

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA



TESIS DOCTORAL

**Celulosa nanofibrilada y su aplicación en la industria
papelera para la mejora de productos reciclados**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTORA

PRESENTADA POR

Ana Balea Martín

DIRECTORES

Carlos Negro Álvarez
Ángeles Blanco Suárez

Madrid, 2019

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA



CELULOSA NANOFIBRILADA Y SU APLICACIÓN
EN LA INDUSTRIA PAPELERA PARA
LA MEJORA DE PRODUCTOS RECICLADOS

MEMORIA

Que para optar al grado de Doctor
por la Universidad Complutense de Madrid presenta

Ana Balea Martín

Directores:

Carlos Negro Álvarez

Ángeles Blanco Suárez

2017

CARLOS NEGRO ÁLVAREZ, CATEDRÁTICO Y ÁNGELES BLANCO SUÁREZ, PROFESORA TITULAR,
DEL DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA DE LA FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS DE
LA UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

INFORMAN

Que el trabajo de investigación titulado “CELULOSA NANOFIBRILADA Y SU APLICACIÓN EN LA INDUSTRIA PAPELERA PARA LA MEJORA DE PRODUCTOS RECICLADOS”, ha sido realizado bajo su dirección en el Departamento de Ingeniería Química, dentro del Grupo de Investigación de Celulosa y Papel de la Universidad Complutense de Madrid, y constituye la memoria que presenta Dña. Ana Balea Martín para optar al Grado de Doctor.

Y para que conste a los efectos oportunos, firman la presente, en Madrid a 1 de Febrero de 2017.

Fdo.: D. Carlos Negro Álvarez

Fdo.: Dña. Ángeles Blanco Suárez

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar me gustaría agradecer al Prof. Carlos Negro y a la Prof. Ángeles Blanco toda su dedicación, ayuda y apoyo incondicional prestados durante todos estos años. Gracias por haber confiado en mí y por vuestra guía en todos los momentos en los que me han surgido problemas, dudas o contratiempos. Gracias también por todo lo que me habéis enseñado, por vuestra generosidad y ayuda, tanto profesional como personalmente, el mérito de esta Tesis es vuestro.

Un agradecimiento especial merecen la Dra. Noemí Merayo, la Prof. Helena de la Fuente y la Prof. M^a Concepción Monte. Noe, parte de esta Tesis también es tuya, sin tu ayuda la experimentación no habría sido lo mismo, gracias por estar siempre dispuesta a ayudarme y por todos los consejos, divagaciones e historias que hemos compartido durante este tiempo. Helena y Conchi, sin vosotras esta Tesis Doctoral no habría sido posible, os agradezco inmensamente todas las horas que me habéis dedicado siempre con cariño, paciencia y ánimo.

También querría hacer especial mención a los profesores y compañeros del Grupo de Investigación de Celulosa y Papel por su apoyo y ayuda: Prof. Julio Tijero, Rubén, Antonio, Laura, Luis, Helen, Isabel, Sara y muy cariñosamente a Cristina y a Patricio, con quienes he pasado muy buenos momentos a lo largo de todos estos años, además de haberme ayudado en numerosas ocasiones.

Quisiera agradecer a los proyectos Fibre+ (FP7-SME-2012-2-315633), Microfibras (CTQ2012-36868-C02-01) y Nanosolpapelrec (CTQ2013-48090-C2-1-R) por la financiación recibida que ha permitido la realización de la parte experimental de mi investigación. Así como al grupo LEPAMAP de la Universidad de Girona por el suministro de parte de las materias primas utilizadas en esta Tesis y en especial al Prof. Pere Mutjé, Marc y Quim con los que he trabajado muy de cerca. También quisiera agradecer al CIFOR-INIA (Centro de Investigación Forestal, Instituto Nacional de Investigación y Tecnología Agraria y Alimentaria) por poder realizar parte de los análisis de esta Tesis Doctoral y especialmente a Juan Carlos Villar, Nuria y Puri.

Una mención especial merece la empresa Holmen Paper Madrid en cuyas instalaciones, donde se encuentra el laboratorio UCM-Holmen, he desarrollado parte de la investigación de esta Tesis Doctoral. Gracias a todos los miembros del laboratorio y de distintos departamentos, que además de ser compañeros son amigos con los que he compartido más de diez años de mi vida laboral. Gracias a todos sin excepción, a los que están y a los que desgraciadamente ya no se encuentran, y especialmente dedico mi más sincero agradecimiento a Álvaro Sánchez, Encarna Bernal, Miguel González, María Márquez y Alejandro Rodríguez. También merecen una especial mención Dani y Adolfo que siempre estuvieron dispuestos a ayudarme cuando lo necesité.

Gracias a todas las personas que siempre han confiado en mí y me han apoyado en los momentos más difíciles, especialmente a Patricio, Teresa, Ángel, Mónica, Carmen e Isabel.

Por último, querría agradecer también el apoyo y la ilusión de mi familia que han visto como a lo largo de este tiempo iba poco a poco haciendo realidad este sueño. A mis padres, a mi hijo Carlos, a mi hermano y a Pati, a mis abuelos y, en especial, a mi abuelo Manuel Martín, que desafortunadamente no va a poder compartir conmigo este momento y que siempre estuvo a mi lado.

Dedico íntegramente esta Tesis Doctoral a mis padres, que me han dado la vida y que son el ejemplo más grande de honestidad, humildad y generosidad que he tenido a lo largo de mi vida. Me siento orgullosa de ser vuestra hija y de llenar de felicidad mi vida. Con todo mi cariño y amor, para vosotros.

*Siempre en mis pensamientos,
mi hijo Carlos.
Te quiero.*

LISTADO DE PUBLICACIONES ORIGINALES

- [I] **A. Balea**, N. Merayo, E. Fuente, M. Delgado-Aguilar, P. Mutjé, A. Blanco, C. Negro (2016). "Valorization of corn stalk by the production of cellulose nanofibers to improve recycled paper properties". *BioResources* 11 (2) 3416-3431. DOI: 10.15376/biores.11.2.3416-3431.
- [II] **A. Balea**, A. Blanco, M. C. Monte, N. Merayo, C. Negro (2016). "Effect of bleached eucalyptus and pine cellulose nanofibers on physico-mechanical cartonboard". *BioResources* 11 (4) 8123-8138. DOI: 10.15376/biores.11.4.8123-8138.
- [III] N. Merayo, **A. Balea**, E. Fuente, A. Blanco, C. Negro (2016). "Interactions between cellulose nanofibers and retention systems in flocculation of recycled fibers". *Cellulose*. DOI: 10.1007/s10570-016-1138-0.
- [IV] N. Merayo, **A. Balea**, E. Fuente, A. Blanco, C. Negro (2016). "Synergies between cellulose nanofibers and retention systems to improve recycled paper properties and its drainage process". *En revisión: Cellulose*.
- [V] **A. Balea**, N. Merayo, M. Seara, E. Fuente, A. Blanco, C. Negro (2016). "Effect of NFC from organosolv corn stalk pulp on retention and drainage during papermaking". *Cellulose Chemistry and Technology* 50 (3-4) 377-383.
- [VI] **A. Balea**, N. Merayo, E. Fuente, A. Blanco, C. Negro (2017). "Assessing the influence of refining, bleaching and TEMPO-mediated oxidation on the production of more sustainable cellulose nanofibers and their application as paper additives". *Industrial Crops and Products* 97 374-387. DOI: 10.1016/j.indcrop.2016.12.050.
- [VII] **A. Balea**, A. Blanco, N. Merayo, C. Negro (2016). "Effect of nanofibrillated cellulose to reduce "linting" on high filler-loaded recycled papers". *Appita Journal* 69 (2) 148-156.
- [VIII] **A. Balea**, N. Merayo, E. Fuente, C. Negro, M. Delgado-Aguilar, P. Mutjé, A. Blanco (2017). "Low-cost cellulose nanofibers to improve "linting" and mechanical properties of recycled paper". *En elaboración*.
- [IX] **A. Balea**, M. C. Monte, C. Negro, A. Blanco (2016). "Application of cellulose nanofibers to remove water-based flexographic inks from wastewaters". *Environmental Science and Pollution Research*. DOI: 10.1007/s11356-016-8257-x.
- [X] **A. Balea**, C. Negro, N. Merayo, C. Campano, A. Blanco, M. Delgado-Aguilar, P. Mutjé (2016). "Celulosa nanofibrilada y su papel en la industria papelera". *Industria Química* 32, 58-63.

ÍNDICE

RESUMEN	1
ABSTRACT	5
NOMENCLATURA Y SIMBOLOGÍA	9
1. INTRODUCCIÓN	11
1.1. PROPIEDADES Y CARACTERÍSTICAS DE LA CELULOSA NANOFIBRILADA.....	11
1.2. MÉTODOS DE PRODUCCIÓN DE LA CELULOSA NANOFIBRILADA.....	18
1.2.1. Tratamientos mecánicos	21
1.2.2. Pretratamientos	22
1.3. APLICACIONES DE LA CELULOSA NANOFIBRILADA	26
1.4. IMPLEMENTACIÓN DE LA CELULOSA NANOFIBRILADA EN LA INDUSTRIA.....	29
1.5. SITUACIÓN ACTUAL DE LA INDUSTRIA PAPELERA.....	31
2. NECESIDADES Y OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN	35
3. MATERIALES Y MÉTODOS	39
3.1. MATERIALES.....	39
3.1.1. Fuentes de celulosa.....	39
3.1.2. Sistemas de retención y drenaje	42
3.1.3. Agentes para la mejora de la resistencia mecánica	43
3.1.4. Tintas en base acuosa	44
3.1.5. Sistemas para la eliminación de tintas en base acuosa	45
3.2. PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES	45
3.2.1. Producción y caracterización de la celulosa nanofibrilada (CNF).....	45
3.2.1.1. Pretratamientos de la pasta de celulosa	45
3.2.1.2. Homogeneización	46
3.2.1.3. Caracterización de la celulosa nanofibrilada	46
3.2.1.3.1. Grupos carboxilos.....	46
3.2.1.3.2. Rendimiento de nanofibrilación	47
3.2.1.3.3. Demanda catiónica	48
3.2.1.3.4. Grado de polimerización	48
3.2.1.3.5. Transmitancia	49
3.2.1.3.6. Potencial zeta.....	49
3.2.1.3.7. Microscopía de fuerza atómica	49
3.2.2. Aplicación de CNF en masa: Mejora de las propiedades de productos de papel	49
3.2.2.1. Estudio del proceso de floculación	50
3.2.2.2. Estudio de los procesos de retención, drenaje y formación.....	52
3.2.2.3. Análisis de las propiedades del papel	53
3.2.3. Aplicación de CNF para el tratamiento de aguas de proceso	54

4	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	57
4.1.	MEJORA DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE PRODUCTOS PAPELEROS.....	57
4.1.1.	Evaluación del efecto de la CNF en el producto.....	58
4.1.1.1.	Evaluación de la CNF obtenida a partir residuos agroforestales en papel y cartón reciclad.....	58
4.1.1.1.1.	<i>Producción y caracterización de E-CNF y M-CNF.....</i>	58
4.1.1.1.2.	<i>Efecto de la dosis de CNF en las propiedades mecánicas, ópticas y físicas.....</i>	59
4.1.1.2.	Evaluación de la CNF obtenida a partir de fibra virgen en cartón reciclado.....	64
4.1.1.2.1.	<i>Efecto de la dosis de CNF y comparación con otros agentes de resistencia.....</i>	65
4.1.1.2.2.	<i>Efecto de la combinación CNF y cPAM.....</i>	69
4.1.2.	Evaluación de la CNF en el proceso.....	70
4.1.2.1.	Estudio del proceso de floculación.....	70
4.1.2.1.1.	<i>Efecto de los sistemas de retención en el proceso de floculación de pastas reciclad.....</i>	72
4.1.2.1.2.	<i>Efecto de la CNF en el proceso de floculación de pastas recicladas.....</i>	75
4.1.2.2.	Estudio de los procesos de retención y drenaje.....	78
4.1.2.2.1.	<i>Evaluación de la CNF en ausencia de sistema de retención.....</i>	79
4.1.2.2.2.	<i>Evaluación de los sistemas de retención en ausencia de CNF.....</i>	80
4.1.2.2.3.	<i>Evaluación de los sistemas de retención en presencia de CNF.....</i>	81
4.1.2.2.4.	<i>Efecto de la CNF y el sistema de retención en las propiedades mecánicas.....</i>	83
4.1.2.2.5.	<i>Interacción entre la CNF y la MDC.....</i>	85
4.1.3.	Estrategias para la viabilidad industrial del uso de CNF.....	88
4.1.3.1.	Efecto de las propiedades de la CNF y del sistema de retención en el producto y el proceso.....	89
4.1.3.1.1.	<i>Efecto de los pretratamientos de las pastas en las propiedades de la CNF.....</i>	89
4.1.3.1.2.	<i>Estudio del proceso de retención y el drenaje.....</i>	95
4.1.3.1.3.	<i>Estudio de las propiedades mecánicas del papel final.....</i>	97
4.1.3.2.	Fibras recicladas como fuente de celulosa para la producción de CNF y evaluación de su aplicación.....	100
4.2.	NUEVAS APLICACIONES DE LA CELULOSA NANOFIBRILADA EN LA INDUSTRIA PAPELERA.....	102
4.2.1.	Control del “linting” en papeles reciclados.....	102
4.2.1.1.	Efecto de la presencia de cargas y de CNF en el control del “linting”.....	103
4.2.1.2.	Efecto sobre el proceso de producción y las propiedades mecánicas del papel.....	106
4.2.1.3.	Viabilidad de la utilización de CNF de bajo coste.....	108
4.2.2.	Tratamiento de aguas de proceso con tintas en base acuosa.....	112
4.2.2.1.	Selección del sistema de eliminación de tintas en base acuosa.....	112
4.2.2.2.	Efecto de la dosis de cPAM en el sistema dual E-CNF+cPAM.....	115
4.2.2.3.	Efecto de la dosis de E-CNF en el sistema dual E-CNF+cPAM.....	117
4.2.2.4.	Mecanismo de decoloración de tintas en base acuosa.....	117
5.	CONCLUSIONES.....	121
6.	BIBLIOGRAFÍA.....	127
	ANEXO I. ÍNDICE DE FIGURAS.....	147
	ANEXO II. ÍNDICE DE TABLAS.....	153

RESUMEN

La fabricación de papel es un sector industrial sostenible donde el reciclaje constituye uno de los pilares fundamentales. En Europa, el 54% de la materia prima que utiliza la industria papelera proviene del papel recuperado siendo la tasa de reciclaje del 72% (CEPI 2015). Sin embargo, uno de los principales problemas de las fibras recuperadas es mantener el nivel de calidad de los productos papeleros que aumenta continuamente por las exigencias del mercado. Además, la demanda de papel ha disminuido debido a la recesión económica y al uso de otros soportes de información, lo cual exige una continua reducción de costes dentro del sector para mantener la competitividad de las empresas. Aunque la industria papelera trata de compensar la pérdida de calidad de las fibras secundarias con la aplicación de procesos de refinado y el uso de aditivos de resistencia, la baja resistencia mecánica de los productos papeleros sigue siendo la principal fuente de reclamaciones a los fabricantes de papel reciclado. Por este motivo, es necesario la búsqueda de nuevas estrategias que permitan mejorar el enlace entre las fibras, y la **celulosa nanofibrilada (CNF)** abre nuevos horizontes como agente de resistencia alternativo.

Durante la última década, la CNF ha surgido como una nueva familia de nanomateriales de gran interés. Esto se debe a sus ventajas medioambientales, que incluyen su producción a partir de recursos renovables, su biodegradabilidad y su biocompatibilidad. Además, la CNF presenta muchas otras propiedades, como elevada resistencia mecánica, módulo elástico y estabilidad térmica; alta superficie; baja densidad y permeabilidad al oxígeno (Lavoine y col. 2012; Osong y col. 2016). Estas propiedades hacen que el uso de la CNF sea prometedor en diferentes sectores industriales, tales como la fabricación del papel, materiales compuestos, envasado, dispositivos electrónicos, recubrimientos, biomedicina y automoción (Siro y Plackett 2010; Aspler y col. 2013; Zhou y col. 2014; Oksman y col. 2016).

La CNF se produce a partir de diferentes fuentes de celulosa, fundamentalmente fibra virgen (Eriksen y col. 2008; Taipale y col. 2010; González y col. 2012), aunque también pueden utilizarse residuos agroforestales con alto contenido en celulosa (Petroudy y col. 2014). Por este motivo, estos residuos son considerados como una materia prima potencial para la producción de CNF, hecho constatado por el aumento en el número de artículos publicados sobre este tema en los últimos años, 23 artículos en 2015 frente a los 3 artículos publicados en 2012 (el número de publicaciones en revistas científicas indexadas en el ISI que tienen como palabras clave "residuos" y "nanocelulosa" se ha duplicado cada año desde el 2012). Además, la producción local de CNF a partir de residuos agrícolas podría contribuir a alcanzar los objetivos de una economía circular y al desarrollo de las zonas rurales.

Para el 2025, las previsiones del mercado global de CNF estiman una producción anual entre 10.500 y 450.000 t/año (Future Markets, Inc 2015) y el sector papelero se sitúa como uno de los principales consumidores de CNF junto con el sector de materiales compuestos.

Estudios previos han demostrado distintas aplicaciones de la CNF en la industria del papel, como agente de refuerzo (Eriksen y col. 2008; González y col. 2012), aditivo en formulaciones de estucado (Osong y col. 2016) o agente barrera en papeles especiales (Lavoine y col. 2014; Lindström y col. 2014).

En la mayoría de los estudios, tanto la producción de CNF como su aplicación se han realizado con pastas de fibra virgen. Además, no existen estudios sobre el efecto de la CNF en los procesos de floculación, retención y drenaje, así como de la interacción entre la CNF y los distintos sistemas de retención. Asimismo, la mayoría de los estudios utilizan almidón catiónico para la retención de las nanofibras, aun no siendo este el sistema de retención habitual en la producción de papel.

Por tanto, el objetivo general de esta Tesis Doctoral es aportar nuevos conocimientos sobre la producción de CNF obtenida a partir de diferentes fuentes de celulosa y sobre los efectos de su aplicación en masa en suspensiones de pasta para la fabricación de papel reciclado. La Tesis se centra especialmente en los procesos de floculación, retención y drenaje y en determinar la interacción de la CNF con los agentes de retención cuando la CNF se utiliza para mejorar las propiedades del papel.

En la primera parte de esta Tesis, la fuente de celulosa para la producción de CNF fue un residuo agrícola, concretamente pasta de tallos de maíz obtenida a partir del proceso organosolv. Se evaluó el beneficio potencial de la CNF sobre el papel reciclado comparándose con el obtenido con la CNF obtenida a partir de pasta kraft blanqueada de eucalipto, considerada como referencia. La CNF se aplicó a distintas pastas recicladas obtenidas tanto a partir de papel recuperado, con diferentes proporciones de periódico y revista, como de cartón, liso (“liner”) y ondulado (“fluting”). Además, se llevó a cabo una comparación entre los principales aditivos utilizados para la mejora de la resistencia del cartón reciclado, estableciendo estos resultados como referencia, para evaluar el efecto de la CNF como aditivo de resistencia en los cartones reciclados.

Una vez demostrada la capacidad de la CNF como agente de resistencia del papel y cartón reciclados, se estudió el efecto de la CNF sobre el proceso de floculación, la eficiencia del floculante utilizado y las propiedades de los flóculos formados en pasta reciclada. El proceso de floculación es clave para asegurar la retención de fibras, finos y cargas minerales. Además, las propiedades de los flóculos tienen una gran influencia en el drenaje y en la calidad del papel final. Por lo tanto, uno de los objetivos de esta Tesis Doctoral fue estudiar las interacciones entre la CNF y los floculantes, evaluando el efecto de dos tipos de CNF, obtenidas a partir de pastas de eucalipto y de maíz, sobre el proceso de floculación, utilizando tres sistemas de retención: sistema dual (formado por un coagulante y una poliacrilamida catiónica); polivinilamina; y almidón catiónico, considerado como referencia. Los resultados mostraron que la CNF interacciona con los floculantes de diferentes maneras, afectando al proceso de floculación y a las propiedades de los flóculos y, por tanto, a la retención, drenaje y calidad del producto. En teoría, la elevada superficie específica y la alta carga aniónica de la CNF sugieren una disminución en el tamaño de los flóculos, así como un aumento en el consumo de floculante. Sin embargo, los resultados obtenidos han demostrado que, en la mayoría de los casos, la CNF aumentó la estabilidad de la floculación permitiendo la adición de mayores dosis de floculante antes de alcanzar los efectos de sobredosificación. Además, la presencia de CNF aumenta el tamaño de los flóculos para una dosis determinada de polivinilamina; por tanto, la CNF podría mejorar la parte húmeda de la máquina de papel o reducir la dosis de floculante si se combina con el floculante óptimo y se añade la dosis adecuada. Estos resultados han contribuido a aumentar el conocimiento sobre el comportamiento de la CNF en la parte húmeda de la máquina de papel y han demostrado que la mejora en las propiedades mecánicas no se debe a la disminución del tamaño de los flóculos sino al aumento del número de interacciones entre la CNF y los diferentes componentes de la pasta, ya que la CNF sólo disminuyó la longitud media de cuerda máxima de las partículas al utilizar almidón catiónico en pasta de cartón ondulado reciclado pero no en presencia de otros floculantes.

El siguiente objetivo fue estudiar cómo la CNF y los distintos tipos de flóculos formados afectan a la retención, drenaje y calidad del producto. El tamaño nanométrico y la carga aniónica de la CNF hacen difícil su retención con las fibras de celulosa aniónicas. Por lo tanto, es necesario el uso de agentes de retención para retener la CNF y mejorar la calidad del papel. La mayoría de los autores coinciden que la CNF dificulta el proceso de drenaje durante la fabricación de papel siendo uno de los principales inconvenientes para la implementación de la CNF a escala industrial, además de su elevado coste. Por este motivo, en esta Tesis Doctoral se ha estudiado el efecto de la combinación sinérgica entre la CNF y diferentes sistemas de retención y su efecto sobre el proceso de retención y drenaje, así como sobre las propiedades mecánicas del papel. Además, también se ha estudiado la interacción entre la CNF y la materia disuelta y coloidal utilizando diferentes sistemas de retención. Tradicionalmente se busca un equilibrio entre retención, drenaje y una buena formación de la hoja que asegure unas altas propiedades mecánicas. El uso de la CNF puede ayudar a alcanzar este equilibrio utilizando el sistema de retención adecuado y la dosis óptima. El uso de chitosán como agente de retención permitió obtener los valores más altos de índice de carga de rotura, aumentando estos en presencia de CNF. La combinación de 1% CNF y 1 mg/g chitosán en pasta reciclada permitió obtener una alta resistencia a la tracción (aumento del 32,56%) sin afectar al drenaje abriendo nuevas oportunidades para usar este papel reciclado en aplicaciones con requerimientos mecánicos especiales.

También se ha estudiado una nueva estrategia para reducir el coste de la CNF basada en el conocimiento de los requerimientos mínimos de calidad de la CNF para poder ser utilizada como agente de refuerzo en las suspensiones papeleras, con el objetivo de minimizar sus costes de producción y adecuarlos a las necesidades requeridas. Se estudiaron los pretratamientos de refino, blanqueo y oxidación catalítica con TEMPO en la producción de CNF para evaluar su efecto sobre la calidad de la CNF obtenida por homogeneización y sobre su comportamiento como agente de resistencia del papel reciclado. Los resultados mostraron la dificultad de predecir el efecto de la CNF en función de sus propiedades y demostraron que es necesario la selección óptima de las materias primas y las condiciones de producción de la CNF para mejorar la resistencia del papel sin deteriorar el drenaje.

Los principales inconvenientes de utilizar CNF en sectores industriales de gran volumen, como es la fabricación de papel, son los elevados costes del producto debido a la gran cantidad de energía y productos químicos necesarios para la producción de la CNF, la dificultad para producir suspensiones nanocelulósicas uniformes, la dificultad de eliminación de agua y los problemas de bombeo al utilizar suspensiones de CNF con alta concentración. Además, también hay que considerar los costes de secado, transporte y dispersión. En esta Tesis Doctoral se ha estudiado, como una de las posibles soluciones, la producción de CNF *in situ* a partir de pasta de la propia fábrica evitando los costes asociados al secado y transporte, así como los problemas de dilución y dispersión de la CNF en la suspensión de fibras. Los resultados mostraron que la CNF se puede producir *in situ* a partir de fibras recicladas mediante un pretratamiento químico seguido de una homogeneización, aumentando el índice de carga de rotura del papel reciclado hasta un 30% al utilizar 3% de CNF.

Finalmente, se han desarrollado dos nuevas aplicaciones de la CNF en la industria del papel: como agente de control del "linting" y en la decoloración de aguas de proceso que contienen tintas en base acuosa.

El "linting", desprendimiento de material de la superficie del papel durante el proceso de impresión, es uno de los principales problemas de los papeles reciclados con alto contenido en cargas, ya que afecta tanto a la calidad del papel impreso como a la productividad de la rotativa. Los resultados

han demostrado que la presencia de 1,5% de CNF redujo en un 19-47% la tendencia al “linting” de los papeles reciclados con alta carga mineral. Esta reducción ofrece a los fabricantes de papel la oportunidad de aumentar el contenido en cargas del papel en un 3%, sin deteriorar su calidad de impresión. Además, también se evaluó el efecto de CNF de menor coste en el control del “linting”, producida a partir de residuos agroforestales (serrín de pino, serrín de eucalipto y triticale) mediante cocción con sosa-antraquinona y deslignificación antes del proceso de homogeneización. La CNF de bajo coste, producida a partir de serrín de pino, presentó un gran potencial como agente de control de “linting”, reduciendo cerca de un 50% la tendencia al desprendimiento de partículas, a la vez que mejoró la resistencia del papel reciclado en un 32,4%.

Dentro de la industria papelera, las tintas en base acuosa (o tintas flexográficas) son una alternativa medioambientalmente más sostenible que las basadas en disolventes orgánicos. Sin embargo, su utilización plantea nuevos retos para la industria, ya que permanecen disueltas en el agua limitando el proceso de reciclado de los papeles impresos con tintas flexográficas. Además, las tecnologías convencionales para su eliminación, como los procesos de flotación, adsorción, coagulación-floculación o procesos biológicos son generalmente ineficaces, costosos o pueden producir efectos negativos para la salud al utilizar metales pesados. Aunque algunas investigaciones han utilizado la CNF para la eliminación de aceites y contaminantes en las aguas de proceso, no se han encontrado estudios que la utilicen para el tratamiento de aguas que contengan este tipo de tintas hidrodispersables. En esta Tesis Doctoral se ha demostrado la viabilidad de decoloración de las aguas que contienen tintas flexográficas utilizando CNF en combinación con un floculante, concretamente una poliacrilamida catiónica (cPAM). Este tratamiento permitió reducir la concentración de tinta en las aguas en un 100%, para la ftalocianina azul de cobre; en un 87,5% para el negro de carbón; y en un 83,3% para el diarylide amarillo. Además, también se realizaron estudios de floculación para establecer el mecanismo de decoloración de las tintas en base acuosa.

ABSTRACT

Papermaking is a sustainable industrial sector in which paper recycling has been recognized as being of great importance. In Europe, 54% of the paper industry's feedstock comes from recovered paper, which corresponds to a paper recycling rate of 72% (CEPI 2015). However, one of the main problems in the utilization of secondary fibers is to maintain the quality levels of the paper products which is continuously increasing following customer demands. On the other hand, paper demand has decreased due to both economic recession and replacement of paper by other information supports, what results in a need to continuously reduce production costs in the sector to maintain competitiveness. Although the paper industry has tried to counterbalance the low quality of secondary fibers with the application of refining processes and the use of strengthening additives, the low mechanical strength of the papers remains the main source of customer complaints to paper manufacturers. It thus becomes necessary to explore new strategies to improve interfiber bonding. In this context **cellulose nanofibers (CNF)** have potential as alternative strengthening agent.

During the last decade, CNF have emerged as a new family of nanomaterials of great interest. That is due to their environmental advantages, including their production from renewable resources, their biodegradability, biocompatibility and their high potential availability. Moreover, CNF have many desirable properties, such as very high mechanical strength, elastic modulus and thermal stability; high surface area; low density and oxygen permeability (Lavoine *et al.* 2012; Osong *et al.* 2016). These properties makes the use of CNF a promising alternative for applications in different industrial sectors, such as papermaking, composites, packaging, electronic devices, coatings, biomedicine and automotive (Siro and Plackett 2010; Aspler *et al.* 2013; Zhou *et al.* 2014; Oksman *et al.* 2016).

CNF can be produced from different cellulose sources, most commonly hardwood and softwood virgin pulp (Eriksen *et al.* 2008; Taipale *et al.* 2010; González *et al.* 2012), but also pulps from usually valueless agroforestry residues (Petroudy *et al.* 2014). Therefore, the large amounts of wastes generated in agriculture and forestry, with high cellulose content, are considered as a potential good feedstock for the production of CNF, fact substantiated by the increase in the number of papers published on this topic in the last few years, 23 papers published in 2015 compared to 3 papers in 2012 (the number of articles in journals indexed in the ISI with the topics "wastes" and "nanocellulose" has been doubled each year since 2012). Moreover, local CNF production from agro-wastes could contribute to the goals of a circular economy and to the development of rural areas.

The forecast of the global CNF market estimates an annual production between 10,500 and 450,000 t/year in 2025 (Future Markets, Inc 2015) and the paper sector is expected to become one of the most important consumers of CNF, alongside the composites materials sector.

Different applications of CNF in paper industry have been proven in previous studies, such as reinforcing agents in papers (Eriksen *et al.* 2008; González *et al.* 2012), as coating additive in paper coating formulations (Osong *et al.* 2016) or as barrier agents in special papers (Lavoine *et al.* 2014; Lindström *et al.* 2014). However, in most studies however, CNF were produced from wood pulp and applied to virgin pulps. Furthermore, there are no studies addressing the effect of CNF on flocculation,

retention and drainage or the interaction of CNF with retention aids. In addition to the latter, the majority of studies used cationic starch to retain CNF, which is not a common retention aid in paper production.

Therefore, the main objective of this PhD Thesis is to generate new knowledge on the production of CNF from various cellulose sources and on the effects of CNF bulk addition into pulp suspensions aimed at recycled paper production. This Thesis focuses especially on flocculation, retention and drainage processes and on the interaction of CNF with retention aids, when the nanomaterial is used to enhance recycled paper properties.

In the first part of this Thesis, the cellulose source for the production of CNF was an agricultural waste, corn stalk pulp prepared by organosolv cooking. The potential benefits of corn CNF in recycled paper were assessed, and the results were compared with CNF from eucalyptus bleached kraft pulp as a reference. CNF was tested in several recycled pulps including recycled newsprint paper, with different proportions of recovered old newspaper (ONP) and recovered old magazine paper (OMG), as well as with combinations of old corrugated containers (OCC) fluting and liner. Moreover, a comparative study of the main conventional strength additives for recycled board fibers was carried out. The results of these strength additives were set as references to evaluate the effect of CNF as a novel potential strength additive.

Once the positive effect of CNF on recycled paper strength was demonstrated, a study to assess the effect of CNF on the flocculation process, flocculant efficiency and floc properties in the recycled pulp was carried out. Flocculation is the key to ensure the retention of fibers, fines and fillers. Furthermore, floc properties have a great influence on drainage and paper quality. Therefore, one of the objectives of this PhD Thesis was to study the interactions between CNF and flocculants by assessing the effect of two types of CNF, from eucalyptus and corn cellulose pulps, on the flocculation process induced by three different retention systems (a dual retention system, polyvinylamine and cationic starch as a reference). The results showed that CNF interacted with flocculants in different ways, affecting flocculation efficiency and floc properties. In theory, the high specific surface and high anionic charge of CNF would suggest a decrease in floc size and an increase in flocculant consumption, but on the contrary, the results obtained in this PhD Thesis have proved that in most cases CNF increased floc stability, while allowing the addition of a higher flocculant dose before reaching overdosing effects. Moreover, the presence of CNF increased the floc size for a given dose of polyvinylamine; CNF could then contribute to improve the wet-end in the paper machine or lead to reduced doses of flocculants if it is combined with the optimal flocculant and its optimal dose. The findings obtained have contributed to increase the knowledge on the behaviour of CNF in the wet-end of the paper machine and they have shown that the improvements in mechanical properties are not due to the decrease in floc size, since the presence of CNF only decreased the maximum mean chord length when cationic starch was added to the fluting pulp.

The next objective was to assess the effect that CNF and the different types of flocs formed have on retention, drainage and the quality of the final product. The nanometric size and anionic charge of CNF hamper their retention with anionic cellulose fibers. It is therefore necessary to use retention aids to retain the CNF and improve the quality of paper. Most authors agree with the fact that CNF lead to dewatering difficulties in papermaking applications and this is one of the important drawbacks for the implementation of CNF at industrial scale along with their high cost. In view of this, this PhD Thesis studied the synergistic combinations of CNF and several retention systems, considering different types

of flocculants and doses of both agents on the retention and drainage processes, as well as on the mechanical paper properties. The interactions between dissolved and colloidal material and CNF were also studied by using different retention systems. Traditionally, this interaction is sought so as to find an equilibrium between retention, drainage and good sheet formation, ensuring thus good mechanical properties. CNF could contribute to reach this equilibrium by using the right retention system and its optimum dose. The use of chitosan as retention agent resulted in sheets with the highest values of tensile index and these values increased by using CNF. The use of 1 wt.% CNF in the recycled pulp in combination with 1 mg/g chitosan could be a way to obtain sheets with superior tensile strength (an increase of 32.56% was achieved) and points to new opportunities for using recycled paper in applications with special mechanical requirements.

The present work also considered new approaches to reduce the costs of CNF based on establishing the relationships between the minimum CNF quality required to use them as reinforcement aid in pulp suspensions and make CNF a feasible alternative in the paper and board industries. Refining, bleaching and TEMPO-mediated oxidation pretreatments were applied to the pulps to assess the effects of these processes on the quality of CNF obtained by homogenization and on their behavior strengthening additives in recycled paper. The results showed the difficulty of predicting the effect on CNF based on their properties and demonstrated that it is necessary to undertake an optimum selection of raw materials and process conditions to produce CNF in order to improve paper strength without deteriorating the drainage process.

The main drawbacks of using CNF in industrial sectors handling large volumes, such as papermaking, are the cost of the product due to the large energy and chemical agents consumptions entailed with CNF production, the difficulties to produce uniform nanocellulosic suspensions, the difficulties to achieve a good dewatering and the problems associated to pump CNF at high concentration. Here it is also necessary to consider the cost for drying, transport and dispersion. A potential solution studied in this PhD Thesis is to produce CNF on-site from the mill pulp to avoid drying and transport costs, as well as dilution and dispersion problems. The results showed that CNF can be prepared on-site from recycled paper through chemical pretreatment followed by homogenization process increasing the tensile strength index up to 30% by adding 3 wt.% of CNF to the recycled pulp.

Finally, two novel applications of CNF for the paper industry have been developed: as linting control agent and as decolourization agent of water-based ink wastewaters.

Linting is caused by loose material on the paper surface and it is one of the greatest concerns for the high filler-loaded recycled papers, affecting the printed paper quality and the pressroom productivity. The results demonstrate that CNF dose of 1.5 wt.% reduced the linting propensity of high filler-loaded recycled papers between 19 and 47%. The magnitude of the reduction in linting propensity offers papermakers the opportunity to increase filler contents up to 3%, without deteriorating the quality of printing. Moreover, CNF produced from agricultural and forestry wastes (pine and eucalyptus sawdusts and triticale) using a low-cost manufacturing process based on soda-antraquinone cooking followed by delignification of the cellulose residues before mechanical homogenization was evaluated for linting control. Low-cost CNF have a great potential as linting control agents and strength additives reducing linting propensity up to near 50% using low-cost CNF obtained from pine sawdust while increasing the tensile index by 32.4% at the same time.

Water-based or flexographic inks in paper industry are more environmental favourable than organic solvents-based inks. However, their use also creates new challenges because they remain dissolved in water and alter the recycling process when water-based printed papers are used. Moreover, conventional deinking technologies such as flotation, adsorption, coagulation/flocculation or biological processes do not effectively remove inks, are expensive or have negative health impacts because of the use of heavy metal compounds. Although some researches have published the use of CNF as a water chemical to remove oils and pollutants, no reports were found for treating water-based printing ink wastewater. This PhD Thesis has shown the feasible decolourization of flexographic inks using CNF through its combination with a flocculant, namely cationic polyacrilamide (cPAM). Ink concentration reductions of 100%, 87.5% and 83.3% were achieved for copper phthalocyanine blue, carbon black and diarylide yellow pigments, respectively. Moreover, flocculation studies have been carried out to understanding the water-based ink solution decolourization mechanism.

NOMENCLATURA Y SIMBOLOGÍA

a:	Constante empírica de la ecuación de Staudinger-Mark-Houwink
AC:	Almidón catiónico
AFM:	Microscopía de fuerza atómica
APVA:	Polivinilamina anfotérica
C:	Concentración de la suspensión de CNF (g/L)
c:	Concentración de la suspensión de CNF (g/mL)
CB:	Celulosa bacteriana
C-CNF:	Celulosa nanofibrilada producida a partir de pasta de colza
CED:	Cuprietilendiamina
CMC:	Carboximetilcelulosa
CMF:	Celulosa microfibrilada
CNC:	Celulosa nanocristalina
CNF:	Celulosa nanofibrilada
cPAM:	Poliacrilamida catiónica
cPVA:	Polivinilamina catiónica
D:	Diámetro de las nanofibras (nm)
DC:	Demanda catiónica
DDA:	Analizador de Drenaje Dinámico
DDJ:	Vaso de drenaje dinámico
DQO:	Demanda química de oxígeno (mg/L)
ECF:	<i>"Elemental Chlorine-Free"</i> : Blanqueo libre de cloro elemental
E-CNF:	Celulosa nanofibrilada producida a partir de pasta kraft blanqueada de eucalipto
EDTA:	Ácido etilén-diamino tetracético
FBRM:	<i>"Focused Beam Reflectance Measurement"</i> : Técnica de medida por reflexión de haz enfocado
GP:	Grado de polimerización
GPAM:	Poliacrilamida glioxalada catiónica
IC:	Índice de cristalinidad
k:	Constante empírica, con valor de 0,13 para el sistema celulosa-CED
K _{DP} :	Constante empírica de la ecuación de Staudinger-Mark-Houwink
L:	Longitud de las nanofibras (μm)
L/D:	Relación de aspecto de las nanofibras (longitud/diámetro)
m:	Masa de pasta seca oxidada utilizada en la valoración conductimétrica para determinar el contenido de grupos carboxilo (g)
M-CNF:	Celulosa nanofibrilada producida a partir de pasta de tallos de maíz
MDC:	Materia disuelta y coloidal
Mec-CNF:	Celulosa nanofibrilada producida únicamente por homogeneización
MF:	Melamina formaldehído catiónica
N _{NaOH} :	Normalidad de la sosa (0,05 N)
N _{PDADMAC} :	Normalidad del PDADMAC (0,001 N)

OCC:	Cartón 100% reciclado
OCC1:	Capas exteriores lisas que forman el cartón ondulado (denominadas “liner”)
OCC2:	Capa ondulada interna del cartón multicapa (denominada “fluting”)
P:	Periódico 100% reciclado
PAM:	Poliacrilamida
PCC:	Carbonato cálcico precipitado
PDADMAC:	Poly dialil dimetil cloruro de amonio
Ps:	Masa seca de material nanofibrilado presente en el sobrenadante (g)
Pt:	Masa seca de la suspensión diluida de CNF al 0,1 % p/p antes de la centrifugación (g)
PVA:	Polivinilamina
R:	Revista 100% reciclada
SEM:	Microscopía electrónica de barrido
SRD:	Sistema de retención dual formado por coagulante y floculante (poliacrilamida catiónica)
SRT:	Sistema de retención tri-componente formado por coagulante, floculante (poliacrilamida catiónica) y bentonita
t:	Tiempo de elución de la suspensión diluida de CNF (s)
t ₀ :	Tiempo de elución de la mezcla disolvente (s)
TCT:	“Total Chlorine-Free”: Blanqueo totalmente libre de cloro
TEM:	Microscopía electrónica de transmisión
TEMPO:	2, 2, 6, 6, tetrametilpiridil-N-oxil
TMC:	Tamaño medio de cuerda (μm)
TMC ₀ :	Tamaño medio de cuerda antes de añadir el agente de retención (μm)
TMCe:	Tamaño medio de cuerda después de 3 min de producirse la floculación (μm)
TMCm:	Tamaño medio de cuerda máximo (μm)
V1:	Volumen equivalente de NaOH (mL) del primer tramo de la valoración conductimétrica para la determinación de los grupos carboxilo (ver figura 3.3)
V2:	Volumen equivalente de NaOH (mL) del segundo tramo de la valoración conductimétrica para la determinación de los grupos carboxilo (ver figura 3.3)
V _{PDADMAC} :	Volumen de PDADMAC (mL)
V _m :	Volumen de la suspensión diluida de CNF al 0,1 % p/p (L)
WRV:	“Water retention value”: Contenido de agua retenida o absorbida
λ_{max} :	Longitud de onda máxima
$[\eta]$:	Viscosidad límite de la suspensión diluida de CNF
$[\eta_0]$:	Viscosidad de la mezcla disolvente

1 INTRODUCCIÓN

1.1. PROPIEDADES Y CARACTERÍSTICAS DE LA CELULOSA NANOFIBRILADA

Las nanocelulosas han surgido durante la última década como una nueva familia de materiales fibrosos de altas prestaciones, abundantes y renovables, además de ser biodegradables y biocompatibles. Las nanocelulosas tienen un alto potencial de aplicación en diversos sectores industriales y en muchas áreas científico-técnicas de interés creciente con el fin de desarrollar nuevos materiales sostenibles.

El término nanocelulosas se refiere a todo un conjunto de diferentes materiales nanoestructurados de celulosa como son: la celulosa microfibrilada (CMF), **la celulosa nanofibrilada (CNF)**, la celulosa nanocristalina (CNC) y la celulosa bacteriana (CB). Las nanocelulosas tienen una superficie específica muy elevada y, por tanto, una gran capacidad de interacción con el medio circundante en el que se encuentren, como agua, compuestos inorgánicos, orgánicos y polímeros, nanopartículas y células vivas, lo que les permite abrir cientos de posibilidades en áreas de expansión para el desarrollo de nuevos productos sostenibles en el campo de los nanocomposites, así como para aplicaciones en medicina y otras ciencias de la salud.

Las aplicaciones potenciales de las nanocelulosas incluyen sectores industriales con alto volumen de producción (fabricación de cemento, automoción, textiles, envases o el papel y cartón) y sectores con una producción menor (cosmética, medicina o farmacia), así como numerosas aplicaciones, que en la actualidad están en fase de investigación y desarrollo, en distintos campos de aplicación (producción de modificadores reológicos, materiales aeroespaciales, sensores o materiales electrónicos). Este interés de la nanocelulosa, en especial de la CNF, ha ido creciendo a lo largo de los años y se pone de manifiesto en el número de artículos de investigación, patentes y revisiones que, de acuerdo con SciFinder, para el caso de la CNF, han pasado de 99 en 2005 a 609 en 2015. Las predicciones de mercado sitúan a la industria del papel como uno de los sectores que mayor demanda tendrá de nanocelulosas para la fabricación de sus productos.

La celulosa es el biopolímero más abundante de la tierra, pues integra la mayor parte de la biomasa del planeta. Se produce principalmente por plantas, hongos, bacterias y, en menor medida, por tunicados, que son pequeños animales marinos.

En las plantas, la celulosa es el principal componente de la pared celular junto con la hemicelulosa y la lignina. Durante el proceso de biosíntesis de las plantas, la celulosa se polimeriza y las cadenas resultantes se unen, mediante enlaces de hidrógeno, formando fibras elementales o nanofibras de celulosa. Estas nanofibras presentan dimensiones de 2 a 20 nm de diámetro y unos pocos micrómetros de longitud y en su estructura están presentes de 30 a 100 cadenas de celulosa. Además, cada nanofibra presenta regiones en las cuales las cadenas de celulosa se disponen de forma ordenada (cristalina), que le confieren una elevada resistencia, y de forma desordenada (amorfa), que le otorgan elasticidad. Las nanofibras posteriormente se ordenan en microfibras o fibras que se integran en la pared celular (**figura 1.1**).

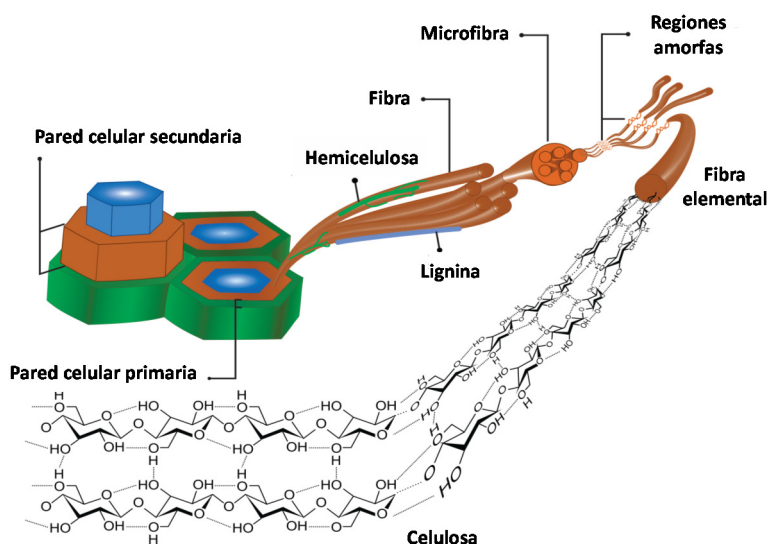


Figura 1.1 Estructura jerárquica de la celulosa extraída de plantas (Rojas y col. 2015)

La desestructuración mecánica de las fibras de celulosa conduce a la extracción de la CNF, formada por nanofibras o haces de nanofibras con partes amorfas y cristalinas, cuyos diámetros son del orden de 2 a 10 nm y longitudes en la escala del micrómetro, lo que implica una elevada relación de aspecto, Longitud (L)/Diámetro (D) ($L/D > 200$) (Lavoine y col. 2012). Por el contrario, la hidrólisis ácida de las fibras de celulosa provoca la ruptura de las regiones amorfas quedando sólo presentes las cristalinas, lo que reduce la longitud de la CNC, que presenta diámetros entre 3-50 nm y longitudes normalmente

inferiores al micrómetro, obteniéndose una baja relación de aspecto ($L/D= 10-100$) (Elazzouzi-Hafraoui y col. 2008; Moon y col. 2011; Jonoobi y col. 2015; Sinko y col. 2015).

Dentro de los nanomateriales celulósicos, también hay que considerar la CB, que difiere de los otros dos tipos de nanocelulosa, por ser sintetizada mediante procesos biotecnológicos a partir de bacterias aerobias. De todas ellas, la bacteria *Acetobacter xylinum* (o *Gluconacetobacter xylinus*) es la que presenta mayor capacidad productora de celulosa en condiciones de cultivo estáticas o agitadas. El intervalo de temperatura óptima para los cultivos es de 28-30°C, aunque la producción se puede llevar a cabo entre 20-35°C, el pH del medio de cultivo puede variar de 4,0 a 6,0 aunque el pH óptimo depende de la cepa productora (Huang y col. 2014; Mohite y Patil 2014; Campano y col. 2016).

Además de su naturaleza renovable, biodegradable y biocompatible, la CNF presenta interesantes propiedades, como dimensión nanométrica, alta estabilidad térmica, elevada resistencia mecánica y capacidad de retención de agua, propiedades específicas que justifican su utilización en numerosos productos y procesos. La **tabla 1.1** muestra la morfología y las propiedades específicas de la CNF en comparación con los otros nanomateriales celulósicos. En líneas generales, es importante considerar que las propiedades de la CNF dependen tanto de la fuente de celulosa como del método de producción (Alemdar y Sain 2008; Zimmermann y col. 2010). La principal fuente de celulosa en la producción de CNF es la fibra virgen (Jonoobi y col. 2015) de eucalipto (Tonoli y col. 2012), abedul (Liu y col. 2014) o pino (Xiao y col. 2015) aunque también se pueden utilizar residuos agroforestales (Chaker y col. 2014; Jonoobi y col. 2015), como paja de trigo (Alemdar y Sain 2008), tallos de maíz (Du y col. 2016), cáscara de banana (Pelissari y col. 2014; Khawas y Deka 2016), cáscara de soja (Alemdar y Sain 2008) o incluso a partir de CB (Campano y col. 2016). Además, se ha comprobado que el contenido de hemicelulosas y lignina de la materia prima influye sobre las propiedades finales de la CNF, ya que la presencia de hemicelulosas y un cierto contenido de lignina resulta beneficioso en la desestructuración mecánica de las fibras de celulosa (Ferrer y col. 2012; Chaker y col. 2013; Rojo y col. 2015; Delgado-Aguilar y col. 2016; Espinosa y col. 2016). En cuanto al procedimiento de producción de CNF, tanto el tipo de tratamiento mecánico como los tratamientos previos que normalmente se llevan a cabo, como oxidación catalítica con TEMPO (2, 2, 6, 6, tetrametilpiridil-N-oxil) (Besbes y col. 2011a), sulfonación (Liimatainen y col. 2013b), cationización (Pei y col. 2013) o el pretratamiento enzimático (Pääkkö y col. 2007; Qing y col. 2013; Hettrich y col. 2014; Tarrés y col. 2016) afectan substancialmente a las propiedades de la CNF.

