada bajo Licencia Creative Commons (CC) Atribución-NoComercial-Compartir Igual 4.0 Internacional <https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>



Universidad Nacional de Misiones  
Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales



# NANOCELULOSA A PARTIR DE RESIDUOS AGRO Y FORESTOINDUSTRIALES

Ing. Qca. Nanci Vanesa EHMAN

Tesis presentada a la Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales  
de la Universidad Nacional de Misiones para optar al grado académico de

**DOCTOR EN CIENCIAS APLICADAS**

Posadas, República Argentina

2019

Directora

Dra. María Cristina AREA

**TRIBUNAL EXAMINADOR (Resolución Consejo Directivo N° 473/18)**

Dra. Liliana Beatriz MANFREDI (INTEMA-UNMdP)

Dr. Oscar Alfredo ALBANI (IMAM-FCEQyN-UNaM)

Dr. David Leopoldo BRUSILOVSKY (IMAM-FCEQyN-UNaM)

Posadas, Jueves 14 de marzo de 2019

# **NANOCELULOSA A PARTIR DE RESIDUOS AGRO Y FORESTOINDUSTRIALES**

**Ing. Qca. Nanci Vanesa EHMAN**

Lugar de desarrollo del trabajo de tesis

Instituto de Materiales de Misiones (IMAM) UNaM-CONICET

Programa de Celulosa y Papel (PROCYP)

Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales (UNaM)

Félix de azara 1552 – Posadas – Misiones - Argentina

[procyp@fceqyn.unam.edu.ar](mailto:procyp@fceqyn.unam.edu.ar)

## **COMISIÓN DE SUPERVISIÓN**

Dra. Mirta Aranguren      Universidad Nacional de Mar Del Plata

Dra. Mirtha Maximino      Universidad Nacional de Santa Fé

Dr. David Brusilovsky      Universidad Nacional de Misiones

**CARRERA DE DOCTORADO EN CIENCIAS APLICADAS**

Proyecto de Carrera N° 10933/11

Con reconocimiento de la Comisión Nacional de Evaluación y Acreditación

Universitaria (CONEAU) N° 344/11

## **AGRADECIMIENTOS**

A mi directora la Dra. María Cristina Area por confiar en mí y darme esta gran oportunidad en algo que tanto me gusta hacer, que es investigar. Gracias por el compromiso con mi trabajo y por el acompañamiento durante todos estos años.

Al Dr. Fernando Felissia por la paciencia y la predisposición eterna en el laboratorio. Gracias por las enseñanzas otorgadas durante todo este período.

Al profesor Carlos por todos los años que pudimos compartir en el PROCYP, por las numerosas anécdotas y por haber hecho el ambiente laboral más entretenido.

A la Dra. María Vallejos por toda la predisposición y toda la ayuda durante mi doctorado.

A mi comisión de supervisión Dr. David Brusilovsky, Dra. Mirtha Maximino y Dra. Mirta Aranguren por el tiempo brindado y por las recomendaciones. A la Dra. Alicia Ares y a todo el equipo que integra el Doctorado en Ciencias Aplicadas por el trabajo impecable realizado desde el momento de inscripción hasta el final del desarrollo de la tesis.

Al Dr. Pere Mutje, al Dr. Marc Delgado-Aguilar y al Dr. Quím Tarrés por la cordial hospitalidad recibida durante mi estancia de investigación en los laboratorios LEPAMAP en la Universidad de Girona. Al Dr. Paulo Ferreira y a la Msc. Ana Lourenco por la ayuda otorgada y la atención recibida durante mi instancia de investigación realizada en la Universidad de Coimbra.

A “Los chicos del fondo” (Juan, Cami, Juli y Javi), en especial a Juan y Cami (Die Chicken) por los momentos compartidos (buenos y malos), por estar siempre y por tantas risas. Ojalá podamos conservar esta amistad por muchos años más. A mis compañeros del PROCYP por los buenos momentos y risas compartidas, y un cariño especial a Julieta por el buen compañerismo y respeto siempre.

A mis amigos de la vida Romi, Maru Caste, Maru Fiti, Marielita, Anto, Caro, Gallo y Vale por toda la amistad brindada durante tantos años. Por siempre apoyarme con todo y estar conmigo en todos los momentos de mi vida.

A mi familia, mis padres y mis hermanos. Sin ustedes apoyándome no hubiera logrado todo esto. Gracias por confiar en mí y por siempre animarme en todas las decisiones.

A Diego, mi apoyo incondicional durante todos estos años.

***“Sólo aquellos que intentan lo absurdo pueden lograr lo imposible”***

***Albert Einstein (1879-1955)***

## **ÍNDICE DE CONTENIDOS**

<b>LISTA DE ABREVIATURAS .....</b>	<b>6</b>
<b>RESUMEN.....</b>	<b>7</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>13</b>
<b>CAPÍTULO 1: ANTECEDENTES .....</b>	<b>19</b>
1.1 NANOMATERIALES .....	19
1.2 FIBRAS LIGNOCELULÓSICAS.....	20
1.3 NANOCELULOSA .....	26
1.4 CARACTERIZACIÓN DE LA LCNF .....	37
1.5 HIDROGELES DE CELULOSA Y NANOCELULOSA .....	51
1.6 CAMPOS DE APLICACIÓN DE LAS LNFC .....	53
1.7 NANOFIBRAS LIGNOCELULÓSICAS EN EL MARCO DE UNA BIORREFINERÍA FORESTAL.....	55
1.8 NANOFIBRAS LIGNOCELULÓSICAS DENTRO DE LA INDUSTRIA CELULÓSICO-PAPELERA .....	58
<b>CAPÍTULO 2: HIPÓTESIS Y OBJETIVOS .....</b>	<b>61</b>
HIPÓTESIS.....	61
OBJETIVO GENERAL.....	61
OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	61
<b>CAPÍTULO 3: MATERIALES Y MÉTODOS.....</b>	<b>62</b>
3.1 MATERIALES .....	62
3.2 MÉTODOS .....	64
3.2.1 PARTE 1: PRODUCCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LNFC .....	65
3.2.2 PARTE 2: APLICACIÓN DE LNFC EN PAPELES.....	82
<b>3.2.3 CARACTERIZACIÓN DE PAPELES: PROPIEDADES FÍSICO-MECÁNICAS.....</b>	<b>83</b>
<b>CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>87</b>
4.1 EVALUACIÓN DEL NIVEL DE OXIDACIÓN TEMPO SOBRE LAS PROPIEDADES FINALES DE LA LNFC .....	87
4.2 INFLUENCIA DEL NÚMERO DE KAPPA Y CONTENIDO DE HEMICELULOSAS EN LAS PULPAS INICIALES SOBRE LAS PROPIEDADES FINALES DE LAS LNFC .....	95
4.3 INFLUENCIA DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA INICIAL SOBRE LAS PROPIEDADES FINALES DE LAS LNFC .....	99
<b>CAPÍTULO 5: APLICACIÓN DE LNFC EN PAPELES.....</b>	<b>120</b>
5.1 APLICACIÓN SUPERFICIAL DE LNFC EN UN PAPEL DE IMPRESIÓN Y ESCRITURA.....	120
5.2 APLICACIÓN DE LCNF EN MASA SOBRE UN EMPASTE PARA CARTÓN .....	123
<b>CAPÍTULO 6: CONCLUSIONES.....</b>	<b>131</b>
<b>PROYECTOS DONDE SE DESARROLLÓ LA PRESENTE TESIS DOCTORAL .....</b>	<b>147</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>FIGURA 1.1</b> MERCADO GLOBAL DE NANOMATERIALES 2014-2022 [3] .....	19
<b>FIGURA 1.2</b> SECCIÓN DE LA CADENA DE CELULOSA. ADAPTADO DE [10] .....	21
<b>FIGURA 1.3</b> ESQUEMA DE UN FRAGMENTO DE LIGNINA DE UNA LATIFOLIADA [13] .....	22
<b>FIGURA 1.4</b> ESTRUCTURA JERÁRQUICA DE LOS MATERIALES LIGNOCELULÓSICOS.....	23
<b>FIGURA 1.5</b> IMAGEN TEM LATIFOLIADA (IZQUIERDA) Y CONÍFERA (DERECHA) [16] .....	24
<b>FIGURA 1.6</b> CAPAS ESTRUCTURALES DE LAS GRAMÍNEAS [16] .....	25
<b>FIGURA 1.7</b> CLASIFICACIÓN DE LA NANOCELULOSA SEGÚN TAPPI WI 3021.....	26
<b>FIGURA 1.8</b> TIPOS DE PRETRATAMIENTOS PREVIOS A LA FIBRILACIÓN MECÁNICA (ADAPTADO DE [26]) .....	28
<b>FIGURA 1.9</b> REACCIÓN DE CARBOXILACIÓN VÍA OXIDACIÓN TEMPO A PH 10-11 [27] .....	28
<b>FIGURA 1.10</b> CARBOXILACIÓN VÍA OXIDACIÓN TEMPO, MECANISMO DETALLADO (ADAPTADO DE [27]) .....	29
<b>FIGURA 1.11</b> MECANISMO DE CARBOXILACIÓN VÍA OXIDACIÓN TEMPO PH 4,8-6,8 (ADAPTADO DE [27]) .....	30
<b>FIGURA 1.12</b> REACCIÓN DE CARBOXILACIÓN VÍA PERYODATO [26].....	31
<b>FIGURA 1.13</b> REACCIÓN DE CARBOXIMETILACIÓN.(ADAPTADO DE [26]) .....	31
<b>FIGURA 1.14</b> REACCIÓN DE SULFONACIÓN [26] .....	32
<b>FIGURA 1.15</b> REACCIÓN DE CUATERNIZACIÓN [26].....	33
<b>FIGURA 1.16</b> HOMOGENEIZADOR DE ALTAS PRESIONES(ADAPTADO DE [26]) .....	36
<b>FIGURA 1.17</b> ESQUEMA DE FUNCIONAMIENTO MICROFLUIDIZADOR.(ADAPTADO DE [26]) .....	36
<b>FIGURA 1.18</b> ESQUEMA DEL PRINCIPIO DE TRANSMITANCIA.....	40
<b>FIGURA 1.19</b> TRANSMITANCIAS NFC [39].....	41
<b>FIGURA 1.20</b> GRÁFICO DEL ANÁLISIS FACTORIAL [45].....	42
<b>FIGURA 1.21</b> ESQUEMA DEL SISTEMA(ADAPTADO DE [63]) .....	45
<b>FIGURA 1.22</b> CURVA DE TITULACIÓN CONDUCTIMÉTRICA MODIFICADA (ADAPTADA DE [65]) .....	46
<b>FIGURA 1.23</b> VISCOSIDAD REDUCIDA ( $\eta_{RED}$ ) VS. CONC. DE SOLUCIÓN.....	48
<b>FIGURA 1.24</b> LONGITUD EN FUNCIÓN DEL DP [49].....	49
<b>FIGURA 1.25</b> ESQUEMA DE AFM.....	50
<b>FIGURA 1.26</b> MECANISMO DE HINCHAMIENTO DE HIDROGELES. FUENTE [72] .....	51
<b>FIGURA 1.27</b> ESQUEMA DE BIORREFINERÍA PARA PRODUCCIÓN DE NFC.....	57
<b>FIGURA 1.28</b> UBICACIÓN DE LA PRENSA ENCOLADORA (SIZE PRESS) EN UNA MÁQUINA DE PAPEL [96] .....	60
<b>FIGURA 3.1</b> REACTOR DE COCCIÓN 7 L DE CAPACIDAD.....	62
<b>FIGURA 3.2</b> REACTOR DE OZONO .....	66
<b>FIGURA 3.3</b> OXIDACIÓN TEMPO A PH 10. ....	66
<b>FIGURA 3.4</b> HOMOGENEIZADOR GEA NIRO SOAVI PLUS 2000 .....	67
<b>FIGURA 3.5</b> MIXER DE ALTA VELOCIDAD .....	69
<b>FIGURA 3.6</b> MOLINO COLOIDAL.....	72
<b>FIGURA 3.7</b> ESPECTROFOTÓMETRO SHIMADZU UV-1800 .....	75
<b>FIGURA 3.8</b> VISCOSÍMETRO DIGITAL.....	76
<b>FIGURA 3.9</b> EQUIPO DE TITULACIÓN POTENCIOMÉTRICA MÚTEK .....	77
<b>FIGURA 3.10</b> DETERMINACIÓN DEL VOLUMEN CONSUMIDO DE PVSK .....	78
<b>FIGURA 3.11</b> APLICACIÓN SUPERFICIAL DE 100% DE LNFC SOBRE PAPELES SIN ENCOLAR .....	82
<b>FIGURA 4.1</b> OXIDACIÓN TEMPO VÍA ALDEHÍDOS. ADAPTADO DE [102] .....	87
<b>FIGURA 4.2</b> TASA DE CARBOXÍLICOS EN FUNCIÓN DEL OXIDANTE PRIMARIO .....	88
<b>FIGURA 4.3</b> NÚMERO DE PASADAS EN HOMOGENEIZADOR EN FUNCIÓN DE LA TASA DE GRUPOS CARBOXÍLICOS .....	89
<b>FIGURA 4.4</b> RENDIMIENTO DE NANOFIBRILACIÓN EN FUNCIÓN DE LA TASA DE CARBOXÍLICOS.....	90
<b>FIGURA 4.5</b> TRANSMITANCIAS A DIFERENTES LONGITUDES DE ONDA PARA LOS TRES NIVELES DE OXIDACIÓN .....	91
<b>FIGURA 4.6</b> TRANSMITANCIAS EN FUNCIÓN DE LAS TASAS DE CARBOXÍLICOS PARA LOS TRES NIVELES DE OXIDACIÓN .....	91
<b>FIGURA 4.7</b> GRADO DE POLIMERIZACIÓN EN FUNCIÓN DE LA CARGA NaClO AÑADIDA.....	92



<b>FIGURA 4.8</b>	PARÁMETROS IÓNICOS Y DE ADSORCIÓN PARA LNFC OBTENIDAS CON DIFERENTES NIVELES DE OXIDACIÓN .....	93
<b>FIGURA 4.9</b>	LNFC-3 EN LAS DIFERENTES INSTANCIAS DE PRODUCCIÓN: A) PULPA DE PINO INICIAL, B) LUEGO DE LA OXIDACIÓN TEMPO, C) LUEGO DEL HOMOGENEIZADOR.....	94
<b>FIGURA 4.10</b>	TRANSMITANCIAS A DIFERENTES LONGITUDES DE ONDA DE LAS MUESTRAS OBTENIDAS UTILIZANDO UN MIXER DE ALTA VELOCIDAD.....	95
<b>FIGURA 4.11</b>	GRÁFICO DE MEDIAS PARA CONTENIDO INICIAL DE HEMICELULOSAS PARA LA VARIABLE DE RESPUESTA TRANSMITANCIA .....	96
<b>FIGURA 4.12</b>	VALORES OBTENIDOS DE TASA DE CARBOXÍLICOS Y DEMANDA CATIONICA PARA LOS DIFERENTES HIDROGELES OBTENIDOS.....	97
<b>FIGURA 4.13</b>	HIDROGEL DE LNFC OBTENIDO UTILIZANDO UN MIXER DE ALTA VELOCIDAD A 35.000 RPM Y 18 MIN .....	98
<b>FIGURA 4.14</b>	HIDROGREL DE LNFC PROVENIENTE DE PULPA KRAFT BLANQUEADA UTILIZANDO FIBRILACIÓN MECÁNICA CON MOLINO COLOIDAL .....	100
<b>FIGURA 4.15</b>	ANOVA MULTIFACTORIAL DE TRANSMITANCIA EN FUNCIÓN DEL TRATAMIENTO OXIDATIVO.....	103
<b>FIGURA 4.16</b>	ANOVA MULTIFACTORIAL DE TRANSMITANCIA EN FUNCIÓN DE LA CARGA DE TEMPO.....	104
<b>FIGURA 4.17</b>	TRANSMITANCIA EN FUNCIÓN DEL CONTENIDO DE LIGNINA PARA MUESTRAS DE PULPA TRATADAS CON O U Z, OBTENIDAS CON 1,6% TEMPO SPS .....	105
<b>FIGURA 4.18</b>	CORRELACIÓN TRANSMITANCIA EN FUNCIÓN DE LA TURBIDEZ PARA TODAS LAS MUESTRAS .....	107
<b>FIGURA 4.19</b>	TRANSMITANCIAS LUEGO DE DIFERENTES TIPOS DE FIBRILACIÓN MECÁNICA PARA LA PULPA DE ASERRÍN DE EUCALYPTUS .....	108
<b>FIGURA 4.20</b>	CONTENIDO INICIAL DE LIGNINA EN LA PULPA VS. TIEMPO DE OXIDACIÓN PARA LAS PULPAS DE PINO, BAGAZO DE CAÑA Y EUCALYPTUS.....	109
<b>FIGURA 4.21</b>	TASA DE GRUPOS CARBOXÍLICOS EN FUNCIÓN DE CARGA TEMPO SPS .....	110
<b>FIGURA 4.22</b>	TASA DE GRUPOS CARBOXÍLICOS EN FUNCIÓN DE TURBIDEZ PARA PULPAS CON TRATAMIENTOS OXIDATIVOS Y APLICACIÓN DE 1,6% TEMPO SPS .....	111
<b>FIGURA 4.23</b>	VISCOSIDADES EN FUNCIÓN DE LA VELOCIDAD DE ROTACIÓN PARA MUESTRAS DONDE SE UTILIZÓ 1,6% TEMPO SPS .....	112
<b>FIGURA 4.24</b>	GRÁFICO DE MEDIAS DE LA VISCOSIDAD DE LAS LNFC EN FUNCIÓN DEL TRATAMIENTO OXIDATIVO.....	113
<b>FIGURA 4.25</b>	VISCOSIDAD APARENTE EN FUNCIÓN DE LA TASA DE CARBOXÍLICOS .....	114
<b>FIGURA 4.26</b>	GRÁFICO DE MEDIAS PARA EL FACTOR CARGA TEMPO .....	115
<b>FIGURA 4.27</b>	TURBIDEZ EN FUNCIÓN DEL POTENCIAL Z PARA MUESTRAS CON CARGA 1,6% TEMPO SPS .....	115
<b>FIGURA 4.28</b>	ESPECTRO FT-IR .....	116
<b>FIGURA 4.29</b>	DIÁMETRO PROMEDIO TEÓRICO EN FUNCIÓN DEL CONTENIDO INICIAL DE XILANOS PARA MUESTRAS CON 0,8% TEMPO SPS.....	117
<b>FIGURA 4. 30</b>	DIÁMETRO DE LNFC VS. CONTENIDO DE XILANOS PARA MUESTRAS CON TRATAMIENTOS OXIDATIVOS Y APLICACIÓN DE 1,6% TEMPO SPS.....	118
<b>FIGURA 4. 31</b>	A. IMAGEN OBTENIDA MEDIANTE AFM. B. DISTRIBUCIÓN DE DIÁMETROS DE LNFC.....	119
<b>FIGURA 5.1</b>	GRÁFICO DE MEDIAS PARA GRAMAJE PARA EL BLANCO SIN LA APLICACIÓN SUPERFICIAL Y CON APLICACIÓN DE LNFC-13 EN DIFERENTES COMBINACIONES.....	120
<b>FIGURA 5.2</b>	RESISTENCIA A LA TRACCIÓN PARA LAS MUESTRAS ANTES Y DESPUÉS DE APLICAR LAS DIFERENTES VARIANTES DE ENCOLANTE .....	121
<b>FIGURA 5.3</b>	ELONGACIÓN PARA LAS MUESTRAS ANTES Y DESPUÉS DE APLICAR LAS DIFERENTES VARIANTES DE ENCOLANTE .....	122
<b>FIGURA 5.4</b>	MEDIAS DE RESISTENCIA A LA EXPLOSIÓN EN FUNCIÓN DE DIFERENTES TIPOS DE ENCOLANTES APLICADOS SOBRE LA SUPERFICIE .....	122
<b>FIGURA 5.5</b>	GRÁFICO DE MEDIAS PARA LA RESISTENCIA AL RASGADO EN FUNCIÓN DE LOS ENCOLANTES APLICADOS .....	123
<b>FIGURA 5.6</b>	GRÁFICO DE MEDIAS PARA RESISTENCIA A LA TRACCIÓN DEL BLANCO Y DE LAS MUESTRAS CON LNFC-13, CON LNFC-15 Y CON LNFC-19 AÑADIDAS .....	124
<b>FIGURA 5.7</b>	INCREMENTOS EN LA RESISTENCIA A LA TRACCIÓN RESPECTO AL BLANCO DE LOS PAPELES CON ADICIÓN DE LNFC-13, DE LNFC-15 Y DE LNFC-19 .....	125
<b>FIGURA 5.8</b>	GRÁFICO DE MEDIAS PARA RESISTENCIA A LA EXPLOSIÓN EN FUNCIÓN DE LA LNFC AGREGADA.....	125

<b>FIGURA 5.9</b> GRÁFICO DE MEDIAS PARA RESISTENCIA AL RASGADO PARA LAS MUESTRAS SIN ADITIVO Y CON AGREGADO DE LNFC-13, DE LNFC-15 Y LNFC-19 .....	126
<b>FIGURA 5.10</b> GRÁFICO DE MEDIAS LA PERMEABILIDAD EN FUNCIÓN PARA EL BLANCO Y LAS MUESTRAS CON APLICACIÓN DE LNFC-13, LNFC-15 Y LNFC-19 .....	126
<b>FIGURA 5.11</b> GRÁFICO DE MEDIAS PARA CMT PARA EL BLANCO Y LAS MUESTRAS CON ADITIVO DE LNFC-13, CON LNFC-15 Y CON LNFC-19 .....	127
<b>FIGURA 5.12</b> ÁREA SUPERFICIAL DE LAS LNFC UTILIZADAS COMO ADITIVO EN LA ELABORACIÓN DE LOS PAPELES EN FUNCIÓN DE LA TURBIDEZ .....	128
<b>FIGURA 5.13</b> RELACIÓN ENTRE LA TRACCIÓN PROMEDIO DE LAS MUESTRAS DONDE SE APLICARON LOS ADITIVOS EN FUNCIÓN DE LOS DIÁMETROS PROMEDIOS DE LA LNFC UTILIZADA .....	130

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>TABLA 1.1</b> EFECTO DEL PRETRATAMIENTO SOBRE LA ENERGÍA CONSUMIDA .....	34
<b>TABLA 1.2</b> MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN .....	38
<b>TABLA 1.3</b> TRATAMIENTOS APLICADOS [64].....	43
<b>TABLA 1.4</b> ECUACIÓN DE ACUERDO AL DP [69] .....	48
<b>TABLA 1.5</b> SUBPRODUCTOS GENERADOS POR ASERRADEROS DE MISIONES [88] .....	56
<b>TABLA 3.1</b> CONDICIONES DE TRATAMIENTOS SODA/AQ.....	63
<b>TABLA 3.2</b> CONDICIONES SODA/ETANOL [91].....	63
<b>TABLA 3.3</b> CONDICIONES SODA/OXÍGENO.....	63
<b>TABLA 3.4</b> CONDICIONES VARIABLES DE OBTENCIÓN DE LNF A PARTIR DE PULPA SODA/AQ-O-Z DE ASERRÍN DE PINO.....	67
<b>TABLA 3.5</b> CONDICIONES DE OBTENCIÓN DE LNFC A PARTIR DE UNA PULPA SODA/ET DE ASERRÍN DE PINO.....	70
<b>TABLA 3.6</b> PULPAS INICIALES PARA LA PRODUCCIÓN DE LNFC.....	71
<b>TABLA 3.7</b> CONDICIONES PARA LA PRODUCCIÓN DE LNFC .....	73
<b>TABLA 3.8</b> MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN UTILIZADOS.....	74
<b>TABLA 3.9</b> APLICACIÓN EN SUPERFICIE. MEZCLAS UTILIZADAS .....	82
<b>TABLA 3.10</b> LNFC UTILIZADAS PARA APLICACIÓN EN MASA .....	83
<b>TABLA 4.1</b> RESULTADOS DE LAS ETAPAS DE PRETRATAMIENTO QUÍMICO Y FIBRILACIÓN MECÁNICA .....	88
<b>TABLA 4.2</b> RENDIMIENTO DE NANOFIBRILACIÓN PARA LOS TRES NIVELES DE OXIDACIÓN.....	89
<b>TABLA 4.3</b> ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA Y DIÁMETRO PROMEDIO DE LAS LNFC PARA LOS DIFERENTES GRADOS DE OXIDACIÓN .....	94
<b>TABLA 4.4</b> CARACTERIZACIÓN DE PULPAS INICIALES DE ASERRÍN DE PINO .....	95
<b>TABLA 4.5</b> RESULTADOS OBTENIDOS A PARTIR DEL CÁLCULO MEDIANTE LA RELACIÓN DE ESPINOSA ET AL. 2015.....	98
<b>TABLA 4.6</b> RESUMEN DE LAS PULPAS UTILIZADAS PARA OBTENCIÓN DE LNFC CON MOLINO COLOIDAL .....	99
<b>TABLA 4.7</b> CARACTERIZACIÓN DE LAS PULPAS INICIALES MENCIONADAS PREVIAMENTE .....	99
<b>TABLA 4.8</b> CONSISTENCIA DE LOS HIDROGELES OBTENIDOS A PARTIR DE DIFERENTES PULPAS UTILIZANDO COMO FIBRILACIÓN MECÁNICA UN MOLINO COLOIDAL .....	101
<b>TABLA 4.9</b> POTENCIAL Z DE SUSPENSIONES DE LNFC .....	114
<b>TABLA 4.10</b> DIÁMETRO PROMEDIO DE MUESTRAS OBTENIDAS UTILIZANDO COMO FIBRILACIÓN MECÁNICA UN MOLINO COLOIDAL.....	117
<b>TABLA 4.11</b> VALORES OBTENIDOS PARA DIÁMETRO DE LA MUESTRA LNFC-15 .....	119
<b>TABLA 5.1</b> VALORES OBTENIDOS DE LAS PROPIEDADES FÍSICAS ANTES Y DESPUÉS DE LA APLICACIÓN SUPERFICIAL DE LNFC-13 SOBRE PAPELES BLANQUEADOS SIN ENCOLAR .....	121
<b>TABLA 5.2</b> VALORES PROMEDIOS DE PROPIEDADES MECÁNICAS MEDIDAS ANTES Y DESPUÉS DE APLICAR LOS DIFERENTES ADITIVOS LNFC .....	124
<b>TABLA 5.3</b> CORRELACIONES ENTRE EL ÁREA SUPERFICIAL DE CADA LNFC Y LOS VALORES DE PROPIEDADES FÍSICO-MECÁNICAS LUEGO DE SU APLICACIÓN COMO ADITIVO .....	127
<b>TABLA 5.4</b> CORRELACIONES ENTRE LA TURBIDEZ DE LAS SUSPENSIONES DE LNFC Y LAS PROPIEDADES DE LOS CARTONES DONDE SE APLICARON COMO ADITIVO .....	129
<b>TABLA 5.5</b> CORRELACIONES ENTRE EL DIÁMETRO DE LAS LNFC Y LAS PROPIEDADES DE LOS CARTONES DONDE SE APLICARON COMO ADITIVO.....	129

## **LISTA DE ABREVIATURAS**

AFM: Microscopio de fuerza atómica

AQ: Antraquinona

DP: Grado de polimerización

Et: Etanol

FTIR: Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier

LM: Lámina media

LNFC: Nanofibras lignocelulósicas

MFC: Microfibrillas de celulosa

min: Minuto/s

nm: nanómetros

NTU: Unidades de turbidez nefelométrica

O: Deslignificación con oxígeno

P: Pared Primaria

PFI: Refinador de laboratorio a alta consistencia PFI

RCF: Fuerza Centrífuga Relativa

S1: Pared secundaria 1

S2: Pared secundaria 2

S3: Pared secundaria 3

SEM: Microscopía electrónica de barrido

sms: sobre material seco

sps: sobre pulpa seca

Soda/AQ: Pulpado a la soda utilizando antraquinona como catalizador

Soda/Et: Pulpado a la soda utilizando Etanol como catalizador

Soda/O: Pulpado utilizando oxígeno en medio alcalino

t: Tiempo

T: Temperatura

TEM: Microscopía electrónica de transmisión

TEMPO: 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oxil

WRV: Valor de retención de agua

Z: Tratamiento de eliminación de lignina con ozono

## RESUMEN

El aprovechamiento de los residuos lignocelulósicos es un desafío actual que permite obtener productos de alto valor agregado a partir de un desecho típico agro o forestoindustrial. Esta estrategia evita que los residuos sean quemados o almacenados en el propio establecimiento donde se generan. Dentro de los residuos generados en la provincia podemos encontrar aserrines de pino y eucalipto (residuos de aserraderos) y bagazo de caña de azúcar (residuo producido a partir de la producción de azúcar de caña). Uno de los productos que es posible obtener mediante la aplicación de diferentes estrategias sobre el residuo lignocelulósico son las nanofibras lignocelulósicas (LNFC). Las LNFC son agregados de celulosa que poseen diámetros en el orden de los nanómetros y longitudes en micras, presenta gran área superficial y se obtienen por técnicas de tipo top-down a partir de pulpas celulósicas.

La hipótesis del trabajo es que es posible obtener nanocelulosa a partir de residuos agro y forestoindustriales (aserrín de pino, aserrín de eucalipto y bagazo de caña de azúcar) y que puede ser utilizada como refuerzo en papeles y cartones.

El objetivo general de este trabajo es verificar la factibilidad técnica de obtener LNFC a partir de residuos agro y forestoindustriales (aserrín de pino, aserrín de eucalipto y bagazo de caña de azúcar) mediante técnicas top-down, con el fin de que sea integrado dentro de un esquema de biorrefinería y probar su utilidad como refuerzo de papeles.

Los objetivos específicos fueron: verificar la incidencia del grado de oxidación sobre las propiedades de la nanocelulosa obtenida a partir de aserrín de pino; evaluar la influencia del procesamiento sobre las propiedades de la LNFC; analizar diferentes técnicas de caracterización de nanofibras de celulosa y seleccionar las más adecuadas; evaluar la influencia de los componentes químicos de la muestra inicial sobre las propiedades finales de las LNFC y finalmente evaluar el comportamiento de las LNFC como refuerzo de papeles y cartones. Se plantean esquemas tecnológicos que, debido a los reactivos utilizados y el aprovechamiento integral del recurso, no generen efluentes que puedan producir conflictos ambientales, además de reducir el impacto ambiental de los residuos generados por los sectores involucrados. A lo largo del trabajo se utilizaron pulpas celulósicas provenientes de diferentes tratamientos sobre el aserrín de pino, aserrín de eucalipto y bagazo de caña de azúcar, como soda/etanol, soda/antraquinona, secuencia oxidativa con oxígeno-ozono, oxígeno/soda

y además fue empleada una pulpa comercial de pino con pulpado kraft y blanqueo con dióxido de cloro. Todas se caracterizaron químicamente.

Para cumplir con el primer objetivo específico se obtuvieron LNFC a partir de pulpa a la soda/antraquinona de aserrín de pino mediante un tratamiento oxidativo al 1% de consistencia utilizando 10% NaBr sobre pulpa seca (sps), 1,6% de reactivo TEMPO sps, y carga de oxidante primario variable de 5,10 y 15 mmoles de NaClO sps. Las muestras oxidadas fueron tratadas en un homogeneizador a 600 bar de presión con el fin de liberar completamente las LNFC. Sobre cada uno de los hidrogeles obtenidos se determinó transmitancia de la suspensión, rendimiento de nanofibrilación, tasa de grupos carboxílicos, demanda catiónica y grado de polimerización. Además se calcularon la superficie específica y el diámetro promedio de las LNFC.

Los resultados mostraron que es posible obtener LNFC a partir de pulpas de aserrín de pino. Se demostró que mayores niveles de carga de NaClO produjeron un aumento en el grado de oxidación y una disminución en el número de pasos de la suspensión en el homogeneizador. Además, este aumento en los niveles de carga produjo un aumento en el rendimiento de nanofibrilación, alcanzándose un máximo de 94,4% y los grados de polimerización presentaron valores similares. El área superficial específica alcanzada para las muestras tratadas con 5,10 y 15 mmoles de NaClO sobre pulpa seca fueron de 291,7 m<sup>2</sup>/g, 349,2 m<sup>2</sup>/g y 389,6 m<sup>2</sup>/g. El diámetro promedio para cada una de las muestra fue 8,57 nm, 7,15 nm y 6,42 nm respectivamente.

Para evaluar la influencia del número de Kappa y contenido inicial de hemicelulosas sobre las propiedades de las LNFC se elaboraron nanofibras a partir de tres pulpas de aserrín de pino tratadas con tres condiciones diferentes de soda/etanol. Sobre cada pulpa se realizó una secuencia de dos etapas de oxígeno, una de ozono y una de peróxido de hidrógeno. El tratamiento con ozono se realizó con una consistencia de 2,5%, durante 60 minutos a 20°C. Se evaluaron dos condiciones de pH: medio ácido (pH 2,3) y medio neutro (pH 7). Sobre cada muestra se determinaron contenido de hemicelulosas y número de Kappa. Las pulpas obtenidas fueron tratadas con 10 mmoles de NaClO sps, 10% NaBr sps y 1,6% de reactivo TEMPO sps. Las muestras fueron fibriladas mecánicamente utilizando un mixer de alta velocidad a 35.000 rpm por 18 minutos. Sobre cada uno de los hidrogeles se determinó la transmitancia de la suspensión, tasa de grupos carboxílicos y demanda catiónica. Se calcularon la superficie específica y el diámetro promedio.

Se obtuvieron valores de kappa inicial de 8,2; 25,2 y 9,6 con contenidos de hemicelulosas de 6,19%, 7,99% y 5,30% respectivamente. Las superficies específicas estimadas de las partículas obtenidas variaron de 199 a 441 m<sup>2</sup>/g, y los diámetros promedio variaron entre 6,0 nanómetros y 13,4 nanómetros. Los diámetros de las LNFC más bajos se alcanzan cuando se utiliza la pulpa con el menor contenido de hemicelulosas, obtenido con la aplicación de ozono tanto en ácido como condiciones neutrales. Se verificó que las pulpas de alto número kappa requieren condiciones ácidas de ozono para obtener partículas de diámetros similares a las otras pulpas. La superficie específica y los diámetros de nanofibras de celulosa fueron similares a los obtenidos por aplicación de 10 mmoles de NaClO sps y fibrilación utilizando un homogeneizador. Todas las transmitancias excedieron el 90,0%, mostrando altos rendimientos de fibrilación.

Con el fin de evaluar la influencia de los componentes químicos de la muestra inicial sobre las propiedades finales de las LNFC se obtuvieron nanofibras a partir de diferentes pulpas de aserrín de pino, aserrín de eucalipto y bagazo de caña de azúcar. Se determinó la composición química de las pulpas y se procedió a la producción de LNFC empleando 10% NaBr sps, 10 mmoles de NaClO sps y reactivo TEMPO en cantidades variables (0,8% y 1,6% sps), con fibrilación mecánica empleando un molino coloidal.

El contenido de hemicelulosas varió desde 11,68% hasta un 28,40%. El contenido de lignina de las muestras varió en un amplio rango entre 0,05% y 14,46%, mientras que los glucanos variaron en un rango de 67,14% a 82,73%.

Se determinó que el grado de fibrilación está influenciado por la materia prima mediante la turbidez (p-valor=0,0111) y la transmitancia (p-valor=0,0265). Se obtuvieron valores mayores para las LNFC provenientes de pulpas de bagazo de caña de azúcar. También se demostró que el grado de fibrilación depende de la aplicación del tratamiento oxidativo durante la etapa de pulpado o blanqueo encontrándose que la aplicación de un tratamiento oxidativo produce menores valores de transmitancia. Finalmente, se demostró la influencia significativa (p-valor=0,0000) de la carga de TEMPO aplicada sobre las pulpas durante el tratamiento de oxidación TEMPO, alcanzando mejores grados de fibrilación aquellas muestras sometidas a 1,6% TEMPO sps.

Se demostró que existe una correlación negativa (-0,9033) entre los valores de transmitancia y el contenido de lignina inicial de la muestra (p-valor=0,0136) y además una correlación positiva entre el contenido inicial de lignina (+0,9851) y la turbidez de

la suspensión de LNFC ( $p$ -valor=0,0003). Esto indicaría que un aumento en el contenido de lignina provoca una disminución en el grado de fibrilación. No se observaron correlaciones significativas entre el contenido inicial de glucanos y el grado de fibrilación cualquiera sea el método de determinación empleado, pero sí con algunos componentes hemicelulósicos, como los arabinanos.

Se determinó que a mayor carga de oxidante durante la reacción TEMPO, mayor es la tasa de grupos carboxílicos alcanzada. Otro de los factores que ejerce influencia significativa sobre la tasa de grupos carboxílicos es la aplicación o no de un tratamiento oxidativo durante el pulpado o blanqueo ( $p$ -valor=0,0371). La mayor cantidad de grupos oxidados se obtiene cuando no se aplican tratamientos oxidativos durante el pulpado o blanqueo.

Finalmente, existe una correlación negativa (-0,6503) entre el contenido de grupos carboxílicos y la turbidez de las muestras ( $p$ -valor=0,0418). Se puede decir por lo tanto, que cuanto mayor es la cantidad de grupos carboxílicos en la muestra oxidada, mayor es el nivel de fibrilación alcanzado y esto coincide con las primeras experiencias realizadas con el aserrín de pino.

Para las muestras provenientes de aserrín de pino, donde se aplicó un tratamiento oxidativo preliminar y oxidación TEMPO posterior se encontró que existe una correlación de tipo positiva (+0,9477) entre los xilanos y la viscosidad a 0,5% de consistencia ( $p$ -valor=0,0040). Incremento del contenido de xilanos, aumento en el grado de fibrilación y aumento de viscosidad.

En todos los casos los valores de potencial Z fueron mayores a -30 mV, esto significa que todas las suspensiones evaluadas eran estables. Se encontró diferencia significativa entre la carga de TEMPO aplicada durante la oxidación sobre el potencial Z ( $p$ -valor=0,0135) obteniéndose mejor estabilidad de las muestras que poseen 1,6% de TEMPO sps durante la oxidación.

No se observan diferencias significativas entre los valores de potencial Z para las materias primas pino y bagazo (el análisis no se realizó sobre muestras de LNFC de pulpas de eucalipto).

Existe una correlación positiva (+0,6828) entre el contenido inicial de lignina y el potencial Z ( $p$ -valor=0,0144), indicando que cuanto mayor es la cantidad de lignina presente en la muestra, más estable es la suspensión. Se demostró que existe una correlación negativa del potencial Z con respecto a la transmitancia (-0,6947) y una correlación positiva (+0,8908) con la turbidez de la suspensión ( $p$ -valor=0,0001).



No se encontraron influencias significativas entre la variable Diámetro de LNFC y los factores materia prima, tipo de tratamiento oxidativo aplicado durante el pulpado o blanqueo y carga aplicada durante el tratamiento TEMPO. Se observó una correlación positiva (+0,5590) entre las hemicelulosas y el diámetro de las LNFC (p-valor=0,0485). Los componentes hemicelulósicos que contribuyen a esta correlación incluyen a los xilanos (+0,6952) y mananos (-0,6535).

Se aplicaron LNFC de diferentes tipos a papeles, en masa y en superficie. La aplicación de LNFC en superficie en papeles blancos no encolados no produce mejoras apreciables respecto a la utilización de almidón.

En cuanto a la aplicación en masa de diferentes LNFC a una pulpa quimimecánica para la elaboración de papel marrón ondulado, se observaron diferencias significativas entre la aplicación de las LNFC respecto al blanco para la variable de respuesta tracción (p-valor=0,0000) lográndose incrementos de hasta un 19%. En cuanto a la resistencia al reventamiento, el análisis estadístico mostró diferencias significativas entre las diferentes LNFC (p-valor=0,0000), con un incremento en los valores en todos los casos.

Para el índice de rasgado, se obtuvieron diferencias significativas entre los valores debido a la aplicación de LNFC (p-valor=0,0048). El agregado de LNFC produjo un incremento en los valores de rasgado respecto al blanco, pero no se encontró diferencia significativa entre los diferentes tipos. Se demostró además que existen diferencias significativas (p-valor=0,0000) entre el blanco y las muestras sobre las cuales se adicionaron las LNFC, con una disminución en la permeabilidad de las hojas. Finalmente los ensayos compresión de anillo (RCT) y Cáncora Medium Test (CMT) mostraron diferencias significativas entre las muestras (p-valor=0,0000 en ambos casos).

La evaluación de la influencia de las características de las LNFC aplicadas en masa indicó numerosas correlaciones con las propiedades físico mecánicas de las hojas. La correlación positiva entre el área superficial y la transmitancia (+0,7919) y la negativa entre área superficial y la turbidez (-0,9934) se relacionan con el grado de fibrilación de la muestra. El área superficial aumenta a medida que el grado de fibrilación es mayor, en tanto que cuanto menores son los diámetros y más fibrilación se produzca, mayor es el área superficial. Existe además una correlación negativa entre el área superficial y el RCT (-0,8242), esto puede deberse al incremento en la densidad de la hoja, lo que conlleva a una disminución en la compresión. El incremento en el área superficial hace que las LNFC se unan en varios puntos a las fibras generando mayores uniones

interfibrilares en la trama fibrosa. Esto conduce a mayores resistencias a la tracción (+0,5507) y al reventamiento (+0,7026). Por otro lado, esta acción de unirse en más puntos y el hecho de que las LNFC poseen tamaños menores conduce a que se introduzcan en los espacios vacíos del papel. El incremento de área superficial por lo tanto produce una disminución en la permeabilidad al aire (-0,6397) de la hoja.

El análisis estadístico indicó que existe una correlación negativa entre la turbidez y la tracción (-0,4972). Por lo tanto, a medida que mayor es el grado de fibrilación mayor será la tracción de la muestra obtenida. Esto se debe a que el aumento en el grado de fibrilación provoca un incremento en el área superficial de las LNFC, lo que genera un aumento en los enlaces del papel haciéndolo más resistente. Por otro lado, se produce una distribución homogénea de LNFC sobre las fibras provocando uniformidad en el esfuerzo aplicado al papel. Se observa el mismo comportamiento para los valores de resistencia a la explosión y turbidez (-0,6538).

Se verifica una correlación positiva entre la permeabilidad y la turbidez (+0,5782), es decir que cuanto mayor es el grado de fibrilación de la muestra, menor será la permeabilidad. El incremento en el diámetro de las LNFC provoca una disminución en el espesor de la muestra (-0,7906), la hoja es menos densa y se produce un aumento en los valores de RCT (+0,7886). El incremento en el diámetro, además, produce un aumento en la permeabilidad (+0,7539), dado que quedan más zonas vacías en el papel y la resistencia al paso de aire es menor. El incremento en el diámetro de las LNFC se correlaciona de manera negativa (-0,9603) con el área superficial ( $p$ -valor=0,0000), por lo que el área de contacto es menor y los valores de resistencia a la tracción, TEA y elongación resultan inferiores.

## **ABSTRACT**

The use of lignocellulosic waste is a current challenge for obtaining high value-added products from a typical agro or forestoindustrial waste. This strategy prevents waste to be burned or stored at the same place where they were generated. The waste generated in the province includes sawdust from pine and eucalyptus (primary processing wood waste) and bagasse from sugarcane (waste produced from sugarcane production). One of the products that can be obtained by applying different strategies on lignocellulosic waste is lignocellulosic nanofibers (LNFC). LNFCs are cellulose aggregates that have diameters and lengths in the order of nanometers and micrometers respectively, have a large surface area, and are obtained by top-down techniques from cellulose pulps.

The hypothesis of this work is that it is possible to obtain nanocellulose from agro and forestoindustrial wastes (pine sawdust, eucalyptus sawdust, and sugarcane bagasse) and that it can be used as reinforcement in papers and paperboards.

The main objective was to verify the technical feasibility of obtaining LNFC from agro and forestoindustrial waste (pine sawdust, eucalyptus sawdust, and sugarcane bagasse) by top-down techniques, in order to be integrated in a lignocellulosic biorefinery scheme and prove its usefulness as paper reinforcement.

The specific objectives were: to verify the incidence of the degree of oxidation on the properties of the nanocellulose obtained from pine sawdust; evaluate the influence of processing on the properties of the LNFC; to analyze different characterization techniques of cellulose nanofibers and select the most appropriate ones; to evaluate the influence of the chemical components of the initial sample on the final properties of the LNFC, and finally, to evaluate the behavior of the LNFC as reinforcement of papers and cartons. Technological schemes are proposed that, due to the used reagents and the integral use of the resource, do not generate effluents that may cause environmental conflicts, and also reduce the environmental impact of the generated waste by the involved sectors.

Cellulose pulps of pine sawdust, eucalyptus sawdust, and sugarcane bagasse, produced by different treatments such as soda/ethanol, soda/anthraquinone, oxidative sequence with oxygen-ozone, oxygen/soda, and a commercial ECF bleached kraft pine pulp were used. All were chemically characterized.

In order to achieve the first specific objective, LNFC was obtained from the soda/anthraquinone pulp of pine sawdust followed by an oxidative treatment at 1%

consistency using 10% NaBr on dry pulp ( odp), 1.6% of TEMPO odp, and 5, 10, and 15 mmols of NaClO odp as a primary oxidant. The oxidized samples were treated in a homogenizer with a pressure of 600 bar to completely liberate the LNFCs. The transmittance of the suspension, the nanofibrillation yield, the carboxylic group content, the cationic demand, and the degree of polymerization were determined on each of the obtained hydrogels. In addition, the specific surface and the average diameter of the LNFCs were calculated.

The results showed that it is possible to obtain LNFC from pine sawdust pulps. It was demonstrated that higher levels of NaClO charge produced an increase in the degree of oxidation and a decrease in the number of steps of mechanical treatment in the homogenizer.

In addition, this increase in load levels produced an increase in the yield of nanofibrillation reaching a maximum of 94.4%, and the degrees of polymerization presented similar values. The specific surface area reached for the samples treated with 5, 10, and 15 mmoles of NaClO odp were 291.7 m<sup>2</sup>/g, 349.2 m<sup>2</sup>/g and 389.6 m<sup>2</sup>/g. The average diameters for the samples were 8.57 nm, 7.15 nm, and 6.42 nm respectively.

To evaluate the influence of Kappa number and initial content of hemicelluloses on the properties of the LNFC, nanofibers were obtained from three pine sawdust pulps treated with three different soda/ethanol conditions. A sequence of two stages of oxygen, one of ozone, and one of hydrogen peroxide was carried out on each pulp. The treatment with ozone was carried out with a consistency of 2.5%, during 60 minutes at 20°C. Two pH conditions were evaluated: acid medium (pH 2.3) and neutral medium (pH 7). On each sample, hemicelluloses content and Kappa number were determined. The obtained pulps were treated with 10 mmols of NaClO odp, 10% NaBr odp and 1.6% of TEMPO odp. The samples were mechanically fibrillated using a high speed mixer at 35,000 rpm for 18 minutes. The transmittance of the suspension, the carboxylic groups, and the cationic demand were determined on each of the hydrogels. The specific surface and the average diameter were calculated.

Kappa values of 8.2, 25.2, and 9.6 were obtained with hemicelluloses contents of 6.19%, 7.99%, and 5.30% respectively. The estimated specific surfaces of the obtained particles ranged from 199 to 441 m<sup>2</sup>/g, and the average diameters varied between 6.0 nanometers and 13.4 nanometers. The lower diameters of LNFCs were reached when the pulp with the lowest content of hemicelluloses was used. It was obtained with the application of ozone in both acid and neutral conditions. It was verified that pulps of

high kappa number require acidic ozone conditions to obtain particles of similar diameters than the other pulps. The specific surface and diameters of cellulose nanofibers were similar to those obtained by the application of 10 mmols of NaClO odp and fibrillation using a homogenizer. All transmittances exceeded 90.0%, showing high fibrillation performances.

During the third part of the work, nanofibers were obtained from pine sawdust, eucalyptus sawdust, and sugarcane bagasse pulps to evaluate the influence of the chemical components of the initial sample on the final properties of the LNFC.

The chemical composition of the pulps was determined and LNFC was produced using 10% NaBr odp, 10 mmols of NaClO odp, and variable amounts of TEMPO (0.8% and 1.6% odp), with mechanical fibrillation using a colloidal mill. The hemicelluloses content ranged from 11.68% to 28.40%. The lignin content of the samples varied in a wide range between 0.05% and 14.46%, while the glucans varied in a range from 67.14% to 82.73%.

It was determined that the degree of fibrillation is influenced by the raw material and can be assessed by turbidity ( $p$ -value=0.0111) and transmittance at 800 nm ( $p$ -value=0.0265). Higher values were obtained for LNFCs from sugarcane bagasse pulp. It was also shown that the degree of fibrillation depends on the application of oxidative treatment during the pulping or bleaching stages, finding that the application of an oxidative treatment produces lower values of transmittance at 800 nm. Finally, a significant influence ( $p$ -value=0.0000) of the TEMPO load applied on the pulps during the oxidative treatment was demonstrated. The best degrees of fibrillation were reached by the samples subjected to 1.6% TEMPO odp.

It was shown that there is a negative correlation (-0.9033) between the values of transmittance at 800 nm and the initial lignin content of the sample ( $p$ -value=0.0136) and also a positive correlation between the initial lignin content (+0.9851) and the turbidity of the LNFC suspension ( $p$ -value=0.0003). This would indicate that an increase in the lignin content causes a decrease in the degree of fibrillation. No significant correlation was observed between the initial content of glucans and the degree of fibrillation whatever the method of determination used, but there was with some hemicellulosic components, such as arabinans.

It was determined that the higher the oxidant load during the TEMPO reaction, the higher the carboxylic groups content reached. Another factor with significant influence on the content of carboxylic groups is the application, or not, of an oxidative treatment

during the pulping or bleaching stage (p-value=0.0371). The largest number of oxidized groups is obtained when no oxidative treatments are applied during pulping or bleaching.

Finally, there is a negative correlation (-0.6503) between the content of carboxylic groups and the turbidity of the samples (p-value = 0.0418). The greater the amount of carboxylic groups in the oxidized sample, the higher the level of fibrillation reached, similar to the first experiences with pine sawdust.

For samples from pine sawdust, where a preliminary oxidative treatment and subsequent TEMPO oxidation was applied, it was found that there is a positive correlation (+0.9477) between the xylans and the viscosity at 0.5% consistency (p - value = 0.0040). Increase in the content of xylans, increase in the degree of fibrillation and increase in viscosity.

The Z potential values were higher than -30 mV, this means that all the suspensions evaluated were stable. A significant difference on the Z potential was found between the TEMPO loads applied during the oxidation (p-value=0.0135), obtaining better stability the samples with 1.6% of TEMPO odp in the oxidation. No significant differences were observed between Z potential values for pine and bagasse pulps (the analysis was not performed on LNFC samples of eucalyptus pulps).