Tabla 1.1 Morfología y propiedades de la celulosa CNF comparada con la CB y la CNC

Propiedades	Parámetros	CB	CNF	CNC	Ref. CB	Ref. CNF	Ref. CNC
Morfología y estructura	D (nm)	Nanofibra: 1,5-4	Nanofibra: 2-10	3-50	Ross y col. 1991; Gardner y col. 2008; Ruka y col. 2013	Lavoine y col. 2012	Peng y col. 2011
		Microfibra: 40	Microfibra: 20-60				
	L (µm)	1-9	>2	0,1-1	Huang y col. 2014	Lavoine y col. 2012	Siqueira y col. 2010; Moon y col. 2011; Peng y col. 2011;
	L/D	667-6000	>200	2-167			
	Estructura	Cultivo estático: Malla 3D entrelazada	Nanofibras entrelazadas "espaguetti" Gel Nanopapel	Suspensión. Líquido quiral nemático	Ruka y col. 2013; Huang y col. 2014	Henriksson y col. 2008; Lavoine y col. 2012; Oson y col. 2016	Habibi y col. 2006
		Cultivo agitado: Aglomeración amorfa			Klemm y col. 2001; Pecoraro y col. 2007		

Tabla 1.1 Morfología y propiedades de la celulosa CNF comparada con la CB y la CNC (continuación)

Propiedades	Parámetros	CB			CNF		CNC		Ref. CB	Ref. CNF	Ref. CNC
Propiedades físicas	Índice de cristalinidad (IC)	84-89%			40-78%		85-100%		Czaja y col. 2004; Huang y col. 2014	Czaja y col. 2004; Lavoine y col. 2012; Huang y col. 2014	Moon y col. 2011
	Grado de polimerización (GP)	300-10000			200-10000		140-6000		Gardner y col. 2008; Surma-Slusarska y col. 2008; Vitta y Thiruvengadam 2012	Siro y Plackett 2010; Zimmermann y col. 2010; Lavoine y col. 2012	Habibi y col. 2006
	Porosidad	Microporos, nanoporos			Microporos, nanoporos~20%		-		Vitta y Thiruvengadam 2012	Lavoine y col. 2012; González y col. 2013	-
Propiedades térmicas	Etapas de degradación	1ª	2ª	3ª	1ª	2ª	1ª	2ª	El-Saied y col. 2008; Mohite y Patil 2014	Alemdar y Said 2007	El-Saied y col. 2008; Mohite y Patil 2014
	Rango de temperatura de descomposición (°C)	250-399	399-500	500-561	290-375	550	274-354	448-522			
	Temperatura correspondiente a la máxima pérdida de peso (°C)	350	496	525	325	550	333	521			
	Energía de activación (kJ/mol)	96	167	794	-	-	246	364			
	Total energía de activación (kJ/mol)	1058			-		609				
Propiedades mecánicas	Resistencia a la tracción (MPa)	200-2000			2-2000		7500-7700		Iguchi y col. 2000; Pecoraro y col. 2007; Gardner y col. 2008; Vitta y Thiruvengadam 2012	Siro y Plackett 2010; Lavoine y col. 2012; Vitta y Thiruvengadam 2012	Moon y col. 2011
	Módulo de Young (GPa)	15-138			13-180		130-250		Vitta y Thiruvengadam 2012	Eichhorn y col. 2010; Lavoine y col. 2012; Vitta y Thiruvengadam 2012	Siqueira y col. 2010; Moon y col. 2011
Capacidad de absorción de agua	Capacidad de retención de agua	100-400			2-30		0.4-0.9		Shezad y col. 2010; Vitta y Thiruvengadam 2012; Mohite y Patil 2014	Spence y col. 2010	Tomer y col. 2001
	Capacidad de rehidratación	Baja			Baja		-			Spence y col. 2010	-
Propiedades ópticas	Transmitancia	>95%			46-90%		>90%		Huang y col. 2014	Siro y Plackett 2010; Spence y col. 2010	Ma y col. 2011; Wang y col. 2013
Propiedades acústicas	Velocidad sónica	Alta (~aluminio)			Alta		-		Iguchi y col. 2000	Jahangiri y col. 2016	-
	Pérdida dinámica	Baja			-		-				
Otras propiedades	Biocompatibilidad	Limitada actividad antimicrobiana/antibacteriana									
	Biodegradabilidad	Alta									
	Solubilidad*	- N-metil morfolina N-óxido (NMMO) - Cloruro de litio (LiCl) / N,N-dimetil acetamida (DMAC) - Líquidos iónicos - N, N-dimetilacetamida (DMAC)			- ZnCl ₂ (3H ₂ O) - LiOH/urea/tiourea - Disolventes orgánicos hidrófobos: hexano, tolueno, Diclorometano. - N, N-dimetilformamida (DMF)			Y. Chen y col. 2011; Gao y col. 2011; Lu y Shen 2011; Tome y col. 2011			Gardner y col. 2008; George y col. 2014; Wu y col. 2014

*Todos los nanomateriales celulósicos sin modificación son solubles en los mismos compuestos.

Fuente: adaptado de C. Campano, A. Balea, A. Blanco y C. Negro (2016) *Cellulose* 23(1), 57-91.

Morfología y estructura

Las dimensiones de la CNF, tanto el D como la L, dependen de la fuente de celulosa y del método de producción de las misma. Cada fuente de celulosa de partida presenta fibras de diferente calidad, longitud y cantidad de residuos de lignina y hemicelulosa. Además, la intensidad y el grado de desestructuración de cada método de producción de CNF es distinto dependiendo del tipo de tratamiento mecánico utilizado y del posible pretratamiento de las fibras (Jonoobi y col. 2015). Las dimensiones típicas de la CNF producida en un homogeneizador son de 20-40 nm de ancho y algunos micrómetros de largo, mientras que con el pretratamiento de oxidación catalítica con TEMPO pueden obtenerse diámetros inferiores de 3-5 nm (Saito y col. 2007; Eichhorn y col. 2010). Por este motivo, es difícil comparar con precisión las dimensiones de la CNF, ya que cada investigación se ha realizado bajo unas condiciones muy concretas tanto de materia prima como de producción.

Para la determinación de las dimensiones de la CNF se utilizan técnicas de análisis morfológico, como la microscopía electrónica de barrido (SEM) o de transmisión (TEM) y la microscopía de fuerza atómica (AFM). Estas técnicas, en combinación con el análisis de imagen, pueden proporcionar información sobre el diámetro (anchura) de las nanofibras, mientras que la determinación de su longitud es más complicada ya que las nanofibras, debido su elevada superficie específica y reactividad, suelen formar un entramado complejo entre ellas, siendo difícil su aislamiento individual (Zimmermann y col. 2010).

A diferencia de la CNF, la CB presenta longitudes mayores, ya que las nanofibras se forman a partir de la membrana citoplasmática de las células formando un entramado fibroso con nanofibras más largas y compactas, hecho que incrementa notablemente su relación de aspecto (Ross y col. 1991; Ruka y col. 2013; Huang y col. 2014). La CNC presenta longitudes normalmente inferiores al micrómetro debido a que el mecanismo de rotura de las nanofibras, a través de la hidrólisis ácida de las regiones amorfas, causa una reducción significativa en la longitud (Moon y col. 2011; Peng y col. 2011). La **figura 1.2** muestra los principales tipos de nanomateriales celulósicos.

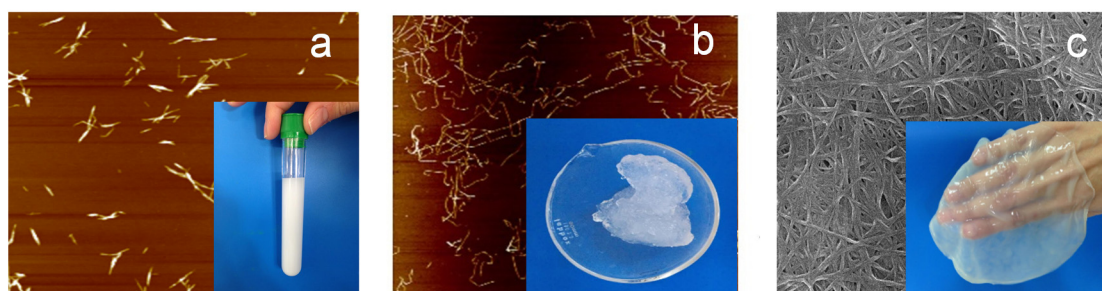


Figura 1.2 Tipos de nanomateriales celulósicos: a) CNC, b) CNF y c) CB. Fuente: Balea y col. (2016)

En cuanto a la estructura de la CNF, muchos autores la han descrito como un entramado de nanofibras similar a los espaguetis (Osong y col. 2016) con estructura de gel pseudoplástico, en caso de contener agua, y de película (*“films”*) o aerogel (*“foam”*), si se ha deshidratado (M. Henriksson y col. 2008). A diferencia de la CNF, la CNC se presenta como una suspensión de nanocristales que se organizan en forma de hélice, líquido cristalino quiral nemático (Habibi y col. 2010) y la CB, según imágenes de SEM, presenta una estructura 3D de malla entrelazada en cultivo estático (Ruka y col. 2013; Huang y col. 2014) o de aglomeración amorfa en cultivo agitado (Klemm y col. 2001; Pecoraro y col. 2007).

Cristalinidad

El índice de cristalinidad (IC), determinado normalmente por difracción de rayos X, se define como la relación entre la difracción de la parte cristalina y la difracción total de la muestra. Tal y como muestra la **tabla 1.1**, de todos los nanomateriales celulósicos, la CNC presenta el valor más alto a causa de la eliminación de las partes amorfas (Moon y col. 2011). En el caso de la CNF, el IC se ve reducido por la presencia de regiones amorfas, cuyo valor varía entre 40-78% en función de la fuente de celulosa. Por ejemplo, a partir de paja de trigo y de cáscara de soja se ha obtenido CNF con altos IC de 78% y 70%, respectivamente (Alemdar y Sain 2008); mientras que la CNF a partir de pulpa de remolacha presenta valores muy bajos, aproximadamente de 30-40% (Heux y col. 1999). Iwamoto y col. (2007) determinaron como variaba el IC de la CNF con el número de pases a través de un molino como tratamiento mecánico. Según sus resultados, el IC disminuye al aumentar el número de pases, hecho que puede explicarse por la hornificación de las nanofibras sometidas a altas fuerzas de cizallamiento. Saito e Isogai (2004) demostraron que tras la oxidación catalítica con TEMPO tanto el IC (59-92%) como el tamaño de los cristales de la celulosa (3,2-6,2 nm) permanecen prácticamente invariables respecto a la celulosa nativa. Por otro lado, la CB tiene una cristalinidad superior a la CNF a causa de la naturaleza de la celulosa producida a partir de bacterias (Czaja y col. 2004).

Grado de polimerización

El grado de polimerización (GP), que se define como el número de unidades de anhidroglucosa presentes en la cadena de celulosa, está relacionado con la longitud y el grado de cristalinidad del material nanocelulósico (Gardner y col. 2008). De los tres nanomateriales celulósicos, el GP de la CB suele ser el más alto debido a que sus nanofibras son más largas y presentan regiones cristalinas más ordenadas, seguido de la CNF y de la CNC (Habibi y col. 2006; Siro y Plackett 2010). El GP es un parámetro útil para predecir el comportamiento de la CNF cuando se emplea como componente de refuerzo en diferentes matrices, ya que valores altos se suelen correlacionar con una mayor resistencia a la tracción (Henriksson y col. 2007). El tratamiento mecánico para la obtención de la CNF reduce significativamente el GP entre un 30-50%, aunque esta reducción puede ser incluso mayor dependiendo de la fuente de celulosa de partida (Henriksson y col. 2007). Los valores típicos de GP para cada una de las nanocelulosas se muestran en la **tabla 1.1**.

Propiedades térmicas

Los materiales celulósicos se caracterizan por una rápida degradación térmica a temperaturas relativamente bajas, es decir, por debajo de 400°C (Hajaligol y col. 2001). Los estudios de degradación térmica de los nanomateriales celulósicos son fundamentales para establecer su viabilidad dentro del sector de los materiales compuestos termoplásticos. La degradación térmica de las fibras celulósicas depende de su estructura y composición química. Estudios recientes han demostrado que altos contenidos de compuestos extractivos, los cuales se asocian con un menor IC, pueden acelerar la descomposición térmica y reducir la estabilidad térmica de las fibras (Poletto y col. 2012; Ornaghi y col. 2014).

Las propiedades térmicas de la CNF procedentes de paja de trigo y de cáscaras de soja (Alemdar y Sain 2008) se han comparado con la CNC y la CB, esta última producida a partir de *Acetobacter xylinum* utilizando como medio de cultivo melaza de caña de azúcar (El-Saied y col. 2008). Los termogramas de la CNF y CNC muestran dos etapas de degradación: una primera etapa correspondiente a la descomposición de la celulosa (etapa de volatilización) y una segunda etapa consecuencia de la rápida volatilización, oxidación y formación del correspondiente residuo carbonoso (etapa carbonosa). En el caso de la CB se producen tres etapas de degradación, las dos primeras relacionadas con la descomposición de la celulosa y la tercera con la formación del residuo carbonoso. Como se muestra en la **tabla 1.1**, la CNF inicia el proceso de degradación entre 40 y 16°C después que la CB y CNC, respectivamente. La mayor temperatura de degradación de inicio, obtenida por la CNF, refleja un mejor comportamiento térmico.

Propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas de las nanofibras, junto con el GP o el IC son parámetros muy importantes a considerar cuando las CNF van a emplearse como material de refuerzo en distintas matrices. La CNF presenta valores de resistencia a la tracción entre 2-2.000 MPa y de módulo de Young entre 13-180 GPa. Sin embargo, la CNF suele presentar propiedades mecánicas ligeramente inferiores a la CB debido principalmente a la menor longitud de sus nanofibras, lo que disminuye el área superficial de las fibras, y también porque, como se ha indicado, suele presentar menor cristalinidad (Lavoine y col. 2012).

De todos los nanomateriales celulósicos, la CNC es la que presenta las mejores propiedades mecánicas debido a la eliminación de las partes amorfas de las nanofibras, con valores de resistencia a la tracción entre 7.500-7.700 MPa y de módulo de Young entre 130 a 250 GPa (Siqueira y col. 2010; Moon y col. 2011). Estos valores están al mismo nivel que la fibra de carbono de TORAYCA® T1000G, uno de los materiales con mejores propiedades mecánicas del mundo, 6.370 MPa para la resistencia a la tracción y 294 GPa para el módulo de Young (Toray Carbon Fibers America, Inc., hoja de especificaciones nº. CFA-008, TORAYCA® T1000G). Sin embargo, la aplicación de la CNC como refuerzo de materiales poliméricos es inferior a la que le correspondería teóricamente por sus excelentes propiedades mecánicas debido a que la naturaleza hidrofílica de la CNC presenta incompatibilidades con muchas matrices poliméricas más hidrofóbicas y a la dificultad de dispersión de los nanocristales (D.S. Li y col. 2010).

Capacidad de retención de agua

La CNF se caracteriza por su alta capacidad de absorción de agua medida normalmente como el contenido de agua retenida o absorbida ("Water retention value" WRV) conforme a la norma TAPPI UM 256. Saito e Isogai (2005) han demostrado que la oxidación catalítica con TEMPO incrementa la capacidad de las nanofibras para hincharse y retener agua. Además, tanto el tratamiento mecánico, debido a la fibrilación producida, como los bajos contenidos en lignina incrementan el WRV de la CNF (Spence y col. 2010).

Tal y como muestra la **tabla 1.1**, la capacidad de absorción de agua de la CNF presenta un valor intermedio con respecto a la CB y la CNC, dado que el área superficial de la CNF es intermedio. La CB presenta un elevado WRV debido a su estructura porosa.

Propiedades ópticas

La transmitancia de los nanomateriales celulósicos es otra propiedad importante sobre todo cuando se van a utilizar en compuestos ópticamente transparentes. En el caso de la CNF, la transmitancia se considera una medida indirecta del rendimiento de producción ya que la presencia de impurezas y agregados producen una absorción de luz, reduciendo de este modo el valor de transmitancia (Siro y Plackett 2010; Spence y col. 2010). Por otra parte, la CNC debido a su alto IC y corta longitud, presenta valores de transmitancia generalmente más altos que la CNF (Luna-Martinez y col. 2011; Geng y col. 2012).

Biocompatibilidad y biodegradabilidad

La CNF se caracteriza por ser biocompatible y biodegradable utilizándose ampliamente dentro del sector biomédico y farmacéutico. Sin embargo, la actividad antimicrobiana de los nanomateriales celulósicos no es suficientemente alta para su aplicación como nuevos biomateriales funcionales, como por ejemplo los apósitos para heridas (Jorfi y Foster 2015). No obstante, su enorme potencial ha impulsado numerosos estudios basados en la introducción de determinados componentes y/o modificaciones funcionales de la celulosa para impartir propiedades antimicrobianas. Algunos ejemplos para la obtención de nanomateriales celulósicos antimicrobianos consisten en incorporar en la red celulósica polímeros de tipo N-halamina (Sun y col. 2010), nanopartículas de cúrcuma (Raghavendra y col. 2014) o metales como el oro, la plata o el cobre (George y col. 2014; Wu y col. 2014). Además, la adición de determinadas cadenas de polímeros a la superficie de la celulosa ("grafting"), como grupos amino alquilo (Fernandes y col. 2013), 2-bencil-4-clorofenol (Cassano y col. 2013), L-cisteína (Caldeira y col. 2013) o diclorofenaco (Cassano y col. 2010) proporcionan también propiedades antimicrobianas.

1.2. MÉTODOS DE PRODUCCIÓN DE LA CELULOSA NANOFIBRILADA

Los métodos de producción de la CNF se basan principalmente en tratamientos mecánicos de la suspensión fibrosa precedidos normalmente por pretratamientos químicos o enzimáticos.

A su vez, la suspensión fibrosa de partida se obtiene a partir de métodos químicos y/o mecánicos dependiendo de la fuente de celulosa de origen y de la calidad de la pasta final que se desea obtener. Los métodos químicos, que producen las llamadas pastas químicas, se basan fundamentalmente en la disolución química de la lignina sin dañar sustancialmente las fibras celulósicas. Con estos procesos es posible eliminar la mayoría de los componentes no fibrosos alcanzando rendimientos del 40-55%. Las pastas químicas tradicionales se pueden producir en medio alcalino (por ejemplo, pasta al sulfato o kraft) o en medio ácido (por ejemplo, pasta al sulfito). Otros procesos químicos de interés, por la utilización de disolventes orgánicos libres de azufre, son los organosolv los cuales se han aplicado, con distinto éxito, a todo tipo de fuentes de celulosa. El principal inconveniente de los procesos organosolv son las altas presiones de operación necesarias lo cual implica elevados costes de construcción de los equipos y de operación. Por tanto, su aplicación está directamente vinculada a las actuales presiones medioambientales y a la existencia de fuentes celulósicas de bajo coste, como los residuos agroforestales. Por otro lado, la pasta obtenida a partir de procesos mecánicos presentan mayor rendimiento (>85%) que la pasta química, ya que la lignina no se disuelve totalmente. Los procesos

mecánicos (por ejemplo refino, molienda o cilindro rotatorio abrasivo) requieren gran cantidad de energía y proporcionan una pasta con menos resistencia que la obtenida por procedimientos químicos.

Algunas veces se combinan ambos métodos como es el caso de los refinados con tratamiento químico (por ejemplo bisulfito sódico, sosa...), durante o después del refinado. Las pastas así producidas se denominan mecánico-químicas y termomecánico-químicas, si el refino se ha producido a alta temperatura (Ek 2009; Bajpai 2012).

Las pastas obtenidas suelen someterse a un proceso de blanqueo en una o varias etapas para reducir el contenido de lignina. Cada etapa de blanqueo se define por su agente blanqueante, el pH, la temperatura y la duración. Después de cada una de ellas, la pasta se lava con agentes básicos para eliminar los agentes blanqueantes y la lignina. A partir de los años 90, se han desarrollado métodos de blanqueo libres de cloro elemental (ECF “*Elemental Chlorine-Free*”) donde se sustituye el Cl₂ por dióxido de cloro (ClO₂). Sin embargo, la tendencia actual en el blanqueo de pastas se basa en nuevas secuencias de blanqueo totalmente libres de cloro (TCT “*Total Chlorine-Free*”) basadas en oxígeno (O₂), ozono (O₃), enzimas, peróxido de hidrógeno (H₂O₂), perácidos y agentes quelantes, como el ácido etilén-diamino tetracético (EDTA) (Suess 2010; Bajpai 2013).

Desde la primera producción de microfibras de celulosa hace más de 30 años (Herrick y col. 1983; Turbak y col. 1983), se han utilizado distintas fuentes de celulosa (**tabla 1.2**). De todos ellos, los residuos agroforestales constituyen una alternativa muy ventajosa ya que permite un aprovechamiento integral y sostenible de los recursos, obteniendo productos de mayor valor añadido. Además, en muchas ocasiones, las nanofibras de celulosa de derivados agrícolas son más fáciles de separar que las procedentes de la madera reduciendo así el consumo energético de la producción (Jonoobi y col. 2015).

Tabla 1.2 Fuentes de celulosa para la producción de CNF

	Fuentes de celulosa	Referencias
Madera	Blandas: pino, abeto...	Abe y Yano 2009; Besbes y col. 2011b; Janardhnan y Sain 2011
	Duras: eucalipto, abedul, álamo...	Taipale y col. 2010; Besbes y col. 2011a; Besbes y col. 2011b; W.S. Chen y col. 2011; Janardhnan y Sain 2011; González y col. 2012; Tonoli y col. 2012; Liimatainen y col. 2013b
Plantas y cultivos	Abacá	Alila y col. 2013
	Algodón	Teixeira y col. 2010; Munk y col. 2015
	Bambú	Wang y col. 2016; Xie y col. 2016
	Cáñamo	Wang y col. 2007; Alila y col. 2013
	Ficus	Malainine y col. 2003; Malainine y col. 2005
	Jacinto de agua (<i>Eichhornia crassipes</i>)	Sundari y Ramesh 2012
	Lino	Alila y col. 2013
	Patata	Dufresne y col. 2000; Abe y Yano 2009
	Remolacha	Dufresne y col. 1997; Dinand y col. 1999; Li y col. 2014
	Sisal	Moran y col. 2008; Alila y col. 2013; Trifol y col. 2017
Yute	Alila y col. 2013	

Tabla 1.2 Fuentes de celulosa para la producción de CNF (continuación)

Fuentes de celulosa	Referencias
Bagazo de caña de azúcar	Li y col. 2012
Banana (tallos)	Zuluaga y col. 2009
Cáscara de limón	Rondeau-Mouro y col. 2003
Cáscara de soja	Wang y Sain 2007c; Alemdar y Sain 2008
Colza (tallos)	Chaker y col. 2014
Corteza de madera	Nair y Yan 2015
Hojas de piña	Cherian y col. 2010
Maíz (cáscara, tallos...)	Rondeau-Mouro y col. 2003; Du y col. 2016; Chaker y col. 2014
Paja de arroz	Abe y Yano 2009; Chaker y col. 2014
Paja de trigo	Alemdar y Sain 2008
Tabaco	Tuzzin y col. 2016
Triticale	Boufi y Gandini 2015
Animales	
Exoesqueletos (gambas, cangrejos...)	Ifuku 2014
Tunicados	Iwamoto y col. 2009
Otros	
Bacterias (obtención de CB)	Campano y col. 2016

Durante estas décadas se han desarrollado diferentes métodos de producción basados principalmente en la aplicación de pretratamientos previos a la desestructuración mecánica cuyo objetivo principal es reducir el consumo energético. Algunos de estos pretratamientos, que se detallarán en el capítulo 1.2.2 son: la oxidación catalítica con TEMPO (Saito y col. 2007), procesos enzimáticos (Henriksson y col. 2007; Pääkkö y col. 2007), carboximetilación (Siró y col. 2011; Ankerfors 2012) y la hidrólisis ácida suave (Zimmermann y col. 2004). La **figura 1.3** muestra el esquema de producción de CNF.

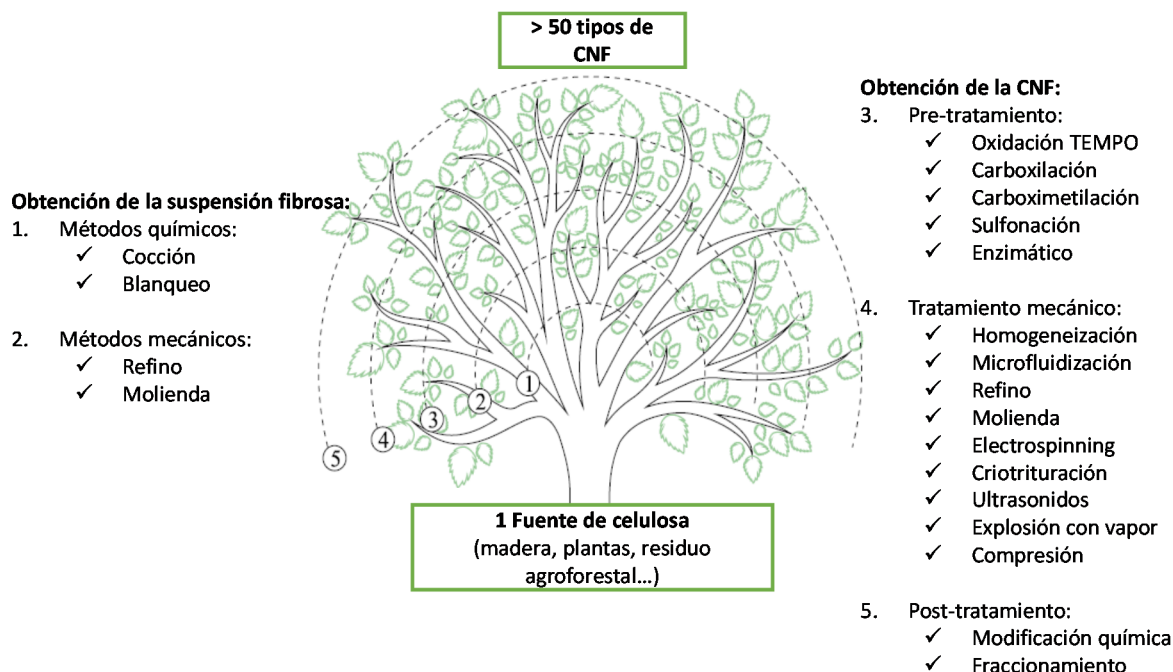


Figura 1.3 Esquema de producción de CNF. Fuente: adaptado de Nechporchuk y col. (2016)

1.2.1. Tratamientos mecánicos

Para la producción de CNF se han usado principalmente homogeneizadores, microfluidizadores, refinados y molinos (“grinder”) (Khalil y col. 2014) aunque también pueden utilizarse otros tratamientos, como electrohilado o “electrospinning” (Huang y col. 2003; Li y Xia 2004), ultrasonidos (Zhao y col. 2007; W.S. Chen y col. 2011; Mishra y col. 2012), criotrituración (Alemdar y Sain 2008) o explosión con vapor (Abraham y col. 2011; Deepa y col. 2011) (tabla 1.3).

Tabla 1.3 Principales tratamientos mecánicos para la producción de CNF

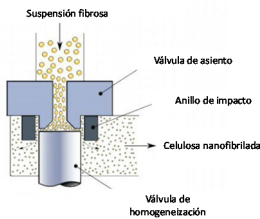

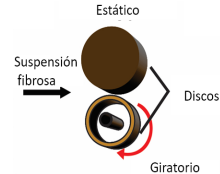


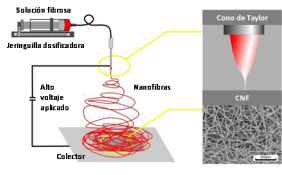


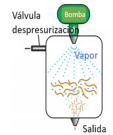
Equipo/esquema	Descripción	Condiciones	Comentarios	Ref.
<p>Homogeneizador</p> 	<p>Proceso a alta presión. La presión se aplica por el eje de la válvula, que cierra el espacio ajustable entre el anillo de impacto y la válvula de asiento; ambas con superficies con barras y ranuras.</p> <p>La suspensión fibrosa pasa a través de la válvula de homogeneización a alta velocidad lo que provoca un descenso de la presión, así como un aumento de la turbulencia, incremento de la temperatura, de las fuerzas de impacto y de las fuerzas de cizalla.</p>	<p>Alta presión: 30-150 MPa</p> <p>nº de pases</p> <p>Demanda energética: 12.000-70.000 kWh/t</p> <p>C_{entrada} (%): 1-3</p>	<p>Las fibras son sometidas a tensiones cíclicas.</p> <p>Cambios irreversibles en las fibras, aumentando su potencial de enlace mediante la modificación del tamaño y morfología de las mismas.</p> <p>El grado fibrilación depende de la presión aplicada y del número de pases.</p>	<p>Floury y col. 2004;</p> <p>Nakagaito y Yano 2004;</p> <p>Jacquet y col. 2013</p>
<p>Microfluidizador</p>  <p>(a) Microfluidizador</p> <p>(b) Cámara en forma de Z</p>	<p>La suspensión de las fibras se coloca en un depósito de entrada y mediante una bomba intensificadora, que provee alta presión, se impulsa a una cámara de interacción donde la pasta circula a través de una serie de microcanales fijos alcanzando altas velocidades y produciéndose así la desfibrilación.</p> <p>A la salida de la cámara de interacción se coloca un cambiador de calor que enfría la corriente de salida hasta temperatura ambiente.</p>	<p>Muy alta presión >100 MPa</p> <p>nº de pases</p> <p>C_{entrada} (%): 1-3</p> <p>Demanda energética: 500-2.550 kWh/t</p> <p>Máxima velocidad de flujo: 400 m/s</p> <p>Cámaras en forma de Z o Y: 400, 200 y 100 µm</p>	<p>Las altas fuerzas de cizalla que se generan dentro del flujo capilar favorecen la desfibrilación, la dispersión uniforme de la partícula y la formación de suspensiones estables.</p> <p>El grado de fibrilación depende del tamaño de la cámara (mayor fibrilación cuanto menor es el tamaño) y del nº pases.</p>	<p>Taipale y col. 2010;</p> <p>Lavoine y col. 2012;</p> <p>Abdul Khalil y col. 2014</p>
<p>Refino</p>  	<p>Los refinados poseen un disco estático y otro en rotación que al pasar la suspensión celulósica provocan fuerzas de cizalla que permiten la separación de las fibras de celulosa.</p>	<p>Alta presión: 30-50 MPa</p> <p>Elevado coste energético debido al elevado nº de pases (16-30 veces).</p> <p>C_{entrada} (%): >3</p>	<p>El refino convencional de alta presión usado en la preparación de la pasta kraft puede ser utilizado para la obtención de CNF.</p> <p>Refino PFI son necesarias 125.000 rev. para obtener CNF; valor energético entre 50-100 veces superior al que se requiere para refinar el mismo tipo de suspensión en la fabricación de papel.</p> <p>Fácil implementación industrial.</p> <p>Evaluación actualmente de refinados de baja consistencia para reducir los consumos energéticos.</p>	<p>Nakagaito y Yano 2004;</p> <p>Chakraborty y col. 2005;</p> <p>Osong y col. 2016</p>
<p>Molienda o “grinder”</p>  <p>Equipo de molienda tipo “Supermasscolloider” o Masuko</p>	<p>Los métodos de molienda son similares a los del refino aunque, en este caso, el tamaño de paso de la suspensión fibrosa es menor y tanto rotor como estator son normalmente cerámicos.</p> <p>El principio de funcionamiento mecánico se basa en fuerzas de fricción y de impacto entre las ranuras del rotor, el estator y las fibras, así como entre las fibras.</p>	<p>Alta presión</p> <p>C_{entrada} (%): 2-5 (se puede llegar a 10)</p>	<p>Fácil implementación industrial: tecnología sencilla y robusta</p> <p>Reducción de atascos durante el proceso de producción de CNF.</p> <p>Posibilidad de reducir los costes de producción de la CNF a escala industrial.</p>	<p>Taniguchi y Okamura 1998;</p> <p>Ifuku 2014;</p> <p>Josset y col. 2014;</p> <p>Lahtinen y col. 2014;</p> <p>Nair y Yan 2015;</p> <p>Osong y col. 2016;</p> <p>Tuzzin y col. 2016</p>

Tabla 1.3 Principales tratamientos mecánicos para la producción de CNF (continuación)

Equipo/esquema	Descripción	Condiciones	Comentarios	Ref.
<p>Electrohilado o "electrospinning"</p> 	<p>Producción de CNF por inducción electrostática mediante un estiramiento coaxial de la suspensión celulósica.</p> <p>En esta técnica, se precisa de un capilar a través del cual es expulsada la solución fibrosa y de una fuente de alto voltaje con dos electrodos, los cuales deben conectarse uno en el lugar de salida de la solución y otro directamente al plato colector donde se depositarán las nanofibras tras la evaporación del disolvente.</p>	<p>Parámetros de control del proceso: campo eléctrico, concentración de la solución, tiempo, presión ejercida por la jeringuilla, distancia desde la salida del capilar al colector.</p> <p>Otros factores que influyen: humedad y velocidad del aire durante el proceso de producción.</p>	<p>Método versátil.</p> <p>El diámetro de las nanofibras y el espesor de la malla formada en el colector pueden modificarse a través de los parámetros de control.</p>	<p>Huang y col. 2003; Li y Xia 2004</p>
<p>Ultrasonidos de alta intensidad</p> 	<p>Generación de fuerzas hidrodinámicas que permiten la obtención de CNF.</p> <p>En este proceso se producen vibraciones en las fibras de celulosa y se generan millones de burbujas microscópicas en el agua de la suspensión que sufren rapidísimos procesos de expansión y colapso rompiendo la estructura celular y liberando las fibrillas de celulosa.</p>	<p>$C_{entrada}$ (%): 0,2-0,5</p>	<p>Baja concentración de la suspensión fibrosa.</p> <p>No permite producción a gran escala.</p>	<p>W.S. Chen y col. 2011; Khalil y col. 2014; Wang y col. 2016; Xie y col. 2016</p>
<p>Criotrituración</p> 	<p>Congelación de las fibras de celulosa con nitrógeno líquido. Los cristales de hielo generan fuerzas cortantes que presionan las paredes celulares de las fibras causando la ruptura, y por tanto, la liberación de las nanofibras</p>	<p>Baja temperatura (N₂ líquido)</p>	<p>Combinación con otros tratamientos mecánicos: las fibras obtenidas se dispersan posteriormente en agua empleando un desintegrador y, en algunas ocasiones, se someten a una posterior fibrilación a alta presión.</p> <p>No permite producción a gran escala.</p>	<p>Chakraborty y col. 2005; Siro y Plackett 2010; Janardhnan y Sain 2011; Sundari y Ramesh 2012</p>
<p>Explosión con vapor</p> 	<p>La suspensión fibrosa se pone en contacto con vapor presurizado durante cortos períodos de tiempo y luego la presión se reduce rápidamente.</p>	<p>Alta presión con vapor</p>	<p>Ruptura de la pared celular de la fibra, hidrólisis de hemicelulosa y disolución de parte de la lignina.</p> <p>Calidad de CNF cuestionable.</p>	<p>Abraham y col. 2011; Deepa y col. 2011; Nechyporchuk y col. 2016</p>

En la actualidad, la homogeneización a alta presión, seguida de la microfluidización, constituye el principal tratamiento mecánico utilizado para la obtención de CNF. La principal ventaja de este tratamiento es su alta eficacia en la obtención de nanofibras que presentan alta superficie específica y relación de aspecto. Aunque el proceso de homogeneización requiere normalmente un alto consumo energético destaca por su sencillez, facilidad de operación y constituye, en numerosas ocasiones, la alternativa menos costosa (Khalil y col. 2014; Osong y col. 2016).

1.2.2. Pretratamientos

El mayor obstáculo en la producción de CNF es el elevado consumo energético asociado a la desestructuración mecánica de las fibras ya que la suspensión fibrosa ha de pasar varias veces a través del equipo para ser fibrilada. El consumo energético del tratamiento mecánico oscila entre 20-30 kWh/kg y en ocasiones puede alcanzar los 70 kWh/kg (Eriksen y col. 2008). Por este motivo, los tratamientos mecánicos anteriormente expuestos se combinan fundamentalmente con pretratamientos químicos o enzimáticos para obtener fibras menos rígidas y cohesivas, disminuyendo

así la energía necesaria para la fibrilación. El uso de estos pretratamientos permite reducir el consumo energético del tratamiento mecánico hasta valores de 1-2 kWh/kg (Isogai 2009; Siro y Plackett 2010).

Carboxilación vía oxidación TEMPO

La oxidación catalítica con TEMPO es actualmente el pretratamiento más comúnmente utilizado para la obtención de CNF. Muchos autores lo han destacado por su eficacia y fácil control en la preparación de las fibras de celulosa antes de su desestructuración mecánica (Saito y col. 2007; Besbes y col. 2011a; Isogai y col. 2011; Syverud y col. 2011; Alila y col. 2013; Du y col. 2016). Con esta oxidación, los grupos hidroxilo (-OH) del carbono C6 de la glucosa se oxidan a grupos carboxilo (-COOH), lo cual provoca un efecto de repulsión entre las cargas negativas que favorece la separación de las fibras al aplicar el tratamiento mecánico. Esta reacción utiliza como oxidante tanto el hipoclorito de sodio (NaClO) como el clorito de sodio (NaClO₂) y el compuesto químico TEMPO (2, 2, 6, 6, tetrametilpiridil-N-oxil) como catalizador. Esta reacción puede llevarse a pH ácido o básico (**figura 1.4**), en este último caso también se incluye la utilización de bromuro sódico (NaBr), que permite la regeneración del TEMPO, e hidróxido sódico (NaOH) para controlar el pH durante la reacción (Saito e Isogai 2005; Isogai y col. 2011).

Hasta ahora, la principal fuente de celulosa para la obtención de CNF *via* oxidación TEMPO es la madera, en particular las pastas kraft blanqueadas y las pastas al sulfito, tanto de fibra corta como de fibra larga (Dang y col. 2007; Saito y col. 2007; Spence y col. 2011; Syverud y col. 2011) aunque también se han utilizado otras fuentes no madereras, como abacá, sisal, lino, cáñamo, yute, palmera y bambú (Zhang y col. 2012; Alila y col. 2013). Los principales problemas de este método son el elevado coste de los productos químicos, el elevado consumo de agua de lavado y la dificultad de recuperar los reactivos.

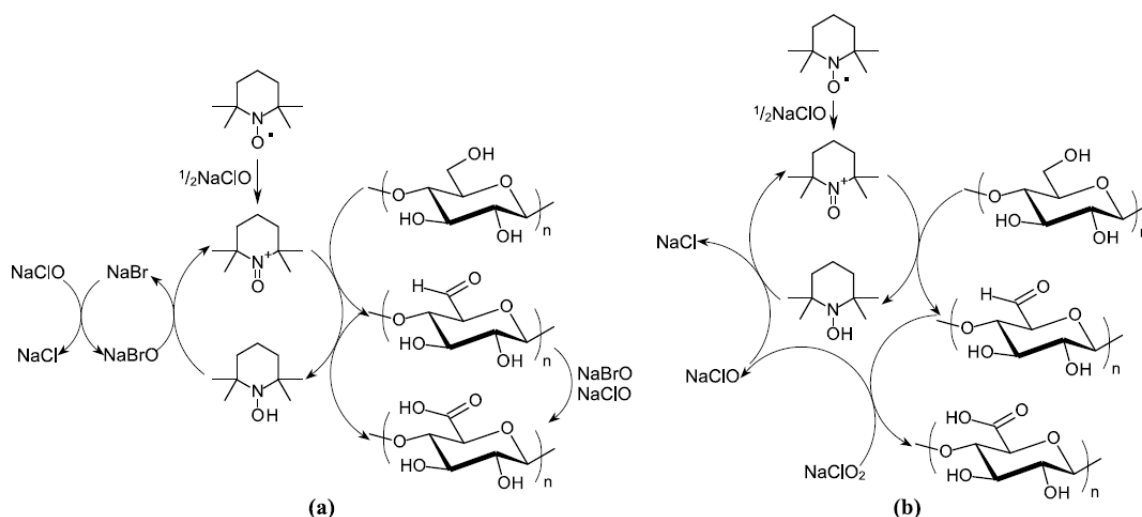


Figura 1.4 Esquema de reacción del pretratamiento de oxidación catalítica con TEMPO de la celulosa: (a) TEMPO/NaBr/NaClO a pH básico y (b) TEMPO/NaClO/NaClO₂ a pH neutro o ligeramente ácido (Saito e Isogai 2005; Isogai y col. 2011)

Carboxilación vía oxidación peryodato-clorito

La oxidación secuencial peryodato-clorito produce inicialmente la oxidación de los alcoholes secundarios de la celulosa a grupos aldehídos por el peryodato sódico (NaIO_4) y, posteriormente, la oxidación a grupos carboxilo por el clorito de sodio (NaClO_2), produciéndose la apertura del anillo de glucopiranososa (Kim y Kuga 2001) (**figura 1.5 a**). Este pretratamiento permite reducir el consumo energético del tratamiento mecánico posterior (Liimatainen y col. 2012; Tejado y col. 2012). Además, la apertura del anillo de glucopiranososa favorece la ductibilidad de las nanofibras (Larsson y col. 2014) y las láminas o “films” híbridos formados por talco y CNF, obtenidos a partir de este tratamiento, presentan mejor flexibilidad, resistencia a la tracción y módulo de Young (Liimatainen y col. 2013a).

Sulfonación

El pretratamiento de sulfonación permite introducir grupos cargados negativamente en la celulosa favoreciendo el proceso de fibrilación mecánica (Liimatainen y col. 2013b; Sirvio y col. 2014). Liimatainen y col. (2013b) trataron pasta blanqueada kraft de fibra corta mediante sulfonación, *via* peryodato-bisulfito (**figura 1.5 b**), y posterior homogeneización (400-950 bar y 5 pases). Los “films” producidos a partir de CNF con un contenido de grupos sulfonados de 0,51 mmol/g, presentaron un elevado módulo de Young ($13,5 \pm 0,4$ GPa) y de resistencia a la tracción (164 ± 4 MPa). Además, estos ensayos de laboratorio mostraron una eficiente recuperación del peryodato (90-100%).

Carboximetilación

La carboximetilcelulosa (CMC) fue sintetizada por primera vez en 1918 por Lambert Jansen y se empezó a comercializar en Alemania a partir de los años 20 (Heinze y Koschella 2005). En los años 80, Wagberg y col. (1987) produjeron, por primera vez, CNF a partir de CMC (**figura 1.5 c**), mediante homogeneización a alta presión seguida de un tratamiento de ultrasonidos y centrifugación para eliminar las fibras no fibriladas presentes en la suspensión. La CNF así producida presentaba una sección transversal cilíndrica con un diámetro entre 5-15 nm y una longitud superior a 1 μm . A partir de esta fecha, el pretratamiento de carboxilación se ha sido utilizado en numerosos estudios para la producción de CNF (Aulin y col. 2009; Aulin y col. 2010b; Eyholzer y col. 2010; Eyholzer y col. 2011; Siro y col. 2011) obteniendo nanofibras de dimensiones ligeramente inferiores y más uniformes que las obtenidas por pretratamiento enzimático (Aulin y col. 2009). En 2010, esta estrategia de producción de CNF a partir de CMC fue implementada a escala piloto por Invention AB (Suecia).

Cuaternización

Mientras que la carboxilación o la carboximetilación permiten dotar de carga superficial aniónica a las fibras de celulosa, la cuaternización las cationiza (Cai y col. 2003; Abbott y col. 2006; Song y col. 2008). Por tanto, la cuaternización facilita la producción de CNF debido a la repulsión electrostática que se produce por la presencia de los cationes de amonio cuaternarios (NH_4^+) presentes en la superficie de las fibras (Aulin y col. 2010a). La reacción de cuaternización se puede llevar a cabo con cloruro (2-3-epoxipropil)-trimetilamonio en presencia de agua, isopropanol e hidróxido de sodio (**figura 1.5 d**). La CNF obtenida a partir de este pretratamiento presentan diámetros entre 2,6-3 nm y una densidad de carga catiónica de 0,35 meq/g (Olszewska y col. 2011). El pretratamiento de cuaternización también puede realizarse con (2-cloroetil) trimetilamonio en presencia de

dimetilsulfóxido e hidróxido de sodio (Ho y col. 2011) o con peryodato seguido de una reacción con hidrazida (carboximetil) del cloruro del trimetilamonio (Reactivo T de Girard) (Liimatainen y col. 2014). Recientemente se ha demostrado que los films de CNF producidos con este pretratamiento presentan importantes propiedades antibacterianas sin ninguna emisión de amonio cuaternario al medio ambiente (Saini y col. 2016) haciendo prometedora su aplicación en el envasado de alimentos, cicatrización de heridas e ingeniería de tejidos.

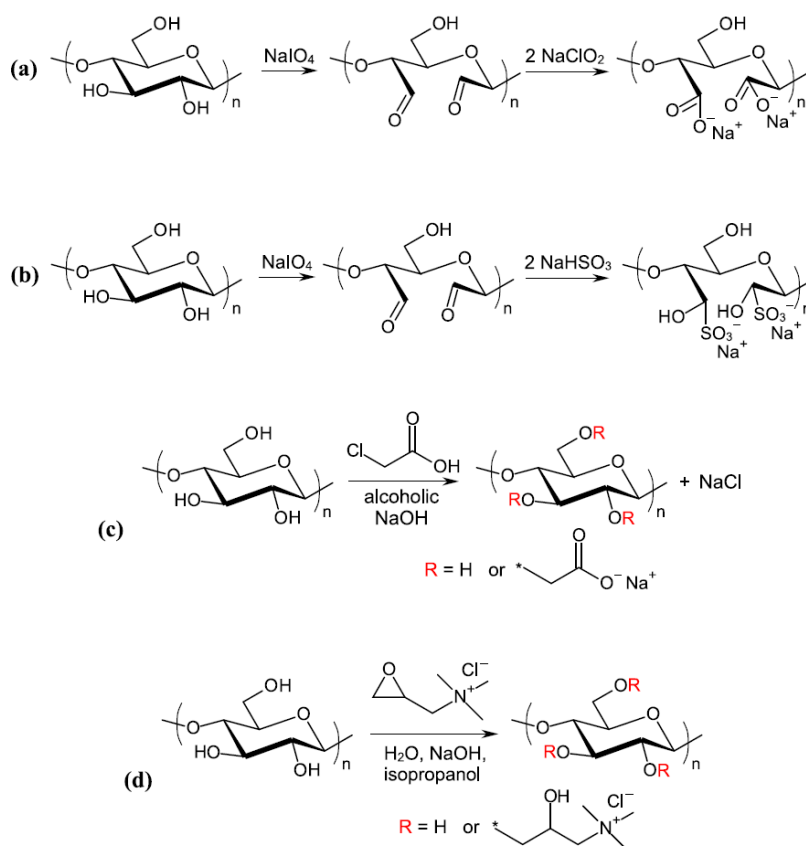


Figura 1.5 Esquema de reacción de la celulosa mediante (a) carboxilación vía oxidación periodato-clorito, (b) sulfonación vía peryodato-bisulfito, (c) carboximetilación con ácido cloroacético y (d) cuaternización con cloruro (2-3-epoxipropil)-trimetilamonio

Extracción alcalina o alcalina-ácida

El tratamiento alcalino de las fibras previo a la desestructuración mecánica provoca la solubilización de la lignina y debilita las uniones estructurales entre la lignina y los carbohidratos (Dufresne y col. 1997; Wang y Sain 2007a; Wang y col. 2007). La extracción con álcali debe ser controlada cuidadosamente para asegurar que la hidrólisis se produce sólo en la superficie de la fibra evitando la degradación de la celulosa (Wang y Sain 2007a). También se utiliza un pretratamiento alcalino-ácido que permite la solubilización de lignina, hemicelulosas y pectinas antes de llevar a cabo el tratamiento mecánico (Wang y Sain 2007b; Alemdar y Sain 2008). Normalmente, este pretratamiento consta de tres etapas: a) remojo con hidróxido sódico al 12-17% durante 2h para facilitar la etapa posterior; b) hidrólisis con ácido clorhídrico 1M a 60-80°C para solubilizar las hemicelulosas y c) tratamiento con hidróxido sódico al 2% durante 2h a 60-80°C para debilitar las uniones entre la lignina y los carbohidratos.

Pretratamiento enzimático

Dentro de la industria papelera, la utilización de enzimas es bien conocida sobre todo en la etapa de refino (Bolaski y col. 1962; Torres y col. 2012; Delgado-Aguilar y col. 2015c) ya que estas permiten la hidrólisis de la celulosa reduciendo la energía del proceso de refino o sustituyéndolo. El pretratamiento enzimático en la producción de CNF requiere el uso de celulasas, que provocan una ligera fibrilación de las fibras, tanto interna como externa, incrementando su capacidad de absorción de agua (Janardhnan y Sain 2006). Normalmente, se utilizan un conjunto de celulasas (Henriksson y col. 2007), que se clasifican en dos grupos: celobiohidrolasas, que atacan principalmente a las regiones cristalinas, y endoglucanasas, que necesitan algún desorden dentro de la estructura de la celulosa para actuar.

El primer uso de endoglucanasas como pretratamiento para la obtención de CNF fue descrito por Janardhnan y Sain (2006), seguido de Henriksson y col. (2007) y Pääkkö y col. (2007). Normalmente el pretratamiento enzimático va precedido de un ligero tratamiento mecánico de las fibras para facilitar la accesibilidad de las enzimas. Finalmente, las fibras tratadas enzimáticamente se someten a una desestructuración mecánica, normalmente homogeneización o microfluidización a alta presión, para poder obtener la CNF. Recientemente, se ha comparado la CNF obtenida a partir de endoglucanasas y de una mezcla de enzimas (endoglucanasas, exoglucanasas y celobiasa), concluyendo que la utilización sólo de endoglucanasas permite una mejor separación de las nanofibras obteniendo un mayor grado de polimerización (Nechyporchuk y col. 2015). Recientemente, el proyecto HefCel coordinado por el centro de investigación VTT (Finlandia) ha desarrollado un pretratamiento enzimático para la obtención de CNF a partir de pastas de alta consistencia (20-40%), para reducir de este modo el consumo energético, obteniendo simultáneamente azúcares como subproductos de alto valor añadido (Qvintus 2015).

1.3. APLICACIONES DE LA CELULOSA NANOFIBRILADA

Debido a su excepcional rigidez y resistencia junto con su alta capacidad de construir una red, la nanocelulosa es uno de los agentes de refuerzo más prometedores en composites, los denominados *nanocomposites* de celulosa (Chen y col. 2008; Kalia y col. 2014; Lee y col. 2014; Alidadi-Shamsabadi y col. 2015). La primera aplicación de las nanocelulosas como refuerzo de una matriz polimérica se llevó a cabo por Favier y col. (1995) y consistió en el refuerzo de poli(acrilato de estireno-co-butil). A partir de esta fecha, se han desarrollado numerosos materiales compuestos incorporando nanocelulosa a distintas matrices poliméricas naturales o sintéticas, como polietileno (PE) o polipropileno (PP), ácido poliáctico (PLA), polimetacrilato de metilo, polivinil alcohol, almidón, policaprolactona (PCL), polihidroxibutirato, polimetilmetacrilato, etc (Iwatake y col. 2008; Jonoobi y col. 2012; Chinga-Carrasco y col. 2013; Hietala y col. 2013). Para la elaboración de los nanocomposites algunos autores emplean técnicas tradicionales de transformación de polímeros, como la extrusión (Petersson y col. 2007; Jonoobi y col. 2012) y la compresión en caliente (Iwamoto y col. 2005), mientras que otros utilizan, a escala de laboratorio, el “solvent casting” (Gindl y Keckes 2004) o el “electrospinning” (Medeiros y col. 2008; Fortunato y col. 2012; S.W. Kim y col. 2015). Las propiedades de los nanocomposites de celulosa dependen de las características de la nanocelulosa, de la matriz polimérica y de la técnica utilizada para su obtención (Samir y col. 2005; Eichhorn y col. 2010; Luong y col. 2013). La aplicación de la CNF abarca numerosos sectores industriales (**tabla 1.4**), de alto volumen de producción, como plásticos, papel y cartón, construcción, automoción, textil, alimentario o medioambiental; y de bajo volumen de producción, como es el caso del sector médico, farmacéutico o cosmético (Osong y col. 2016). Además,

muchas aplicaciones están aún en fase de desarrollo, destacando su uso como modificador reológico, fabricación de sensores y material electrónico o su utilización como material aeroespacial (Kalia y col. 2014).

Tabla 1.4 Aplicaciones de la CNF en distintos sectores industriales

Sector	Aplicación	Referencia
Altos volúmenes de producción		
Nanocomposites	<ul style="list-style-type: none"> • Refuerzo matrices poliméricas • Técnicas: extrusión, compresión en caliente, “<i>solvent casting</i>”, “<i>electrospinning</i>”,... • Tipos de matrices poliméricas: PLA, polimetacrilato de metilo, polivinil alcohol, almidón, PCL, polihidroxitirato, polimetilmetacrilato,... 	Iwatake y col. 2008; Jonoobi y col. 2012; Chinga-Carrasco y col. 2013; Hietala y col. 2013; Kalia y col. 2014
Plásticos	<ul style="list-style-type: none"> • Material de refuerzo en PE y PP • Envasado de alimentos: propiedades barrera (aire, oxígeno y agua) e incremento propiedades mecánicas. 	Kalia y col. 2014; Lindström 2014
Papel y cartón	<ul style="list-style-type: none"> • Material de refuerzo en papel y cartón (masa y superficie). • Aditivo de retención en la parte húmeda de la máquina de papel. • Envasado de alimentos: propiedades barrera (aire, oxígeno y agua) e incremento propiedades mecánicas. 	Taipale y col. 2010; González y col. 2012; Lindström 2014; Osong y col. 2016
Construcción	<ul style="list-style-type: none"> • Material de refuerzo • Formulaciones de cemento para incrementar resistencia • Aislante térmico: aerogeles 	Lindström 2014; Shatkin y col. 2014; Sun y col. 2016
Automoción	<ul style="list-style-type: none"> • Materiales ligeros y resistentes 	Lindström 2014; Shatkin y col. 2014
Textil	<ul style="list-style-type: none"> • Materiales textiles conductores • Tejidos antimicrobianos 	Jafary y col. 2015; Hebeish y col. 2016
Alimentario	<ul style="list-style-type: none"> • Estabilizador de emulsiones • Aditivo: bajo contenido calórico • Envasado de alimentos 	Winuprasith y Suphantharika 2013; Cunha y col. 2014; Gomez y col. 2016
Medioambiental	<ul style="list-style-type: none"> • Tratamiento de aguas: metales pesados, contaminantes orgánicos, aceites,... • Tratamiento del aire: captura de CO₂,... • Adsorción de herbicidas/pesticidas • Adsorción de aceites 	Sang y col. 2008; Belhafaoui y col. 2009; Gebald y col. 2011; Korhonen y col. 2011; Stephen y col. 2011; Maatar y col. 2013; Mathew y col. 2014
Bajos volúmenes de producción		
Medicina/Farmacía	<ul style="list-style-type: none"> • Sustitución de tejidos: núcleo pulposo (discos intervertebrales) • Implantes médicos • Liberación de fármacos • Membranas • Cicatrización de heridas • Regeneración de tejido óseo • Inmovilización enzimas y proteínas 	Eyholzer y col. 2011; Kolakovic y col. 2011; Valo y col. 2011; Lin y Dufresne 2014; Jorfi y Foster 2015
Cosmética	<ul style="list-style-type: none"> • Productos higiénicos: elevada capacidad de absorción de agua 	Bielecki y col. 2013; Aramwit y Bang 2014
Fase de investigación		
Modificadores reológicos	<ul style="list-style-type: none"> • Pinturas • Extracción de petróleo 	Sun y col. 2016
Biosensores/electrodos	<ul style="list-style-type: none"> • Biosensores • Electrodo flexibles: polimerización de suspensiones acuosas a base de polianilina con CNF 	Edwards y col. 2013; Luong y col. 2013; Esmaeili y col. 2015
Electrónica	<ul style="list-style-type: none"> • Conductores eléctricos: polimerización de suspensiones acuosas a base de polianilina con CNF • Revestimientos antiestáticos • Electrónica impresa flexible 	Luong y col. 2013; Hoeng y col. 2016
Nanopapeles	<ul style="list-style-type: none"> • Ignífugos y dúctiles: combinación de arcilla con CNF y CMC 	Liu y Berglund 2013
Otros	<ul style="list-style-type: none"> • Material aeroespacial 	Pilla 2011

El informe del programa “Horizonte 2020” sobre la aplicación de las nanocelulosas a nivel industrial (Lindström 2014) establece que, en Europa, los principales sectores potenciales de aplicación de CNF son los mercados del *papel/cartón* (94 millones de toneladas anuales) y los *plásticos* (47 millones de toneladas anuales). En el sector del papel/cartón, las principales aplicaciones potenciales de la CNF incluyen su uso como material refuerzo lo cual implicaría una reducción en el uso de fibras celulósicas como materia prima, como aditivo de retención en la parte húmeda de la máquina de papel y su uso en formulaciones de estucado con el objeto de sustituir a productos derivados del petróleo dentro del sector de los embalajes alimentarios. Dentro del sector papel/cartón, estas aplicaciones son las principales impulsoras del escalado en la producción de CNF y además, al tratarse de un sector de alto volumen de producción, el consumo de CNF será elevado lo cual implicará un importante impacto a nivel económico, medioambiental y social (Lindström 2014).

La CNF también puede ser utilizada en *aplicaciones medioambientales* como el tratamiento de aguas o la captura de determinados compuestos en corrientes gaseosas (Gebald y col. 2011). En el tratamiento de aguas permiten la eliminación tanto de metales pesados (Sang y col. 2008; Belhafaoui y col. 2009; Stephen y col. 2011; Olivera y col. 2016) como de distintos contaminantes orgánicos (Carpenter y col. 2015). También pueden utilizarse como adsorbentes de pesticidas o herbicidas (Maatar y col. 2013) y de aceites (Korhonen y col. 2011).

En el *sector biomédico/farmacéutico* las nanocelulosas se usan debido a sus propiedades físicas, químicas, superficiales y excelentes propiedades biológicas (biocompatibilidad, biodegradabilidad y baja toxicidad) (Lin y Dufresne 2014; Jorfi y Foster 2015). Dentro de las aplicaciones biomédicas, destacan fundamentalmente el uso en implantes médicos y en la liberación de fármacos, como itraconazol, paracetamol, indometacina, cafeína o dipropionato de beclometasona (Kolakovic y col. 2011; Valo y col. 2011). Las nanocelulosas han mostrado ser adecuadas como membranas para estabilización de glucosa oxidasa (GOx) (Ren y col. 2009). Nuevas líneas de investigación hacen de la nanocelulosa un buen candidato para la aplicación en *biosensores*. Los biosensores son dispositivos que constan de un biorreceptor y un transductor. El biorreceptor es un componente biológico (tejido, microorganismos, receptores celulares, enzimas, anticuerpos, ácidos nucleicos, etc.) que reconoce un analito en particular y el transductor es un detector fisicoquímico que convierte el reconocimiento en una señal medible. Debido a la especificidad, portabilidad, simplicidad, alta sensibilidad y habilidad potencial para el análisis económico en tiempo real, los biosensores son utilizados en análisis de alimentos, control ambiental, detección clínica, industria médica, farmacéutica y agrícola (Xia y col. 2010). Aunque la nanocelulosa exhibe propiedades únicas y ventajosas también tiene una baja conductividad eléctrica y naturaleza hidrofílica que obliga, en la mayoría de los casos, a su modificación para poder ser utilizada como soporte en biosensores (Esmaeili y col. 2015). Materiales como los nanotubos de carbono, sílice, oro, biopolímeros y copolímeros han sido combinados con nanocelulosas para optimizar el diseño de los biosensores (Edwards y col. 2013).

1.4. IMPLEMENTACIÓN DE LA CELULOSA NANOFIBRILADA EN LA INDUSTRIA

El interés de los nanomateriales celulósicos ha ido creciendo a lo largo de los años y se pone de manifiesto en el número de artículos de investigación, patentes y revisiones que de acuerdo con SciFinder, para el caso de la CNF, han pasado de 1.707 publicaciones (periodo 1995-2010) a 2.561 (periodo 2011-2015) (**figura 1.6**).

Mientras que las primeras publicaciones científicas de la CNF estaban principalmente enfocadas en su producción y caracterización, actualmente la mayor parte de las investigaciones están relacionadas con su aplicación en distintos sectores, como nanocomposites (morfología, comportamiento mecánico/térmico), papel y cartón (aplicación en masa, superficial), formulaciones de base acuosa (modificadores reológicos, alimentos, cosméticos) o aplicaciones médicas (tejidos, liberación de fármacos). Esta diferencia muestra un cambio drástico en las líneas de investigación de la CNF con un claro desplazamiento hacia la industrialización y el desarrollo de nuevos productos.

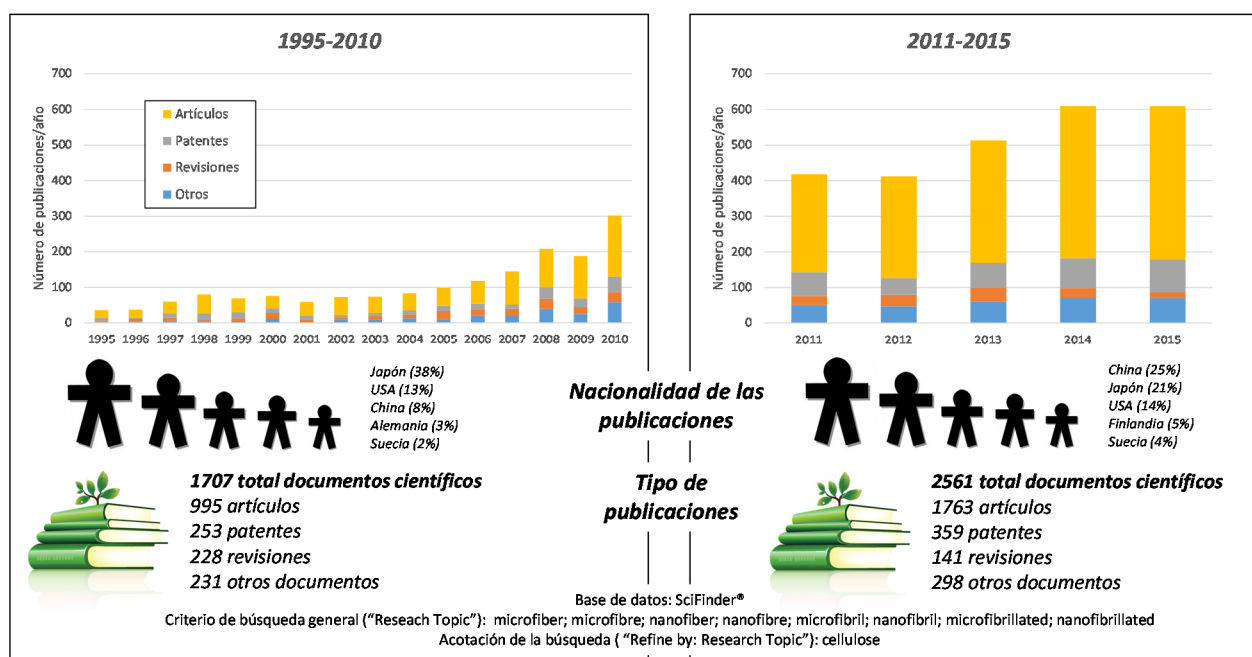


Figura 1.6 Análisis cronológico de las publicaciones de nanocelulosa. Los resultados han sido analizados considerando el año de publicación, el tipo de documento y la nacionalidad de la Compañía/Institución/Universidad a la que pertenece el autor principal. Fuente: SciFinder®

En cuanto a la nacionalidad de las publicaciones hay tres países que se encuentran a la cabeza: Japón, USA y China (**figura 1.6**). Antes del 2011, la Universidad de Kyoto (Japón) era el principal organismo en la publicación de investigaciones relacionadas con la CNF mientras que a partir de esta fecha la Universidad de Aalto (Finlandia) se ha convertido en el organismo pionero de las investigaciones en CNF.

A pesar de las previsiones y del interés de la CNF, lo cierto es que actualmente tanto la producción de CNF como de nanomateriales celulósicos, incluyendo también la producción de CNC y CB, se realiza en instalaciones de pequeño tamaño a nivel de planta piloto en centros de investigación (**tabla 1.5**). Las producciones máximas son de 1 a 2 toneladas diarias y se producen en USA (Paperlogic y Universidad de Maine) y en Canadá (CelluForce). El resto de instalaciones que producen nanocelulosas tienen producciones de entre 2 y 500 kg/día.

Tabla 1.5 Producción actual de nanocelulosas en planta piloto y centros de investigación. Fuente: adaptado de Osong y col. (2016)

Plantas piloto o centros de investigación	País	Producción en base seca
Celulosa nanofibrilada (CNF)		
Paperlogic	USA	2 t/día
Universidad de Maine	USA	1 t/día
American Process	USA	500 kg/día
Borregaard	Noruega	500 kg/día
Alberta Innovates	Canadá	20 kg/día
US Forest Service, Forest Products Laboratory	USA	10 kg/día
Blue Goose Biorefineries	Canadá	10 kg/día
FPIinnovations	Canadá	3 kg/día
Colorado School of Mines	USA	Lab-scale
Holmen-Melodea Ltd	Suecia	Lab-scale
Centros universitarios de investigación o laboratorios privados	En todo el mundo	<0,1 kg/día (distintos métodos de producción)
Nanomateriales celulósicos (CNF, CNC, CB)		
CelluForce	Canadá	1 t/día
American Process	USA	500 kg/día
Nippon paper	Japón	150 kg/día
Borregaard	Noruega	100 kg/día
Innventia AB	Suecia	100 kg/día
Namicell	Francia	100 kg/día
Oji Paper	Japón	100 kg/día
FPIinnovations	Canadá	n/a
Stora Enso	Finlandia	n/a
UPM Kymmene Ltd	Finlandia	n/a
Daicel	Japón	Lab-scale
Luleå University of Technology	Suecia	Lab-scale
US Forest Service, Forest Products Laboratory	USA	Lab-scale
JRS	Alemania	n/a
Omya	Suiza	n/a
BASF/Zelpho	Alemania	n/a
CelluComp	UK/Escocia	n/a
InoFib	Francia	n/a
EMPA	Suiza	15 kg/día
VTT	Finlandia	15 kg/día
PFI	Noruega	15 kg/día
LGP2/Grenoble INP	Francia	2 kg/día
Centros universitarios de investigación o laboratorios privados	En todo el mundo	<0,1 kg/día (distintos métodos de producción)

La producción mundial de CNF ha pasado de 17 toneladas anuales en el año 2010 a 400 toneladas en el 2015. Una previsión optimista incrementaría esta producción anual entre 15.000-450.000 toneladas para el 2025, mientras que una previsión conservadora situaría la producción anual en 2.200 toneladas (Future Markets, Inc 2015), siendo la industria papelera y los plásticos los sectores con más demanda (Lindström 2014).

Sin embargo, actualmente hay muy pocas empresas que utilicen CNF a escala industrial. Este hecho se debe a varios factores, como el elevado coste de producción (alto consumo de energía o productos químicos necesarios para su obtención), costes de secado y transporte, dificultad de dispersión, atascos durante el proceso de desestructuración mecánica en homogeneizadores y microfluidizadores, cavitación de las bombas que impulsan los geles de nanocelulosa y al posible efecto negativo que pueden tener sobre otras variables del proceso (Lindström 2014; Osong y col. 2016). Además, las

aplicaciones que admitirían el coste elevado que actualmente presenta la CNF no están suficientemente desarrolladas.

1.5. SITUACIÓN ACTUAL DE LA INDUSTRIA PAPELERA

De acuerdo con los últimos datos de la Asociación Española de Fabricantes de Pasta, Papel y Cartón (ASPAPEL), el sector papelero español se encuentra nuevamente en crecimiento después de sufrir una importante crisis que condujo al cierre de más de 30 plantas en la última década. El sector cuenta con 81 fábricas (10 fábricas de celulosa y 71 de papel y cartón) para producir 6,2 millones de toneladas de una gran variedad de productos papeleros (cajas, bolsas, libros, periódicos, revistas, folletos, papeles especiales, etc.) a partir de fibra virgen y de fibras recicladas. En la actualidad, la industria española es el sexto productor de la Unión Europea tanto de papel como de celulosa y la cadena del papel supone el 3% del PIB español.

La industria papelera es un buen ejemplo de sostenibilidad, bioeconomía y economía circular. Desde hace muchos años el objetivo es la producción sostenible de papel, haciendo más con menos y aumentando la eficiencia a lo largo de todo el proceso de fabricación. De este modo, la estrategia de producción en la última década se ha centrado en la optimización del uso de las materias primas, la eficiencia en el uso de agua y energía y en la óptima gestión de los residuos del proceso (Miranda y col. 2010; Blanco y col. 2013). Una vez alcanzados estos objetivos, el reto pendiente es la mejora de la calidad de los productos papeleros mediante la implementación de procesos innovadores, que permitan reducir los costes de producción y aumentar el valor añadido de sus productos.

El uso de fibras recicladas como materia prima en la fabricación de papel y la tasa de reciclaje ha alcanzado valores difícilmente superables. A nivel mundial, el papel recuperado utilizado ha pasado de 90 millones de toneladas en 1992 a más de 200 millones de toneladas desde el 2009. En cuanto a la tasa de reciclaje a nivel mundial, que se define como la cantidad de papel recuperado utilizado como materia prima en fábricas de papel y cartón con respecto al consumo total, se sitúa por encima del 55% desde el 2009 (**figura 1.7**).

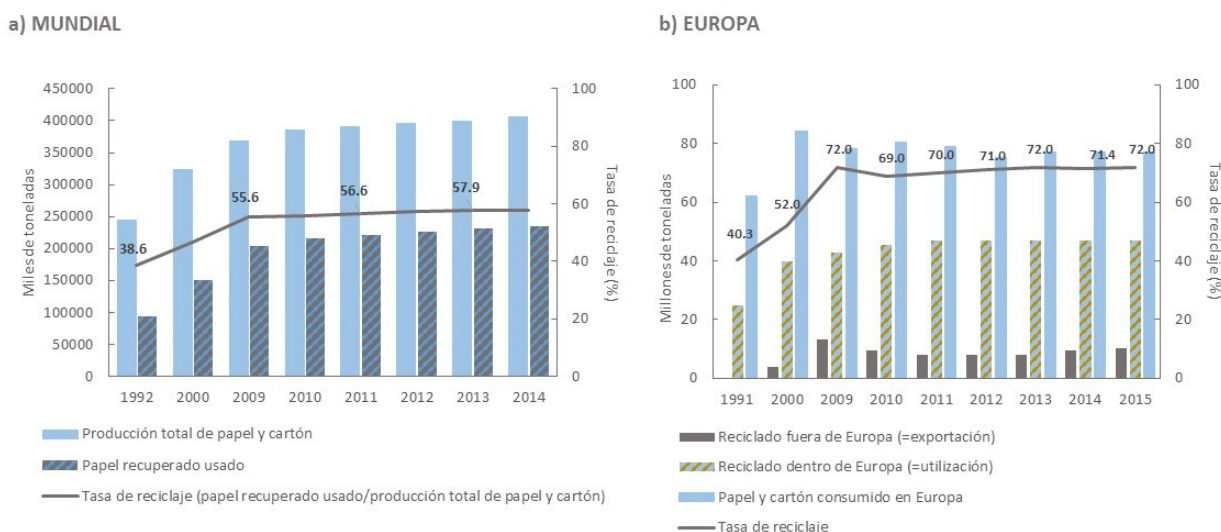


Figura 1.7 Papel recuperado y tasa de reciclaje a nivel mundial y en Europa. Fuente: adaptado del informe "2015 ICFPA Sustainability Progress Report" (datos actualizados)

En Europa, la tasa de reciclaje en 2015 fue del 72%, una de las más altas a nivel mundial y, a pesar de la disminución del consumo de papel en los últimos años, el uso de papel recuperado como materia prima en la industria se ha mantenido estable en más de 58 millones de toneladas anuales (CEPI 2015). Sin embargo, no todas las calidades de papel aceptan los mismos porcentajes de fibra reciclada en su fabricación. Mientras que en algunas calidades como el papel prensa y el cartón de embalaje la tasa de utilización de fibras recicladas es del 93-94%, en otras calidades donde se requieren mejores propiedades como en los papeles de impresión y escritura la tasa de utilización es del 12,4% (CEPI 2015).

Este uso creciente de fibras recicladas conlleva un deterioro de las fibras como consecuencia del proceso de hornificación que sufren en cada ciclo de reciclado del papel. Este término se refiere a las alteraciones que se producen en las capas externas de las fibras celulósicas debido a los tratamientos mecánicos y térmicos a los que se someten. Estos cambios afectan a la capacidad de hidratación e hinchamiento de las fibras y, por tanto, reducen su resistencia y capacidad de enlace con las fibras adyacentes, alterando así las propiedades finales del papel (Lindstrom y col. 2005). Esta pérdida de calidad de las fibras es de gran importancia en España donde la tasa de reciclaje supera el 80%. Otro factor que influye directamente sobre la calidad de las fibras secundarias es el asociado al proceso de destintado. Los reactivos químicos utilizados para la eliminación de tintas, como ácidos, surfactantes o dispersantes, pueden quedar en la superficie de las fibras afectando negativamente a las propiedades finales del papel (Hubbe y col. 2007). Para recuperar las propiedades originales de la fibra virgen, es necesario recurrir al uso de agentes de resistencia en seco o aplicar procesos de refinado con el consiguiente consumo energético y deterioro de fibras que ello conlleva, aumentando el número de finos en las pastas y causando daños estructurales irreversibles a las fibras celulósicas.

Por otro lado, el uso de cargas minerales en el papel se ha incrementado en un 20% en la última década (CEPI 2015). Las cargas ofrecen una reducción de los costes de producción y también una mejora de determinadas propiedades del papel como son la blancura y la lisura. Sin embargo, el uso de cargas minerales también provoca una reducción de las propiedades mecánicas de la hoja y repercuten negativamente en determinadas propiedades de impresión como es el "linting", término utilizado para describir la tendencia de un papel a que se desprendan parte de los componentes presentes en su superficie cuando entra en contacto con la emulsión de tinta durante el proceso de impresión.

Otro avance mediambiental y de salud importante ha sido la sustitución de las tintas tradicionales de impresión, basadas en disolventes orgánicos, por tintas en base acuosa (o flexográficas) que presentan en su composición productos no volátiles. Sin embargo, los papeles impresos con estas tintas hidrodispersables presentan la gran limitación de no poderse reciclar con la tecnología tradicional ya que causan coloración en las aguas y en los productos obtenidos cuando se incorporan en cantidades superiores al 5% de la materia prima (Fillat y col. 2015).

Como ya se ha indicado, la CNF presenta una elevada superficie específica que proporciona una gran capacidad de enlace así como unas propiedades superiores a la de las fibras papeleras convencionales. Por este motivo, la CNF se utiliza como agente de refuerzo en suspensiones papeleras. Sin embargo, la mayor parte de las investigaciones realizadas se han centrado en pastas de fibra virgen (Eriksen y col. 2008; Taipale y col. 2010; González y col. 2012) siendo necesario un mayor estudio sobre su utilización para el refuerzo de fibras recicladas (Delgado-Aguilar y col. 2015a).

Además, debido a su naturaleza nanométrica y a su alta capacidad de absorción de agua, la CNF puede presentar problemas durante los procesos de retención y drenaje. De este modo, la combinación de la CNF con los floculantes presentes en los sistema de retención de la máquina de papel podría alterar los procesos de floculación de la pasta afectando a la calidad del papel final, a la retención de sólidos y al drenaje en el proceso de fabricación de papel. En definitiva, para que la aplicación de la CNF a escala industrial sea una realidad también es necesario conocer y predecir cómo la CNF afecta a los procesos de floculación, retención y drenaje, área poco estudiada hasta la actualidad.

2 NECESIDADES Y OBJETIVOS DE LA INVESTIGACIÓN

El uso de fibras recicladas como materia prima en la fabricación de papel y cartón ha aumentado considerablemente alcanzándose en Europa una tasa de reciclaje record del 72%. El proceso de reciclado conlleva un deterioro de las fibras como consecuencia del proceso de hornificación que sufren en cada ciclo de reciclado del papel provocando una disminución de la resistencia de los productos papeleros. Tradicionalmente, para recuperar las propiedades originales de las fibras se ha recurrido a procesos de refinado o a la utilización de agentes de resistencia pero ambas estrategias presentan inconvenientes por lo que la búsqueda de nuevas alternativas es clave para mantener los niveles de calidad requeridos en los productos papeleros reciclados. En este escenario, la celulosa nanofibrilada (CNF), además de su naturaleza renovable, biodegradable y biocompatible, presenta interesantes propiedades, como dimensión nanométrica, alta estabilidad térmica, elevada resistencia mecánica y capacidad de unión mediante enlaces de hidrógeno, propiedades que justifican su potencial uso industrial como agente de resistencia de distintas matrices dentro de las cuales pueden incluirse el papel y el cartón.

Si bien en la bibliografía aparecen referencias recientes de estudios piloto de aplicación de CNF para mejorar la resistencia de las pastas de fibra virgen, apenas se han realizado estudios en el campo

del reciclado de papel, a pesar de que la pérdida de resistencia de las fibras recicladas es actualmente uno de los principales problemas de calidad. Además, la mayoría de los estudios sobre el uso de CNF en la industria papelera se han centrado en el efecto de la CNF sobre la calidad del producto papelero y apenas se ha estudiado la interacción con los floculantes utilizados como sistemas de retención, ni cómo los procesos de retención y drenaje se verían afectados con la aplicación de la CNF. Tampoco se han estudiado los procesos de floculación de la pasta reciclada en presencia de CNF y, en la mayoría de las investigaciones, se ha utilizado almidón catiónico como sistema de retención de las nanofibras, mientras que en la industria papelera se utilizan otros sistemas.

De este modo, el **objetivo general** de esta Tesis Doctoral es aportar nuevos conocimientos sobre los efectos de la aplicación de CNF en la suspensión de pasta empleada para la fabricación de papel reciclado. Se han estudiado distintas calidades de CNF, obtenidas a partir de diferentes fuentes de celulosa, se ha cuantificado su efecto en los procesos de floculación, retención y drenaje y su interacción con los agentes de retención y, finalmente, su influencia en las propiedades finales del papel y su relación con la calidad de las CNF (**figura 2.1**).

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

1. Evaluar el uso de residuos agrícolas, tallos de maíz, como fuente de celulosa alternativa en la producción de CNF, determinando su efecto sobre las propiedades mecánicas, físicas y ópticas de papeles y cartones reciclados, estableciendo su comparación con la CNF obtenida a partir de pasta kraft blanqueada de eucalipto (**PUBLICACIÓN I**).
2. Evaluar el máximo potencial de la CNF para la mejora de las propiedades de resistencia de los cartones reciclados en comparación con los agentes de resistencia utilizados tradicionalmente (**PUBLICACIÓN II**).
3. Determinar la influencia de la CNF sobre la floculación de las pastas recicladas de papel y cartón en presencia de diferentes sistemas de retención, monocomponentes y duales. Establecer los sistemas de retención y dosis que permiten optimizar el proceso de floculación y las propiedades de los flóculos (**PUBLICACIÓN III**).
4. Estudiar el efecto de la adición de CNF sobre los procesos de retención y drenaje de la pasta reciclada utilizando distintos sistemas de retención evaluando conjuntamente su efecto en la mejora de la resistencia. Estudiar la interacción entre la CNF y la materia disuelta y coloidal en presencia de diferentes sistemas de retención (**PUBLICACIONES IV y V**).
5. Desarrollar estrategias que permitan la implementación industrial de la CNF en la industria papelera. Establecer los requerimientos mínimos de calidad de la CNF para poder ser utilizada como agente de refuerzo en las suspensiones papeleras considerando el efecto tanto en las propiedades mecánicas como en los procesos de drenaje para minimizar sus costes de producción y adecuarlos a las necesidades requeridas (**PUBLICACIÓN VI**).
6. Estudiar la viabilidad de producción *in situ* de la CNF utilizando corrientes del proceso industrial como fuente de celulosa.

7. Evaluar el uso de la CNF, obtenida a partir de distintas fuentes de celulosa y procesos de producción, como agente de control del “linting” en papeles reciclados con alto contenido en cargas (**PUBLICACIONES VII y VIII**).

Por otro lado, uno de los aspectos que permitiría aumentar la extensión de los límites del reciclado del papel sería la utilización de calidades impresas con tintas en base acuosa (o flexográficas) que actualmente no son viables, ya que permanecen en las aguas de proceso limitando su destintabilidad y reciclabilidad. De este modo, otro objetivo de esta Tesis es la eliminación de las tintas flexográficas de las aguas de proceso utilizando CNF como adsorbente. Para alcanzar este objetivo se ha definido el siguiente objetivo específico:

8. Estudiar la viabilidad de la CNF en el tratamiento de aguas de proceso con tintas en base acuosa (o tintas flexográficas) y determinar el mecanismo responsable de la eliminación de las mismas (**PUBLICACIÓN IX**).

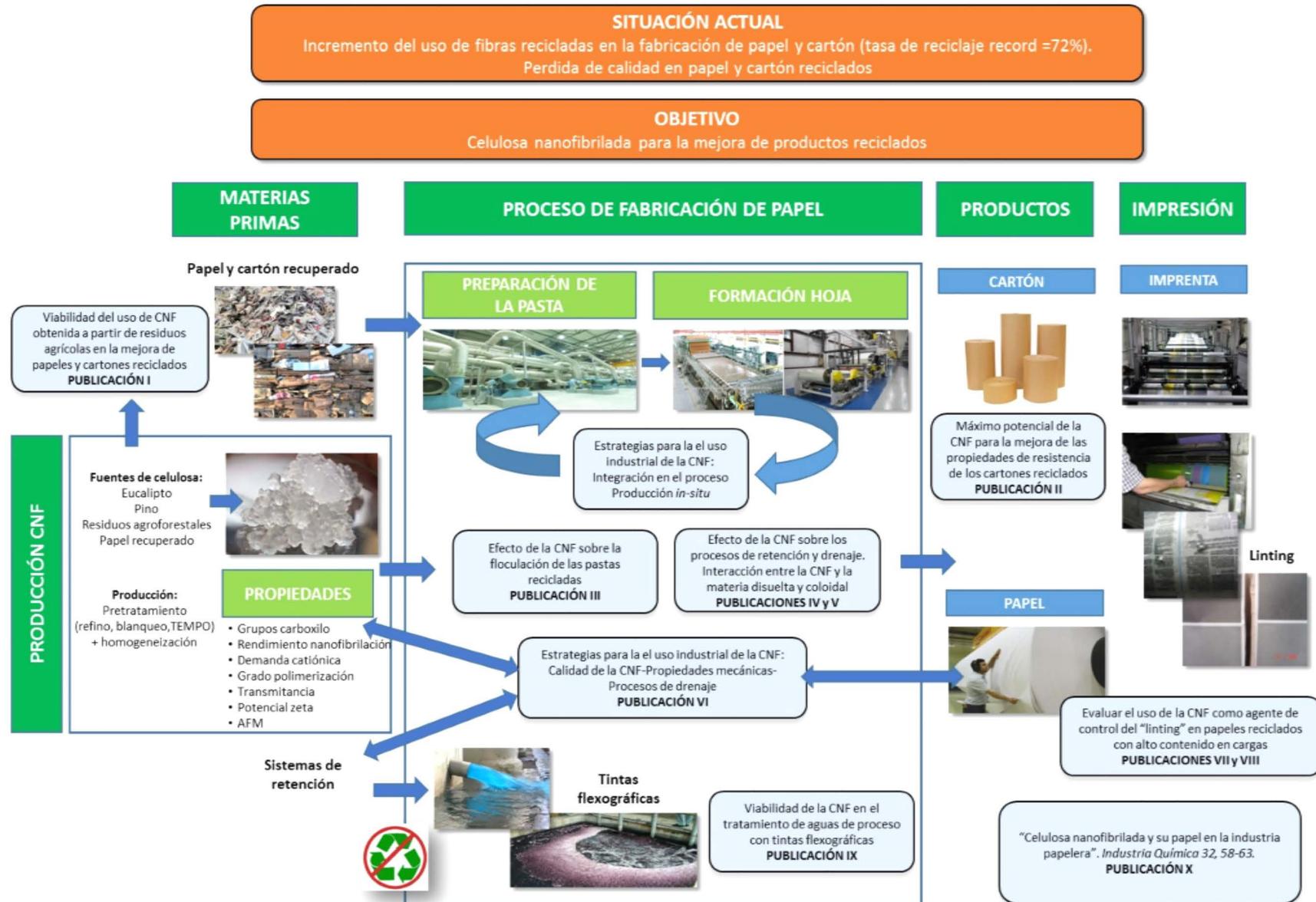


Figura 2.1 Esquema del trabajo de investigación desarrollado para la consecución del objetivo general de esta Tesis Doctoral

3 MATERIALES Y MÉTODOS

En esta sección de la Tesis Doctoral se describirán los materiales (fuentes de celulosa, sistemas de retención y drenaje, agentes para la mejora de la resistencia mecánica y tintas en base acuosa) y los procedimientos experimentales (producción y caracterización de las nanofibras, floculación, procesos de retención, drenaje y formación y metodología Jar-test) utilizados durante la investigación.

3.1. MATERIALES

3.1.1. Fuentes de celulosa

Nanofibras

En esta Tesis se han utilizado 23 nanofibras obtenidas a partir de tres fuentes de celulosa distintas (fibra virgen, residuos agroforestales y fibras recuperadas) y distintos pretratamientos (refino, blanqueo y oxidación catalítica con TEMPO) (**figura 3.1**).

La **fibra virgen** utilizada procede de pasta kraft blanqueada ECF de *Eucalyptus globulus* y pasta blanqueada de *Pinus radiata*, ambas suministradas por Torraspapel, S. A. (Zaragoza, España).

Los **residuos agroforestales** usados en este estudio fueron serrín de *Eucalyptus globulus*, serrín de *Pinus radiata*, triticale (cereal obtenido por el cruzamiento del trigo y del centeno), tallos de maíz (*Zea Mays L.*) y tallos de colza (*Brassica napus*). Todos estos residuos proceden de bosques y cultivos españoles y las pastas obtenidas a partir de ellos han sido proporcionadas por el grupo LEPAMAP de la Universidad de Girona. Las pastas procedentes de serrín de *Eucalyptus globulus*, serrín de *Pinus radiata* y triticale se obtuvieron mediante trituración en un molino de cuchillas (Agrimsa S.A.), clasificación en un tamiz de 3 mm de luz y cocción con hidróxido sódico (NaOH) y antraquinona (C₁₄H₈O₂). Las condiciones de la cocción fueron: 20% de NaOH para el serrín de *Eucalyptus globulus* y serrín de *Pinus radiata* y 7% de NaOH para el triticale y 0,1% de antraquinona a 180°C durante 90 min. Tras la cocción, las pastas obtenidas fueron sometidas a una etapa de deslignificación con hipoclorito sódico (NaClO) (8%), a 10% de consistencia y 70°C durante 60 min. Los índices kappa fueron de 9,8 para la pasta procedente de serrín de *Eucalyptus globulus*, 16,8 para la pasta procedente de serrín de *Pinus radiata* y 23,4 para la pasta procedente de triticale. La pastas procedentes de tallos de maíz y de colza se obtuvieron a través del proceso organosolv, donde la cocción se llevó a cabo con un 40% de etanolamina a 165°C durante 60 min. Tras ello, las pastas se lavaron con agua destilada para eliminar el etanol y la lignina disuelta. Los índices kappa fueron de 50 para la pasta de maíz y de 46 para la pasta de colza.

Las **fibras recicladas** proceden de papel prensa 100% reciclado sin imprimir proporcionado por Holmen Paper Madrid (Madrid, España).

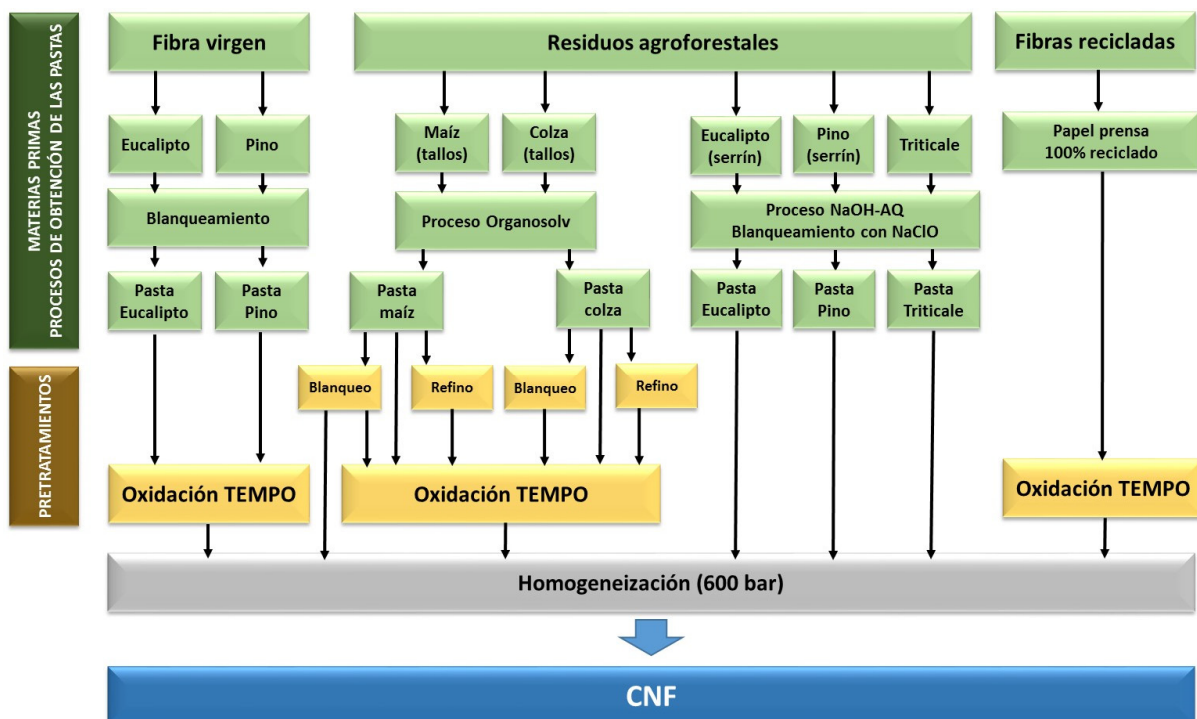


Figura 3.1 Fuentes de celulosa y pretratamientos de las pastas para la producción de CNF

Pastas recicladas

En esta Tesis Doctoral todas las nanofibras producidas se han aplicado en masa a distintas pastas recicladas utilizadas para fabricar papel o cartón. El **papel 100% reciclado** sin imprimir, periódico (P) y revista estucada (R), fue proporcionado por Holmen Paper Madrid (Madrid, España). Las pastas de papel reciclado estudiadas se han obtenido con distintas proporciones de periódico/revista, % p/p: 100/0, 70/30, 60/40, 50/50 y 30/70. El **cartón 100% reciclado (OCC “Old Corrugated cartonboard”)** sin imprimir utilizado fue de dos tipos: OCC1 y OCC2. El cartón reciclado OCC1 fue suministrado por Rápina Paberivabrik AS (Estonia) y el OCC2 por Saica (Zaragoza, España). Ambos constituyen las distintas capas que forman el cartón ondulado, donde OCC1 son las capas exteriores lisas (denominadas comúnmente “liner”) y OCC2 es la capa ondulada interna (“fluting”) pero previa a la etapa de ondulado. Esta selección se ha realizado por estudiar una fábrica pequeña donde no se utilizan agentes de retención y una fábrica muy moderna donde se utilizan diversos productos químicos.

La caracterización morfológica de las pastas se llevó a cabo mediante análisis de imagen con un analizador de fibras Morfi V7.9.13.E (Techpap, Francia). El equipo consta de un carrusel que permite caracterizar varias muestras en serie de manera automática, un diodo que emite luz no polarizada que es enfocada sobre la muestra y una cámara que toma las imágenes a medida que la muestra va pasando. La toma de imágenes se realiza hasta que el equipo contabiliza 5.000 fibras, valor óptimo para realizar el posterior análisis estadístico mediante el software del equipo, con el que se obtienen los resultados finales de forma numérica y gráfica (Moral y col. 2010). Para la determinación morfológica, se desintegra 1 g de pasta seca en 600 mL con agua destilada mediante un desintegrador de pastas Messmer (Mavis Engineering Ltd, Londres) a 30.000 revoluciones (10 min), con el fin de obtener una suspensión homogénea. La **tabla 3.1** muestra la composición morfológica de las distintas pastas recicladas a las distintas composiciones que han sido objeto de estudio en esta Tesis Doctoral.

Tabla 3.1 Caracterización morfológica de las pastas recicladas

Pastas recicladas:		Papel reciclado (Peridico/Revista)					Cartón reciclado	
		100/0	70/30	60/40	50/50	30/70	OCC1	OCC2
FIBRAS								
Longitud media	(μm)	861	911	892	863	857	1054	933
Anchura media	(μm)	21,4	21,1	20,7	20,5	20,9	22,2	22,2
Peso unitario “Coarseness”	(mg/m)	0,141	0,155	0,166	0,165	0,178	0,159	0,173
Macrofibrilación	(%)	1,72	1,76	1,74	1,88	2,15	1,35	1,40
Puntas rotas	(%)	37,2	34,7	34,7	35,1	39,0	34,1	35,1
Ángulo medio	($^{\circ}$)	130,3	130,9	131,0	131,0	131,1	133,5	132,1
Fibras dobladas	(%)	13,70	13,24	13,38	12,80	11,63	13,54	16,07
Curvado	(%)	5,89	5,65	5,47	5,54	5,48	5,64	6,01
PASTAS								
Fibras	($n^{\circ} \times 10^6$)	15,82	14,10	13,48	13,71	13,30	11,80	11,66
Agregados	(n°/g)	98837	78256	78723	70740	76355	92667	89491
Finos	(n°/g)	118646	116126	121719	127760	211005	92322	109903

También se han caracterizado la fracción de finos y cargas (aguas blancas) y la fracción de materia disuelta y coloidal (MDC) de cada una de las pastas. Las pastas se obtuvieron mediante la desintegración de 20 g de sólido seco en 2.000 mL de agua (P/R en distintas proporciones (100/0, 70/30, 60/40, 50/50 y 30/70) u OCC) mediante un desintegrador de pastas Messmer (Mavis Engineering Ltd, Londres) a 180.000 revoluciones (60 min), después de mantener cada una de las materias primas en remojo durante al menos 24 h para permitir el hinchamiento de las fibras. Posteriormente, se filtraron 500 mL de pasta en un vaso de drenaje dinámico (DDJ) a través de una malla de 75 µm obteniendo la fracción de finos y cargas, según la norma TAPPI T261 cm-94.

Para obtener la fracción de MDC, las aguas blancas fueron centrifugadas a 1.200 G durante 15 min. Ambas fracciones se caracterizaron mediante la determinación del pH, la conductividad, la turbidez, el contenido de sólidos y cenizas, la demanda química de oxígeno (DQO) y la demanda catiónica (DC) (**tabla 3.2**), esta última mediante valoración con poly dialil dimetil cloruro de amonio (PDADMAC) 0,001N empleando un detector de carga de partículas PDC03 de Mütek (Herrsching, Alemania).