There is a positive correlation (+0.6828) between the initial lignin content and the Z potential (p-value=0.0144), indicating that the greater the amount of lignin present in the sample, the more stable the suspension. It was shown that there is a negative correlation of the Z potential with the transmittance (-0.6947) and a positive correlation (+0.8908) with the turbidity of the suspension (p-value=0.0001). No significant influences were found between the LNFC diameter and the different raw materials, type of oxidative treatment applied during pulping or bleaching, and load of TEMPO applied.

A positive correlation (+0.5590) was observed between the hemicelluloses and LNFC diameter (p-value=0.0485). The hemicellulosic components that contribute to this correlation includes xylans (+0.6952) and mannans (-0.6535).

Different LNFCs types were applied to papers, in mass and on surface. The application of LNFC on surface using bar coating process in white papers did not produce appreciable improvements in physical-mechanical properties. When applied different LNFC in mass to an unbleached chemi-mechanical pulp for paperboard production,

significant differences were observed in tensile strength ( $p$ -value=0.0000) achieving increases of up to 19%.

The statistical analysis showed significant differences in bursting strength with the application of different LNFC types ( $p$ -value=0.0000), with an increase in all cases. For tear index, significant increases were obtained with the application of LNFC ( $p$ -value=0.0048), but no significant difference was found between the different LCNF types. It was also shown that there are significant decreases in the permeability of the sheets ( $p$ -value=0.0000) between the original paper and the samples with the LNFCs. Finally, the Ring Compression Test (RCT) and the Concora Medium Test (CMT) showed significant differences with LNFC addition ( $p$ -value=0.0000 in both cases).

The characteristics of the LNFC applied in mass present numerous correlations with the final physical-mechanical properties. A positive correlation between the surface area and the transmittance (+0.7919) and a negative correlation between surface area and turbidity (-0.9934) were found and are related to the degree of fibrillation of the samples. The surface area increases with the increase of the degree of fibrillation, diameter and with high fibrillation. There is also a negative correlation between the surface area and the RCT (-0.8242), probably due to the increase in sheet density, which leads to a decrease in compression. The increase in the surface area of the LCNF causes greater interfibrillar bonds in the structure of the paper, leading to higher tensile strength (+0.5507) and burst strength (+0.7026). On the other hand, the small the size of the LNFC, the easier their introduction in the empty spaces of the paper. The increase in surface area therefore produces a decrease in air permeability (-0.6397) of the sheet.

The statistical analysis indicated that there is a negative correlation between turbidity and tensile strength (-0.4972). Therefore, at higher degree of fibrillation, higher tensile strength of the obtained sample. This is because the increase in the degree of fibrillation causes an increase in the surface area of the LNFC, which generates an increase in the bonds of the paper making it more resistant. On the other hand, there is a homogeneous distribution of LNFC over the fibers, causing uniformity in the stress applied to the paper. The same behavior is observed for the values of burst strength and turbidity (-0.6538). There is a positive correlation between permeability and turbidity (+0.5782), that is, the greater the degree of fibrillation of the sample, the lower the permeability.

The increase in the diameter of the LNFC causes a decrease in the thickness of the sample (-0.7090), the sheet is less dense and there is an increase in the values of RCT

(+0.7886). The increase in diameter also produces an increase in permeability (+0.7539), since there are more empty areas in the paper and the resistance to the passage of air is lower. The increase in the diameter of the LNFC is negatively correlated (-0.9603) with the surface area (p-value=0.0000), therefore, the contact area is smaller and the values of tensile strength, TEA, and strain are lower.

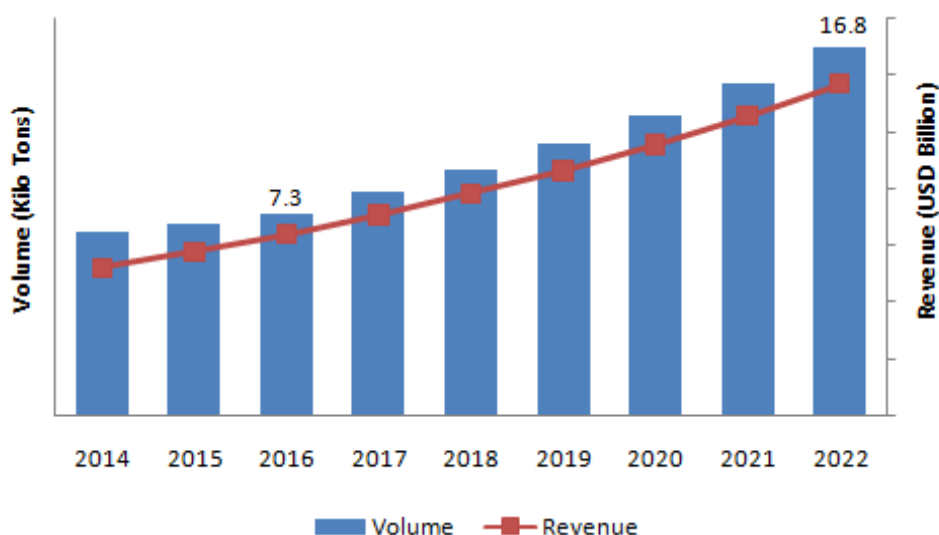


## CAPÍTULO 1: ANTECEDENTES

### 1.1 Nanomateriales

Durante los últimos años, el desarrollo de nuevos nanomateriales ha experimentado un importante incremento en diversos campos de estudio, entre ellos se puede mencionar a la medicina, la electrónica, el tratamiento del agua y otros [1]. En un material nanométrico, el movimiento de los electrones está muy limitado por las dimensiones del propio material y la proporción de átomos en la superficie con respecto al interior es más alta que en materiales de tamaño más elevado. Por consiguiente, si se reducen las dimensiones de un material, se modifican sus propiedades y en consecuencia se pueden diseñar materiales con propiedades deseadas [2]. Según Zion Market Research [3] en el año 2016 el mercado mundial de nanomateriales se valoró en USD 7,3 mil millones y se espera que alcance USD 16,8 mil millones en 2022, creciendo a una tasa compuesta anual de 15,5% entre 2017 y 2022 (Figura 1.1).

El mercado global de nanomateriales está segmentado en tipo, aplicación y región e incluye óxidos metálicos, metales, productos químicos y polímeros, entre otros. El segmento de productos químicos y polímeros fue el segmento de aplicaciones líder del mercado debido a sus amplias aplicaciones. Se anticipa que el segmento de la salud emergerá como el segmento de más rápido crecimiento en los próximos años [3].



**FIGURA 1.1** MERCADO GLOBAL DE NANOMATERIALES 2014-2022 [3]

En 2015, América del Norte fue el mercado principal de nanomateriales y esto es debido a que posee numerosas actividades I+D en nanotecnología, a continuación, encontramos a Europa por el uso significativo de nanomateriales en industria médica y

electrónica. Finalmente, en tercera posición, encontramos a Asia (en particular, los países de Corea del Sur, China, India y Singapur) que incrementó el mercado debido a políticas del gobierno y aumento en la demanda de materiales especializados [4].

En la Argentina, actualmente, la Secretaría de Gobierno de Ciencia, Tecnología e Innovación Productiva lleva a cabo un plan estratégico denominado Plan Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación Productiva Argentina Innovadora 2020 [5], el cual define una estrategia de focalización que busca dirigir los esfuerzos de la ciencia, la tecnología y la innovación hacia la producción de impactos significativos en sectores sociales y productivos de nuestro país. El Plan elige diferentes sectores focales, los cuales son recorridos por las llamadas Tecnologías de Propósito General (TPG) y dentro de estas encontramos a los nanomateriales en núcleos como agroindustria, energía, industria y salud.

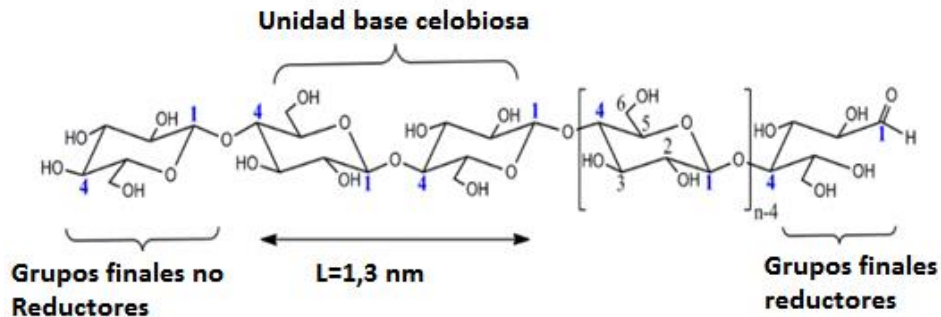
## **1.2 Fibras Lignocelulósicas**

### **1.2.1 Química de los materiales lignocelulósicos**

Las fibras lignocelulósicas surgen como uno de los materiales más promisorios para la generación de nanomateriales, y esto se debe a que poseen ciertas características que las hacen únicas para su aplicación en nanotecnología. Las fibras se componen de celulosa, lignina, hemicelulosas, y componentes menores como pectina, pigmentos y extractivos. Cada fibra es básicamente un compuesto en el que se incrustan microfibrillas de celulosa rígida en una matriz suave compuesta de lignina y hemicelulosas [6].

La celulosa es el polímero natural más abundante del planeta tierra, es renovable, posee una estructura fibrilar y se auto-ensambla formando estructuras multifuncionales [7]. La celulosa se encuentra presente en plantas, animales, algas y bacterias. La mayor proporción de celulosa se puede encontrar en plantas, con una fracción aproximada de 40%, a excepción del algodón en donde el contenido de celulosa es mayor a 90% [8]. A nivel molecular, el polímero lineal está conformado por unidades de D-glucopiranosas unidas entre sí mediante enlaces de tipo  $\beta$ -1,4. La celulosa se dispone en microfibrillas de unos 3 nanómetros de espesor, donde cada una se compone de 36 cadenas de celulosa unidas paralelamente por uniones intermoleculares. La molécula contiene entre 8000 unidades de glucosa (pared celular primaria) hasta unas 15.000 unidades de glucosa (pared celular secundaria), haciendo que la fibrilla de celulosa sea una de las macromoléculas más largas conocida en la naturaleza [9]. En la figura 1.2 se muestra un esquema de la cadena de celulosa, en la cual puede observarse la unidad menor del polímero, la celobiosa. Además, se pueden

observar dos extremos diferenciados. Por un lado, el extremo reductor que posee un grupo funcional aldehído en el C1, mientras que el extremo contrario el grupo final no reductor que consiste en un alcohol posicionado en el C4 [10].



**FIGURA 1.2** SECCIÓN DE LA CADENA DE CELULOSA. ADAPTADO DE [10]

La celulosa es una cadena molecular balanceada con tendencia a formar uniones H intermoleculares e intramoleculares, los cuales permiten formar una estructura lineal cristalina con alto grado de ordenamiento lateral, que permite al material alcanzar elevadas resistencias y otorgar un alto grado de repelencia a la mayoría de los solventes.

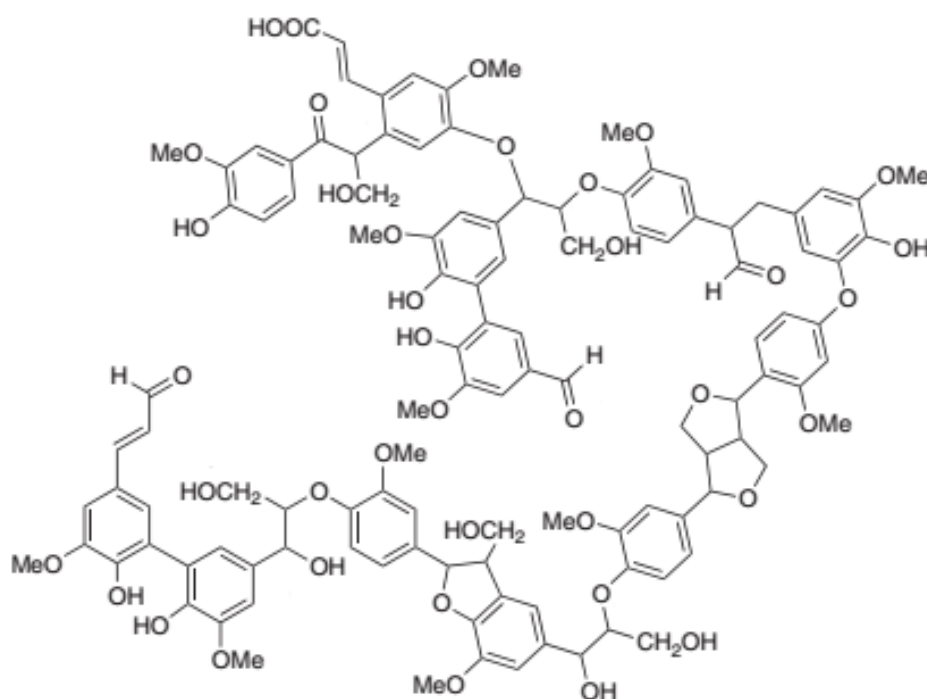
Las hemicelulosas constituyen el resto de los polisacáridos no celulósicos de las materias primas fibrosas, ocupando el segundo lugar en abundancia (20-30%). Son heteropolímeros de cadenas más cortas que la celulosa (DP:150-200), ramificadas, de carácter amorfo y están conformadas por azúcares monoméricos diferentes [11]. Los azúcares pueden contener 5 carbonos en su estructura (D-xilosa y L-arabinosa) o 6 carbonos (D-glucosa, D-manosa, D-galactosa, 6-deoxi-Lmanosa, 6-deoxi-L-galactosa, ácido D-galacturónico y ácido D-glucurónico).

Es posible dividir a las hemicelulosas en cuatro grandes grupos: los xiloglucanos, los xilanos, los mananos y los  $\beta$ -glucanos. Las hemicelulosas más abundantes son los xilanos, poseen un esqueleto de xilosa y pueden contener ramificaciones de ácido glucurónico (glucuroxilanos), ramificaciones de arabinosa (arabinoxilanos) o de ambos r (glucuronoarabinoxilanos).

Los xiloglucanos, presentes en las paredes celulares primarias, poseen un esqueleto de moléculas de glucosa con ramificaciones que contienen xilosa. Los mananos otro grupo de hemicelulosas, incluyen mananos puros con esqueleto de manosa, glucomananos con esqueleto de glucosa/manosa, galactomananos los cuales poseen un esqueleto de manosa y ramificaciones de galactosa. Finalmente, los enlaces  $\beta$ -

glucanos 1,3 o 1,4 son muy prevalente en pajas y se los denomina gucanos de enlace mixto [12].

El tercer componente mayoritario de los materiales lignocelulósicos es la lignina (figura 1.3). La lignina no es un compuesto constitucionalmente definido, sino un material física y químicamente heterogéneo. Su diversidad estructural se debe principalmente a la combinación de tres unidades fenilpropano. Estos compuestos fenólicos son tres alcoholes: alcohol p-cumarílico, coniferílico y sinapílico. Cuando estos tres restos de alcohol están en el polímero, cada monolignol es constituyente p-hidroxifenilo (H), guayacilo (G) y siringilo (S) respectivamente [13].



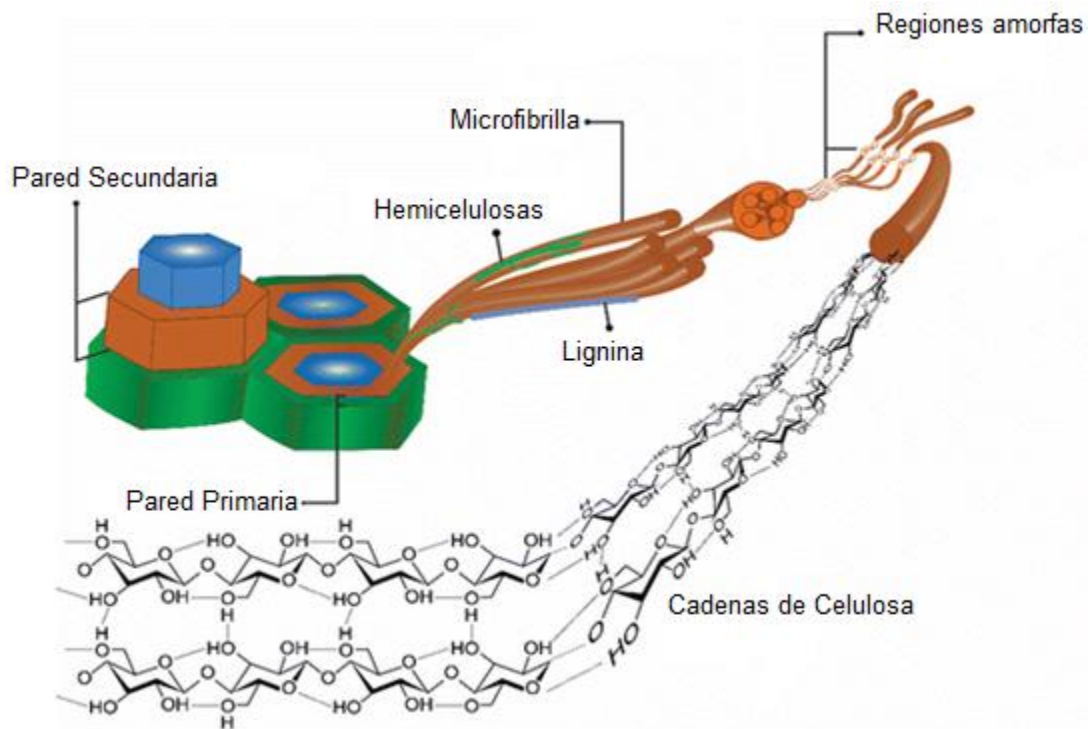
**FIGURA 1.3** ESQUEMA DE UN FRAGMENTO DE LIGNINA DE UNA LATIFOLIADA [13]

Las ligninas de coníferas conforman el grupo más homogéneo y no se han encontrado diferencias importantes entre las especies individuales. La mayor parte de la lignina contiene unidades guayacilo (G) con cantidades muy bajas de unidades siringilos y p-hidroxifenilos. Un ejemplo de este tipo de lignina en el pino elliotti, G:H:S= 86:2:13.

Las ligninas de las latifoliadas o guayacil-siringil lignina están compuestas en proporciones similares de unidades G y S con pequeñas proporciones de p-hidroxifenilo. El contenido de siringilos es mayor en el duramen respecto a la albura. En las gramíneas, las proporciones de las tres unidades es similar [11].

## 1.2.2 Ultraestructura y Topoquímica

Los materiales lignocelulósicos exhiben cuatro niveles que van desde los micrómetros hasta el nivel molecular donde podemos encontrar las cadenas celulósicas (figura 1.4). Las fibras celulósicas son unidades estructurales huecas, que en los primeros estadios de crecimiento de las plantas contienen protoplasto para luego una vez formada totalmente la célula quedar vacías dejando el espacio libre. La fibra celulósica, es una célula vegetal individual que se caracteriza por poseer una longitud apreciable respecto al diámetro y por poseer una pared celular muy desarrollada. Esta pared celular es una estructura producida por la misma célula hacia afuera de la membrana plasmática y se considera usualmente una secreción del citoplasma depositada sobre la superficie de la misma célula. Si bien existen diferencias entre los elementos fibrosos de las coníferas y latifoliadas, y entre traqueidas de madera temprana y tardía, en todos los casos la ultraestructura es idéntica [14].

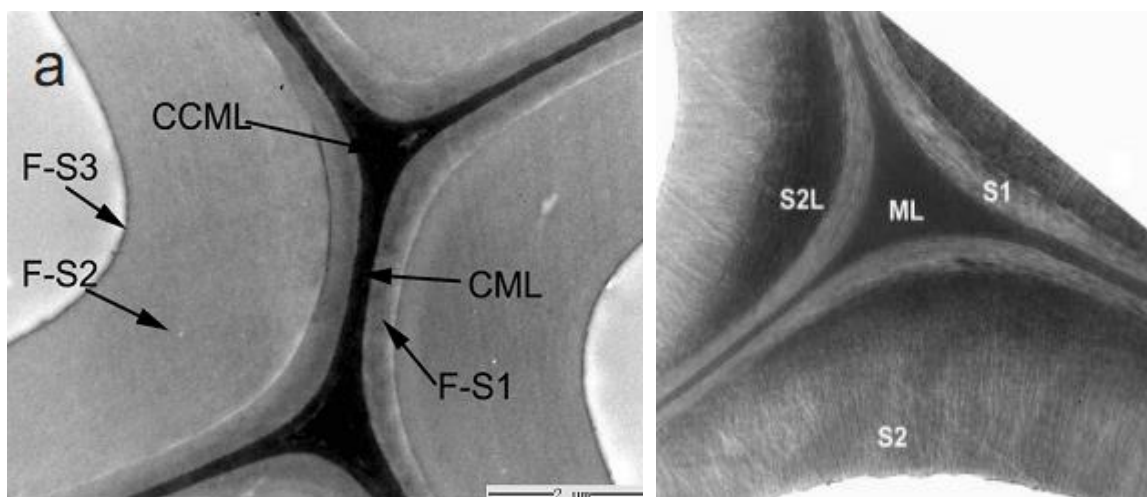


**FIGURA 1.4** ESTRUCTURA JERÁRQUICA DE LOS MATERIALES LIGNOCELULÓSICOS

En la pared celular, existe un arreglo concéntrico, que se produce debido a diferencias en composición química y en orientación de los elementos estructurales: celulosa, hemicelulosas y lignina. Cuando se extraen estas dos últimas se hace visible la estructura de los elementos celulósicos entre los que incluimos zonas cristalinas y zonas amorfas (separados por una zona paracristalina) conformando así las nanofibras de celulosa [12]. El conjunto de estas nanofibras de celulosa formará una matriz de microfibrillas de celulosa que se rodea de un complejo lignina-carbohidrato,

el cual contiene principalmente lignina y hemicelulosas [15] formando la pared secundaria de la fibra.

La pared celular está organizada en varias capas: la lámina media (LM), la pared primaria (P) y la pared secundaria (S1, S2 y S3). En la figura 1.5 se observa una micrografía realizada con un TEM [16], esta imagen corresponde a una latifoliada (*Cornus alba L.*), la fibra se compone de tres capas mayores la LM, la P y las capas S1, S2 y S3 como en todas las materias primas fibrosas, no obstante, se señalaran algunas diferencias menores. La lámina media y la pared primaria no se diferencian claramente, esta poca diferenciación hace parecer que LM y P están formando una especie de lámina media compuesta (LMC), la cual es muy heterogénea, observándose zonas más densas por un lado y menos densas por el otro. Estas diferencias en cuanto a homogeneidad puede deberse a una distribución heterogénea de la lignina.

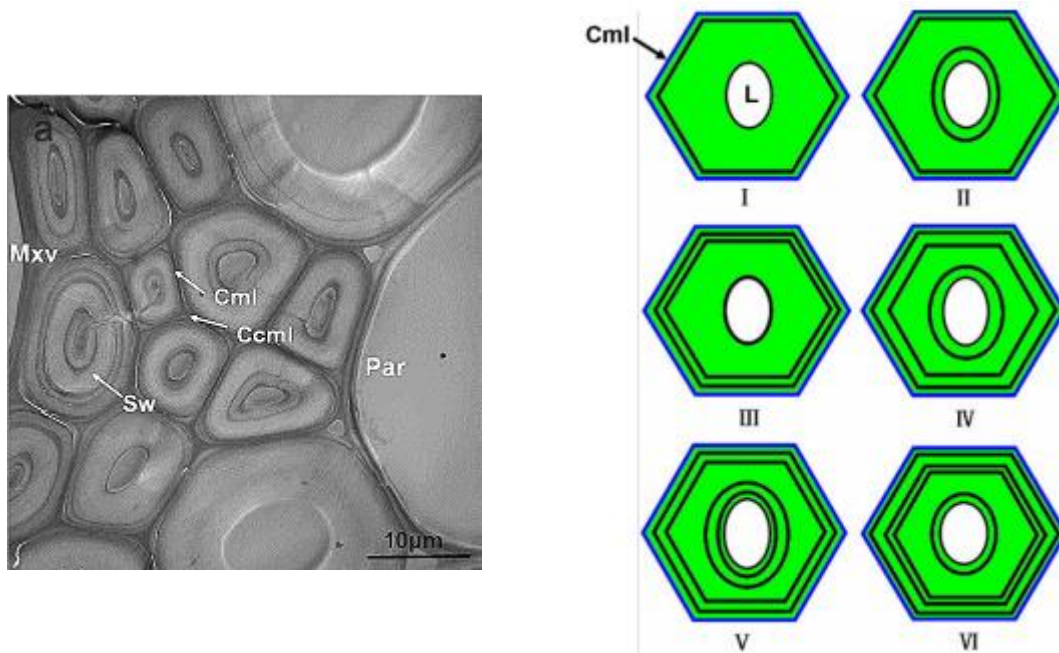


**FIGURA 1.5** IMAGEN TEM LATIFOLIADA (IZQUIERDA) Y CONÍFERA (DERECHA) [16]

Luego de esta LMC, se observa la pared secundaria donde hay una clara diferencia entre la S1 y S2. Como era de esperarse la capa S2 es más gruesa y está representando la capa con mayor espesor de la fibra. Según Zhou et al. 2016, se observa que la capa S1 es más densa electrónicamente. La capa S3 es más difícil de distinguir y está poco desarrollada. La ultraestructura de la madera de conífera es igual a la de latifoliada, no obstante en el caso de una madera conífera de compresión (*Pinus radiata D.*) son bastante diferentes, se observa una capa S2 muy lignificada y ausencia de capa S3 [16].

En el caso de las gramíneas, en el *Miscanthus sinensis* fueron diferenciadas las diferentes capas. Se encontró una gran heterogeneidad (figura 1.6) entre las capas S2 de las células esclerenquimáticas encontrándose 6 variaciones y diseñando un patrón.

Con el fin de establecer el grado de variación en el patrón de la pared secundaria entre las fibras, se diseñó un sistema de clasificación de los patrones observados frecuentemente en base a las observaciones de TEM en células esclerenquimáticas adyacentes a xilema y floema. Para el exterior donde las células se conectan al tejido parenquimático circundante, la distribución de los tipos I a III (4-6 capas) fue predominante, mientras que el Tipo IV-VI (7-9 capas) fue discernible células cerca del vaso del xilema y células del floema.



**FIGURA 1.6** CAPAS ESTRUCTURALES DE LAS GRAMÍNEAS [16]

La distribución de lignina en las coníferas, latifoliadas y gramíneas muestra diferencias cuantitativas y cualitativas. Típicamente, la lámina media posee un alto contenido de lignina en que predominan las unidades guayacilo. En cambio, en la pared secundaria se encuentra un menor contenido de lignina y hay predominio de guayacilos en gimnospermas o una mezcla de unidades guayacilo y siringilo en angiospermas.

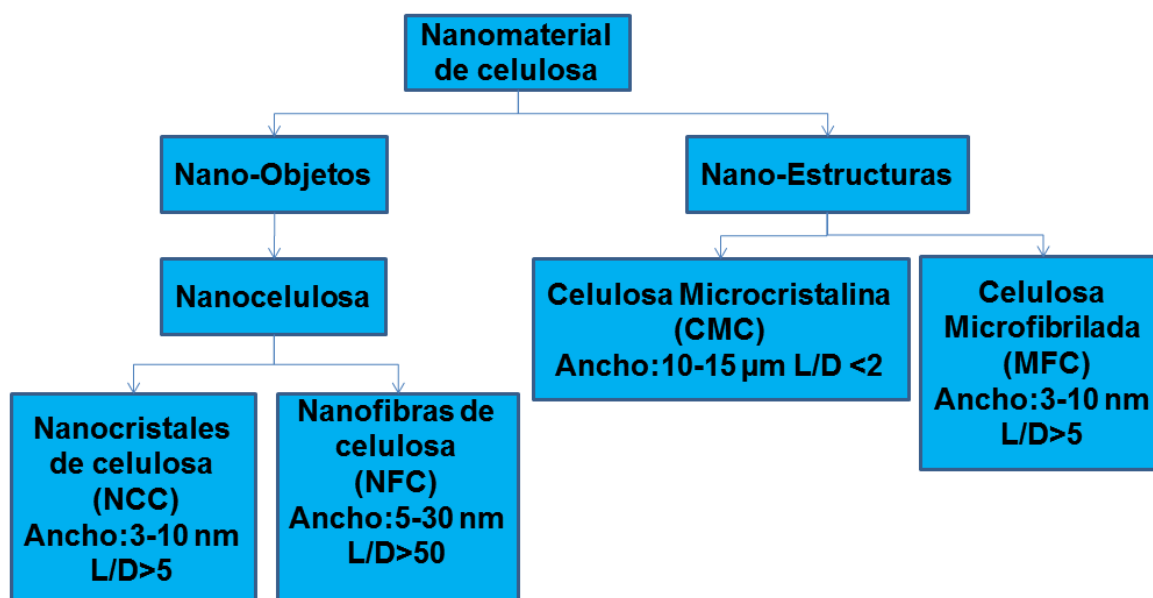
La distribución de la lignina varía en coníferas, latifoliadas, gramíneas y en madera de reacción. En las traqueidas de pino (*Pinus taeda* L.) la concentración de lignina en la capa S2 es más baja que en la capa S1 o S3. Por otro lado, la distribución de lignina entre pared secundaria y LM en las fibras de latifoliadas es similar a la de las coníferas; sin embargo las capas S son menos lignificadas que la pared secundaria de las traqueidas.

Las hemicelulosas en coníferas están orientadas paralelamente a las cadenas de celulosa facilitando la incrustación de microfibrillas de celulosa dentro de la matriz de hemicelulosa/lignina. Los glucomanos están más íntimamente asociados con la

celulosa y los xilanos más con la lignina. Por lo tanto, se cree que las hemicelulosas están ubicadas alrededor de las microfibrillas de celulosa y también dentro de la matriz entre los agregados de celulosa.

### 1.3 Nanocelulosa

Se denomina nanocelulosa a partículas con al menos una dimensión entre 1 y 100 nanómetros. La nanocelulosa 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. No obstante, la Asociación Técnica de la Industria de Pulpa y Papel (TAPPI WI 3021) propuso el estándar de términos y sus definiciones para la nanocelulosa, basado en el tamaño de las partículas. En la figura (figura 1.7) se pueden observar los tamaños definidos por el estándar TAPPI WI 3021 [17].



**FIGURA 1.7** CLASIFICACIÓN DE LA NANOCELULOSA SEGÚN TAPPI WI 3021.

ADAPTADO DE [17]

Las nanoestructuras incluyen nanocristales de celulosa (NCC), estos se obtienen por hidrólisis ácida utilizando ácido sulfúrico o clorhídrico concentrado (6 a 8 M) seguido de un tratamiento ultrasónico a alta potencia [18]. El ácido fuerte disuelve todas las zonas amorfas exponiendo regiones puramente cristalinas y se obtiene una estructura de tipo varilla rígida con diámetros de 3-10 nanómetros y longitudes en el rango de 50-500 nanómetros. Las propiedades finales de las NCC varían de acuerdo a la materia prima utilizada para su obtención, pero en general poseen buenas propiedades mecánicas (módulo de Young de 150 GPa y resistencia a la tensión elevada),



birrefringencia óptica, comportamiento de cristal líquido cuando se encuentra en suspensión acuosa y un elevado momento dipolar [19].

Las nanofibras de celulosa (NFC) son estructuras que poseen diámetros en el orden de los nanómetros (5-30 nm) y longitudes en el orden de los micrómetros. A comparación de los NCC, las NFC son estructuras cilíndricas alargadas y flexibles que en suspensión forman un hidrogel. Las NFC se obtienen a partir de la pulpa celulósica en dos etapas: una etapa de pretratamiento y una fibrilación mecánica.

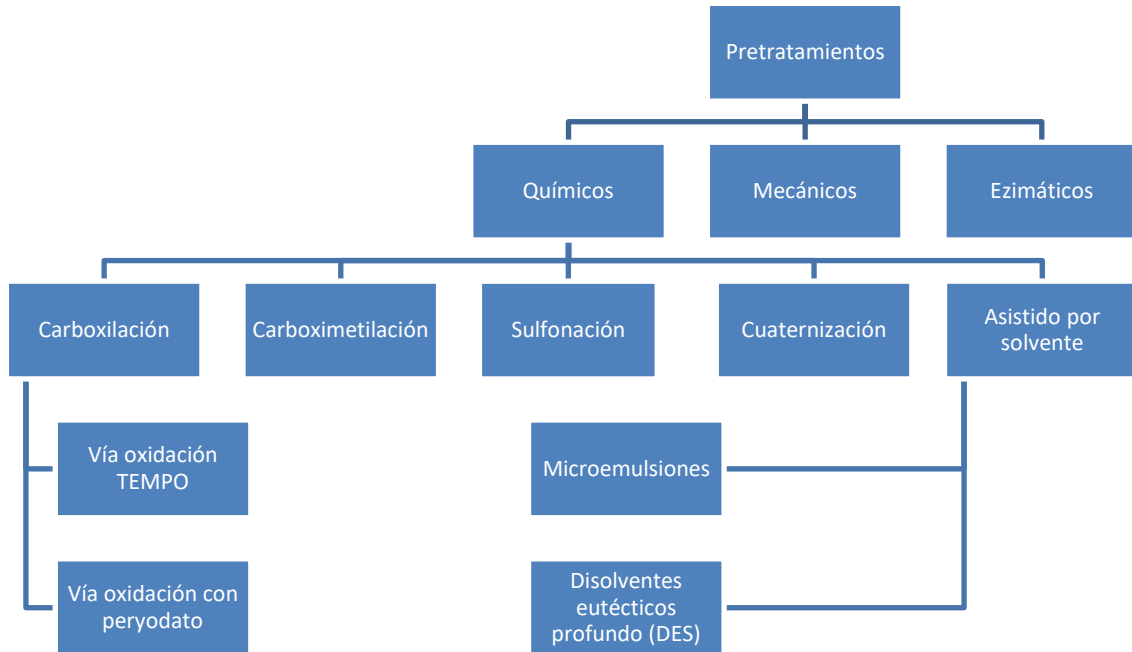
### **1.3.1 Pretratamientos para la obtención de NFC**

A pesar de muchas afirmaciones de haber desarrollado una manera energéticamente eficiente de producirlo, es justo decir que el proceso de obtención de NFC no es todavía económicamente factible para aplicaciones de baja tecnología como papel y cartón. La presión de homogeneización, la concentración de fibra y el número de pasadas afectan la cantidad de energía consumida durante el procesamiento [20]. Los consumos energéticos por emplear solamente una etapa de fibrilación mecánica van desde 10.000 kWh/t [21] hasta unos 70.000 kWh/t [22]. El pretratamiento de las pulpas lignocelulósicas (figura 1.8) para la obtención de NFC tiene dos objetivos fundamentales: disminuir el consumo energético del equipo durante la fibrilación mecánica y evitar obstrucciones de la fibra en el mismo equipo. Ambos objetivos poseen una misma base, la naturaleza floculante de la fibra celulósica. Cuando se desea producir nanofibras de celulosa, se debe fibrilar la pared celulósica hasta un tamaño en el orden de los nanómetros. Esto no es fácil, ya que las fibras celulósicas suelen flocular entre sí y al pasarlas por un sistema de fibrilación mecánica como un homogeneizador de alta presión, por ejemplo, estas deberán superar barreras muy pequeñas en el sistema, pero al estar aglomeradas generaran obstrucciones y finalmente daño en los equipos. Suponiendo que las mismas fibras no producen la obstrucción del equipo; para llegar a un tamaño del orden nanométrico se debiera realizar un gran número de pasadas por el sistema mecánico a fin de lograr la fibrilación completa. Lo que se traduce en un alto consumo energético. Se ha reportado un consumo energético durante la fibrilación mecánica sin pretratamiento de 20.000 kWh/t a 70.000 kWh/t [23]. En comparación, el consumo energético durante la fibrilación mecánica con aplicación de un pretratamiento es de 1000 kWh/t [24].

#### *1.3.1.1 Pretratamientos Químicos*

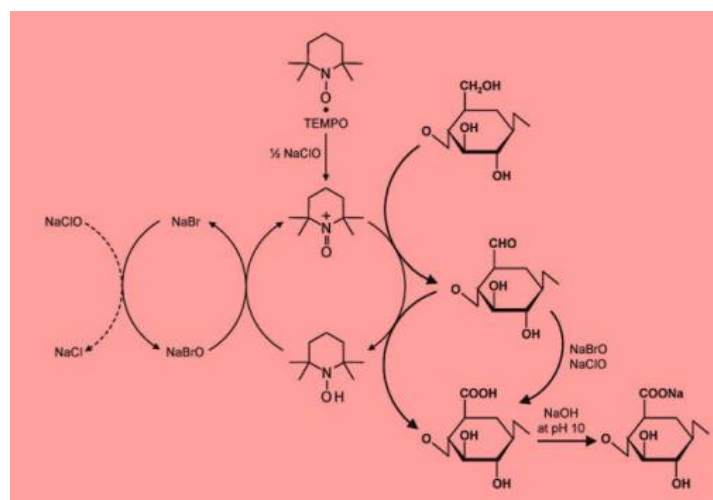
La oxidación química TEMPO desarrollada por Saito e Isogai [25], es el pretratamiento químico más utilizado en la actualidad. Consiste en producir la oxidación del carbono 6

de la celulosa hasta formar un ácido carboxílico utilizando el radical 2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxil como catalizador. Esta oxidación catalítica ha logrado eficiencia y selectividad en la conversión química de los grupos hidroxilo alcohólicos a aldehídos, cetonas y grupos carboxilos.



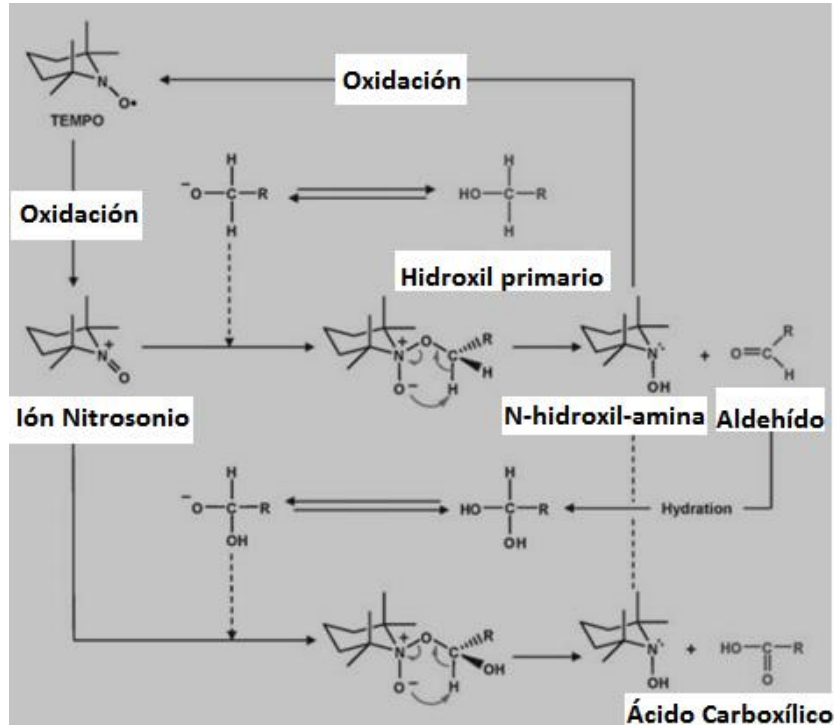
**FIGURA 1.8** TIPOS DE PRETRATAMIENTOS PREVIOS A LA FIBRILACIÓN MECÁNICA (ADAPTADO DE [26])

La oxidación TEMPO puede realizarse en diferentes medios de reacción. Cuando se realiza la oxidación en medio alcalino se alcanzan valores de pH cercano a 10 (figura 1.9), la reacción se realiza a temperatura ambiente y consiste en agregar cantidades conocidas del reactivo TEMPO junto a NaBr a una suspensión de pulpa a baja consistencia.



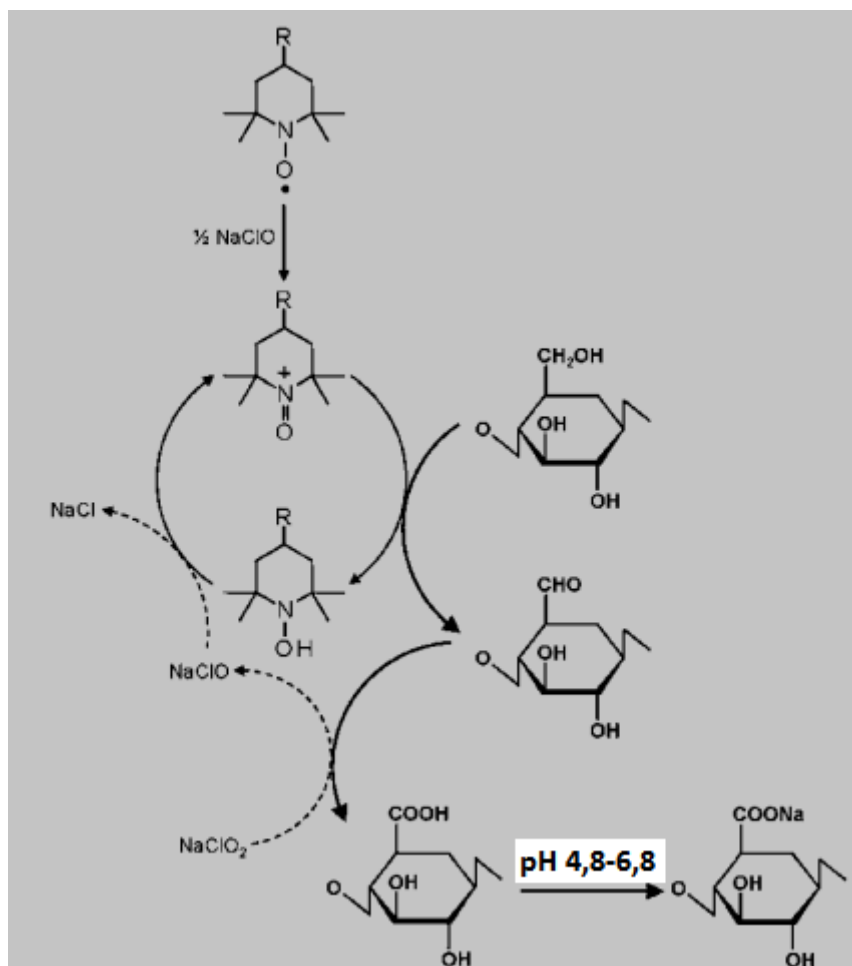
**FIGURA 1.9** REACCIÓN DE CARBOXILACIÓN VÍA OXIDACIÓN TEMPO A PH 10-11 [27]

Se mezclan los reactivos con la pulpa celulósica y posteriormente se añade una solución de NaClO, que actúa como oxidante primario e inicia la reacción [28]. La reacción se lleva a cabo en agitación y a medida que se forman los grupos ácidos en el carbono 6 el pH de la solución disminuye, pero como el NaClO reacciona a pH alcalino la suspensión debe mantenerse a tal pH empleando una solución de NaOH. Cuando deja de descender el pH se da por finalizada la reacción, con la suposición de que todos los alcoholes del C6 han sido oxidados. Al iniciar la reacción (figura 1.10), el NaBr (que fue oxidado por el NaClO) se reduce y a su vez produce la oxidación del radical 2,2,6,6-tetrametilpiridina-1-oxil hasta formar un ion nitrosilo. El ion nitrosilo reacciona con el hidroxilo primario correspondiente al C6 del extremo de la celulosa formándose una estructura intermedia y posteriormente formándose un N-hidroxilamina más un extremo carboxílico. Al estar trabajando a pH 10, el extremo queda de la forma  $\text{COO}^-\text{Na}^+$ . La oxidación TEMPO a pH 10 genera un alto contenido de grupos carboxílicos y un bajo contenido de grupos aldehídos. Los grupos aldehídos formados como productos intermedios, hasta cierto punto, siempre permanecen en el sistema. Los grupos aldehído residuales perturbaban la dispersión de la celulosa oxidada como fibrillas individuales en agua por la formación parcial de vínculos hemiacetal entre las fibrillas [27].



**FIGURA 1.10** CARBOXILACIÓN VÍA OXIDACIÓN TEMPO, MECANISMO DETALLADO (ADAPTADO DE [27])

La oxidación empleando el catalizado TEMPO también puede realizarse en medio acuoso a pH comprendidos entre 3 y 7 (figura 1.11). El mecanismo es similar a una oxidación TEMPO en condiciones alcalinas, a excepción de que no se utiliza NaBr y en cambio se utilizan dos oxidantes primarios, NaClO y NaClO<sub>2</sub> [27].



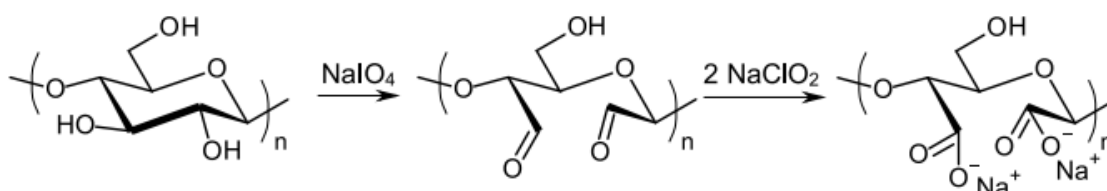
**FIGURA 1.11** MECANISMO DE CARBOXILACIÓN VÍA OXIDACIÓN TEMPO PH 4,8-6,8 (ADAPTADO DE [27])

La reacción se produce a temperaturas de hasta 80°C y por períodos de 2 a 24 horas. La reacción es completa, no se generan grupos aldehídos y el grado de polimerización es mayor al obtenido utilizando pH 10 con la misma pulpa [27].

Por otro lado, se han realizado oxidaciones TEMPO sin empleo de cloro utilizando un sistema de electrodos. La pulpa se suspende en una solución buffer de carbonato conteniendo reactivo TEMPO a pH 10 (o buffer de fosfato y 4-amida-TEMPO a pH 6,8). El sistema cuenta con tres electrodos, el electrodo de Hg|Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>|K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> se emplea como referencia. La oxidación se realiza a 0,5 V frente Hg|Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>|K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> con agitación continua durante un tiempo determinado (6-48 h). La reacción se produce en el ánodo, el reactivo TEMPO oxida al C6 generando iones hidronio que se desplazan a

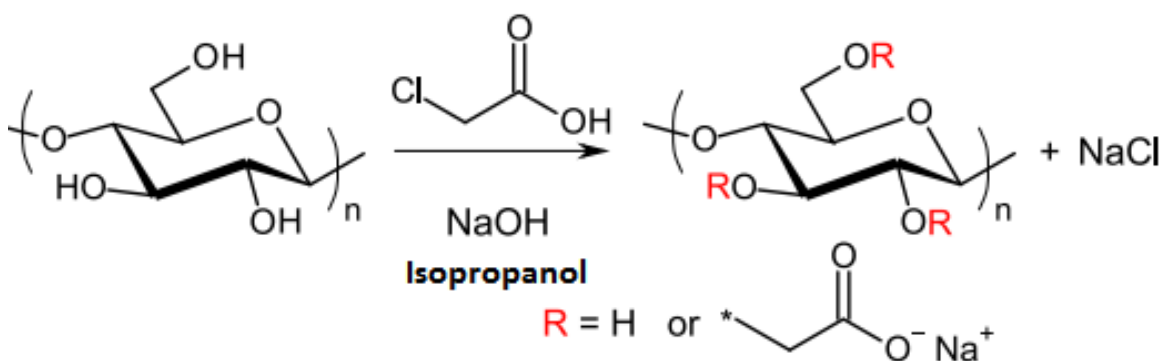
la zona catódica y finalmente se liberan en forma de hidrógeno. El contenido de ácidos carboxílicos obtenidos es un poco menor que en la oxidación TEMPO a pH 10, pero mayor que a pH 3-7 y el contenido aldehílico es mayor que en los casos anteriores [27].

La oxidación utilizando peryodato (figura 1.12) consiste en una reacción en medio acuoso donde la pulpa es tratada en agitación con  $\text{NaIO}_4$  y  $\text{NaOH}$  a temperatura ambiente en un recipiente cubierto. En esta primera etapa, los grupos hidroxilo se oxidan hasta aldehídos. Una vez finalizada la reacción se lava la pulpa varias veces con agua desmineralizada y se la trata con  $\text{NaClO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$  a fin de convertir los grupos aldehílicos a carboxílicos. La segunda reacción tiene un período de duración de 20 horas, en las cuales debe mantenerse el pH en un valor de 5, principalmente las 3 primeras horas [29].



**FIGURA 1.12** REACCIÓN DE CARBOXILACIÓN VÍA PERYODATO [26]

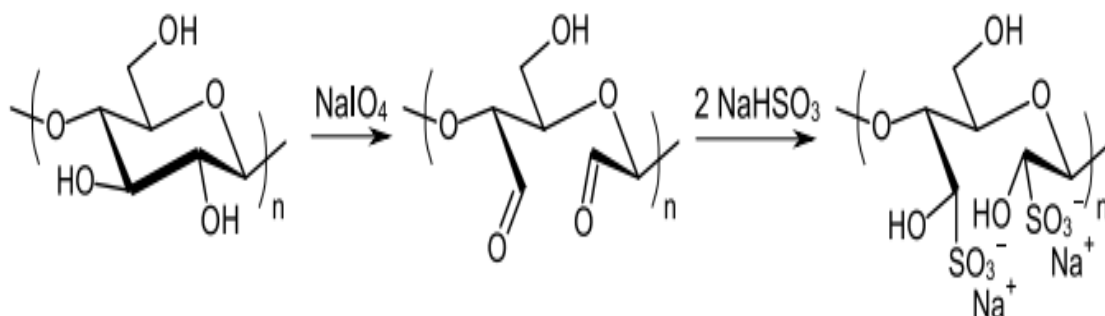
La carboximetilación (figura 1.13) consiste en la sustitución de grupos hidroxilo de los monómeros de glucopiranosos por grupos carboximetilo [18]. La reacción se realiza utilizando ácido monocloroacético en presencia de  $\text{NaOH}$  y empleando isopropanol como solvente. Bajo estas condiciones alcalinas la accesibilidad de las fibras a los químicos aumenta debido al hinchamiento y los grupos hidroxilo presentan elevada actividad [30].



**FIGURA 1.13** REACCIÓN DE CARBOXIMETILACIÓN.(ADAPTADO DE [26])

El pretratamiento hace que las NFC se carguen y puedan liberarse fácilmente en un estadio de fibrilación mecánica posterior. Estas NFC, una vez liberadas, tendrán una distribución uniforme en cuanto a tamaños alcanzando diámetros de 5-15 nm [18].