Tabla 3.2 Caracterización de la fracción de finos y cargas (aguas blancas) y de la MDC de las pastas recicladas

Pastas recicladas:		Papel reciclado (Peridico/revista)					Cartón reciclado	
		100/0	70/30	60/40	50/50	30/70	OCC1	OCC2
Fracción de finos y cargas (aguas blancas)								
Sólidos totales	(g/L)	0,4	0,9	1,8	2,1	1,7	0,4	1,2
Cenizas	(g/L)	0,2	0,6	1,0	1,0	1,3	0,2	0,2
Conductividad	(µS/cm)	204	651	1083	1268	1454	307	260
pH	-	8,2	7,5	7,4	7,6	7,2	8,1	8,0
Turbidez	(NTU)	110	145	269	231	236	76	83
DC	(µeq/L)	70,1	115,5	168,2	168,6	233,3	120,3	110,4
	(µeq/g)	175,2	128,3	93,4	80,3	137,2	300,7	92,0
DQO	(mg/L)	115,8	230,7	269,3	422,5	408,2	380,2	964,9
Fracción de MDC								
Sólidos totales	(g/L)	0,3	1,0	0,9	1,4	1,5	0,3	0,7
Cenizas	(g/L)	0,1	0,7	0,8	0,9	1,2	0,1	0,0
Conductividad	(µS/cm)	292	861	1082	1248	1461	307	267
pH	-	8,2	7,6	7,6	7,6	7,1	8,1	7,8
Turbidez	(NTU)	60,0	32,7	11,5	13,2	12,5	58,0	21,0
DC	(µeq/L)	60,0	118,3	159,8	135,2	176,5	118,6	104,4
	(µeq/g)	200,1	118,3	177,5	96,6	117,7	395,3	149,1

3.1.2. Sistemas de retención y drenaje

Los sistemas de retención y drenaje están constituidos en general por polímeros sintéticos o naturales modificados. Su función en la parte húmeda de la máquina consiste en mejorar la retención de finos y cargas y el drenaje, así como la fijación de otros componentes como agentes encolantes, colorantes y otros. Los sistemas de retención y drenaje que se han utilizados a lo largo de esta Tesis Doctoral han sido:

1. **Almidón catiónico (AC):** Presenta un grado de sustitución de 0,02-0,17 y una densidad de carga catiónica de 0,51 meq/g de AC, suministrado por SOLAM (Emlichheim, Alemania). Dentro de

la industria papelera, el AC se utiliza ampliamente ya que además de mejorar la retención y el drenaje permite aumentar la resistencia del papel. En base a la bibliografía, numerosos estudios han utilizado AC para la retención de la CNF (Taipale y col. 2010; González y col. 2013; Delgado-Aguilar y col. 2015a), por lo que puede considerarse como un sistema de retención de referencia. En algunas ocasiones, el AC se combina con sílice coloidal para mejorar la formación y las propiedades de la hoja (González y col. 2012).

2. **Sistema de retención dual (SRD):** Formado por coagulante y floculante, ambos suministrados por NALCO (Naperville, EE.UU.). El coagulante es un cloruro de amonio policuaternario de bajo peso molecular con una densidad de carga catiónica de 0,041 meq/g coagulante. El floculante es una poliacrilamida catiónica (cPAM) de alto peso molecular con una densidad de carga catiónica de 1,199 meq/g de cPAM. El SRD se utiliza comúnmente en las fábricas de papel reciclado como sistema de retención.
3. **Sistema de retención tri-componente (SRT):** Formado por coagulante, floculante y una micropartícula, todos suministrados por BASF (Ludwigshafen, Alemania). El coagulante es una poliamina de alto peso molecular con una densidad de carga de 0,035 meq/g coagulante. El floculante es una cPAM de alto peso molecular con una densidad de carga catiónica de 3,66 meq/g de cPAM. La micropartícula es una bentonita hidratada cuyo objetivo es mejorar la formación del papel final. El SRT, al igual que el SRD, se utiliza ampliamente en las fábricas de papel reciclado.
4. **Polivinilamina (PVA):** Se trata de un nuevo floculante suministrado por BASF (Ludwigshafen, Alemania) de alto peso molecular y alta densidad de carga catiónica (11,16 meq/g PVA). Este floculante se ha seleccionado para comparar su comportamiento con los sistemas de retención tradicionales (AC, SRD y SRT) puesto que su uso dentro del proceso de fabricación de papel es cada vez mayor.
5. **Chitosán (CH):** Se trata de un polímero natural suministrado por PANREAC (Barcelona, España) de bajo peso molecular con una densidad de carga catiónica de 4,79 meq/g. Este polímero presenta prometedoras aplicaciones dentro de la industria papelera (Miranda y col. 2016) por lo que se ha seleccionado para compararlo con los sistemas de retención tradicionales.

3.1.3. Agentes para la mejora de la resistencia mecánica

Para hacer frente a la pérdida de resistencia de las fibras, la industria papelera ha utilizado distintos agentes de resistencia (**tabla 3.3**) siendo los más utilizados el AC (Ghasemian y col. 2012) y polímeros sintéticos basados en PAM (Laleg y Pikulik 1991; Lu y col. 2002; Wang y Jing 2014) que además proporcionan otras ventajas, como mejor retención de finos y cargas, así como un aumento de la velocidad de drenaje. También se han utilizado tradicionalmente otros agentes químicos para mejorar la resistencia en seco y en húmedo de papel, como las poliacrilamidas glioxaladas (GPAM) (Yuan y col. 2011; Yuan y Hu 2012), polivinilaminas (PVA) (DiFlavio y col. 2005; Chen y col. 2008; Marais y Wagberg 2012; Wang y col. 2015) y resinas melamina formaldehído (MF) (Pelton 2004; Lindstrom y col. 2005).

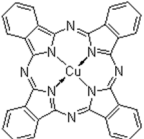
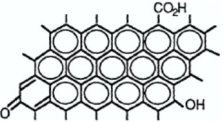
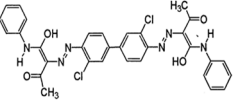
Tabla 3.3 Características de los agentes de resistencia (información proporcionada por los suministradores)

Familia	Agente de resistencia	Suministrador	Forma de suministro	Carga	Contenidos en sólidos (%)	
Almidón	Almidón catiónico	AC	SOLAM	Seco (polvo)	Catiónica	100
PAM	Poliacrilamida catiónica	cPAM	NTL	Líquido	Catiónica	16
	Poliacrilamida glioxalada catiónica	GPAM-1	KEMIRA	Líquido	Catiónica	8-20
GPAM-2		KEMIRA	Líquido	Catiónica	8-20	
PVA	Polivinilamina catiónica	cPVA-1	BASF	Líquido	Catiónica media	15-17
		cPVA-2		Líquido	Catiónica alta	17-19
		cPVA-3		Líquido	Catiónica muy alta	20-22
	Polivinilamina anfotérica	APVA-4		Líquido	Anfotérica	10-12
MF	Melamina formaldehído catiónica	MF	NTL	Líquido	Catiónica	43,5

3.1.4. Tintas en base acuosa

Las tintas en base acuosa o flexográficas estudiadas fueron tres: ftalocianina de cobre (tinta azul), negro de carbón (tinta negra) y diarylide amarillo 12 (tinta amarilla), cuya longitud de onda máxima en la franja del UV (λ_{max}) fue de 615, 500 y 440 nm, respectivamente. Se seleccionaron estas tintas hidrodispersables ya que son las que se utilizan habitualmente para la impresión en flexografía. La **tabla 3.4** resume la estructura química de las tintas flexográficas y los parámetros de caracterización de las disoluciones de tinta estudiadas.

Tabla 3.4 Características de las disoluciones de tinta en base acuosa

Tipo de tinta (Nomenclatura en el texto)	Estructura	Parámetros de caracterización				
		Concentración (ppm)	pH	λ (mS/cm)	DC ($\mu\text{eq/L}$)	Turbidez (NTU)
Fthalocianina de cobre (Tinta azul)		4,5 ± 0,05	5,73 ± 0,06	13,67 ± 0,21	10,93 ± 1,28	10,60 ± 0,46
Negro de carbón (Tinta negra)		2,0 ± 0,05	5,71 ± 0,03	22,80 ± 0,10	9,33 ± 0,32	31,30 ± 0,03
Diarylide amarillo 12 (Tinta amarilla)		24,0 ± 0,21	4,26 ± 0,01	40,90 ± 0,10	57,0 ± 1,5	30,69 ± 1,31

Las ecuaciones que relacionan la absorbancia con la concentración para cada una de las tinta (**ecuaciones 3.1. 3.2 y 3.3**) han sido obtenidas preparando distintas disoluciones a diferente concentración y midiendo su absorbancia en un espectrofotómetro Cary 50 Conc UV-visible (Varian Australia PTI LTD, Victoria, Australia) a la λ_{max} para cada una de las tintas.

$$\text{Concentración tinta azul (ppm)} = -3,1131 \times \text{Absorbancia}^2 + 48,102 \times \text{Absorbancia} - 0,8579 \quad R^2=0,9986 \quad [\text{ecuación 3.1}]$$

$$\text{Concentración tinta negra (ppm)} = 6,7287 \times \text{Absorbancia} + 0,0307 \quad R^2=0,9992 \quad [\text{ecuación 3.2}]$$

$$\text{Concentración tinta amarilla (ppm)} = 157,76 \times \text{Absorbancia} + 0,7522 \quad R^2=0,9996 \quad [\text{ecuación 3.3}]$$

3.1.5. Sistemas para la eliminación de tintas en base acuosa

Los sistemas estudiados para la eliminación de tintas en base acuosa o flexográficas están basados en el uso de CNF producida a partir de fibra virgen de eucalipto (E-CNF) mediante pretratamiento de oxidación catalizada con TEMPO (5 mmol de NaClO por g de pasta seca) y homogeneización (600 bar, 6 pases) y en el uso de cPAM. La cPAM, suministrada por AQUA + TECH Suiza, presenta una densidad de carga de 1,3 meq/g y un peso molecular de 13 MDa.

3.2. PROCEDIMIENTOS EXPERIMENTALES

3.2.1. Producción y caracterización de la celulosa nanofibrilada (CNF)

3.2.1.1. Pretratamientos de la pasta de celulosa

Los pretratamientos que se han aplicado a las pastas celulósicas previos a la homogeneización para la producción de la CNF han sido: refino, blanqueo y oxidación catalítica con TEMPO.

El **refino** de la pasta a una consistencia del 30% se llevó a cabo en un molino PFI a 5.000 rpm según la norma ISO 5264-2 (2011) y su principal objetivo fue la fibrilación de las fibras de celulosa para favorecer la posterior oxidación catalítica con TEMPO.

El **blanqueo** se realizó utilizando NaClO como agente blanqueante para eliminar los polímeros no celulósicos presentes en la suspensión fibrosa, tales como la lignina. El procedimiento de blanqueo se realizó sobre pasta al 10% de consistencia a pH alcalino (pH=11) conforme a lo descrito por Adel y col. (2011), utilizando NaClO (10%) como agente blanqueante durante 60 min a 70°C. Tras el blanqueo, se procedió al lavado de la pasta con agua para eliminar el medio de reacción.

La **oxidación catalítica con TEMPO** a pH alcalino (pH=10) se llevó a cabo de acuerdo con la bibliografía existente (Saito y col. 2007) donde la celulosa de la pasta se oxida con NaClO en presencia de TEMPO y NaBr. Cada una de las oxidaciones se realizó con 20 g de pasta seca, los cuales fueron dispersados en agua hasta un volumen de 2.000 mL. A esta suspensión de pasta al 1% de consistencia, se le añade el TEMPO (0,0167 g de TEMPO por g de pasta seca) y el NaBr (0,1 g de NaBr por g de pasta seca) y se agita durante 30 min para asegurar la dispersión de todos los componentes. Seguidamente, se adicionó una solución al 15% (v/v) de NaClO gota a gota a la suspensión. El volumen de NaClO varió en cada caso dependiendo del estudio realizado. Una vez adicionado todo el NaClO, el pH durante la reacción tiende a disminuir ya que los grupos hidroxilo primarios se oxidan primeramente a aldehídos y, posteriormente, hacia grupos carboxílicos que son los responsables del descenso de pH. Por este motivo, se lleva a cabo la adición continuada de NaOH 0,5M que mantiene el pH en torno a 10 y transforma los carboxilatos en la sal sódica correspondiente. Durante el proceso, el ion nitroso se reduce a N-hidroxilamina, que se regenera a su forma original mediante la acción del NaBrO (creado en la oxidación del NaBr y NaClO). Este compuesto junto al NaClO también promueve la transformación

de aldehídos a carboxilos. El NaClO es el reactivo limitante y el único que no se regenera en el proceso, por lo que el grado de oxidación puede controlarse mediante la concentración de NaClO. La reacción se da por finalizada cuando el pH permanece constante sin necesidad de añadir NaOH.

Una vez realizado el proceso de oxidación, las fibras oxidadas se lavaron con abundante agua y se filtraron a través de una malla, con el objeto de eliminar el medio de reacción. El proceso de lavado se realiza hasta obtener unas aguas de lavado con pH neutro. Todos los reactivos utilizados en este proceso fueron suministrados por Sigma-Aldrich (Barcelona, España).

3.2.1.2. Homogeneización

La desestructuración mecánica para la obtención de CNF se llevó a cabo mediante un homogeneizador PANDA 2000 de Gea Niro Soavi (Parma, Italia) (**figura 3.2**). El proceso de homogeneización se realizó pasando a través del equipo las suspensiones de fibra a una consistencia del 1% y a una presión de 600 bar.

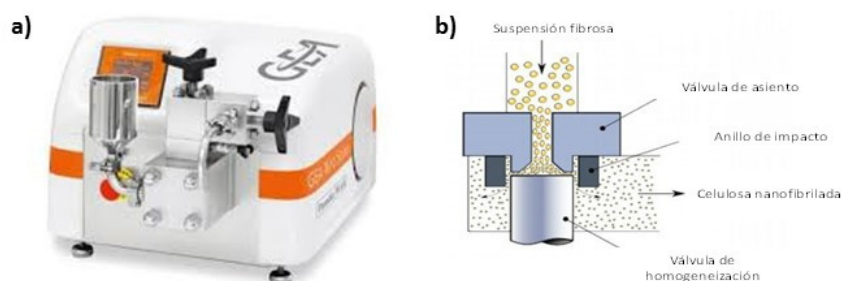


Figura 3.2 a) Homogeneizador PANDA 2000 y b) Esquema del principio de funcionamiento de un homogeneizador para la desestructuración mecánica de las fibras de celulosa

3.2.1.3. Caracterización de la celulosa nanofibrilada

3.2.1.3.1. Grupos carboxilos

Cuando las fibras se someten al pretratamiento de oxidación catalítica con TEMPO es importante determinar la cantidad de grupos carboxilos presentes en las pastas oxidadas, ya que el grado de oxidación alcanzado tiene un fuerte impacto en el proceso de homogeneización posterior así como en las propiedades finales de las CNF. El nivel de oxidación es esencial para conseguir la fibrilación durante el proceso de homogeneización aunque no es necesaria la oxidación completa de la superficie de las fibras de celulosa. El método que se emplea para su determinación es el de la valoración conductimétrica (Saito e Isogai 2005).

El contenido de grupos carboxílicos se determina mediante una valoración conductimétrica de la celulosa oxidada sin homogeneizar. La curva que se obtiene tras representar la conductividad frente al volumen de NaOH añadido se muestra en la **figura 3.3**. Inicialmente, la conductividad disminuye a medida que los iones hidroxilo (OH^-) procedentes de la NaOH neutralizan a los protones (H^+) del ácido fuerte (HCl) y forman una molécula de agua neutra. Cada protón se sustituye por un catión igualmente cargado desde la base, pero estos son más grandes que los protones y se mueven más lentamente, disminuyendo de ese modo la conductividad de la disolución. Una vez neutralizado el ácido fuerte, los OH^- comienzan a atacar los H^+ no disociados del ácido débil. Debido a esto y a que la molécula de agua y la sal resultantes no presentan carga, la conductividad es aproximadamente constante en esta etapa

(ataque a los grupos carboxílicos de la pasta oxidada). Una vez que se ha neutralizado completamente el ácido débil, tanto el catión como el anión de la base contribuirán a un fuerte aumento de la conductividad de la disolución, dado que se añade en exceso. A la suspensión de fibras oxidadas (con un contenido de 0,15 g de fibras en peso seco), se le adicionan 5 mL de NaCl 0,01 M y agua desionizada hasta obtener un volumen total de 55 mL. A esta disolución se le añaden unas gotas de HCl 0,1 M para ajustar el pH inicial a 2,5-2,8. Posteriormente, se introduce la sonda de conductividad y se anotan los valores de conductividad tras cada adición de 0,1 mL de NaOH 0,05 N en continua agitación.

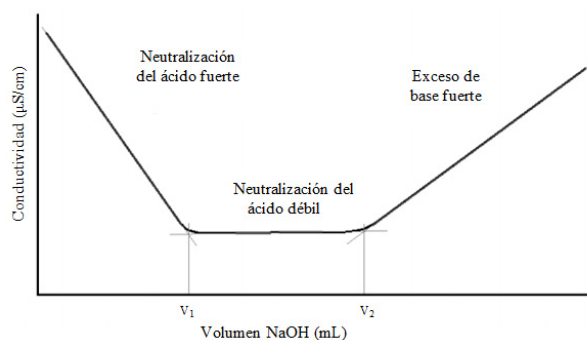


Figura 3.3 Curva típica obtenida con la valoración conductimétrica cuando se añade una base fuerte (NaOH) a una mezcla de ácido fuerte (HCl) con uno débil (COOH)

En la curva conductividad ($\mu\text{S}/\text{cm}$) vs volumen de NaOH (mL) se procede a ajustar linealmente los tramos ascendente y descendente, tomándose los valores de la ordenada en el origen y la pendiente de cada ajuste. A parte de estos valores, también se consideró el valor de conductividad en el tramo donde es constante. De esta manera, se puede calcular el contenido de grupos carboxilo en mmol de grupos COOH por g de pasta seca (**ecuación 3.4**).

$$\frac{\text{mmol COOH}}{\text{g pasta seca}} = \frac{(V_2 - V_1) \cdot N_{\text{NaOH}}}{m} \quad \text{[ecuación 3.4]}$$

Donde V_1 y V_2 son los volúmenes equivalentes de NaOH (mL) del primer y segundo tramo de la valoración conductimétrica (**figura 3.3**), N_{NaOH} es la normalidad de la sosa (0,05 N) y m son los g de pasta seca oxidada utilizados en la valoración conductimétrica.

3.2.1.3.2. Rendimiento de nanofibrilación

Una vez homogeneizada la pasta, el rendimiento de nanofibrilación se determina a partir de la suspensión de CNF diluida al 0,1% p/p. La suspensión se centrifuga a 4.500 G durante 30 min para separar el material nanofibrilado (en el sobrenadante) de la parte no fibrilada o parcialmente fibrilada (el sedimento). Posteriormente, el sobrenadante se seca en la estufa a 105°C. El rendimiento de nanofibrilación (%) se calcula según la **ecuación 3.5**.

$$\text{Rendimiento (\%)} = \left(\frac{P_s}{P_t} \right) \cdot 100 \quad \text{[ecuación 3.5]}$$

Donde P_s son los g secos de material nanofibrilado presentes en el sobrenadante, P_t son los g secos de la suspensión diluida de CNF al 0,1 % p/p antes de la centrifugación.

3.2.1.3.3. Demanda catiónica

La demanda catiónica (DC) de la CNF se determinó valorando 10 mL de suspensión de CNF al 0,05-0,1% p/p con PDADMAC 0,001 N en un detector de carga Mütek PCD 04 (BTG Instruments GmbH, Herrsching, Alemania). El equipo adiciona pequeñas cantidades de PDADMAC 0,001 N hasta que se alcanza el punto isoeléctrico (potencial cero) y a partir del volumen adicionado se determinó la DC de las CNF (**ecuación 3.6**).

$$DC \left(\frac{\text{meq}}{\text{g}} \right) = \frac{V_{\text{PDADMAC}} \cdot N_{\text{PDADMAC}}}{V_m \cdot C} \quad [\text{ecuación 3.6}]$$

Donde V_{PDADMAC} son los mL de PDADMAC consumidos en la valoración, N_{PDADMAC} es la normalidad del PDADMAC (0,001 N), V_m son los L de muestra de la suspensión diluida de CNF al 0,1 % p/p (0.01 L) y C es la concentración de la suspensión de CNF expresada en g/L.

3.2.1.3.4. Grado de polimerización

El grado de polimerización (GP) se define como el número de veces que se repite la unidad monomérica, en este caso el monómero de anhidroglucosa, en la cadena polimérica. Para su determinación se ha utilizado el método de la viscosidad límite utilizando como disolvente una disolución de cuprietilendiamina (CED) conforme a la norma ISO 5351 (2010). La determinación de la viscosidad se realizó en un viscosímetro de capilar utilizando una baja concentración de la suspensión de CNF (0,5% p/p).

La relación entre la viscosidad de la suspensión diluida de CNF, η , y la viscosidad de la mezcla disolvente, η_0 , se obtiene mediante la **ecuación 3.7**.

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t}{t_0} \quad [\text{ecuación 3.7}]$$

Donde t es el tiempo de elución de la suspensión diluida de CNF y t_0 es el tiempo de elución de la mezcla disolvente.

Conocida esta relación, la viscosidad límite de la suspensión diluida de CNF $[\eta]$, puede calcularse mediante la ecuación de Martin (**ecuación 3.8**):

$$\text{Log } [\eta] = \log \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0 - c} - k \cdot [\eta] \cdot c \quad [\text{ecuación 3.8}]$$

Donde k es una constante empírica, con valor de 0,13 para el sistema celulosa-CED y c es la concentración de la suspensión diluida de CNF en g/mL.

Una vez conocida la viscosidad límite de la suspensión diluida de CNF es posible determinar el GP considerando la ecuación de Staudinger-Mark-Houwink (**ecuación 3.9**) y los estudios realizados por Marx-Figini (1978) y M. Henriksson y col. (2008).

$$[\eta] = K_{\text{DP}} \cdot \text{GP}^a \quad [\text{ecuación 3.9}]$$

Cuando el $\text{GP} > 950$, los valores de K_{DP} y a utilizados fueron de 2,28 y 0,76, respectivamente; mientras que para $\text{GP} < 950$, los valores de K_{DP} y a utilizados fueron de 0,42 y 1,0, respectivamente (M. Henriksson y col. 2008).

3.2.1.3.5. Transmitancia

La transmitancia se determinó sobre suspensiones de CNF diluidas al 0,1% p/p. Para ello, las muestras se introdujeron en una cubeta de cuarzo y se determinó la transmitancia de las suspensiones utilizando un espectrofotómetro Cary 50 Conc UV-visible (Varian Australia PTI LTD, Victoria, Australia) en el intervalo de 400 a 800 nm de longitud de onda, utilizando agua destilada como referencia.

3.2.1.3.6. Potencial zeta

Desde un punto de vista físico, el potencial zeta (PZ) es el potencial eléctrico en la doble capa interfacial; es decir, es el punto donde se unen la capa difusa y la de Stern. Para medir el PZ de las CNF, se utilizó un analizador de PZ (Brookhaven Instruments, Hostville, USA). Se prepararon disoluciones diluidas de 0,001-0,01% CNF para evitar posibles apantallamientos debidos a altas concentraciones de partículas.

3.2.1.3.7. Microscopía de fuerza atómica

La CNF se caracterizó por microscopía de fuerza atómica (AFM) con un AFM Nanoscope IIIa (Bruker, Billerica, USA) utilizando una sonda oscilante FESP a 86,5 kHz. La muestra de CNF se preparó tomando una gota de una suspensión diluida de CNF (0,5-0,001% p/p) que se colocó sobre un sustrato de mica y se secó a 60°C durante 24h (Marielle Henriksson y col. 2008; Mandal y Chakrabarty 2011).

3.2.2. Aplicación de CNF en masa: Mejora de las propiedades de productos de papel

En esta Tesis Doctoral todas las nanofibras producidas se han aplicado en masa a distintas pastas recicladas tanto de papel como de cartón (ambas fuentes de celulosa han sido descritas en la sección 3.1.1) aunque también se pueden aplicar en superficie. Primeramente, la materia prima reciclada junto con las CNF se dejó en remojo al menos 24 h con el objetivo de hidratar las fibras y mejorar la etapa posterior de desintegración. La desintegración se llevó a cabo en un desintegrador de laboratorio Messmer (Mavis Engineering Ltd, London, UK) al 1% de consistencia y 180.000 revoluciones durante 60 minutos. Partiendo de este pasta desintegrada, se han desarrollado distintas líneas de investigación: (a) estudio del proceso de floculación, (b) estudio de los procesos de retención, drenaje y formación y (c) análisis de las propiedades del papel. La **figura 3.4** muestra de forma esquemática la metodología utilizada.

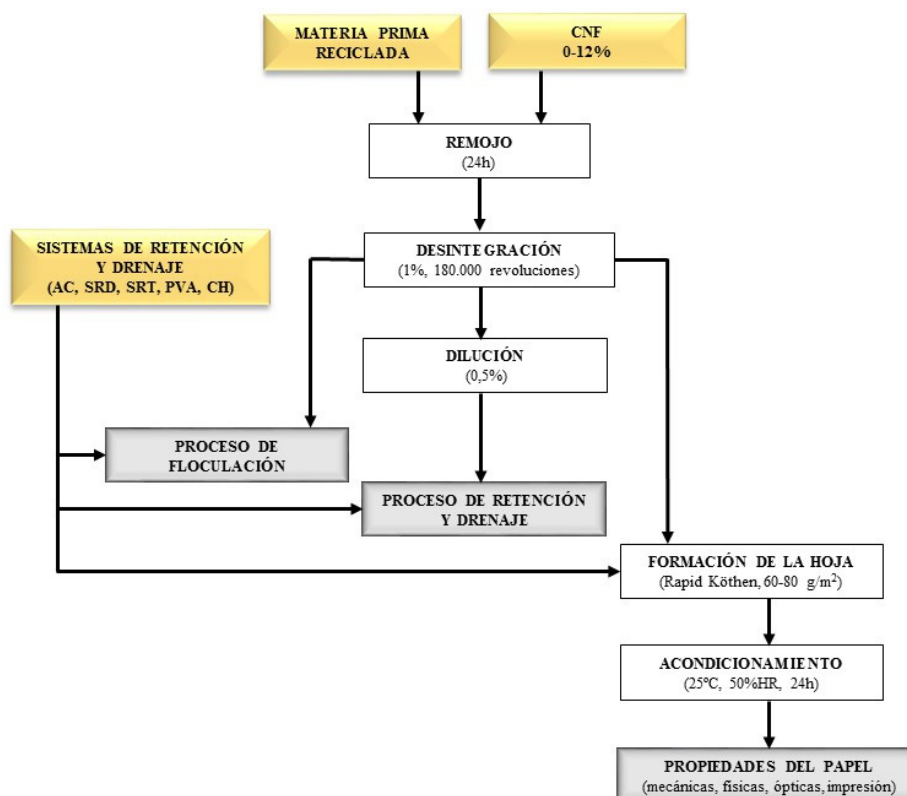


Figura 3.4 Metodología para la aplicación de CNF en masa

3.2.2.1. Estudio del proceso de floculación

Para los estudios de floculación se empleó la técnica de medida por reflexión de haz enfocado o FBRM (“Focused Beam Reflectance Measurement”), utilizando la sonda M500L fabricada por Mettler Toledo (Columbus, USA) que permite monitorizar el proceso de floculación en tiempo real. La metodología aplicada para el estudio de la floculación y de las propiedades de los flóculos de las suspensiones de pasta en ausencia o presencia de CNF, ha sido desarrollada en el Grupo de Investigación de Celulosa y Papel del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad Complutense de Madrid (Blanco y col. 2002a; Blanco y col. 2002b).

El equipo FBRM consta de un diodo láser, una sonda con una ventana de zafiro y un detector. El diodo láser genera un haz de luz láser de 791 nm de longitud de onda que se enfoca mediante una lente que gira a velocidad constante de 2268 rpm. Al enfocar el haz de luz en un punto focal, la intensidad lumínica de dicho punto es suficientemente elevada para poder despreciar la influencia de la absorción y refracción de luz por parte del medio o de la reflexión en ángulos muy diferentes de 180° como consecuencia de la rugosidad de las partículas. Debido al giro de la lente, el punto focal describe una trayectoria circular en un plano paralelo a la ventana del zafiro (**figura 3.5**). La luz reflejada, cuando una partícula intercepta la trayectoria del punto focal, se conduce por fibra óptica hasta el detector, que la transforma en una corriente eléctrica amplificada y se codifica digitalmente para que pueda ser procesada y almacenada. El producto de la velocidad lineal del punto focal por la duración de cada pulso de luz que recibe el detector permite obtener la longitud de cuerda de la partícula detectada (tamaño de cuerda). De esta forma, el equipo mide la longitud de las cuerdas de las partículas que interceptan la trayectoria del punto focal durante un periodo de tiempo obteniéndose una distribución de tamaños. A partir de esta distribución se pueden calcular los

parámetros estadísticos más apropiados para el estudio del sistema y así detectar y estudiar los cambios ocurridos en el sistema con el tiempo.

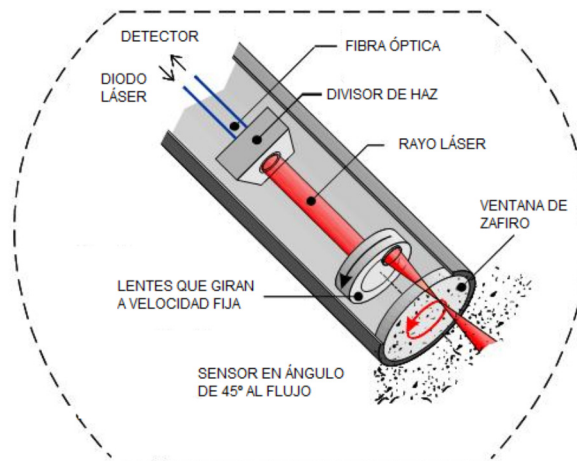


Figura 3.5 FBRM M500L comercial

En un ensayo típico de floculación, para monitorizar los procesos de floculación, defloculación y refloculación de las diferentes suspensiones de pasta, la sonda se introdujo en 200 mL de la suspensión al 1% p/p, agitada a 200 rpm. Después de 2 minutos de agitación, se añadió el agente de retención produciéndose así la floculación de las fibras en suspensión. La agitación se mantuvo constante durante 3 min para observar la evolución y estabilidad de los flóculos formados. Seguidamente, la velocidad de agitación se aumentó a 500 rpm durante 30 s para romper los flóculos, proceso de defloculación, y estudiar la fuerza de los flóculos bajo altas fuerzas de cizallamiento. Por último, la agitación se disminuyó de nuevo a 200 rpm para estudiar el proceso de refloculación. En el caso del SRD, coagulante y cPAM, el coagulante (0,7 mg/g de pasta seca) se adicionó 60 s antes de la adición de la cPAM. La **figura 3.6** muestra la secuencia seguida en los ensayos de floculación.

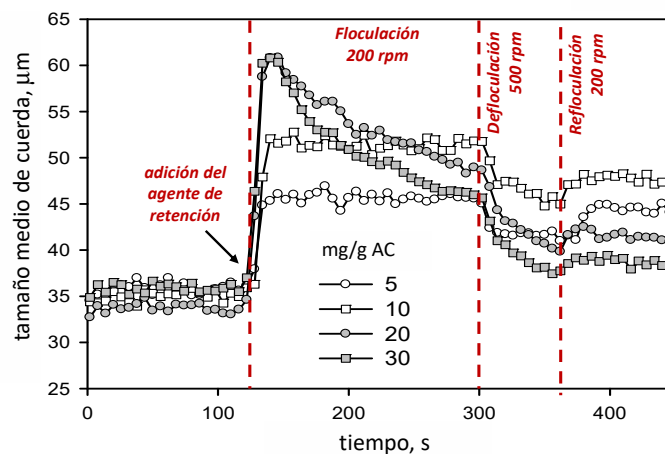


Figura 3.6 Estudio del proceso de la floculación

Tras la adición del agente de retención, el tamaño medio de cuerda (TMC) aumenta alcanzando un valor máximo que será el tamaño medio de cuerda máximo (TMCm). Sin embargo, este valor puede variar con el tiempo por lo que es importante considerar la estabilidad de la floculación (**ecuación 3.10**), que se define como la relación entre el valor del tamaño medio de cuerda después de 3 min de

producirse la floculación (TM_{Ce}) y el TMC_m, ambos corregidos con el valor del tamaño medio de cuerda antes de añadir el agente de retención (AC, cPAM o PVA) (TMC₀).

$$\text{Estabilidad de la floculación (\%)} = \frac{\text{TMC}_e - \text{TMC}_0}{\text{TMC}_m - \text{TMC}_0} \cdot 100 \quad [\text{ecuación 3.10}]$$

3.2.2.2. Estudio de los procesos de retención, drenaje y formación

El drenaje por gravedad se estudió con un MütekTM DFR-05, suministrado por BTG Instruments (Säffle, Sweden), que proporciona las curvas de drenaje que se obtienen al drenar la pasta por gravedad. El equipo consta de una cámara de agitación, mallas intercambiables de diferentes tamaños de luz, recipiente de recogida de filtrado y un agitador (**figura 3.7 a**).

Para la realización de los experimentos, en la cámara de agitación se colocaron 500 mL de la suspensión de pasta al 0,5% de consistencia. Tras 30 s agitando a 300 rpm se añadió la dosis del sistema de retención correspondiente dejando otros 30 s adicionales en el caso de que fuera necesario añadir otro aditivo de retención de forma consecutiva. Finalmente, después de otros 30 s, se lleva a cabo la filtración por gravedad a través de una malla de 250 mesh y se monitoriza el peso de filtrado con el tiempo obteniéndose así la curva de drenaje. Se recogieron las aguas filtradas de todos los ensayos y, determinando el contenido de sólidos totales mediante secado en estufa a 105°C, es posible calcular la retención total de sólidos en cada caso (TAPPI T261 cm-94).

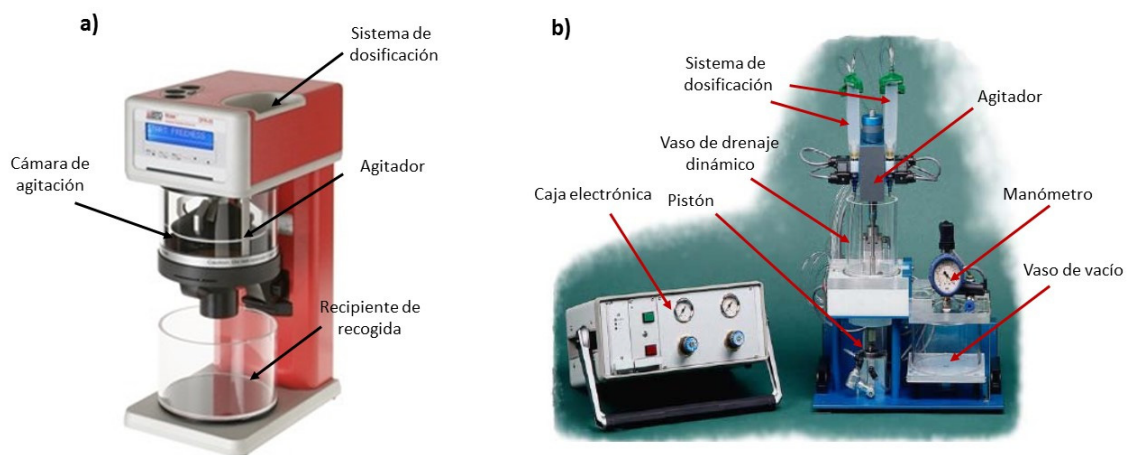


Figura 3.7 a) Drenaje por gravedad: MütekTM DFR-05 y b) Drenaje a vacío: DDA

El estudio de la retención y el drenaje también se llevó a cabo en algunos casos mediante la técnica de análisis de drenaje dinámico que consiste en un Analizador de Drenaje Dinámico (DDA) basado en el vaso de drenaje dinámico descrito por la norma TAPPI T261 cm-94, pero acoplado a un sistema de vacío y a un sistema de control mediante un programa informático. El equipo permite determinar la retención y el tiempo de drenaje simultáneamente, con un error menor del 10%. La **figura 3.7 b** muestra una fotografía en la que se observan las distintas partes del equipo utilizado suministrado por la empresa sueca Akribi Kemikonsulter (actualmente los fabricantes son Pulpeye).

Después de añadir el sistema de retención y permitir el proceso de floculación durante un tiempo preestablecido, el equipo aplica un vacío de 0,3 bar para producir el drenaje del filtrado, que se recoge en un vaso cerrado o vaso de vacío. La agitación se mantiene constante desde el comienzo del ensayo

hasta que se comienza a aplicar el vacío, momento en el que se para el agitador para permitir la formación de una torta, simulando así la formación de la hoja en la máquina de papel. La evolución del vacío existente en el vaso donde se recoge el filtrado, permite calcular el tiempo de drenaje. En el momento en el que comienza el drenaje se empieza a formar una torta a través de la cual pasa el filtrado, alcanzándose un régimen estacionario durante unos segundos, durante los cuales el vacío se mantiene constante. Cuando la mayor parte del agua ha sido drenada y comienza a pasar aire a través de la torta, la presión en el interior del vaso de vacío aumenta bruscamente, debido al paso de aire a través de los poros de la torta. Este instante determina el tiempo de drenaje indicando que la mayor parte del agua (aproximadamente entre un 95% y un 98 %) ha sido drenada.

Para la realización de los experimentos, se llenó al vaso con 300 mL de suspensión de pasta al 0,5% de consistencia y se puso en marcha la agitación. Tras 30 s, se añadió la dosis del sistema de retención correspondiente dejando otros 30 s adicionales en el caso de que fuera necesario añadir otro aditivo de forma consecutiva. Finalmente, después de otros 30 s, se llevó a cabo la filtración a vacío de la suspensión de pasta. Se recogieron las aguas filtradas y las tortas de todos los ensayos, determinando el contenido de sólidos totales, mediante secado en estufa a 105°C, y el contenido en cenizas, mediante incineración en la mufla a 525°C (TAPPI T 211), para calcular la retención total y la retención en cenizas, respectivamente.

3.2.2.3. Análisis de las propiedades del papel

Para determinar las propiedades del papel, sobre la pasta desintegrada al 1% de consistencia y que presenta distintos porcentajes de CNF en su composición, se añadieron los distintos sistemas de retención a las dosis de estudio. Posteriormente, se hicieron hojas de papel de 60-80 g/m² de gramaje, utilizando un formador de hojas de laboratorio Rapid Köthen (PTI, Vorchdorf, Austria) conforme a las normas ISO 5269/2 (2004) y DIN 54358/1 (1981), sobre las que se determinaron las propiedades físicas, mecánicas, ópticas y de impresión tras su acondicionamiento durante al menos 24h en condiciones de temperatura y humedad controlada, 25°C y 50% HR, respectivamente.

Las propiedades físicas que se determinaron en las hojas de laboratorio fueron: la porosidad, el espesor, la mano y el índice de formación beta. La porosidad y el espesor se midieron en el equipo Autoline 300 (Lorentzen & Wettre, Kista, Suecia) conforme a las normas ISO 5636-3 (2013) e ISO 534 (2005), respectivamente. La mano es la relación entre el espesor y el gramaje, determinando el gramaje de la hoja conforme a la norma ISO 536 (2013). El índice de formación beta se determinó utilizando el analizador de formación Ambertec (Ambertec, Espoo, Finlandia).

En cuanto a las propiedades mecánicas, se determinó la carga de rotura, el desgarró, la resistencia al estallido y la resistencia a la compresión en corto (SCT). Para medir las dos primeras propiedades se utilizó el equipo Autoline 300 (Lorentzen & Wettre, Kista, Suecia) conforme a las normas ISO 1924-3 (2014) e ISO 1974 (2012), respectivamente. El estallido se determinó utilizando un medidor de estallido hidráulico digital Messmer de acuerdo la norma ISO 2759 (2014) y el SCT con un equipo de compresión Messmer de acuerdo con la norma TAPPI pm 826 (1992). Todas estas propiedades se dividieron entre el gramaje de la hoja para obtener los índices correspondientes.

Las propiedades ópticas determinadas fueron la blancura ISO, que viene dada por la reflectancia a 457 nm utilizando como fuente iluminante C y grado de observación 2º (C/2º), y las coordenadas de color CIE L*, a*, b* (C/2º) conforme las normas ISO 2470-1 (2012) e ISO 11664-4 (2008).

En cuanto a las propiedades de impresión, se determinó la tendencia que presenta un papel a que se desprendan de su superficie las partículas más débilmente adheridas, es decir, su tendencia al “linting”. Para ello, se utilizó el equipo LintView Auto PLUS de LabTech (Laval, QC Canada), que proporciona el índice de “linting”. El Lint View utiliza una cinta adhesiva de baja adherencia para desprender exclusivamente el material que no está fuertemente adherido a la superficie de la hoja. Las partículas recogidas en esta cinta adhesiva se fotografían y sobre dichas imágenes el equipo realiza un análisis de tamaño, donde las partículas son clasificadas en 8 clases que van desde 5 μm a 3 mm.

3.2.3. Aplicación de CNF para el tratamiento de aguas de proceso

La metodología Jar-test utilizada para evaluar la eficacia de diferentes tratamientos basados en CNF y/o cPAM en la eliminación de tintas en base acuosa (o flexográficas) se muestra en la **figura 3.8**. Los ensayos se realizaron en un floculador “Jar-test” suministrado VELD Scientifica (Usmate, Italia), partiendo de 200 mL de disolución de tinta.

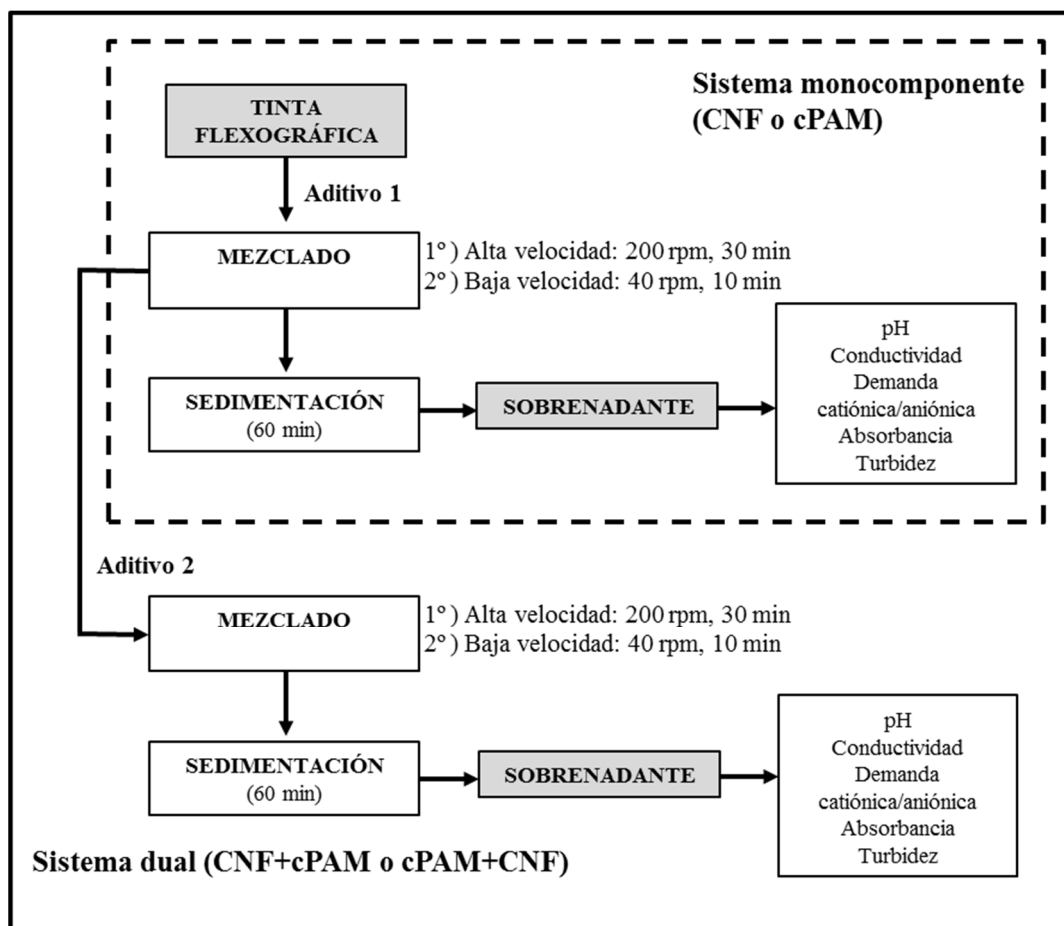


Figura 3.8 Metodología Jar-test para evaluar la eficacia de distintos tratamientos basados en CNF y/o cPAM en la eliminación de tintas flexográficas

Para evaluar los sistemas monocomponentes basados únicamente en CNF o cPAM, a la disolución de tinta se le añade la CNF o la cPAM y se agita a 200 rpm durante 30 min (agitación rápida) y seguidamente se baja la velocidad de agitación a 40 rpm durante 10 min (agitación lenta). Posteriormente, la muestra se deja sedimentar durante 60 minutos (Arsad y Ngadi 2014). Finalmente,

se recoge con una pipeta el sobrenadante y se caracteriza determinado el pH, la conductividad, la demanda catiónica/aniónica, la absorbancia y la turbidez. En el caso de los sistemas duales, después de añadir el primer componente se procede a añadir el otro componente del sistema repitiendo las etapas anteriores.

La fracción de sobrenadante fue analizada por triplicado y el error promedio entre repeticiones fue siempre inferior al 5%. En todos los casos, la preservación de las muestras y el análisis de las aguas se llevaron a cabo de acuerdo con los métodos estándar para el análisis de agua y aguas residuales (APHA-AWWA-WEF, 2005). El pH se midió usando un pH-metro modelo GLP 22 (Crison Instruments, S.A), según el método 4500-H+B. La conductividad se midió con el conductivímetro modelo GLP 31 (Crison, S.A.) siguiendo la norma ISO 7888 (1985). La demanda catiónica/aniónica se determinó por valoración con PDADMAC (0,001N) ó sal sódica del ácido sulfónico de polietileno (PESNa) (0,001 N) dependiendo de la carga de la muestra y utilizando un detector de carga Mütek PCD 04 (BTG Instruments GmbH, Herrsching, Alemania). La turbidez se midió con un turbidímetro LP 2000-11, suministrado por Hanna Instruments, según la norma ISO 7027 (2001). La absorbancia del sobrenadante se midió a la λ_{max} de cada tinta utilizando un espectrofotómetro Cary 50 Conc UV-visible (Varian Australia PTI LTD, Victoria, Australia).

Para estudiar la floculación de las tintas en base acuosa, la sonda del FBRM se introdujo en la disolución de tinta agitada a 200 rpm sobre la que se añadió 0,1% p/p CNF. La CNF se dispersó a 200 rpm durante 30 min y luego la agitación se redujo a 40 rpm durante 10 min. Seguidamente, se añadió la cPAM produciéndose la floculación de las partículas en suspensión que se monitorizaron en tiempo real midiendo el número de cuentas y el TMC. Los ensayos también se realizaron sin tinta y con el orden inverso de adición. En este último caso, la sonda del FBRM se colocó en la disolución de tinta agitada a 200 rpm sobre la que se añadió cPAM. Después, se añadió 0,1% p/p CNF dispersándose primero a 200 rpm durante 30 min y luego a 40 rpm durante 10 min.

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. MEJORA DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS DE PRODUCTOS PAPELEROS

En el sistema complejo que constituyen las suspensiones de pasta (mezcla de fibras de celulosa, finos, agua, cargas minerales, sales inorgánicas, compuestos poliméricos, materia disuelta y coloidal) pueden producirse numerosas interacciones entre sus constituyentes: agregación de fibras, cargas y finos; adsorción de polímeros disueltos a las fibras, finos y cargas; interacciones con materiales aniónicos disueltos y en suspensión; establecimiento de un equilibrio entre las sales inorgánicas disueltas y los productos iónicos insolubles; desarrollo de micelas compuestas de moléculas con actividad superficial o absorción de agua por las fibras, finos y almidones; que se verán afectados por la presencia de la CNF, afectando a los procesos de retención y especialmente de drenaje de estas suspensiones dado el gran carácter higroscópico de la CNF.

La mejora de las propiedades físico-mecánicas del papel reciclado lograda con el uso de CNF no ha sido evaluada en la bibliografía en relación con los procesos de floculación y las propiedades de retención y drenaje de pastas recicladas. En aplicaciones industriales, la retención de agua de la CNF podría ser mayor que los beneficios alcanzados. Por tanto, es importante determinar la correlación entre las características del drenaje y la mejora de las propiedades de resistencia del producto final. La correcta selección y optimización del sistema de retención puede permitir el aumento de la

retención de sólidos, la reducción del coste de aditivos y el aumento de la maquinabilidad. Además si se desacoplan los procesos de retención y drenaje, también puede ayudar a mejorar el drenaje, disminuir el consumo de vapor y aumentar la velocidad de la máquina de papel sin empeorar la formación del papel. Por este motivo, se evalúa el efecto de la CNF en los procesos de retención, drenaje y floculación utilizando distintos sistemas de retención.

4.1.1. Evaluación del efecto de la CNF en el producto

4.1.1.1. Evaluación de la CNF obtenida a partir residuos agroforestales en papel y cartón reciclados

En esta sección, se emplearon residuos agroforestales como fuente de celulosa alternativa a la fibra virgen para la obtención de CNF y la aplicación de esta en papeles reciclados, estudiando su efecto en las propiedades finales del papel.

Aunque la mayor parte de la CNF se obtiene a partir de fibra virgen (Taipale y col. 2010; Besbes y col. 2011a; Besbes y col. 2011b; W.S. Chen y col. 2011; Janardhnan y Sain 2011; González y col. 2012; Tonoli y col. 2012; Liimatainen y col. 2013b), el uso de residuos agroforestales como fuente de celulosa para la obtención de nanofibras constituye una alternativa sostenible permitiendo un aprovechamiento integral de los recursos (Jonoobi y col. 2015).

En base al estado del arte, en el caso de la industria papelera, la mayor parte de las investigaciones que han utilizado CNF como agente de resistencia en masa lo han hecho para la mejora de fibra virgen (Eriksen y col. 2008; Morseburg y Chinga-Carrasco 2009; Taipale y col. 2010; Manninen y col. 2011; González y col. 2012) siendo necesario un mayor estudio de la utilización de CNF en pastas recicladas (Delgado-Aguilar y col. 2015a). Además, es difícil conocer *a priori* el efecto de la CNF sobre la mejora de la resistencia de una determinada pasta, ya que cada investigación ha utilizado distintas fuentes de celulosa en la producción de CNF, generalmente fibra virgen, aplicándolas a diferentes pastas que en la mayoría no son recicladas.

4.1.1.1.1. Producción y caracterización de E-CNF y M-CNF

En esta Tesis Doctoral, se evaluó el uso potencial de la CNF como agente de refuerzo sobre pastas recicladas, utilizando CNF obtenida a partir de tallos de maíz (M-CNF). Los resultados se compararon con los obtenidos utilizando CNF producida a partir de pasta kraft blanqueada de eucalipto (E-CNF), que se consideró como referencia. Ambas CNF se obtuvieron mediante oxidación catalítica con TEMPO y homogeneización. El contenido de NaClO utilizado en la oxidación catalítica con TEMPO de ambas pastas se ajustó para obtener un grado de oxidación, expresado como contenido de grupos carboxílicos, similar en ambas pastas oxidadas, utilizando finalmente 5 mmol de NaClO por gramo de pasta en el caso del eucalipto y 15 mmol de NaClO por gramo de pasta para el maíz. El rendimiento de producción, relación entre el contenido de sólidos antes y después de la oxidación catalítica con TEMPO, fue del 56% para la M-CNF y del 64% para la E-CNF, ya que la pasta de eucalipto es prácticamente celulosa pura mientras que la procedente de tallos de maíz presenta lignina, al no estar blanqueada, así como otras impurezas en su composición, como incocidos (5,4% p/p) y extractivos (0,55% p/p) que se eliminan durante el proceso de oxidación y lavado de la pasta. Los parámetros de producción y caracterización de la E-CNF y la M-CNF se recogen en la **tabla 4.1**.

Tabla 4.1 Producción y caracterización de la E-CNF y la M-CNF

	Parámetros	Unidades	E-CNF	M-CNF
Producción	Oxidación catalítica con TEMPO	mmol NaClO/g	5	15
	Homogeneización	P (bar)/nº pases	600/6	600/6
	Rendimiento de nanofibrilación	%	>95	86
Caracterización	Grupos carboxílicos	mmol/g	0,59	0,52
	Demanda catiónica	meq/g	0,465	0,198
	Transmitancia	400 nm (%)	83,5	89,9
		800 nm (%)	94,8	95,0
	Grado de polimerización	Unidades monoméricas	440	541

En la caracterización mediante AFM de ambas suspensiones de CNF (**figura 4.1**) se observaron tanto agregados como nanofibras individuales de 6 nm de diámetro. Sin embargo, la suspensión de M-CNF presentó mayor cantidad de nanofibras individuales en comparación con la E-CNF cuya distribución de diámetros fue más ancha lo que implica un mayor contenido de agregados de nanofibras, con diámetros de más de 30 nm y varios micrómetros de longitud.

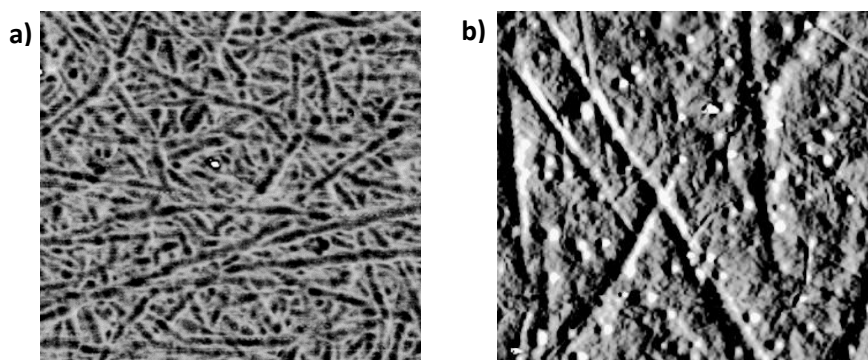


Figura 4.1 AFM imágenes de fase para (a) M-CNF (500x500 nm) y (b) E-CNF (4x4 μm) (PUBLICACIÓN I)

4.1.1.1.2. Efecto de la dosis de CNF en las propiedades mecánicas, ópticas y físicas

En cuanto al papel reciclado, se han utilizado distintas proporciones de periódico y revista presentándose en este resumen los resultados correspondientes a la composición 60% periódico y 40% revista (60/40), ya que es la más utilizada en las fábricas de papel prensa reciclado. Asimismo, también se ha analizado la aplicación de CNF a suspensiones de pasta de otras proporciones (70/30, 50/50, 40/60 y 30/70) así como al cartón reciclado (OCC1 y OCC2).

En ausencia de CNF, la presencia de AC (7,5 mg/g de pasta seca) produjo un incremento de la carga de rotura de las pastas recicladas y adicionalmente, la presencia de CNF en masa, proporcionó una mejora adicional de la resistencia a la tracción. Esto se debe a la elevada superficie específica de la CNF disponible para formar puentes de hidrógeno con las fibras. Además, en presencia de CNF, el AC es probable que interaccione preferiblemente con la CNF como consecuencia de la elevada superficie específica de esta, y lo hará en menor medida con la fibras, reduciéndose el número de puentes de hidrógeno entre el AC y las fibras.

La M-CNF proporcionó el máximo índice de carga de rotura a una dosis de 0,5%, lo cual implica un incremento del 19,4% con respecto al blanco sin CNF. El comportamiento de la E-CNF fue completamente diferente siendo necesaria una dosis tres veces superior (1,5%) para alcanzar un índice de carga de rotura similar al obtenido utilizando 0,5% M-CNF (**figura 4.2**) probablemente como

consecuencia de la menor dispersión de la E-CNF en la red de fibras con la probable presencia de agregados y macrofibrillas.

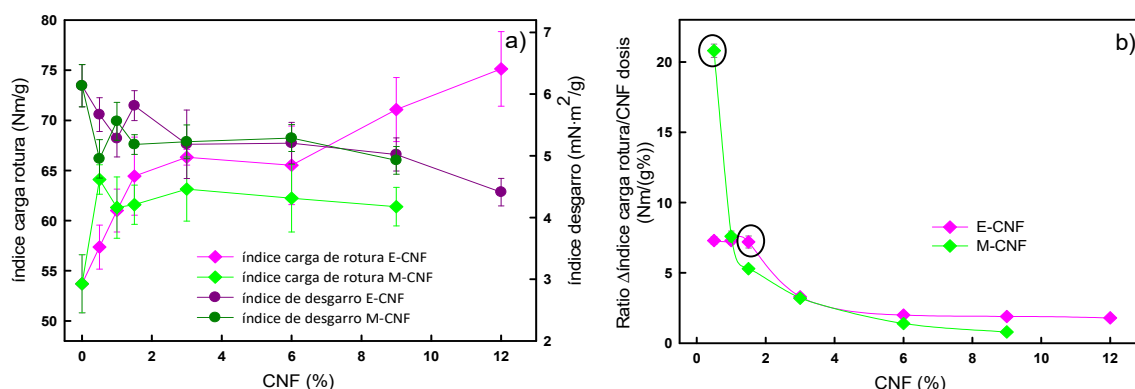


Figura 4.2 Efecto de la dosis de E-CNF y M-CNF en el (a) índice de carga de rotura e índice de desgarro y (b) relación entre el incremento de carga de rotura y la dosis de CNF, en hojas de laboratorio preparadas con papel reciclado en proporción 60/40 (PUBLICACIÓN I)

Sin embargo, al aumentar la dosis de M-CNF, se incrementa la interacción entre la M-CNF y el AC, entrando en competencia con la interacción con las fibras. Por tanto, el descenso de la resistencia a la tracción que se observa al incrementar la dosis de M-CNF pudo ser debido a que la interacción del AC con la M-CNF evitó la formación de nuevos puentes de hidrógeno entre AC o M-CNF con las fibras. A medida que aumenta la dosis de E-CNF entre el 1,5 y el 6%, el índice de carga de rotura se mantiene constante debido a la interacción entre el AC y la E-CNF de forma similar a lo observado con la M-CNF.

A dosis muy altas de E-CNF (9% y 12%) se observó un importante aumento del índice de carga de rotura (40% de incremento al utilizar un 12% E-CNF) probablemente porque el exceso de E-CNF permitió formar mayor cantidad de puentes de hidrógeno con las fibras. Sin embargo, estas dosis son extremadamente altas para su aplicación industrial, no sólo debido al incremento de costes, sino también a las dificultades en las etapas de dispersión de las nanofibras en la pasta y a la ralentización de los procesos de drenaje.

Los efectos de ambas CNF sobre el índice de desgarro también fueron evaluados (**figura 4.2 a**). La M-CNF presentó un efecto negativo sobre esta propiedad ligeramente mayor al de la E-CNF, tal y como sucede con numerosos aditivos de resistencia en seco, como el polivinil alcohol catiónico (Fatehi y col. 2009), el uso combinado de polivinil alcohol catiónico y PAM aniónica (Cho y col. 2010) o la melaza de caña de azúcar (Ashori y col. 2013). Este efecto negativo en el índice de desgarro también ha sido descrito al utilizar diferentes tipos de CNF como aditivos de resistencia en pasta destintada (Delgado-Aguilar y col. 2015a), en pasta de bagazo semi-blanqueada con sosa (Petroudy y col. 2014) o en pasta termomecánica (TMP) (Eriksen y col. 2008). Sin embargo, otros estudios mostraron un aumento en el índice de desgarro al utilizar CNF procedente de fibra virgen, donde se incluye la E-CNF, en pastas kraft blanqueadas procedentes de fibra corta (Silva y col. 2010; González y col. 2012). Por lo tanto, el origen y las características de las fibras que constituyen la pasta también influyen en el efecto que proporciona la CNF sobre las propiedades mecánicas.

Esta reducción en el índice de desgarro está probablemente relacionada con el aumento del número de enlaces al sustituir las fibras y finos por la misma masa de nanofibras, las cuales son mucho más pequeñas y numerosas. Este detrimento en el índice de desgarro está en consonancia con estudios

que han demostrado la relación entre este y el número de enlaces y la longitud de las fibras. Yu (2001) observó como el índice de desgarró disminuía al aumentar el número de enlaces fibra-fibra mientras que Seth y Page (1988) observaron como la longitud de las fibras contribuían a un aumento del desgarró particularmente cuando el grado de unión era bajo. La M-CNF disminuyó el índice de desgarró más que la E-CNF ya que la cantidad de nanofibras y macrofibras presentes por gramo de M-CNF fue mayor que en el caso de la E-CNF la cual presentó mayor cantidad de agregados. La mayor cantidad de nanofibras presentes en la M-CNF aumentó el número de enlaces y, por lo tanto, favoreció la reducción del índice de desgarró.

El efecto de la CNF sobre las propiedades físicas y ópticas se muestra en la **figura 4.3**. Al aumentar la dosis de CNF se produjo una disminución de la mano y la porosidad, especialmente a dosis superiores al 1% (**figura 4.3 a**). Este resultado fue el esperado dado que las nanofibras se colocan en los espacios entre las fibras bloqueando de este modo los poros. Por lo tanto, la disminución de la porosidad es un indicador de la retención de la CNF. Este efecto de la CNF sobre la porosidad ya había sido observado al utilizar CNF sobre pasta destintada (Delgado-Aguilar y col. 2015a) y pasta virgen (González y col. 2013). Una disminución en la porosidad permite mejorar las propiedades barrera del papel, lo cual es especialmente interesante en la mejora de papeles y cartones de embalaje. Por otra parte, una reducción en la permeabilidad al aire indica una porosidad superficial baja, lo cual es beneficioso para los procesos de impresión (Syverud y Stenius 2009).

La presencia de M-CNF provocó una disminución de la blancura (**figura 4.3 b**), debido a la presencia tanto de restos de lignina, como demuestra el mayor índice kappa de la M-CNF, como de impurezas coloreadas. Dosis bajas de E-CNF no redujeron la blancura debido a que la E-CNF no presenta tales impurezas, pero al aumentar la dosis de E-CNF la blancura disminuyó incluso en mayor grado que al utilizar M-CNF debido a la transparencia de las CNF añadidas en dosis elevadas.

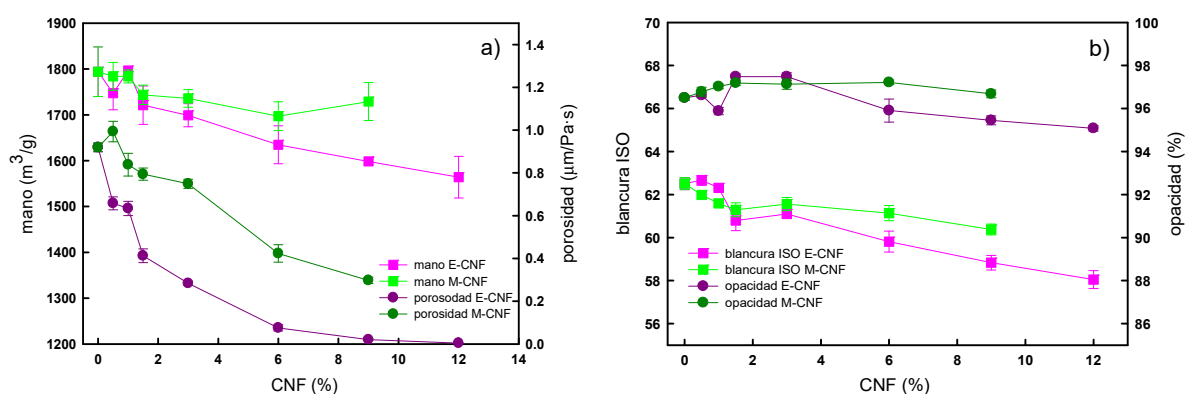


Figura 4.3 Efecto de la dosis de E-CNF y M-CNF en la (a) mano, porosidad, (b) blancura ISO y opacidad (PUBLICACIÓN I)

La blancura es el porcentaje de radiación luminosa reflejada en una zona del espectro visible por las fibras, finos y cargas presentes en la hoja. Sin embargo, las nanofibras son demasiado pequeñas para reflejar o dispersar altas cantidades de radiación visible ($\lambda > 600$ nm) por lo que altas dosis de CNF conducen a una disminución de la blancura del papel. La suspensión de E-CNF obtenida fue más gel que la suspensión de M-CNF, por lo que altas dosis de E-CNF perjudicaron su dispersión en la pasta, incrementándose así el número de zonas con alta concentración de E-CNF las cuales provocaron un incremento de la transparencia así como una disminución de la blancura. Para dosis inferiores al 6% de CNF, la opacidad apenas se vio afectada mientras que a dosis superiores de E-CNF esta se redujo

probablemente como consecuencia de la peor dispersión de las nanofibras en la pasta. Este resultado de opacidad a bajas dosis de CNF difiere del estudio realizado por Delgado-Aguilar y col. (2015a) en el que se observó una disminución de la opacidad, debido probablemente a la diferente dispersión de la CNF en la suspensión de pasta. La M-CNF redujo menos la blancura y la opacidad a altas concentraciones que la E-CNF debido a su mejor distribución en la suspensión de pasta al ser menos gel y, por tanto, menos viscosa.

La dosis óptima de CNF se estableció como la dosis más baja que proporciona el mayor aumento del índice de carga de rotura así como la menor reducción del índice de desgarro, la mano, la blancura y la opacidad. Los efectos sobre el índice de desgarro, la mano, la blancura y la opacidad fueron insignificantes a dosis bajas de CNF (**figura 4.2 a** y **figura 4.3**). Además, a medida que aumenta la dosis de CNF se incrementan los costes de producción que incluyen los productos químicos, la energía y el agua así como el aumento de la energía necesaria para la dispersión de la CNF en la pasta. Por otra parte, altas dosis de CNF reducen la velocidad de drenaje (Taipale y col. 2010; González y col. 2012).

Por lo tanto, para optimizar la dosis de CNF se utilizó la relación entre el incremento del índice de carga de rotura y la dosis de CNF (**figura 4.2 b**). Para la M-CNF, la relación más alta se obtuvo a una dosis de 0,5% reduciéndose enormemente al aumentar la dosis de M-CNF; mientras que para la E-CNF, las dosis entre 0,5 y 1,5% proporcionaron los mayores incrementos de resistencia a la tracción con respecto a la dosis de E-CNF. De este modo, la dosis óptima de M-CNF fue del 0,5% y para el E-CNF se consideró la dosis de 1,5% ya que, aunque dosis inferiores proporcionaron incrementos, se consideró la dosis para alcanzar valores del índice de carga de rotura similares a los obtenidos con 0,5% de M-CNF.

La dosis óptima de M-CNF para aumentar el índice de carga de rotura fue más baja que en el caso de la E-CNF probablemente como consecuencia de la menor repulsión de fuerzas electrostáticas entre M-CNF y las fibras ya que la DC de la M-CNF es menor que la de la E-CNF. Además, la M-CNF presentó menor cantidad de agregados y mayor grado de polimerización que la E-CNF lo que probablemente contribuyó también a una mayor resistencia del papel.

El efecto de la aplicación de CNF sobre distintas pastas obtenidas a partir de diferentes proporciones de papel reciclado se muestra en la **figura 4.4**. El periódico (P) y la revista (R) recicladas presentan diferentes características, como por ejemplo, mayor contenido de cargas en el caso de la R, que afecta al contenido de cenizas de las pastas obtenidas a partir de distintas proporciones de P y R. La pasta 30/70 presentó un 100% más de cargas que la pasta 70/30 (**tabla 3.2**). Además, los análisis morfológicos de las pastas en presencia de ambas CNF no mostraron diferencias con respecto a las pastas sin CNF. En consecuencia, la adición de CNF no provocó la agregación de las fibras ni ningún otro efecto morfológico en las pastas estudiadas.

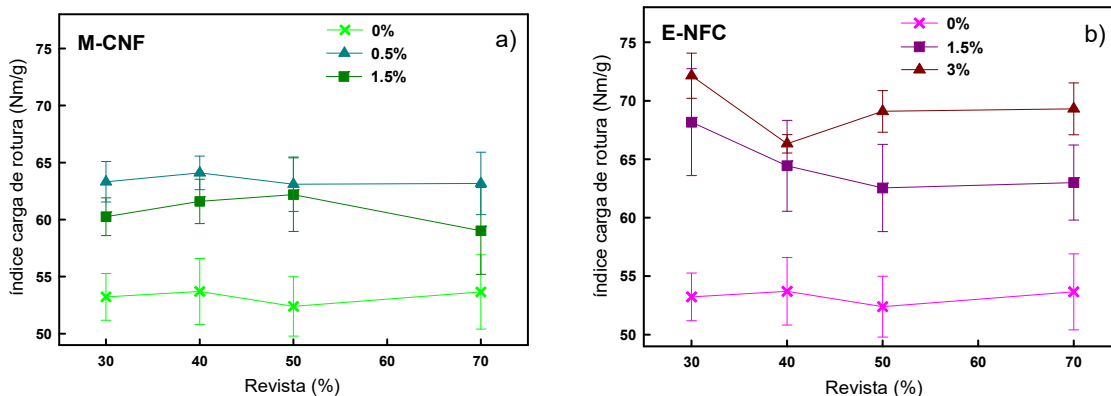


Figura 4.4 Efecto de la CNF en el índice de carga de rotura del papel reciclado con diferentes proporciones de revista (PUBLICACIÓN I)

Como las pastas recicladas presentan mayor cantidad de cenizas al aumentar la proporción de R en su composición, se esperaba una reducción de la resistencia a la tracción conforme se incrementara el porcentaje de R. Sin embargo, la **figura 4.4** muestra como, en ausencia de CNF, la proporción de R no tuvo efecto en el índice de carga de rotura.

Este hecho puede deberse a que los agentes de resistencia en seco que permanecen en el papel recuperado hayan modulado el efecto del contenido en cargas crecientes proporcionado por la R. Además, la pasta con mayor proporción de R (30/70) presentó mayor grado de fibrilación, tal y como mostró el contenido de macrofibrillas (**tabla 3.1**) aumentando la interacción entre las fibras y, por lo tanto, la resistencia a la tracción. Como resultado, las diferentes mezclas de P y R presentaron valores de resistencia a la tracción similares.

El efecto de la M-CNF sobre la resistencia a la tracción fue similar, independientemente de la proporción de R. Para todas las mezclas estudiadas, la dosis óptima de M-CNF fue del 0,5% ya que al triplicar esta dosis el índice de carga de rotura no aumentó (**figura 4.4 a**). En todos los ensayos realizados se utilizó la misma dosis de AC obteniéndose la máxima resistencia a la tracción con 0,5% de M-CNF; por lo que probablemente la cantidad máxima de M-CNF retenida a esta dosis de AC fue del 0,5%. En cuanto a la utilización de E-CNF, la resistencia a la tracción del papel disminuyó al aumentar la proporción de R cuando se aplicó 1,5% de E-CNF y, también al aplicar un 3% de E-CNF aunque en menor medida (**figura 4.4 b**). Por tanto, una dosis del 3% de E-CNF proporcionó la mayor resistencia a la tracción en todas las proporciones estudiadas ya que, probablemente, el AC fue capaz de retener una dosis de E-CNF hasta el 3%. Esto hecho indica una mayor interacción entre AC y la E-CNF en comparación con la M-CNF.

Finalmente, se estudió el efecto de la CNF sobre el cartón reciclado OCC1, tipo “liner”, y OCC2, tipo “fluting”. Para el OCC2, la adición de 0,5% de CNF aumentó el índice de carga de rotura en un 17,3% independientemente del tipo de CNF aplicada, no alcanzando mayores incrementos al aumentar la dosis de CNF. No obstante, este menor incremento de la resistencia a la tracción en comparación con las pastas de papel prensa puede estar relacionada con la presencia de lignina en esta pasta (índice Kappa de 62), que interfiere en la interacción entre fibras y CNF, afectando las propiedades mecánicas de las hojas formadas (**figura 4.5**).

El OCC1 presentó un comportamiento similar al OCC2 a dosis inferiores al 3% de CNF. Sin embargo, al incrementar la dosis de E-CNF al 3%, el índice de carga de rotura aumentó en un 26%. El índice de carga de rotura del OCC1 es un 16% inferior al del OCC2 y un 30% menor al del papel reciclado; por lo que probablemente la calidad de la pasta sobre la que se aplica la CNF tiene un efecto en el incremento de las propiedades mecánicas, observándose que son necesarias dosis más altas de CNF en pastas con peores propiedades de resistencia. No obstante, es importante considerar que no sólo la calidad de la pasta afecta al comportamiento de la CNF sino que también influyen otros parámetros; tales como, el tipo y dosis del sistema de retención, la dispersión de la CNF en la suspensión o la interacción de la CNF con otros componentes presentes en la pasta tales como la presencia de lignina, MDC, finos y cargas.

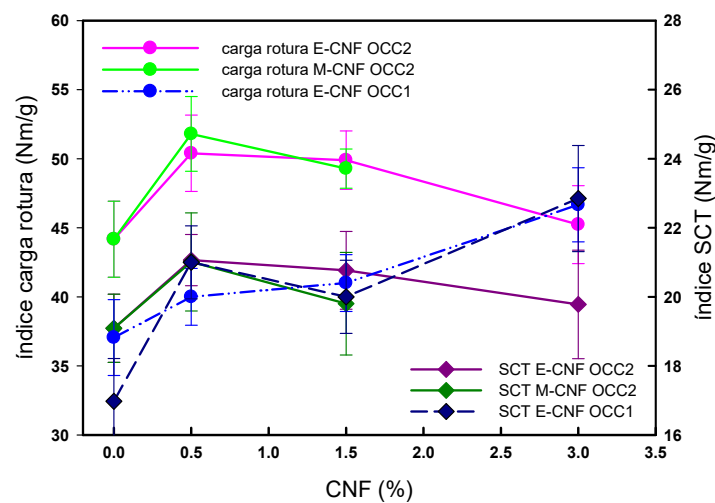


Figura 4.5 Efecto de la CNF en el índice de carga de rotura y en el SCT de cartones reciclados OCC1 y OCC2 (PUBLICACIÓN I y II)

La resistencia a la tracción no es la propiedad mecánica más crítica del OCC, por lo que también se evaluó el efecto de la CNF sobre el índice SCT. Para el OCC2, el índice SCT aumentó alrededor del 10% cuando se añadió 0,5% de CNF, mientras que en el OCC1 el incremento a esta dosis fue del 20% y del 34,5% al aplicar un 3% de E-CNF (figura 4.5).

4.1.1.2. Evaluación de la CNF obtenida a partir de fibra virgen en cartón reciclado

En Europa, los cartones de embalaje son la categoría que presenta la mayor tasa de utilización de papel recuperado (93,9%). Además, tanto su producción como consumo ha crecido a lo largo de las últimas décadas y los datos más recientes indican un incremento anual del 2,6% en su producción y del 3,1% en su consumo (CEPI 2015). Al aumentar el número de ciclos de reciclaje, la calidad de las fibras disminuye afectando sus propiedades mecánicas (Nazhad y Sotivarakul 2004; Nazhad 2005; C.Y. Li y col. 2010), por lo que es necesario desarrollar métodos alternativos para mejorar la resistencia de las fibras recicladas.

El tratamiento más utilizado para mejorar la resistencia del OCC es el refinado de las fibras. Cuando se aplican fuerzas de cizallamiento a las fibras se consigue una mayor fibrilación de las mismas mejorando el entramado mecánico fibroso, la formación de puentes de hidrógeno y aumentando la resistencia de la unión entre fibras. Por tanto, el refinado permite la formación de una red fibrosa con mejores propiedades mecánicas, pero perjudica otros parámetros: disminuye la velocidad de drenaje,

aumenta el consumo de energía, disminuye la resistencia al desgarro así como la opacidad del papel final (Nazhad 2005; Hubbe y col. 2007; Miranda y col. 2013).

Por este motivo, para hacer frente a esta pérdida en la resistencia de las fibras, la industria papelera utiliza distintos agentes de resistencia, siendo el AC y los polímeros sintéticos basados en PAM los más utilizados. Sin embargo, tanto el AC como la PAM presentan también inconvenientes. El AC se suministra normalmente en forma sólida, por lo que requiere una inversión en equipamiento para su preparación así como un coste adicional de personal asociado al mantenimiento y ejecución del equipo. Además, favorece el crecimiento biológico y la formación de depósitos. En cuanto a los precios del almidón, estos se han incrementado significativamente en los últimos años debido a la competencia con la industria alimentaria, hecho que ha provocado su sustitución, en algunas ocasiones, por alternativas sintéticas, como la cPAM. La cPAM además de interactuar con las fibras celulósicas, también lo hace con la MDC, especialmente presente en las pastas recicladas, lo que implica un incremento en su consumo. La utilización de cPAM de alta carga catiónica permite solventar este problema pero este tipo de cPAM suele ser más cara debido al alto coste de los monómeros catiónicos (Yamauchi y Hatanaka 2002; Lindstrom y col. 2005). También se han utilizado otros agentes químicos para mejorar la resistencia en seco y en húmedo del papel, como las GPAM (Yuan y col. 2011; Yuan y Hu 2012), la PVA (DiFlavio y col. 2005; Chen y col. 2008; Marais y Wagberg 2012; Wang y col. 2015) o las resinas MF (Pelton 2004; Lindstrom y col. 2005).

En este escenario, la búsqueda de nuevas alternativas como la CNF en la mejora del OCC es clave para seguir manteniendo los niveles de calidad requeridos. Aunque como se ha indicado hay estudios que demuestran la capacidad de refuerzo de la CNF en el papel (Eriksen y col. 2008; Taipale y col. 2010; Delgado-Aguilar y col. 2015a), no hay estudios publicados sobre el efecto de la CNF como alternativa para mejorar las propiedades de resistencia del OCC.

En esta parte de la investigación se han utilizado dos tipos de CNF procedentes de fibra virgen, tanto de eucalipto (E-CNF) (**tabla 4.1**) como de pino (P-CNF) (**tabla 4.2**) ambas obtenidas a partir de pretratamiento de oxidación catalítica con TEMPO (5 mmol NaClO/g) y homogeneización conforme a lo descrito en la sección 3 “Materiales y métodos”.

Tabla 4.2 Producción y caracterización de P-CNF

	Parámetros	Unidades	P-CNF
Producción	Oxidación catalítica con TEMPO	mmol NaClO/g	5
	Homogeneización	P (bar)/nº pases	600/6
	Rendimiento de nanofibrilación	%	>95
Caracterización	Grupos carboxílicos	mmol/g	0,75
	Demanda catiónica	meq/g	0,902
	Transmitancia	400 nm (%)	77,5
		800 nm (%)	88,9
	Grado de polimerización	Unidades monoméricas	300

4.1.1.2.1. Efecto de la dosis de CNF y comparación con otros agentes de resistencia

En primer lugar, se evaluaron diferentes familias de agentes de resistencia (PAM, PVA, MF y AC) y los resultados de las propiedades mecánicas (índices de estallido, SCT y carga de rotura) (**figura 4.6**) se establecieron como referencia para evaluar el efecto de la CNF (E-CNF y P-CNF) como nuevo aditivo para la mejora de las propiedades mecánicas del OCC1, que es el que presenta menores propiedades mecánicas si se comparan con el resto de los papeles o cartones reciclados estudiados. Los agentes de

resistencia tuvieron un efecto más significativo en el índice de estallido que en los índices SCT y de carga de rotura, pero en términos generales, las tres propiedades mecánicas mostraron la misma tendencia con las distintas dosis de cada aditivo (**figura 4.6**).

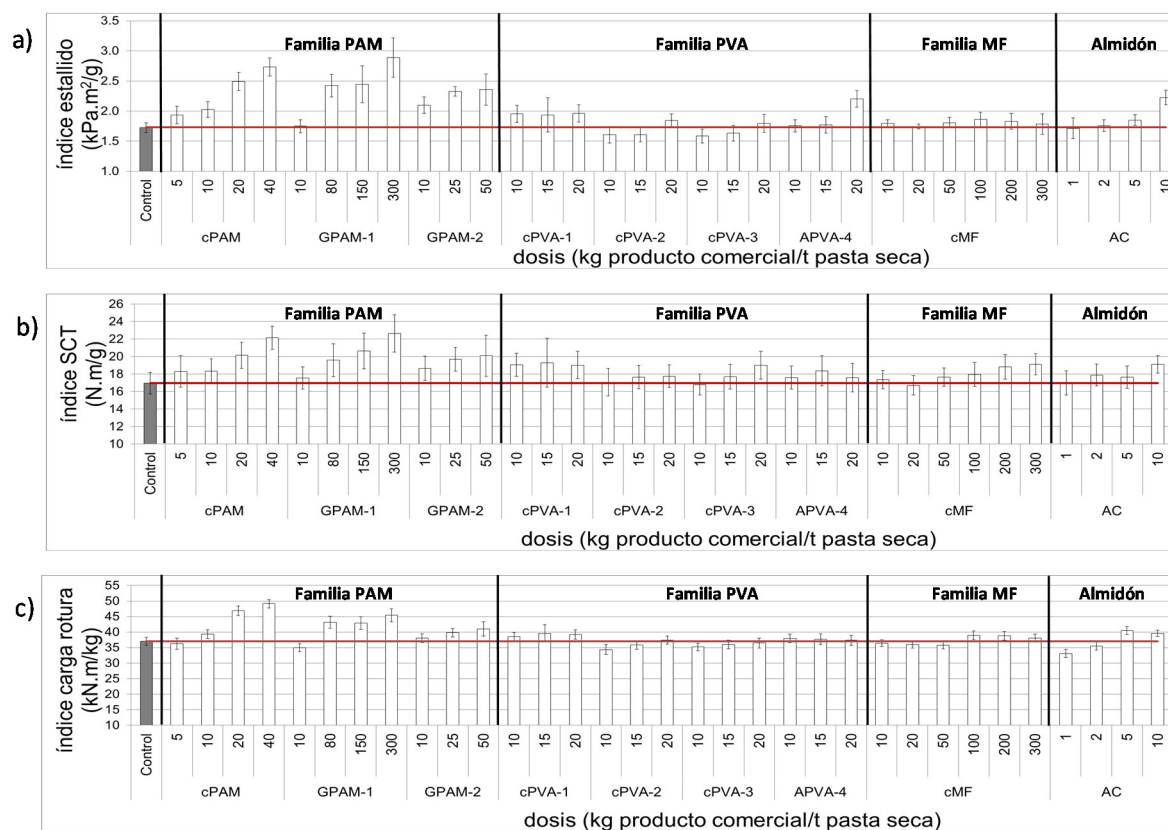


Figura 4.6 Índices de estallido (a), SCT (b) y carga de rotura (c) para diferentes dosis de los agentes de resistencia (PUBLICACIÓN II)

Las propiedades mecánicas del papel se basan principalmente en tres parámetros: la resistencia de las fibras, la fuerza de unión entre fibra-fibra y el número de interacciones eficientes por unidad de volumen (Marais y Wagberg 2012). En el caso de la cPAM, las interacciones fibra-fibra se ven favorecidas a través de enlaces covalentes e iónicos aumentando de este modo la fuerza de enlace entre fibras. La cPAM añadida en masa al OCC1 (20 kg de cPAM por t de pasta seca <> 20 mg de cPAM por g de pasta seca <> 2%) mejoró todas las propiedades de resistencia estudiadas aumentando los índices de estallido (44,3%), carga de rotura (26,5%) y SCT (18,7%). Sin embargo, al duplicar la dosis de cPAM, de 20 a 40 kg por t de pasta seca, sólo se consiguió un incremento del 10% en los índices de estallido y SCT, y de menos de un 5% en el índice de carga de rotura.

En cuanto a la GPAM, el mecanismo que provoca la mejora de las propiedades mecánicas se basa principalmente en el refuerzo de las uniones entre fibras a través de puentes de hidrógeno y enlaces covalentes (Lindstrom y col. 2005). En este estudio, el uso de 80 kg de GPAM-1 por t de pasta seca proporcionó un incremento del 40% en el índice de estallido y del 16% en los índices de SCT y carga de rotura. Al utilizar una dosis de 300 kg de GPAM-1 por t de pasta seca se alcanzaron los mayores incrementos en los índices de estallido (67%), SCT (33%) y carga de rotura (22%), pero esta dosis es extremadamente alta para su uso industrial. Para la GPAM-2, la dosis óptima para la mejora de las propiedades mecánicas fue de 25 kg por t de pasta seca, incrementando los índices de estallido (>30%), SCT (16%) y carga de rotura (7%).

En cuanto a la familia PVA, la cPVA-1 con carga catiónica media fue la que proporcionó mejores propiedades mecánicas, incrementando un 12% los índices de estallido y SCT al utilizar la mínima dosis estudiada (10 kg cPVA-1 por t de pasta seca). Sin embargo, la cPVA-2 y la cPVA-3, con carga catiónica alta y muy alta respectivamente, no mejoraron sustancialmente las propiedades de resistencia del OCC1. En cuanto a la versión anfotérica de las PVA, APVA, sólo el índice de estallido aumentó en un 27,6% utilizando 20 kg de APVA por t de pasta seca. Durante décadas, numerosas investigaciones se han realizado para determinar el mecanismo por el cual los polímeros de amina aumentan la resistencia en el papel incluyendo, sobre todo, el análisis de las isotermas de adsorción para determinar la cantidad máxima de PVA que puede ser adsorbida sobre la fibra (DiFlavio y col. 2005; Marais y Wagberg 2012). Aunque un mayor carácter catiónico de la PVA aumenta la resistencia en seco del papel (Son y Yong 2005) también es importante considerar otros parámetros, como el peso molecular o los mecanismos de floculación (Marais y Wagberg 2012).

En comparación con los otros aditivos de resistencia estudiados, la cMF no mejoró la resistencia de la pasta OCC1. Además, una dosis de 200 kg de cMF por t de pasta seca, totalmente inviable para su uso industrial, sólo incrementó un 11% el índice de SCT y menos de un 4% los índices de estallido y carga de rotura. En cuanto al AC, los mayores incrementos en los índices de estallido (29%) y SCT (12,5%) se obtuvieron con una dosis de 10 kg de AC por t de pasta seca. Sin embargo, el mayor aumento del índice de carga de rotura se alcanzó a una dosis más baja, 5 kg de AC por t de pasta seca, pero en cualquier caso todos los incrementos alcanzados a esta dosis fueron inferiores a los obtenidos con la cPAM a la misma concentración.

Tal y como se mostró en la **figura 4.5**, el aumento de la dosis de E-CNF incrementó progresivamente el índice de carga de rotura y el índice SCT. Sin embargo, en esta parte de la Tesis Doctoral se centró el estudio en evaluar el máximo potencial de la CNF en la mejora de las propiedades mecánicas de esta calidad de cartón reciclado por lo que se evaluaron dosis mayores de CNF utilizando también AC (5 mg/g de pasta seca) como sistema de retención de las nanofibras y comparando los resultados obtenidos con los agentes de resistencia tradicionales.

La adición en masa de 4,5% de E-CNF aumentó el índice de estallido en más de un 50% en comparación con el control (sin CNF), mientras que una dosis superior de E-CNF (6% <> 60 kg de CNF por t de pasta seca) provocó una disminución de la resistencia al estallido. Para la P-CNF, el índice de estallido aumentó en un 46% al aplicar 4,5% de P-CNF y a dosis mayores de P-CNF (6%) el índice de estallido se vio incrementado en más de un 50%; aunque esta dosis tan alta no justificaría el ligero aumento alcanzado. Para ambas CNF, el mayor incremento del índice SCT (40%) se alcanzó utilizando 4,5% de CNF ya que dosis superiores no incrementaron dicho parámetro. El índice de carga de rotura también mejoró al adicionar CNF alcanzando el máximo aumento, para ambas CNF estudiadas, a una dosis de 4,5% (**figura 4.7**). Por lo tanto, teniendo en cuenta todas las propiedades mecánicas estudiadas, para ambas CNF la dosis óptima fue de 4,5%.

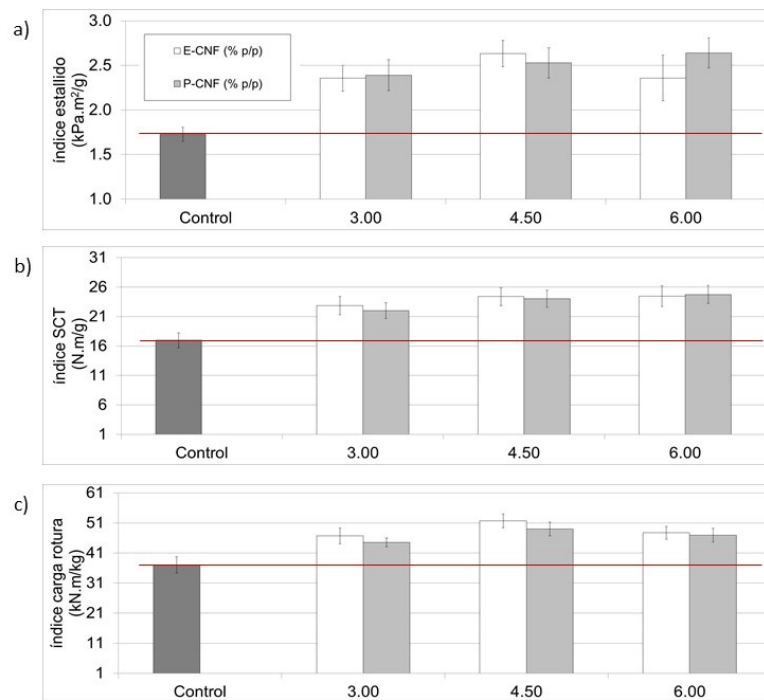


Figura 4.7 Índices de estallido (a), SCT (b) y carga de rotura (c) para diferentes dosis de E-CNF y P-CNF, en hojas de laboratorio preparadas con cartón reciclado OCC1 (PUBLICACIÓN II)

Como era de esperar, y conforme a lo mostrado en resultados previos (**figura 4.3 a**), al aumentar la dosis de CNF se produce una reducción de la porosidad debido a que las nanofibras ocupan los espacios entre las fibras y bloquean los poros de la hoja. Por lo tanto, el aumento de las propiedades de resistencia y la reducción de la porosidad causada por la adición en masa de CNF podría reducir el tratamiento de refino requerido, evitando altos consumo de energía y permitiendo una reducción de costes (Delgado-Aguilar y col. 2015a).

La **tabla 4.3** resume las dosis óptimas de cada agente de resistencia estudiado para la mejora de las propiedades mecánicas del OCC1, incluyendo los incrementos obtenidos en el índice de estallido, el índice SCT y el índice de carga de rotura.

Tabla 4.3 Dosis óptimas de los agentes de resistencia para la mejora de las propiedades mecánicas del OCC y los incrementos de resistencia alcanzados (PUBLICACIÓN II)

Agentes resistencia	Dosis óptima mejora propiedades mecánicas (kg aditivo/t pasta seca)*	ΔÍndice estallido (%)	ΔÍndice SCT (%)	ΔÍndice carga rotura (%)
cPAM	40	58,25	30,49	32,58
GPAM-1	300	67,43	33,44	22,57
GPAM-2	25	34,56	16,01	7,39
cPVA-1	10	13,10	12,33	3,96
cPVA-2	20	6,57	4,66	0,97
cPVA-3	20	4,03	12,09	-
APVA-4	20	27,58	3,71	0,90
cMF	200	5,99	10,97	4,65
AC	10	28,76	12,63	6,88
E-CNF	45	52,47	43,77	39,51
P-CNF	45	46,33	41,57	32,24

* Equivalencia dosis: p. ej.: 20 kg aditivo/t pasta seca < > 20 mg aditivo/g pasta seca < > 2%

4.1.1.2.2. Efecto de la combinación CNF y cPAM

Una vez evaluados los distintos agentes de resistencia, se realizó una serie de experimentos utilizando CNF a la dosis óptima y diferentes dosis de cPAM (2 y 4%) para evaluar el efecto de la combinación de CNF-cPAM en las propiedades de resistencia del OCC1 (figura 4.8).

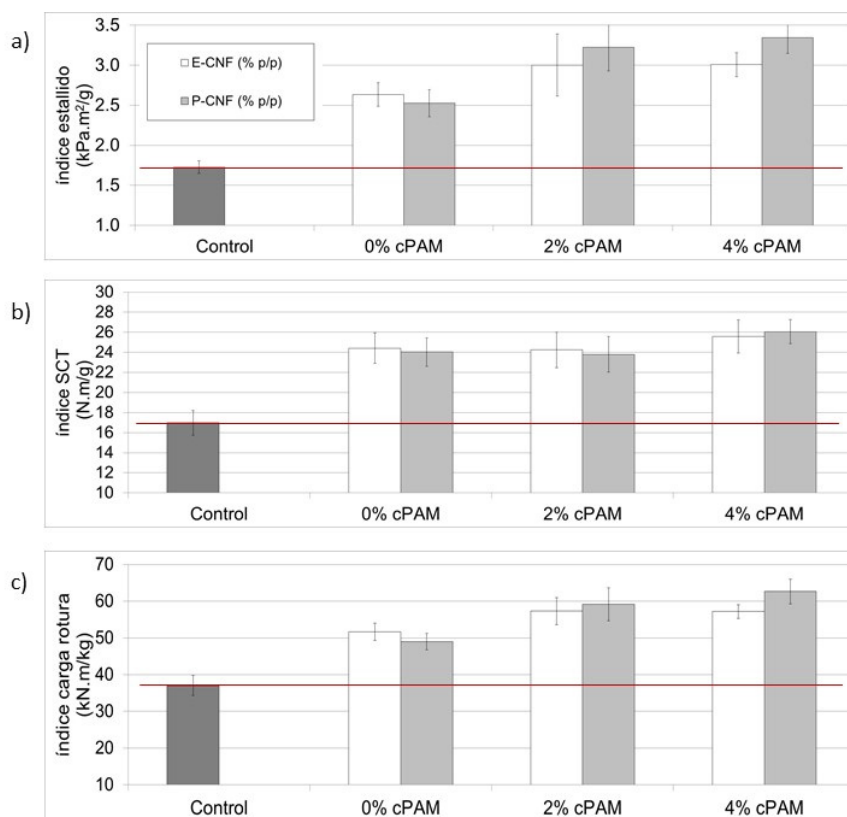


Figura 4.8 Índices de estallido (a), SCT (b) y carga de rotura (c) combinando diferentes dosis de cPAM con 4,5% CNF, en hojas de laboratorio preparadas con cartón reciclado OCC1 (PUBLICACIÓN II)

La combinación de CNF y 2% cPAM aumentó el índice de estallido en un 74% y 87%, utilizando E-CNF y P-CNF respectivamente. Los mayores incrementos del índice de estallido (94%) se obtuvieron al combinar P-CNF con 4% cPAM. En el caso del índice SCT las diferencias que se observaron fueron menores. La combinación de CNF y 2% cPAM no produjo un aumento significativo del índice SCT en comparación con las hojas de laboratorio con el mismo contenido de CNF pero sin adición de cPAM, obteniendo en ambos casos incrementos del 42%. La adición de 4% cPAM a la suspensión de OCC1 con 4,5% CNF permitió incrementar ligeramente el índice SCT, alrededor del 50%, para ambos tipos de CNF. El índice de carga de rotura varió según la CNF utilizada y la dosis de cPAM. La combinación de P-CNF y cPAM permitió alcanzar los mayores valores en el índice de carga de rotura alcanzando incrementos del 60% y 70%, al añadir 2% y 4% cPAM respectivamente.

Además, la combinación CNF-cPAM provocó una reducción importante de la porosidad siendo más acusada en el caso de la P-CNF con valores inferiores a 2 $\mu\text{m}/\text{Pa.s}$. Este efecto en la porosidad indicó que la P-CNF se retuvo en el entramado fibroso mejor que la E-CNF en presencia de cPAM y, por lo tanto, las propiedades mecánicas fueron ligeramente más altas. Aunque la combinación CNF-cPAM permite obtener mejores propiedades mecánicas el comportamiento de ambos agentes de resistencia no es sinérgico cuando se utilizan de forma conjunta en la pasta OCC1.

4.1.2. Evaluación de la CNF en el proceso

4.1.2.1. Estudio del proceso de floculación

La mayoría de los estudios sobre el uso de CNF en la industria papelera se han centrado en el efecto de la CNF sobre las propiedades del papel. Sin embargo, su tamaño nanométrico, su naturaleza aniónica y su alta superficie específica favorecen su interacción con los floculantes utilizados como sistemas de retención en competencia con otros componentes presentes en la pasta. En bibliografía, el efecto de la CNF en la floculación durante el proceso de fabricación de papel no se ha estudiado suficientemente y, además, la mayoría de los estudios relativos a la CNF han utilizado AC como sistema de retención de las nanofibras mientras que en la industria papelera se utilizan otros sistemas de retención.

El proceso de floculación es clave para asegurar la retención de fibras, finos y cargas, y además, las propiedades de los flóculos tienen una gran influencia en la calidad del papel final. Los floculantes promueven la agregación de partículas a través de distintos mecanismos (Fuente 2004; Blanco y col. 2009), dependiendo del tipo de floculante, de la naturaleza del material a flocular y de las condiciones del medio.

La neutralización o coagulación tiene lugar cuando los contraiones se acercan electrostáticamente a la superficie de la partícula neutralizándola parcial o totalmente, según la dosis utilizada. De esta manera, el potencial eléctrico superficial de la partícula disminuye considerablemente o, incluso se anula, en el punto isoeléctrico. Para dosis mayores al punto isoeléctrico, la superficie coloidal se carga positivamente, por exceso de cationes químicamente adsorbidos, generándose un nuevo potencial de superficie y una doble capa eléctrica opuesta a la anteriormente existente, que origina de nuevo fuerzas de repulsión entre las partículas. Los flóculos formados se rompen fácilmente bajo la fuerzas de cizalla, pero vuelven a formarse con la misma facilidad, cuando cesan dichas fuerzas. Este tipo de flóculos se denominan flóculos blandos reversibles. Este mecanismo se identifica cuando, después del proceso de floculación mediante adición gradual de polímero, se observa una defloculación originada por el exceso de coagulante (Eklund y Lindström 1991; Norell y col. 1999).