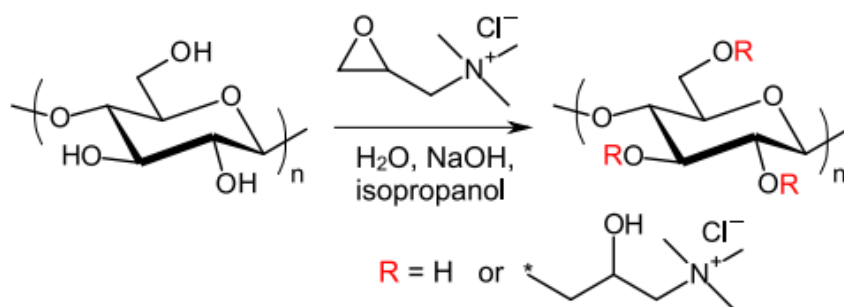
Otra forma de introducir grupos cargados negativamente en la matriz lignocelulósica para promover el proceso de fibrilación es la sulfonación (figura 1.14). La pulpa se trata de manera sucesiva utilizando peryodato y bisulfito previo paso fibrilación mecánica. Se obtienen diámetros de 10-60 nm [26]



**FIGURA 1.14** REACCIÓN DE SULFONACIÓN [26]

La reacción de cuaternización (figura 1.15) como pretratamiento, a diferencia de la carboximetilación o carboxilación, produce la cationización de los grupos. Después de la cuaternización, la fibrilación mecánica de la pulpa se vuelve más fácil debido a la repulsión electrostática entre los cationes dispuestos en la fibra celulósica. Se han utilizado agentes químicos como cloruro de (2-3-epoxipropil) trimetilamonio en presencia de agua, isopropano y NaOH, cloruro de (2-cloroetil) trimetilamonio (clorocolina cloruro) en presencia de dimetilsulfóxido (DMSO) y NaOH. También se demostró recientemente que las películas de NFC producidas a partir de compuestos cuaternarios exhiben propiedades antibacterianas sin ninguna lixiviación de amonio cuaternario en el medio ambiente. Esto hace que las NFC sean prometedoras para aplicaciones en envases de alimentos activos, curación de heridas e ingeniería de tejidos [26]. Otro de los pretratamientos incluye asistencia por solventes como microemulsiones o disolventes eutécticos profundos (DESs). Las microemulsiones son dispersiones termodinámicamente estables de dos fluidos inmiscibles y se forma de manera espontánea en presencia de un surfactante que reduce la tensión interfacial entre dos fases a valores muy bajos. La presencia de lignina en la pulpa lignocelulósica en la forma de dominios hidrofóbicos depositados sobre la superficie afecta la humectación y el grado de deconstrucción en medio acuoso; además, el rol de las fases hidrofóbicas de los dominios cristalinos de la celulosa afecta la interacción

con los medios de deconstrucción o agentes que pueden liberar a las nanofibras. Por lo tanto, la microemulsión permite una mejor impregnación en la estructura [31].



**FIGURA 1.15** REACCIÓN DE CUATERNIZACIÓN [26]

Finalmente, Sirviö et al. [32] utilizaron un DES de base biológica con cloruro de colina y urea por 2 horas a 100°C previa fibrilación mecánica; obteniendo nanofibras de celulosa con dimensiones de 15-200 nm.

### 1.3.1.2 Pretratamiento utilizando refino mecánico

El pretratamiento mecánico más utilizado es el refino de la pulpa. Consiste en pasar una suspensión de fibras con una consistencia del 10% entre los discos de un refinador como el PFI. Las fibras experimentan un desgaste mecánico que modifica irreversiblemente su tamaño y morfología. El refino mecánico tiende a dañar la estructura de microfibras al reducir la masa molar, reducir el grado de cristalinidad e incluso a veces, no desintegra la fibra de manera suficiente [33].

Turbak et al. 1983 [34] y Herrick et al 1983 [35] fueron los primeros en utilizar tratamientos puramente mecánicos y como resultado obtuvieron celulosa microfibrilada (MFC). El tratamiento de Turbak et al. 1983 consistió en hacer pasar una muestra en un molino PFI a 10.000 rev y luego la muestra al 2% de consistencia fue circulada a través de un homogeneizador a elevadas presiones, generando la liberación de fibrillas en longitudes y diámetros en el orden de las micras.

La MFC es celulosa en la que la capa externa de las fibras se ha desprendido mediante cizallamiento mecánico, exponiendo los haces de fibrillas. Estas fibrillas son mucho más pequeñas en diámetro en comparación con las fibras originales. Las fibras macroscópicas se cortan mecánicamente hasta que las fibrillas son liberadas.

Las fibrillas pueden formar una red o estructura similar a una red. Las fibras no tratadas forman una suspensión de pulpa en presencia de agua, pero como las fibras no son solubles, el agua y las fibras se separan rápidamente al estar la suspensión en

reposito. Sin embargo, la MFC forma una suspensión en agua que no se separa fácilmente. La suspensión de MFC se concentra formando un gel, las fibrillas liberadas son hidrófilas y forman puentes hidrógeno con el agua y esto puede ser una ventaja, para ejemplo cuando se usa MFC como espesante, pero también puede ser una desventaja, por ejemplo, cuando la MFC se usa para fortalecer el papel, porque puede retardar el drenado del agua [34].

### 1.3.1.3 Pretratamientos con enzimas

Las enzimas son utilizadas en el procesamiento de fibras para degradar o modificar hemicelulosas y lignina, reteniendo la porción celulósica.

Limitados trabajos han utilizado enzimas como pretratamientos en la obtención de NFC. Por ejemplo, Pääkkö et al. [36] han trabajado sobre una combinación de tratamiento enzimático, refinado mecánico y homogeneización para obtener geles de NFC realizando el tratamiento sobre una pulpa comercial de coníferas blanqueada al sulfito. El empleo de la enzima logró una hidrólisis más suave respecto a un tratamiento ácido, logrando un material con alta relación de aspecto formando redes más controladas y mejorando propiedades de resistencia. Siquiera et al. [37] utilizaron enzimas celulasas, particularmente endoglucanasas (Enzyme Cclast) y exoglucanasas (Enzyme Eco) aplicadas en diversas concentraciones sobre una pulpa refinada blanqueada de sisal. Finalmente, Henriksson et al. [33] utilizaron una enzima endoglucanasa (Novozymes) para tratar una pulpa al sulfito blanqueada de conífera, una pulpa de coníferas al sulfito para papeles especiales y una pulpa para disolver de coníferas. Las enzimas facilitaron la fibrilación de la pared celular disminuyendo el consumo energético durante la acción mecánica posterior pero esta fibrilación resultó más heterogénea respecto a la acción química. Las nanofibras presentaron diámetros ligeramente mayor a los encontrados en métodos químicos [17].

En la tabla se puede observar el efecto de utilizar pretratamientos sobre la energía consumida en la etapa de fibrilación mecánica.

**TABLA 1.1** EFECTO DEL PRETRATAMIENTO SOBRE LA ENERGÍA CONSUMIDA

Materia Prima	Tipo de Pretratamiento	Energía consumida durante la fibrilación mecánica (KWh/t)	Diámetro final (nm)	Referencia
<b>Pulpa Conífera al sulfito blanqueada</b>	Ninguno	30.000-70.000	10-100	[24]

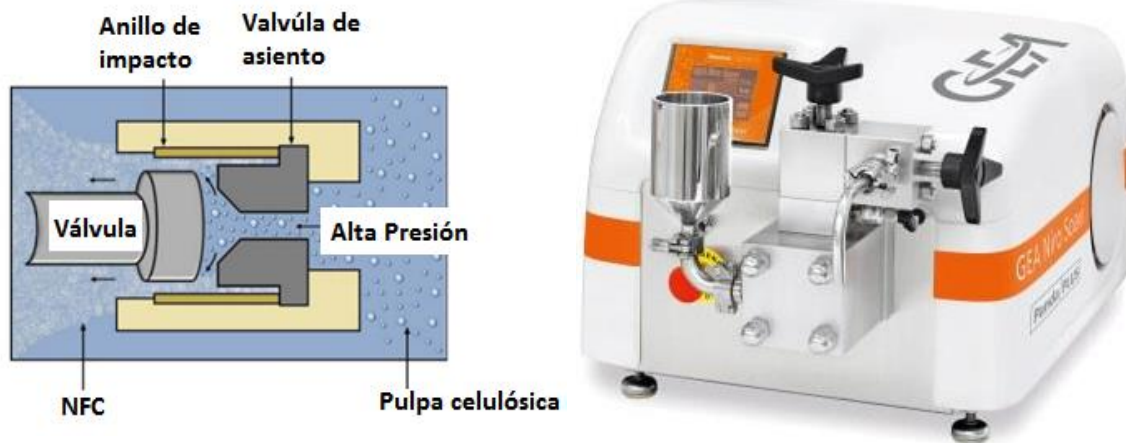


<b>Pulpa conífera Kraft blanqueada</b>	Carboxilación vía oxidación TEMPO	500-2000	3-10	[38]
<b>Pulpa Conífera al Sulfito blanqueada</b>	Carboximetilación	500-2000	5-15	[39]
<b>Pulpa conífera kraft blanqueada</b>	Microemulsiones	2500-3500	--	[31]
<b>Pulpa Conífera al sulfito blanqueada</b>	Enzimas	1000-2000	20-40	[36]

### 1.3.2 Fibrilación mecánica

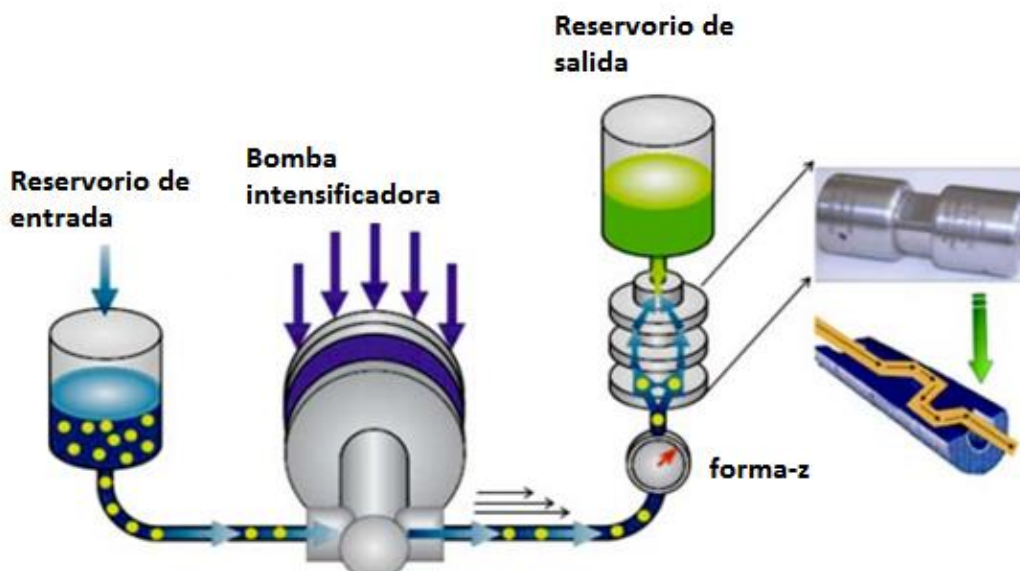
La segunda etapa de obtención de nanofibras lignocelulósicas consiste en realizar sobre la muestra acciones mecánicas con el fin de que las nanofibras puedan liberarse.

La homogeneización a alta presión (figura 1.16) es el método de acción mecánica más utilizado y consiste en bombear a altas presiones las suspensiones diluidas de fibras de celulosa y estas se alimentan a través de un conjunto de válvulas cargada a presión de resorte. A medida que las válvulas se abren y se cierran en rápida sucesión, las fibras se someten a una gran caída de presión con fuerzas de cizallamiento e impacto. Esta combinación de fuerzas promueve un alto grado de nanofibrilación de las fibras. La velocidad y presión producen elevadas fuerzas de cizallamiento convirtiendo a las fibras de celulosa en nanofibras [40]. A pesar de que el homogeneizador es un equipo fácil de escalar y que además puede operar de manera continua, tiene ciertas desventajas como el alto consumo energético y la posibilidad de obstrucción del equipo cuando se utilizan fibras largas, lo que hace que tenga que desmontarse para la limpieza [41], de aquí la importancia de que las pulpas sean pretratadas.



**FIGURA 1.16** HOMOGENEIZADOR DE ALTAS PRESIONES(ADAPTADO DE [26])

El microfluidizador (figura 1.17) es un instrumento similar al homogeneizador a alta presión, incluye una bomba intensificadora para aumentar la presión de la pequeña cámara y la interacción de las fibras que utilizan las fuerzas de corte y de impacto durante su trayecto a lo largo del canal. Comparado con la homogenización, en el caso de fibras madereras se reducen las obstrucciones en el equipo y, según la caracterización morfológica, se generan nanofibras con una distribución de tamaños homogénea [42].



**FIGURA 1.17** ESQUEMA DE FUNCIONAMIENTO MICROFLUIDIZADOR.(ADAPTADO DE [26])

La micro-molienda es otra de las estrategias para reducir las fibras a nanofibras. Molinos comerciales modificados con diseños especiales en los discos han sido utilizados por algunos investigadores con el fin de fibrillar. En estos equipos la pulpa se pasa entre una piedra de molienda estática y una piedra de molienda que gira. El

mecanismo de fibrilación del tratamiento de micro molienda puede explicarse de la siguiente manera. La estructura de la pared celular que consta de nanofibras en una estructura de capas múltiples y enlaces de hidrógeno, se desestructura por las fuerzas generadas por las piedras de moler y las nanofibras se separan de la pulpa. El molino produce la fibrilación luego de varias pasadas, liberando de esta manera las nanofibras. Posee ventajas sobre otros medios de acción mecánica debido a que puede escalarse fácilmente, puede trabajar con fibras largas sin obstrucciones y con grandes cantidades de material. En contrapartida, tiene un elevado consumo energético [41].

El cryocrushing consiste en utilizar nitrógeno líquido para congelar el agua de la pulpa y posteriormente, mediante una fuerza de alto impacto producir la liberación de fibrillas. En este método las fibras se congelan utilizando nitrógeno líquido y luego se aplican altas fuerzas de corte. Cuando las fuerzas de alto impacto se aplican a las fibras congeladas, los cristales de hielo ejercen presión sobre la pared celular, causando la ruptura y de ese modo liberando las microfibrillas [24].

El ultrasonido consiste en exponer un líquido a ondas ultrasónicas (> 20 kHz), dando como resultado la alternancia de ondas de baja presión y alta presión, lo que lleva a la creación y al colapso de pequeñas burbujas de vacío. El tratamiento crea fuertes fuerzas de corte hidrodinámicas que delaminan la pared celular de la fibra [43].

El empleo de agitadores de alta velocidad (tipo licuadoras) también es un método empleado para la fibrilación mecánica de la muestra y consiste en someter la pulpa pretratada a altas velocidades de agitación con el fin de liberar nanofibras [44].

Otros métodos menos estudiados incluyen molino de bolas, extrusión y explosión de vapor [26].

#### **1.4 Caracterización de la LCNF**

La caracterización apropiada de las NFC es esencial tanto para analizar su aplicación, como para evaluar la seguridad del producto. Los hidrogeles de NFC son materiales diferentes a las pulpas celulósicas, por lo tanto, la implementación de técnicas que evalúen el comportamiento de pulpas celulósicas en su mayoría no puede ser aplicada a estos nanomateriales, o pueden aplicarse realizando algunas modificaciones. En los últimos años, se han desarrollado nuevos métodos de caracterización y se han realizado modificaciones a métodos existentes con el objetivo de poder lograr una caracterización integral de las NFC (Tabla 1.2).

**TABLA 1.2 MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN**

<b>Propiedad</b>	<b>Método de Caracterización</b>	<b>Referencias</b>
Grado de Fibrilación	Valor de retención de agua utilizando centrifugación Rendimiento de fibrilación Transmitancia de la luz por espectroscopía UV-Vis Turbidez Escáner óptico Sistema de cámara para medición dinámica	[25],[43],[39],[45]
Cantidad de Nanomaterial	Fraccionamiento mecánico utilizando una combinación de tamices y membranas Fraccionamiento por flujo de tubo Fraccionamiento por centrifugación	[46],[47], [48]
Morfología	Microscopía electrónica de barrido (SEM), de transmisión (TEM) y de fuerza atómica (AFM) Grado de polimerización (DP) Longitud de NFC Diámetro Teórico de NFC	[49],[50]
Reología de los hidrogeles de NFC	Resistencia del gel, propiedades viscoelásticas	[36], [51]
Carga Superficial, grupos funcionales e información de enlaces	Grupos superficiales mediante titulación conductimétrica Determinación de polielectrolitos catiónicos mediante titulación coloidal Carga electrocinética mediante Potencial Zeta Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier FT-IR Espectroscopía de fotoelectrones de rayos X, XPS	[25], [28], [50], [52], [53],[54], [55]
Cristalinidad	Difracción de rayos X	[56]
Área superficial específica	Isoterma de adsorción de N <sub>2</sub> BET Dispersión de rayos x por ángulo pequeño XRS Área superficial específica teórica	[36], [57], [50]

#### 1.4.1 Rendimiento de nanofibrilación

Para la evaluación del grado de fibrilación de las muestras se determina el rendimiento de fibrilación mediante el método desarrollado por Besbes et al. 2011 [39], que consiste en realizar la centrifugación de una suspensión que se encuentra al 0,2% de consistencia a 4500 rpm por 20 min. Así, se separa el material que queda en el sobrenadante de las fibras no fibriladas o parcialmente fibriladas, que sedimentan debido a la fuerza centrífuga aplicada. La muestra sedimentada se seca hasta alcanzar peso constante a 90°C y el resultado se expresa de manera porcentual:

##### ECUACIÓN 1.1: RENDIMIENTO DE NANOFIBRILACIÓN

$$\text{Rendimiento (\%)} = \left[ 1 - \frac{\text{Peso seco sedimento}}{(\text{Peso suspensión} * \text{Consistencia de suspensión})} \right] * 100$$

Otros autores han utilizado el método con algunas modificaciones. Gamelas et al. 2015 [58] realizaron la determinación utilizando 9000 rpm por 30 min. Balea et al. 2016 [59] trabajaron con el mismo método pero variando la consistencia de la suspensión (0,1%).

#### 1.4.2 Transmitancia óptica de una suspensión o film de NFC

La capacidad de una suspensión o films de NFC para transmitir o dispersar la luz visible se utilizó como una medida indirecta del grado de fibrilación de la muestra. La transmitancia óptica se define como la fracción de luz incidente pasa a través de una muestra a una determinada longitud de onda y su valor depende de la relación entre la intensidad de luz con el efecto de la presencia de la muestra y de la intensidad de la luz incidente. Generalmente se la indica con valores porcentuales.

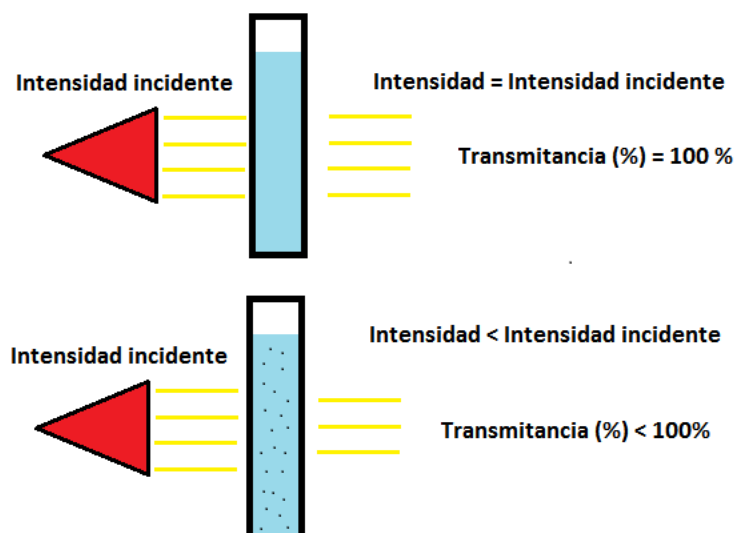
##### ECUACIÓN 1.2: TRANSMITANCIA DE SUSPENSIÓN

$$\text{Transmitancia (\%)} = \left( \frac{\text{Intensidad de luz de la muestra}}{\text{Intensidad de luz incidente}} \right) * 100$$

Para explicar el fenómeno de transmitancia puede imaginarse un dispositivo experimental como se muestra en la figura 1.18, con una fuente emisora de radiación electromagnética (lámpara) y dos soluciones: la solución 1 solo contiene agua destilada, mientras que la solución 2 contiene un analito a concentración determinada disuelto en el agua destilada.

La luz por medio de rendijas se direcciona perpendicularmente en cada una de las suspensiones. Si se hace incidir la luz de la lámpara sobre la solución de agua destilada, la ausencia de alguna muestra que haga variar la intensidad de la luz permitirá obtener una intensidad resultante igual a la incidente y la luz transmitida será

toda la luz incidente. En la segunda solución, la presencia de partículas en solución produce pérdida de intensidad de luz transmitida debido a reflexiones o a la absorción de luz por parte del analito y por lo tanto, el valor porcentual de la transmitancia será menor a 100%.



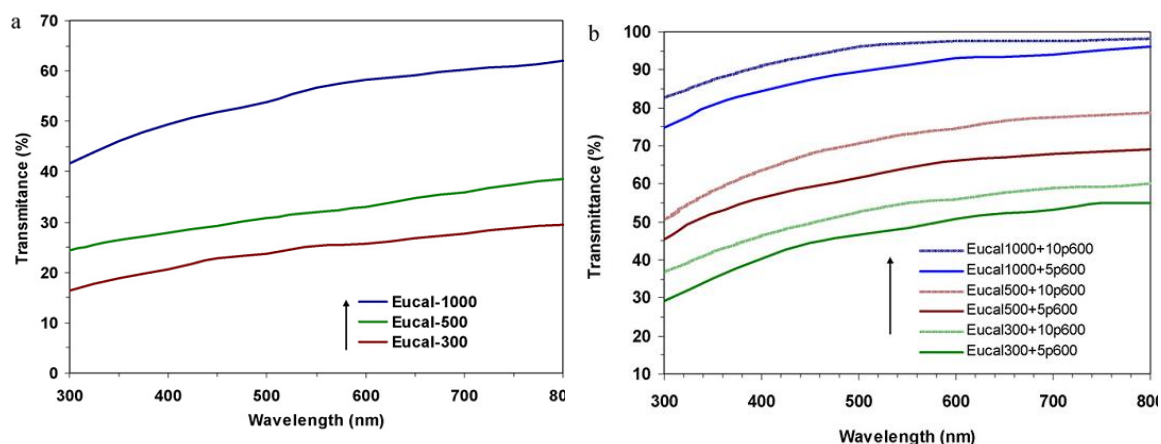
**FIGURA 1.18** ESQUEMA DEL PRINCIPIO DE TRANSMITANCIA

La transmisión de la luz de las suspensiones de nanocelulosa es influenciado por muchos factores, siendo el tamaño de partícula el principal, no obstante, la forma de la partícula, la concentración, el color y la diferencia entre los índices de refracción de la partícula y el fluido de la muestra también son factores que juegan un papel importante en el valor final de la transmitancia. Los nanocristales de celulosa forman una suspensión que es transparente, mientras que las nanofibrilas del tipo a las preparadas a partir de pulpas quimimecánicas o marrones pueden ser transparentes o tener un ligero color.

Las suspensiones MFC, sin embargo, son blancas u opacas, lo que indica que consisten en partículas más grandes [60].

Numerosos autores han utilizado la determinación de transmitancia mediante espectrofotómetro UV-Vis para la medición indirecta del grado de fibrilación. Saito et al. 2007 [61] utilizaron una suspensión al 0,1% de consistencia para determinar valores de transmitancia a diferentes longitudes de onda mediante un barrido (285-750 nm) utilizando un espectrofotómetro UV-Vis. Besbes et al. 2011 obtuvieron hidrogeles de NFC a partir de pulpas blanqueadas comerciales de eucalipto y una vez finalizada la etapa de oxidación, la muestra fue fibrilada utilizando diferente números de pasadas

en un homogeneizador a altas presiones. Las muestras fueron caracterizadas utilizando un espectrofotómetro UV-Vis (figura 3.7) midiendo las transmitancias mediante un barrido a diferentes longitudes de onda (300-800 nm).



**FIGURA 1.19** TRANSMITANCIAS NFC [39]

Las transmitancias mostradas en la figura 1.19.a corresponden valores de NFC obtenidos a partir de 3 grados de oxidación diferentes (300  $\mu\text{mol/g}$ , 500  $\mu\text{mol/g}$  y 1000  $\mu\text{mol/g}$ ). Se puede observar que los valores de transmitancia aumentan a mayor grado de oxidación de la muestra, sin embargo, la transmitancia permaneció inferior al 60%, probablemente a consecuencia de la presencia del material no fibrilado responsable de la dispersión de la luz. Se logra un gran aumento en la transmitancia después de 5-10 pases adicionales a 600 bar, con el efecto más pronunciado para la muestra con más presión ejercida (1000 bar) la cual se indica como Eucal-1000 siendo superior al 90% a 600 nm (figura 1.19.b).

Otros autores han evaluado grados de fibrilación de manera indirecta mediante la medición de transmitancias de films obtenidos a partir de suspensiones de NFC. Debido a las pequeñas dimensiones, las NFC tienen menor potencial de dispersión lo cual reduce la opacidad en el film e incrementa la transmisión de la luz [45]. Yano et al. 2005 [62] fueron los precursores de la medición de transmitancia en films para evaluar de manera indirecta el grado de micro o nanofibrilación de MFC y NFC combinados con otros compuestos. El procedimiento consistió en elaborar films de nanocelulosa bacteriana combinadas con resinas epoxi y evaluar sus propiedades ópticas y mecánicas. Durante el experimento se determinaron valores de transmitancia empleando un barrido entre longitudes de onda de 200-1000 nm.

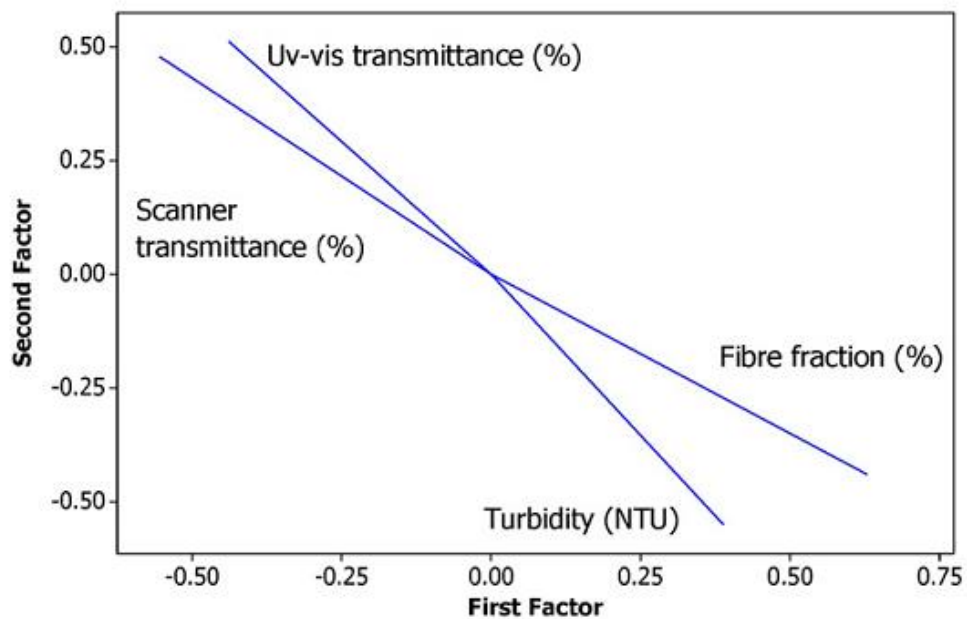
### 1.4.3 Turbidez de la suspensión de LNFC

Este método se basa en la comparación entre la intensidad de la luz dispersada por la muestra bajo condiciones definidas y la intensidad de luz dispersada por una

suspensión de referencia bajo las mismas condiciones; a mayor dispersión de luz corresponde una mayor turbidez. Las lecturas son realizadas empleando un turbidímetro calibrado con una suspensión de referencia.

Chinga Carrasco 2013 [45] midió la turbidez de las diferentes mezclas de suspensiones de MFC obtenidas sin tratamiento de oxidación y con tratamiento. Utilizó un turbidímetro de laboratorio HACH Model 2100AN, el equipo mide la turbidez en un rango de 0 a 10.000 NTU (Nephelometric Turbidity Units).

Este mismo autor evaluó la relación entre los diversos métodos para la evaluación del grado de fibrilación de una suspensión empleando las caracterizaciones mencionadas en los últimos tres ítems mediante la aplicación de un análisis estadístico factorial (figura 1.20). Para el análisis se utilizaron los valores de transmitancia UV-Vis a 600 nm. La gráfica de carga indica la contribución de cada vector (variable) al primer y segundo factor correspondiente.



**FIGURA 1.20** GRÁFICO DEL ANÁLISIS FACTORIAL [45]

El gráfico muestra una relación positiva entre valores la turbidez y la fracción de fibra, es decir, que cuando mayor es la cantidad de fibras residuales en la suspensión, mayor es la turbidez. Por otro lado, existe una correlación positiva entre transmitancia y la determinación utilizando un escáner óptico. Las mediciones de turbidez y fracción de fibra están negativamente correlacionadas con las mediciones de transmitancia de luz, es decir, las variables apuntan en direcciones opuestas porque mientras más



fibras residuales en una calidad dada de MFC, mayor es la turbidez y por lo tanto, menor es la transmitancia.

Este último gráfico indica la factibilidad de aplicar los métodos ópticos para la evaluación indirecta del grado de fibrilación de suspensiones y films de NFC.

#### 1.4.4 Estudio de la reología de suspensiones de LNFC

El estudio de las propiedades reológicas de suspensiones de LNFC es de relativa importancia no solo para la aplicación destinada del hidrogel, sino además para su manipulación durante el proceso de obtención. En el caso de escala industrial, la importancia se vuelve crítica durante el bombeo, mezcla y almacenamiento [63]. Las propiedades reológicas son aquellas que evalúan la relación física existente entre el esfuerzo aplicado sobre un material y su deformación, en el caso de las suspensiones de LCNF se evalúa la relación entre el esfuerzo de corte y la velocidad de corte y esta propiedad se denomina viscosidad aparente.

Existen diferentes equipos para medir la reología de una suspensión, en los últimos años se han realizado numerosos estudios sobre la determinación de reología en nanocelulosa y los autores han seleccionado el equipamiento de acuerdo a algunos criterios que deben cumplir durante la medición:

- Evitar efectos de deslizamientos en los límites de pared.
- Proporcionar un espacio suficiente para los sólidos en suspensión.
- Operar con pequeñas cantidades de suspensión.

Los factores que afectan a la reología de las suspensiones de nanocelulosa pueden dividirse en dos categorías y van a depender de la materia prima y tipo de tratamiento, por un lado la morfología y por otro lado la carga química de los sólidos en suspensión. Los factores relacionados a la morfología pueden abarcar: longitud de nanofibra, diámetro de nanofibra, grado de fibrilación, relación de aspecto, forma de la nanofibra y estructura de la red. Por otro lado, los aspectos de química superficial pueden incluir la carga iónica o electrostática y la naturaleza hidrofóbica o hidrofílica. Finalmente, la tendencia de la nanofibra a flocular puede incluirse en ambas categorías [63].

**TABLA 1.3** TRATAMIENTOS APLICADOS [64]

	<b>Materia Prima</b>	<b>Tratamiento</b>
TO-CNF	Pulpa al sulfito de conífera	Oxidación TEMPO
		Fibrilación Mecánica
TO_CNF-PEG		Oxidación TEMPO
		Fibrilación Mecánica

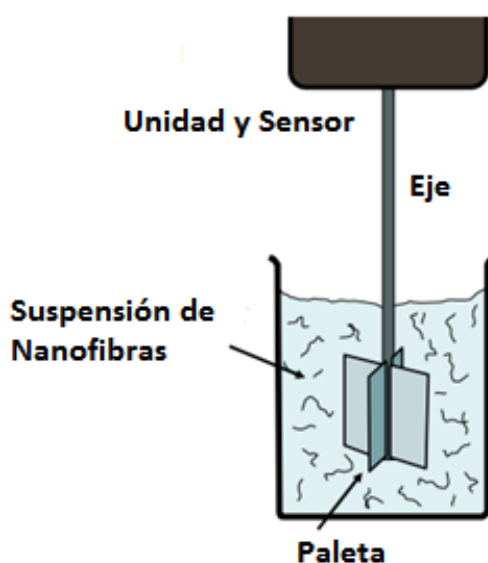
BE-CNC	Chips sin corteza de <i>Picea abies</i>	Injerto polietilenglicol con terminación NH <sub>2</sub>
TO-BE-CNC		Tratamiento ácido (planta piloto bioetanol)
BE-CNC-PEG		Homogeneizador a alta presión
		Tratamiento ácido (planta piloto bioetanol)
		Oxidación TEMPO
		Homogeneizador a alta presión
		Tratamiento ácido (planta piloto bioetanol)
		Homogeneizador a alta presión
TO-CNC	Celulosa microcristalina	Injerto polietilenglicol con terminación NH <sub>2</sub>
		Tratamiento con H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
CNC-PEG		Desulfatación
		Tratamiento con H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
		Desulfatación
		Injerto polietilenglicol con terminación NH <sub>2</sub>

Moberg et al. 2017 [64] evaluaron el efecto que tienen estos dos factores sobre las propiedades reológicas finales de las suspensiones de nanocelulosa. Compararon diferentes suspensiones obtenidas de diferentes materias primas y sobre las cuales se aplicaron diferentes tratamientos (Tabla 1.3).

Se demostró que el nivel de viscosidad está influenciado por la longitud (o relación de aspecto) de los elementos. La suspensión de TO-CNF mostró la viscosidad más alta seguida por TO-BE-CNC, con una relación de aspecto más baja. La menor viscosidad se observó para el TO-CNC y se observaron valores muy bajos del módulo.

Las suspensiones BE-CNC y CNC que no estaban oxidadas con TEMPO exhibieron claramente una viscosidad más alta que sus contrapartes oxidadas con TEMPO. Esto se debe a que la repulsión electrostática asociada con la carga superficial retarda que ocurra agregación mecánica, enredo y formación de redes o flóculos y, por lo tanto, da como resultado niveles de viscosidad más bajos. De los dos, la suspensión BE-CNC exhibió la mayor viscosidad debido a su mayor relación de aspecto. El injerto de PEG en el TO-CNF produjo solo una disminución menor de la viscosidad y de las propiedades viscoelásticas. Finalmente, los autores demostraron que las propiedades reológicas pueden estar determinadas principalmente por la red fibrosa y que las características superficiales desempeñan un papel secundario. Las suspensiones basadas en TO-CNC tenían una viscosidad muy baja (en el borde de ser medible) y el injerto de PEG a estas partículas no tuvo mayor influencia sobre las propiedades reológicas. En el caso del TO-BE-CNC, sin embargo, el injerto dio como resultado una reducción significativa de la viscosidad, a pesar de la disminución del contenido de carboxilato. Esto fue quizás algo inesperado y apunta a otros tipos de interacciones.

Los equipos utilizados para medir las propiedades reológicas incluyen viscosímetros de paleta, reómetro de tubo, reómetro extensional, reómetro rotacional, viscosímetro de bola giratoria, reómetro de tipo Couette con baffles, reómetro de placa dentada y reómetro de cono y platos. El viscosímetro de paletas (figura 1.21) por su geometría, evita los problemas relacionados con el deslizamiento de la pared y confinamiento en hidrogeles, como los estudiados en esta tesis, donde se puede esperar que la migración de partículas sea insignificante.

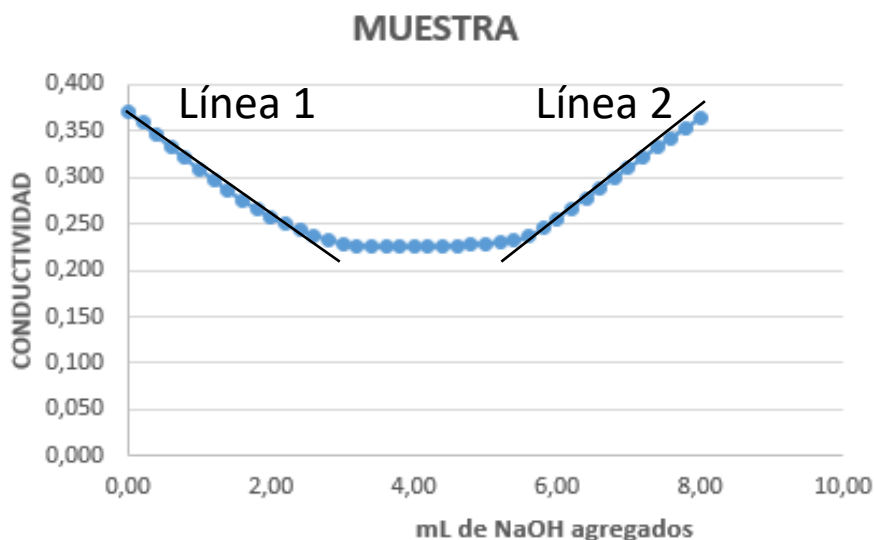


**FIGURA 1.21** ESQUEMA DEL SISTEMA(ADAPTADO DE [63])

#### **1.4.5 Titulación conductimétrica**

El objetivo de la titulación conductimétrica es evaluar el nivel de oxidación de la LNFC. Este nivel de oxidación o tasa de grupos carboxílicos indica la cantidad de grupos ácidos presentes por gramo de muestra seca y aumenta a medida que la oxidación en el tratamiento TEMPO es mayor.

Los valores de conductividad medidos se grafican (figura 1.22) en función de los mL de NaOH que son añadidos durante la titulación. Se visualizan tres zonas en la curva de titulación. La zona 1 corresponde a la neutralización de los grupos ácidos fuertes que corresponde a los iones de ácido clorhídrico (HCl) agregados previa titulación. La zona 2 corresponde a la neutralización de ácidos débiles y una vez finalizada la neutralización de grupos ácidos se alcanza la zona 3 que corresponde al aumento de conductividad por aumento de grupos iónicos hidroxilos ( $\text{OH}^-$ ) en la suspensión.



**FIGURA 1.22** CURVA DE TITULACIÓN CONDUCTIMÉTRICA MODIFICADA (ADAPTADA DE [65])

Una vez obtenidos los valores de ambos volúmenes se determina la tasa de grupos carboxílicos o cantidad de grupos ácidos por gramo seco de muestra en  $\mu\text{mol/g}$  mediante la siguiente relación:

ECUACIÓN 1.3: TASA DE CARBOXÍLICOS

$$CC \left( \frac{\mu\text{mol}}{g} \right) = \frac{(V_2 - V_1)(\text{mL})}{P_{\text{seco}} (g)} * 0,01 N NaOH$$

**1.4.6 Demanda Catiónica**

La titulación coloidal consiste en determinar la concentración de polielectrolito catiónico en presencia de un indicador positivo con un titulante de carga opuesta. El método se basa en la formación de un complejo entre dos polielectrolitos de carga opuesta y alta densidad en cantidades estequiométricas.

La determinación de polielectrolitos negativos como las cargas presentes en las nanofibras se determina por titulación indirecta agregando exceso de polímero positivo que debe estar cuantificado. La determinación puede realizarse utilizando titulación colorimétrica o titulación potenciométrica.

La titulación colorimétrica consiste en determinar el punto final por cambio de color de una solución. Si bien es una determinación relativamente simple presenta el problema de que el viraje de color final del indicador azul de o-toluidina (OTB) es poco apreciable a simple vista. Para solventar este problema se utiliza un espectrofotómetro UV-Vis y la medición se realiza utilizando la longitud de onda óptima de 625 nm [66].

#### **1.4.7 Potencial Z**

El potencial Z es una medida de la magnitud de la repulsión o atracción electrostática (o de carga) entre las partículas, y da información de la estabilidad de una suspensión. Por definición, el potencial Z es la potencia electrostática que existe entre la separación de las capas que rodean a la partícula. Para explicarlo adecuadamente se utiliza el modelo de doble capa [67]. El desarrollo de una carga neta en la superficie de la partícula afecta la distribución de iones en la región interfacial circundante, lo que resulta en una mayor concentración de contraiones (iones de carga opuesta a la de la partícula) cerca de la superficie. La capa líquida que rodea a la partícula existe como dos partes; una región interna, donde los iones están fuertemente unidos y una región externa difusa donde están unidos menos firmemente; por lo tanto, existe una doble capa eléctrica alrededor cada partícula. Dentro de la capa difusa hay un límite dentro del cual iones y partículas forman una entidad estable. Cuando una partícula se mueve (por ejemplo, debido a la gravedad), los iones dentro del límite se mueven con él, pero cualquier ión que esté más allá del límite no lo hace. El potencial que existe en este límite se conoce como el potencial Zeta. Si todas las partículas en suspensión tienen un elevado potencial Z, negativo o positivo, tenderán a repelerse entre sí y no hay tendencia a flocular. Sin embargo, si las partículas tienen valores bajos de potencial zeta, entonces no hay fuerza para evitar que las partículas se aglomeren y floculen. La línea divisoria general entre las suspensiones estables e inestables generalmente se toma desde +30 mV a -30 mV. Partículas con potenciales zeta más positivos que +30mV o más negativos que -30mV normalmente se consideran estables.

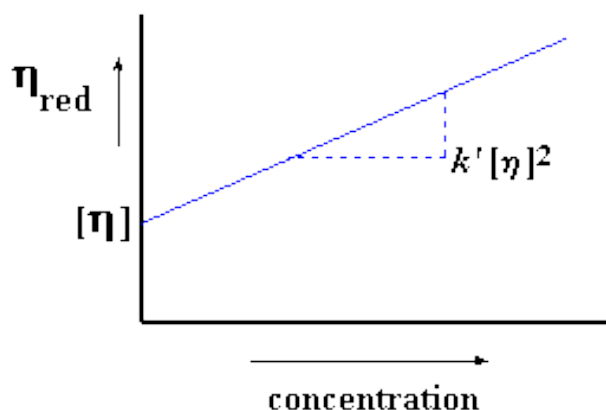
#### **1.4.8 Grado de polimerización**

El grado de polimerización es un indicativo del número de veces en que se repite la unidad monomérica que forma una cadena polimérica. El grado de polimerización varía de acuerdo a la materia prima y al tratamiento aplicado.

El grado de polimerización se determina mediante la viscosidad intrínseca ( $\eta$ ) por norma ISO 5153/1-1981(E).

La determinación de la viscosidad intrínseca de las fibras disueltas en cuprietilendiamina  $\text{Cu}(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_2$  a 25°C se realiza en un viscosímetro capilar Ostwald a muy baja concentración. Se mide el tiempo que tarda la solución en atravesar el capilar del viscosímetro y se compara con el tiempo en que tarda el solvente patrón. Comparando la viscosidad del solvente con la viscosidad de la disolución es posible considerar la propiedad que imparte el soluto y por consiguiente, a mayor grado de polimerización del soluto, mayor será la viscosidad.

La viscosidad intrínseca determinada es la viscosidad límite, es decir, viscosidad extrapolada a dilución infinita (figura 1.23) donde la concentración es igual a 0.



**FIGURA 1.23** VISCOSIDAD REDUCIDA ( $\eta_{RED}$ ) VS. CONC. DE SOLUCIÓN

Se debe tener en cuenta que esta metodología solo es válida para polímeros lineales quedando excluidos aquellos que presentan morfologías no lineales o ramificaciones.

Para obtener el grado de polimerización conociendo la viscosidad intrínseca se puede utilizar la relación de Staudinger, Mark y Howink (Ecuación 1.4), y que obedece a la técnica desarrollada por Marx Figini [68].

**ECUACIÓN 1.4** ECUACIÓN DE MARX FIGINI

$$[\eta] = K * DP^a$$

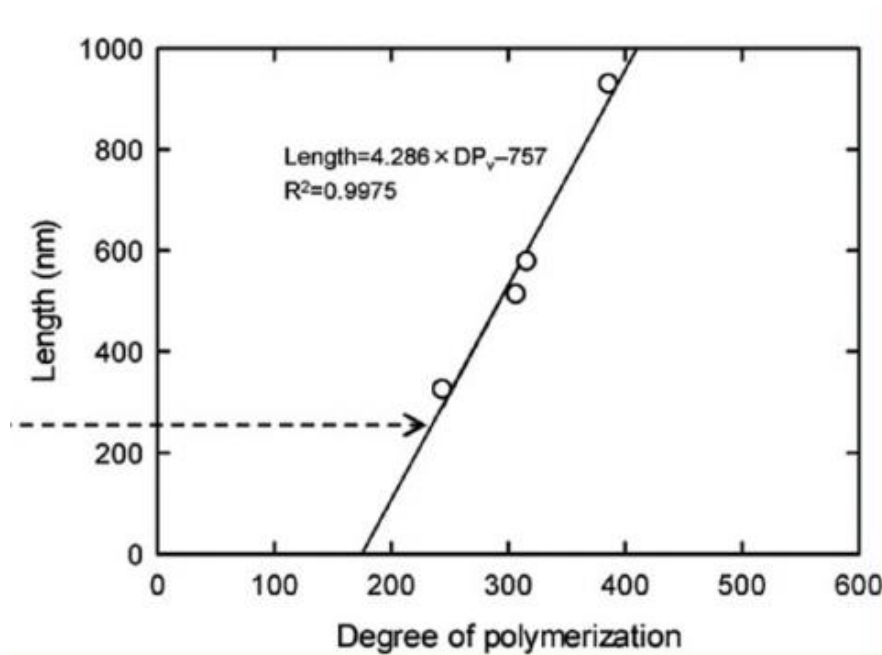
Donde  $\eta$  es la viscosidad intrínseca, DP es el grado de polimerización y los valores K y a son constantes que dependen del polímero y del solvente (Tabla 1.4).

**TABLA 1.4** ECUACIÓN DE ACUERDO AL DP [69]

Ecuación	Rango DP
$[\eta] = 2,29 * DP^{0,76}$	DP > 1000
$[\eta] = 0,42 * DP$	DP < 1000

**1.4.9 Longitud promedio de LNFC**

La relación existente entre el DP y la longitud de LNFC fue determinado por Shinoda et al. 2012 [49]. La relación indicada en la figura 1.24 se aplica a grados de polimerización mayores a 200 y se asume que las cadenas moleculares se encuentran completamente extendidas a lo largo de la longitud de la nanofibra de celulosa.



**FIGURA 1.24** LONGITUD EN FUNCIÓN DEL DP [49]

#### 1.4.10 Área superficial específica y diámetro promedio teórico

Una forma de determinar el área superficial específica y el diámetro promedio teórico toma como base los cálculos desarrollados por Espinosa et al. 2015 [50]. De acuerdo a estos autores, existen dos posibles mecanismos entre el polímero positivo durante la determinación de la demanda catiónica total: la interacción iónica con los grupos superficiales ácidos y las interacciones superficiales debido a las fuerzas de Van der Waals. Si suceden ambos fenómenos a la vez y además las interacciones de Van der Waals sobre la superficie forman una monocapa, se puede calcular la cantidad de polímero adsorbido como:

#### ECUACIÓN 1.5: DEMANDA CATIÓICA TOTAL

$$DC (Total) = DC (in) + DC (ads)$$

Donde DC es la demanda catiónica determinada por titulación coloidal, DC (in) es la demanda catiónica debida a la interacción iónica o tasa de carboxílicos y DC (ads) es la demanda catiónica debida a fuerzas de Van der Waals sobre la superficie en forma de monocapa. Si ambos mecanismos ocurren al mismo tiempo y el cloruro de dialilamonio (DADMAC) forma una sola capa se puede estimar el área de superficie específica de una sola molécula de policloruro de dialilmetilamonio (polyDADMAC), que de acuerdo a Espinosa et al. 2015 [50] es de  $4,87 \cdot 10^{17} \text{ nm}^2/\text{eq}$ . Teniendo en cuenta que existe una relación estequiométrica entre los grupos hidroxilo y carboxílicos con el polyDADMAC se puede estimar el área superficial específica para 1 g seco de LNFC como:

### ECUACIÓN 1.6 ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA

$$\sigma_{LCNF} = [DC (Total) - DC (int)] * 4,87 \cdot 10^{17} \text{ nm}^2/\text{eq}$$

Finalmente, se puede calcular el diámetro teórico promedio de las LNFC mediante la siguiente ecuación, que considera una geometría cilíndrica:

### ECUACIÓN 1.7: DIÁMETRO TEÓRICO PROMEDIO

$$D (nm) = \frac{4}{\sigma_{LCNF} * \rho_{celulosa} \left(\frac{g}{m^3}\right)}$$

#### 1.4.11 Microscopía de Fuerza Atómica

Los métodos de microscopía son herramientas de valor para la determinación de las diferentes propiedades relacionadas a la apariencia, morfologías y tamaños de las LNFC. La microscopía óptica permite una visión general del hidrogel, por ejemplo, si la muestra presenta homogeneidad, no obstante, los microscopios de mayor resolución como los electrónicos de barrido y transmisión (SEM y TEM) o el microscopio de fuerza atómica (AFM), permiten incluso la visión detallada de nanofibras individuales.

El microscopio de fuerza atómica (AFM) puede ser utilizado para medidas topográficas de las LNFC, revelando características morfológicas a nanoescala. Los efectos que generan convolución por la punta de la micropalanca del microscopio (figura 1.25), pueden generar una exageración en las dimensiones de las LNFC y también puede suceder que algunas partículas individuales se aglomeren y dificulten una visualización fácil de la imagen. Sin embargo, la altura de la LNFC se puede determinar con resolución nanométrica utilizando la altura como estimación del ancho del objeto.

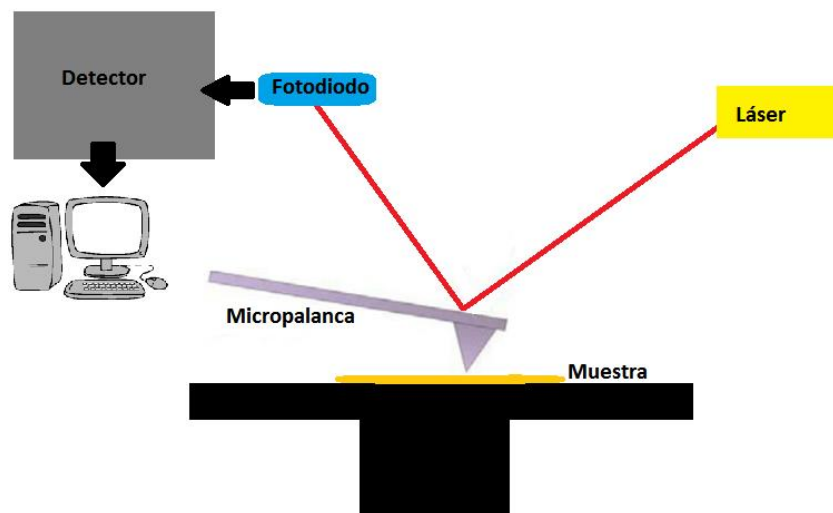


FIGURA 1.25 ESQUEMA DE AFM



## 1.5 Hidrogeles de celulosa y nanocelulosa

Los hidrogeles son materiales poliméricos que poseen habilidad de hincharse y retener una cantidad significativa de agua en su estructura, pero no disolverse en el agua. La habilidad de estas estructuras para absorber el agua surge debido a grupos funcionales hidrofílicos unidos al esqueleto polimérico, mientras que su resistencia a la disolución se debe a los enlaces cruzados entre cadenas de redes. Los hidrogeles pueden clasificarse de acuerdo a su fuente (natural o sintético), a la composición polimérica (homopolimérico, co-polimérico o multipolimérico), basándose en la configuración (amorfo, semicristalino, cristalino), según el tipo de enlaces cruzados (entrecruzamiento químico o físico), apariencia física (matriz, films, microesferas) o según la carga eléctrica presente en la red (neutro, iónico, anfótero o zwitteriónico) [70].

Los hidrogeles de que están dentro de la clasificación de fuentes naturales provienen comúnmente de polisacáridos y derivados de proteínas. Dentro de este grupo se encuentran los hidrogeles de celulosa y se desarrollan a partir de polisacáridos. Estos hidrogeles se preparan a partir de una solución de celulosa pura bajo condiciones físicas de entrecruzamiento debido a la presencia de numerosos grupos carboxílicos, los cuales enlazan los polímeros mediante enlaces hidrógeno [71].

Las propiedades principales de los hidrogeles de celulosa incluyen hinchamiento y resistencias mecánicas. El mecanismo de hinchamiento (figura 1.26) que explica la primer propiedad mencionada se debe a que los hidrogeles que contienen grupos hidrofílicos y al disociarse como carboxilatos de sodio aumentan la presión osmótica en el gel que conduce a la hinchazón de los hidrogeles. La repulsión entre cargas negativas influye positivamente en la hinchazón. Por otro lado, los polímeros reticulados en los hidrogeles no permiten que el disolvente o el agua disuelvan los hidrogeles y, por lo tanto, evitan la inflamación infinita.

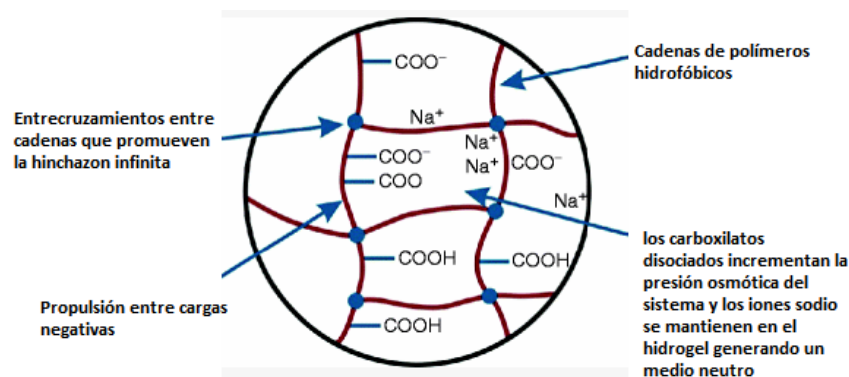


FIGURA 1.26 MECANISMO DE HINCHAMIENTO DE HIDROGELES. FUENTE [72]

Los factores que influyen sobre las propiedades de hinchamiento o sobre el grado de hinchazón dependen de la naturaleza del solvente y de la densidad de la red. Finalmente, las propiedades de hinchamiento son elucidadas por la teoría de Flory-Rehner utilizando la energía libre de Gibbs [71].

Para explicar los comportamientos mecánicos de los hidrogeles, la teoría elástica del caucho se considera el enfoque más eficiente, ya que asocia importantes propiedades globales de los hidrogeles: escalas de módulo de caucho, temperatura y densidad de reticulación. La teoría de Peppas et al. 2000 (teoría elástica del caucho) puede aplicarse para describir la estructura de los hidrogeles en solvente y determina el estrés del polímero en función de su elongación [73].

Las aplicaciones de los hidrogeles de celulosa incluyen numerosos campos como medicina debido a que estos poseen diversas propiedades de biocompatibilidad y un comportamiento semejante a tejidos vivos. En particular, las aplicaciones incluyen transporte y liberación de medicamentos, apósitos e ingeniería de tejido. Por otro lado, se han desarrollado nuevos productos para la higiene y el cuidado de la salud que contienen hidrogeles de celulosa, estos al ser insolubles por naturaleza tienen una alta capacidad de absorber líquidos que es uno de los requerimientos en materiales súper absorbentes y deberían absorber unas 1000 veces la cantidad de agua respecto al valor inicial [71]. Por otro lado, también se han encontrado aplicaciones en agricultura, los hidrogeles de celulosa se han utilizado con éxito como enmiendas del suelo en la industria de la horticultura para mejorar las propiedades físicas del suelo con el fin de aumentar su capacidad de retención de agua y/o la retención de nutrientes del suelo. Los hidrogeles superabsorbentes influyen en la permeabilidad del suelo, densidad, estructura, textura, evaporación y tasas de infiltración del agua a través de los suelos. Además, reducen la frecuencia de riego y la compactación, Los hidrogeles también actúan como un sistema de liberación lenta favoreciendo la absorción de algunos elementos nutrientes, manteniéndolos apretados y retrasando su disolución [74].

Otras aplicaciones de los hidrogeles de celulosa incluyen elementos de construcción, eléctricos, fabricación de membranas y sistemas de floculación para la industria, soportes de catalizadores y enzimas, sistemas refrigerantes, extintores y conservación de alimentos [71].

Los hidrogeles de nanocelulosa pueden clasificarse de acuerdo a como se encuentran las nanofibras o nanocristales en el solvente, o hidrogeles de otros materiales con atrapamiento físico o químico de CNC y CNF.

Debido a su rigidez y resistencia mecánica, los CNC solos actúan como rellenos efectivos en hidrogeles de nanocelulosa. Sin embargo, su capacidad limitada para "enredarse" generalmente hace que los CNC por sí solos no sean adecuados como geles componentes. Pueden ser preparados por desestabilización de suspensiones CNC con sal o ácido o mediante entrecruzamiento con iones multivalentes o químicos. En cuanto a los hidrogeles de NFC, su obtención es más frecuente, y esto se debe a la flexibilidad y propensión al enredo de las NFC que se prestan más fácilmente a la formación de hidrogel que los CNC. Los hidrogeles contienen 0.05 a 6,00% en peso de CNF con valores de módulo de Young que alcanzan hasta 100 kPa. Se pueden obtener hidrogeles de NFC con órdenes de concentración de magnitud inferior a la requerida para la gelificación CNC (aunque con propiedades mecánicas muy débiles, lo que llevó a la investigación centrada en desestabilizar las interacciones de repulsión electrostática. Los hidrogeles CNF son candidatos prometedores para una amplia gama de aplicaciones de ingeniería de tejidos y biomédicas [75].

## **1.6 Campos de Aplicación de las LNFC**

### **1.6.1 Aplicación de LNFC en papeles**

La mejora de propiedades físico-mecánicas en papeles mediante la combinación de pulpas celulósicas con nanofibras de celulosa es actualmente muy estudiada [76], [77]. La justificación de este estudio radica en la desventaja que tienen los ciclos de refino sobre la pared de la fibra.

El refino mecánico de las pulpas celulósicas es el método actual más utilizado a fin de mejorar la fibrilación de la fibra y lograr una mejora en la propiedad papelera de dicha fibra. No obstante, el uso de varios ciclos de refino produce daños irreversibles en la fibra disminuyendo su vida útil. El deterioro en la morfología de las fibras puede ser subsanado empleando NFC y esto puede realizarse utilizando aplicaciones en masa con la pulpa celulósica papelera o en superficie una vez que el papel este formado. La adición de NFC a las suspensiones de fabricación de papel mejora la resistencia mecánica, reduce la porosidad e incrementa la densidad de los papeles llegando incluso a poder eliminar la etapa de refino de la pulpa celulósica [78].

Vallejos et al. [79] obtuvieron un incremento lineal en la resistencia mecánica de papeles sin blanquear de eucalipto con un refuerzo de NFC en de 9% sps y el efecto fue equivalente a refinar la pulpa con 1600 revoluciones de un refinador PFI.

Tarrés et al. [80] obtuvieron LNFC a partir de pajas de triticale y las aplicaron en un 3% sps sobre pulpas celulósicas Kraft blanqueadas de latifoliadas; los papeles obtenidos

presentaron menores valores de blancura (presencia de lignina en las LNFC) y presentó capacidad de mejora de propiedades mecánicas. El LCNF obtenido tiene una aplicación potencial en papeles de líneas marrones, donde la blancura no es una propiedad fundamental. Se debe tener en cuenta que la aplicación en masa de las NFC o LNFC implica sistemas que logren buenas retenciones de las NFC en el papel, incluso si existe presencia de otros componentes iónicos en suspensión como la basura aniónica presente por ejemplo, en aguas de recirculación en fábricas de papel [81]. Se debe tener en cuenta que es imprescindible optimizar el sistema de retención para mejorar el drenado y así evitar elevados costes de producción.

Por otro lado, las NFC o LNFC pueden ser aplicadas de manera superficial, es decir, una vez formada y secada la hoja se agrega el hidrogel de manera similar a realizar un encapado, utilizando métodos de aplicación como varillas para realizar el recubrimiento o por prensa encoladora (size press), [82].

### **1.6.2 Otras Aplicaciones**

Los aerogeles de nanofibras de celulosa son una de las aplicaciones ampliamente estudiadas. Son materiales altamente porosos y muy ligeros que cuentan con una gran área superficial específica, conductividad térmica extremadamente baja y propagación del sonido. Debido a la alta porosidad y al sistema de poro abierto interconectado de fácil acceso, los aerogeles han sido principalmente investigados como materiales de filtro, medios de almacenamiento para gases, especialmente para celdas de combustible, transportador de catalizadores, calor y sonido aisladores o como atrapante de pequeñas partículas de polvo. Los aerogeles de nanofibras lignocelulósicas podrían en un futuro remplazar a los aerogeles de sílice y a los basados en polímeros sintéticos [83].

Otra de las aplicaciones son las impresiones 3D. La impresión 3D de hidrogeles ha ganado interés debido a la posibilidad de diseñar un tejido funcional para reemplazar o reparar tejidos y órganos humanos. Además, se han propuesto aplicaciones biomédicas de técnicas de impresión 3D que incluyen la producción in situ de apósitos avanzados para heridas, patrones celulares para sensores basados en células, desarrollo de sistemas de administración de fármacos y para pruebas de toxicidad. Las tintas para impresión 3D necesitan ser lo suficientemente fluidas como para presionarse a través de la boquilla durante la impresión, sin embargo, deben ser viscosas durante la impresión para depositarse en patrones 3D y conservar la estructura después de la impresión. Los hidrogeles basados en la oxidación mediada por TEMPO son candidatos interesantes [84].

La utilización de NFC en electrónica impresa es otra de las aplicaciones. La electrónica impresa se puede definir como la combinación de procesos de impresión y química de tintas para la fabricación de componentes electrónicos. Los componentes electrónicos utilizan materiales rígidos y flexibles los cuales generalmente son de vidrio, papel o películas poliméricas. El procesamiento de componentes flexibles ha sido uno de los aspectos más importantes de la electrónica impresa. La nueva tendencia buscaría sustratos como nanocelulosa o plásticos obtenidos de almidón. Los sustratos que ofrecen una baja porosidad y rugosidad superficial con propiedades térmicas incrementadas, son ideales para la impresión de huellas conductoras. Las tintas que se utilizan en la impresión de los componentes electrónicos resultan en otro aspecto interesante, estas pueden dividirse en metálicas (como las escamas o nanopartículas de oro, plata y cobre o las semiconductoras), las obtenidas a partir de carbono (nanotubos, grafeno, grafito, fulleneros) y las poliméricas. Es posible además utilizar partículas renovables como la nanocelulosa para mejorar la dispersión y estabilización de las diferentes tintas. Una de las aplicaciones más prometedoras resulta la obtención de celdas solares flexibles, ligeras y de bajo costo. Estas celdas se obtienen mediante electrónica impresa utilizando impresión de una tinta solar sobre sustratos de plástico flexibles. Las tecnologías impresas podrían capturar 5% del mercado fotovoltaico, pero sus ventajas deben asegurarse de que juegan un papel cada vez mayor en el cumplimiento de las demandas crecientes de la energía renovable [85]. Por otro lado, el comportamiento tixotrópico de los hidrogeles permite su aplicación como modificador de reología en la fabricación de pinturas, cosméticos, cementos, recubrimientos, etc.[86].

Finalmente, dentro de sus numerosas aplicaciones encontramos también a la producción de nanopapeles que resulta una interesante opción. Por ejemplo para embalaje de alimentos, en particular debido a sus buenas propiedades mecánicas y baja porosidad [87].

### **1.7 Nanofibras lignocelulósicas en el marco de una Biorrefinería Forestal**

Misiones es una de las provincias que detenta la mayor superficie forestal del país. Según el Censo Nacional de aserraderos del 2018 [88], Misiones cuenta con 700 aserraderos donde se utiliza principalmente pino (87,0%) y eucalipto (9,0%) provenientes de la provincia y 10,0% aproximadamente de Corrientes. Los subproductos de estos aserraderos (tabla 1.5) son los remanentes de la materia prima que pueden ser o no aprovechados y dentro de los cuales encontramos costaneros, virutas, aserrín y despuntes. De acuerdo a valores censados, en 62,0% de

aserraderos, estos subproductos se destinan a generación de energía para el propio establecimiento, se venden, o son considerados desechos.

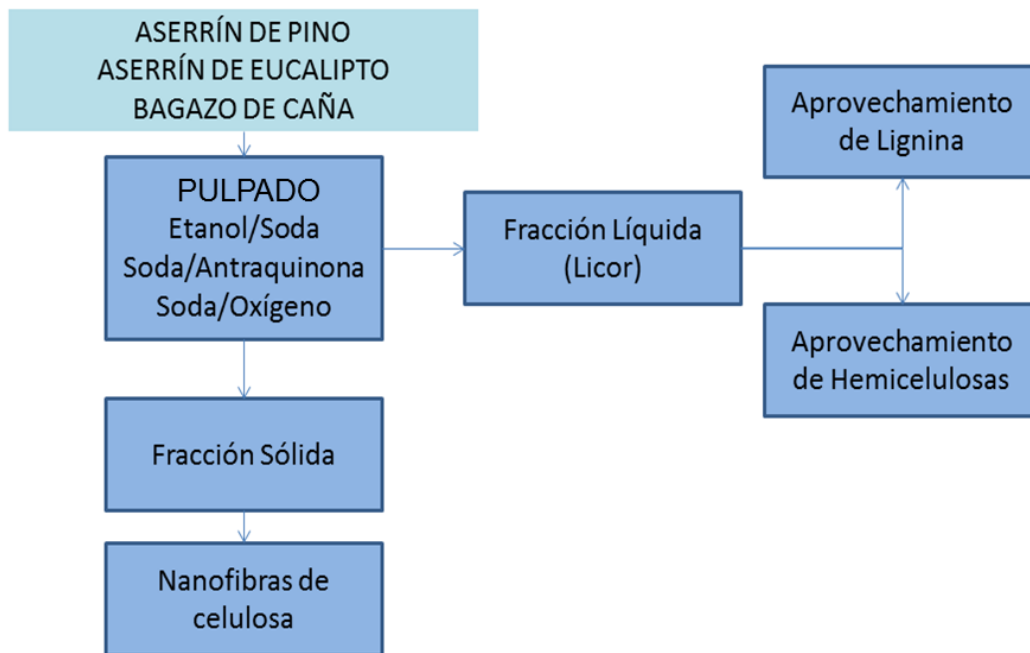
**TABLA 1.5** SUBPRODUCTOS GENERADOS POR ASERRADEROS DE MISIONES [88]

<b>Destino</b>	<b>Costaneros (%)</b>	<b>Despunte (%)</b>	<b>Viruta (%)</b>	<b>Aserrín (%)</b>
Energía Propia	3,0	3,0	2,0	4,0
Desecho	32,0	19,0	32,0	41,0
Reproceso	9,0	5,0	3,0	6,0
Venta	28,0	8,0	15,0	16,0
No responde	28,0	65,0	48,0	33,0

Además, un 12,0% de aserraderos declaró comercializar chips producidos a partir de costaneros y despunte. Los subproductos que se consideran desechos son quemados a cielo abierto o almacenados en el mismo establecimiento. El consumo de biomasa para la generación de energía es un suceso reciente en la provincia, no obstante, las empresas que cuentan con calderas que permiten la quema de subproductos de aserraderos lo hacen utilizando sus propios desechos. Existe en la provincia una caldera de biomasa, de Papel Misionero S.A., con un consumo diario de 950 toneladas de las cuales aproximadamente 350 toneladas corresponden a materia prima de terceros.

Por otro lado, otro de los desechos biomásicos de la provincia es el bagazo de caña de azúcar, el cual es generado como subproducto de la producción de azúcar y alcohol de caña. En Misiones, existe un único ingenio azucarero el cual procesa anualmente un promedio de 70.000 toneladas de caña de azúcar generando aproximadamente de 15.000 a 20.000 toneladas anuales de bagazo, que se queman en el ingenio.

La implementación de biorrefinerías lignocelulósicas para la utilización de los residuos lignocelulósicos mencionados previamente es una de las estrategias para otorgar un valor agregado al producto que se encuentra en alta disponibilidad. Las biorrefinerías lignocelulósicas (figura 1.27) son establecimientos que permiten un aprovechamiento integral de la materia prima lignocelulósica mediante la implementación de diferentes procesos tecnológicos. La producción de NFC como producto de una biorrefinería es una opción factible y puede estar acompañada de productos derivados de otros componentes químicos de las materias primas.



**FIGURA 1.27** ESQUEMA DE BIORREFINERÍA PARA PRODUCCIÓN DE NFC

Los pulpados alcalinos son ampliamente utilizados en la industria de transformación química de las materias primas lignocelulósicas en pulpa celulósica. Dentro de los tratamientos alcalinos encontramos el tratamiento a la soda. Este consiste en someter a la materia prima a temperaturas entre 150-170°C con un licor de cocción alcalino conteniendo NaOH en cantidades variables sobre material seco [89]. En el tratamiento alcalino con NaOH se produce un hinchamiento de la biomasa, la separación de las uniones lignina-carbohidratos y el fraccionamiento de la lignina. La efectividad de este tratamiento depende del contenido de lignina del material a tratar [90]. En algunos casos se utiliza un catalizador como la antraquinona (AQ) que permite mejorar la selectividad del proceso de deslignificación, logrando un mayor rendimiento de etapa.

Otro de los tratamientos utilizados es el Soda/Etanol. Este tratamiento consiste en la utilización de un licor de cocción compuesto por NaOH y etanol en medio acuoso. Las concentraciones sobre material seco de materia prima son variables y las temperaturas van de 150-180°C [91].

La deslignificación con oxígeno consiste en el tratamiento de la pulpa celulósica utilizando oxígeno y álcali, en un sistema presurizado. El estadio de deslignificación con oxígeno es una estrategia desarrollada en blanqueos parcial o completamente libres de cloro con el fin de evitar que los efluentes estén altamente contaminados mediante compuestos organoclorados, los cuales son altamente tóxicos para el ecosistema acuático [92]. Otra de las ventajas de la utilización del oxígeno como agente deslignificante además del aumento de la calidad de los efluentes es la

reducción de los costos de reactivos utilizados en blanqueo. La fracción de lignina removida es de 25-65% de la lignina en la pulpa inicial. Las reacciones de deslignificación durante el pulpado y el blanqueo pueden dividirse en dos categorías, de acuerdo al concepto global de deslignificación. Durante el pulpado, la deslignificación ocurre exclusivamente por reacciones nucleofílicas a diferencia del blanqueo en donde la reacción se inicia por reacciones electrofílicas, que pueden ser seguidas de un ataque nucleofílico [93]

El ozono (Z) es un oxidante muy poderoso que reacciona con la mayoría de los materiales orgánicos. Posee un potencial de oxidación elevado, de +2,07 eV (solo el flúor, oxígeno atómico y el radical perhidroxilo poseen valores superiores). Las buenas propiedades de blanqueo y deslignificación hacen al ozono un candidato atractivo para remplazar a los agentes de blanqueo basados en el cloro [92].

Aunque el ozono sea un agente de blanqueo selectivo, los radicales que derivan de su descomposición o generados durante las reacciones con lignina no son selectivos. Estos reaccionan tanto con la lignina como con los carbohidratos, provocando una degradación indeseada de estos últimos [93].

El tratamiento soda/oxígeno consiste en someter a la materia prima temperaturas entre 150-160°C, NaOH impregnado y catalizadores como cobre  $\text{Cu}^{+2}$  y hierro  $\text{Fe}^{+3}$  a una presión de oxígeno de 4 kg/cm<sup>2</sup>. Se debe tener en cuenta que estos pulpados son pocos selectivos respecto a los carbohidratos.

### **1.8 Nanofibras lignocelulósicas dentro de la industria celulósico-papelera**

La Argentina produce 811.000 toneladas de pulpa anualmente, y la producción de papel es de 1.700.000 toneladas al año [94]. Respecto a industrias celulósico-papeleras de países vecinos como Brasil, Chile y Uruguay, la evolución ha sido casi nula con pocas inversiones en equipamientos y con pocos incrementos en la producción. Gran mayoría de las fábricas en el país presenta tecnología obsoleta y su modernización ha sido muy lenta; además, teniendo en cuenta producciones anuales, la competitividad a nivel mundial es muy baja y dentro de Latinoamérica la baja competitividad marca una diferencia respecto a Brasil [95].

Las inversiones importantes a lo largo del tiempo por parte de las industrias celulósico-papeleras han sido mínimas, podemos mencionar el desarrollo del sistema de efluentes por Alto Paraná S.A. (Arauco), instalación de una secuencia de blanqueo TCF por parte de Ledesma S.A.A.I., cambios en la velocidad de la máquina de papel por Papel Prensa S.A. y caldera de biomasa en Papel Misionero S.A., la cual fue

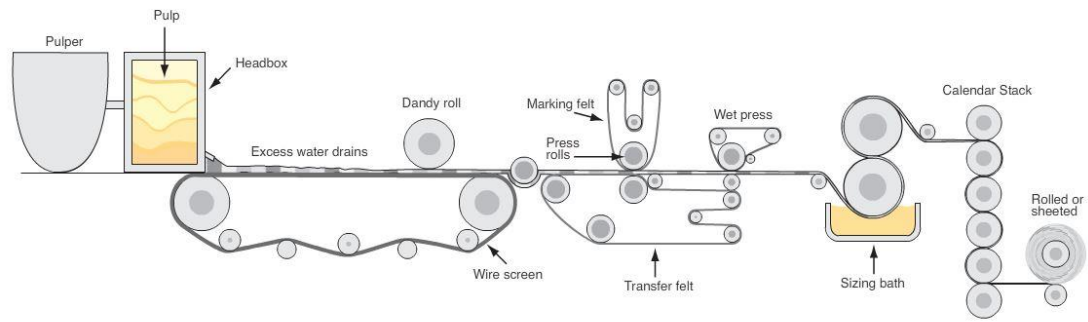


instalada recientemente [94]. Las pocas inversiones sumadas a otras debilidades del sector, como procesos productivos obsoletos, políticas económicas fluctuantes y baja escala de producción respecto a países limítrofes hacen que la industria celulósico-papelera sea muy poco competitiva.

Hoy en día, varias industrias del país se han involucrado en la ejecución de un proyecto de implementación de nuevos procesos tecnológicos que conduzcan a la aplicación de nanofibras de celulosa en empastes papeleros para aumentar la resistencia de papeles. Esto se ha logrado mediante un convenio para la ejecución del proyecto “Aplicación de nanocelulosa en la fabricación de papeles industriales” entre la Asociación de Fabricantes de Celulosa y Papel (AFCP) de Argentina y la Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales (FCEQyN) de la Universidad Nacional de Misiones (UNaM).

Se plantean dos opciones para la aplicación de NFC en la industria papelera, ambas en etapas de investigación a escala laboratorio: la aplicación en masa de NFC sobre empastes celulósicos y la aplicación en superficie una vez formado el papel. La aplicación de NFC en masa se realiza sobre suspensiones de empastes a baja consistencia utilizando altos niveles de agitación a fin de poder dispersar de manera homogénea las NFC en la suspensión de fibras, en fábrica se realizaría previa entrada a máquina de papel o en cabeza de máquina. En algunos casos, es necesario utilizar agentes de retención que permitan la unión de las NFC con las fibras [77]. La retención de las nanofibras de celulosa puede evaluarse directamente del empaste utilizando técnicas de medición de drenado o ensayos de retención como la utilización de la Jarra de Britt.

Luego de la adición de LNFC en masa, en algunos casos aumenta la resistencia al drenado de agua por parte del empaste y se necesitaría una mesa más larga para eliminar toda el agua o un sistema de vacío adecuado lo que se traduce en mayores costos en máquina de papel para eliminar el agua. En estos casos, se recomienda realizar un recubrimiento superficial de las NFC sobre el papel formado y con un secado previo. Esto se puede realizar de manera similar a cuando se realiza un encapado corriente en planta, utilizando una prensa encoladora (figura 1.28).



**FIGURA 1.28** UBICACIÓN DE LA PRENSA ENCOLADORA (SIZE PRESS) EN UNA MÁQUINA DE PAPEL [96]

## CAPÍTULO 2: HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

### **Hipótesis**

La hipótesis del trabajo es que es posible obtener nanocelulosa a partir de residuos agro y forestoindustriales (aserrín de pino, aserrín de eucaliptus y bagazo de caña de azúcar) y que puede ser utilizada como refuerzo en papeles y cartones

### **Objetivo general**

El objetivo general de este trabajo es verificar la factibilidad técnica de obtener nanofibras de celulosa (NFC) a partir de residuos agro y forestoindustriales (aserrín de pino, aserrín de eucalipto y bagazo de caña de azúcar) mediante técnicas top-down, con el fin de que sea integrado dentro de un esquema de biorrefinería y probar su utilidad como refuerzo de papeles. Se plantean esquemas tecnológicos que, debido a los reactivos utilizados y el aprovechamiento integral del recurso, no generen efluentes que puedan producir conflictos ambientales, además de reducir el impacto ambiental de los residuos generados por los sectores involucrados.

### **Objetivos específicos**

- Verificar la incidencia del grado de oxidación sobre las propiedades de la nanocelulosa obtenida a partir de aserrín de pino.
- Evaluar la influencia del procesamiento sobre las propiedades de la NFC.
- Analizar diferentes técnicas de caracterización de nanofibras de celulosa y seleccionar las más adecuadas.
- Evaluar la influencia de los componentes químicos de la muestra inicial sobre las propiedades finales de las NFC.
- Evaluar el comportamiento de las NFC como refuerzo de papeles y cartones.

## CAPÍTULO 3: MATERIALES Y MÉTODOS

### **3.1 Materiales**

Para la producción de nanofibras lignocelulósicas (LNFC) se utilizaron como materia prima pulpas provenientes de diferentes tratamientos, según se describe a continuación.

#### **3.1.1 Pulpas de Tratamientos alcalinos**

Sobre todas las materias primas se aplicó un tratamiento alcalino sobre el recurso lignocelulósico tal cual. Los tratamientos alcalinos aplicados en los diferentes materiales incluyen tratamientos a la soda, a la soda utilizando antraquinona (AQ) como catalizador (soda/AQ), soda/etanol (soda/Et) y soda/oxígeno.



**FIGURA 3.1** REACTOR DE COCCIÓN 7 L DE CAPACIDAD

Los tratamientos a la soda y soda/AQ fueron realizados en un reactor presurizado de 7 L de capacidad (M&K Systems, Inc., Maryland), con bomba de recirculación de licor (figura 3.1), [97], [98].

El tratamiento a la soda se aplicó sobre virutas de eucalipto y consistió en utilizar 22% de hidróxido de sodio (NaOH) sobre material seco (sms), en una relación L/M: 6 a 170°C de temperatura máxima por un período de 60 min.

El tratamiento a la soda/AQ se realizó sobre aserrín de pino [97]. En la tabla 3.1 se detallan las condiciones del tratamiento.

**TABLA 3.1** CONDICIONES DE TRATAMIENTOS SODA/AQ

E1	
Materia Prima	Aserrín de pino [97]
soda/AQ	T <sub>máx</sub> : 170°C t en T <sub>máx</sub> : 185 min L/M: 5 19,0% NaOH sms 0,11% AQ sms

Además se utilizaron pulpas de aserrín de pino provenientes de pulpados Soda/Et. Estas se llevaron a cabo en un reactor de 7 L (M&K Systems, Inc., Maryland), con calentamiento indirecto y recirculación del licor de cocción. Los tratamientos de soda/et se realizaron sobre muestras de aserrín de pino.

Las condiciones se muestran a continuación (Tabla 3.2).

**TABLA 3.2** CONDICIONES SODA/ETANOL [91]

	E2	E3	E4
T <sub>máx</sub> (°C)	170	170	170
t en T <sub>máx</sub> (min)	140	140	140
Relación L/M	5	5	5
Relación Et/H <sub>2</sub> O (%v/v)	35/65	35/65	10/90
Carga Et (% sms)	27,6	19,0	27,6

### 3.1.2 Pulpas de Tratamientos oxidativos

El tratamiento se realiza en un reactor de 7 L (M&K Systems, Inc., Maryland) con el agregado de la corriente de oxígeno (O<sub>2</sub>) por la parte superior del equipo. Los tratamientos oxidativos utilizando O<sub>2</sub> fueron realizados sobre aserrín de pino.

Se realizan en medio alcalino utilizando NaOH y catalizadores como hierro (Fe) y Cobre (Cu).

Las condiciones se detallan en la tabla 3.3.

**TABLA 3.3** CONDICIONES SODA/OXÍGENO

	E5	E6
T <sub>máx</sub> (°C)	150	160
t a T <sub>máx</sub> (h)	4	4
Presión parcial O <sub>2</sub> (Kg/cm <sup>2</sup> )	4	4
Concentración NaOH (g/L)	80	80
Catalizador Cu (% sms)	--	2,2
Catalizador Fe (% sms)	--	0,20

### **3.1.3 Pulpas comerciales**

Por otro lado, se utilizaron pulpas de pino y bagazo de caña de azúcar de tipo comercial. La pulpa comercial de pino fue suministrada por Alto Paraná S.A. (APSA). Es una pulpa blanqueada proveniente de un proceso Kraft seguido de una secuencia ECF que se vende tal cual en planchas al 10% de humedad.

La pulpa comercial de bagazo de caña de azúcar fue suministrada por Ledesma S.A.A.I. Es una pulpa blanqueada proveniente de un proceso a la Soda/AQ seguido de una secuencia TCF que se utiliza para la fabricación de papeles de impresión y escritura. La pulpa fue suministrada con un 10% de humedad.

### **3.1.4 Materias primas a utilizar en aplicaciones papeleras**

Para la aplicación de LNFC en superficie se utilizaron papeles no encolados de pulpa de bagazo blanqueada mientras que para la aplicación de LNFC en masa se utilizaron pulpas comerciales no blanqueadas provenientes de salicáceas.

## **3.2 Métodos**

El desarrollo de la tesis se dividió en dos instancias de trabajo, las cuales se detallan a continuación:

### ***Parte 1: Producción y Caracterización de LNFC***

- Evaluación del grado de oxidación sobre las propiedades finales de LNFC: Se utilizaron pulpas provenientes de tratamiento Soda/AQ de aserrín de pino. Sobre cada una de las muestras se aplicó un tratamiento oxidativo y finalmente se obtuvieron las LNFC mediante tratamiento químico y empleo de un homogeneizador a alta presión para lograr la fibrilación mecánica. Finalmente, se evaluó el efecto del nivel de oxidación aplicado durante el tratamiento químico sobre las propiedades finales de las LNFC obtenidas.
- Influencia del Número de Kappa y contenido de hemicelulosas iniciales sobre las propiedades finales de LNFC: Se utilizaron pulpas provenientes de tratamientos Soda/Et de aserrines de pino y sobre cada una se aplicó una secuencia oxidativa. Luego de esto, se obtuvieron LNFC utilizando un tratamiento químico y una etapa mecánica en mixer de alta velocidad. Se evaluó la influencia del número de Kappa y contenido de hemicelulosas iniciales sobre las propiedades finales de las LNFC obtenidas.
- Influencia de la composición química inicial sobre las propiedades finales de las LNFC: Se utilizaron pulpas de aserrín de pino y aserrín de eucalipto provenientes de diferentes tratamientos, además se utilizaron pulpas

comerciales de pino y bagazo de caña de azúcar. Cada materia prima fue caracterizada químicamente para luego ver su influencia en propiedades finales. Se obtuvieron las LNFC utilizando tratamiento químico y fibrilación mecánica en molino coloidal.

- Caracterización de muestras y comparación de métodos utilizados. Se evaluaron diferentes técnicas de caracterización para la medición de propiedades similares.

### ***Parte 2: Aplicación de LNFC en papeles. Evaluación de propiedades físico-mecánicas***

- LCNF provenientes de pulpas de bagazo de caña de azúcar se adicionaron en superficie sobre papeles comerciales blanqueados sin encolar. Se evaluaron propiedades físico-mecánicas de los papeles.
- LCNF provenientes de pulpas de aserrín de pino y pulpas de bagazo de caña de azúcar se utilizaron en masa sobre una pulpa quimimecánica sin blanquear de latifoliadas. Se evaluaron propiedades físico-mecánicas de los papeles.

## **3.2.1 Parte 1: Producción y Caracterización de LNFC**

### **3.2.1.1 Evaluación del grado de oxidación sobre las propiedades de LNFC**

Se utilizó la pulpa E1 (aserrín de pino tratado con soda/AQ, condiciones en la Tabla 3.1). Se le aplicó una secuencia oxidativa y el tratamiento químico seguido de fibrilación mecánica.

#### ***Preparación de la pulpa***

##### **Deslignificación con Oxígeno (Etapa O)**

La deslignificación con oxígeno (etapa O) se llevó a cabo en un reactor multipropósito, equipado con un rotor de alto esfuerzo de corte que genera las condiciones de agitación necesarias, una entrada de oxígeno y un sistema de calefacción. La deslignificación se llevó a cabo a 100°C por 60 min a 10% de consistencia. La presión de O<sub>2</sub> utilizada fue de 6 kg/cm<sup>2</sup> y una carga de (sulfato de magnesio) MgSO<sub>4</sub> de 0,1% sobre pulpa seca (sps).

##### **Tratamiento con ozono (Etapa Z)**

Los tratamientos con ozono (etapa Z) se realizaron sobre la fracción sólida obtenida de la etapa O en un reactor de ozono (figura 3.2) que posee un generador de ozono in situ. El tratamiento se realizó a pH=2,3 y 25°C durante 60 min a 2,5% de consistencia. Se utilizó un flujo de O<sub>2</sub> de 0,5L/min y las condiciones ácidas de la pulpa en el

tratamiento con ozono se lograron mediante un pretratamiento con ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) durante 30 min a 5% de consistencia.



**FIGURA 3.2** REACTOR DE OZONO

### ***Obtención de las Nanofibras Lignocelulósicas***

#### **Oxidación TEMPO**

La oxidación se llevó con las condiciones establecidas en la bibliografía [27]. Para la reacción se utilizaron bromuro de sodio (NaBr) 10% sps, reactivo 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oxil (TEMPO) 1,6% sps y para cada una de las pulpas se varió la cantidad del oxidante primario hipoclorito de sodio (NaClO) en 5 mmoles sps, 10 mmoles sps y 15 mmoles sps. El tratamiento al 1% de consistencia (figura 3.3), en medio agitado y 25°C se realizó dispersando previamente los reactivos NaBr y TEMPO en agua destilada, adicionando luego 15 g secos de pulpa.



**FIGURA 3.3** OXIDACIÓN TEMPO A PH 10.



Una vez mezclados los reactivos se añadió el oxidante primario iniciando la reacción; el pH se mantuvo entre 10 y 11 utilizando NaOH 1M. Se consideró finalizada la reacción cuando el pH se mantuvo constante. La muestra fue lavada hasta que se eliminaron los reactivos residuales de la oxidación.

### Fibrilación mecánica: Homogeneización a alta presión

Se prepararon suspensiones al 1% de consistencia de cada una de las pulpas oxidadas. La suspensión fue fibrilada mecánicamente utilizando un homogeneizador Panda GEA Niro Soavi Plus 2000 (figura 3.4) a 600 bar de presión de trabajo. La muestra fue pasada varias veces a través del equipo hasta que se formó un hidrogel de tal reología que no permitía un nuevo paso de la muestra.



**FIGURA 3.4** HOMOGENEIZADOR GEA NIRO SOAVI PLUS 2000

El hidrogel de LNFC fue almacenado en un recipiente de plástico cerrado para su posterior caracterización y aplicación en papeles. A continuación se muestra un resumen de las condiciones variables para la evaluación del grado de oxidación de las muestras sobre las propiedades finales del hidrogel de LNFC (Tabla 3.4).

**TABLA 3.4** CONDICIONES VARIABLES DE OBTENCIÓN DE LNF A PARTIR DE PULPA SODA/AQ-O-Z DE ASERRÍN DE PINO

Tratamiento	Oxidación TEMPO	Homogeneizador (bar)
LNFC-1	5 mmol NaClO sps, 10% NaBr sps, 1,6% TEMPO sps	600
LNFC-2	10 mmol NaClO sps, 10% NaBr sps, 1,6% TEMPO sps	600
LNFC-3	15 mmol NaClO sps, 10% NaBr sps, 1,6% TEMPO sps	600

Las muestras se guardaron en un recipiente hermético y se almacenaron en medio refrigerado. Se determinaron las propiedades finales de las LNFC obtenidas a cada nivel de oxidación.

### **3.2.1.2 Evaluación del Número de Kappa y contenido de hemicelulosas iniciales sobre las propiedades finales de LNFC**

#### ***Preparación de Pulpas***

Se utilizaron 3 pulpas soda/Et a partir de aserrín de pino descritas en el ítem anterior ([E2, E3 y E4](#)). Estas muestras fueron tratadas utilizando una secuencia de dos etapas de oxígeno a temperatura máxima de 100°C, 10% de consistencia, 60 min y carga de 2% NaOH sps y 0,1% MgSO<sub>4</sub> sps.

La presión de O<sub>2</sub> utilizada fue de 6 Kg/cm<sup>2</sup>. Luego de la etapa O se realizó un tratamiento mecánico en un refinador de laboratorio PFI al 10% de consistencia y 500 rev.

#### **Secuencias oxidativas**

Cada muestra se dividió en dos porciones para aplicar una etapa Z en medios neutro (N) y ácido (Ac).

El tratamiento Z(N) consiste en tratar a la muestra por 60 min a 2,5% de consistencia con un caudal de O<sub>2</sub> de 0,5 L/min y el tratamiento Z (Ac) se realizó a pH 2,3. Para esto, se realizó un tratamiento ácido previo con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 5% de consistencia durante 30 min.

Luego de la etapa Z se realizó un tratamiento con peróxido de hidrógeno (P). La pulpa al 10% de consistencia fue tratada en un baño térmico a 80°C y 120 min utilizando 4% de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sps y 1,8% NaOH sps.

Sobre las pulpas obtenidas se determinó el Número de Kappa, que es un indicativo del contenido de lignina en la pulpa y se determina según Norma TAPPI 236 om-99.

El método consiste en determinar el volumen de tiosulfato de sodio (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) al 0,1 N que se consume luego de la reacción por 10 min a 25°C de una suspensión de pulpa celulósica y permanganato de potasio (KMnO<sub>4</sub>) 0,1 N en medio ácido.

Se utilizó un HPLC con una columna SHODEX SP810 para determinar el contenido de hemicelulosas iniciales.

Las condiciones operacionales utilizadas fueron agua como eluyente, 0.6 mL/min, 85 °C, y detector de índice de refracción. La composición química final de las pulpas se completó utilizando una columna Aminex-HPX87H (BIO-RAD).

### ***Obtención de las Nanofibras lignocelulósicas***

#### **Oxidación TEMPO**

La oxidación se llevó a cabo de acuerdo a la bibliografía [27]. Para la reacción se utilizaron 10% NaBr sps, 1,6% TEMPO sps y 10 mmoles de NaClO sps.

El tratamiento al 1% de consistencia, en medio agitado y 25°C se realizó dispersando previamente los reactivos NaBr y TEMPO en agua destilada, luego se adicionaron 15 g secos de pulpa y se inició la reacción con NaClO.

La reacción finalizó una vez alcanzado el pH constante y la muestra se lavó 2 veces utilizando 2000 mL de agua destilada.

#### **Fibrilación mecánica utilizando un Mixer de alta velocidad**

La fibrilación mecánica se llevó a cabo en un Mixer de alta velocidad (figura 3.5) a 1% de consistencia, 35.000 rpm y 18 min.

Los hidrogeles de LNFC obtenidos fueron almacenados en un recipiente de plástico con cierre hermético para su posterior caracterización.



**FIGURA 3.5** MIXER DE ALTA VELOCIDAD

A continuación se muestra un resumen de los tratamientos realizados en esta etapa del trabajo (Tabla 3.5).

**TABLA 3.5** CONDICIONES DE OBTENCIÓN DE LNFC A PARTIR DE UNA PULPA SODA/ET DE ASERRÍN DE PINO

	Tratamiento	Secuencia	Etapa P	Oxidación	TEMPO	Mixer alta velocidad
<b>LNFC-4</b>	Soda/Et (E2)	O-O-Z (Ac)	X	10 mmol NaClO	sps	35.000 rpm 18 min
				10% NaBr	sps	
<b>LNFC-5</b>	Soda/Et (E2)	O-O-Z (N)	X	1,6% TEMPO	sps	35.000 rpm 18 min
				10 mmol NaClO	sps	
<b>LNFC-6</b>	Soda/Et (E3)	O-O-Z (Ac)	X	10% NaBr	sps	35.000 rpm 18 min
				1,6% TEMPO	sps	
<b>LNFC-7</b>	Soda/Et (E3)	O-O-Z (Ac)	-	10 mmol NaClO	sps	35.000 rpm 18 min
				10% NaBr	sps	
<b>LNFC-8</b>	Soda/Et (E3)	O-O-Z (N)	X	1,6% TEMPO	sps	35.000 rpm 18 min
				10 mmol NaClO	sps	
<b>LNFC-9</b>	Soda/Et (E4)	O-O-Z (Ac)	X	10% NaBr	sps	35.000 rpm 18 min
				1,6% TEMPO	sps	
<b>LNFC-10</b>	Soda/Et (E4)	O-O-Z (N)	X	10 mmol NaClO	sps	35.000 rpm 18 min
				10% NaBr	sps	
				1,6% TEMPO	sps	

### 3.2.1.3 Evaluación de la composición química inicial sobre las propiedades finales de las LNFC

Para esta etapa del trabajo se utilizaron pulpas provenientes de diferentes materias primas y tratamientos (Tabla 3.6). Sobre la pulpa proveniente del tratamiento a la Soda de virutas de eucalipto cuyas condiciones se describen en el [ítem anterior](#), se realizó un tratamiento oxidativo utilizando una secuencia de dos etapas O ambas a 100°C, 60

min, presión de O<sub>2</sub> de 6 kg/cm<sup>2</sup>, 3% NaOH sps, 0,1% MgSO<sub>4</sub> y 10% de consistencia. En la etapa 2 de la secuencia se reforzó el tratamiento con oxígeno utilizando 1% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sps.

**TABLA 3.6** PULPAS INICIALES PARA LA PRODUCCIÓN DE LNFC

	<b>Materia Prima</b>	<b>Tratamiento</b>	<b>Secuencia Blanqueo</b>
<b>A</b>	Viruta Eucalipto	Soda	O-Op
<b>B*</b>	Bagazo de caña de azúcar	soda/AQ	TCF
<b>C*</b>	Chips Pino	Kraft	ECF
<b>D</b>	Aserrín Pino	soda/Et (E2)	O-O-Refino-Z(ac)
<b>E</b>	Aserrín Pino	soda/Et (E3)	--
<b>F</b>	Aserrín Pino	soda/O (E5)	--
<b>G</b>	Aserrín Pino	soda/O (E6)	--

\*Pulpas Comerciales

### ***Caracterización química de las pulpas celulósicas***

La lignina insoluble en ácido (lignina Klason) y carbohidratos estructurales de pulpa la fueron medidos de acuerdo con el Procedimiento Analítico de Laboratorio (LAP), Informes Técnicos del Laboratorio Nacional de Energía Renovable (NREL) "Determinación de Carbohidratos Estructurales y Lignina en Biomasa" NREL / TP-510 -42618. Las muestras del hidrolizado de la técnica antes mencionada se neutralizaron con Ba(OH)<sub>2</sub> siguiendo la metodología propuesta por Kaar et al. 1991 [99].

Se utilizó un HPLC con una columna SHODEX SP810 para determinar el contenido de carbohidratos (glucanos, xilanos, mananos, galactanos y arabinanos). Las condiciones operacionales utilizadas fueron agua como eluyente, 0.6 mL/min, 85°C, y detector de índice de refracción. La composición química final de las pulpas se completó utilizando una columna Aminex-HPX87H (BIO-RAD).

### ***Obtención de las Nanofibras lignocelulósicas***

#### **Oxidación TEMPO**

La oxidación se llevó a cabo en las condiciones establecidas en la bibliografía [27]. Para la reacción se utilizaron 10% NaBr sps, 10 mmoles de NaClO sps. Se varió el

contenido de reactivo TEMPO entre 0,8 y 1,6% sps (Tabla 3.7). El tratamiento al 1% de consistencia, en medio agitado y 25°C se realizó dispersando previamente los reactivos NaBr y TEMPO en agua destilada, luego se adicionaron 20 g secos de pulpa y se inició la oxidación con NaClO.

Finalizada la oxidación, la muestra fue lavada 2 veces utilizando 2000 mL de agua destilada.

### **Fibrilación mecánica utilizando Molino Coloidal**

Las pulpas oxidadas con TEMPO se fibrilaron mecánicamente. Estas pulpas al 1,3% de consistencia se pasaron a través de un molino coloidal (figura 3.6) para romper completamente los haces de fibrillas hasta el momento en que la recirculación de la suspensión en el equipo se detuvo debido a la gelificación del material.



**FIGURA 3.6 MOLINO COLOIDAL**

Las experiencias realizadas en el molino coloidal se muestran en Tabla 3.7.

**TABLA 3.7** CONDICIONES PARA LA PRODUCCIÓN DE LNFC

	<b>Pulpas iniciales</b>	<b>Oxidación TEMPO</b>	<b>Fibrilación mecánica</b>
<b>LNFC-11</b>	A	10 mmoles NaClO sps 10% NaBr sps, 1,6% TEMPO sps	Molino Coloidal
<b>LNFC-12</b>		10 mmoles NaClO sps 10% NaBr sps, 0,8% TEMPO sps	
<b>LNFC-13</b>	B	10 mmoles NaClO sps 10% NaBr sps, 1,6% TEMPO sps	Molino Coloidal
<b>LNFC-14</b>		10 mmoles NaClO sps 10% NaBr sps, 0,8% TEMPO sps	
<b>LNFC-15</b>	C	10 mmoles NaClO sps 10% NaBr sps, 1,6% TEMPO sps	Molino Coloidal
<b>LNFC-16</b>	D	10 mmoles NaClO sps 10% NaBr sps, 1,6% TEMPO sps	Molino Coloidal
<b>LNFC-17</b>	E	10 mmoles NaClO sps 10% NaBr sps, 1,6% TEMPO sps	Molino Coloidal
<b>LNFC-18</b>		10 mmoles NaClO sps 10% NaBr sps, 0,8% TEMPO sps	
<b>LNFC-19</b>	F	10 mmoles NaClO sps 10% NaBr sps, 1,6% TEMPO sps	Molino Coloidal
<b>LNFC-20</b>		5 mmoles NaClO sps 10% NaBr sps, 0,8% TEMPO sps	
<b>LNFC-21</b>	G	10 mmoles NaClO sps 10% NaBr sps, 1,6% TEMPO sps	Molino Coloidal
<b>LNFC-22</b>		10 mmoles NaClO sps 10% NaBr sps, 0,8% TEMPO sps	

Las muestras fueron guardadas en recipientes herméticos y almacenadas para su caracterización.

Los resultados de la caracterización química inicial y de los hidrogeles obtenidos fueron analizados mediante el programa estadístico Statgraphics a un nivel de confianza del 95,0%. Se evaluó la influencia de composición química sobre las propiedades finales de las LNFC mediante un análisis de correlación multifactorial y el efecto del tipo de tratamiento utilizado sobre las propiedades finales de los hidrogeles obtenidos.

### 3.2.1.4 Caracterización de la LCNF

Las propiedades finales de las LNFC se evaluaron según se muestra en la Tabla 3.8.

**TABLA 3.8 MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN UTILIZADOS**

Propiedad	Método de Caracterización
Grado de Fibrilación	Transmitancia UV-Vis Turbidez Rendimiento de nanofibrilación
Reología	Determinación de viscosidad aparente
Carga Superficial, grupos funcionales e información de enlaces	Titulación conductimétrica Titulación coloidal Potencial Z FT-IR
Morfología	Grado de polimerización DP Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) Longitud promedio de NFC Área superficial específica teórica Diámetro Teórico

### Consistencia de los hidrogeles de LNFC

Se realizó mediante norma TAPPI T 240 om-93. Se pesaron alrededor de 20 g húmedos de hidrogel de LNFC en un pesafiltro. Una vez pesado el pesafiltro y la muestra se colocaron en estufa a  $105 \pm 3^\circ\text{C}$  hasta que la muestra seca alcanzó peso constante. La consistencia se calculó mediante la ecuación:

#### ECUACIÓN 3.1: CONSISTENCIA LNFC

$$\text{Consistencia LNFC (\%)} = \frac{[(Ppf + ms) - Ppf]}{[(Ppf + mh) - Ppf]} * 100$$



Donde Ppf es peso del pesafiltro (en gramos), ms es peso de muestra seca (en gramos) y mh es peso de muestra húmeda (en gramos). La determinación se realizó por duplicado.

### **Rendimiento de nanofibrilación**

El rendimiento por centrifugación se determinó sobre hidrogeles obtenidos a partir del homogeneizador a altas presiones. Se pesaron suspensiones de 150 g al 0,1% de suspensión de LNFC. Cada muestra fue agitada 60 min a 500 rpm para homogeneizar la suspensión, posteriormente la muestra fue centrifugada a 10.000 rev por 20 min.

Una vez finalizada la centrifugación se retiró el sobrenadante y el material precipitado en el fondo de los tubos se secó en estufa a 105°C hasta peso constante. Una vez seco el material se pesó y se calculó el rendimiento mediante [Ecuación 1.1](#).

La determinación se realizó por duplicado.

### **Transmitancia óptica de una suspensión o film de NFC**

Se preparó una muestra de LCNF al 0,1% de consistencia. La suspensión se colocó en agitación durante 60 min a 500 rpm para lograr la homogeneización. Luego se realizó el ensayo por duplicado mediante un barrido de 400-800 nm utilizando un espectrofotómetro UV-Vis Shimadzu UV-1800 (figura 3.7). El ensayo se realizó por duplicado.