La formación de parches como mecanismo de floculación consiste en la adsorción del floculante, normalmente un polímero de bajo o medio peso molecular y alta densidad de carga, sobre la superficie coloidal, formando regiones con exceso de carga positiva, denominadas parches, que, cuando su espesor supera el de la doble capa eléctrica, atraen a las regiones sin polímero adsorbido de otras partículas coloidales produciendo así la floculación. El proceso es similar al de neutralización, diferenciándose de este en que no es necesario alcanzar el punto isoeléctrico para conseguir desestabilizar la suspensión, ya que el exceso de carga positiva de los parches atrae electrostáticamente a las regiones libres de polímero de otras partículas. Los flóculos formados son relativamente blandos y reversibles, y su tamaño es intermedio. Si el peso molecular del polímero es muy bajo y su densidad de carga muy elevada, los parches serán muy numerosos pero de pequeña extensión, formándose un mosaico de carga, situación intermedia entre la formación de parches y la neutralización. Asimismo, un proceso de floculación por parches puede evolucionar al de neutralización con el tiempo, si las cadenas de polímero adsorbidas sobre la superficie de las partículas progresan hacia una conformación plana (Cadotte y col. 2007).

La floculación por formación de puentes se produce en presencia de polímeros de alto peso molecular y con media o baja densidad de carga, o incluso no iónico (Biggs y col. 2000). Los polímeros se adsorben sobre las superficies de las partículas en una conformación extendida, formando lazos y colas, y forman puentes entre las partículas en suspensión. En la floculación por formación de puentes no es necesario alcanzar el punto isoeléctrico del sistema coloidal. Si este se alcanzase, el floculante estaría sobredosificado y, probablemente, si todo el floculante se adsorbe sobre las partículas, el grado de recubrimiento sería tan elevado que el sistema se redispersaría debido a una estabilización estérica. Los flóculos formados por puentes son de gran tamaño, poco compactos y bastante resistentes a las fuerzas de cizalla, sobre todo en el caso en el que la unión entre el polímero y el coloide se lleve a cabo mediante un enlace covalente, ya que, para producir la defloculación o rotura de flóculos, es necesario romper la cadena de polímero. Por tanto, una vez destruidos no pueden volver a formarse fácilmente o, si la densidad de carga del polímero es suficiente, se alcanza un cierto grado de refloculación bastante lejano del grado de floculación que existía previamente a las fuerzas de cizalla (Bremmell y col. 1998).

La formación de puentes de hidrógeno tiene lugar, sobre todo, cuando se utilizan polímeros naturales que son insolubles en agua y, por lo tanto, forman agregados semi-coloidales de varias moléculas. Estos agregados forman puentes de hidrógeno con las moléculas polares de la superficie coloidal con grupos alcohol, aldehído, carboxilo, etc., que están formados por un hidrógeno unido a un átomo muy electronegativo como puede ser el oxígeno o el azufre. Aunque la energía de interacción asociada a los puentes de hidrógeno no es muy elevada, los agregados de polímeros naturales forman numerosos puentes de hidrógeno con la superficie coloidal, por lo que la disminución de la energía libre de Gibbs asociada a la adsorción supera la energía de activación de la floculación.

La floculación compleja se basa en el uso de más de un floculante, mostrando un efecto sinérgico entre ellos en el disolvente o en la superficie de la partícula (Fan y col. 2000).

El objetivo de esta investigación en la presente Tesis Doctoral es estudiar las interacciones entre la CNF y distintos floculantes evaluando el efecto de dos tipos de CNF (M-CNF y E-CNF) sobre el proceso de floculación inducido por tres sistemas de retención diferentes (SRD, PVA y AC) en pasta procedente de papel (60/40) y cartón (OCC2) reciclados.

Para evaluar la influencia de las distintas variables experimentales, así como sus efectos combinados en el proceso de floculación de pastas recicladas, se utilizaron las superficies de respuesta y el análisis de varianza (ANOVA) utilizando el programa Statgraphics Centurion (Statpoint Technologies, Inc., Warrenton, USA). El análisis de regresión se realizó considerando la dosis de CNF (X_1) y la dosis de floculante (X_2) como variables independientes y el tamaño medio de cuerda máximo después de la adición del floculante (TMCm) como variable dependiente (Y). La **ecuación 4.1** representa la relación entre las variables, donde b_0 , b_1 , b_2 y b_{12} son los coeficientes de regresión; siendo c_1 y c_2 los coeficientes de potencia.

$$Y=b_0+b_1X_1^{c_1}+b_2X_2^{c_2}+b_{12}X_1^{c_1}X_2^{c_2} \quad \text{[ecuación 4.1]}$$

4.1.2.1.1. Efecto de los sistemas de retención en el proceso de floculación de pastas recicladas

En primer lugar se llevó a cabo la floculación en ausencia de CNF para conocer las variables que tienen un efecto significativo en el TMCm, utilizando para ello el análisis de la varianza (ANOVA). Como resultado, se encontraron efectos significativos sobre el TMCm en función del tipo de floculante y de la dosis de floculante ($p < 0,05$), mientras que el efecto del tipo de pasta apenas fue significativo debido al gran impacto que los floculantes presentan en el proceso de floculación.

En todos los sistemas de retención, el TMC aumentó considerablemente con la dosis de floculante hasta alcanzar la dosis óptima que corresponde al mayor TMCm, alcanzando los mayores TMCm al utilizar el SRD (figura 4.9 a, b).

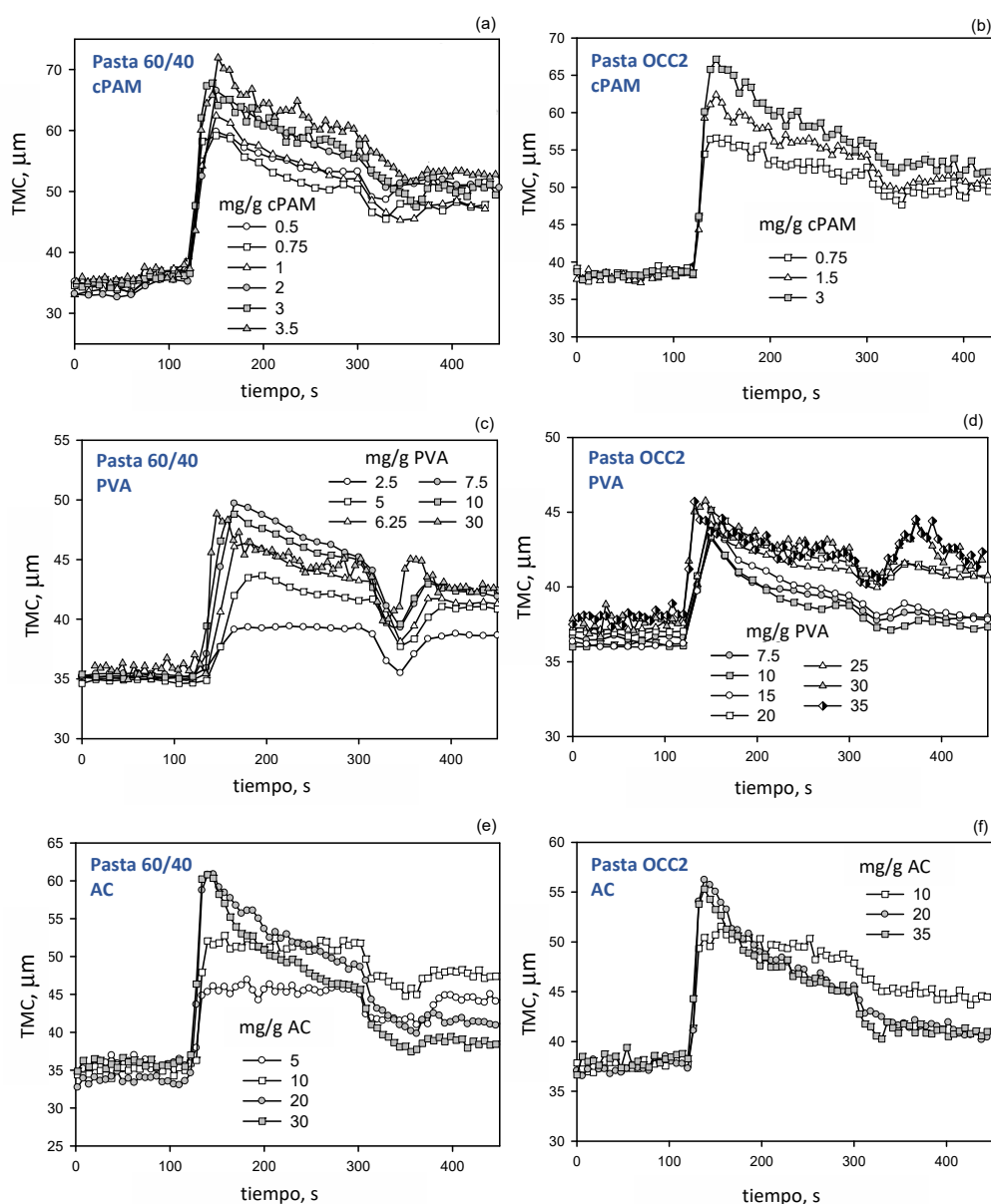


Figura 4.9 Evolución del tamaño medio de cuerda (TMC) en función de las dosis del sistema de retención en pastas de papel (60/40) y cartón (OCC2) recicladas sin la presencia de CNF: (a) pasta 60/40 con SRD, (b) pasta OCC2 con SRD, (c) pasta 60/40 con PVA, (d) pasta OCC2 con PVA, (e) pasta 60/40 con AC y (f) pasta OCC2 con AC (PUBLICACIÓN III)

Sin embargo, la dosis óptima fue diferente dependiendo del tipo de floculante y del tipo de pasta. Además, al utilizar dosis superiores a la óptima se observaron menores incrementos en el TMCm, como en el caso del SRD (**figura 4.9 a, b**), o ninguna variación, como en los caso del PVA y AC (**figura 4.9 d, e, f**), o incluso lo disminuyeron ligeramente como en el caso de dosis altas de PVA en pasta de papel reciclada (**figura 4.9 c**).

La estabilidad de la floculación depende del tipo y dosis de floculante y, en la mayoría de los casos, disminuyó al aumentar la dosis (**figura 4.10**). Además, la estabilidad de la floculación también dependió del tipo de pasta, especialmente en el caso del PVA.

Las dosis óptimas del SRD y del AC estuvieron muy por debajo de la dosis requerida para neutralizar la DC de las pastas recicladas (**tabla 3.2**). Este hecho descarta la neutralización electrostática como mecanismo de floculación inducido por el SRD y el AC. En el caso del SRD, los flóculos fueron más resistentes a las fuerzas de cizallamiento que los formados con los otros floculantes, debido a la baja disminución del TMC al aumentar la velocidad de agitación hasta 500 rpm (**figura 4.9 a, b**). Sin embargo, los flóculos formados tras reducir de nuevo la velocidad de agitación a 200 rpm, proceso de refloculación, presentaron menor TMC que antes del proceso de defloculación, indicando la baja capacidad de refloculación de las pastas al utilizar el SRD. Este hecho coincide con el mecanismo de puentes inducido por la cPAM, donde la capacidad de adsorción de las cadenas de cPAM con las partículas se reduce cuando los flóculos han sido rotos debido al aplanamiento de las cadenas en la superficie de los flóculos rotos (Blanco y col. 2005; Blanco y col. 2009). Los cambios en la dosis de cPAM o en el tipo de pasta no afectaron significativamente a la fuerza de los flóculos o al proceso de refloculación (**figura 4.9 a, b**).

Al utilizar PVA, las dos pastas mostraron una alta capacidad de refloculación (**figura 4.9 c, d**), lo cual coincide con los mecanismos de floculación por formación de parches y neutralización; siendo ambos mecanismos viables debido a la alta densidad de carga del PVA. Sin embargo, la adición de PVA formó flóculos grandes sin mostrar un fuerte efecto de reversión de carga, hecho que se demuestra por la baja reducción del TMCm con altas dosis de PVA, lo que no concuerda con el comportamiento esperado de un sistema que flocula por neutralización. Además, la floculación con PVA se produjo a dosis inferiores a las requeridas para la neutralización de la pasta, 8 mg de PVA por g de pasta, lo cual tampoco concuerda con un mecanismo de neutralización puro. Por tanto, es más probable que el PVA se adsorba sobre la partícula formando parches de carga y evitando la adsorción de más cadenas de PVA por repulsión electrostática o incluso fuerzas estéricas. Sin embargo, el comportamiento de floculación del PVA fue diferente en ambas pastas recicladas. El proceso de floculación está afectado por la conductividad y la basura aniónica presente en las aguas de proceso. En este caso, ambas pastas presentaron valores similares de DC (92-93 $\mu\text{eq/g}$) y diferencias en la conductividad. La fuerza iónica del medio tuvo un efecto notable sobre el comportamiento del PVA, pero no sobre el comportamiento de los otros floculantes, debido a que el PVA presenta una densidad de carga catiónica diez veces superior al resto de los agentes de retención estudiados.

En el caso de pasta de papel reciclada, la estabilidad de los flóculos disminuyó considerablemente al aumentar la dosis de PVA de 2,5 a 7,5 mg por g de pasta seca mientras que a dosis superiores no hubo cambios en la estabilidad de los floculos (**figura 4.10**). En este caso, al ser la fuerza iónica del medio mayor que en el caso de pasta de cartón reciclada, el polímero de PVA estará menos extendido sobre la superficie de las partículas produciéndose, fundamentalmente, la formación de parches y generando flóculos estables blandos que se rompen fácilmente a 500 rpm, pero que muestran una alta

capacidad de refloculación. Además, al ir incrementando la dosis de PVA hasta 7,5 mg de PVA por g de pasta, el TMCm también fue aumentando, obteniéndose flóculos más grandes y, por tanto, más sensibles a las fuerzas de cizallamiento, lo que disminuye la estabilidad de la floculación. Para dosis de 7,5 mg de PVA por g de pasta o superiores, el exceso de carga catiónica genera fuerzas repulsivas que disminuyen el TCMm reduciendo la estabilidad de los flóculos y su capacidad de refloculación.

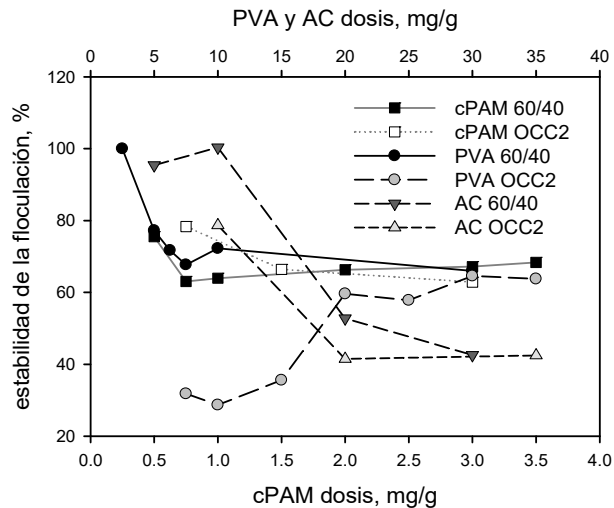


Figura 4.10 Influencia del tipo y dosis del sistema de retención en pastas de papel (60/40) y cartón (OCC2) recicladas sobre la estabilidad de la floculación en ausencia de CNF (PUBLICACIÓN III)

En la pasta de cartón reciclada, dosis bajas de PVA formaron flóculos inestables aumentando la estabilidad de la floculación a una dosis de 20 mg de PVA por g de pasta o superior (**figura 4.10**). La pasta de cartón reciclada presenta una conductividad cinco veces inferior a la de la pasta de papel, por lo que las fuerzas repulsivas entre los grupos cargados de la cadena de PVA son mayores, lo que permite una conformación más extendida del PVA. Este hecho puede permitir una posible contribución del mecanismo de puentes en la floculación. El peso molecular del PVA es alto y, cuando se adsorbe con una conformación extendida, las colas de polímero pueden formar puentes con las fibras, finos, cargas, nanofibras y coloides presentes en el medio. Los puentes evolucionarán a parches, ya que la interacción electrostática entre los grupos aniónicos de la superficie celulósica y los grupos catiónicos de las cadenas de PVA es también más fuerte que en el caso de la pasta de papel prensa. Por lo tanto, la disminución del TMC durante la evolución de los flóculos, no fue debido a su rotura, sino porque se convirtieron en flóculos más compactos. De hecho, a 500 rpm, los flóculos fueron más difíciles de romper que los formados a partir de pasta de papel (**figura 4.9 c, d**). La adición de una dosis alta de PVA, superior a 15 mg de PVA por g de pasta, permitió una mayor adsorción de cadenas de PVA sobre las superficies celulósicas aumentando la cobertura superficial. En este caso, la evolución de los flóculos fue más lenta debido a las fuerzas repulsivas entre las cadenas adsorbidas de PVA, lo que provocó un aumento de los valores de estabilidad (**figura 4.10**).

Para el AC, los flóculos formados con dosis hasta 10 mg de AC por g de pasta fueron muy estables (**figura 4.10**), disminuyendo la estabilidad al aumentar la dosis de AC. El AC promueve la floculación de la celulosa a través de puentes de hidrógeno e interacciones electrostáticas. La disminución de la estabilidad de los flóculos es un indicativo de un posible cambio en el mecanismo de floculación de puentes de hidrógeno, que forma flóculos estables, hacia una combinación con interacciones electrostáticas que da como resultado flóculos menos estables. En cuanto a la fuerza de los flóculos bajo las fuerzas de cizalla, estos se rompieron fácilmente y, al bajar la velocidad de nuevo a 200 rpm,

fueron parcialmente refloculados excepto en pasta de papel reciclado al utilizar 5 mg de AC por g de pasta seca donde los flóculos reflocularon completamente, alcanzando el mismo TMC que antes de la fase de defloculación (**figura 4.9 e, f**). Como el AC tiene una estructura ramificada, la conformación de la cadena es más rígida que en el caso de los polímeros lineales y no se produce aplanamiento de la misma. Esto hizo posible la refloculación de la pasta, especialmente en el caso de pasta de papel reciclado, con mayor capacidad para formar enlaces de hidrógeno debido a su menor contenido de lignina. Sin embargo, la rigidez de las cadenas de polímero hizo que los flóculos formados con AC fueran más sensibles a fuerzas de cizallamiento que los formados con cPAM.

4.1.2.1.2. Efecto de la CNF en el proceso de floculación de pastas recicladas

El efecto de la adición de la CNF sobre el proceso de floculación se estudió comparando el TMCm alcanzado al añadir los distintos floculantes. En el caso de emplear cPAM como agente de retención de la pasta y de la CNF, el tipo y dosis de CNF, así como el tipo de pasta no tuvo un efecto significativo en el TMCm ya que el efecto de la dosis de cPAM fue dominante. Por lo tanto, las superficies de respuesta de la cPAM fueron iguales independientemente del tipo de CNF presente, M-CNF o E-CNF, e iguales en el caso de aplicar las nanofibras a pasta de papel o de cartón reciclada. El aumento del TMCm fue muy pronunciado desde las dosis más bajas de cPAM. La **tabla 4.4** muestra los coeficientes que ajustan el comportamiento de la cPAM en presencia de la CNF para los distintos tipos de pasta reciclada y la **figura 4.11** muestra las superficies de respuesta al utilizar cPAM y CNF en pastas de papel recicladas.

Tabla 4.4 Coeficientes de la superficie de respuesta (ecuación 4.1) del proceso de floculación utilizando el SRD y CNF en pastas de papel (60/40) y cartón (OCC2) recicladas (PUBLICACIÓN III)

	b_0	b_1	b_2	b_{12}	c_1	c_2	R^2
M-CNF, 60/40	34,3858	-0,137846	27,7307	-0,517086	1,26	0,25	97,05
M-CNF, OCC2	37,4083	0,0310575	21,6926	1,16523	1,59	0,25	99,38
E-CNF, 60/40	35,0242	-0,659959	27,2176	0,493432	1,26	0,25	97,62
E-CNF, OCC2	36,6341	0,156411	24,1252	2,01238	1,81	0,15	98,26

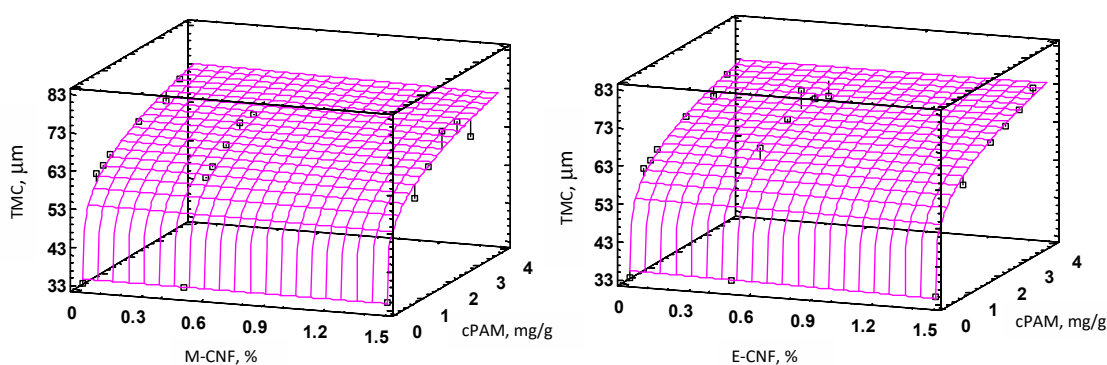


Figura 4.11 Superficies de respuesta para evaluar el TMCm en función de la dosis de CNF y cPAM en pasta de papel reciclada (60/40) (PUBLICACIÓN III)

El comportamiento del PVA fue totalmente opuesto al de la cPAM, ya que el tipo y dosis de CNF y el tipo de pasta tuvieron un efecto significativo en el TMCm (**figura 4.12**). La presencia de CNF en pasta de papel reciclada aumentó las dosis óptima de PVA de 7,5 a 20 mg por g de pasta aumentando el TMCm de los flóculos a las dosis óptimas de PVA en presencia de CNF. Sin embargo, en el caso de pasta de cartón reciclada, las dosis óptimas de PVA estuvieron entre 15-20 mg por g de pasta para todas las dosis de CNF. El TMCm aumentó con dosis crecientes de PVA y de CNF; sin embargo, dosis de PVA superiores a la óptima provocaron una reducción del TMCm. La **tabla 4.5** muestra los coeficientes que ajustan el comportamiento al utilizar PVA en presencia de la CNF para los distintos tipos de pasta reciclada.

Tabla 4.5 Coeficientes de la superficie de respuesta (ecuación 4.1) del proceso de floculación utilizando PVA y CNF en pastas de papel (60/40) y cartón (OCC2) recicladas (PUBLICACIÓN III)

	b_0	b_1	b_2	b_{12}	c_1	c_2	R^2
M-CNF, 60/40	32,3725	1,34624	8,94925	1,88824	1,26	0,25	90,21
M-CNF, OCC2	36,5429	0,13697	7,67600	3,36319	1,30	0,02	95,15
E-CNF, 60/40	34,9859	-0,29672	5,56868	5,46525	0,53	0,33	94,79
E-CNF, OCC2	36,8715	-0,838689	3,73673	3,49149	1,26	0,25	91,90

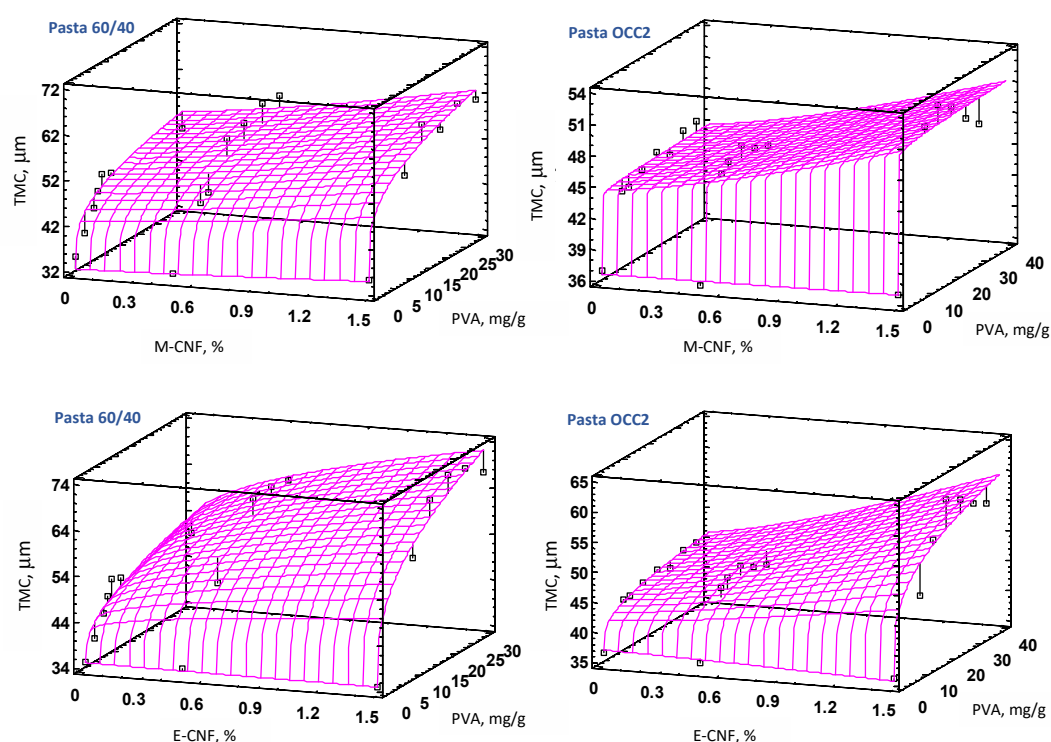


Figura 4.12 Superficies de respuesta para evaluar el TMCm en función de la dosis de CNF y PVA en pasta de papel (60/40) y cartón (OCC2) recicladas (PUBLICACIÓN III)

En el caso del AC, la presencia de CNF en la pasta de papel reciclado tuvo un efecto negativo, disminuyendo el TMCm (**figura 4.13**). Este resultado está de acuerdo con el efecto inicialmente propuesto para la CNF, que se deriva de la idea de que la alta superficie específica de la CNF podría aumentar la demanda de floculante y disminuir su eficiencia, afectando las etapas de retención y

drenaje. Sin embargo, este efecto fue casi despreciable en el caso de la pasta de cartón reciclada (**figura 4.13**). El alto contenido de lignina de la pasta de cartón reciclada limita la formación de enlaces de hidrógeno entre el AC y las fibras, mientras que las interacciones electrostáticas podrían desempeñar un papel más importante en la floculación. Las superficies de respuesta (**tabla 4.6**) representan con éxito el comportamiento de la floculación de AC en presencia de CNF.

Tabla 4.6 Coeficientes de la superficie de respuesta (ecuación 4.1) del proceso de floculación utilizando AC y CNF en pastas de papel (60/40) y cartón (OCC2) recicladas (PUBLICACIÓN III)

	b_0	b_1	b_2	b_{12}	c_1	c_2	R^2
M-CNF, 60/40	41,1231	-5,14459	0,50836	-0,192624	0,15	1,14	89,59
M-CNF, OCC2	38,7095	-2,68305	4,17406	0,523306	0,33	0,43	95,41
E-CNF, 60/40	36,4771	-1,85138	3,44101	-1,50902	0,16	0,61	93,92
E-CNF, OCC2	39,3199	-3,57956	2,32831	0,203312	0,72	0,61	92,33

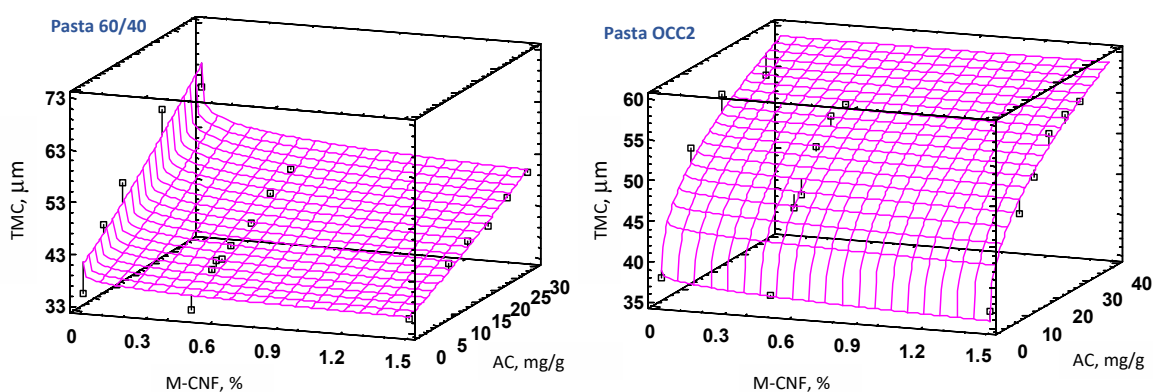


Figura 4.13 Superficies de respuesta para evaluar el TMCm en función de la dosis de M-CNF y PVA en pasta de papel (60/40) y cartón (OCC2) recicladas (PUBLICACIÓN III)

Por tanto, a excepción del AC, la presencia de CNF mantuvo (para el SRD) o aumentó (para PVA) el valor del TMCm para la misma dosis de floculante (**figuras 4.11-4.12**). *A priori* se podría pensar que las mejoras en el índice de tracción de papel cuando se usan CNF se deben a una disminución en el tamaño de los flóculos, mejorando la homogeneidad de la hoja, así como su índice de formación y, consecuentemente, sus propiedades mecánicas. Sin embargo, los resultados obtenidos con el SRD y PVA han demostrado que el TMCm no disminuye en presencia de CNF, por lo que la mejora del índice de tracción del papel se debe al aumento en el número de interacciones entre los diferentes componentes de la pasta. Este hecho podría aumentar también la retención de sólidos, lo que explicaría la disminución de la velocidad de drenaje observada por muchos autores y que previamente había sido interpretada como un efecto perjudicial sobre la eficiencia del floculante (Taipale y col. 2010).

En general, la presencia de CNF aumentó la estabilidad de la floculación independientemente del floculante utilizado aunque la extensión de este efecto varió, en algunos casos, en función de la dosis de floculante, la dosis de CNF o el tipo de pasta. A modo de ejemplo, se incluye la estabilidad de la floculación en presencia de CNF utilizando cPAM, PVA y AC en pastas de papel reciclado (**figura 4.14**). Utilizando el SRD, la presencia de CNF aumentó la estabilidad de los flóculos, independientemente de

la dosis de cPAM. Además, la CNF no afectó a la resistencia de los flóculos formados con el SRD ya que frente a las fuerzas de cizalla el TMC apenas disminuyó. Al utilizar PVA, la estabilidad de los flóculos aumentó conforme se incrementó la dosis de PVA y la dosis de CNF aunque la capacidad de refloculación disminuyó con la CNF en el caso de pasta de papel reciclada, permaneciendo similar para el cartón reciclado. La presencia de CNF en la pasta de papel reciclada anuló el efecto negativo de la dosis de AC sobre la estabilidad de los flóculos debido al aumento de la superficie activa para la formación de enlaces de hidrógeno y la menor intensidad de las fuerzas electrostáticas, debido a la alta fuerza iónica del medio. La presencia de 1,5% de E-CNF mantuvo la estabilidad de la floculación entre el 60 y el 70% a cualquier dosis de AC (**figura 4.14**). Por tanto, la presencia de CNF además de aumentar la estabilidad de los flóculos permite el uso de dosis más altas de floculante para aumentar el TMCm reduciendo los efectos de la sobredosificación de floculante. Este hecho aumenta el intervalo de control a escala industrial aunque repercutiría negativamente en los costes.

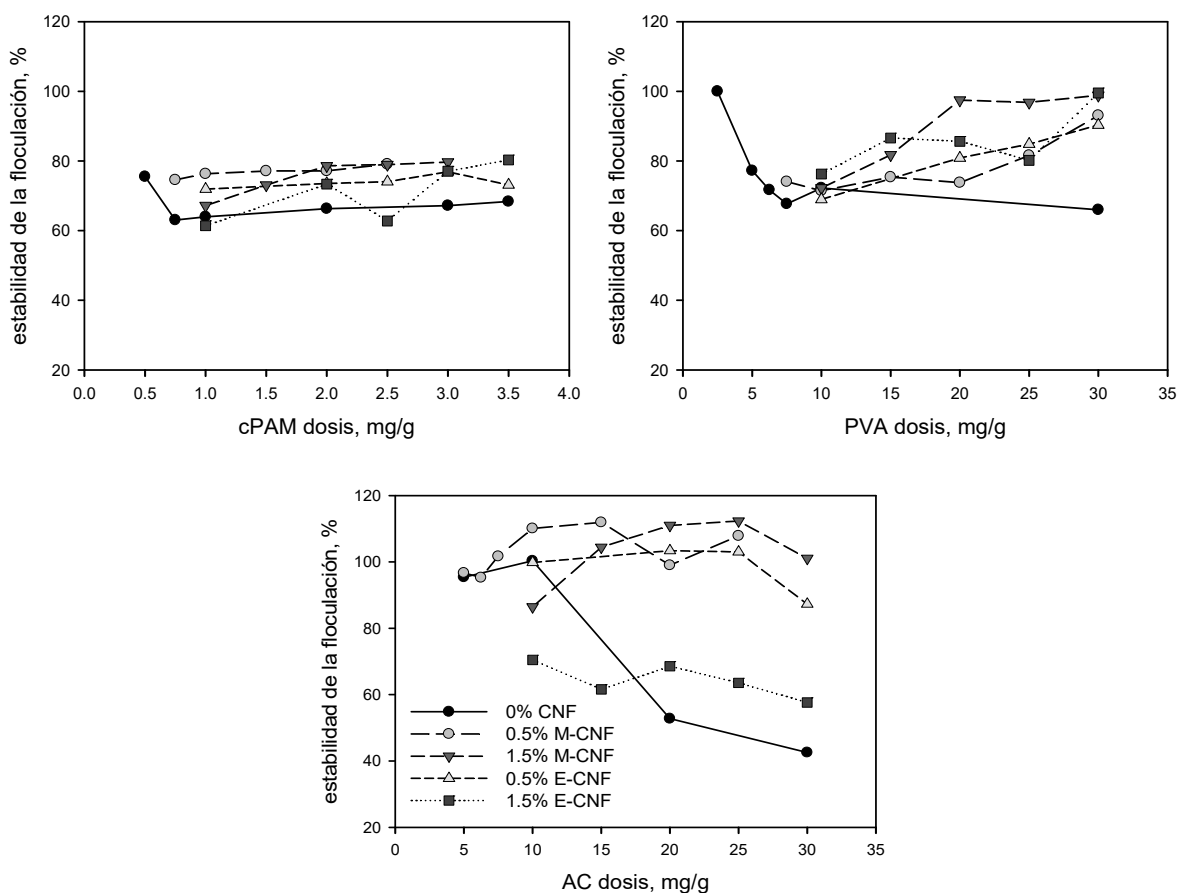


Figura 4.14 Estabilidad de la floculación en presencia de CNF utilizando cPAM, PVA y AC como sistemas de retención en pasta de papel (60/40) recicladas (PUBLICACIÓN III)

4.1.2.2. Estudio de los procesos de retención y drenaje

Dentro del proceso de fabricación de papel es importante conocer la retención de la CNF y su interacción con otras sustancias, además de las fibras, así como su efecto en el drenaje de la pasta. El tamaño nanométrico de la CNF, así como su carga aniónica dificultan su retención con las fibras, siendo necesario el uso de agentes de retención que permita no sólo retener la CNF y, por tanto, mejorar la calidad del papel (Ahola y col. 2008; Manninen y col. 2011; González y col. 2012; Brodin y col. 2014; Petroudy y col. 2014), sino también favorecer el drenaje de la pasta.

El AC se ha utilizado comúnmente como agente de retención para la CNF (Taipale y col. 2010; González y col. 2012), aunque Taipale y col. (2010) estudiaron varios polielectrolitos catiónicos durante el proceso de drenaje de pasta virgen en presencia de CNF. Observaron que, en presencia de los aditivos de retención, el tiempo de drenaje aumentaba proporcionalmente con la dosis de CNF, probablemente porque la retención de la CNF se vio favorecida, bloqueando los poros de la red fibrosa y perjudicando de este modo el drenaje. Hii y col. (2012) también observaron un aumento en el tiempo de drenaje al utilizar CNF, mientras que los resultados de Petroudy y col. (2014) mostraron un aumento del índice de carga de rotura al combinar CNF y cPAM sin aumentar el tiempo de drenaje. Por tanto, la mayoría de los autores concuerdan en el hecho de que la CNF provoca dificultades en el drenaje cuando se aplica en masa en los procesos de fabricación de papel, siendo este uno de los principales inconvenientes para su implementación a escala industrial, junto con su alto coste.

Por tanto, una vez evaluado el potencial de la CNF, tanto procedente de fibra virgen como de residuos agroforestales, en la mejora de la resistencia de papeles y cartones reciclados utilizando AC como agente de retención (apartado 4.1.1.) y como continuación del estudio de floculación, es fundamental estudiar el efecto de los sistemas de retención más habituales en las fábricas de papel prensa reciclado, tales como el SRD y el SRT. Además, también se ha incluido el estudio del PVA debido a que su uso es cada vez mayor como sistema de retención y drenaje, así como el CH por sus prometedoras aplicaciones dentro de la industria papelera.

Los estudios realizados en esta parte de la Tesis Doctoral pretenden conocer las combinaciones sinérgicas entre la CNF (M-CNF y E-CNF) y los sistemas de retención (AC, SRD, SRT, PVA y CH) en el proceso de retención y drenaje, así como en las propiedades mecánicas del papel. Además, también se estudiaron las interacciones entre la MDC y la CNF en presencia de los diferentes sistemas de retención.

4.1.2.2.1. Evaluación de la CNF en ausencia de sistema de retención

Para aislar el efecto de la CNF en el proceso de drenaje de pasta reciclada (60/40) se realizaron experimentos en ausencia de sistema de retención y a distintas dosis de CNF (**figura 4.15 a**). Como se esperaba, la CNF disminuyó la velocidad de drenaje de la pasta y este efecto fue mayor al aumentar su dosis, sobre todo en el caso de la E-CNF. Además, al utilizar una dosis de 1,5% CNF la cantidad de agua drenada también fue menor sobre todo en presencia de E-CNF. Sin embargo, la retención en sólidos fue del 90% en todos los casos. Por tanto, parece probable que parte de la CNF se haya retenido en la red de fibras disminuyendo la velocidad de drenaje probablemente porque las nanofibras han bloqueado los poros entre las fibras reduciendo además la cantidad de agua drenada por el efecto combinado de la absorción de agua por parte de las nanofibras.

Por este motivo, se decidió evaluar las propiedades mecánicas y físicas para corroborar si parte de la CNF es capaz de retenerse sin agentes de retención (**figura 4.15 b**). Al aumentar la dosis de CNF se produjo una disminución de la porosidad de la hoja hecho que confirma la retención de la CNF en la estructura de la hoja ocupando los huecos libres y afectando, por tanto, a la lisura del papel. Además, el índice de carga de rotura aumentó progresivamente con la dosis de E-CNF alcanzando la máxima resistencia a la tracción a 1,5% E-CNF y disminuyendo a dosis más altas. Sin embargo, la M-CNF mostró el máximo índice de carga de rotura añadiendo 0,5% M-CNF, posteriormente permaneció constante hasta una dosis de 1,5% M-CNF y finalmente disminuyó a dosis mayores. Estas dosis óptimas de 0,5% M-CNF y 1,5% E-CNF en el incremento del índice de carga de rotura son las mismas que las obtenidas al utilizar AC como sistema de retención (**figura 4.2**). El índice de carga de rotura constante entre 0,5% y 1,5% M-CNF está relacionado con el valor constante de porosidad lo que parece indicar que no hay retención adicional de M-CNF al aumentar la dosis de 0,5% a 1,5%. Sin embargo, dosis mayores de M-CNF disminuyeron la porosidad sin provocar una mejora en la resistencia, hecho que podría deberse

a una mala formación de la hoja debido a las altas dosis de CNF, que probablemente fueron más difíciles de dispersar de forma homogénea. Algo similar ocurrió con la E-CNF que sufrió una disminución en la porosidad añadiendo 2% E-CNF, pero el índice de carga de rotura no aumentó.

Estos resultados demuestran que al menos una parte de la CNF se retiene en la hoja, incluso sin utilizar sistema de retención. Esto podría deberse a la interacción entre la CNF y la celulosa, a través de enlaces de hidrógeno. Taipale y col. (2010) observaron que la CNF tiene una naturaleza polielectrolítica por lo que un aumento en la concentración de sal permitió una mayor retención. La conductividad de la pasta reciclada (60/40) fue de $1083 \mu\text{S}/\text{cm}$ (tabla 3.2), lo suficientemente alta para promover la interacción entre las superficies celulósicas (CNF y fibras recicladas) por la reducción de las fuerzas electrostáticas repulsivas, lo que les permite acercarse lo suficiente para formar enlaces de hidrógeno a pesar de ser ambas aniónicas.

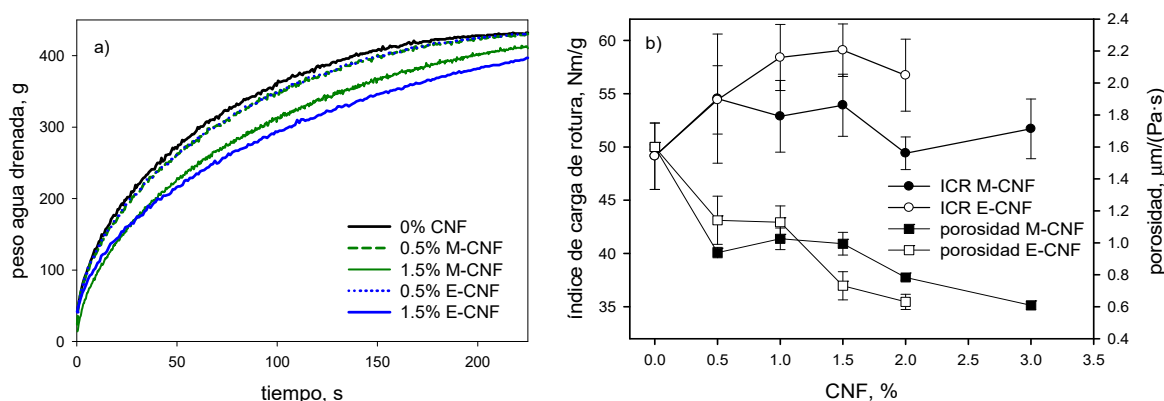


Figura 4.15 Efecto del tipo y dosis de CNF sobre (a) las curvas de drenaje de la pasta reciclada (60/40) y (b) el índice de carga de rotura y porosidad de las hojas de papel (PUBLICACIÓN IV)

4.1.2.2.2. Evaluación de los sistemas de retención en ausencia de CNF

Para poder explicar los efectos de la CNF en presencia de los sistemas de retención primeramente se estudió como variaba el tiempo de drenaje y el índice de carga de rotura de los diferentes sistemas de retención en función de su dosis y en ausencia de CNF (figura 4.16).

Todos los sistemas de retención disminuyeron el tiempo de drenaje para obtener 300 g de agua drenada (W300) al aumentar la dosis de cada uno de ellos, hasta alcanzar una dosis a partir de la cual la reducción del tiempo de drenaje fue prácticamente nula. Esta dosis sería la óptima en cuanto al proceso de drenaje. La dosis óptima de drenaje para el PVA y el AC fue 10 veces superior respecto a los otros sistemas de retención. Los sistemas de retención utilizados habitualmente a escala industrial en las fábricas de papel prensa reciclado, SRD y SRT, son los que mejor respuesta ofrecieron al drenaje de la pasta. El uso de CH y PVA redujo el W300 a las dosis más bajas estudiadas (0,5 y 5 mg por g de pasta seca, respectivamente), mientras que para el CS fue necesaria una dosis de 20 mg por g de pasta o superior para lograr disminuciones similares a las alcanzadas por los otros sistemas de retención a dosis mucho más bajas. La retención de sólidos fue alrededor del 90% en la mayoría de los casos.

Para evaluar la idoneidad de cualquier sistema de retención, es importante considerar no sólo el efecto sobre el drenaje y la retención de sólidos, sino también el efecto sobre las propiedades mecánicas del papel, como la resistencia a la tracción (figura 4.16). El índice de carga de rotura disminuyó exponencialmente al aumentar la dosis de cPAM cuando se utilizó cualquiera de los dos sistemas de retención basados en PAM, especialmente en el SRD. El PVA también afectó negativamente a la resistencia a la tracción aunque el efecto fue notablemente menor que el observado al utilizar SRD y SRT. El valor del índice de carga de rotura no sufrió cambios significativos a

dosis crecientes de CH o CS, con la excepción de 20 mg de CS por g de pasta que provocó un ligero aumento del índice de carga de rotura.

Por lo tanto, es posible afirmar que los sistemas de retención más eficientes en la reducción del tiempo de drenaje son los que provocaron los mayores impactos negativos en la resistencia a la tracción. Este hecho confirma el conflicto entre el tiempo de drenaje y la resistencia a la tracción y la necesidad de desacoplar dichos efectos.

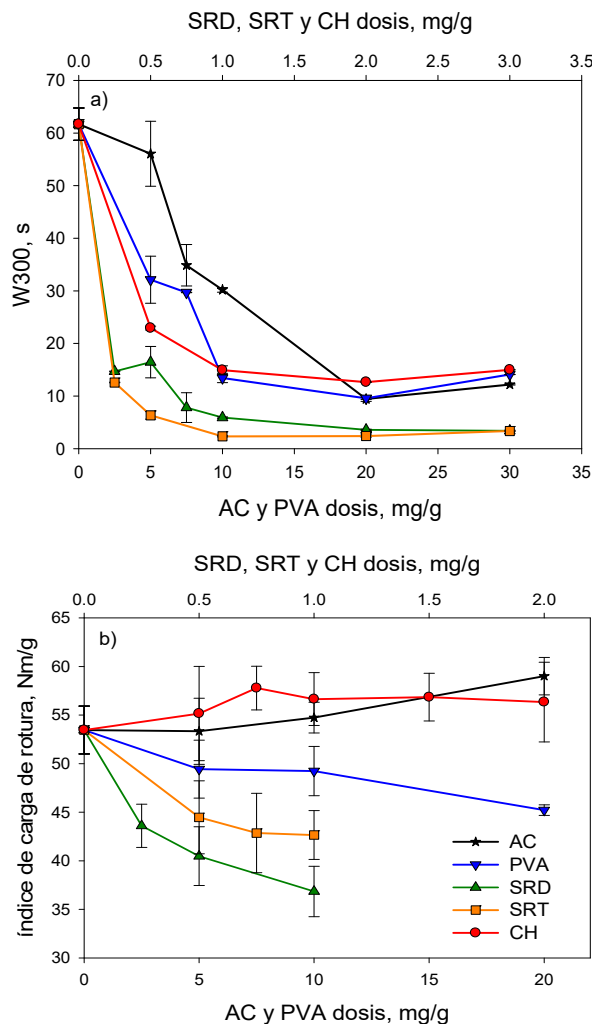


Figura 4.16 Tiempo de drenaje para obtener 300 g de agua drenada, W300, (a) e índice de carga de rotura (b) a diferentes dosis de los sistemas de retención en la pasta reciclada (60/40) en ausencia de CNF (PUBLICACIÓN IV y V)

4.1.2.2.3. Evaluación de los sistemas de retención en presencia de CNF

En general, la adición de cualquiera de los sistemas de retención disminuyó el tiempo de drenaje en presencia de CNF (**figura 4.17**). La retención de sólidos permaneció casi constante, alrededor del 90%, y no se observaron variaciones significativas con el tipo y dosis de CNF ni de sistema de retención.

Los sistemas de retención basados en cPAM, SRD y SRT, proporcionaron los menores tiempos de drenaje, empleando además dosis muy bajas (0,5 mg por g de pasta seca) siendo el SRT el más efectivo. El CH consiguió tiempos de drenaje similares a los obtenidos con las cPAM al utilizar una dosis de 1 mg por g de pasta o superiores. Además, a dosis bajas de CH (menores de 1 mg/g) el tipo y dosis de CNF influyó en el tiempo de drenaje obteniendo peores tiempos de drenaje al utilizar 1,5% E-CNF (**figura 4.17 d**).

Al utilizar PVA, la reducción del tiempo de drenaje fue algo menos eficiente, especialmente a dosis bajas. En el caso del PVA y AC fueron necesarias dosis del orden de 10 veces superiores para alcanzar tiempos de drenaje similares a los de las cPAM y el CH. Para una dosis de 10 mg de PVA por g de pasta o superiores se consiguieron tiempos de drenaje similares a los de las cPAM y el efecto en el drenaje fue independiente del tipo y dosis de CNF.