**FIGURA 3. 7** ESPECTROFOTÓMETRO SHIMADZU UV-1800

### **Turbidez de la suspensión de LNFC**

Se preparó una suspensión al 0,1% de consistencia. La muestra fue agitada durante 60 min a 500 rpm hasta homogeneizar la suspensión. La turbidez fue medida por duplicado utilizando un Turbidímetro HI98703 de Hanna Instruments. El ensayo se realizó por duplicado

### Estudio de la reología de suspensiones de NFC

Se prepararon 100 mL de suspensiones al 0,4%, 0,5% y 0,6% de consistencia para cada muestra de LNFC. Las muestras fueron agitadas durante 60 min a 500 rev para alcanzar un sistema homogéneo. La medición de la viscosidad aparente se realizó a 25°C empleando un viscosímetro digital de paletas (figura 3.8) equipado con un sensor de temperatura. Cada medición se realizó por duplicado.



**FIGURA 3.8** VISCOSÍMETRO DIGITAL

### Titulación conductimétrica

Para realizar la determinación se pesaron 0,1 g secos de muestra y se llevó a 250 mL con 0,001 M de NaCl. La suspensión se agitó durante 60 min a 500 rev para homogeneizar. Una vez finalizados los 60 min, y continuando con la muestra en agitación, se agregó HCl 0,01 M hasta alcanzar un pH=3 (esto se realiza para intercambiar cationes enlazados a los grupos carboxilatos, COO<sup>-</sup>).

La titulación se realizó en atmósfera de nitrógeno (N<sub>2</sub>) con el vaso de precipitado cubierto. La muestra en agitación fue titulada utilizando 0,1 N de NaOH, midiendo la conductividad cada 0,5 mL de NaOH agregado. La titulación se inicia midiendo la conductividad de la suspensión sin agregado de NaOH y comienza a disminuir con el agregado de NaOH. El valor de conductividad alcanza un valor constante y luego nuevamente comienza a aumentar. Se finalizó la medición al alcanzar el valor de conductividad inicial. El ensayo se realizó por duplicado.

### Titulación coloidal

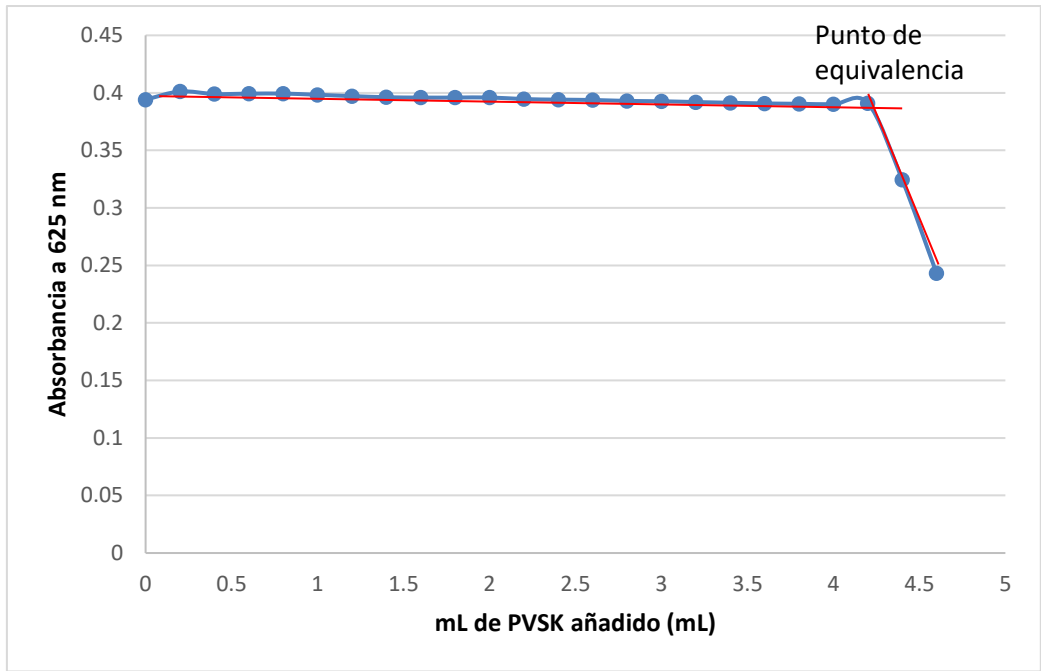
Se preparó una suspensión al 0,04% de consistencia de LNFC. La muestra se agitó durante 60 min a 500 rpm. Se tomaron 10 mL de muestra, se mezclaron con 25 mL de

polyDADMAC 0,001N y se agitó durante 5 min a 500 rpm. La muestra se centrifugó por 10 min a 3000 rpm. Una vez finalizada la centrifugación se extrajeron 10 mL del sobrenadante y se inició la titulación.



**FIGURA 3.9** EQUIPO DE TITULACIÓN POTENCIOMETRICA MÜTEK

La titulación potenciométrica se realizó en un detector de cargas Mütek (figura 3.9) hasta potencial 0 mV utilizando Pes-Na 0,001N. El procedimiento de preparación de muestra es el mismo que para la titulación potenciométrica. Se tomaron 10 mL de sobrenadante luego de la centrifugación, se agregaron unas gotas de indicador OTB y se midió la Absorbancia utilizando un espectrofotómetro UV-Vis Shimadzu UV-1800. Se inició la titulación utilizando polivinilsulfato de potasio (PVSK) como polímero negativo titulante y por cada mililitro agregado se midió la Absorbancia. Se realizó la titulación hasta visualizar el cambio de color. Dado que el cambio sucede antes de poder verlo a simple vista, para encontrar el punto final se graficó la A en función de los mL de PVSK añadidos (figura 3.10). El volumen de PVSK que se utilizó para el cálculo se determinó mediante el punto de equivalencia que corresponde a la intersección de asíntotas de la curva. El ensayo se realizó por duplicado.



**FIGURA 3.10** DETERMINACIÓN DEL VOLUMEN CONSUMIDO DE PVSK

En algunos casos se observa que al añadir PVSK la A aumenta en algunos puntos y esto se debe a que se generan precipitaciones o deposiciones.

Conociendo el volumen de polímero negativo gastado durante la titulación de un Blanco (solo polyDADMAC) y de las muestras se procede al siguiente cálculo:

$$V_c = V_o - V_g$$

Vc: Volumen consumido de polímero negativo

Vo: Volumen de polímero negativo gastado con el blanco

Vg: Volumen de polímero negativo gastado con la muestra

$$EqT = 4 * V_c PVSK * \frac{Eq Pol -}{1000 mL}$$

EqT: Equivalentes totales consumidos

EqPol-: Equivalentes de polímero negativo

**ECUACIÓN 3.2 CÁLCULO DEMANDA CATIONICA POR TITULACIÓN**

$$DEMANDA CATIONICA = \frac{EqT}{Ps} * \frac{10^6 \mu eq}{1 eq} = \left[ \frac{\mu eq}{g} \right]$$

## **Potencial Z**

La medición del potencial Z de los hidrogeles de LCNF fue determinado sobre el sobrenadante obtenido luego de la centrifugación a 9000 rpm durante un período de 30 min utilizando una suspensión al 0,2% de consistencia. Para esto se utilizó un equipo Malvern Zetasizer Nano ZS (rango de 0,6 nanómetros a 6 micrómetros). La medición se realizó por triplicado y luego se calculó un valor promedio.

## **Espectroscopía Infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR)**

Con la intención de determinar los grupos funcionales presentes en las muestras de LNFC se utilizó Espectroscopía Infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR). Mediante este método se estudia la absorción o emisión de energía radiante originada por la interacción entre la radiación electromagnética y el material en estudio.

Se obtuvieron espectros FT-IR para las muestras obtenidas con el tratamiento de oxidación TEMPO con 1,6% de TEMPO sps y molino coloidal.

Para realizar las mediciones se elaboraron films utilizando técnica suministrada por el Technical Research Centre of Finland (VTT), que consiste preparar una suspensión al 0,1% de consistencia de LNFC, homogeneizarla y luego filtrar una cantidad conocida (de acuerdo al gramaje de film a obtener) sobre un vidrio Millipore que posee una membrana Durapore de 0,45  $\mu\text{m}$ . Una vez formado el film se realiza un intercambio de solventes con etanol 2 veces por 30 min cada intercambio. Finalmente, los films se secan entre dos papeles en un horno a 50°C y con una pesa de 1 kg encima para que se sequen bajo tensión.

Los films fueron ensayados mediante espectrómetro Bruker Tensor 27. Los espectros se registraron en el rango de 500-4000  $\text{cm}^{-1}$ .

## **Grado de polimerización**

Se desintegraron 0,20 g secos de LNFC en 23 mL de agua destilada en un recipiente con cierre hermético. Una vez que se homogeneizó la suspensión se adicionaron 23 mL de cuprietilendiamina, se agregaron granallas de cobre para evitar la presencia de aire dentro del recipiente y este fue cerrado. El recipiente fue colocado en un baño a  $(25 \pm 1)$  °C durante 30 min, cada 10 min se agito nuevamente la mezcla.

Luego de los 30 min la muestra fue ensayada en un viscosímetro capilar sumergido en un baño a  $(25 \pm 1)$  °C determinándose el tiempo requerido para que la solución pase a través del capilar. El ensayo se realizó 5 veces y se calculó el promedio. La constante del viscosímetro se obtuvo según la norma ISO 5351 y con la concentración de la

suspensión se determinó la viscosidad intrínseca. Para cada muestra ensayada se realizó la determinación por duplicado.

### **Área superficial específica y diámetro promedio teórico**

El área superficial específica y el diámetro promedio teórico se determinaron tomando como base los cálculos desarrollados por Espinosa et al. 2015 [50]. De acuerdo a estos autores, existen dos posibles mecanismos entre el polímero positivo durante la determinación de la demanda catiónica total: la interacción iónica con los grupos superficiales ácidos e interacciones superficiales debido a las fuerzas de Van der Waals. Si suceden ambos fenómenos a la vez y además las interacciones de Van der Waals sobre la superficie se forma una monocapa y se puede calcular la cantidad de polímero adsorbido mediante la [Ecuación 1.5](#), donde DC es la demanda catiónica debido a fuerzas de Van der Waals sobre la superficie en forma de monocapa. Si ambos mecanismos ocurren al mismo tiempo y el DADMAC forma una sola capa se puede estimar el área de superficie específica de una sola molécula polyDADMAC. De acuerdo con Espinosa et al. 2015 [50], este valor es de  $4,87 \cdot 10^{17} \text{ nm}^2/\text{eq}$ . Teniendo en cuenta que existe una relación estequiométrica entre los grupos hidroxilo y carboxílicos, con el polyDADMAC se puede estimar el área superficial específica para 1 g seco de LNFC mediante la [Ecuación 1.6](#).

Finalmente, se puede calcular el diámetro teórico promedio de las LNFC mediante la [Ecuación 1.7](#) que considera una geometría cilíndrica.

### **Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)**

Para probar el método, se realizó la visualización de la muestra LCNF-15 y se determinó el diámetro promedio de las nanofibras presentes en la muestra mediante el empleo de un software libre denominado Gwyddion que permite análisis de datos de diferentes microscopios.

Para realizar las mediciones se elaboraron films utilizando la técnica suministrada por el Technical Research Centre of Finland (VTT), que consiste en preparar una suspensión al 0,1% de consistencia de LNFC, homogeneizarla y luego filtrar una cantidad conocida (de acuerdo al gramaje de film a obtener) sobre un vidrio Millipore que posee una membrana Durapore de  $0,45 \mu\text{m}$ . Una vez formado el film se realiza un intercambio de solventes con etanol 2 veces por 30 min cada intercambio. Finalmente, los films se secan entre dos papeles en un horno a  $50^\circ\text{C}$  y con una pesa de 1 kg encima para que se sequen bajo tensión. El valor de diámetro promedio medido utilizando el software se comparó con el valor determinado mediante la relación teórica de Espinosa et al. 2015 [50].

## **Resumen de los métodos de caracterización aplicados en el desarrollo de la tesis**

Durante cada etapa de la tesis se aplicaron diferentes tratamientos de caracterización. A continuación se mencionan cuales métodos fueron implementados para las diferentes muestras obtenidas. Más adelante, en la discusión de resultados, se realizara una comparación entre los diferentes métodos que evalúan las mismas propiedades.

### Evaluación del grado de oxidación sobre las propiedades de LCNF

- ✓ Rendimiento de Nanofibrilación por centrifugación (%)
- ✓ Transmitancia de la suspensión (%)
- ✓ Tasa de grupos carboxílicos ( $\mu\text{mol/g}$ )
- ✓ Demanda Catiónica por titulación potenciométrica ( $\mu\text{eq/g}$ )
- ✓ Grado de polimerización (mediante determinación de Viscosidad Intrínseca)
- ✓ Longitud promedio de LNFC (mediante grado de polimerización)
- ✓ Área superficial específica teórica ( $\text{g/m}^2$ )
- ✓ Diámetro promedio teórico (nm)

### Evaluación del contenido de hemicelulosas y nro. de Kappa inicial sobre propiedades finales de LNFC

- ✓ Transmitancia de la suspensión (%)
- ✓ Tasa de carboxílicos ( $\mu\text{mol/g}$ )
- ✓ Demanda Catiónica por titulación colorimétrica ( $\mu\text{eq/g}$ )
- ✓ Área superficial específica teórica ( $\text{g/m}^2$ )
- ✓ Diámetro promedio teórico (nm)

### Evaluación de la composición química inicial sobre las propiedades finales de las LNFC

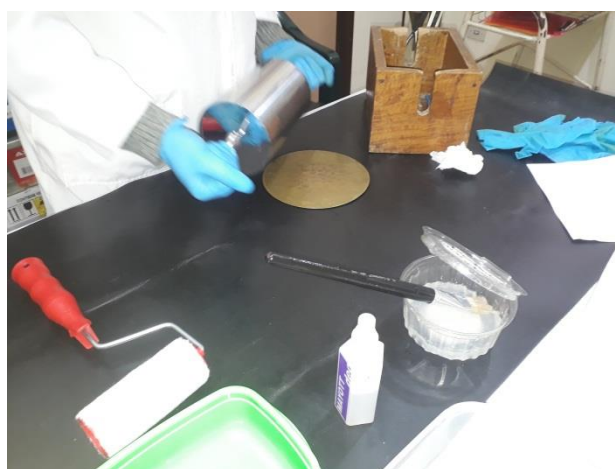
- ✓ Transmitancia de la suspensión (%)
- ✓ Turbidez de la suspensión (NTU)
- ✓ Tasa de grupos carboxílicos ( $\mu\text{mol/g}$ )
- ✓ Demanda Catiónica por titulación potenciométrica ( $\mu\text{eq/g}$ )
- ✓ Viscosidad aparente (mPa.s)
- ✓ Área superficial específica teórica ( $\text{g/m}^2$ )
- ✓ Diámetro promedio teórico (nm)
- ✓ Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)
- ✓ Potencial Z

- ✓ Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

### 3.2.2 Parte 2: Aplicación de LNFC en papeles

#### Aplicación de LCNF en superficie

La aplicación de LCNF en superficie (figura 3.11) se realizó sobre papeles de bagazo de caña de azúcar blanqueados libres de encolante (almidón oxidado) de las cuales se cortaron probetas cilíndricas y se indicó en cada una la dirección máquina. Se aplicaron las LNFC obtenidas a partir de pulpas comerciales de bagazo de caña de azúcar utilizando un tratamiento químico de oxidación con 10% NaBr sps, 1,6% TEMPO sps y 10 mmoles de NaClO sps y molino coloidal (LNFC-13).



**FIGURA 3.11** APLICACIÓN SUPERFICIAL DE 100% DE LNFC SOBRE PAPELES SIN ENCOLAR

Cada hoja fue secada durante 30 s hasta alcanzar la sequedad de equilibrio. Inmediatamente, sobre un molde de goma eva se distribuyó uniformemente el hidrogel de LNFC en toda la superficie. Se prensó utilizando un rodillo para transferir el encolante de forma homogénea y retirar el exceso. Finalmente la muestra fue colocada sobre la platina y fue secada al aire bajo tensión. Para cada aplicación se evaluaron diferentes mezclas (Tabla 3.9).

**TABLA 3.9** APLICACIÓN EN SUPERFICIE. MEZCLAS UTILIZADAS

Tipo aplicación	Consistencia (%)
Blanco	--
100 % Almidón	1
50 g Almidón-50 g LNFC	1
100 % LNFC	0,5

Las hojas se acondicionaron a 50% de humedad y 23°C. Se evaluaron propiedades finales físico-mecánicas y los resultados obtenidos se analizaron estadísticamente



usando el software Statgraphics. Las diferencias se verificaron mediante las pruebas de ANOVA y de Múltiples Rangos (comparación de medias por el método LSD al 95% de significación). Por otro lado, se realizó un análisis de correlación entre los resultados de ensayos físico mecánicas en los papeles y las propiedades de las LNFC.

### Aplicación de LCNF en masa

La aplicación de LNFC en masa se realizó sobre pulpas quimimecánicas de salicáceas utilizando las siguientes LNFC:

**TABLA 3.10** LNFC UTILIZADAS PARA APLICACIÓN EN MASA

	<b>Materia Prima</b>	<b>Tratamiento oxidativo</b>	<b>Fibrilación mecánica</b>
LNFC-13	Pulpa comercial blanqueada Bagazo de caña de azúcar	10% NaBr sps	Molino coloidal
LNFC-15	Pulpa comercial Kraft blanqueado de pino	10 mmoles NaClO sps	
LNFC-19	Pulpa Soda/Et	1,6% TEMPO sps	

Se elaboraron hojas de gramaje 110 g/m<sup>2</sup> con 3% de LNFC. El procedimiento consistió en mezclar la pulpa quimimecánica con las LNFC, el encolado se llevó a cabo a pH 5 (tanto la suspensión como el agua de recirculación inicial) y se agregaron los aditivos hoja por hoja: sulfato de aluminio (Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>) y colofonia.

Las hojas fueron acondicionadas y se evaluaron propiedades finales físico-mecánicas. Los resultados obtenidos se analizaron estadísticamente usando el software Statgraphics. Las diferencias se verificaron mediante las pruebas de ANOVA y de Múltiples Rangos (comparación de medias por el método LSD al 95% de significación). Por otro lado, se realizó un análisis de correlación entre los resultados de ensayos físico mecánicas en los papeles y las propiedades de las LCNF.

### **3.2.3 Caracterización de papeles: Propiedades Físico-Mecánicas**

#### ***Acondicionamiento de hojas para ensayos físico.-mecánicos***

El requisito más importante para realizar los ensayos físicos y mecánicos es acondicionar las hojas y esto se debe a un factor que influye de manera significativa en los ensayos y es el contenido de humedad. Esto se debe a que naturalmente las fibras son higroscópicas, el papel o cartón absorbe fácilmente la humedad atmosférica o libera la humedad si la atmósfera está más seca que el contenido de humedad de equilibrio del papel [100]. Para evitar que esto suceda, el procedimiento consiste en

mantener la hoja por suficiente tiempo en un ambiente donde la atmósfera está normalizada: las hojas se mantienen a temperatura de  $23 \pm 1$  °C y humedad relativa de  $50 \pm 2$  % por un período de 24 horas. El laboratorio donde se ensayaran las hojas también debe estar a esta temperatura y humedad relativa.

### ***Determinación del gramaje***

El gramaje es la masa por unidad de superficie del papel o cartón y se expresa en gramos por metros cuadrado ( $g/m^2$ ). Es una medida de relativa importancia debido a que influye directamente sobre las propiedades mecánicas y en su incidencia económica. La determinación se realiza pesando directamente una superficie conocida de papel mediante el empleo de balanzas de precisión en las que se coloca la muestra previamente acondicionada.

$$\text{Gramaje} \left( \frac{g}{m^2} \right) = \frac{\text{masa (g)}}{\text{área (cm}^2)} * \frac{10.000 \text{ cm}^2}{1 \text{ m}^2}$$

En el laboratorio el ensayo consiste en acondicionar 5 muestras con las condiciones mencionadas previamente, preparar probetas de las 5 hojas (evitar utilizar hojas con defectos de formación) y pesar con balanza digital de 0,001 g de precisión.

### ***Espesor o calibre***

Es la distancia entre las caras del papel medida en condiciones normalizadas. Es una de las medidas más frecuentes del papel y se expresa en milímetros (mm).

La medida del espesor del papel puede realizarse en continuo (es decir, en la propia máquina de papel) o en discontinuo sobre probetas.

En el laboratorio se determina mediante norma TAPPI 411 om-97 utilizando un micrómetro digital realizando por cada hoja 3 mediciones (centro y lados).

### ***Permeabilidad***

Se define permeabilidad como la aptitud de un material a ser atravesado por un fluido (líquido o gas). Esta medida se utiliza como indicativo de la porosidad del papel.

Para la determinación en el laboratorio se tiene en cuenta la norma TAPPI 460 om-96 utilizando el equipo de Gurley.

### ***Determinación de la resistencia a la tracción***

La resistencia a la rotura por tracción consiste en determinar la resistencia límite de una probeta de papel o cartón sometida a un esfuerzo creciente de tracción en cada extremo bajo condiciones de ensayo normalizadas. Esta resistencia límite se denomina carga de rotura y se expresa en kN por metro de ancho de probeta ( $kN/m$ ).

Dado el carácter laminar de la estructura de la hoja, cuando se habla de ensayos de tracción sobre el papel, se sobreentiende que se trata de ensayos de tracción en el plano de la hoja sea en dirección longitudinal o transversal.

Para realizar el ensayo de resistencia a la tracción se utiliza la norma TAPPI 494 om 88 empleando por lo menos 10 probetas de 15 mm de ancho.

### ***Elongación***

El alargamiento a la rotura o elongación es la deformación máxima que soporta la probeta bajo condiciones de ensayo normalizadas. El alargamiento se expresa en porcentaje (%), esto es  $100\Delta l/l$  donde  $\Delta l$  es la deformación y  $l$  la separación inicial de las mordazas.

### ***Resistencia al reventamiento***

La resistencia al reventamiento o estallido es la presión límite que soporta una probeta de papel de. Esta presión se obtiene por bombeo de glicerina contra una membrana elastomérica que deforma la hoja de papel fijada a la mordaza.

En el laboratorio el ensayo se realiza mediante la norma TAPPI 403 om-97 y la presión máxima alcanzada en el momento del estallido se indica en kg/m<sup>2</sup>, PSI o kPa. El índice de estallido (resistencia al reventamiento o estallido por gramaje) se calcula de la siguiente manera:

$$\text{Índice de estallido} \left( \text{kPa} \cdot \frac{\text{m}^2}{\text{g}} \right) = \frac{\text{Resistencia al estallido (kPa)}}{\text{Gramaje anhidro del papel} \left( \frac{\text{g}}{\text{m}^2} \right)}$$

### ***Resistencia al rasgado***

La resistencia al rasgado es la energía necesaria para provocar un desgarro en la hoja de papel a una longitud determinada. La técnica utilizada en laboratorio utiliza la norma TAPPI 414 om-88 y consiste en la aplicación de una carga perpendicular a las caras a través de una distancia específica hasta su completa ruptura, es decir, la energía necesaria en Newton o gramos fuerza para rasgar el papel de ensayo.

Generalmente, existe una notoria diferencia según se haga el ensayo en dirección máquina (longitudinal) o dirección transversal. La resistencia se expresa en mN (miliNewton) o su índice en mN.m<sup>2</sup>/g. Los valores típicos de índice de rasgado van de 6,25/7,5 para papeles de oficina hasta 13,1/16 para papel bolsero de 100 g/m<sup>2</sup> [101].

$$\text{Resistencia al rasgado (gf)} = \frac{\text{Factor 16} * \text{Lectura}}{\text{número de hojas rasgadas por prueba}}$$

$$\text{Índice de rasgado} \left( N \cdot \frac{m^2}{kg} \right) = \frac{\text{Resistencia al rasgado} * 9,81}{\text{Gramaje del papel} \left( \frac{g}{m^2} \right)}$$

### ***Compresión de anillo (RCT)***

El ensayo de compresión de anillo o ring crush test (RCT) se realiza para determinar la resistencia al aplastamiento del papel o resistencia a la compresión de canto. El anillo se forma con una probeta de 152 mm de largo y esta se coloca sobre un soporte de ensayo, la mitad del ancho queda libre y la otra mitad dentro de la ranura. El ancho de ranura se define por el diámetro del disco metálico inferior del soporte que se elige según el espesor del papel. La carga se aplica con una placa plana sobre el borde del anillo. Se mide en dirección máquina. La resistencia va a depender de la resistencia a la compresión pura del papel y a la resistencia de la porción libre del anillo. La falla de la estructura del anillo, hace que la RCT se menor a la pura del papel [101].

En el laboratorio se trabaja de acuerdo a la norma TAPPI 818 cm-97.

### ***Resistencia al aplastamiento de onda***

La resistencia al aplastamiento de onda, o cóncora médium test (CMT) determina la carga máxima de aplastamiento de 10 ondas formadas en el laboratorio sobre una probeta de 12,7 mm de ancho en dirección máquina. Inmediatamente luego de corrugar la probeta se coloca sobre un soporte y se pega una cinta engomada. La compresión [101].

El valor de CMT es la fuerza máxima sostenida por una probeta que contiene 10 puntas de flauta expresadas en Newton.

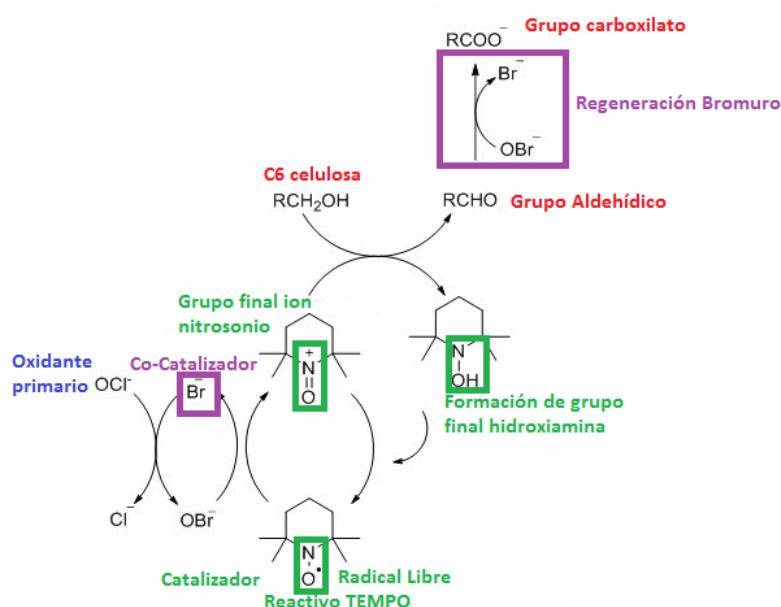
El procedimiento se sigue utilizando norma TAPPI T 809, ISO 7263 o SCAN P-27.

## **CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

### **4.1 Evaluación del nivel de oxidación TEMPO sobre las propiedades finales de la LNFC**

Se utilizó una pulpa de aserrín de pino proveniente de un tratamiento Soda/AQ. Sobre la pulpa se aplicó un blanqueo con oxígeno y ozono. El rendimiento del blanqueo fue de 97,7% obteniéndose un número de kappa por debajo de 1 y un grado de polimerización de 652.

La producción de las LNFC consistió en aplicar 3 niveles de oxidación sobre la pulpa, utilizando 10% NaBr sps, 1,6% TEMPO sps y 5,10 y 15 mmoles de NaClO sps. Durante el pretratamiento químico de producción de LNFC, el NaClO actúa como oxidante primario e inicia la reacción de oxidación. La reacción es mediada por TEMPO, y el oxidante regenerador es el NaBrO que a su vez se regenera por el oxidante primario NaClO (figura 4.1). El hipobromito oxida al reactivo TEMPO formando un ion nitrosonium que actúa a su vez oxidando el grupo hidroxilo del C6 del monómero de la cadena de celulosa a aldehído. Finalmente, el hipobromito de sodio se reduce a bromuro oxidando el grupo final aldehídico a carboxílico. La generación de grupos carboxílicos produce una disminución en el pH del sistema, por lo tanto, se adiciona NaOH para mantener las condiciones alcalinas.



**FIGURA 4.1** OXIDACIÓN TEMPO VÍA ALDEHÍDOS. ADAPTADO DE [102]

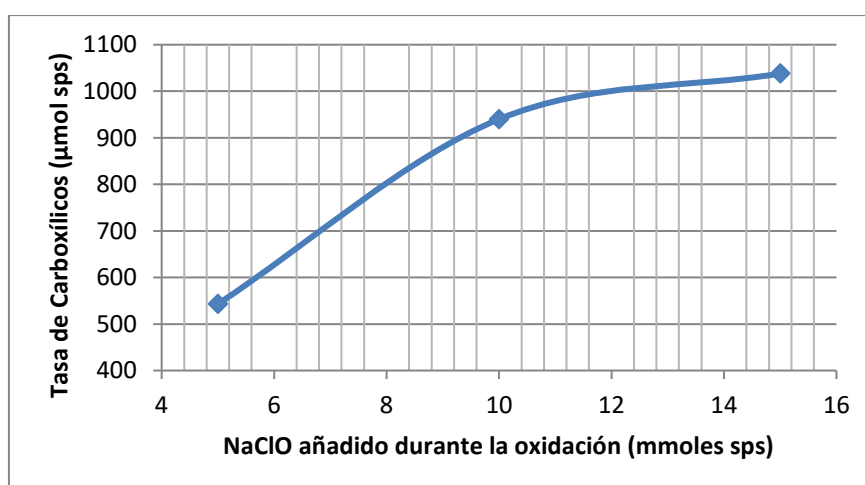
El tiempo de oxidación fue determinado como el tiempo desde el inicio de reacción (al añadir el oxidante primario) y el tiempo en que el pH del sistema permaneció invariable. Finalmente, cada muestra fue fibrilada mecánicamente utilizando un

homogeneizador a alta presión. En la tabla 4.1 se indica el número de pasadas requeridas en la etapa de fibrilación mecánica para cada una de las muestras, la consistencia final alcanzada y la cantidad de grupos carboxílicos presentes por cada gramo seco de LNFC.

**TABLA 4.1** RESULTADOS DE LAS ETAPAS DE PRETRATAMIENTO QUÍMICO Y FIBRILACIÓN MECÁNICA

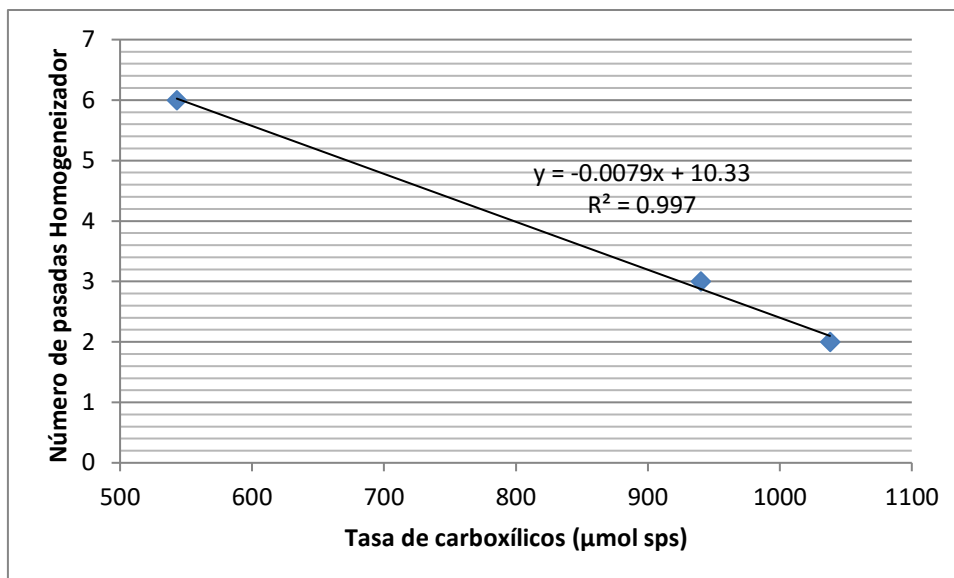
	<b>mmoles de NaClO (% sps)</b>	<b>Tiempo de oxidación (min)</b>	<b>Número de pasadas</b>	<b>Consistencia hidrogel (%)</b>	<b>Tasa de carboxílicos (<math>\mu\text{mol sps}</math>)</b>
<b>LNFC-1</b>	5	90	6	$1,18 \pm 0,05$	$543 \pm 2$
<b>LNFC-2</b>	10	150	3	$0,97 \pm 0,04$	$940 \pm 9$
<b>LNFC-3</b>	15	330	2	$1,29 \pm 0,04$	$1038 \pm 0$

Los hidrogeles presentaron consistencias finales cercanas al 1%. Un aumento en cantidades de oxidante primario por gramo de pulpa seca provocó el aumento en el tiempo de oxidación. Se observó un mayor aumento en el tiempo de oxidación entre las muestras LNFC-2 y LNFC-3. No obstante, a pesar de que se produjo un aumento exponencial entre los tiempos de oxidación requeridos para estos dos puntos, las diferencias en los grados de oxidación fueron cercanas (figura 4.2).



**FIGURA 4.2** TASA DE CARBOXÍlicos EN FUNCIÓN DEL OXIDANTE PRIMARIO

La tasa de carboxílicos es un indicativo de cuan oxidada se encuentra la muestra, es decir, que aumentará en función del aumento de carboxilatos presentes. El aumento en el contenido de carboxilatos genera una separación parcial entre las LNFC individuales, lo cual conduce a una disminución en el consumo de energía durante la etapa de fibrilación mecánica y esto puede observarse de acuerdo al número de pasadas que requirió la muestra en el homogeneizador hasta alcanzar el punto final (figura 4.3).



**FIGURA 4.3** NÚMERO DE PASADAS EN HOMEGENEIZADOR EN FUNCIÓN DE LA TASA DE GRUPOS CARBOXÍLICOS

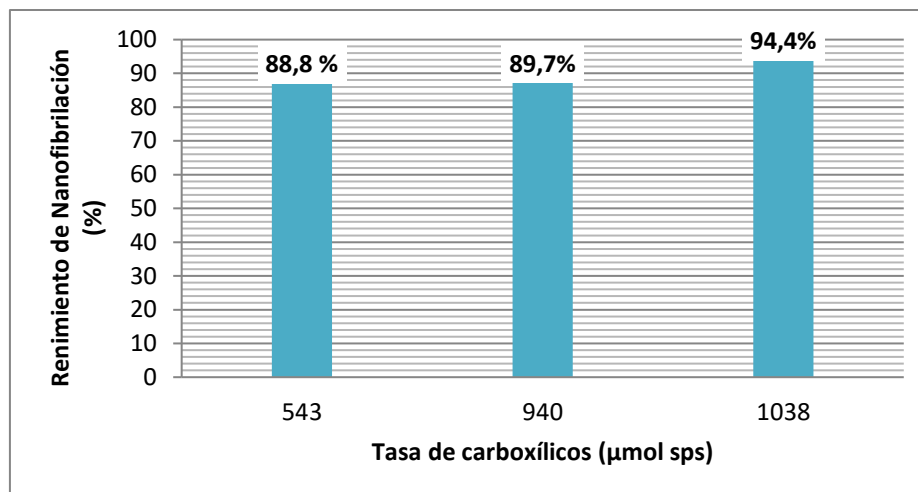
Se observa que existe una gran diferencia entre el número de pasadas requeridas para alcanzar el punto final de una muestra oxidada con LNFC-1 y LNFC-2, mientras que la diferencia es menor entre la muestra de LNFC-2 y LNFC-3.

Por otro lado, se evaluó la cantidad de nanofibras producidas durante la fibrilación utilizando el rendimiento de nanofibrilación por centrifugación. Los resultados obtenidos se muestran a continuación (tabla 4.2).

**TABLA 4.2** RENDIMIENTO DE NANOFIBRILACIÓN PARA LOS TRES NIVELES DE OXIDACIÓN

	Número de pasadas	Rendimiento de Nanofibrilación (%)
<b>LNFC-1</b>	3	88,8 ± 0,7
<b>LNFC-2</b>	2	89,7 ± 0,4
<b>LNFC-3</b>	1	94,4 ± 0,5

Los resultados demuestran un comportamiento similar entre esta propiedad y la tasa de grupos carboxílicos. Un aumento en la carga del oxidante primario durante la etapa de oxidación TEMPO permite obtener mayores rendimientos de nanofibrilación y la tendencia a un aumento en el rendimiento en función de la cantidad de grupos carboxilatos puede deberse a la facilidad de desestructuración del material por el tipo de uniones presentes en la muestra luego de la reacción de oxidación (figura 4.4).



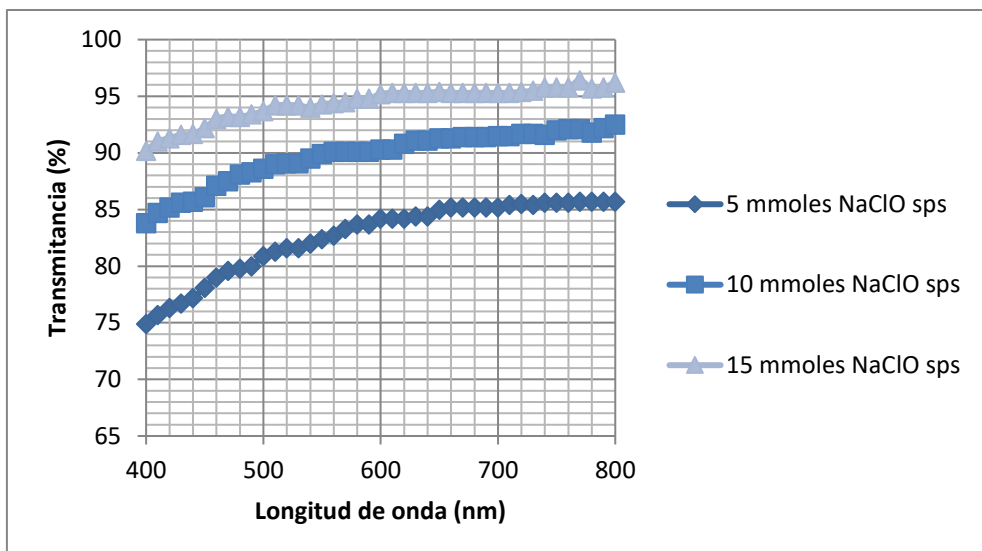
**FIGURA 4.4** RENDIMIENTO DE NANOFIBRILACIÓN EN FUNCIÓN DE LA TASA DE CARBOXÍLICOS

Las suspensiones de los hidrogeles obtenidos mostraron rendimientos de nanofibrilación mayores al 85,0%. El mayor rendimiento se obtuvo para la muestra donde se utilizó la mayor cantidad de oxidante primario durante la oxidación TEMPO.

Los valores de transmitancia también son indicativos del grado de fibrilación de la muestra. A continuación se muestra el barrido realizado entre 400 y 800 nm de las tres suspensiones a una consistencia del 0,1% de LNFC (figura 4.5). La transmitancia es dependiente de la longitud de onda porque la luz se difracta más cuando la longitud de onda se aproxima al diámetro de la partícula [61]. Se observa que en todos los casos la transmitancia medida aumenta a medida que incrementa la longitud de onda hasta volverse asintótica para valores de longitudes de onda mayores a 600 nm alcanzando su valor máximo a 800 nm. De acuerdo a Kangas et al. 2014 es en esta longitud de onda donde se observan las mayores diferencias en transmitancias [60], por lo que permitirá una comparación eficiente.

Los valores de transmitancia aumentaron a medida que aumentó la carga de NaClO aplicada sobre la muestra y se alcanzó un valor máximo de 96,2 % para LNFC-3 que es la muestra con mayor carga oxidante durante la oxidación TEMPO. Los valores de transmitancia aumentaron cuanto mayor fue el nivel de oxidante utilizado en la reacción TEMPO. Los valores obtenidos fueron mayores que los obtenidos por Espinosa et al. 2015 [50] para LNFC de paja de trigo utilizando pretratamiento mecánico con PFI (4 pasadas en homogeneizador a 300 bar, 3 a 600 bar y 3 a 900 bar) pero menores a las transmitancias obtenidas por Chinga-Carrasco 2013 [45] para LNFC de pulpa kraft de pino radiata obtenida por pretratamiento oxidativo TEMPO y fibrilación mecánica mediante 3 pasadas en homogeneizador a 1000 bar.

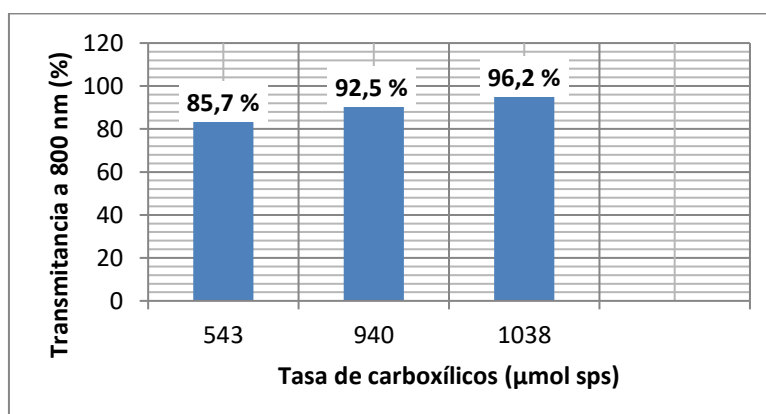




**FIGURA 4.5** TRANSMITANCIAS A DIFERENTES LONGITUDES DE ONDA PARA LOS TRES NIVELES DE OXIDACIÓN

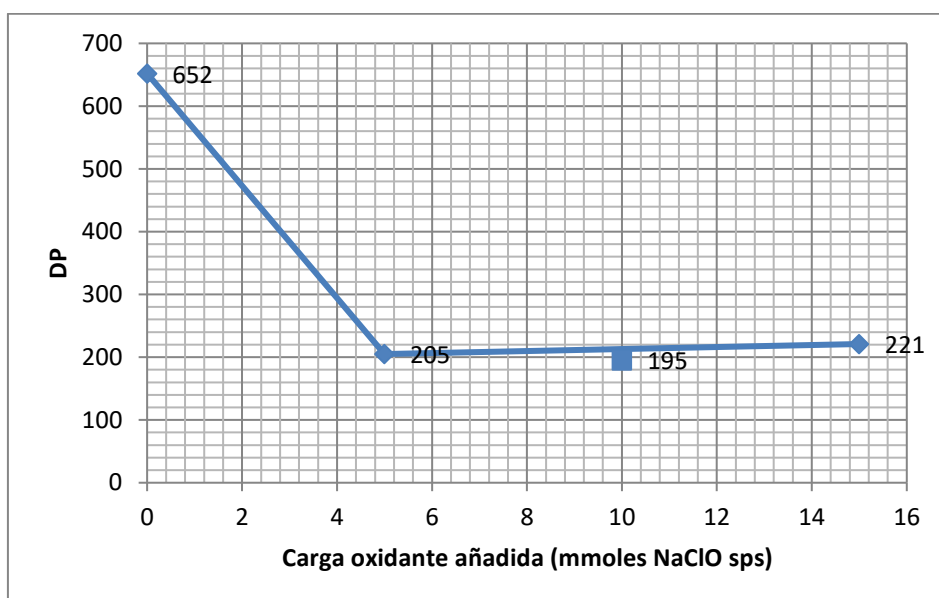
Previamente, se ha demostrado que los valores de transmitancias son indicativos del grado de fibrilación de las LNFC [45], [60]. Si graficamos los valores de transmitancia a 800 nm en función de la tasa de grupos carboxílicos (figura 4.6) se observa un comportamiento similar que en el caso del rendimiento de nanofibrilación.

Por lo tanto, cuanto mayor sea la tasa de grupos carboxílicos alcanzada durante la oxidación TEMPO, mayores son los valores de transmitancia y rendimiento de nanofibrilación y por lo tanto, mayor será el grado de fibrilación. No obstante, se debe tener en cuenta que en este caso el análisis es comparativo. Para conocer el tamaño o la forma de las LNFC se deberá recurrir a otros métodos como AFM, SEM, TEM o análisis fraccional [46]–[48].



**FIGURA 4.6** TRANSMITANCIAS EN FUNCIÓN DE LAS TASAS DE CARBOXÍlicos PARA LOS TRES NIVELES DE OXIDACIÓN

Otra de las mediciones realizadas fue el grado de polimerización que es un indicativo de la longitud de la cadena polimérica. De acuerdo a Shinoda et al. 2012 [49] los valores de polimerización disminuyen de manera asintótica a medida que se aumenta la carga de oxidante primario durante la oxidación TEMPO hasta que alcanzan un valor constante a a partir de 5 mmoles de NaClO sps.



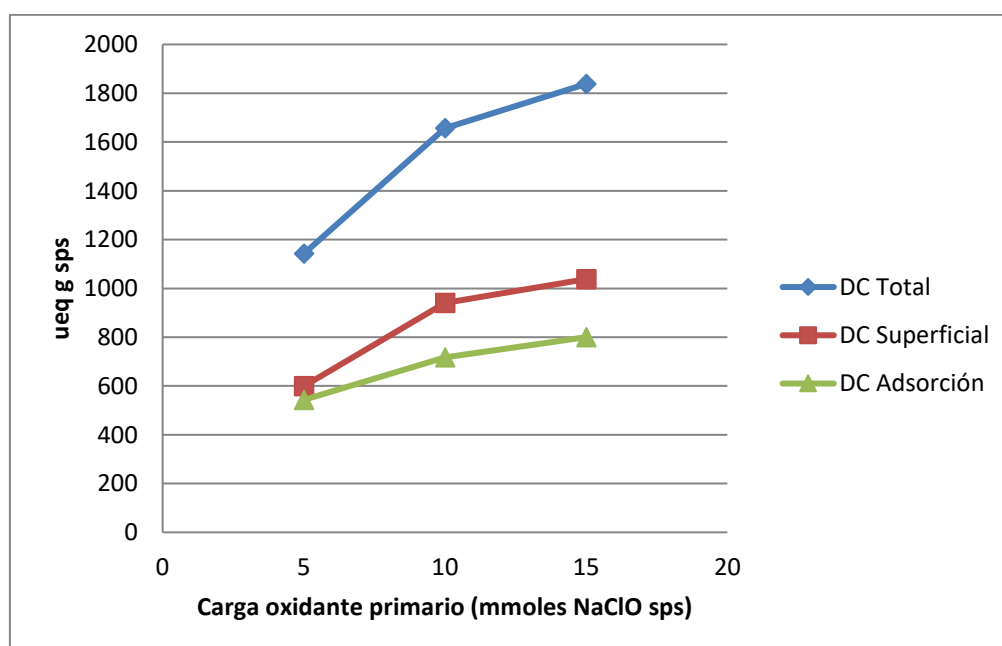
**FIGURA 4.7** GRADO DE POLIMERIZACIÓN EN FUNCIÓN DE LA CARGA NaClO AÑADIDA

En la figura 4.7 se observan los grados de polimerización obtenidos para las diferentes cargas de oxidante primario empleadas durante la oxidación TEMPO. Si comparamos los resultados del DP obtenidos antes y después de los tratamientos podemos ver que existe una gran depolimerización de la cadena de celulosa durante la obtención de LNFC y esto puede deberse a dos mecanismos que incluyen la eliminación de uniones  $\beta$  por formación de aldehídos en C6 y por otro lado, reacciones secundarias que surgen debido al pH alcalino del medio, que pueden incluir la formación de radicales libres y que conllevan a la escisión de la cadena en el enlace  $\beta$ 1-4 [27]. Se puede apreciar que en concordancia con Shinoda et al. 2012 [49] los valores tienen a una asíntota y los valores del grado de polimerización son similares independientemente de la carga de oxidante primario que se aplique. Además, es posible estimar una longitud promedio de las LNFC de acuerdo al grado de polimerización empleado, los valores obtenidos para la oxidación de 5, 10 y 15 mmoles sps fueron 121 nm, 80 nm y 192 nm respectivamente.

La cantidad de polímero catiónico requerido para neutralizar una cantidad de suspensión de LNFC fue determinada por titulación coloidal y esta propiedad se denomina demanda catiónica total. La titulación coloidal se realizó utilizando solución

de polímero positivo (polyDADMAC) y PVSK como agente de titulación, la titulación es indirecta de manera que se produce la reacción del polímero negativo (PVSK) con el remanente de polyDADMAC que no reacciona con la fibra. De acuerdo a Carrasco et al. 1996 [103], el valor de la demanda catiónica determinada por el método de titulación coloidal se conforma de la contribución de dos tipos de mecanismos: por un lado el intercambio iónico entre el polímero catiónico y el polímero carboxílico y, por otro lado, la adsorción que se debe a la conformación de enlaces de hidrógeno y fuerzas de Van der Waals, por lo que la fijación del polímero lograda por este mecanismo se relaciona de manera directa con la superficie específica de la muestra (figura 4.8).

En el caso de las oxidaciones empleadas sobre la pulpa blanqueada de pino, se espera un aumento en la demanda catiónica debido tanto al aumento en la carga superficial como debido a un aumento en el área superficial específica. Esto último radica en el hecho de que previamente se ha demostrado que a medida que es mayor el nivel de oxidante utilizado, y por lo tanto mayor la tasa de grupos carboxílicos alcanzada, mejor es la separación de las LNFC y existe un aumento en el grado de fibrilación, por lo tanto habrán más zonas liberadas para adsorber el polímero positivo.



**FIGURA 4.8** PARÁMETROS IÓNICOS Y DE ADSORCIÓN PARA LNFC OBTENIDAS CON DIFERENTES NIVELES DE OXIDACIÓN

Finalmente, los valores de área superficial específica y diámetro promedio de las LNFC calculados mediante la relación de Espinosa et al. 2015 [50] a partir de los

valores promedios de la tasa de carboxílicos y demanda catiónica se muestran a continuación (tabla 4.3).

**TABLA 4.3** ÁREA SUPERFICIAL ESPECÍFICA Y DIÁMETRO PROMEDIO DE LAS LNFC PARA LOS DIFERENTES GRADOS DE OXIDACIÓN

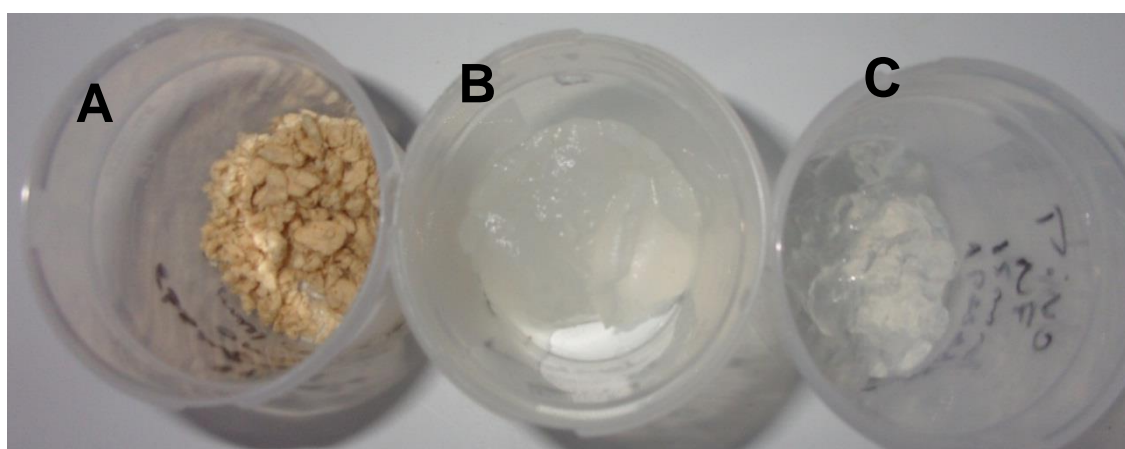
	Área Superficial Específica (m <sup>2</sup> / g)	Diámetro promedio (nm)
<b>LNFC-1</b>	291,7	8,6
<b>LNFC-2</b>	349,2	7,1
<b>LNFC-3</b>	389,6	6,4

Los valores de superficie específica alcanzados de oxidación entre la muestra LNFC-2 y LNFC-3 son similares, alcanzando un valor máximo para la muestra LNFC-3.