Los tiempos de drenaje más altos se obtuvieron con el AC en todos los casos, siendo peor su efecto en presencia de E-CNF (figuras 4.17 c, d), aunque no se encontraron diferencias importantes entre las dosis de CNF estudiadas (0,5 y 1,5%). Al utilizar una dosis de 10 mg de AC por g, el W300 se redujo notablemente y dosis más altas no proporcionaron ninguna disminución adicional en las pastas recicladas con E-CNF mientras que si lo hicieron en presencia de M-CNF. Como se observó con el CH, la reducción del tiempo de drenaje fue más eficiente en presencia de M-CNF que en presencia de E-CNF.

Si se consideran las dosis más bajas de cada floculante, que serían las más parecidas a las se emplearían industrialmente, los sistemas con cPAM fueron los más eficientes, seguidos de cerca por el CH. El PVA también consiguió buenos resultados pero a dosis mayores. Finalmente, el AC fue el menos eficiente, especialmente a dosis bajas o medias.

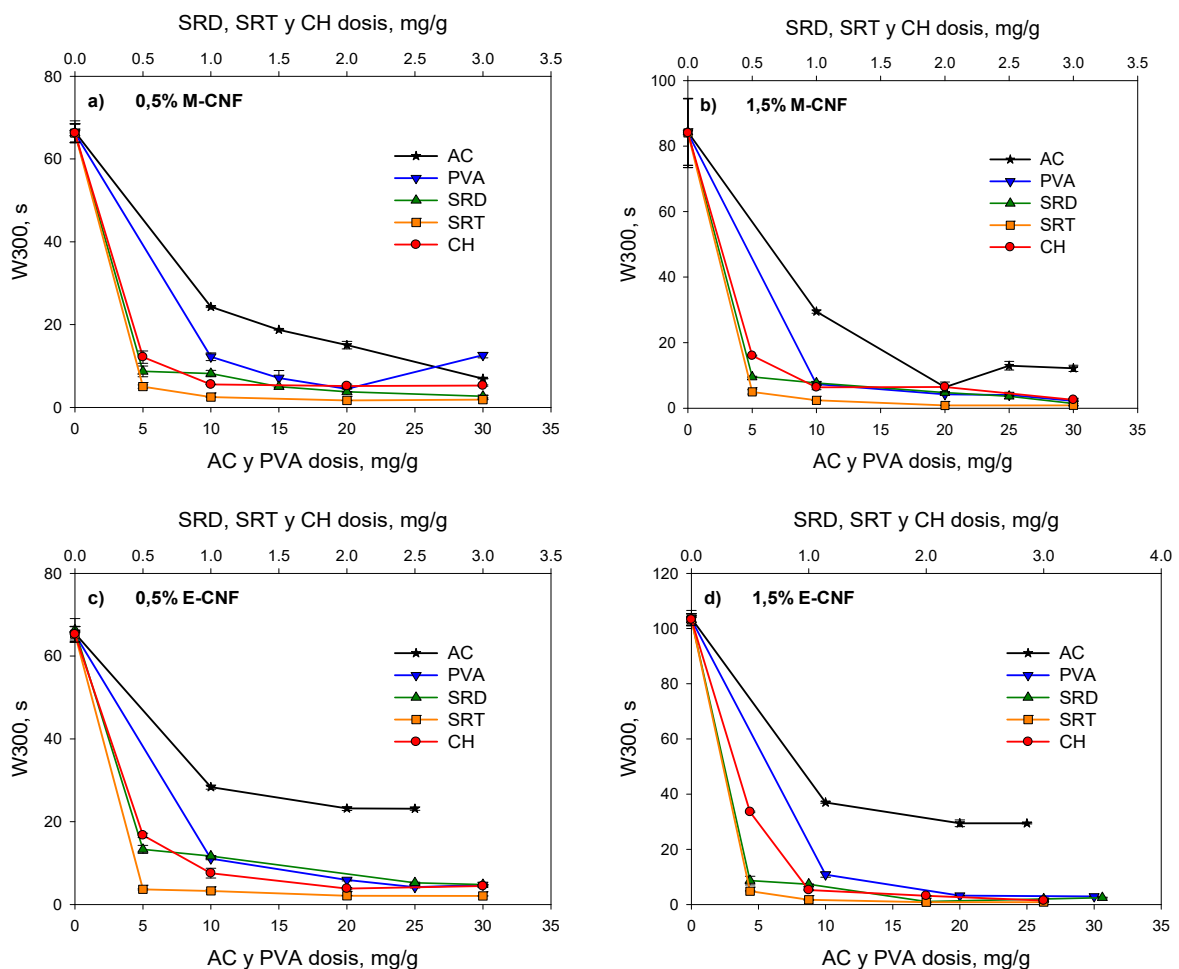


Figura 4.17 Tiempo de drenaje para obtener 300 g de agua drenada, W300, a diferentes dosis de los sistemas de retención en la pasta reciclada (60/40) en presencia de: (a) 0,5% M-CNF, (b) 1,5% M-CNF, (c) 0,5% E-CNF y (d) 1,5% E-CNF (PUBLICACIÓN IV)

4.1.2.2.4. Efecto de la CNF y el sistema de retención en las propiedades mecánicas

Basándose en los resultados obtenidos en los apartados 4.1.2.2.2 y 4.1.2.2.3, se seleccionaron las dosis óptimas de cada sistema de retención para estudiar el efecto sobre la resistencia a la tracción del papel.

Para los sistemas basados en la cPAM se seleccionó como dosis 0,5 mg por g de pasta seca porque dosis mayores casi no disminuyeron el tiempo de drenaje y además presentaron un impacto negativo en el índice de carga de rotura del papel. La dosis óptima seleccionada para CH fue de 1 mg por g de pasta seca para asegurar el menor tiempo de drenaje tanto con M-CNF como con E-CNF, aunque con M-CNF la dosis óptima para el CH podría ser 0,5 mg por g de pasta se decidió seleccionar la misma dosis de CH para facilitar la comparación entre ambas CNF. Para el sistema de retención PVA la dosis óptima fue de 10 mg por g de pasta seca ya que fue la dosis que proporcionó la mayor disminución en el tiempo de drenaje. Finalmente, en el caso del AC se consideró una dosis de 20 mg por g de pasta seca porque, aunque la presencia de E-CNF no provocó una disminución importante en el tiempo de drenaje, a partir de 10 mg por g de pasta seca si se observó una mejora en el drenaje al incrementar la dosis de 10 a 20 mg por g de pasta seca en el caso de la M-CNF, no perjudicando además este aumento de la dosis el índice de carga de rotura.

Las tendencias en el índice de carga de rotura fueron diferentes dependiendo del sistema de retención (**figura 4.18**). En algunos casos, la adición de CNF empeoró la formación de la hoja y este efecto se vio agravado, en algún caso, al aumentar la dosis de CNF afectando negativamente la resistencia a la tracción (**figura 4.18 d, e**).

Sin embargo, la presencia y la dosis de CNF en el SRT mejoraron la formación de las hojas en un 20-28%. En el SRT, la bentonita favorece una buena formación del papel y, probablemente, su naturaleza aniónica mejora la dispersión de la CNF, también aniónica, a pesar de la interacción de la cPAM con la CNF. Debido a ello, el índice de carga de rotura aumentó casi linealmente con el porcentaje de CNF en el SRT ya que probablemente la CNF actúa también como una micropartícula aniónica, controlando el tamaño de los flóculos y, por lo tanto, mejorando la formación de la hoja. La mejora de la formación de la hoja en el SRT en presencia de CNF permitió alcanzar un aumento de alrededor del 40% en el índice de carga de rotura al utilizar un 3% de cualquiera de la CNF (**figura 4.18 a**). Además, la presencia de M-CNF dio como resultado valores de índice de carga de rotura ligeramente superiores a los de E-CNF. La viscosidad del gel de la suspensión de E-CNF fue mucho mayor que la de M-CNF; por lo que la dispersión de la M-CNF en la pasta estuvo más favorecida, lo que explica los mejores resultados obtenidos con M-CNF, especialmente a dosis bajas de CNF. Este comportamiento también fue sido observado anteriormente en el apartado 4.1.1.1.2.

En el SRD, la tendencia del índice de carga de rotura en presencia de CNF (**figura 4.18 b**) fue muy diferente a la obtenida en el SRT ya que la presencia de CNF no mejoró e incluso empeoró el índice de carga de rotura a excepción de la aplicación de un 3% M-CNF. Este hecho podría deberse a que en el SRD la interacción entre la CNF y la cPAM podría formar flóculos, especialmente con la E-CNF, disminuyendo la homogeneidad de la dispersión y la formación de enlaces de hidrógeno entre la CNF y las fibras. En presencia del SRD, la formación de la hoja con y sin CNF fue mala y el drenaje fue rápido debido a la formación de vías preferenciales a través de la hoja por las que se produjo el drenaje del agua. Se podría pensar que al mantener la dosis del sistema de retención y aumentar la dosis de CNF parte de la CNF podría no ser retenida, explicando las tendencias constantes o decrecientes en el índice de carga de rotura. Por lo tanto, se estudiaron dosis más altas del sistema de retención (0,75 mg/g cPAM) para la concentración más alta de CNF, 3%, observando que un aumento en la dosis del sistema de retención no produjo mejoras significativas en el índice de carga de rotura e incluso lo disminuyó en algunos casos.

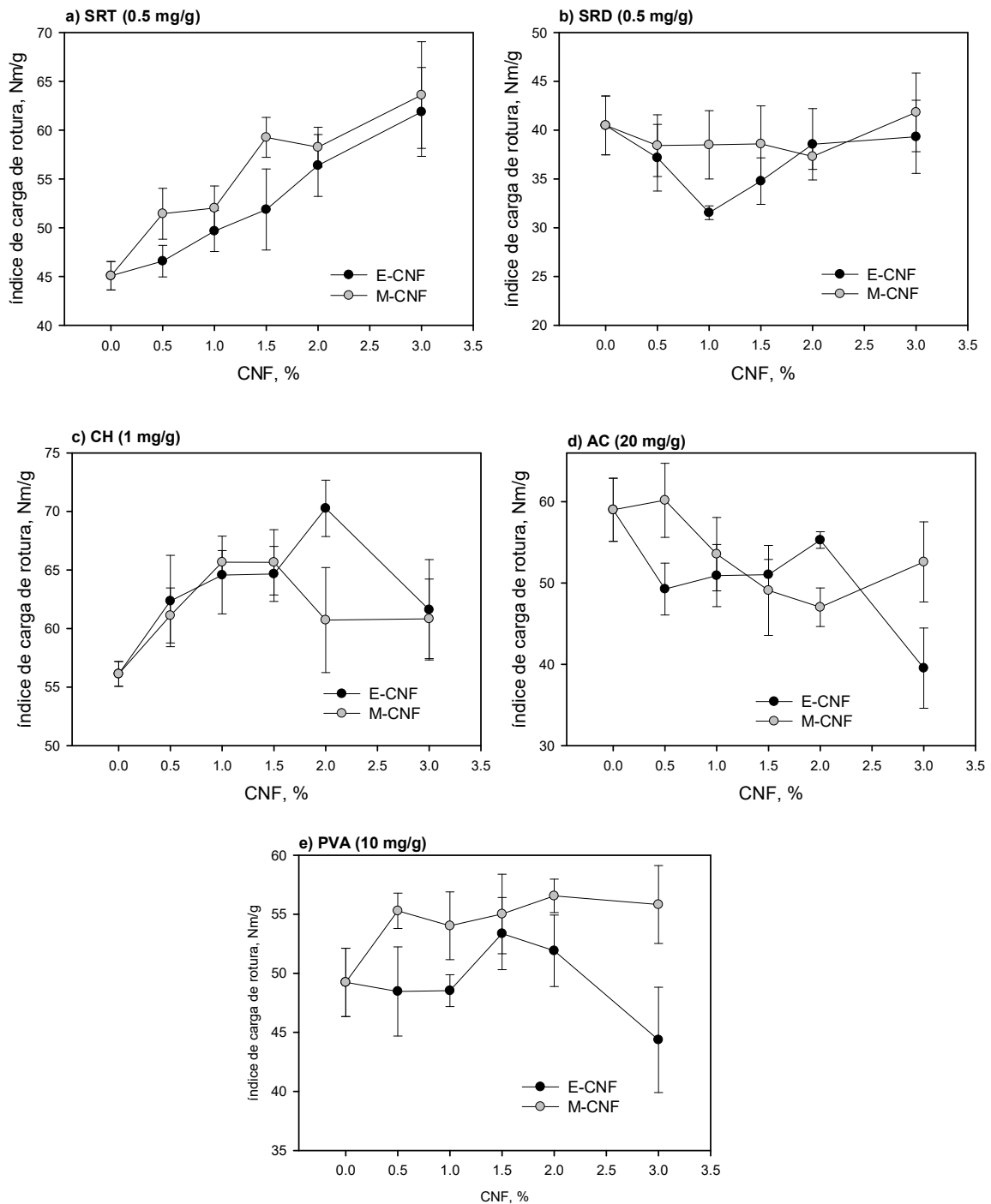


Figura 4.18 Efecto de la dosis de CNF en el índice de carga de rotura al utilizar a) SRT (0,5 mg/g cPAM), b) SRD (0,5 mg/g cPAM), c) CH (1 mg/g), d) AC (20 mg/g) y e) PVA (10 mg/g) (PUBLICACIÓN IV)

El resto de los sistemas de retención estudiados, CH, AC y PVA, experimentaron un empeoramiento en la formación de la hoja al utilizar un 3% E-CNF (**figura 4.18 c, d, e**). Además, al aumentar la dosis de los sistemas de retención y utilizar 3% CNF el índice de carga de rotura no aumentó por lo que la disminución en el índice de carga de rotura (**figura 4.18 c, d, e**) no fue consecuencia de una mala retención de la CNF sino debido a una mala formación de la hoja. El CH y PVA lograron un incremento del índice de carga de rotura del 15% en presencia de un 1% y un 0,5% M-CNF, respectivamente. Mientras que el uso de E-CNF con PVA sólo incrementó el índice de carga de rotura en un 8% con 1,5% E-CNF aunque este incremento fue mayor en el caso de la M-CNF mientras que en presencia de CH el máximo valor de resistencia se alcanzó con un 2% de E-CNF.

La adición de CNF en el caso del AC no aumentó el índice de carga de rotura de la pasta reciclada, más bien lo contrario, alcanzando un 33% de reducción de la resistencia a la tracción al añadir un 3% E-CNF (**figura 4.18 d**). Estos resultados son diferentes a los mostrados anteriormente en el apartado 4.1.1.1.2. donde se utilizó AC como sistema de retención pero a una dosis más baja, 7,5 mg de AC por g de pasta, que no fue lo suficientemente alta como para mejorar el drenaje de la pasta. Si la dosis de AC se optimiza para mejorar la velocidad de drenaje, la cantidad de AC presente en la pasta es demasiado elevada por lo que probablemente el AC interaccionará en mayor grado con la CNF presente en la pasta formando flóculos que favorecerán el proceso de drenaje pero que empeoran la formación de la hoja y disminuyen la interacción entre la CNF y las fibras. Además, altas dosis de AC probablemente impiden la dispersión homogénea de la CNF en la pasta. Todos estos efectos disminuyen el índice de carga de rotura en presencia de 20 mg de AC por g de pasta seca hecho que se agravó a altas dosis de CNF.

Como conclusión, la adición de CNF utilizando SRT dio como resultado la mejor formación en la hoja y el mayor incremento de la resistencia a la tracción en el intervalo de dosis estudiado. Sin embargo, los valores más altos del índice de carga de rotura se obtuvieron con un 1% M-CNF utilizando CH como sistema de retención. A la dosis más baja de M-CNF (0,5%), los mayores incrementos del índice de carga de rotura se lograron con el SRT (15%) y PVA (12%). Sin embargo, utilizando 0,5% de cualquiera de los dos CNF estudiadas, el CH incrementó el índice de carga de rotura en un 10%.

4.1.2.2.5. Interacción entre la CNF y la MDC

Las posibles interacciones entre la CNF y la MDC se han estudiado en ausencia y en presencia de los diferentes sistemas de retención utilizando las medidas de PZ. El PZ es una magnitud intensiva y, por tanto, no depende de la cantidad de partículas presentes en la disolución; excepto en disoluciones muy concentradas, donde el equipo no puede distinguir entre las distintas partículas al estar estas muy juntas. Por este motivo, todas las disoluciones se midieron a bajas concentraciones y se prepararon en las mismas condiciones.

Primeramente, fue necesario obtener la fracción de MDC drenando la pasta reciclada 60/40 en el equipo Mütek DFR-05, sin sistema de retención, y recogiendo el filtrado que se centrifugó durante 10 min a 1.200 G para eliminar las fibras, finos y cargas minerales presentes en el agua drenada y aislar la MDC. Posteriormente, se prepararon suspensiones de MDC adicionando 75 mg/L de CNF (M-CNF ó E-CNF), que es la misma cantidad que habría en la pasta reciclada al 0,5% de consistencia y que presentase un 1,5% CNF sobre sólido seco. Se añadieron los sistemas de retención a las dosis óptimas, definidas en el apartado 4.1.2.2.4, y se midió el PZ de la fracción de MDC, con y sin CNF, así como con cada sistema de retención, repitiendo la medida sustituyendo la fracción de MDC por agua ultrapura. Las suspensiones se agitaron durante al menos 30 min para asegurar una completa interacción entre las sustancias antes de la medida del PZ (**figura 4.19**) y se observó la formación de los flóculos formados en cada caso (**figuras 4.20-4.24**).

En primer lugar, se midió el PZ de cada sistema de retención en agua ultrapura. El PZ del CH y del PVA no fue detectado por el equipo debido al bajo volumen hidrodinámico de ambos; en el caso del CH, probablemente como consecuencia de su bajo peso molecular y, en el caso del PVA, debido a la conformación lineal del polímero. Para el resto de los sistemas de retención, los valores de PZ fueron mayores cuanto mayor fue la densidad de carga catiónica del polímero (SRT>SRD>AC). Para los sistemas de retención basados en cPAM (SRD y SRT), los valores de PZ fueron muy distintos entre sí (PZ, del SRD en agua ultrapura= +8,75 mV; PZ, del SRT en agua ultrapura= +69,42 mV) debido a su diferente carga catiónica (cPAM del SRD= 1,199 meq/g y cPAM del SRT= 3,66 meq/g).

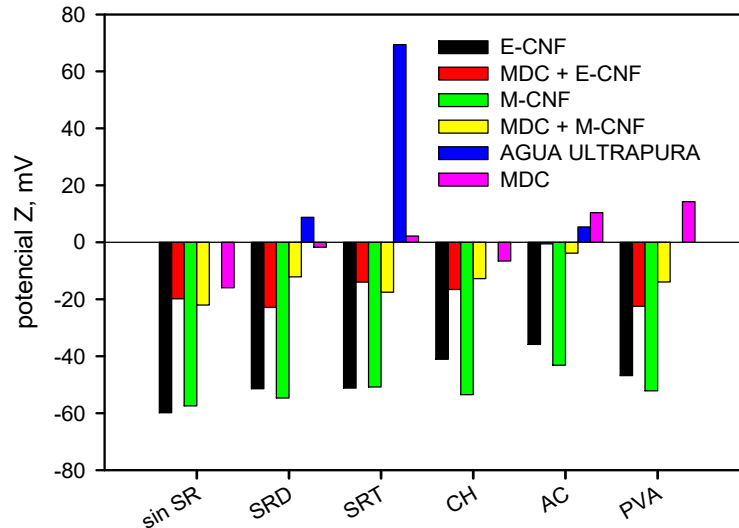


Figura 4.19 Potencial zeta de la CNF, la MDC y los sistemas de retención así como de sus combinaciones (PUBLICACIÓN IV)

Todos sistemas de retención interaccionaron con la MDC ya el valor del PZ aumentó con respecto al de la MDC sin sistema de retención, debido a la carga catiónica de todos los polímeros. Los sistemas SRT, AC o PVA neutralizaron totalmente la MDC, como muestran los valores positivos de PZ (PZ de SRT en MDC=+2,2 mV; PZ de AC en MDC=+10,3 mV; PZ de PVA en MDC=+14,3 mV) los cuales indican el exceso de floculante que no ha interactuado o que está adsorbido sobre las partículas volviéndolas catiónicas. La dosis de CH no fue suficiente para neutralizar completamente la MDC, ya que el PZ de la suspensión fue -6,5 mV. El PZ de la fracción de MDC con el SRD aumentó con respecto al de la MDC sin sistema de retención, pero siguió siendo ligeramente negativo (PZ de SRD en MDC=-1,7 mV), lo que indica que la dosis combinada de coagulante y cPAM estuvo muy cerca del punto isoeléctrico de la fracción de MDC, pero no fue suficientemente alta para neutralizarla. Esta interacción entre los sistemas de retención y la MDC también fue observada visualmente como muestra la **figura 4.20**.

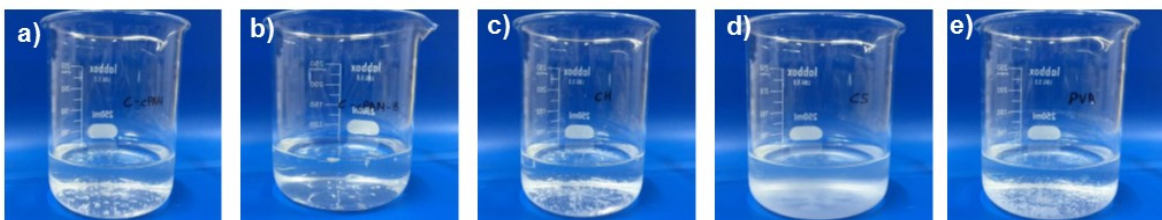


Figura 4.20 Floculación observada entre la MDC y los sistemas de retención en ausencia de CNF: a) SRD, b) SRT, c) CH, d) AC y e) PVA

Los valores de PZ más negativos se obtuvieron para las suspensiones de CNF en agua ultrapura (PZ, de E-CNF en agua ultrapura= -59,85 mV; PZ, de M-CNF en agua ultrapura= -57,38 mV), como era de esperar, debido a la presencia de grupos negativos (grupos carboxilo) y a la elevada superficie específica de ambas CNF. Sin embargo, cuando la CNF se suspendió en la fracción de MDC, el PZ aumentó para obtener un valor similar al del PZ de la MDC en ausencia de CNF. Aunque el potencial Z

es una medida intensiva, el valor obtenido es una media de los PZ de las diferentes partículas detectadas durante 30 ciclos de medición, por lo que el resultado obtenido pudo ser consecuencia del efecto de la concentración. En este caso, la suspensión de CNF en la fracción de MDC contiene mayor cantidad de partículas de MDC que de nanofibras, especialmente cuando dicha concentración se expresa en número de partículas por unidad de volumen. Por este motivo, es más probable que el equipo detecte partículas de MDC que nanofibras por lo que la contribución de las partículas de MDC al valor medio del potencial Z es mayor que la contribución de las nanofibras. Sin embargo, la **figura 4.21** muestra, claramente, la formación de flóculos cuando se añade CNF a la MDC, lo que demuestra la interacción entre ambas, a pesar de su anionicidad. La elevada fuerza iónica de la fracción de MDC, cuya conductividad es 1082 mS/cm (**tabla 3.2**), reduce las fuerzas electrostáticas entre las partículas facilitando su interacción y agregación mediante la compresión de la doble capa electrostática.

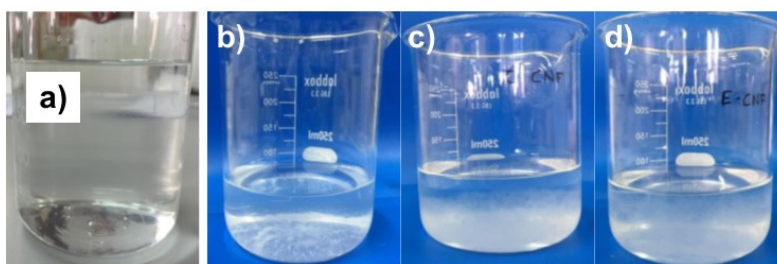


Figura 4.21 Proceso de floculación entre la MDC y la CNF: a) agua ultrapura con E-CNF, b) MDC sin adición de CNF, c) MDC con M-CNF y d) MDC con E-CNF

La adición de los distintos sistemas de retención a la suspensión de CNF (E-CNF ó M-CNF) en agua ultrapura, aumentó siempre el PZ con respecto al PZ de las nanofibras, quedando demostrado que todos los sistemas de retención interaccionaron con la CNF. A pesar del alto PZ del SRT, su adición a suspensiones de CNF aumentó muy ligeramente el valor de PZ y la floculación inducida estuvo muy limitada ya que sólo se formaron algunos flóculos, hecho diferente al caso del SRD donde se formaron un elevado número de flóculos de gran tamaño. El PZ menos negativo se obtuvo con la combinación de CNF y AC, tanto en agua como en MDC. Por tanto, el efecto de la CNF sobre la floculación de la MDC inducida por el AC fue muy acusado, la MDC apenas interaccionó con el CS (**figura 4.20 d**) pero en presencia de ambas CNF se formaron grandes flóculos (**figura 4.22**) lo que demuestra la afinidad entre el AC y la CNF hecho que está en consonancia con los resultados de resistencia a la tracción obtenidos con este sistema de retención (**figura 4.18 d**).

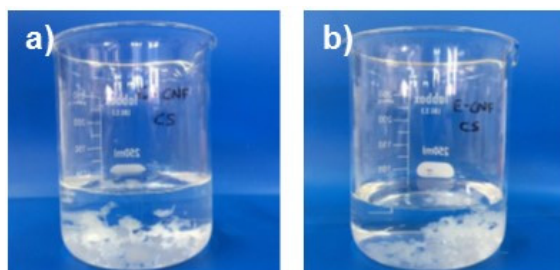


Figura 4.22 Floculación de la MDC en presencia de CNF: a) M-CNF y b) E-CNF, cuando el sistema de retención empleado fue AC

La adición de los distintos sistemas de retención a la suspensión de M-CNF en la fracción de MDC, aumentó siempre el PZ. Sin embargo, cuando el sistema de retención se añadió sobre la suspensión de E-CNF en la fracción de MDC, el PZ no siempre aumentó sino que, algunas veces, fue ligeramente más negativo, caso del SRD y PVA. Hay que tener en que los flocúlos formados por mezcla de CNF, MDC y el sistema de retención no se midieron en el equipo midiéndose sólo aquellas partículas que no interaccionaron. Por tanto, los sistemas de retención PVA y SRD interaccionaron preferentemente con la MDC antes que con la E-CNF, reduciendo el número de partículas de MDC por agregación, mientras que parte de las E-CNF quedaron en la suspensión aumentando su peso sobre el PZ medio. Las **figuras 4.23 y 4.24** muestran la floculación de la MDC en presencia de M-CNF o E-CNF utilizando los distintos sistemas de retención.

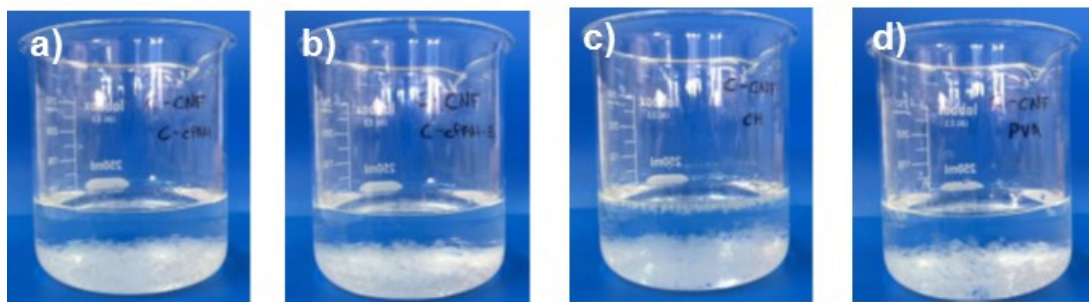


Figura 4.23 Floculación de la MDC en presencia de M-CNF utilizando como sistemas de retención: a) SRD, b) SRT, c) CH y d) PVA

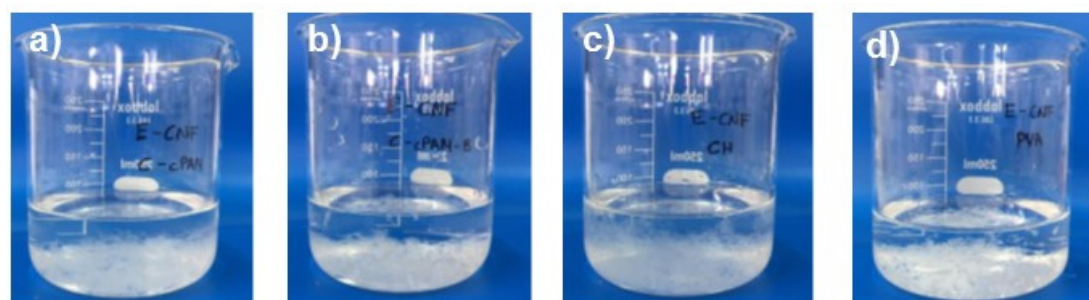


Figura 4.24 Floculación de la MDC en presencia de E-CNF utilizando como sistemas de retención: a) SRD, b) SRT, c) CH y d) PVA

4.1.3. Estrategias para la viabilidad industrial del uso de CNF

Uno de los principales retos de la CNF es su implementación industrial sobre todo en aquellos sectores cuyos productos presentan un bajo valor añadido, como es el caso del sector del papel y cartón. Esto se debe al elevado coste de este nanomaterial, como consecuencia de: (1) el elevado consumo de energía o de productos químicos para su obtención; (2) el coste de transporte ya que se producen como geles con un contenido de CNF muy bajo (1-3%); (3) la energía requerida para dispersar el gel; así como (4) la cavitación de las bombas cuando se utilizan este tipo de geles (Osong y col. 2016). Además, los estudios realizados hasta el momento no han establecido una relación directa entre la calidad de la CNF, que dependerá tanto de la fuente de celulosa utilizada como del procedimiento de obtención, y el efecto en la mejora de la resistencia a la tracción o en los procesos de drenaje de la pasta. Por este motivo, es necesario conocer cuáles sería los requerimientos mínimos de calidad de la CNF para poder ser utilizada como agente de refuerzo en las suspensiones papeleras con el objetivo de minimizar sus costes de producción y adecuarlos a las necesidades requeridas.

Por tanto, en esta sección de la Tesis Doctoral se ha estudiado el efecto de los pretratamientos de refinado y blanqueo de la pasta, así como de la oxidación catalítica con TEMPO, previa a la homogeneización en las propiedades de la CNF evaluando cómo influye la calidad de las mismas en las propiedades mecánicas y en el proceso de drenaje de la pasta reciclada. Asimismo, también se ha estudiado la viabilidad de producir CNF utilizando como fuente de celulosa las propias fibras recicladas utilizadas en el proceso de fabricación de papel. Este hecho permitiría no sólo la producción *in situ* de la CNF, eliminando los costes de transporte, sino utilizar bajas concentraciones de la suspensión de CNF mejorando su dispersión en la suspensión de fibras.

4.1.3.1. Efecto de las propiedades de la CNF y del sistema de retención en el producto y el proceso

El objetivo principal de esta investigación fue evaluar distintas calidades de CNF obtenidas a partir de residuos agrícolas, pastas procedentes de tallos de maíz y colza, para su uso como agentes de refuerzo de las fibras recicladas, evaluando los posibles efectos negativos asociados al drenaje de la pasta con CNF y utilizando dos sistemas de retención (SRD y CH). Para la obtención de las distintas calidades de la CNF se aplicaron pretratamientos de refinado, blanqueo y oxidación catalítica con TEMPO previos al proceso de homogeneización (600 bar y 3 pases).

4.1.3.1.1. Efecto de los pretratamientos de las pastas en las propiedades de la CNF

El contenido de grupos carboxílicos de las pastas procedentes de tallos de maíz y de colza fue de 0,52 y 1,07 mmol de COOH por g de pasta seca, respectivamente, similares a los obtenidos tras el refinado de las pastas y mayores al de las pastas blanqueadas (**figura 4.25**). Las pastas sin tratar y las refinadas presentan muchas impurezas fundamentalmente lignina, incocidos y MDC. Muchas de estas impurezas son aniónicas, como por ejemplo la MDC, o tienen grupos funcionales que se comportan como ácidos débiles, como, por ejemplo, los polisacáridos ácidos. Por este motivo, el alto contenido de grupos carboxílicos de la pasta sin tratar o refinada fue probablemente consecuencia de la interferencia causada por las impurezas así como del contenido de lignina durante la titulación conductimétrica. Sin embargo, el blanqueo con NaClO a alta temperatura oxidó algunos grupos cromóforos de la lignina decolorando la pasta además de solubilizar polisacáridos ácidos, particularmente xilanos, lignina y otros compuestos reduciendo la cantidad de impurezas presentes en la pasta (Sjostrom 1989). Por este motivo, después del blanqueo, parte de la lignina se disolvió reduciéndose el índice kappa en un 22% en la pasta de maíz y en un 53% en la pasta de colza. Sin embargo, durante el proceso de blanqueo los grupos hidroxilo de la celulosa no se oxidaron, por lo que el contenido de grupos carboxílicos de las pastas blanqueadas, tanto de maíz como de colza, sin oxidación catalítica con TEMPO, fue muy bajo, inferior a 0,2 mmol de COOH por g de pasta seca.

La oxidación catalítica con TEMPO aumentó la cantidad de grupos carboxílicos en ambas pastas favoreciendo la posterior fibrilación mecánica. Además, para el mismo tratamiento oxidativo con TEMPO, la cantidad de grupos carboxílicos en las pastas de maíz blanqueadas fue mayor que en las refinadas, ya que el pretratamiento de blanqueo eliminó parte de la lignina dejando la celulosa más accesible para la oxidación catalítica con TEMPO (**figura 4.25 a**). Además, la presencia de lignina e impurezas en la pasta refinada probablemente consumió parte del NaClO reduciendo el grado de oxidación de la celulosa y, por tanto, la cantidad de grupos carboxílicos generados en la misma.

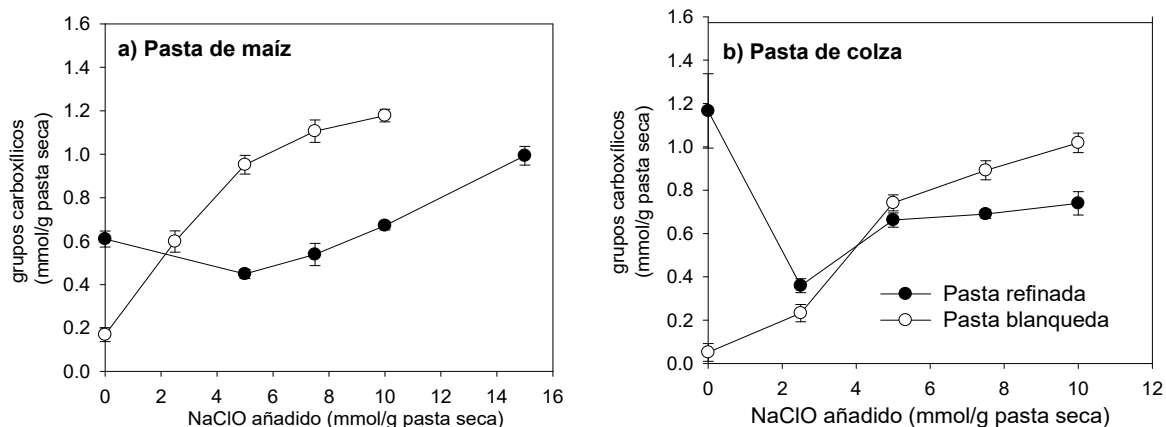


Figura 4.25 Contenido de grupos carboxílicos en pastas refinadas y blanqueadas procedentes de (a) maíz y (b) colza tras la oxidación catalítica con TEMPO (PUBLICACIÓN VI)

Para la pasta refinada de maíz, el contenido en grupos carboxílicos aumentó linealmente al añadir NaClO en todo el rango de oxidación estudiado mientras que, para la pasta blanqueada, el aumento fue lineal al principio y a partir de dosis superiores a 5 mmol de NaClO por g de pasta seca, la cantidad de grupos carboxílicos apenas se vio incrementada (**figura 4.25 a**). Este hecho fue consecuencia de la mayor disponibilidad de la celulosa en la pasta blanqueada, utilizando de manera efectiva todo el NaClO añadido para la oxidación de los grupos hidroxilo de la celulosa. La pasta refinada de colza a 2,5 mmol de NaClO por g de pasta seca presentó un contenido de grupos carboxílicos mayor que la pasta blanqueada, utilizando la misma cantidad de NaClO, debido a que las interferencias de la lignina e impurezas de la pasta de colza fueron, probablemente, mayores al de la pasta de maíz. Sin embargo, a mayores oxidaciones catalíticas con TEMPO, la pasta blanqueada presentó un contenido de grupos carboxílicos mayor que la refinada aumentando esta diferencia al incrementarse la dosis de NaClO (**figura 4.25 b**).

Sin embargo, algunos pretratamientos de las pastas no fueron suficientes para llevar a cabo el proceso de homogeneización y, de este modo, obtener la CNF, debido a la obstrucción del equipo al hacer pasar la pasta a presión a través de él. Aunque algunas investigaciones han demostrado que contenidos moderados de lignina y hemicelulosas favorecen la fibrilación (Ferrer y col. 2012; Delgado-Aguilar y col. 2016; Espinosa y col. 2016), esto es cierto cuando la pasta no presenta otro tipo de impurezas, como materiales incocidos. Por este motivo, las pastas no tratadas y las refinadas necesitaron un grado mínimo de oxidación de 5 mmol de NaClO por g de pasta seca para evitar la obstrucción del homogeneizador y obtener la CNF. En el caso de las pastas solamente blanqueadas, la pasta de maíz pudo homogeneizarse reduciendo la consistencia de entrada al homogeneizador de 1 a 0,35%, mientras que la pasta de colza requirió la oxidación catalítica con TEMPO utilizando 2,5 mmol de NaClO por g de pasta seca, debido a la mayor cantidad de incocidos presentes en esta pasta de colza. El rendimiento promedio en la producción de CNF a partir de pasta de maíz (M-CNF) fue del 55% y del 30% partiendo de pasta de colza (C-CNF), lo que indica la mayor cantidad de lignina, incocidos y MDC en la pasta de colza, eliminados durante la producción de C-CNF.

La influencia de los pretratamientos sobre las características de la CNF fue evaluada determinando el rendimiento de nanofibrilación, la DC, el GP, la transmitancia a 800 nm y el PZ de las suspensiones de CNF (**figura 4.26**). Los bajos contenidos de lignina mejoraron el rendimiento de nanofibrilación en ambas materias primas, ya que las pastas blanqueadas proporcionaron mayores rendimientos de

nanofibrilación que las pastas refinadas. La M-CNF alcanzó el mayor rendimiento de nanofibrilación a 7,5 mmol de NaClO por g de pasta seca, del 100% partiendo de pasta blanqueada y del 60% con pasta refinada. Por otro lado, la C-CNF alcanzó un rendimiento de nanofibrilación del 100% mediante oxidación con 10 mmol de NaClO por g de pasta seca, independientemente del pretratamiento de la pasta (figura 4.26 a).

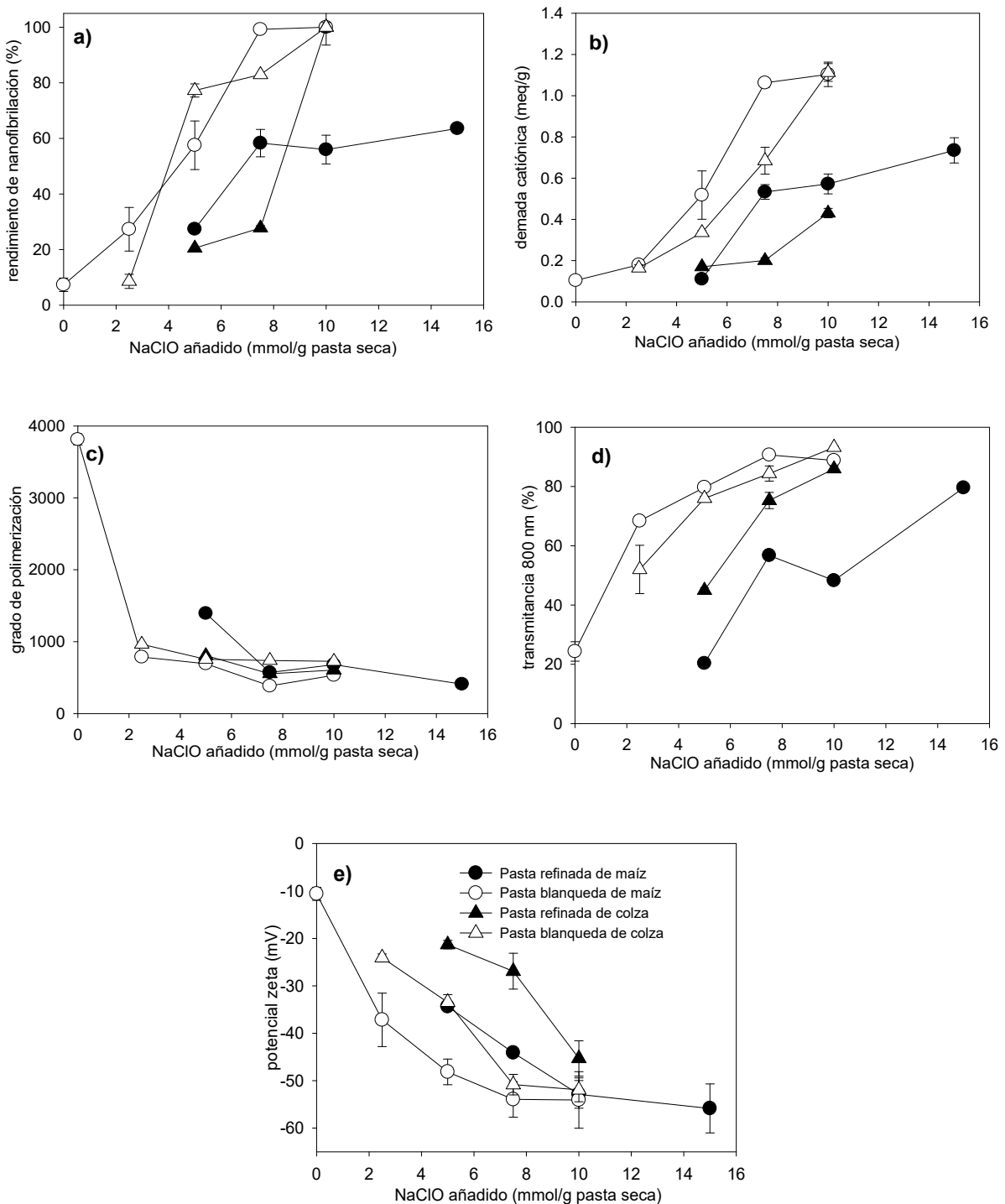


Figura 4.26 Caracterización de la CNF obtenida a partir de pasta refinada y blanqueada de tallos de maíz y colza por oxidación catalítica TEMPO y homogeneización (600 bar y 3 pases): (a) rendimiento de nanofibrilación, (b) demanda catiónica, (c) grado de polimerización, (d) transmitancia a 800 nm y (e) potencial zeta (PUBLICACIÓN VI)

Es de esperar que la DC de las suspensiones de CNF sea alta debido a la elevada carga superficial aniónica de las nanofibras consecuencia de su alta superficie específica. La CNF obtenida a partir de pastas blanqueadas presentó mayor DC que la obtenida a partir de pastas refinadas (**figura 4.26 b**). En principio, la MDC puede afectar a la medición de la DC ya que al ser aniónica consume polímero catiónico durante la titulación. Sin embargo, el contenido de MDC de las pastas blanqueadas es inferior al de las pastas refinadas, ya que el blanqueo permite eliminar la mayor parte de la basura aniónica presente en la pasta. Por tanto, la mayor DC de la CNF obtenida a partir de pastas blanqueadas fue consecuencia de una oxidación catalítica con TEMPO más eficiente, donde el NaClO se consumió en la oxidación de celulosa obteniendo, además, mayores rendimientos de nanofibrilación (**figura 4.26 a**). La cantidad de impurezas presentes en cada pasta también influyó en la DC de la CNF, obteniendo generalmente mayores DC en las suspensiones de M-CNF, que presentaron un menor contenido de impurezas. Sin embargo, esta diferencia no se observó en los grados de oxidación más bajos y altos, ya que a bajos grados de oxidación, la mayor cantidad de impurezas probablemente interfirió en la medición de la DC mientras que a elevados grados de oxidación el contenido de impurezas de ambas pastas fue prácticamente nulo. Así, las diferencias de DC entre ambos tipos de CNF, se observaron a grados de oxidación medios, es decir, para 7,5 mmol de NaClO por g de pasta seca. Para la M-CNF los valores de DC más altos se obtuvieron utilizando 7,5 mmol de NaClO por g de pasta seca, no observando apenas incrementos al aumentar el contenido de NaClO, mientras la C-CNF aumentó continuamente su DC al aumentar el grado de oxidación en el rango estudiado (**figura 4.26 b**).

La oxidación catalítica con TEMPO fue el factor más importante en la reducción del GP, no observándose apenas diferencias entre los pretratamientos de blanqueo y refino, así como entre el tipo de pastas cuando se aplicó oxidación con TEMPO previa a la homogeneización (**figura 4.26 c**).

La transmitancia a 800 nm se utilizó como medida indirecta del grado de fibrilación de la CNF, observándose mayor transmitancia conforme se incrementó la oxidación catalítica con TEMPO, lo que indica una mayor fibrilación de la CNF cuando se parte de pastas más oxidadas (**figura 4.26 d**), valores de acuerdo con los mayores rendimientos de nanofibrilación de la CNF obtenida a partir de pastas blanqueadas (**figura 4.26 d**).

La carga superficial de la CNF se determinó midiendo el PZ. Valores altos de PZ (valor absoluto) implican suspensiones eléctricamente estables, mientras que valores bajos muestran mayor tendencia a la agregación, hecho que limita el uso de la CNF como agente de refuerzo en matrices poliméricas (Pelissari y col. 2014). La CNF presentó un PZ negativo entre -10 y -55 mV, dependiendo de la fuente de celulosa y de las condiciones de producción (**figura 4.26 d**). El PZ (valor absoluto) aumentó al incrementarse la oxidación catalizada con TEMPO, ya que al aumentar la cantidad de grupos carboxílicos en la superficie de las nanofibras aumentó la repulsión electrostática entre ellas lo que permitió estabilizar la suspensión de CNF evitando la agregación de las nanofibras. El pretratamiento de blanqueo afectó significativamente esta propiedad, evitando la agregación de la suspensión de CNF de forma que se produjo una suspensión coloidal más estable debido a que la oxidación de las fibras fue más eficiente tras el proceso de blanqueo. Por lo tanto, la suspensión de CNF obtenida a partir de pastas refinadas fue menos estable que la CNF producida a partir de pastas blanqueadas. Además, las suspensiones de M-CNF presentaron valores de PZ más altos (valor absoluto) siendo más estables que las suspensiones de C-CNF (**figura 4.26 d**), probablemente porque M-CNF presentó mayor grado de fibrilación. Sin embargo, estas diferencias disminuyeron a medida que aumentó el grado de oxidación debido a la alta influencia de la oxidación catalítica con TEMPO en el PZ.

El pretratamiento de blanqueo de la pasta, previo a la oxidación catalítica con TEMPO, aumentó el rendimiento de nanofibrilación, la DC y la transmitancia de las suspensiones de CNF en comparación con aquellas obtenidas a partir de pastas refinadas o no tratadas, ya que el blanqueo evitó el consumo de NaClO por parte de la lignina, consiguiendo una mayor eficacia en la oxidación de la celulosa obteniendo suspensiones más nanofibriladas y aniónicas.

Las suspensiones de CNF obtenidas a partir de pasta refinada o no tratada sometida a oxidación catalítica con TEMPO (5 mmol NaClO por g de pasta seca) y homogeneización presentaron gran cantidad de partículas pequeñas no fibrosas, como materia coloidal e impurezas procedentes, probablemente, de incocidos, lignina u otros compuestos (**figura 4.27 a, b, e**). En la suspensión de CNF obtenida a partir de pasta blanqueada, oxidación catalítica con TEMPO y homogeneización (**figuras 4.27 c, d**) no aparecieron tantas impurezas, aunque se observaron pequeñas regiones con altura ligeramente superior al del fondo de la mica que corresponden probablemente con sustancias disueltas que formaron una pequeña película al secarse (**figura 4.27 d**), así como manchas blancas que podrían corresponder a pequeñas partículas coloidales que permanecieron en la suspensión. Sin embargo, la cantidad de impurezas observada fue mucho menor que la correspondiente a las suspensiones de CNF obtenidas a partir de pastas refinadas y no tratadas (**figura 4.27 a, b, e**).