Los diámetros alcanzados fueron menores a 10 nm en todos los casos. El menor diámetro promedio correspondió a la muestra con mayor nivel de oxidante primario utilizado durante la reacción de oxidación TEMPO (LNFC-3).

En la figura 4.9 se puede observar una foto de las muestras en cada una de las instancias de obtención del hidrogel de LNFC para un nivel de oxidación de 15 mmoles de NaClO sps, la muestra a la izquierda de la imagen corresponde a la pulpa luego de finalizar la secuencia O-Z, notese el color y el aspecto del material.

En el centro se puede observar la muestra luego de la oxidación TEMPO, es un material que resulta más traslúcido presentando ligera opacidad. Finalmente, el hidrogel luego del paso por el homogeneizador es transparente debido a que la acción mecánica logra individualizar la mayoría de las LNFC. A simple vista, el hidrogel presenta una reología mayor respecto a la muestra luego de la etapa donde se realiza la oxidación TEMPO.



**FIGURA 4.9** LNFC-3 EN LAS DIFERENTES INSTANCIAS DE PRODUCCIÓN: A) PULPA DE PINO INICIAL, B) LUEGO DE LA OXIDACIÓN TEMPO, C) LUEGO DEL HOMOGENEIZADOR

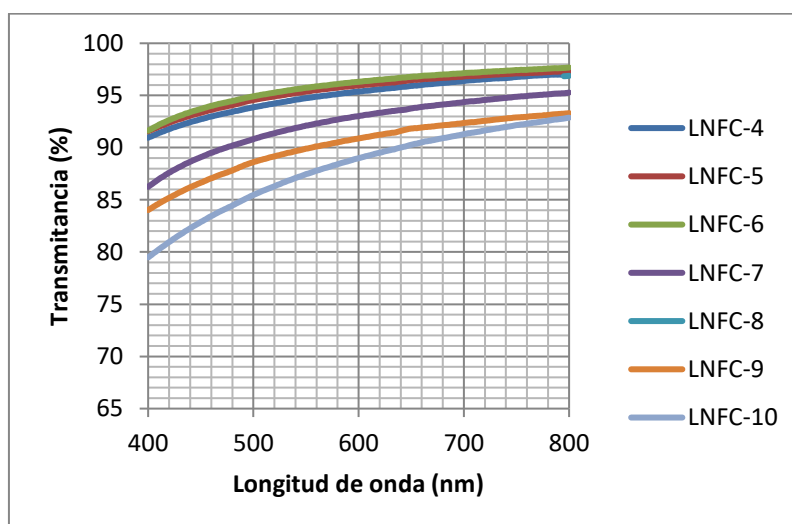
## 4.2 Influencia del Número de Kappa y contenido de hemicelulosas en las pulpas iniciales sobre las propiedades finales de las LNFC

Se utilizaron 3 pulpas de aserrín de pino provenientes de tratamientos Soda/Etanol-O. La caracterización inicial de las muestras se indica a continuación (tabla 4.4).

**TABLA 4.4** CARACTERIZACIÓN DE PULPAS INICIALES DE ASERRÍN DE PINO

Tratamiento	Número Kappa	Hemicelulosas (% sps)
Soda/Et (E2)-O-O Refino 500 rev	8,2	6,19
Soda/Et (E3)-O-O Refino 500 rev	25,2	7,99
Soda/Et (E4)-O-O Refino 500 rev	9,6	5,3

Sobre cada muestra se realizó un tratamiento con ozono (Z) en medio neutro y ácido y posteriormente se aplicó un tratamiento utilizando peróxido de hidrógeno (P). Las pulpas obtenidas fueron oxidadas utilizando una oxidación mediada por TEMPO y fibriladas mecánicamente aplicando un mixer de alta velocidad. Durante el tratamiento TEMPO se utilizaron 10 mmoles de NaClO sps, 10% NaBr sps y 1,6% de reactivo TEMPO sps. En la etapa de fibrilación mecánica las muestras fueron tratadas a 35000 rpm por un período de 18 min. El hidrogel obtenido fue caracterizado.



**FIGURA 4.10** TRANSMITANCIAS A DIFERENTES LONGITUDES DE ONDA DE LAS MUESTRAS OBTENIDAS UTILIZANDO UN MIXER DE ALTA VELOCIDAD

Se obtuvieron hidrogeles de LNFC con una consistencia del 1%. Las transmitancias alcanzaron valores mayores a 80,0% en todas sus longitudes de onda (figura 4.10) y a 800 nm los valores fueron mayores a 90,0%, lo que indica un grado de fibrilación

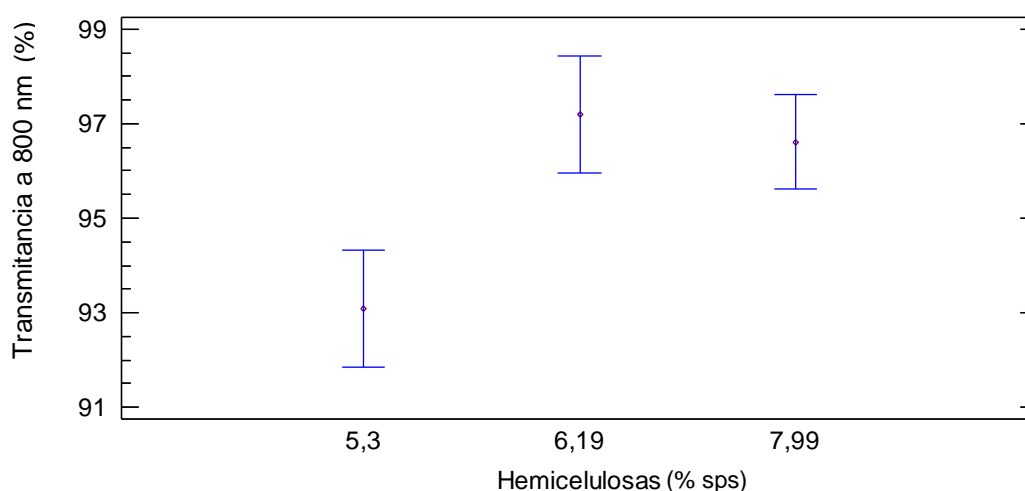
elevado y es mayor a los valores obtenidos utilizando un homogeneizador a alta presión.

Comparando las LNFC provenientes de las mismas pulpas se observa una tendencia de transmitancias mayores para las obtenidas mediante el tratamiento con ozono en condiciones neutras. No obstante, mediante el análisis estadístico se demostró que no existen diferencias significativas entre el pH del tratamiento con Z y los valores de transmitancias finales ( $p_{\text{valor}}= 0,9403$ ) y esto también se cumple para la aplicación o no del tratamiento P ( $p_{\text{valor}}=0,8158$ ).

Las muestras LNFC-9 y LNFC-10 presentaron valores menores al 95,0%, el análisis estadístico indica diferencias significativas ( $p_{\text{valor}}=0,0175$ ) entre las muestras que tienen el menor contenido de hemicelulosas (figura 4.11), obteniéndose menores transmitancias y menores grados de fibrilación.

Estos resultados coinciden con los obtenidos por Chaker et al. 2013 [104], donde se demuestra que existe una clara correlación entre el contenido de hemicelulosas y la facilidad de delaminación de la pared celular.

Las hemicelulosas actúan como un inhibidor de la barrera física que evitará que las microfibras se unan fuertemente entre si mediante enlaces hidrógeno.



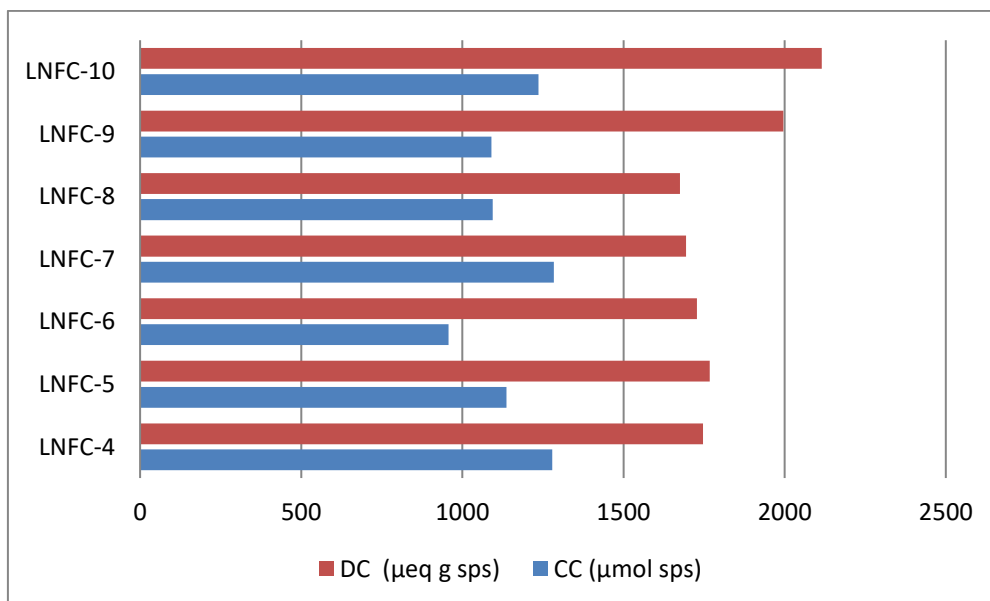
**FIGURA 4.11** GRÁFICO DE MEDIAS PARA CONTENIDO INICIAL DE HEMICELULOSAS PARA LA VARIABLE DE RESPUESTA TRANSMITANCIA

La tasa de carboxílicos fue determinada por titulación conductimétrica, mientras que la demanda catiónica se determinó por titulación colorimétrica (figura 4.12). Los mayores valores de tasa de carboxílicos se obtuvieron para las muestras LNFC-4 que corresponde al hidrogel obtenido de la pulpa Soda/Et E3 con una secuencia O-O-

Z(ac)-P, LNFC-7 que corresponde a la muestra obtenida de la pulpa soda/Et E3 con una secuencia O-O-Z(ac) que no incluyó una etapa P y la muestra LNFC-10 que corresponde a la pulpa Soda/Et E4 más una secuencia O-O-Z(N)-P con valores de 1279,1284 y 1236  $\mu\text{mol sps}$  respetivamente. El menor valor de tasa de carboxílicos encontrado correspondió a la muestra LNFC-6, hidrogel obtenido a partir Soda/Et E3 con una secuencia O-O-Z(ac)-P.

En cuanto a la demanda catiónica, se obtuvieron valores muy similares para las muestras provenientes de pulpas iguales independientemente de la secuencia utilizada, así resultaron similares los valores obtenidos ya sea aplicando una etapa Z ácida o neutra, por ejemplo los hidrogeles obtenidos de la pulpa E2 alcanzaron valores de 1747  $\mu\text{eq g sps}$  (LNFC-4) y 1747  $\mu\text{eq g sps}$  (LNFC-5), los hidrogeles obtenidos de la pulpa E3 alcanzaron valores de 1728  $\mu\text{eq g sps}$  (LNFC-6) y 1675  $\mu\text{eq g sps}$  (LNFC-8) y los hidrogeles obtenidos de la pulpa E4 alcanzaron valores de 1996  $\mu\text{eq g sps}$  (LNFC-9) y 2115  $\mu\text{eq g sps}$  (LNFC-10).

La ausencia de una etapa P en la muestra LNFC-7 no provocó diferencia en el valor de la demanda catiónica (1694  $\mu\text{eq g sps}$ ).



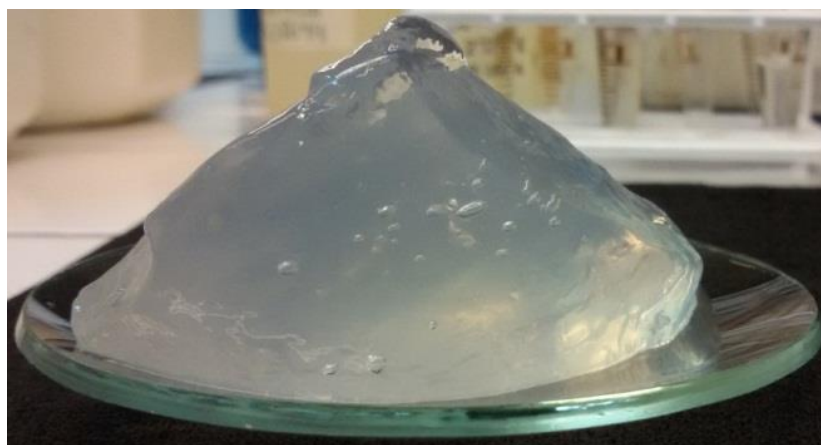
**FIGURA 4.12** VALORES OBTENIDOS DE TASA DE CARBOXÍLICOS Y DEMANDA CATIÓICA PARA LOS DIFERENTES HIDROGELES OBTENIDOS

En la tabla 4.5 se muestran los cálculos realizados a partir de la demanda catiónica promedio y la tasa decarboxílicos promedio para cada muestra utilizando la relación de Espinosa et al. 2015 [50].

**TABLA 4.5** RESULTADOS OBTENIDOS A PARTIR DEL CÁLCULO MEDIANTE LA RELACIÓN DE ESPINOSA ET AL. 2015

	Área superficial específica (m <sup>2</sup> /g)	Diámetro promedio (nm)
LNFC-4	227,9	11,7
LNFC-5	307,3	8,7
LNFC-6	375,5	7,1
LNFC-7	199,7	13,4
LNFC-8	282,9	9,4
LNFC-9	441,2	6,0
LNFC-10	428,1	6,2

Los valores de área superficial específica y diámetros promedio finales son similares a los obtenidos utilizando un homogeneizador a presión para una misma carga de reactivos durante la oxidación TEMPO. Se alcanzaron diámetros promedios menores a 15 nm, siendo el valor mayor el de la muestra sin tratamiento con peróxido de hidrógeno. Los diámetros menores se alcanzaron con las muestras provenientes de la pulpa con el menor contenido de hemicelulosas. No obstante, el análisis estadístico no indica que exista influencia del valor de contenido inicial de hemicelulosas sobre el diámetro promedio final de las LNFC. Por otro lado, tanto el pH durante la reacción con ozono como la aplicación de la etapa P no influyo de manera significativa sobre el diámetro final de las LNFC.



**FIGURA 4.13** HIDROGEL DE LNFC OBTENIDO UTILIZANDO UN MIXER DE ALTA VELOCIDAD A 35.000 RPM Y 18 MIN



### 4.3 Influencia de la composición química inicial sobre las propiedades finales de las LNFC

Se trabajó sobre pulpas de aserrín de pino provenientes de diferentes procesos de pulpado, pulpas de aserrín de eucalipto y de bagazo de caña de azúcar (tabla 4.6).

**TABLA 4.6** RESUMEN DE LAS PULPAS UTILIZADAS PARA OBTENCIÓN DE LNFC CON MOLINO COLOIDAL

	<b>Materia Prima</b>	<b>Tipo de Tratamiento</b>
A	Viruta Eucalipto	Soda-O-Op
B	Bagazo de caña	Soda/AQ-TCF
C	Chips Pino	Kraft-ECF
D	Aserrín Pino	Soda/Et (E2)-O-O-Z(Ac)
E	Aserrín Pino	Soda/Et (E3)
F	Aserrín Pino	Soda/O (E5)
G	Aserrín Pino	Soda/O (E6)

Las muestras fueron caracterizadas químicamente determinando contenido de glucanos, lignina, xilanos, arabinanos, galactanos y mananos a fin de evaluar la influencia de la composición química sobre las propiedades finales de las LNFC. En la tabla 4.7 se muestran los resultados de la caracterización.

**TABLA 4.7** CARACTERIZACIÓN DE LAS PULPAS INICIALES MENCIONADAS PREVIAMENTE

Componentes (% sps)	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>	<b>E</b>	<b>F</b>	<b>G</b>
Glucanos	73,89	67,14	81,16	75,17	76,15	70,75	82,73
Lignina	0,82	1,89	0,05	3,79	3,68	14,46	4,63
Hemicelulosas	18,86	28,40	17,50	15,12	16,56	13,40	11,68
Xilanos	18,86	23,05	7,34	7,01	8,45	4,70	4,20
Galactanos	0,00	0,44	0,44	0,44	0,35	0,35	0,31
Arabinanos	0,00	1,76	0,42	0,00	0,00	0,32	0,00
Mananos	0,00	3,15	9,30	7,67	7,76	8,03	7,17
Sumatoria	93,57	97,43	98,71	94,08	96,39	98,61	99,04

El contenido de hemicelulosas varió de 11,68% a 18,86%. En las virutas de eucalipto, el contenido de hemicelulosas se conforma exclusivamente de xilanos. Los xilanos son poliosas que presentan un esqueleto homopolimérico enlazado de manera irregular con grupos de ácido 4-O-metilglucurónico mediante un enlace glicosídico  $\alpha$  (1-2) y

varios de los grupos OH de los carbonos 2 y 3 son sustituidos por grupos O-acetil. En el bagazo de caña de azúcar los xilanos corresponden a la principal contribución sobre las hemicelulosas, mientras que los otros azúcares se presentan en menor proporción.

En el caso del pino, las hemicelulosas se conforman de manera principal por galactoglucomananos. Su cadena es lineal o ligeramente ramificada, constituida de unidades (1→4) β-D-glucopiranososa y β-D-manopiranososa y pueden ser divididos en dos fracciones que difieren en el contenido de galactosa [105]. Se puede observar que las principales contribuciones a las hemicelulosas corresponden a xilanos y mananos. En el caso de las muestras sometidas al tratamiento Soda/Oxígeno los valores de contenido de xilanos son muy bajos, pero la disminución no alcanza mayor magnitud en los mananos. Se debe tener en cuenta que durante el tratamiento Soda/Oxígeno la generación de radicales del oxígeno provoca un importante ataque a los carbohidratos, los radicales como superóxidos y aniones hidroperóxidos son poco selectivos y al no estar protegida la fracción de azúcares es posible que exista una elevada degradación. Se debe tener en cuenta que las reacciones de peeling en medio alcalino que incluyen la presencia de oxígeno afectan en mayor grado a los xilanos que a la celulosa y a los glucomananos, y esto difiere claramente respecto a un peeling que no incluya el oxígeno, donde se verá más afectada la celulosa o los glucomananos [92].

El contenido de lignina de las muestras varía en un amplio rango, entre 0,05% y 14,46%, mientras que los glucanos variaron en un rango de 67,14% a 82,73%.



**FIGURA 4.14** HIDROGREL DE LNFC PROVENIENTE DE PULPA KRAFT BLANQUEADA UTILIZANDO FIBRILACIÓN MECÁNICA CON MOLINO COLOIDAL

Una vez finalizada la caracterización de las muestras, estas fueron oxidadas mediante la reacción de oxidación TEMPO y posteriormente fueron pasadas por un molino

coloidal con sistema de recirculación. El hidrogel final se obtuvo en el punto en donde su reología no permitió un nuevo paso por el equipo. En la tabla se muestran las consistencias finales obtenidas para cada muestra (tabla 4.8).

**TABLA 4. 8** CONSISTENCIA DE LOS HIDROGELES OBTENIDOS A PARTIR DE DIFERENTES PULPAS UTILIZANDO COMO FIBRILACIÓN MECÁNICA UN MOLINO COLOIDAL

	<b>Pulpas iniciales</b>	<b>Oxidación TEMPO</b>	<b>Fibrilación mecánica</b>	<b>Consistencia del hidrogel (%)</b>
<b>LNFC-11</b>	A	10 mmoles NaClO sps	Molino Coloidal	1,27 ± 0,02
		10% NaBr sps <b>1,6% TEMPO sps</b>		
<b>LNFC-12</b>	A	10 mmoles NaClO sps	Molino Coloidal	1,20 ± 0,04
		10% NaBr sps <b>0,8% TEMPO sps</b>		
<b>LNFC-13</b>	B	10 mmoles NaClO sps	Molino Coloidal	1,21 ± 0,04
		10% NaBr sps <b>1,6% TEMPO sps</b>		
<b>LNFC-14</b>	B	10 mmoles NaClO sps	Molino Coloidal	1,32 ± 0,03
		10% NaBr sps <b>0,8% TEMPO sps</b>		
<b>LNFC-15</b>	C	10 mmoles NaClO sps	Molino Coloidal	1,40 ± 0,05
		10% NaBr sps <b>1,6% TEMPO sps</b>		
<b>LNFC-16</b>	D	10 mmoles NaClO sps	Molino Coloidal	0,96 ± 0,05
		10% NaBr sps <b>1,6% TEMPO sps</b>		
<b>LNFC-17</b>	E	10 mmoles NaClO	Molino Coloidal	1,23 ± 0,03

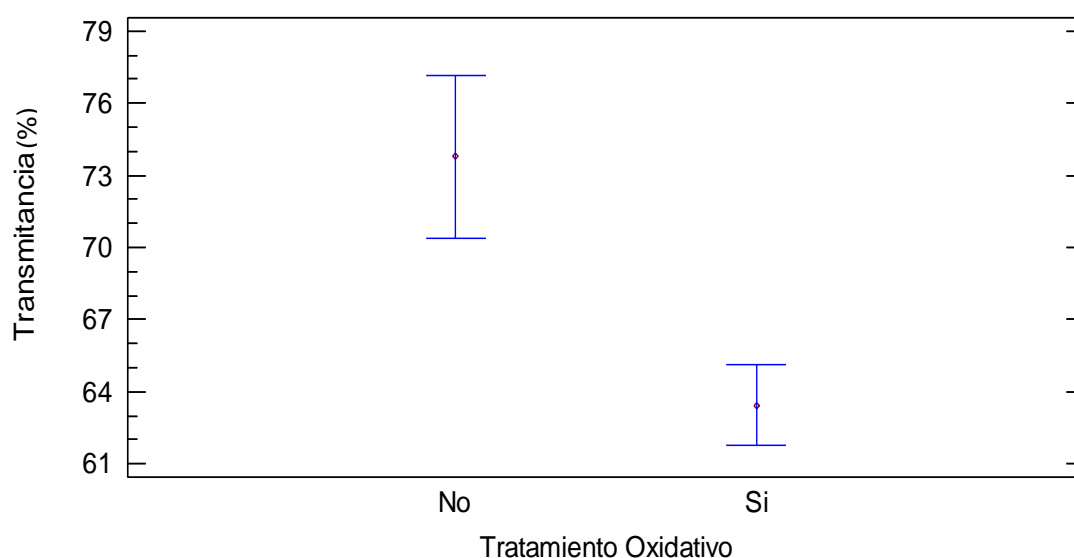
<b>LNFC-18</b>		sps		
		10% NaBr sps		
		<b>1,6% TEMPO sps</b>		
		10 mmoles NaClO sps		
		10% NaBr sps	Molino Coloidal	1,21 ± 0,04
		<b>0,8% TEMPO sps</b>		
<b>LNFC-19</b>		10 mmoles NaClO sps		
		10% NaBr sps	Molino Coloidal	1,22 ± 0,04
		<b>1,6% TEMPO sps</b>		
	F	10 mmoles NaClO sps		
<b>LNFC-20</b>		10% NaBr sps	Molino Coloidal	1,25 ± 0,04
		<b>0,8% TEMPO sps</b>		
<b>LNFC-21</b>		10 mmoles NaClO sps		
		10% NaBr sps	Molino Coloidal	1,27 ± 0,00
		<b>1,6% TEMPO sps</b>		
	G	10 mmoles NaClO sps		
<b>LNFC-22</b>		10% NaBr sps	Molino Coloidal	1,29 ± 0,04
		<b>0,8% TEMPO sps</b>		

#### 4.3.1 Evaluación de la influencia de la composición química inicial sobre el grado de fibrilación

Se evaluó el grado de fibrilación de las LNFC realizando la medición de la transmitancia y turbidez de una suspensión al 0,1% de consistencia. La transmitancia se midió con un espectrofotómetro UV-Vis realizando un barrido de 400-800 nm. Los valores utilizados para el análisis estadístico correspondieron a los valores de transmitancia a 800 nm. La turbidez fue medida utilizando un turbidímetro, las mediciones se realizaron por duplicado.

Los resultados fueron evaluados con el programa Statgraphics Centurion a un nivel de confianza del 95,0%. Previo análisis de la influencia de los componentes químicos sobre los indicadores del grado de fibrilación, se realizó un análisis de varianza multifactorial sobre las muestras de LNFC para conocer la existencia de diferencias significativas sobre las variables de respuesta teniendo en cuenta los factores materia prima, tratamiento oxidativo durante el pulpado o blanqueo y aplicación de diferentes cargas TEMPO durante la etapa de tratamiento químico oxidativo previa fibrilación mecánica. Los resultados indicaron diferencias significativas de los tres factores sobre las variables de respuesta.

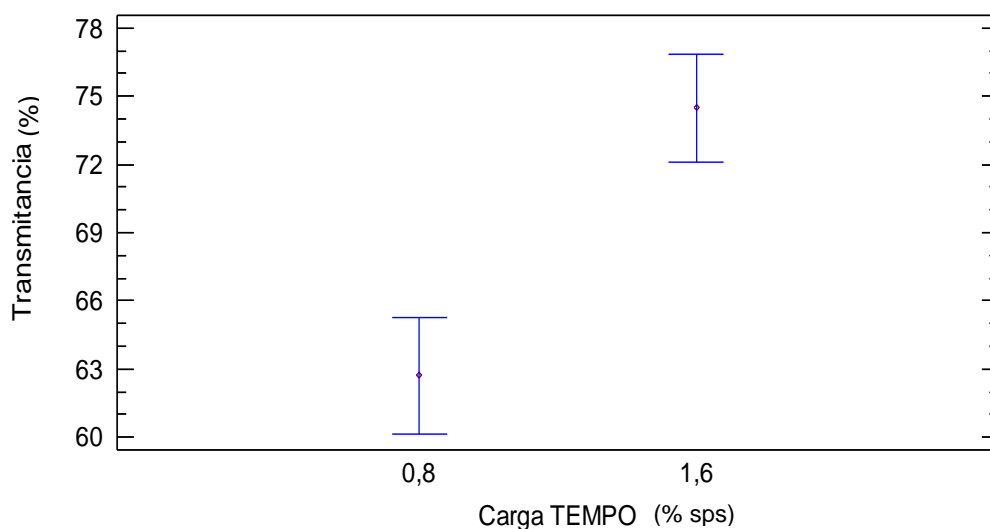
La materia prima influye de manera significativa sobre la transmitancia (p-valor=0,0265) y la turbidez (p-valor=0,0111). Los mayores valores de transmitancias se observan para la pulpa de bagazo de caña de azúcar. Existen además, diferencias significativas entre las muestras que incluyeron tratamientos oxidativos en las variables transmitancia (p-valor=0,0168) y turbidez (p-valor=0,0034). Los mayores valores de transmitancia se obtuvieron en las muestras sin tratamiento oxidativo (figura 4.15) y esto puede deberse a que en las condiciones sobre las cuales se aplican los tratamientos oxidativos (medio alcalino, presencia de oxígeno) se generan reacciones que involucran la eliminación particular de xilanos, los cuales favorecen la fibrilación mecánica [106].



**FIGURA 4.15** ANOVA MULTIFACTORIAL DE TRANSMITANCIA EN FUNCIÓN DEL TRATAMIENTO OXIDATIVO

Finalmente, se demostró que la aplicación de mayor carga de oxidante TEMPO sps durante la etapa de oxidación produce un incremento significativo en la transmitancia

(p-valor=0,0000) y disminución significativa en la turbidez (p-valor=0,0050). A mayor carga de reactivo TEMPO, mayor es el grado de fibrilación alcanzado (figura 4.16).



**FIGURA 4.16** ANOVA MULTIFACTORIAL DE TRANSMITANCIA EN FUNCIÓN DE LA CARGA DE TEMPO

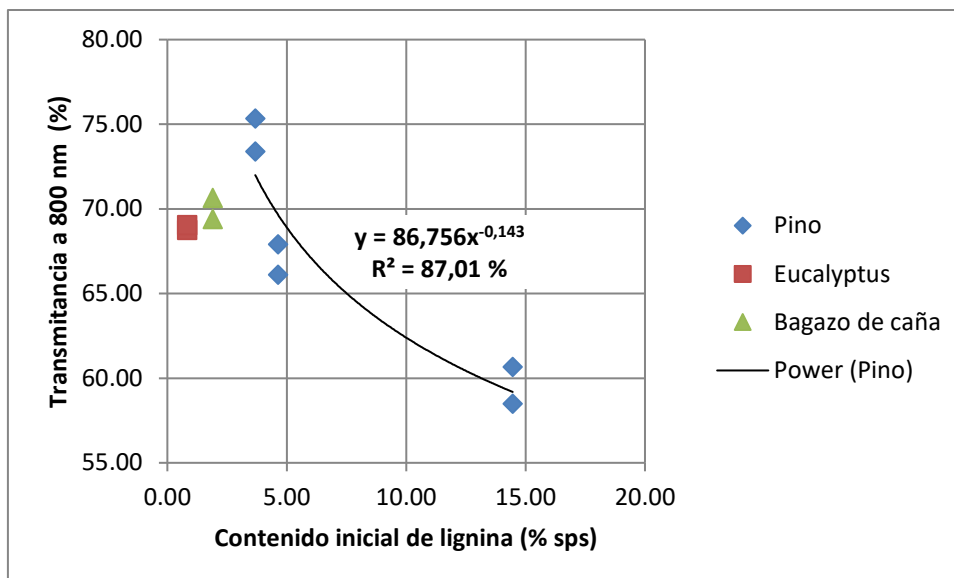
Para evaluar el efecto de la composición química inicial se realizó un análisis de correlación multifactorial. Teniendo en cuenta los resultados del ANOVA, el análisis estadístico se realizó sobre las muestras de pino con carga TEMPO de 1,6% sps y que incluyeron tratamientos oxidantes.

Existe una correlación negativa (-0,9033) entre los valores de transmitancia y el contenido de lignina inicial de la muestra (p-valor=0,0136), es decir que un aumento en el contenido de lignina provoca una disminución en el grado de fibrilación.

Esto coincide con lo encontrado por Delgado-Aguilar et al. 2016 [78], quienes demostraron que contenidos de lignina mayores provocaban menores valores de transmitancia y de rendimiento de fibrilación en LNFC de SGW blanqueadas y no blanqueadas producidas mediante molino PFI y homogeneizador a 600 bar.

Existe además una correlación positiva entre el contenido inicial de lignina (+0,9851) y la turbidez de la suspensión de LNFC (p-valor=0,0003), es decir que a mayor contenido de lignina inicial mayor es el valor de la turbidez.

A continuación, en la figura 4.17 se muestran la relación existente entre el contenido de lignina inicial en la pulpa y la transmitancia de la suspensión, obtenida con una carga TEMPO de 1,6% sps para las tres materias primas con tratamientos oxidantes.



**FIGURA 4.17** TRANSMITANCIA EN FUNCIÓN DEL CONTENIDO DE LIGNINA PARA MUESTRAS DE PULPA TRATADAS CON O U Z, OBTENIDAS CON 1,6% TEMPO SPS

No existe correlación significativa con el contenido inicial de glucanos, pero sí con los arabinanos. Anteriormente, se mencionó que diversos autores consideran que existe una influencia significativa entre el contenido de xilanos y el grado de fibrilación de las LNFC [80], [106].

La ecuación de ajuste determinada mediante regresión múltiple por pasos quitando variables, que relaciona la composición química inicial (glucanos, lignina, xilanos, mananos, galactanos y arabinanos) con la variable de respuesta Transmitancia para la obtención de LNFC a partir de pulpas celulósicas de pino, bagazo de caña de azúcar y eucalipto provenientes de cualquier tipo de tratamiento mediante una reacción TEMPO con 10 mmoles sps de NaClO, 1,6% TEMPO sps y 10% NaBr sps seguida de una fibrilación mecánica con molino coloidal es:

#### ECUACIÓN 4.1 ECUACIÓN DE AJUSTE TRANSMITANCIA

$$\text{Transmitancia (\%)} = 127,185 - 1,84799*\text{Lignina} - 0,768422*\text{Glucanos} - 24,5081*\text{Galactanos} + 2,73232*\text{Mananos}$$

$$(R^2=96,6\%)$$

Se obtiene un coeficiente de determinación lineal alto, lo cual indica un buen ajuste. Se puede observar una influencia importante de contenido inicial de mananos y de lignina sobre los valores de transmitancia. En cuanto a los glucanos su influencia sobre la variable de respuesta es menor. Si bien se observa en la ecuación que los galactanos podrían tener una alta influencia sobre los valores de la variable respuesta, se debe

tener en cuenta que el contenido inicial de este factor es relativamente despreciable, por lo tanto su contribución es baja.

La ecuación de ajuste determinada mediante regresión múltiple por pasos quitando variables, que relaciona la composición química inicial (glucanos, lignina, xilanos, mananos, galactanos y arabinanos) con la variable de respuesta Turbidez para la obtención de LNFC a partir de pulpas celulósicas de pino, bagazo de caña de azúcar y eucalipto provenientes de cualquier tipo de tratamiento mediante una reacción TEMPO con 10 mmoles sps de NaClO, 1,6% TEMPO sps y 10% NaBr sps seguida de una fibrilación mecánica con molino coloidal es:

#### **ECUACIÓN 4.2 ECUACIÓN DE AJUSTE TURBIDEZ**

$$\text{Turbidez (NTU)} = -1865,14 - 131,54 * \text{Arabinanos} + 467,071 * \text{Galactanos} + 17,936 * \text{Glucanos} + 24,5772 * \text{Lignina} + 8,34492 * \text{Mananos} + 29,6261 * \text{Xilanos}$$

$$(R^2=99,8\%)$$

Se obtiene un coeficiente de determinación lineal casi del 100%, lo cual indica muy buen ajuste. Se puede observar una influencia importante de contenido inicial de xilanos y lignina sobre los valores de turbidez, seguidos de los glucanos y finalmente los mananos. Se observa en la ecuación que tanto los arabinanos como los galactanos podrían tener una alta influencia sobre los valores de la variable respuesta, pero como se mencionó previamente, se debe tener en cuenta que el contenido inicial de estos factores es relativamente despreciable.

De acuerdo a lo demostrado previamente por Chinga-Carrasco et al. 2013 [45] existe una relación lineal negativa (-0,7880) entre los valores de transmitancia a 800 nm y los valores de turbidez (pvalor=0,0000). A mayor valor de transmitancia, los valores de turbidez disminuyen, a valores bajos de transmitancias se corresponderán valores altos de turbidez. La ecuación que relaciona la transmitancia con la turbidez es:

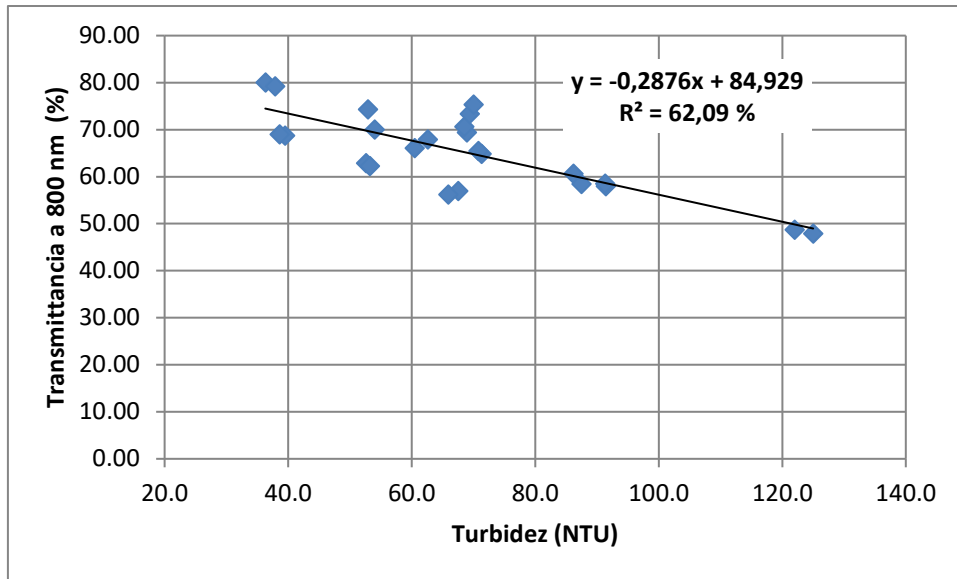
#### **ECUACIÓN 4.3 TRANSMITANCIA VS. TURBIDEZ**

$$\text{TRANSMITANCIA (\%)} = -0,29 * \text{TURBIDEZ} + 84,929$$

$$(R^2= 62,09\%)$$

Se observa un coeficiente de determinación relativamente bajo. Observemos el gráfico (figura 4.18) que relaciona ambas variables.

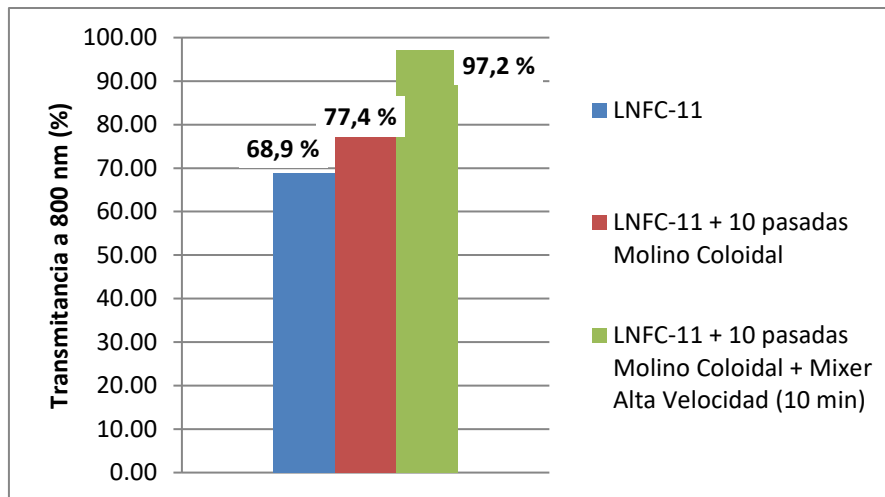




**FIGURA 4.18** CORRELACIÓN TRANSMITANCIA EN FUNCIÓN DE LA TURBIDEZ PARA TODAS LAS MUESTRAS

El gráfico indica que si bien existe un valor de  $R^2$  no tan cercano al 100%, la tendencia indica que una u otra variable proporciona información sobre la otra aunque algunos valores caigan lejos de la línea de tendencia (lineal). Por lo tanto, el ajuste se puede considerar adecuado.

Por otro lado, se evaluó la influencia de la aplicación de una secuencia de tratamientos de fibrilación mecánica sobre el grado de fibrilación de las LNFC-11 (figura 4.19). El valor de transmitancia a 800 nm para la muestra a la salida del molino coloidal con recirculación alcanzó un valor de 68,9%. De manera adicional, esta muestra fue sometida nuevamente a fibrilación mecánica en el molino coloidal lográndose un 10% de incremento respecto al valor inicial para la transmitancia a 800 nm (77,4%). Finalmente, este segundo hidrogel de LNFC obtenido fue fibrilado nuevamente en un mixer de alta velocidad (35.000 rpm) y 10 minutos alcanzando un incremento de hasta 30% respecto al inicial (97,2%).



**FIGURA 4.19** TRANSMITANCIAS LUEGO DE DIFERENTES TIPOS DE FIBRILACIÓN MECÁNICA PARA LA PULPA DE ASERRÍN DE EUCALYPTUS

Tanto el hidrogel LNFC-11 como sus dos consecutivas muestras de las etapas añadidas, alcanzaron valores de transmitancias mayores al 65,0% y aumentaron con cada etapa de fibrilación mecánica.

Por lo tanto, la adición de etapas de fibrilación aumentó el grado de fibrilación de las LNFC. No obstante, se debiera realizar un análisis de costos a fin de evaluar si resulta conveniente aplicar más etapas de fibrilación mecánica.

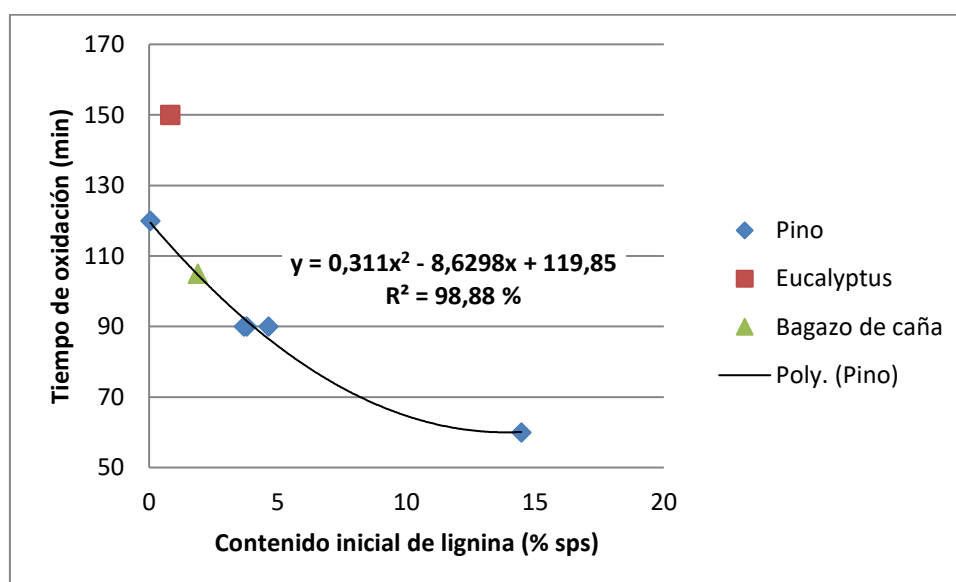
#### 4.3.2 Influencia del contenido de lignina sobre el tiempo de oxidación

El punto final de la oxidación de TEMPO se alcanza cuando el pH interrumpe su disminución y permanece constante. El valor del pH permanece constante debido a que no hay nuevos grupos carboxílicos que se generen y disminuyan el pH.

Se realizó un análisis de varianza en las muestras de LNFC para conocer la existencia de diferencias significativas. La materia prima tuvo una influencia significativa en el tiempo de oxidación de TEMPO (valor de  $p=0,0005$ ). Los valores más altos de tiempo de oxidación de TEMPO se observan para la pulpa de aserrín de eucalipto. Además, se encontraron diferencias significativas entre las muestras que incluyeron tratamientos oxidativos en la variable (valor de  $p=0,0234$ ). Los valores más altos de tiempo de oxidación de TEMPO se obtuvieron en las muestras sin tratamiento oxidativo y esto puede deberse a que en las condiciones en las que se aplican los tratamientos oxidativos (presencia de oxígeno medio alcalino) se generan reacciones particulares que implican la eliminación del xilano. Pääkonen et al. [32] demostró la influencia del contenido de xilano en la pasta de madera dura inicial en el tiempo requerido para alcanzar el punto final de oxidación y encontró que la eliminación de xilano conduce a una disminución en el tiempo de oxidación de las muestras TEMPO.

Para evaluar si esto ocurre realmente en nuestras muestras, se realizó un análisis de correlación multifactorial. El análisis estadístico se realizó en muestras de pulpa oxidativa de pino con 1,6% de TEMPO sps.

Se encontró una correlación negativa (-0,9975) entre los valores del tiempo de oxidación de TEMPO y el contenido de lignina inicial de la muestra (valor de  $p=0,0000$ ), un aumento en el contenido de lignina provoca una disminución del tiempo de oxidación de TEMPO (figura 4.20). A valores de lignina muy altos, el tiempo de oxidación es muy bajo, y esto puede deberse al hecho de que, debido a las condiciones del medio y al alto contenido de lignina, el oxidante primario actúa como deslignificante y reacciona con la lignina y la reacción finaliza muy rápidamente porque todo el oxidante primario se consume con la lignina y solo una cantidad menor reacciona con los grupos OH del C6.



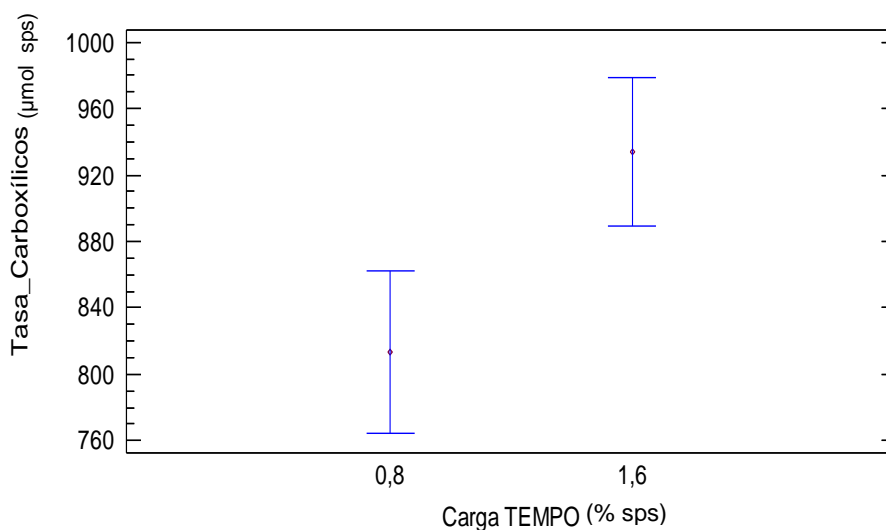
**FIGURA 4.20** CONTENIDO INICIAL DE LIGNINA EN LA PULPA VS. TIEMPO DE OXIDACIÓN PARA LAS PULPAS DE PINO, BAGAZO DE CAÑA Y EUCALYPTUS

#### 4.3.3 Influencia de la composición química inicial sobre el grado de oxidación

Durante la reacción TEMPO existe una generación continua de grupos ácidos carboxílicos. Estos grupos carboxílicos son cuantificados mediante la determinación de la tasa de grupos carboxílicos utilizando titulación conductimétrica.

Previo análisis de la influencia de los componentes químicos sobre la tasa de grupos carboxílicos de las LNFC, se realizó un análisis de varianza multifactorial para conocer si la materia prima, del tipo de pulpado y de la aplicación de diferentes cargas TEMPO durante la etapa de tratamiento químico oxidativo previa fibrilación mecánica generan diferencias significativas en la tasa de grupos carboxílicos. Los resultados indicaron

influencias significativas entre la carga aplicada de TEMPO sobre la tasa de grupos carboxílicos (p-valor=0,0054) de la suspensión de LNFC (figura 4.21).



**FIGURA 4.21** TASA DE GRUPOS CARBOXÍLICOS EN FUNCIÓN DE CARGA TEMPO SPS

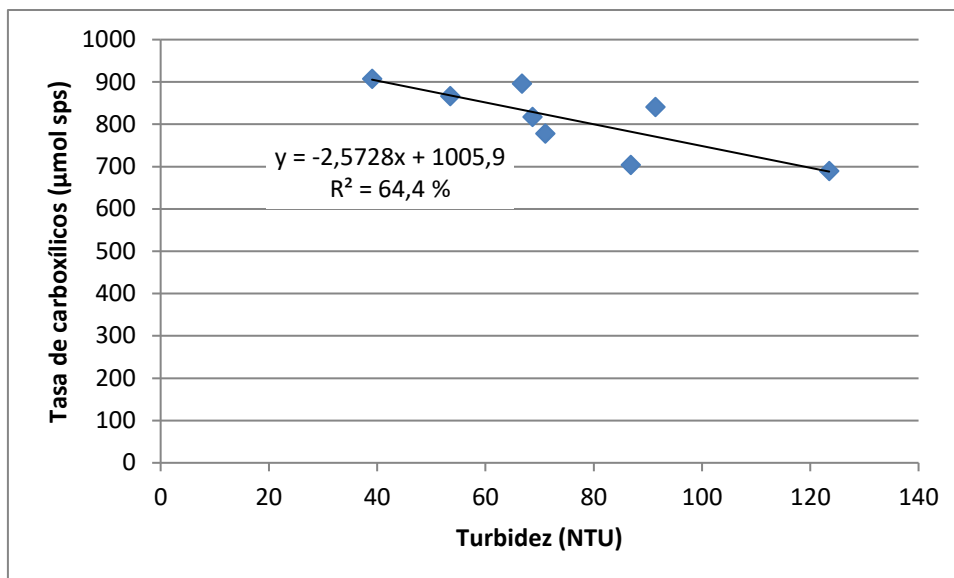
A mayor carga de oxidante durante la reacción TEMPO, mayor es la tasa de grupos carboxílicos alcanzada. Se debe recordar que los valores de transmitancia para las muestras también fueron influenciadas de manera significativa por la carga de TEMPO aplicada sobre la muestra.

De acuerdo con estos resultados se demuestra que cuanto mayor es la carga TEMPO sps, más grupos carboxílicos se forman y por lo tanto mejora el grado de fibrilación.

Otro de los factores que ejerce influencia significativa sobre la tasa de carboxílicos es la aplicación o no de un tratamiento oxidativo durante el pulpado o blanqueo (p-valor=0,0371).

El análisis indica que se obtienen mayores grupos oxidados cuando no se aplican tratamientos oxidativos durante el pulpado o blanqueo.

Se realizó un análisis de correlación entre los porcentajes de lignina, glucanos, componentes hemicelulósicos y otras propiedades finales de las LNFC sobre las muestras que fueron oxidadas con 1,6% TEMPO sps.



**FIGURA 4.22** TASA DE GRUPOS CARBOXÍLICOS EN FUNCIÓN DE TURBIDEZ PARA PULPAS CON TRATAMIENTOS OXIDATIVOS Y APLICACIÓN DE 1,6% TEMPO SPS

Finalmente, existe una correlación negativa (-0,6503) entre el contenido de grupos carboxílicos y la turbidez de las muestras (pvalor=0,0418). Se puede decir por lo tanto, que cuanto mayor es la cantidad de grupos carboxílicos en la muestra oxidada, mayor es el nivel de fibrilación alcanzado y esto coincide con las primeras experiencias realizadas con el aserrín de pino (figura 4.22).

La ecuación de ajuste determinada mediante regresión múltiple por pasos quitando variables, que relaciona la composición química inicial (glucanos, lignina, xilanos, mananos, galactanos y arabinanos) con la variable de respuesta Turbidez para la obtención de LNFC a partir de pulpas celulósicas de pino, bagazo de caña de azúcar y eucalipto provenientes de cualquier tipo de tratamiento mediante una reacción TEMPO con 10 mmoles sps de NaClO, 1,6% TEMPO sps y 10% NaBr sps seguida de una fibrilación mecánica con molino coloidal es:

#### **ECUACIÓN 4.4** ECUACIÓN DE AJUSTE TASA DE CARBOXÍLICOS

$$CC (\mu\text{mol sps}) = 18458,3 + 1123,9 * \text{Arabinanos} - 4588,4 * \text{Galactanos} - 174,3 * \text{Glucanos} - 211,4 * \text{Lignina} - 238,6 * \text{Xilanos}$$

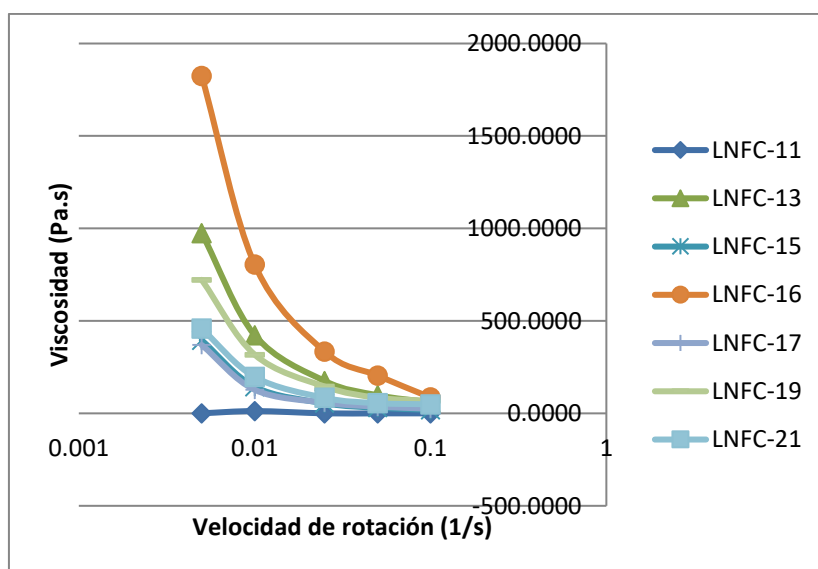
$$(R^2 = 99,5\%)$$

Se obtiene un coeficiente de determinación lineal casi del 100%, lo cual indica muy buen ajuste. Se puede observar una influencia importante de contenido inicial de xilanos y lignina sobre los valores de la tasa de carboxílicos. Los glucanos ejercen una influencia menor y los mananos no ejercen influencia. Se observa en la ecuación que tanto los arabinanos como los galactanos podrían tener una alta influencia sobre los

valores de la variable respuesta, pero nuevamente, se debe tener en cuenta que el contenido inicial de estos factores es relativamente despreciable.

#### 4.3.4 Influencia de la composición química inicial sobre el comportamiento reológico de la suspensión

El estudio de la reología se realizó sobre suspensiones a diferentes concentraciones de LNFC en un viscosímetro digital. Las mediciones se realizaron a 25°C variando las velocidades de rotación del rotor utilizado. En la figura 4.23 se observan los valores de las viscosidades para las diferentes muestras oxidadas con 1,6% TEMPO sps en función de la velocidad de rotación para una consistencia de 0,5%.



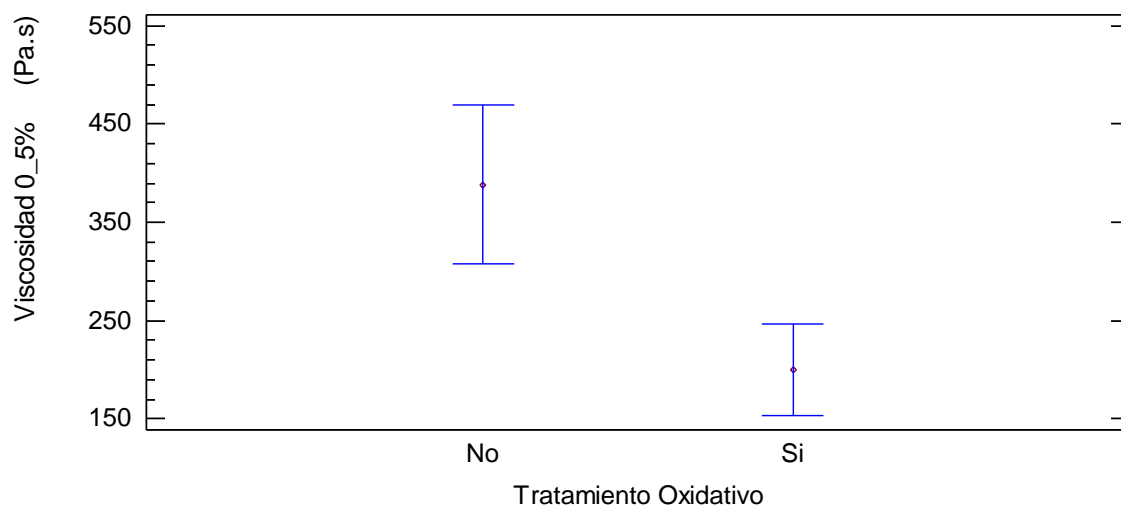
**FIGURA 4.23** VISCOSIDADES EN FUNCIÓN DE LA VELOCIDAD DE ROTACIÓN PARA MUESTRAS DONDE SE UTILIZÓ 1,6% TEMPO SPS

A medida que aumenta la velocidad de rotación la viscosidad disminuye, lo cual es típico de un fluido tixotrópico, alcanzando un valor constante a cierta velocidad de rotación. Las mayores viscosidades fueron obtenidas con las muestras de LNFC de pino, mientras que las muestras provenientes de aserrín de eucalipto presentaron los menores valores de viscosidad aparente.

Para analizar los factores que influyen sobre los valores finales de viscosidad de las LNFC y cómo afecta la composición química inicial se realizó un análisis estadístico utilizando los valores obtenidos con la suspensión al 0,5% de consistencia y una velocidad de rotación de 0,6 rpm. La elección de la velocidad de rotación se basa en las diferencias apreciables que pueden verificarse en tal punto. Se obtuvieron viscosidades menores para las muestras de aserrín de eucalipto y esto puede deberse

a que los tratamientos aplicados incluyen reacciones con generación de radicales que pueden ser muy agresivas.

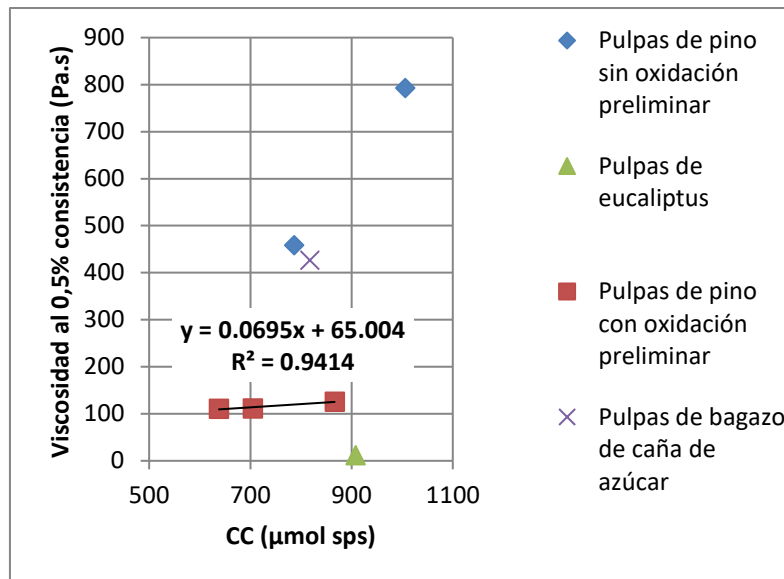
El análisis de varianza se realizó solamente para las muestras de pino encontrándose una diferencia significativa entre las LNFC a partir de pulpas celulósicas donde se aplicó el tratamiento oxidativo preliminar respecto a las que no ( $p$ -valor=0,0088). Los mayores valores de viscosidades se alcanzaron para aquellas pulpas donde no hubieron tratamientos oxidativos preliminares.



**FIGURA 4.24** GRÁFICO DE MEDIAS DE LA VISCOSIDAD DE LAS LNFC EN FUNCIÓN DEL TRATAMIENTO OXIDATIVO

Para las muestras provenientes de aserrín de pino, donde se aplicó un tratamiento oxidativo preliminar y oxidación TEMPO posterior se encontró que existe una correlación de tipo positiva (+0,9477) entre los xilanos y la viscosidad a 0,5% de consistencia ( $p$ -valor=0,0040). Incremento del contenido de xilanos, aumento en el grado de fibrilación y aumento de viscosidad.

Además, se encontró una correlación positiva entre la tasa de carboxílicos y la viscosidad de la muestra. Un incremento de la tasa de carboxílicos provocará un incremento en la viscosidad.



**FIGURA 4.25** VISCOSIDAD APARENTE EN FUNCIÓN DE LA TASA DE CARBOXÍLICOS

#### 4.3.5 Evaluación de la estabilidad de las suspensiones de LNFC

Se evaluó la estabilidad de algunas suspensiones de LNFC mediante la determinación del potencial Z. En la tabla 4.9 se indican las muestras evaluadas y los potenciales Z obtenidos.

**TABLA 4.9** POTENCIAL Z DE SUSPENSIONES DE LNFC

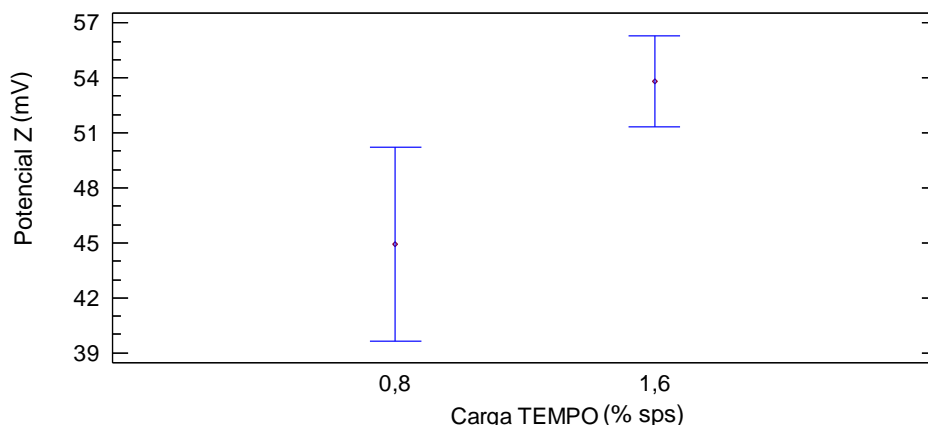
	Potencial Z (mV)
<b>LNFC-13</b>	-(53,05 ± 0,85)
<b>LNFC-15</b>	-(58,75 ± 0,92)
<b>LNFC-16</b>	-(55,50 ± 0,07)
<b>LNFC-17</b>	-(50,40 ± 0,14)
<b>LNFC-19</b>	-(49,10 ± 1,41)
<b>LNFC-20</b>	-(43,65 ± 0,35)
<b>LNFC-21</b>	-(52,90 ± 0,50)

En todos los casos los valores fueron mayores a -30 mV, esto significa que todas las suspensiones evaluadas son estables. Se realizó un análisis de varianza multifactorial para evaluar la influencia de factores tipo de Materia Prima, empleo de tratamiento oxidativo durante el pulpado o blanqueo y carga de TEMPO utilizada durante la oxidación sobre la estabilidad de la suspensión. Los resultados indican que existe una diferencia significativa (figura 4.27) entre la carga TEMPO aplicada durante la oxidación sobre el potencial Z ( $p$ -valor=0,0135) obteniéndose mejor estabilidad en las muestras obtenidas con 1,6% de TEMPO sps durante la oxidación.

No se observaron diferencias significativas entre los valores de potencial Z para las pulpas de materias primas diferentes, no obstante, se debe tener en cuenta que el análisis no fue realizado para muestras de LNFC provenientes de pulpas de eucalipto.

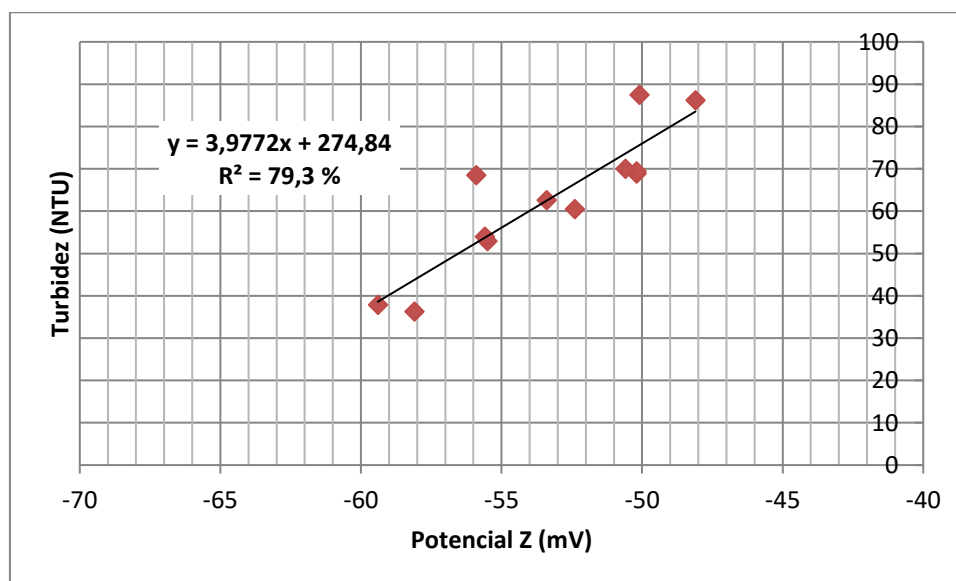


Finalmente, no existieron diferencias significativas entre emplear o no tratamientos oxidativos sobre las muestras durante el pulpado o blanqueo.



**FIGURA 4.26** GRÁFICO DE MEDIAS PARA EL FACTOR CARGA TEMPO

Teniendo en cuenta los resultados anteriores se realizó un análisis multivariado (correlaciones) para evaluar la influencia de los componentes químicos sobre el potencial Z de las LNFC. Existe una correlación positiva (+0,6828) entre el contenido inicial de lignina y el potencial Z (p-valor=0,0144), indicando que cuanto mayor es la cantidad de lignina presente en la muestra, más estable es la suspensión. Existe además una correlación negativa entre el potencial z y la transmitancia (-0,6947) Y una correlación positiva (+0,8908) con la turbidez de la suspensión (p-valor=0,0001), por lo que cuanto mayor resulte la estabilidad de la suspensión, menor será la turbidez (figura 4.28).



**FIGURA 4.27** TURBIDEZ EN FUNCIÓN DEL POTENCIAL Z PARA MUESTRAS CON CARGA 1,6% TEMPO SPS

Los valores del potencial Z alcanzados en todas las muestras son superiores en valor absolutos alcanzados por Gamelas et al. 2015 [58] para una muestra de pulpa de eucalipto blanqueada con oxidación TEMPO utilizando 15 mmoles de NaClO sps y con 5 y 15 pasadas por un homogeneizador (potenciales Z=-41 y -46 respectivamente).

#### 4.3.6 Evaluación de grupos superficiales utilizando Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier

Se evaluaron los grupos superficiales presentes en las LNFC mediante empleo de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier FT-IR. Los espectros de las muestras evaluadas pueden visualizarse en la figura 4.29.

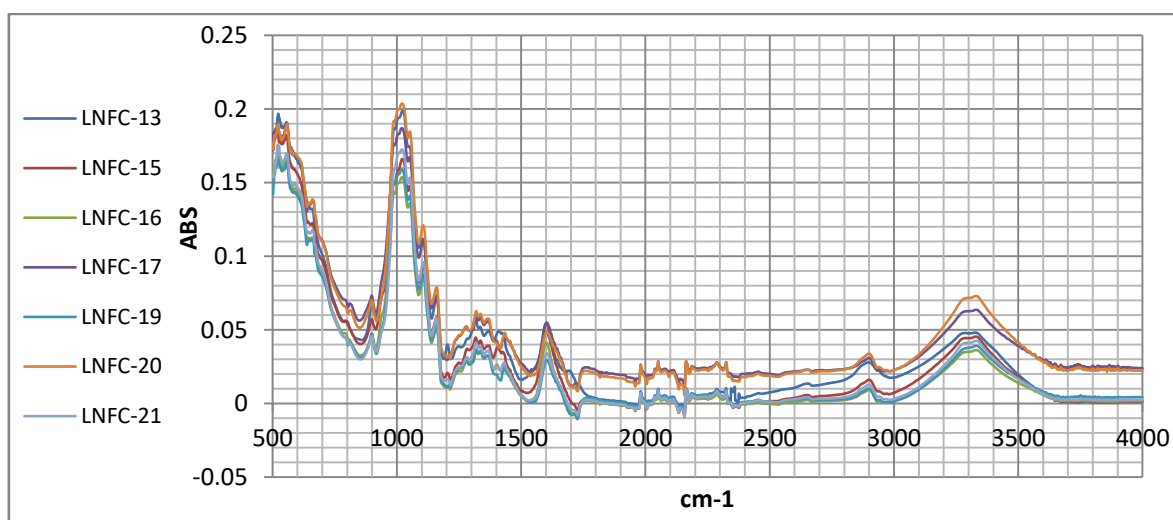


FIGURA 4.28 ESPECTRO FT-IR

El FTIR permite caracterizar la estructura química identificando los grupos funcionales presentes en cada muestra. Todas las muestras presentan el mismo espectro, hay una banda de alta intensidad a aproximadamente  $1610\text{ cm}^{-1}$  debido al estiramiento de los grupos  $\text{COO}^-$  (típicos de las nanocelulosas oxidadas con TEMPO) y un pico observado a  $3300\text{ cm}^{-1}$  que es indicativo de los grupos  $\text{OH}^-$ , los cuales resultan de los grupos no oxidados en la nanocelulosa [107].

#### 4.3.7 Evaluación de la influencia de los componentes químicos sobre el Diámetro de la LNFC

En la tabla se muestran los valores obtenidos de la demanda catiónica debida a adsorción calculada por la [Ecuación 1.5](#). La demanda catiónica debida a la adsorción en monocapa de polímero es un indicativo del área superficial de la muestra. Cuanto más fibrilada este la muestra mayor resultará este valor.

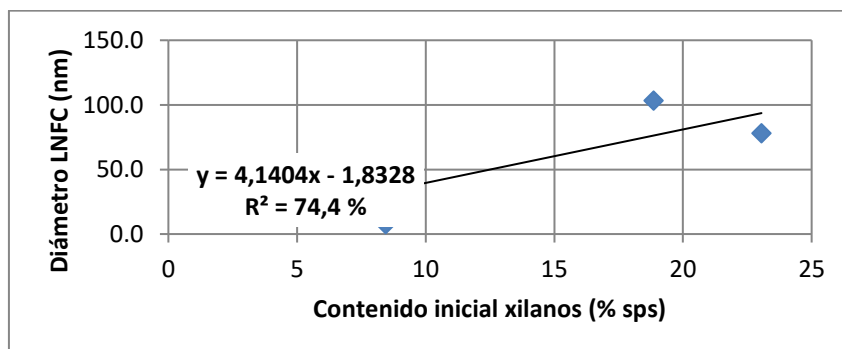
DC corresponde a la demanda catiónica total de la muestra. La demanda catiónica total es la sumatoria de la contribución de grupos superficiales carboxílicos, es decir, la tasa de carboxílicos (CC) y la demanda catiónica debida a la adsorción del polímero positivo en la superficie de la LNFC (AD).

**TABLA 4.10** DIÁMETRO PROMEDIO DE MUESTRAS OBTENIDAS UTILIZANDO COMO FIBRILACIÓN MECÁNICA UN MOLINO COLOIDAL

Muestra	DC ± Dsv	CC +Dsv	Superficie Específica		
			AD	( m <sup>2</sup> /g)	Diámetro (nm)
LNFC-11	1012 ±11	908 ± 11	104	50,6	52,7
LNFC-12	767 ± 48	714 ± 13	53	25,8	103,3
LNFC-13	900 ± 47	818 ± 19	82	39,9	66,8
LNFC-14	713 ± 66	643 ± 0	70	34,1	78,2
LNFC-15	1231 ± 7,75	1005 ± 16	225	109,8	24,3
LNFC-16	1685 ± 14	867 ± 8	818	398,4	6,7
LNFC-17	777 ± 2	719 ± 9	58	28,2	94,4
LNFC-18	1501 ± 42	787 ± 0	714	347,7	7,7
LNFC-19	899 ± 0,16	705 ± 9	194	94,5	28,2
LNFC-20	908 ± 23	643 ± 1	265	129,1	20,7
LNFC-21	1071 ± 102	638 ± 4	433	210,9	12,6
LNFC-22	980 ± 2	772 ± 0	208	101,3	26,3

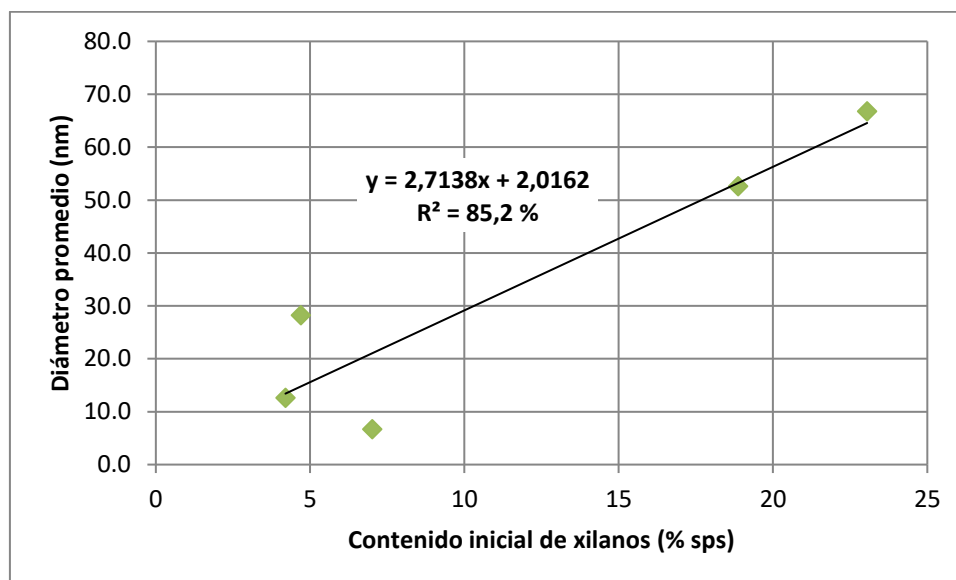
No se encontraron influencias significativas de los factores materia prima, tipo de tratamiento oxidativo aplicado durante el pulpado o blanqueo y carga aplicada durante el tratamiento TEMPO sobre la variable Diámetro de LNFC.

Se observó una correlación positiva (+0,5590) entre las hemicelulosas y el diámetro de las LNFC (p-valor=0,0485). Los componentes hemicelulósicos que contribuyen a esta correlación incluyen a los xilanos (+0,6952) y mananos (-0,6535).



**FIGURA 4.29** DIÁMETRO PROMEDIO TEÓRICO EN FUNCIÓN DEL CONTENIDO INICIAL DE XILANOS PARA MUESTRAS CON 0,8% TEMPO SPS

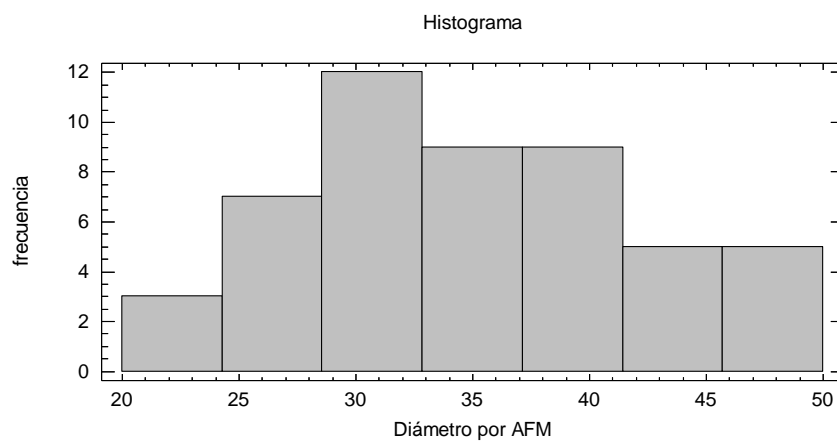
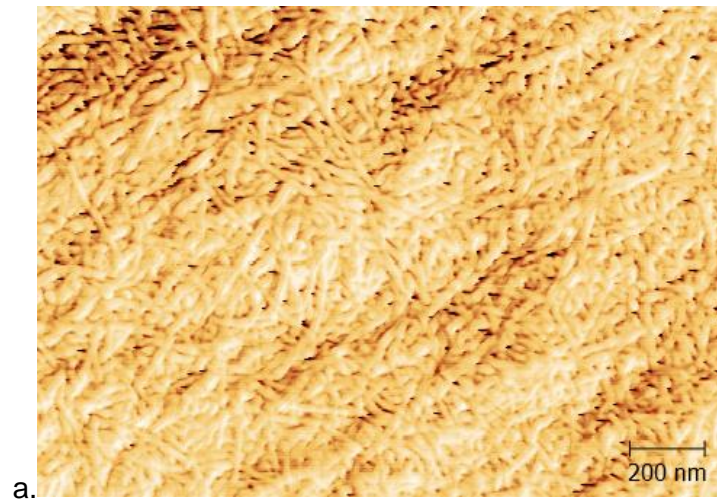
Se observa que para aquellas muestras que contienen 0,8% TEMPO sps (figura 4.30) durante el pretratamiento TEMPO el diámetro de LNFC aumenta a medida que mayor es el contenido de xilanos en la pulpa inicial. En la figura 4.31 se observa el mismo efecto pero considerando todas las muestras que tienen tratamientos oxidativos durante el pulpado.



**FIGURA 4. 30** DIÁMETRO DE LNFC VS. CONTENIDO DE XILANOS PARA MUESTRAS CON TRATAMIENTOS OXIDATIVOS Y APLICACIÓN DE 1,6% TEMPO SPS

#### 4.3.8 Determinación del diámetro promedio de la LNFC utilizando Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

Se utilizó AFM para la medición del diámetro promedio de la muestra LNFC-15 (pulpa comercial Kraft blanqueada) para comparar con los otros métodos de cuantificación. Para ello se emplearon films a baja consistencia que fueron secados al aire. Posteriormente a la adquisición de la imagen, se utilizó un software libre (Gwyddion) para determinar los diámetros de las LNFC. Se realizaron 100 mediciones sobre la imagen y utilizando herramientas estadísticas se determinó la frecuencia de aparición de los diferentes diámetros y el diámetro promedio final que se presentaba con mayor frecuencia. La imagen AFM de una película y el diagrama de frecuencia de la distribución del diámetro se muestran en la figura 4.32.



**FIGURA 4. 31** A. IMAGEN OBTENIDA MEDIANTE AFM. B. DISTRIBUCIÓN DE DIÁMETROS DE LNFC

Se cuantificó un valor medio de aproximadamente 24,8 nm. El valor puede compararse con el diámetro promedio teórico obtenido mediante la ecuación desarrollada por Espinosa et al. 2015 [50].

**TABLA 4.11** VALORES OBTENIDOS PARA DIÁMETRO DE LA MUESTRA LNFC-15

	<b>LNFC-15</b>
Estimado por ecuaciones teóricas	24,3 nm
Estimado por AFM	24,8 nm

Los valores obtenidos son similares a los calculados utilizando relaciones teóricas. Por lo tanto, es posible utilizar ambos métodos para la evaluación de los diámetros de las muestras.

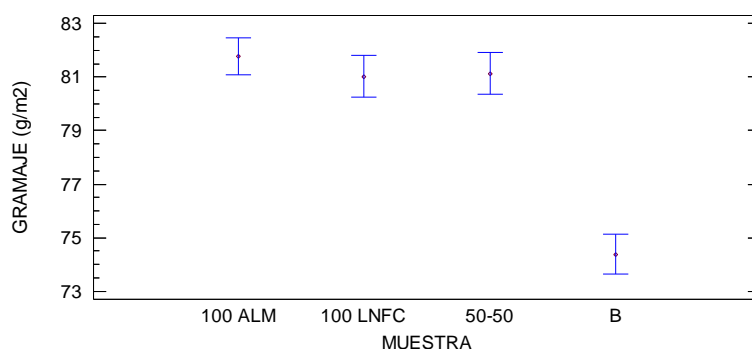
## CAPÍTULO 5: APLICACIÓN DE LNFC EN PAPELES

### **5.1 Aplicación superficial de LNFC en un papel de impresión y escritura**

La aplicación de LCNF en superficie se realizó sobre papeles de bagazo de caña de azúcar blanqueados libres de encolante (almidón oxidado) de las cuales se cortaron probetas cilíndricas y se indicó en cada una la dirección máquina. Se aplicaron las LNFC obtenidas a partir de pulpas comerciales de bagazo de caña de azúcar utilizando un pretratamiento químico de oxidación con 10% NaBr sps, 1,6% TEMPO sps, 10 mmoles de NaClO sps y fibrilación mecánica utilizando un molino coloidal (LNFC-13).

El peso del papel se mide en gramos por m<sup>2</sup> y se denomina a esta medición gramaje. En el caso de papeles de impresión y escritura los valores usuales van desde 70 g/m<sup>2</sup> hasta 90 g/m<sup>2</sup>. Los valores promedios obtenidos debido a la aplicación de los diferentes encolantes fueron de 81,77 g/m<sup>2</sup> para la aplicación de 100% de almidón, 81,13 g/m<sup>2</sup> para los papeles cuyo encolante aplicado fue de 50/50 Almidón/LNFC-13 y de 80,97 g/m<sup>2</sup> para aquella muestra cuyo encolante utilizado fue la LNFC-13 al 100%.

En todos los casos se observó un aumento al aplicar cualquiera de los encolantes, obteniéndose valores muy similares.



**FIGURA 5.1** GRÁFICO DE MEDIAS PARA GRAMAJE PARA EL BLANCO SIN LA APLICACIÓN SUPERFICIAL Y CON APLICACIÓN DE LNFC-13 EN DIFERENTES COMBINACIONES

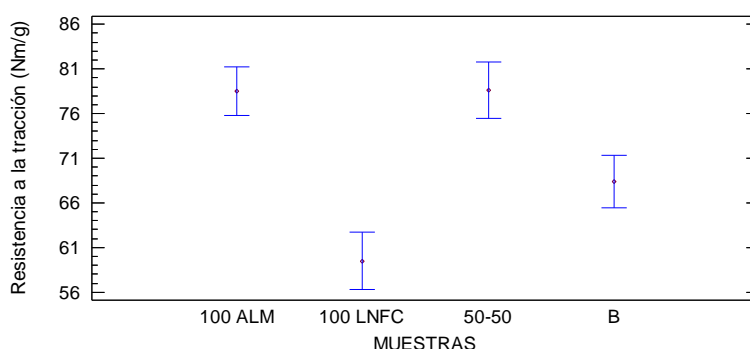
El análisis de varianza indicó influencia significativa entre el gramaje de las muestras y el tipo de material aplicado (p-valor=0,0000). No obstante, en el gráfico de medias (figura 5.1) para el factor tipo de aplicación sobre la variable de respuesta se observa que existen diferencias entre el blanco y las muestras con el material aplicado, es indistinto si es almidón, LNFC o una mezcla de ambos.

Los valores promedio obtenidos para las propiedades mecánicas se muestran a continuación (tabla 5.1):

**TABLA 5.1** VALORES OBTENIDOS DE LAS PROPIEDADES FÍSICAS ANTES Y DESPUÉS DE LA APLICACIÓN SUPERFICIAL DE LNFC-13 SOBRE PAPELES BLANQUEADOS SIN ENCOLAR

Muestras	Sin encolar	Recubierta por 100% Almidón	Recubierta por 100% de LNFC-13	Recubierta por 50% Almidón y 50% LNFC-13
	(B)	100ALM	100LNFC	50-50
Tracción (N m/g)	68,41 ± 5,25	78,50 ± 8,44	60,11 ± 3,34	78,66 ± 3,07
Elongación (%)	3,15 ± 0,20	3,98 ± 0,18	2,83 ± 0,31	3,76 ± 0,30
TEA (J/m <sup>2</sup> )	106,23 ± 7,28	167,08 ± 16,21	99,94 ± 1,90	162,25 ± 8,85
Explosión (kPa m <sup>2</sup> /g)	3,08 ± 0,07	4,01 ± 0,32	3,00 ± 0,17	3,82 ± 0,24
Rasgado (mN m <sup>2</sup> /g)	7,63 ± 0,44	6,80 ± 0,30	7,64 ± 0,41	6,75 ± 0,26

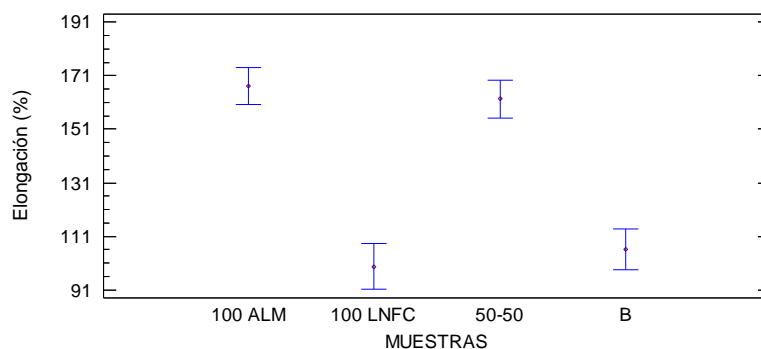
La resistencia a la tracción (figura 5.2) es la fuerza requerida para producir la rotura de papel. El análisis estadístico indicó una diferencia significativa entre los diferentes tipos de materiales aplicados (p-valor=0,0000). No obstante, se observa que los mayores valores de tracción se alcanzan con las muestras donde se utiliza un 100% de almidón y un 50/50 almidón/LNFC. Por lo tanto, en caso de querer mejorar esta propiedad no se justifica el remplazo de LNFC. También se observa que la aplicación de un 100% de LNFC disminuye el valor de tracción por debajo del blanco.



**FIGURA 5.2** RESISTENCIA A LA TRACCIÓN PARA LAS MUESTRAS ANTES Y DESPUÉS DE APLICAR LAS DIFERENTES VARIANTES DE ENCOLANTE

En un ensayo de tracción se puede determinar además la elongación máxima requerida (figura 5.3), este porcentaje indica el punto de rotura de la probeta de papel

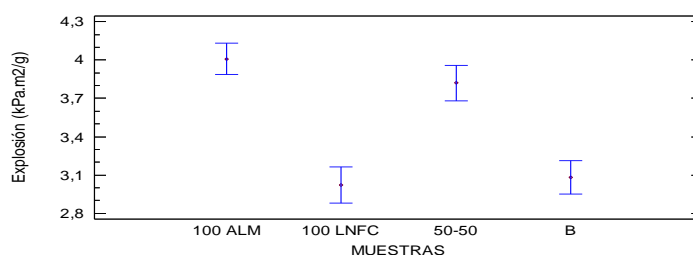
cuando alcanza el punto máximo límite de elasticidad. Por lo tanto a una determinada fuerza, la elongación es el mayor porcentaje de estiramiento que puede hacerse sobre la hoja sin que esta se rompa. Se observaron diferencias significativas entre la aplicación de los diferentes materiales para la variable de respuesta elongación ( $p$ -valor=0,0000). El gráfico de medias indica el mismo comportamiento que el de tracción donde los mayores valores se alcanzan con la muestra que contiene solo almidón y con la muestra que contiene 50 g de almidón y 50 g LNFC.



**FIGURA 5.3** ELONGACIÓN PARA LAS MUESTRAS ANTES Y DESPUÉS DE APLICAR LAS DIFERENTES VARIANTES DE ENCOLANTE

La resistencia al reventamiento o explosión fue otra de las propiedades mecánicas evaluadas. En este ensayo se mide la presión requerida para romper una probeta de papel. Según TAPPI T403 o ISO 2758 se aplica una presión hidroestática en forma creciente sobre una superficie circular de 30 mm de diámetro aproximadamente. En el caso de los papeles livianos la presión es menor. El análisis indico influencia significativa según el tipo de material aplicado ( $p$ -valor=0,0000). El comportamiento es similar al que se encontró en los ensayos de tracción.

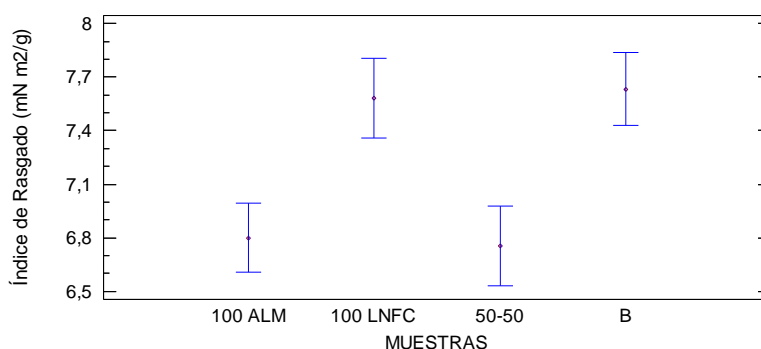
Se encontraron valores más altos de resistencia a la explosión en muestras donde se aplicó almidón solo y 50/50 de almidón y LNFC. Los valores de explosión en las muestras en las que se aplicó 100% de LNFC no se diferenciaron significativamente de las muestras sin encolar (figura 5.4).



**FIGURA 5.4** MEDIAS DE RESISTENCIA A LA EXPLOSIÓN EN FUNCIÓN DE DIFERENTES TIPOS DE ENCOLANTES APLICADOS SOBRE LA SUPERFICIE



La resistencia al rasgado (figura 5.5) es el trabajo requerido para continuar el desgarro de un papel a partir de un corte inicial realizado sobre este. El análisis estadístico indica diferencias significativas de la variable de respuesta entre los diferentes materiales aplicados ( $p$ -valor=0,0000). Se observan mayores valores para las muestras que contienen 100% de LNFC aunque éstas no presentan diferencias significativas con el blanco.



**FIGURA 5.5** GRÁFICO DE MEDIAS PARA LA RESISTENCIA AL RASGADO EN FUNCIÓN DE LOS ENCOLANTES APLICADOS

La permeabilidad de un papel es su capacidad para dejar pasar el aire a través y es un valor muy importante en papeles de impresión ya que son los que influirán en la aplicación de adhesivos y absorción de tintas de impresión. Los ensayos se realizan mediante el tiempo requerido para que pase el aire bajo presión en equipo Gurley. Los ensayos indicaron diferencias significativas ( $p$ -valor=0,0000) y la resistencia al paso del aire aumentó con la aplicación tanto de almidón solo (incremento del 81,95%) como de las mezclas LNFC/almidón donde se obtuvo un menor incremento (69,0%).

No se observaron diferencias significativas entre aplicar solo almidón y LNFC 50/50, pero si entre las dos anteriores y la aplicación de 100%LNFC (donde se obtuvo un incremento del 48,0%).

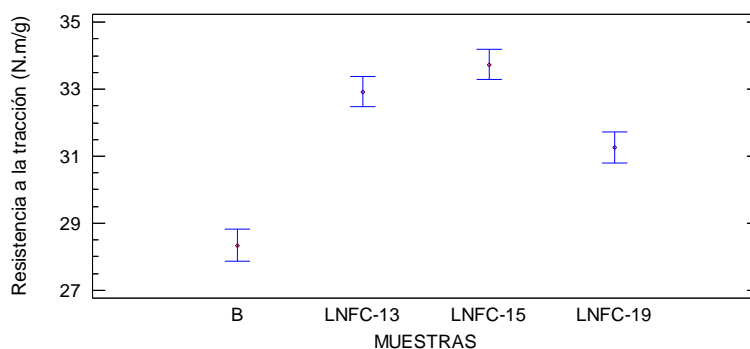
## 5.2 Aplicación de LCNF en masa sobre un empaste para cartón

Se elaboraron hojas de gramaje 110 g/m<sup>2</sup> con 3% de LNFC. El procedimiento consistió en mezclar la pulpa quimimecánica con LNFC producidas a partir de pulpa blanqueada de bagazo de caña de azúcar (LNFC-13), pulpa kraft blanqueada de pino (LNFC-15) y pulpa marrón de soda/Et (LNFC-19), el encolado se llevó a cabo a pH 5 (tanto la suspensión cómo el agua de recirculación inicial) y se agregaron los aditivos hoja por hoja: Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> y resina de colofonia. Los valores promedios de las propiedades mecánicas medidas se indican a continuación (tabla 5.2):

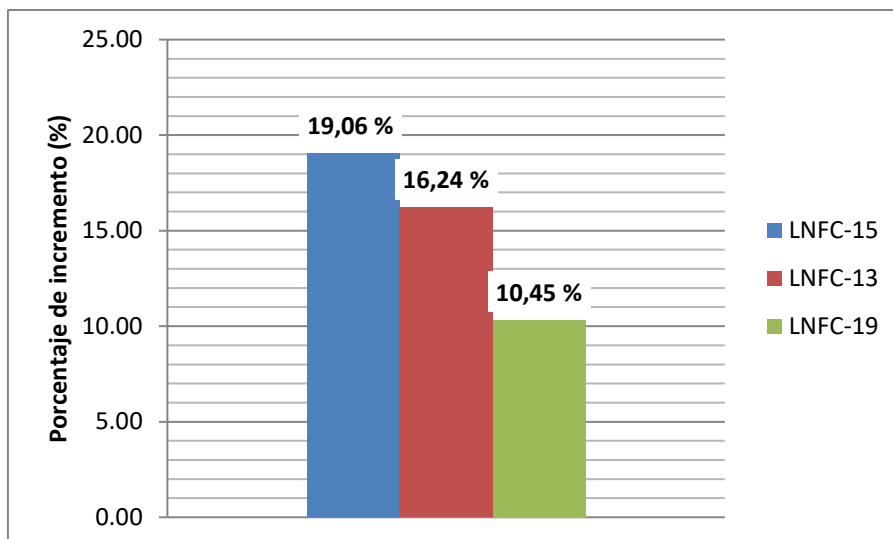
**TABLA 5.2** VALORES PROMEDIOS DE PROPIEDADES MECÁNICAS MEDIDAS ANTES Y DESPUÉS DE APLICAR LOS DIFERENTES ADITIVOS LNFC

Muestras	Pulpa + Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> + resina de colofonia	Pulpa + Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> + resina de colofonia + LNFC-13	Pulpa + Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> + resina de colofonia + LNFC-15	Pulpa + Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> + resina de colofonia + LNFC-19
	(B)	LNFC-13	LNFC-15	LNFC-19
Tracción (N m/g)	28,33 ± 0,57	32,93 ± 0,93	33,73 ± 1,38	31,29 ± 0,90
Elongación (%)	1,99 ± 0,12	2,31 ± 0,21	2,39 ± 0,12	2,10 ± 0,22
TEA (J/m <sup>2</sup> )	50,05 ± 3,84	72,34 ± 6,48	74,19 ± 5,96	58,87 ± 6,41
Explosión (kPa m <sup>2</sup> /g)	1,44 ± 0,06	1,81 ± 0,06	1,89 ± 0,02	1,73 ± 0,05
Rasgado (mN m <sup>2</sup> /g)	4,35 ± 0,31	4,93 ± 0,48	4,72 ± 0,28	4,82 ± 0,28
CMT (N)	189,60 ± 7,02	214,58 ± 10,51	212,66 ± 9,95	218,89 ± 6,35
RCT (kN/m)	1,15 ± 0,02	1,36 ± 0,05	1,19 ± 0,03	1,38 ± 0,07
Espesor (mm)	0,241 ± 0,010	0,248 ± 0,006	0,245 ± 0,007	0,220 ± 0,006
Permeabilidad (µm/Pa s)	2,10 ± 0,30	0,67 ± 0,05	0,59 ± 0,11	0,87 ± 0,12

Se observaron diferencias significativas entre la aplicación de las LNFC respecto al blanco para la resistencia a la tracción (p-valor=0,0000), los mayores valores fueron para las muestras LNFC-13 y LNFC-15 observándose el mismo comportamiento para la elongación y TEA.



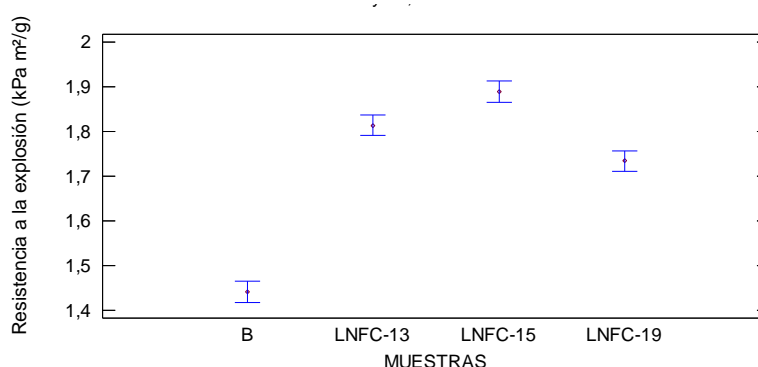
**FIGURA 5.6** GRÁFICO DE MEDIAS PARA RESISTENCIA A LA TRACCIÓN DEL BLANCO Y DE LAS MUESTRAS CON LNFC-13, CON LNFC-15 Y CON LNFC-19 AÑADIDAS



**FIGURA 5.7** INCREMENTOS EN LA RESISTENCIA A LA TRACCIÓN RESPECTO AL BLANCO DE LOS PAPELES CON ADICIÓN DE LNFC-13, DE LNFC-15 Y DE LNFC-19

El mayor incremento (figura 5.7) logrado en el valor de tracción fue para la muestra donde se adicionó las LNFC provenientes de pulpa kraft de pino (LNFC-15), no obstante, no existe diferencia significativa entre la adición de LNFC-15 o LNFC-13. Por el contrario, se observa una diferencia al utilizar la muestra LNFC-19 como aditivo, con un menor incremento en los valores de tracción.

En cuanto a la resistencia a la explosión, el análisis estadístico mostró diferencias significativas entre los diferentes aditivos ( $p\text{-valor}=0,0000$ ), en todos los casos existe un incremento en los valores. Todas las muestras presentan diferencias significativas entre sí (figura 5.8).



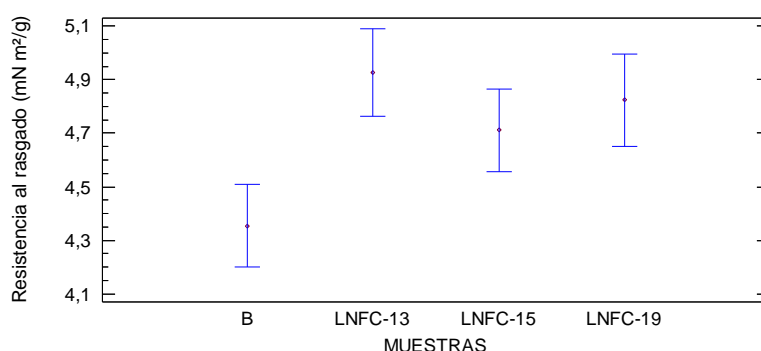
**FIGURA 5.8** GRÁFICO DE MEDIAS PARA RESISTENCIA A LA EXPLOSIÓN EN FUNCIÓN DE LA LNFC AGREGADA

El mayor incremento en la resistencia a la explosión se alcanzó para las muestras donde se aplicaron las LNFC-15 obtenidas de la pulpa kraft de pino blanqueado (incremento del 31,25 % respecto al valor inicial), seguida de las LNFC-13 de bagazo

de caña de azúcar (incremento de 20,44 %) y por último para las LNFC-19 obtenidas de la pulpa de Soda/Et (16,76 % de incremento).

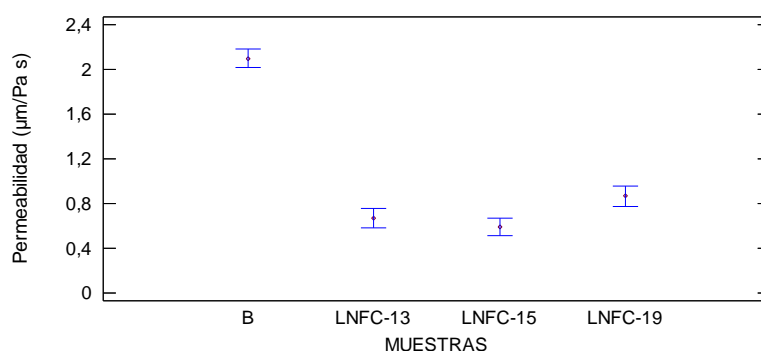
En cuanto al rasgado, se obtuvieron diferencias significativas entre los valores debido a la aplicación de LNFC ( $p$ -valor=0,0048). El agregado de LNFC produjo un incremento en los valores de rasgado respecto al blanco, pero no se encontró diferencia significativa entre las diferentes LNFC.

El porcentaje de incremento del rasgado fue de aproximadamente 8,00% respecto del valor obtenido en el blanco.



**FIGURA 5.9** GRÁFICO DE MEDIAS PARA RESISTENCIA AL RASGADO PARA LAS MUESTRAS SIN ADITIVO Y CON AGREGADO DE LNFC-13, DE LNFC-15 Y LNFC-19

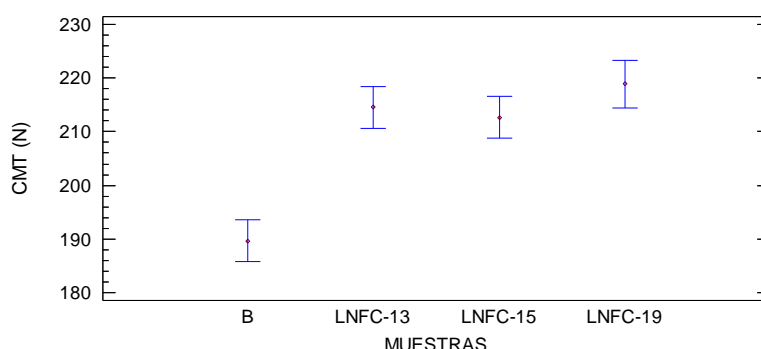
Se esperaba una disminución en los valores de permeabilidad en las muestras donde se adicionaron las LNFC, debido a que llenan espacios vacíos que existen entre las fibras celulósicas que forman el entramado del papel por lo tanto existe una mayor resistencia al paso de aire y por lo tanto menor permeabilidad. El análisis de varianza indico diferencias significativas ( $p$ -valor=0,0000) entre el blanco y las muestras sobre las cuales se adicionaron las LNFC, resultando en una disminución en la permeabilidad de las hojas.



**FIGURA 5.10** GRÁFICO DE MEDIAS LA PERMEABILIDAD EN FUNCIÓN PARA EL BLANCO Y LAS MUESTRAS CON APLICACIÓN DE LNFC-13, LNFC-15 Y LNFC-19

El ensayo de compresión de anillo (RCT) se realiza para determinar la resistencia al aplastamiento de un papel. Como el papel posee un espesor muy reducido y es posible que un ensayo convencional genere problemas de pandeo, se realiza el ensayo con la probeta colocada en un soporte de ensayo. La carga se aplica con una placa plana sobre el borde del anillo el cual se forma con una probeta de 152 mm de largo. El análisis estadístico muestra diferencias significativas entre las muestras ( $p$ -valor=0,0000). Existe un incremento de RCT entre las muestras que contienen LNFC-15 y LNFC-19 (ambas de pino) respecto al blanco y las muestras que contienen LNFC-13 provenientes de bagazo. Más adelante se evaluará el efecto de las características de cada una de las LNFC aplicadas sobre las propiedades mecánicas finales.

Otro ensayo de compresión realizado fue el Cóncora Medium Test (CMT), el cual consiste en determinar la resistencia de compresión en una tira de papel onda en dirección máquina. El ensayo se realiza midiendo la carga máxima de compresión sobre 10 ondas formadas en una probeta sobre la cual se realizó un proceso de corrugado en laboratorio. El análisis indicó que existen diferencias significativas ( $p$ -valor=0,0000) entre el blanco y las muestras donde se aplicaron las LNFC sobre la variable de respuesta CMT.



**FIGURA 5.11** GRÁFICO DE MEDIAS PARA CMT PARA EL BLANCO Y LAS MUESTRAS CON ADITIVO DE LNFC-13, CON LNFC-15 Y CON LNFC-19

Se evaluó además la influencia de las características de las LNFC sobre las propiedades mecánicas de los papeles obtenidos con aplicación de LNFC en masa mediante un análisis de correlación multifactorial.

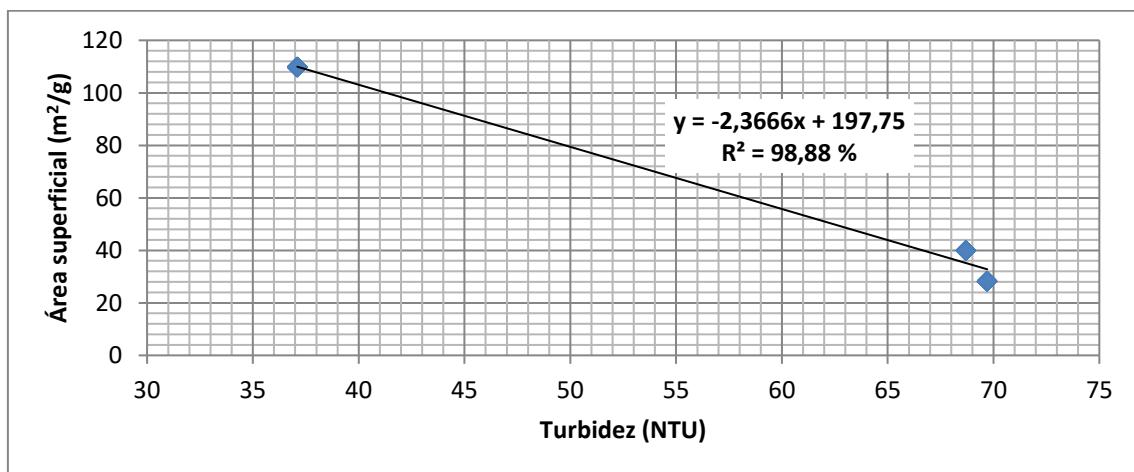
**TABLA 5.3** CORRELACIONES ENTRE EL ÁREA SUPERFICIAL DE CADA LNFC Y LOS VALORES DE PROPIEDADES FÍSICO-MECÁNICAS LUEGO DE SU APLICACIÓN COMO ADITIVO

Propiedad 1	Propiedad 2	Correlación	p-valor
Área Superficial de	Espesor	+0,6214	0,0059

las LNFC	Explosión	+0,7026	0,0011
	Permeabilidad	-0,6397	0,0043
	RCT	-0,8242	0,0000
	Tracción	+0,5507	0,0179
	Turbidez de LNFC	-0,9934	0,0000
	Transmitancia de LNFC	+0,7919	0,0001

La correlación positiva que puede observarse entre el área superficial y la transmitancia, así como la negativa que se observa entre área superficial y turbidez, se relacionan con el grado de fibrilación de la muestra (figura 5.12). El área superficial aumenta a medida que el grado de fibrilación es mayor. Asimismo, cuanto menores son los diámetros y más fibrilación se produce, mayor es el área superficial.

El incremento en el área superficial permite que las LNFC tengan más puntos de enlace y se unan más a las fibras, por lo que se espera que la hoja se vuelva más densa. De acuerdo al análisis de correlación, un incremento en el área superficial conduce a un incremento en el espesor de la muestra.



**FIGURA 5.12** ÁREA SUPERFICIAL DE LAS LNFC UTILIZADAS COMO ADITIVO EN LA ELABORACIÓN DE LOS PAPELES EN FUNCIÓN DE LA TURBIDEZ

Este aumento en la densidad puede estar relacionado con la correlación negativa que se observa en el ensayo RCT, la compresión es menor cuando se aplican LNFC con mayor área superficial.

El incremento en el área superficial hace que las LNFC se unan en varios puntos a las fibras generando mayores uniones interfibrilares en la trama fibrosa. Esto conduce a

mayores resistencias a la ruptura y al reventamiento. Por otro lado, esta acción de unirse en más puntos y el hecho de que las LNFC poseen tamaños menores conduce a que se llenen los espacios vacíos del papel. El incremento de área superficial por lo tanto produce una disminución en la permeabilidad al aire de la hoja.

Previamente se demostró que la turbidez es un indicativo del grado de fibrilación de la muestra y que se relaciona de manera lineal con la transmitancia a 800 nm. Las correlaciones entre la turbidez, las características de las LNFC utilizadas y las propiedades de los cartones se muestran en la tabla 5.4.

**TABLA 5.4** CORRELACIONES ENTRE LA TURBIDEZ DE LAS SUSPENSIONES DE LNFC Y LAS PROPIEDADES DE LOS CARTONES DONDE SE APLICARON COMO ADITIVO

Propiedad 1	Propiedad 2	Correlación	p-valor
Turbidez (Grado de Fibrilación)	Espesor	-0,5377	0,0214
	Explosión	-0,6538	0,0032
	Permeabilidad	+0,5782	0,0120
	RCT	+0,8200	0,0000
	Tracción	-0,4972	0,0032

Un incremento en la turbidez provocará una disminución en el espesor de la hoja y por lo tanto un incremento en los valores RCT. El análisis estadístico indicó que existe una correlación negativa entre la turbidez y la tracción. Por lo tanto, a medida que mayor es el grado de fibrilación mayor será la tracción de la muestra obtenida. Esto se debe a que el aumento en el grado de fibrilación provoca un incremento en el área superficial de las LNFC lo que provoca un aumento de enlaces en la producción del papel haciéndolo más resistente. Por otro lado, se tiene en cuenta también que se produce una distribución homogénea de LNFC sobre las fibras provocando uniformidad en el esfuerzo aplicado al papel [77]. Se observa el mismo comportamiento para los valores de resistencia a la explosión y turbidez, con una la explicación similar a la de tracción.

Por otro lado, existe una correlación positiva entre la permeabilidad y la turbidez, es decir que cuanto mayor es el grado de fibrilación de la muestra, menor será la permeabilidad. Esto se debe a que las LNFC son más pequeñas que las fibras y poseen una elevada superficie específica. Como ya se dijo, las LNFC completarán zonas vacías que existen entre las LNFC provocando una disminución en los poros donde pasa el aire y por lo tanto disminuyendo la permeabilidad.

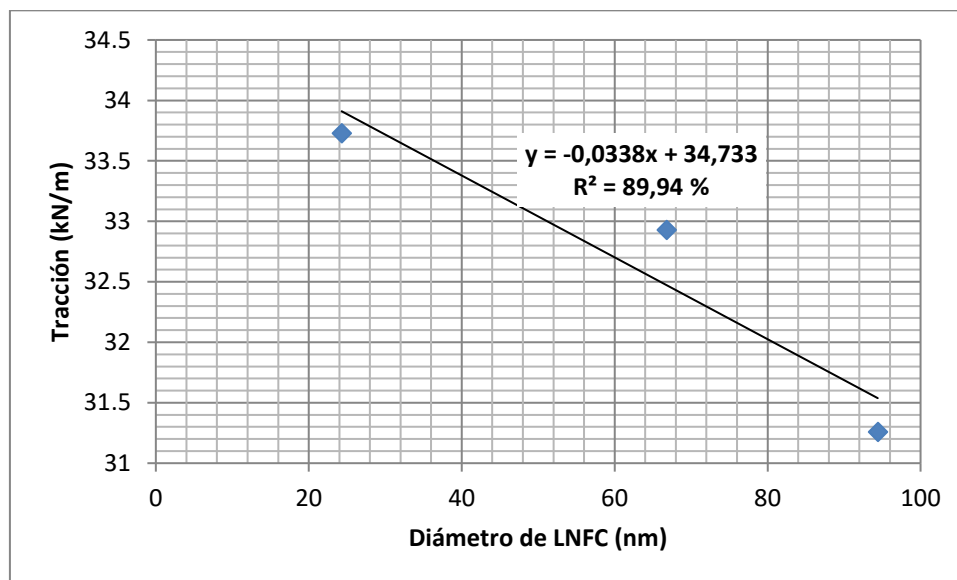
**TABLA 5.5** CORRELACIONES ENTRE EL DIÁMETRO DE LAS LNFC Y LAS PROPIEDADES DE LOS CARTONES DONDE SE APLICARON COMO ADITIVO

Propiedad 1	Propiedad 2	Correlación	p-valor
Diámetro de LNFC	Espesor	-0,7906	0,0001
	Elongación	-0,5257	0,0250

Explosión	-0,7821	0,0001
Permeabilidad	0,7539	0,0003
RCT	0,7886	0,0001
TEA	-0,5581	0,0161
Tracción	-0,6505	0,0035

El incremento en el diámetro de las LNFC provoca una disminución en el espesor de la muestra, la hoja se vuelve menos densa y aumentan los valores de RCT. El incremento en el diámetro además produce un aumento en la permeabilidad, se tienen más zonas vacías en el papel y la resistencia al paso de aire es menor.

El incremento en el diámetro de las LNFC se correlaciona de manera negativa (-0,9603) con el área superficial (p-valor=0,0000) por lo tanto las áreas de contacto son menores y los valores de resistencia a la tracción, TEA y elongación serán más bajos.



**FIGURA 5.13** RELACIÓN ENTRE LA TRACCIÓN PROMEDIO DE LAS MUESTRAS DONDE SE APLICARON LOS ADITIVOS EN FUNCIÓN DE LOS DIÁMETROS PROMEDIOS DE LA LNFC UTILIZADA

En síntesis, cuanto menor es el tamaño de las nanopartículas (mayor transmitancia, menor turbidez, mayor área superficial y menor diámetro), mayores son los valores de las uniones entre fibras promovidas por la LNFC y como consecuencia, mayores serán los valores de las resistencias de los papeles y cartones y menor será la porosidad y permeabilidad de las hojas. La única excepción a lo anterior es el RCT.



## CAPÍTULO 6: CONCLUSIONES

En esta tesis se evaluó la obtención de nanocelulosa a partir de residuos agro y foresto industriales.

De la hipótesis planteada en el capítulo 2 de la tesis, se puede confirmar que es posible obtener nanocelulosa a partir de residuos agro y foresto industriales.

De acuerdo al objetivo general planteado se puede afirmar que es posible obtener LNFC a partir de pulpas de aserrín de pino, aserrín de eucalipto y bagazo de caña de azúcar mediante técnicas top-down a fin de que sea integrado dentro de un esquema de biorrefinería forestal.

### *Parte 1: Producción y Caracterización de LNFC*

#### Evaluación del grado de oxidación sobre las propiedades finales de LNFC:

Un aumento en cantidades de oxidante primario sps provocó el aumento en el tiempo de oxidación. Se observó un mayor aumento en el tiempo de oxidación entre las muestras donde se aplicó 5,10 y 15 mmoles sps de NaClO. No obstante, a pesar de que se produjo un aumento exponencial entre los tiempos de oxidación requeridos para estos dos puntos, las diferencias en los grados de oxidación fueron cercanas. Las tasas de grupos carboxílicos alcanzadas aumentaron a medida que la carga de oxidante primario aplicado fue mayor.

El número de pasadas en el homogeneizador de alta presión disminuyó en función de un aumento en el grado de oxidación, demostrando que la etapa química previa provoca una disminución del consumo energético durante la fibrilación mecánica. Un aumento en la carga del oxidante primario durante la etapa de oxidación TEMPO permitió obtener mayores grados de fibrilación en la muestra por lo tanto los valores de rendimiento de fibrilación y transmitancia fueron mayores a medida que mayor fue la carga aplicada de NaClO.

Los resultados del DP obtenidos antes de los tratamientos y después indicaron que existe una gran depolimerización de la cadena de celulosa durante la obtención de LNFC y esto puede deberse a dos mecanismos que incluyen la  $\beta$  eliminación por formación de aldehídos del C6 y por otro lado, reacciones secundarias que surgen debido al pH alcalino del medio que pueden incluir la formación de radicales libres y que conllevan a la escisión de la cadena en el enlace  $\beta$ 1-4.

Los valores de longitud promedio de las LNFC determinados por el DP fueron de 121 nm, 80 nm y 192 nm para las muestras con 5 (muestra LNFC-1), 10 (muestra LNFC-2) y 15 mmoles (muestra LNFC-3) de NaClO sps aplicados durante la oxidación TEMPO.

Los valores de diámetros promedios determinados mediante el área superficial específica fueron 8,6 nm para la muestra LNFC-1 donde se aplicó 5 mmoles de NaClO sps, 7,1 nm para LNFC-2 donde se aplicó 10 mmoles NaClO sps y 6,4 nm para la muestra LNFC-3 donde se aplicó 15 mmoles sps de NaClO.

#### Influencia del Número de Kappa y contenido de hemicelulosas iniciales sobre las propiedades finales de LNFC:

Se utilizaron 3 pulpas de aserrín de pino provenientes de tratamientos Soda/Etanol, se realizaron dos etapas oxígeno (O) y sobre cada muestra se realizó un tratamiento utilizando ozono (Z) en medio neutro y ácido, seguido de un tratamiento con peróxido de hidrógeno (P). Las pulpas obtenidas fueron oxidadas utilizando TEMPO y fibriladas mecánicamente en un mixer de alta velocidad. Durante el tratamiento TEMPO se utilizaron 10 mmoles de NaClO sps, 10% NaBr sps y 1,6% de reactivo TEMPO sps. En la etapa de fibrilación mecánica, las muestras fueron tratadas a 35000 rpm por un período de 18 min, el hidrogel obtenido fue caracterizado.

Se obtuvieron hidrogeles con valores de transmitancias mayores a 90,0% a los 800 nm, lo que indica un grado de fibrilación elevado.

El análisis estadístico demostró que no existen diferencias significativas entre el pH durante el tratamiento con Z y los valores de transmitancias finales. Esto también se cumplió para la aplicación o no del tratamiento P. Se demostró que existen diferencias significativas entre las muestras que tienen el menor contenido de hemicelulosas, con menores transmitancias. Los valores de área superficial específica y diámetros promedio finales son similares a los obtenidos utilizando un homogeneizador a presión para una misma carga de reactivos durante la oxidación TEMPO. Se alcanzaron diámetros promedios menores a 15 nm, siendo el mayor valor el de la muestra sin el tratamiento con peróxido de hidrógeno. Los diámetros menores se alcanzaron con las muestras provenientes de la pulpa con el menor contenido de hemicelulosas. No obstante, el análisis estadístico no indica que exista influencia del valor de contenido inicial de hemicelulosas sobre el diámetro promedio final de las LNFC.

#### Influencia de la composición química inicial sobre las propiedades finales de las LNFC:

La tercera parte de la tesis consistió en evaluar la influencia de los componentes químicos de pulpas iniciales en las propiedades finales de las LNFC. Se trabajó sobre

pulpas de aserrín de pino, aserrín de eucalipto y bagazo de caña de azúcar provenientes de diferentes tipos de pulpado y blanqueo. Se determinó la composición química de las pulpas y se procedió a la producción de LNFC empleando 10% NaBr sps, 10 mmoles de NaClO sps, reactivo TEMPO en cantidades variables (0,8% y 1,6% sps) y fibrilación mecánica empleando un molino coloidal.

El contenido de hemicelulosas varió desde 11,68% para la pulpa de aserrín de pino con tratamiento soda/oxígeno (muestra G) hasta 28,40% para la pulpa blanqueada comercial de bagazo (muestra B). El contenido de lignina de las muestras varió en un amplio rango entre 0,05% para la pulpa blanqueada kraft de pino (muestra C) hasta 14,46% para la muestra del tratamiento soda/oxígeno (muestra F), mientras que los glucanos variaron en un rango de 67,14% para la pulpa blanqueada comercial de bagazo (muestra B) a 82,73% para la pulpa de aserrín de pino con tratamiento soda/oxígeno (muestra G).

Se determinó que el grado de fibrilación está influenciado por la materia prima con un p-valor de 0,0111 para la turbidez y 0,0265 para la transmitancia. Se obtuvieron valores mayores para las LNFC provenientes de pulpas de bagazo de caña de azúcar (LNFC-13 y LNFC-14). También se demostró que el grado de fibrilación depende de la aplicación del tratamiento oxidativo durante la etapa de pulpado o blanqueo, encontrándose que la aplicación de un tratamiento oxidativo produce menores valores de transmitancia. Finalmente, se demostró una influencia significativa (p-valor=0,0000) de la carga de TEMPO aplicada sobre las pulpas durante el tratamiento de oxidación TEMPO, alcanzando mejores grados de fibrilación aquellas muestras sometidas a 1,6% TEMPO sps (LNFC-11 proveniente de la pulpa A, LNFC-13 proveniente de la pulpa B, LNFC-15 proveniente de la pulpa C, LNFC-16 proveniente de la pulpa D, LNFC-17 proveniente de la pulpa E, LNFC-19 proveniente de la pulpa F y LNFC-21 proveniente de la pulpa G) en comparación con las muestras sometidas a 0,8% TEMPO sps (LNFC-12 proveniente de la pulpa A, LNFC-14 proveniente de la pulpa B, LNFC-18 proveniente de la pulpa E, LNFC-20 proveniente de la pulpa F y LNFC-22 proveniente de la pulpa G).

Se demostró que existe una correlación negativa (-0,9033) entre los valores de transmitancia y el contenido de lignina inicial de la muestra (p-valor=0,0136) y además una correlación positiva entre el contenido inicial de lignina (+0,9851) y la turbidez de la suspensión de LNFC (p-valor=0,0003). Esto indica que un aumento en el contenido de lignina provoca una disminución en el grado de fibrilación.

No se observaron correlaciones significativas entre el contenido inicial de glucanos y la turbidez y transmitancias de las muestras, pero sí de componentes hemicelulósicos como arabinanos.

Se demostró además que la adición de etapas de fibrilación mecánica aumenta el grado de fibrilación de las LNFC no obstante, se debiera realizar un análisis de costos a fin de evaluar si resulta conveniente aplicar más etapas de fibrilación mecánica.

Se demostró que existe una correlación positiva (+0,6115) entre el tiempo de oxidación y el contenido de lignina. Es decir, que un aumento en el contenido inicial de lignina conlleva a un mayor tiempo requerido para alcanzar el punto final de oxidación.

Se determinó que a mayor carga de oxidante durante la reacción TEMPO, mayor es la tasa de grupos carboxílicos alcanzada. Otro de los factores que ejerce influencia significativa sobre la tasa de grupos carboxílicos es la aplicación o no de un tratamiento oxidativo durante el pulpado o blanqueo (p-valor=0,0371). Se obtuvo una mayor cantidad de grupos oxidados cuando no se aplicaron tratamientos oxidativos durante el pulpado o blanqueo.

Finalmente, existe una correlación negativa (-0,6503) entre el contenido de grupos carboxílicos y la turbidez de las muestras (p-valor=0,0418). Se puede decir por lo tanto, que cuanto mayor es la cantidad de grupos carboxílicos en la muestra oxidada, mayor es el nivel de fibrilación alcanzado y esto coincide con las primeras experiencias realizadas con el aserrín de pino.

Se encontró que existe una correlación negativa (-0,6503) entre el contenido de grupos carboxílicos y la turbidez de las muestras (p-valor=0,0418).

Para las muestras provenientes de aserrín de pino, donde se aplicó un tratamiento oxidativo preliminar y oxidación TEMPO posterior se encontró que existe una correlación de tipo positiva (+0,9477) entre los xilanos y la viscosidad a 0,5% de consistencia (p-valor=0,0040). Incremento del contenido de xilanos, aumento en el grado de fibrilación y aumento de viscosidad.

En todos los casos los valores de potencial Z fueron mayores a -30 mV, esto significa que todas las suspensiones evaluadas son estables. Se encontró diferencia significativa entre la carga de TEMPO aplicada durante la oxidación sobre el potencial Z (p-valor=0,0135) obteniéndose mejor estabilidad sobre las muestras en que se aplicó 1,6% de TEMPO sps durante la oxidación.

No se observaron diferencias significativas entre los valores de potencial Z de las LNFC de diferentes materias primas, no obstante, se debe tener en cuenta que el análisis no fue realizado para muestras de LNFC provenientes de pulpas de eucalipto.

Existe una correlación positiva (+0,6828) entre el contenido inicial de lignina y el potencial Z (p-valor=0,0144). Cuanto mayor es la cantidad de lignina presente en la muestra, más estable es la suspensión.

Se demostró que existe una correlación negativa del potencial Z con respecto a la transmitancia (-0,6947) y una correlación positiva (+0,8908) con la turbidez de la suspensión (p-valor=0,0001).

No se encontraron influencias significativa entre la variable Diámetro de LNFC y los factores materia prima, tipo de tratamiento oxidativo aplicado durante el pulpado o blanqueo y carga de TEMPO aplicada durante el pretratamiento oxidativo. Se observó una correlación positiva (+0,5590) entre las hemicelulosas y el diámetro de las LNFC (p-valor=0,0485). Los componentes hemicelulósicos que contribuyen a esta correlación incluyen a los xilanos (+0,6952) y mananos (-0,6535).

#### Caracterización de muestras y comparación de métodos utilizados.

Se demostró que existe una correlación lineal negativa (-0,7880) entre los valores de transmitancia a 800 nm y los valores de turbidez (p-valor=0,0000) para una suspensión de LNFC al 0,1% de consistencia. Ambos son indicativos del grado de fibrilación de la muestra.

Se comprobó que el método de determinación teórica del diámetro coincidió con el valor medio del diámetro medido mediante AFM utilizando un software libre.

Se deben tener en cuenta que Las técnicas de caracterización que desean aplicarse dependerán del tipo de aplicación al cual se destine la utilización del hidrogel de LNFC y deberá tenerse en cuenta criterios específicos.

#### ***Parte 2: Aplicación de LNFC en papeles. Evaluación de propiedades físico-mecánicas***

La aplicación de LNFC-13 proveniente de pulpa blanqueada comercial de bagazo en superficie en papeles no blanqueados destinados a impresión y escritura pero sin el proceso de encolados previo (papel suministrado por la misma fábrica desde donde se suministró la pulpa de bagazo) no produjo mejoras apreciables respecto a la utilización de almidón.

En cuanto a la aplicación en masa en empastes de cartones, se observaron diferencias significativas entre la aplicación de las LNFC respecto al blanco para la resistencia a la tracción ( $p$ -valor=0,0000) lográndose incrementos cercanos al 20%. En cuanto a la resistencia a la explosión, el análisis estadístico mostró diferencias significativas entre los diferentes aditivos ( $p$ -valor=0,0000), con incremento de los valores en todos los casos.

En el caso del rasgado se obtuvieron diferencias significativas entre los valores debido a la aplicación de LNFC ( $p$ -valor=0,0048). El agregado de LNFC produjo un incremento en los valores de rasgado respecto al blanco, pero no se encontró diferencia significativa entre los aditivos.

Se demostró además que existen diferencias significativas ( $p$ -valor=0,0000) entre el blanco y las muestras sobre las cuales se adicionaron las LNFC, resultando en una gran disminución en la permeabilidad de las hojas.

Finalmente, los ensayos de compresión de anillo (RCT) y Cáncora Medium Test (CMT) mostraron mejoras significativas entre las muestras ( $p$ -valor=0,0000 en ambos casos). Obteniéndose el mayor valor en ambas propiedades para la muestra cuyo aditivo añadido incluía LNFC-19 (RCT= 1,38 kN/m CMT=218,9 mN m<sup>2</sup>/g), seguido de la muestra con el aditivo LCNF-13 (RCT= 1,36 kN/m CMT=214,18 mN m<sup>2</sup>/g) y finalmente la muestra con el aditivo LNFC-15 (RCT= 1,19 kN/m y CMT=212,66 mN m<sup>2</sup>/g).

La evaluación de la influencia de las características de las LNFC aplicadas en masa indicó numerosas correlaciones con las propiedades físico mecánicas de las hojas. La correlación positiva que demostró entre el área superficial y la transmitancia (+0,7919), y la negativa que se observa entre área superficial y turbidez (-0,9934) se relacionan con el grado de fibrilación de la muestra. El área superficial aumenta a medida que el grado de fibrilación es mayor, cuando menores son los diámetros y más fibrilación se produce, mayor es el área superficial. Existe además una correlación negativa entre el área superficial y el RCT (-0,8242), lo que puede deberse al incremento en la densidad de la hoja, produciendo una disminución en la compresión. El incremento en el área superficial hace que las LNFC se unan en varios puntos a las fibras generando mayores uniones interfibrilares en la trama fibrosa. Esto conduce a mayores resistencias a la ruptura (+0,5507) y al reventamiento (+0,7026). Por otro lado, esta acción de unirse en más puntos y el hecho de que las LNFC poseen tamaños menores conduce a que se llenen los espacios vacíos del papel. El incremento de área superficial por lo tanto produce una disminución en la permeabilidad al aire de la hoja (-0,6397). El análisis estadístico indicó que existe una correlación negativa entre la

turbidez y la tracción (-0,4972). Por lo tanto, a mayor grado de fibrilación, mayor es la resistencia a la tracción de la muestra. Se observa el mismo comportamiento para los valores de resistencia a la explosión y turbidez (-0,6538).

Por otro lado, existe una correlación positiva entre la permeabilidad y la turbidez (+0,5782), es decir que cuanto mayor es el grado de fibrilación de la muestra, menor será la permeabilidad. Esto tiene sentido, las LNFC son más pequeñas que las fibras y además de esto se debe tener en cuenta que poseen alta superficie específica, por esta razón, las LNFC completaran zonas vacías que existen entre las LNFC provocando menores puntos por donde puede pasar el aire.

## **CAPÍTULO 7: BIBLIOGRAFÍA**

- [1] Weir W., "A reimagined future for sustainable nanomaterials", consultado enero 2019, <https://news.yale.edu/2018/04/30/reimagined-future-sustainable-nanomaterials>
- [2] Diaz del Castillo Rodriguez F., "Introducción a los nanomateriales", Material Lectura Ingenierías, Universidad Nacional Autónoma de México, México, 2012.
- [3] Zion Market Research, "El mercado mundial de nanomateriales alcanzará USD 16,8 mil millones para el año 2022", consultado noviembre 2018, <https://www.zionmarketresearch.com/buynow/su/nanomaterials-market>
- [4] Research and Markets, "Global Nanomaterials Market - Segmented by Product Type, End-User Industry, and Geography-Trends and Forecasts 2017 - 2022", consultado noviembre 2018, <https://www.researchandmarkets.com/reports/4514871/global-nanomaterials-market-segmented-by>
- [5] Blesa M., Hernández S., Lineamientos para una política en investigación fundamental, Secretaría de Planeamiento y Políticas en Ciencia, Buenos Aires, 2017.
- [6] Zhi M., Qiu M., Liu Y., Cheng G., Min H., "The effect of fiber treatment on the mechanical properties of unidirectional sisal-reinforced epoxy composites," 61, 1437–1447, 2001.
- [7] Wegner T. H., Jones P. E. , Service U. F., Gifford O., Drive P., "Advancing cellulose-based nanotechnology", 115–118, 2006.
- [8] Heinze T., Chapter 1: Cellulose Structure and properties in Cellulose Chemistry and Properties : Fibers , Nanocelluloses and Advanced Materials, Rojas O. (Eds), Advances in Polymer Science 271, Springer, Suiza, 1-52, 2016
- [9] Mutwil M., Debolt S., Persson S., "Cellulose synthesis : a complex complex," 8000, 252257, 2008.
- [10] Mohan T., Hribernik S., Kargl R., Stana-kleinschek K., Chapter 10: "Nanocellulosic Materials in Tissue Engineering Applications" in Cellulose - Fundamental Aspects and Current Trends, consultado agosto 2018, <http://www.intechopen.com/books/cellulose-fundamental-aspects-and-current-trends>
- [11] Fengel D., Wegener G., "Wood chemistry, ultraestructure, reactions ", Walter de Gruyter, Berlín, 1984.
- [12] Wertz J., Deleu M., Coppée S., Richel A., Chapter 4: Structure and Biosynthesis of Hemicelluloses in Hemicellulose and lignin in biorrefineries, Taylor and Francis Group, Boca Ratón, 77-102, 2018.
- [13] Calvo Flores F., Dobado J., Isac-García J., Martín-Martinez F., , Part II, Chapter 2:



Structure and physicochemical properties in Lignin and lignans as renewable raw materials, Wiley VCH, 11-42, 2015.

- [14] Burger L. M., Ritcher H. G., Anatomia da Madeira, Livros Studio Nobel Ltda., 1991.
- [15] Youssefian S., Rahbar N., "Molecular Origin of Strength and Stiffness in Bamboo Fibrils", Scientific Reports Nature Publishing group, 5, 1–13, 2015.
- [16] Zhou X., Ding D., Ma J., Ji Z., Zhang X., Xu F., "Chapter 12: Ultrastructure and Topochemistry of Plant Cell Wall by Transmission Electron Microscopy in The Transmission Electron Microscope - Theory and Applications, Intechopen, 285-306, 2015.
- [17] Kargarzadeh H., Ahmad I., Thomas S., Dufresne A., Handbook of Nanocellulose and Cellulose Nanocomposites volume 1, Wiley VCH, Weinheim, 2017.
- [18] Dufresne A., Nanocellulose: from nature to high performance tailored materials, Walter De Gruyter, Berlin, 2012
- [19] Dufresne A., "Chapter 1: Nanocellulose: Potential reinforcement in composites" in Natural Polymers, Volume 2: Nanocomposites, Maya J. (Ed), 1-32, Royal Society of Chemistry, 2012.
- [20] Osong S. H., Norgren S., Engstrand P., "Processing of wood-based microfibrillated cellulose and nanofibrillated cellulose, and applications relating to papermaking : a review", Cellulose, 23(1), 93-123 2015.
- [21] Syverud K., Chinga-Carrasco G., Toledo J., Toledo P. G., "A comparative study of Eucalyptus and Pinus radiata pulp fibres as raw materials for production of cellulose nanofibrils" Carbohydr. Polym., 84 (3), 1033–1038, 2011.
- [22] Eriksen Ø., Syverud K., Gregersen Ø., "The use of microfibrillated cellulose produced from kraft pulp as strength enhancer in TMP paper," Nord. Pulp Pap., 23(3), 299–304, 2008.
- [23] Eichhorn S.J., Dufresne A., Aranguren M., et al., Review : current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites, J Mater Sci, 45:1, 2010.
- [24] Siró I., Plackett D., "Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review" Cellulose, 17, 3, 459–494, 2010.
- [25] Saito T., Isogai A., "TEMPO-Mediated Oxidation of Native Cellulose. The Effect of Oxidation Conditions on Chemical and Crystal Structures of the Water-Insoluble Fractions", Biomacromolecules, 1983–1989, 2004.
- [26] Nechyporchuk O., Belgacem M. N., Bras J., "Production of cellulose nanofibrils : A

- review of recent advances," *Ind. Crop. Prod.*, 93, 2–25, 2016.
- [27] Isogai A., Saito T., Fukuzumi H., "TEMPO-oxidized cellulose nanofibers," *Nanoscale*, 3, 71–85, 2011.
- [28] Saito T., Isogai A., "Introduction of aldehyde groups on surfaces of native cellulose fibers by TEMPO-mediated oxidation" 289, 219–225, 2006.
- [29] Tejado A., Alam N., Antal M., "Energy requirements for the disintegration of cellulose fibers into cellulose nanofibers" 831–842, 2012.
- [30] Walecka J. A., "An investigation of low degree of substitution carboxymethylcelluloses", Tesis Doctoral, The institute of paper chemistry, Wisconsin, 1956,
- [31] Carrillo C. A., Laine J., Rojas O. J., "Microemulsion Systems for Fiber Deconstruction into Cellulose Nanofibrils", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 6 (24), 22622–22627, 2014.
- [32] Sirviö J. A., Visanko M., Liimatainen H., "Deep eutectic solvent system based on choline chloride-urea as a pre-treatment for nanofibrillation of wood cellulose", *Green Chemistry*, April, 1–7, 2015.
- [33] Henriksson M., Henriksson G., Berglund L., Lindström T., "An environmentally friendly method for enzyme-assisted preparation of microfibrillated cellulose (MFC) nanofibers", *Eur. Polym. J.*, 43, 8, 3434–3441, 2007.
- [34] Turbak A. F., Snyder F. W., Sandberg K. R., "Microfibrillated cellulose, a new cellulose product: properties, uses, and commercial potential", *J. Appl. Polym. Sci. Appl. Polym. Symp*, volume 37, conference 9, New York, 1983.
- [35] Herrick F. W., Casebier R. L., Hamilton J. K., Sandberg K. R., "Microfibrillated cellulose: morphology and accessibility," *J. Appl. Polym. Sci. Appl. Polym. Symp*, 1983.
- [36] Pääkkö M., Ankefort M., "Enzymatic Hydrolysis Combined with Mechanical Shearing and High-Pressure Homogenization for Nanoscale Cellulose Fibrils and Strong Gels," 1934–1941, 2007.
- [37] Siqueira G., Bras J., Dufresne A., "Cellulosic bionanocomposites: a review of preparation, properties and applications," *Polymers (Basel)*, 2(4), 728–765, 2010.
- [38] Nechyporchuk O., "Cellulose nanofibers for the production of bionanocomposites Nanofibres de cellulose pour la production de bionanocomposites", Université Grenoble, Alpes, 2015.
- [39] Besbes I., Alila S., Boufi S., "Nanofibrillated cellulose from TEMPO-oxidized eucalyptus fibres: effect of the carboxyl content," *Carbohydr. Polym.*, 84 (3), 975–983, 2011.

- [40] Frone, A., Panaitescu D., Donescu D., "Preparation and characterization of PVA composites with cellulose nanofibers obtained by ultrasonication," *Bioresources*, 6, 487–512, 2011.
- [41] Khalil H. P., Bhat A. H., Yusra A.F., "Green composites from sustainable cellulose nanofibrils : A review," *Carbohydr. Polym.*, 87(2), 963–979, 2012.
- [42] Abe K., Yano H., "Formation of hydrogels from cellulose nanofibers", *Carbohydr. Polym.*, 85(4), 733–737, 2011.
- [43] Wang S., Cheng Q., Rials T., Lee S., "Cellulose microfibril/nanofibril and its nanocomposites", *Proc. 8th Pacific rim bio*, 301–308, 2006.
- [44] Uetani K., Yano H., "Nanofibrillation of Wood Pulp Using a High-Speed Blender", *Biomacromolecules*, 348–353, 2011.
- [45] Chinga-Carrasco G., "Optical methods for the quantification of the fibrillation degree of bleached MFC materials," *Micron*, 48, 42–48, 2013.
- [46] Laitinen O., "Utilisation of tube flow fractionation in fibre and particle analysis", *Disertación académica*, University of Oulu, Oulu, 2011.
- [47] Tanaka A., Seppanen Ve., Houni J., "Nanocellulose characterization with mechanical fractionation", *Nord. Pulp Pap. Res. J.*, 27(4), 689–694, 2012.
- [48] Tanaka A., Hjelt T., Sneek A., Korpela A., "Fractionation of Nanocellulose by Foam Filter", *Sep. Sci. Technol.*, 47(12), 1771–1776, 2012.
- [49] Shinoda R., Saito T., Okita Y., Isogai A., "Relationship between Length and Degree of Polymerization of TEMPO-Oxidized Cellulose Nanofibrils", 13, 842–849, 2012.
- [50] Espinosa E., Tarres Q., Delgado Aguilar M., Gonzales I., Mutje P., "Suitability of wheat straw semichemical pulp for the fabrication of lignocellulosic nanofibres and their application to papermaking slurries", *Cellulose*, 23(1), 837-852, 2015.
- [51] Albornoz G., Andrade A., Pereira M., "Study of the relationship between intrinsic viscosity and aspect ratio of cellulose nanofibers suspensions", 51° Pulp and paper international congress and X Iberoamerican Congress on Pulp and Paper, 23–25, 2018.
- [52] Junka K., Filpponen I., Lindstrom T., "Titrimetric methods for the determination of surface and total charge of functionalized nanofibrillated / microfibrillated cellulose ( NFC/MFC)", *Cellulose*, 20(6), 2887–2895, 2013.
- [53] Ehman N., Tarrés Q., Delgado Aguilar M., Vallejos M., Felissia F., Area M. C., "From pine sawdust to cellulose nanofibres" *Cellul. Chem. Technol.*, 50(3–4), 361-367, 2016.

- [54] Eronen P., Laine J., Ruokolainen J., Österberg M., "Journal of Colloid and Interface Science Comparison of Multilayer Formation Between Different Cellulose Nanofibrils and Cationic Polymers", *J. Colloid Interface Sci.*, 373(1), 84–93, 2012.
- [55] Johansson L., Tammelin T., Campbell J., Setäläb H., Österberg M., "Experimental evidence on medium driven cellulose surface adaptation demonstrated using nanofibrillated cellulose," *Soft Matter*, 22, 10917, 2011.
- [56] Iwamoto S., Nakagaito N., Yano H., "Nano-fibrillation of pulp fibers for the processing of transparent nanocomposites", *Applied Physics A*, 466, 61–466, 2007.
- [57] Leppänen K., Pirkkalainen K., Penttilä P., Sievänen J., Kotelnikova N., Serimaa R., "Related content Small-angle x-ray scattering study on the structure of microcrystalline and nanofibrillated cellulose Small-angle x-ray scattering study on the structure of microcrystalline and nanofibrillated cellulose", *Journal of Physics: Conference Series* 2010.
- [58] Gamelas J., Pedrosa J., Lourenço A., Mutjé P., González I., Chinga-Carrasco G., Singhd G., Ferreira P., "On the morphology of cellulose nanofibrils obtained by TEMPO-mediated oxidation and mechanical treatment", *Micron*, 72, 28–33, 2015.
- [59] Balea A., Merayo N., Fuente E., Delgado-Aguilar M., Mutje P., "Valorization of Corn Stalk by the Production of Cellulose Nanofibers to Improve Recycled Paper Properties", *Bioresources*, 11, 3416–3431, 2016.
- [60] Kangas H., Lahtinen P., Sneck A., Saariaho A., Laitinen O., Hellén E., "Characterization of fibrillated celluloses . A short review and evaluation of characteristics with a combination of methods", *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 29(1), 2014.
- [61] Saito T., Kimura S., Nishiyama Y., Isogai A., "Cellulose Nanofibers Prepared by TEMPO-Mediated Oxidation of Native Cellulose", *Biomacromolecules*, 2485–2491, 2007.
- [62] Yano H., "Optically transparent composites reinforced with networks of bacterial nanofibers," *Sustain. Humanosph.*, 1, 11, 2005.
- [63] Hubbe M. A., "Rheology of nanocellulose-rich aqueous suspensions: A review," *BioResources*, 12(4), 9556–9661, 2017.
- [64] Moberg T., Sahlin K., Yao K., Geng S., Westman G., Zhou Q., Oksman K., Rigdahl M., "Rheological properties of nanocellulose suspensions: effects of fibril/particle dimensions and surface characteristics," *Cellulose*, 24(6), 2499–2510, 2017.
- [65] Male K. B., Leung A., Montes J., Kamen A., Luong J.H., "Probing inhibitory effects of nanocrystalline cellulose: Inhibition versus surface charge, *Nanoscale*, 4(4), 1373-1379, 2012.

- [66] Mocchiutti P., Schnell C., Galván M., Zanuttini M., "Adsorption of complexes formed by natural and synthetic polyelectrolytes onto recycled unbleached fibers, Simposio Internacional sobre Materiales Lignocelulósicos, Iguazú, 2013
- [67] Malvern Instruments, "Chapter 15: Zeta Potential Theory in Zetasizer nanoseries user manual", 15.1-15.11, 2017
- [68] Marx-Figini M., Schulz G., "Die viskosimetrische Molekulargewichtsbestimmung von Cellulosen und Cellulosenitratem unter Standardbedingungen, *Macromolecular chemistry and Physics*, 38, 102–118, 1962.
- [69] Marx-Figini M., Figini V., "Studies on the mechanical degradation of cellulose", *Macromolecular Material and Engineering*, 224, 179–189, 1995.
- [70] Ahmed E., "Hydrogel: Preparation, characterization, and applications A review", *J. Adv. Res.*, 6(2), 105–121, 2015.
- [71] Kabir S., Sikdar P., Rahman B., Ali B., "Cellulose-based hydrogel materials: chemistry, properties and their prospective applications", *Prog. Biomater.*, 7(3), 153–174, 2018.
- [72] Gooch J., "Super absorbent Fibers" in *Encyclopedic Dictionary of Polymers*, Gooch J. (Ed.), New York, Springer, 712–714, 2011.
- [73] Peppas N., Bures P., Leobandung W., Ichikawa H., "Hydrogels in pharmaceutical formulations", *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 50(1), 27-46, 2000.
- [74] El-Rehim H., Hegazy E., El-Mohdy H., "Radiation Synthesis of Hydrogels to Enhance Sandy Soils Water Retention and Increase Plant Performance", *Applied Polymer Science Journal*, (29), 2004.
- [75] De France K., Hoare T., Cranston E., "Review of Hydrogels and Aerogels Containing Nanocellulose", *Chemistry of materials*, 29, 4609-4631, 2017.
- [76] Boufi S., Gonzálezbl., Delgado-Aguilar M., Tarrés Q., Pèlach M.A., Mutjé P., "Nanofibrillated Cellulose as an additive in Papermaking Process : A review," *Carbohydr. Polym.*, 154, 151–166, 2016.
- [77] Delgado-Aguilar M., Recas E., Puig J., Arbat G., Pereira M., Vilaseca F., Mutjé P., "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. Cienc. y Tecnol.*, 17, 1–21, 2015.
- [78] Delgado-Aguilar M., González I., Tarrés Q., Pèlach M. À., Alcalà M., Mutjé P., "The key role of lignin in the production of low-cost lignocellulosic nanofibres for papermaking

- applications,” *Ind. Crop. Prod.*, 86, 295–300, 2016.
- [79] Vallejos M. E., Felissia F., Area M.C., Ehman N., Tarrés Q., Mutjé P., “Nanofibrillated cellulose ( CNF ) from eucalyptus sawdust as a dry strength agent of unrefined eucalyptus handsheets,” *Carbohydr. Polym.*, 139, 99–105, 2016.
- [80] Tarrés Q., Ehman N., Vallejos M., Area M.C., Delgado-Aguilar M., Mutjé P., “Lignocellulosic nanofibers from triticale straw : The influence of hemicelluloses and lignin in their production and properties”, *Carbohydr. Polym.*, 163, 20–27, 2017.
- [81] Tarres Q., Area M. C., Vallejos M., Ehman N., Delgado-Aguilar M., Mutje P., “Key role of anionic trash catching system on the efficiency of lignocellulose nanofibers in industrial recycled slurries”, *Cellulose*, 25(1), 2018.
- [82] Lavoine N. , Desloges I., Khelifi B, Bras J., “Impact of different coating processes of microfibrillated cellulose on the mechanical and barrier properties of paper”, *Journal of Materials Science*, 2879–2893, 2014.
- [83] Liebner F., Haimer E., Wendland M., Neouze M., Schlutter K., Mieth P., Heinze T., Potthast A., Rosenau T., “Aerogels from Unaltered Bacterial Cellulose:Application of scCO<sub>2</sub> Drying for the Preparation of Shaped , Ultra-Lightweight Cellulosic Aerogels”, *Macromolecular Journal*, 349–352, 2010.
- [84] Chinga-Carrasco G., Ehman N., Petterson J., Vallejos M., Brodin M., Felissia F., Hakansson J., Area M.C., “Pulping and pretreatment affect the characteristics of bagasse inks for 3D printing”, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 6 (3), 4068–4075, 2018.
- [85] Hoeng F., Denneulin A., Bras J., “Use of nanocellulose in printed electronics: A review,” *Nanoscale*, 8, 3131–13154, 2016.
- [86] Hubbe M., Rojas O., Lucia L., Sain M., “Cellulosic nanocomposites: a review”, *BioResources*, 3, 929–980, 2008.
- [87] Henriksson M., “Cellulose nanofibril networks and composites”, Tesis Doctoral, Kungliga Tekniska Högskolan i Stockholm, Stockholm, 2008.
- [88] Laharrague N., “Censo nacional de aserraderos 2018 Provincia de Misiones”, Dirección Nacional de Desarrollo Foresto Industrial, Argentina, 2018.
- [89] Olmos G. ; Taleb M. ; Felissia F., Ehman N., Peresin S., Area M.C., Vallejos M., Maximino M., "Dissolving pulp from eucalyptus sawdust and its application in cellulosic beads and films", 51 Congresso Internacional de Celulose e Papel- X Congresso Iberoamericano de Pesquisa em Cellulose e Papel, San Pablo, Brasil, 2018
- [90] Area M. C., Vallejos M., Biorrefinerías a partir de residuos lignocelulósicos: Conversión

de residuos a productos de alto valor, Editorial Académica Española, Deutschland, 2012.

- [91] Imlauer Vedoya C., Ehman N., Area M.C., Felissia F., "Soda/ethanol-oxygen delignification of pine sawdust for a biorefinery", 3er Congreso Iberoamericano sobre Biorrefinerías (CIAB), 4to Congreso Latinoamericano sobre Biorrefinerías y 2do Simposio Internacional sobre Materiales Lignocelulósicos, Concepción, Chile, 2015
- [92] Sixta H., Handbook of Pulp: volumen 1, Wiley-VCH, Weinheim, 2006.
- [93] Colodette J., Gomes C., Rabelo, Morais Eiras K., Gomes F., Dionisio Oliveira K., IVEIRA, "Eucalyptus kraft pulp bleaching: state-of-the-art and new developments", TAPPI Journal, FEbrero, 18.A-18M, 2008.
- [94] Area M.C., "Industria de celulosa y papel en Argentina: Estado actual y perspectivas", consultado agosto 2018, <https://www.researchgate.net/publication/311439725>
- [95] FAO, "Pulp and paper capacities 2016-2021", Roma, 2017
- [96] Imagen obtenida de la web, "SIZE PRESS 2016", consultado agosto 2018, <https://www.strathmoreartist.com/blog-reader/the-history-of-paper-how-paper-is-made.html>.
- [97] Imlauer C., Kruyeniski J., Area M. C., Felissia F., "Fraccionamiento a la Soda-AQ de aserrín de pino para la biorefinería forestal", VIII CIADICYP VIII-beroAmerican Congr. Pulp Pap. Res., Medellín, Colombia, 26–28, 2014.
- [98] Ehman N., Rodriguez Rivero G., Area M.C., Felissia F., "Dissolving pulps by oxidation of the Cellulosic fraction of lignocellulosic waste", Cellul. Chem. Technol., 51(9–10), 2017.
- [99] Merriman M. Brink D., "Journal of Wood Chemistry The Complete Analysis of Wood Polysaccharides Using HPLC", April, 37–41, 2013.
- [100] Levlin J., "Chapter 7: General physical properties of paper and board" in Pulp and Paper testing, Levlin J. and Liva S. (Eds.), TAPPI PRESS, Helsinki, 136–161, 1999.
- [101] Zanuttini M., "Capítulo VI: Propiedades del Papel," in Panorama de la industria de celulosa y papel en iberoamérica 2008, Red Iberoamericana de Docencia e Investigación en Celulose y Papel, 235-275, 2008.
- [102] Nooy A., Besemer A., Van Bekkum H., "Highly selective tempo mediated oxidation of primary alcohol groups in polysaccharides", Recl. des Trav. Chim. des Pays-Bas, 113 (3), 165–166, 1994.
- [103] Carrasco F., Mutje P., Pelach M.A., "Refining of bleached cellulosic pulps: characterization by application of the colloidal titration technique," Wood Science

and Technology, 30, 227–236, 1996.

- [104] Chaker A., Alila S., Mutje P., Rei Vilar M., Boufi S., “Key role of the hemicellulose content and the cell morphology on the nanofibrillation effectiveness of cellulose pulps”, *Cellulose*, 2863–2875, 2013.
- [105] Stoffel R., " Fraccionamiento de aserrín de pino destinado a una biorrefinería forestal", Tesis Doctoral Univesidad de la Plata, La Plata, 2016.
- [106] Pääkkönen T., Dimic-Misic K., Orelma H., Pönni R., Vuorinen T., Maloney T., “Effect of xylan in hardwood pulp on the reaction rate of TEMPO-mediated oxidation and the rheology of the final nanofibrillated cellulose gel,” *Cellulose*, 23(1), pp. 277–293, 2016.
- [107] Mandal A., Chakrabarty D., “Isolation of nanocellulose from waste sugarcane bagasse (SCB) and its characterization”, *Carbohydr. Polym.*, 86(3), 1291–1299, 2011.



## **Proyectos donde se desarrolló la presente tesis doctoral**

**Título del proyecto:** ValBio-3D-Valorization of residual biomass for advanced 3D materials

**Entidad Financiadora:** Secretaría de Gobierno de Ciencia, Tecnología e innovación productiva (SGCTIP), Ministerio de Educación, Cultura y Tecnología

**Investigador responsable:** Dra. María Cristina Area

**Monto subsidio:** 25.000 euros

**Fecha de vigencia:** 2017-2019

**Título del proyecto:** Tecnologías de fraccionamiento y separación-purificación de subproductos en biorrefinerías de residuos agro y forestoindustriales

**Entidad Financiadora:** Consejo Nacional de investigaciones técnicas y científicas (CONICET)

**Investigador responsable:** Dra. María Cristina Area

**Monto subsidio:** 150.000 pesos

**Fecha de vigencia:** 2016-2018

**Título del proyecto:** Biorrefinería a partir de residuos de la industrialización primaria de la madera

**Entidad Financiadora:** Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales. Secretaría de Gobierno de tecnología e innovación productiva (SGCTIP), Ministerio de educación, cultura, ciencia y tecnología

**Investigador responsable:** Dra. María Cristina Area

**Monto subsidio:** 180.000 pesos

**Fecha de vigencia:** 2013-2016

**Título del proyecto:** Biorrefinería a partir de residuos de la industrialización primaria de la madera

**Entidad Financiadora:** Consejo Nacional de investigaciones técnicas y científicas (CONICET)

**Investigador responsable:** Dra. María Cristina Area

**Monto subsidio:** 90.000 pesos

**Fecha de vigencia:** 2013-2015