En todos los casos, el diámetro de las nanofibras, obtenido a través del análisis de imagen, fue de 1 y 2 nm, aunque las escalas mostradas son mayores debido a la presencia de impurezas y al solapamiento de las nanofibras. La C-CNF presentó pequeños agregados, así como algunas nanofibras libres mientras que la M-CNF tendió a formar redes más o menos regulares con menos cantidad de espacios libres. En ambos casos, las nanofibras obtenidas a partir de pastas blanqueadas fueron más largas que las obtenidas a partir de pastas refinadas como consecuencia del corte mecánico de fibras provocado durante el proceso de refino.

Las nanofibras obtenidas a partir de pasta blanqueada de maíz como único pretratamiento (**figura 4.27 f**) se mostraron parcialmente fibriladas y mayoritariamente agrupadas en forma de finos (con diámetros de 20 nm o superiores), ya que la celulosa presenta un bajo contenido en grupos carboxílicos reduciéndose las fuerzas repulsivas entre las superficies celulósicas y disminuyendo la capacidad de fibrilación del tratamiento mecánico. Esto explica el bajo rendimiento de nanofibrilación, inferior al 10% (**figura 4.26 a**), que no se debe a la presencia de incocidos, ya que han sido eliminados en el blanqueo, sino a la sedimentación de estos finos durante la etapa de centrifugación cuando se determina el rendimiento.

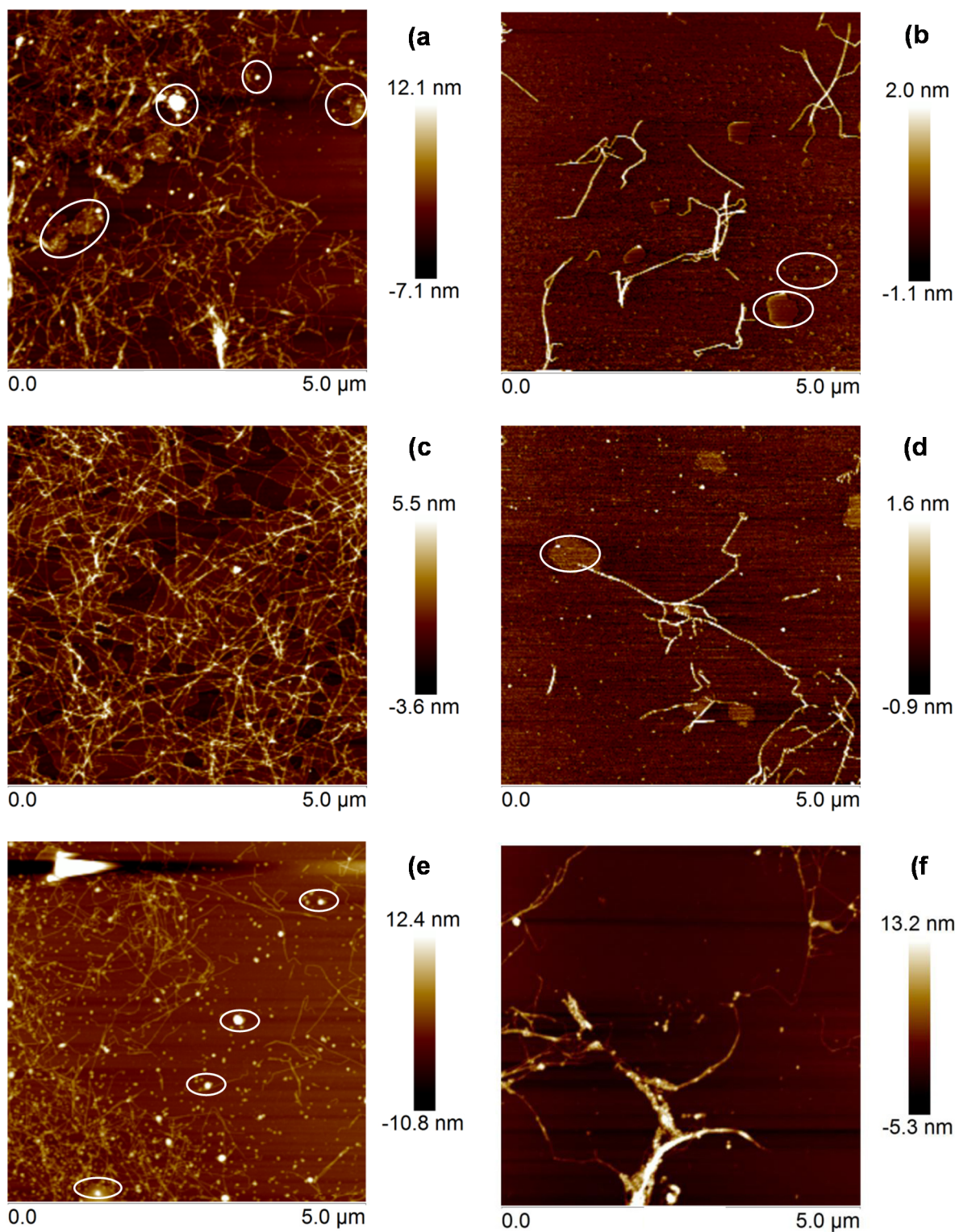


Figura 4.27 AFM imágenes de la CNF obtenida a partir de (a) pasta refinada de maíz, (b) pasta refinada de colza, (c) pasta blanqueada de maíz, (d) pasta blanqueada de colza y (e) pasta sin tratar de maíz seguidas de oxidación catalítica con TEMPO (5 mmol/g pasta seca) y homogeneización (600 bar y 3 pases) y f) pasta blanqueada de maíz y homogeneización (600 bar y 3 pases (PUBLICACIÓN VI)

4.1.3.1.2. Estudio del proceso de retención y el drenaje

En ausencia de CNF, ambos sistemas de retención (SRD y CH) redujeron considerablemente el tiempo de drenaje de la pasta reciclada (60/40) aunque el SRD proporcionó tiempos de drenaje ligeramente menores (**figura 4.28 a**). En cuanto a la retención total de sólidos, no hubo diferencias significativas entre ambos sistemas de retención, obteniendo el 91,15%, utilizando el SRD, y el 88,46% para el caso del CH.

Para comparar el efecto de ambas CNF, M-CNF y C-CNF, sobre el proceso de drenaje de la pasta reciclada (60/40) utilizando SRD y CH como sistemas de retención, se seleccionaron aquellas nanofibras producidas con el mismo grado de oxidación catalítica con TEMPO (5 mmol de NaClO por g de pasta seca) y homogeneización (600 bar y 3 pases) aplicando en todos los casos la misma dosis de CNF (0,5%) sobre la pasta reciclada (**figura 4.28 b, c, d**).

En ausencia de sistema de retención, la presencia de ambas CNF disminuyó la velocidad de drenaje de la pasta reciclada obteniendo mayores tiempos de drenaje en todos los casos. El comportamiento de ambas CNF obtenidas a partir de pasta no pretratada (sin refinar y sin blanquear) y oxidación con TEMPO fue muy similar, tanto en ausencia como en presencia de los sistemas de retención (**figura 4.28 b**), aunque el rendimiento de nanofibrilación y la transmitancia de la suspensión de M-CNF fue casi un 30% superior al de la C-CNF. Sin embargo, ambas CNF obtenidas a partir de pasta sin tratar presentaron un bajo rendimiento de nanofibrilación (15-20%) y un alto contenido de incocidos limitando, probablemente, su interacción con el agua y el bloqueo de los poros de la torta durante el proceso de drenaje.

Los pretratamientos previos a la oxidación catalítica con TEMPO afectaron al comportamiento sobre el drenaje de ambas CNF. La adición de C-CNF obtenida a partir de pasta refinada y blanqueada, en ausencia de sistema de retención, aumentó tanto el tiempo de drenaje como la retención de agua, obteniendo menor cantidad de agua drenada, en comparación con la M-CNF (**figura 4.28 c, d**). La C-CNF obtenida a partir de pasta refinada presentó un grado de fibrilación un 50% mayor que la M-CNF, (**figura 4.26 d**) hecho que pudo provocar un mayor detrimento del proceso de drenaje. Sin embargo, no hubo diferencias significativas en el grado de fibrilación de ambas suspensiones de CNF obtenidas a partir de pasta blanqueada y oxidación catalítica con TEMPO como pretratamientos previos a la homogeneización (**figura 4.26 d**). No obstante, la M-CNF tiene mayor tendencia a formar redes independientemente del pretratamiento (refino o blanqueo) (**figura 4.27**), lo que probablemente proporcione una mayor interacción entre la M-CNF y las fibras provocando un menor detrimento del proceso de drenaje.

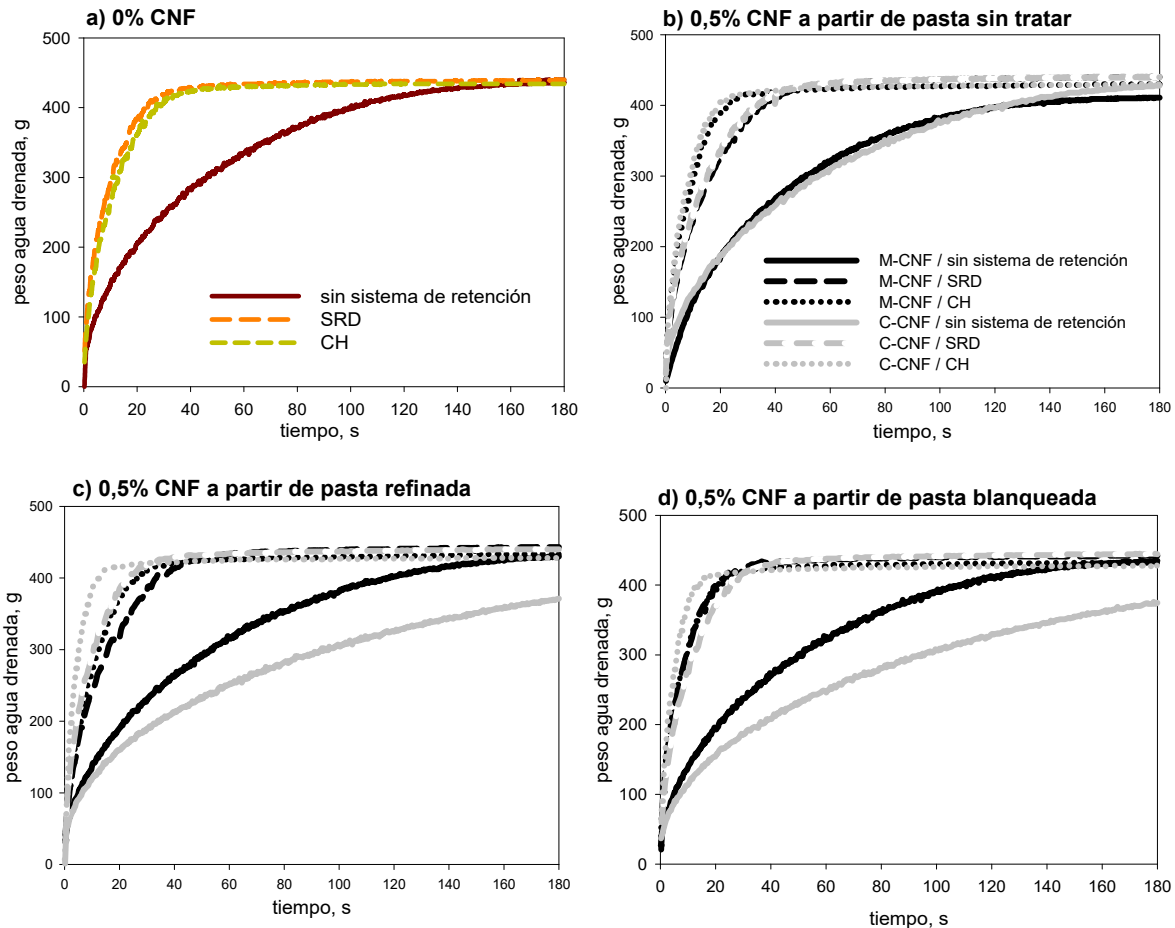


Figura 4.28 Efecto del SRD y CH en el drenaje de pasta reciclada (60/40) en ausencia de CNF (a) y en presencia de 0,5% CNF producida a partir de pasta sin tratar (b), refinada (c) y blanqueada (d) seguida de oxidación catalítica con TEMPO (5 mmol/g pasta seca) y homogeneización (600 bar y 3 pases) (PUBLICACIÓN VI)

En presencia de los sistemas de retención, el efecto de ambas CNF, procedentes de pastas no tratadas, en el proceso de drenaje fue similar obteniendo curvas de drenaje muy parecidas aunque el CH permitió obtener menores tiempos de drenaje (**figura 4.28 b**). La presencia de C-CNF obtenida a partir de pastas refinadas redujo el tiempo de drenaje en mayor medida que la M-CNF utilizando ambos sistemas de retención (**figura 4.28 c**), aunque el proceso de drenaje fue siempre mejor en presencia de CH como sistema de retención. Ambos sistemas de retención tuvieron un comportamiento similar en presencia de M-CNF obtenida a partir de pasta blanqueada mientras que en presencia de C-CNF el CH redujo en mayor grado el tiempo de drenaje de la pasta reciclada (**figura 4.28 d**).

Aunque, en general, las curvas de drenaje obtenidas utilizando los distintos tipos de CNF y sistemas de retención fueron bastante similares, el proceso de drenaje se vio normalmente más favorecido mediante la combinación de C-CNF utilizando CH como sistema de retención. Asimismo, la retención de sólidos totales aumentó en presencia de ambas CNF, obteniendo mayor retención total al utilizar el SRD.

4.1.3.1.3. Estudio de las propiedades mecánicas del papel final

El efecto del tipo de M-CNF, producida a partir de distintos pretratamientos de la pasta de tallos de maíz, también se evaluó sobre la resistencia a la tracción del papel reciclado utilizando la misma dosis de CNF, 0,5%, que en los experimentos de drenaje del apartado 4.1.3.1.2 (figura 4.29 a).

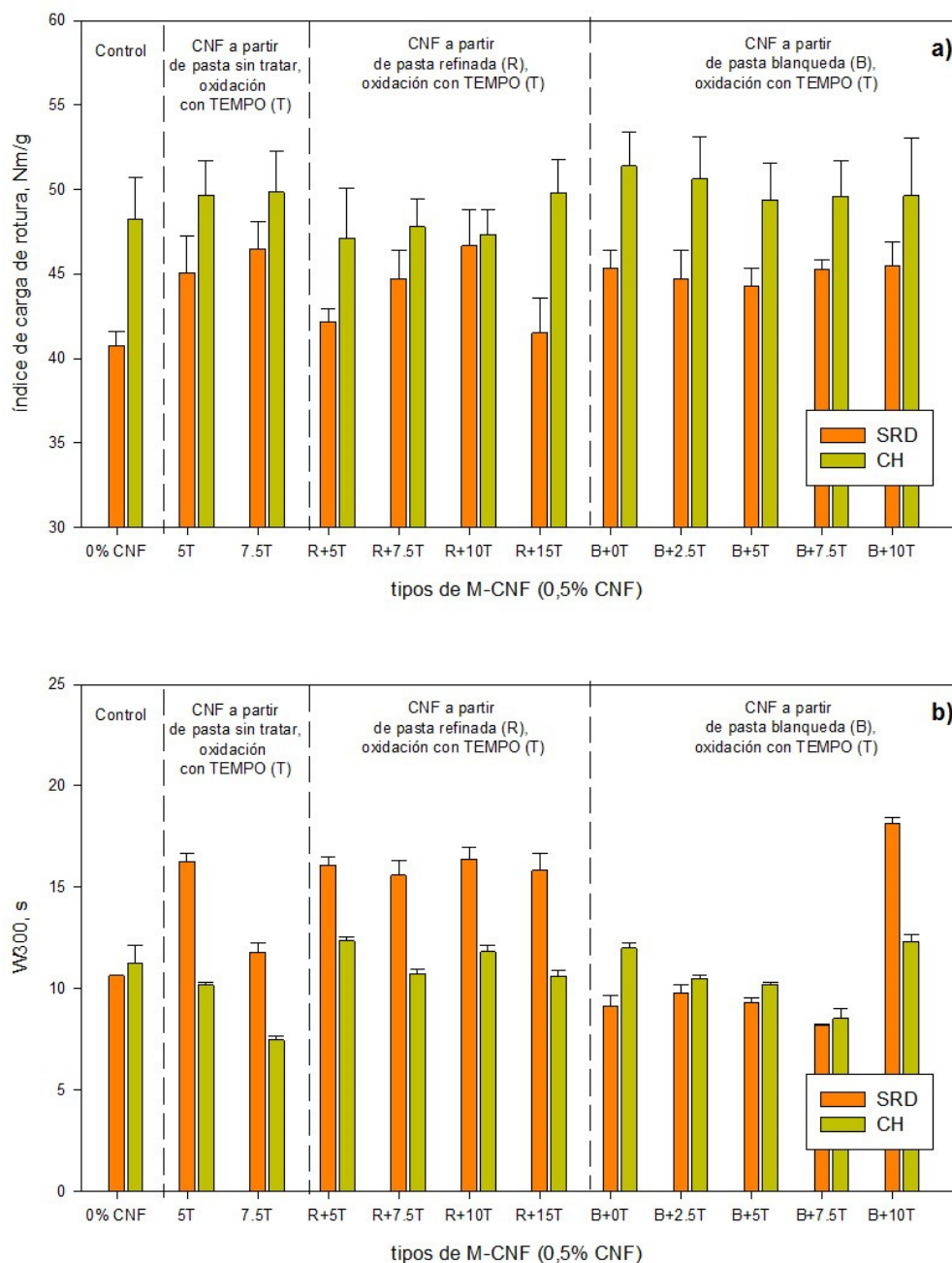


Figura 4.29 Efecto del tipo de M-CNF en el (a) índice de carga de rotura y (b) tiempo de drenaje (W300), de la pasta reciclada (60/40) en presencia de 0,5% CNF (PUBLICACIÓN VI)

No todos los tipos de M-CNF lograron un aumento del índice de carga de rotura (figura 4.29 a) y, sorprendentemente, no se pudo confirmar una relación directa entre las mejores propiedades de la M-CNF y los mayores incrementos de resistencia a la tracción. De hecho, utilizando el SRD, el mayor incremento en el índice de carga de rotura (alrededor de un 15% de aumento) se alcanzó en presencia de M-CNF obtenida a partir de pasta no tratada o refinada seguida de una oxidada catalítica con

TEMPO utilizando 7,5 y 10 mmol de NaClO por g de pasta seca, respectivamente (**figura 4.29 a**) a pesar de que las nanofibras obtenidas a partir de pastas blanqueadas presentaron mejores propiedades (**figura 4.26**). Además, el efecto como agente de refuerzo de la M-CNF obtenida a partir de pasta blanqueada fue independiente del grado de oxidación con TEMPO (**figura 4.29 a**) y, por tanto, de la calidad de la M-CNF, que siempre fue mayor al aumentar la dosis de NaClO (**figura 4.26**). El pretratamiento de refinado para producir M-CNF no permite obtener nanofibras que aporten una mejora adicional en la resistencia a la tracción en comparación con las obtenidas utilizando M-CNF obtenida a partir de pasta no pretratada. Contrariamente a lo esperado, la oxidación catalítica con TEMPO puede ser reemplazada por blanqueo como único pretratamiento de la pasta de tallos de maíz antes de la desestructuración mecánica, lo que reduciría los costes del pretratamiento y el impacto medioambiental del proceso.

El efecto de la M-CNF sobre la resistencia a la tracción de la pasta reciclada fue distinto dependiendo del sistema de retención. Para todos los tipos de M-CNF, el uso de CH aumentó aproximadamente un 20% el índice de carga de rotura en comparación con el SRD, ya que la red de fibras formada con el CH fue probablemente más homogénea que la obtenida con el SRD. Sin embargo, este hecho no fue consecuencia de una sobredosis de cPAM, ya que la dosis utilizada fue la óptima para la reducción del tiempo de drenaje (**figura 4.16**) obteniendo, además, agua drenada de naturaleza aniónica cuya DC fue de $47 \pm 2 \mu\text{eq/L}$. Los estudios de floculación recogidos en el apartado 4.1.2.1, mostraron cómo los flóculos formados en presencia del SRD fueron de gran tamaño y altamente resistentes a las fuerzas de cizalla (**figura 4.9 a**), hecho que sin duda pudo afectar a la uniformidad de la hoja final. Por este motivo, se midió el índice de formación beta de las hojas (desviación estándar del gramaje medido en 400 puntos diferentes de la hoja) obteniendo una mejor formación al utilizar CH (índice de formación beta medio = $4,26 \pm 0,22$ para el CH y $5,73 \pm 0,26$ para el SRD). Por tanto, el efecto de la M-CNF en la resistencia a la tracción, utilizando SRD, pudo estar relacionado con una mejora de la formación de la hoja ya que los valores más altos en el índice de carga de rotura correspondieron con los índices de formación beta más bajos y, por tanto, con una mejor formación. Sin embargo, en presencia de CH, el efecto de la M-CNF en el índice de carga de rotura fue siempre inferior al 10% debido a que la formación ya fue buena en ausencia de M-CNF, por lo que la mejora en resistencia podría estar más relacionada con la capacidad de enlace que presenten las nanofibras en la suspensión fibrosa.

Dado que tanto el aumento de la resistencia del papel como la eficiencia del drenaje son aspectos importantes en la fabricación de papel, se estudió la relación entre las propiedades mecánicas y el tiempo de drenaje, expresado a través del W300 (**figura 4.29 b**). El efecto de la M-CNF en el tiempo de drenaje dependió del sistema de retención utilizado y, además, la presencia de M-CNF no siempre aumentó el tiempo de drenaje de la pasta reciclada.

El grado de oxidación de la M-CNF obtenida a partir de pasta no tratada o blanqueada tuvo una fuerte influencia en el tiempo de drenaje (**figura 4.29 b**). La adición de 0,5% M-CNF a partir de pasta de maíz no tratada y oxidada con 7,5 mmol de NaClO por g de pasta seca aumentó el índice de carga de rotura en un 14%, utilizando el SRD, o cerca del 5%, utilizando el CH, con una drástica reducción del tiempo de drenaje cuando se utilizó CH como agente de retención. La M-CNF obtenida a partir de pasta blanqueada y oxidación catalítica con TEMPO inferior a 10 mmol de NaClO por g de pasta seca también redujo notablemente el tiempo de drenaje de la pasta reciclada utilizando ambos sistemas de retención y mejoró la resistencia a la tracción en un 9,8%, utilizando SRD, o en un 3,4%, utilizando CH. Sin embargo, la presencia de M-CNF obtenida a partir de celulosa blanqueada y un alto grado de

oxidación con TEMPO (10 mmol de NaClO por g de pasta seca) incrementó notablemente el W300 (**figura 4.29 b**), probablemente como consecuencia de la alta capacidad de retención de agua de estas nanofibras altamente fibriladas, hecho que quedó demostrado al obtener menor cantidad de agua drenada durante los experimentos de drenaje. Sin embargo, la presencia de M-CNF obtenida a partir de pasta refinada aumentó el tiempo de drenaje de la pasta reciclada, especialmente cuando se usó el SRD. Esto podría deberse a la presencia de gran cantidad de impurezas como incocidos o basura aniónica que podrían bloquear los poros de la red fibrosa o interactuar con la cPAM reduciendo su eficiencia.

Para estudiar el efecto de la dosis de M-CNF, se seleccionaron aquellas nanofibras que proporcionaron las mejores resistencias a la tracción (**figura 4.29 a**) y que correspondieron a las suspensiones de M-CNF obtenida a partir de pasta sin tratar y oxidada con 7,5 mmol de NaClO por g de pasta seca (7,5T), a partir de pasta blanqueada y no oxidada catalíticamente con TEMPO (B+0T) o aplicando 7,5 mmol de NaClO por g de pasta seca a pasta previamente blanqueada (B+7,5T), todas ellas sometidas posteriormente al mismo tratamiento de homogeneización (**figura 4.30**).

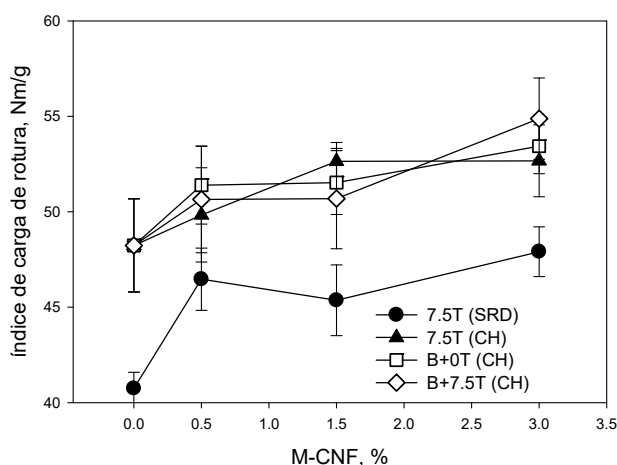


Figura 4.30 Efecto de la dosis de M-CNF en el índice de carga de rotura del papel reciclado (60/40) utilizando SRD y CH como sistemas de retención (PUBLICACIÓN VI)

El índice de carga de rotura aumentó entre 5,2 y 8,0% en presencia de 0,5% M-CNF (**figura 4.30**). Sin embargo, al aplicar una dosis más alta de M-CNF (1,5%) el incremento adicional conseguido fue prácticamente nulo y sólo en el caso de utilizar CH en presencia de M-CNF obtenida a partir de pasta no tratada y oxidada con 7,5 mmol de NaClO por g de pasta se observó un ligero aumento.

La adición de 3% M-CNF obtenidas a partir de pasta blanqueada y oxidación catalítica con TEMPO permitió un aumento del 17,6% en el índice de carga de rotura en comparación con el papel reciclado sin adición de M-CNF. Esto se debe al hecho de que los tratamientos químicos agresivos redujeron notablemente las impurezas y, por lo tanto, aumentaron la interconexión entre la M-CNF y las fibras. Por lo tanto, altas condiciones de oxidación aplicadas a pasta de maíz antes del proceso mecánico en la producción de M-CNF permitieron un aumento en el índice de carga de rotura similar al obtenido utilizando entre 1,5 y 3% E-CNF (**figura 4.2**). Sin embargo, en aplicaciones industriales esta dosis del 3% M-CNF aumentaría los costes y dificultaría tanto la dispersión de la M-CNF en la pasta como el drenaje de la misma.

4.1.3.2. Fibras recicladas como fuente de celulosa para la producción de CNF y evaluación de su aplicación

Uno de los puntos clave para la implementación industrial de la CNF como agente de refuerzo en la industria papelera es su producción *in situ* utilizando determinadas corrientes del proceso, como corrientes ricas en finos procedentes del filtrado de las prensas tornillo o de las aguas blancas, rotos secos y húmedos de la máquina de papel o rechazos procedentes de las flotaciones, lo cual aumentaría el rendimiento del proceso y permitiría la disminución potencial de residuos.

Además, la utilización de corrientes del proceso industrial como fuente de celulosa para la producción de CNF constituye un aspecto novedoso que permitiría un importante ahorro de costes con respecto a los métodos a día de hoy existentes además de evitar los efectos negativos relativos a la dispersión de la CNF en la suspensión de pasta. Además, permitiría también controlar en línea las propiedades de la CNF y ajustarlas a las necesidades de producción en cada momento.

El objetivo de este estudio fue evaluar la viabilidad de utilizar fibras recicladas, 100% periódico reciclado (**tablas 3.1-3.2**), como fuente de celulosa en la producción de CNF simulando así la posible utilización de corrientes de proceso con alto contenido fibroso reciclado, como las rotos secos y húmedos de la máquina de papel en la producción de nanofibras.

La producción de CNF se realizó mediante homogeneización de las fibras recicladas previamente oxidadas catalíticamente con TEMPO a distintos grados de oxidación (2,5, 5, 10 y 15 mmol de NaClO por g de pasta seca) donde el número de pases a través del homogeneizador fue el requerido para obtener una suspensión de CNF tipo gel (15 pases para las pastas oxidadas a 2,5 y 5 mmol de NaClO por g de pasta seca, 5 pases partiendo de pasta oxidada a 10 mmol de NaClO por g de pasta seca y 3 pases cuando se aplicó el mayor grado de oxidación con TEMPO).

El contenido de grupos carboxílicos de la pasta reciclada de partida fue muy bajo, por debajo de 0,2 mmol de COOH por g de pasta seca, y aumentó de forma lineal al incrementar el tratamiento de oxidación hasta una dosis de 10 mmol de NaClO por g de pasta seca (**figura 4.31 a**).

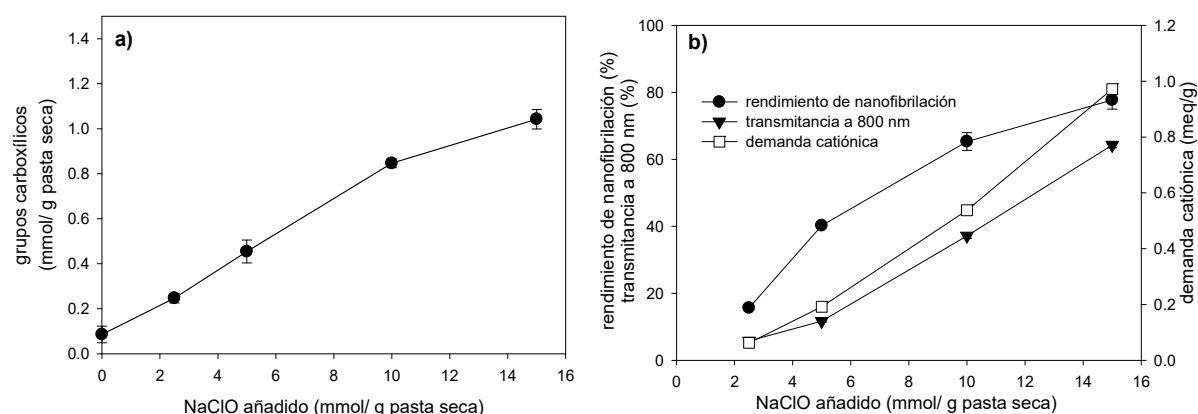


Figura 4.31 (a) Contenido de grupos carboxílicos de la pasta reciclada tras la oxidación catalítica con TEMPO y (b) rendimiento de nanofibrilación, transmitancia a 800 nm y demanda catiónica de la CNF producida a partir de pasta reciclada oxidada y homogeneización (600 bar)

La producción de CNF a partir de pasta reciclada sin oxidar no fue posible debido a la obstrucción del homogeneizador requiriéndose un grado mínimo de oxidación, así como la dilución al 0,5% de la

suspensión de pasta para poder llevar a cabo el tratamiento mecánico. El rendimiento de nanofibrilación y la transmitancia fue aumentando con el grado de oxidación alcanzando valores cercanos al 80% al utilizar 15 mmol de NaClO por g de pasta seca (**figura 4.31 b**). Como cabía esperar, la oxidación catalítica con TEMPO también tuvo un importante impacto en la DC de las suspensiones de CNF, obteniéndose valores entre 0,2 y 0,8 meq/g dependiendo del grado de oxidación aplicado a la pasta reciclada (**figura 4.31 b**).

Una vez establecida la viabilidad de producir CNF a partir de fibras recicladas se procedió a su aplicación en masa para evaluar su eficacia como agente de refuerzo de pasta reciclada (100/0), utilizando el SRT para la retención de la CNF (**figura 4.32**). La presencia de 3% CNF producida a partir de fibras recicladas con bajas grados de oxidación (2,5 y 5 mmol de NaClO por g de pasta seca) aumentó en un 18% el índice de carga de rotura de la pasta reciclada. Mayores grados de oxidación (10 y 15 mmol NaClO por g de pasta seca) en la producción de CNF proporcionaron incrementos superiores al 20% utilizando una dosis del 2% CNF. No obstante, los mejores resultados en la mejora de la resistencia a la tracción, independientemente de la cantidad de CNF aplicada, no se obtuvieron con la CNF de mejores propiedades en cuanto a rendimiento de nanofibrilación y transmitancia sino con la CNF obtenida a partir de pasta oxidada con 10 mmol de NaClO por g de pasta cuyas propiedades fueron inferiores en cuanto a cantidad de material nanofibrilado producido y grado de fibrilación de las nanofibras (**figura 4.31**). Este hecho confirma nuevamente que no existe una relación directa entre la calidad de la CNF y la mejora en las propiedades mecánicas debido a la influencia de otros factores, como la dispersión de la CNF en la suspensión de pasta, la interacción entre la CNF y el resto de los componentes presentes en la pasta, así como los procesos de floculación que puedan producirse y que afectan en la uniformidad del papel final.

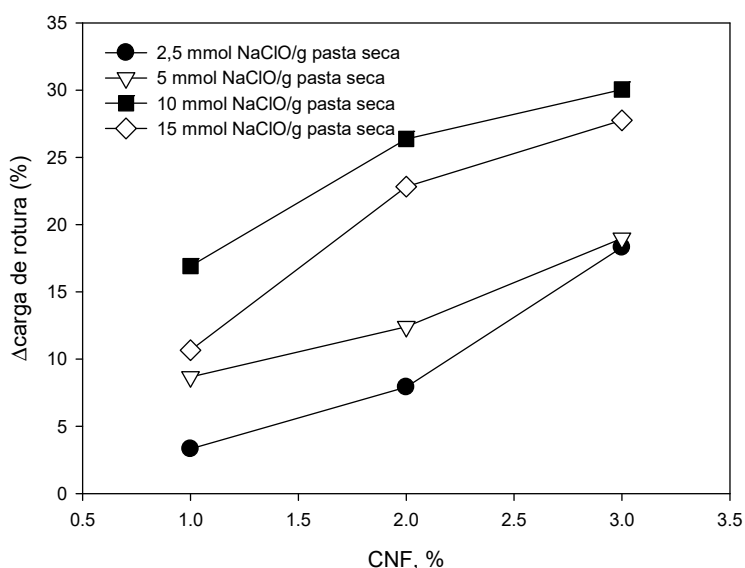


Figura 4.32 Efecto de la dosis y tipo de CNF obtenida a partir de pasta reciclada en la mejora de la resistencia del papel reciclado (100/0) utilizando el SRT como agente de retención

4.2. NUEVAS APLICACIONES DE LA CELULOSA NANOFIBRILADA EN LA INDUSTRIA PAPELERA

En esta sección, se mostrarán nuevas aplicaciones de la CNF para la mejora de la calidad del papel final, control del “linting” en papeles prensa reciclados con alto contenido en cargas, y en el tratamiento de aguas de proceso con tintas de base acuosa.

Actualmente, uno de los principales problemas de calidad de los papeles prensa reciclados con alto contenido en cargas es el “**linting**”. Durante la impresión offset, el material desprendido se adhiere al caucho, afectando negativamente a la transferencia de tinta desde el sistema de entintado al caucho provocando un importante deterioro en la calidad de la impresión y afectando directamente a la eficiencia de la imprenta. Los primeros estudios sobre el “linting” datan de los años 60 (Charles y col. 1966; Samson y Peterson 1967) y décadas más tarde, Ionides (1984) y Mangin (1987) publicaron las primeras revisiones bibliográficas. Aunque durante décadas se han realizado muchas investigaciones para el control del “linting” mediante tratamientos mecánicos y químicos (Wood y col. 2000; Aspler 2003; Brouillette y col. 2006) de las suspensiones de pasta con el objeto de incrementar la superficie específica y la capacidad de unión de las partículas con alta tendencia a desprenderse, el “linting” sigue siendo actualmente uno de los principales problemas de calidad en papeles reciclados y nuevas estrategias para su control siguen siendo necesarias.

Otro de los problemas a los que tiene que hacer frente la industria papelera es el tratamiento de aguas de proceso con **tintas en base acuosa (o flexográficas)**. Por razones medioambientales y de salud, las tintas de impresión basadas en disolventes orgánicos están siendo reemplazadas por tintas en base acuosa que no contienen productos volátiles. Sin embargo, este tipo de tintas hidrodispersables permanecen disueltas en el agua de proceso tras la desintegración de la materia prima, lo que limita su utilización dentro del proceso de fabricación de papel (Faul y Putz 2008). Aunque los fabricantes de tinta están realizando esfuerzos para producir tintas flexográficas con mejores características en términos de destintabilidad y reciclabilidad, todavía no se han alcanzado formulaciones adecuadas a este respecto, por lo que es necesario desarrollar nuevas estrategias a nivel de proceso para la eliminación de dichas tintas.

4.2.1. Control del “linting” en papeles reciclados

Los principales componentes del “linting” son células de parénquima, fragmentos de fibras, finos, y cargas minerales (Aspler 2003; Amiri y col. 2004; Hoc 2010). Todos estos componentes se caracterizan por tener baja superficie específica y, por consiguiente, su potencial de enlace es bajo. Por este motivo, cuando se encuentran en la superficie del papel tienen tendencia a desprenderse durante el proceso de impresión. Las pastas recicladas presentan una composición muy variable lo que hace difícil predecir su tendencia al “linting” (Syverud y col. 2009). Además, el aumento de cargas minerales, con el fin de reducir costes y mejorar determinadas propiedades del papel como la blancura o la opacidad, provocan una mayor tendencia al “linting”, en comparación con los fragmentos de fibras y finos, ya que las cargas se desprenden con mayor facilidad de la superficie de la hoja. Por tanto, favorecer la retención y la capacidad de enlace de las cargas dentro de la estructura de la hoja es fundamental para reducir la tendencia al “linting” (Moller y col. 1995; Ain y col. 2002; Aspler 2003). Además, la heterogénea distribución y/o las aglomeraciones de las cargas dentro de la estructura de la hoja es otro parámetro que afecta negativamente al “linting” (Wood y col. 2000; Sudarno y col.

2006). En consecuencia, los papeles reciclados con alto contenido en cargas presentan alta tendencia al “linting” y constituirán el objeto de estudio de este apartado en esta Tesis Doctoral.

4.2.1.1. Efecto de la presencia de cargas y de CNF en el control del “linting”

Para estudiar el efecto de las cargas en la tendencia al “linting” de los papeles prensa reciclados se prepararon suspensiones de pasta con distinto contenido de cargas minerales en su composición. Para ello, a la pasta reciclada, obtenida por desintegración de periódico 100% reciclado a 30.000 revoluciones durante 10 minutos y al 1,5% de consistencia, se añadió 0, 20, 30 y 40% de carbonato cálcico precipitado (PCC) adicional con respecto a las cargas ya presentes en la materia prima (14% de cargas totales) obteniéndose así pastas recicladas con un 14, 15,9, 17 y 18,2% de cargas totales, respectivamente. Para estudiar el efecto de la CNF, a las suspensiones de pasta reciclada con distinto nivel de cargas se les añadió E-CNF (**tabla 4.1**) a una dosis del 1,5%, evaluándose tanto el proceso de retención y drenaje (utilizando el DDA) como el índice de “linting”. En este estudio se utilizó el SRT utilizando la dosis recomendada por la industria: 1,25 mg/g de coagulante, 0,75 mg/g de cPAM y 1,7 mg/g de bentonita. Se hicieron hojas de laboratorio de acuerdo a la metodología descrita en la sección 3.2.2.3.

El aumento de cargas provocó un importante cambio en la estructura de la hoja causando un efecto importante en la tendencia al “linting”, que alcanzó los valores más altos cuanto mayor fue el contenido en cargas presentes en la pasta reciclada, es decir, para un 18,2% de cargas totales. Sin embargo, esta tendencia al “linting” se redujo entre el 19% y el 47% en presencia de 1,5% E-CNF (**figura 4.33**).

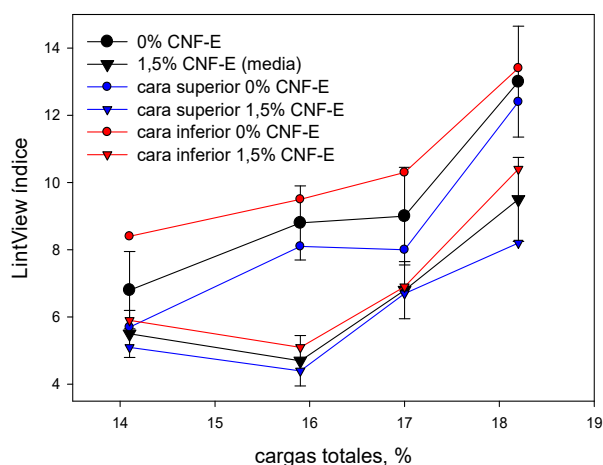


Figura 4.33 Efecto de las cargas totales y de la E-CNF en el “linting” (PUBLICACIÓN VII)

Además, la presencia de 1,5% E-CNF en pastas recicladas con un contenido total en cargas del 15,9% redujo el índice de “linting” en un 31% con respecto a las hojas de referencia (sin adición extra de PCC y en ausencia de E-CNF). Por lo tanto, se podría sustituir parte de la materia prima por una adición extra del 20% de PCC reduciendo la tendencia al “linting” si se añadiera en masa un 1,5% E-CNF, lo cual implicaría una importante mejora en la calidad de impresión del papel final (**figura 4.33**). Por tanto, los resultados obtenidos mostraron como la E-CNF favorece que las cargas presentes en la pasta reciclada

permanezcan retenidas dentro de la estructura fibrosa reduciendo su tendencia a desprenderse de la superficie de la hoja al aplicar fuerzas superficiales.

Por otro lado, el efecto de la doble cara en las hojas de laboratorio con respecto al índice de “linting” fue distinto al obtenido en una máquina de papel Fourdrinier, ya que los resultados mostraron una tendencia al “linting” en la cara tela (o cara inferior) entre un 15 y un 40% mayor que en la cara fieltro (o cara superior) (**figura 4.33**). Este comportamiento diferente en ambas caras del papel fue previamente descrito por Miyanishi y Miyagi (1992) que evaluaron el efecto de los finos en la resistencia superficial y en su tendencia al “linting”. Con su estudio concluyeron que los finos se acumulan principalmente en la cara inferior aumentando la resistencia y disminuyendo el “linting”. En el caso de adición de las cargas, aunque la acumulación se produzca también en la cara inferior de la hoja, su efecto fue contrario al de los finos, disminuyendo la resistencia superficial y, consecuentemente, aumentando el “linting”.

Además del índice de “linting”, también se estudió el número de partículas desprendidas de acuerdo con el tamaño de las mismas. El incremento de cargas aumentó el número de partículas desprendidas, aunque la cantidad de partículas desprendidas con un tamaño superior a 500 μm fue prácticamente independiente del contenido de cargas presente en la hoja (**figura 4.34**).

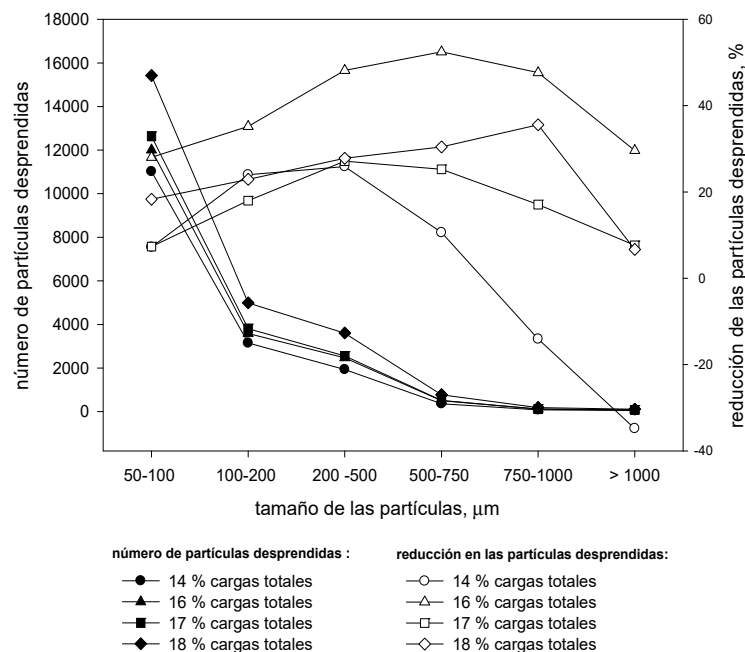


Figura 4.34 Efecto de las cargas totales en el número de partículas desprendidas y en la reducción de las partículas desprendidas en presencia de 1,5% E-CNF, en función de la distribución de tamaño (PUBLICACIÓN VII)

La forma de las curvas fue similar en todos los experimentos, donde el mayor número de partículas desprendidas se encontró en el intervalo de tamaño más pequeño (50-100 μm), disminuyendo rápidamente a medida que aumentó el tamaño de las partículas. En el caso de pasta reciclada sin adición de PCC (14% de cargas totales) y en presencia de 1,5% E-CNF, la mayor reducción del “linting” fue consecuencia principalmente de las partículas entre 100 y 500 μm que son las que quedan más fuertemente retenidas en la superficie de las hoja. Además, la adición de 1,5% de E-CNF en pastas con

distinto contenido en cargas redujo la cantidad de partículas desprendidas para todo el rango de tamaños, a excepción de la pasta reciclada sin adición de PCC donde las partículas de tamaño superior a 750 μm no se vieron reducidas.

Además, la E-CNF en suspensiones de pasta con una adición extra del 20% de PCC (15,9% cargas totales) permitió la máxima reducción en el número de partículas desprendidas, especialmente en el rango de tamaño de 200 a 1000 μm , favoreciendo la interacción de dichas partículas dentro de la red fibrosa y disminuyendo en un 50% su tendencia a desprenderse de la superficie de la hoja. El número de partículas desprendidas en presencia de E-CNF en pastas recicladas con un contenido total en cargas entre el 17 y el 18% también se redujo, aunque en menor medida, presentando un comportamiento similar al de la pasta reciclada sin adición de PCC para tamaños entre 50 y 500 μm .

Después de la investigación descrita anteriormente, se realizó una nueva serie de experimentos partiendo de pasta reciclada con un contenido total en cargas del 15,9% para evaluar si la reducción del “linting” descrita anteriormente fue debida al efecto de la pre-floculación del PCC o a la adición de E-CNF, independientemente de que se produzca o no la pre-floculación de las cargas (**figura 4.35**).

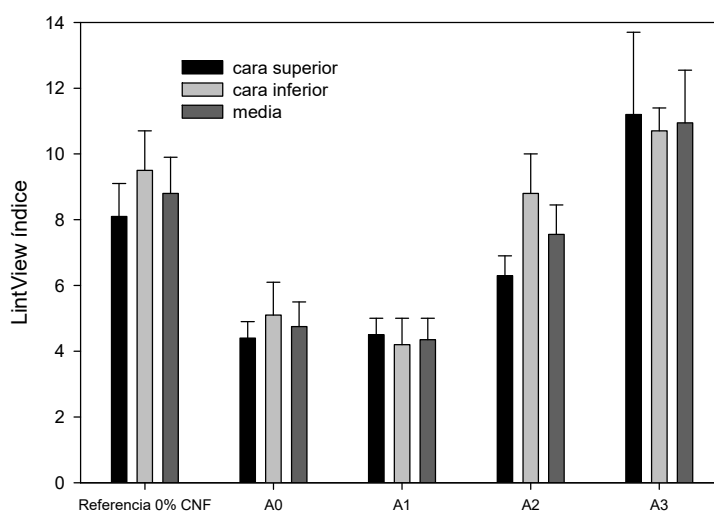


Figura 4.35 Efecto de distintas condiciones de trabajo en el “linting” para una pasta reciclada con un 20% PCC (cargas totales: 15,9%). A0: 1,5% E-CNF, prefloculada con PCC y posteriormente añadida a la pasta desintegrada; A1: 1,5% E-CNF, desintegrada junto con el papel reciclado a 180000 revoluciones y al 1,5% de consistencia; A2: 0% E-CNF, PCC prefloculado con 0,25 mg cPAM/g de PCC (cPAM total añadido a la pasta: 1 mg/g); A3: 0% E-CNF, PCC prefloculado con 0,25 mg cPAM/g de PCC (cPAM total añadido a la pasta: 0,75 mg/g (PUBLICACIÓN VII)

Para ello, se llevó a cabo la pre-floculación del PCC con la cPAM del SRT (0,25 mg de cPAM por g de PCC) en ausencia de E-CNF (A2). En este caso, se reduce ligeramente el “linting” con respecto a la pasta reciclada con el mismo contenido en cargas y en ausencia de E-CNF (pasta de referencia). Sin embargo, la pasta de referencia presenta un contenido total de 0,75 mg de cPAM por g de pasta seca, que corresponde al SRT, mientras que en la pre-floculación del PCC con cPAM la dosis total de cPAM utilizada fue un 33,3% mayor (1 mg de cPAM por g de pasta seca). Con el fin de establecer si la sobredosis de cPAM añadida a la pasta reciclada fue la razón de la leve reducción en el índice del “linting”, el PCC se prefloculó con cPAM (0,25 mg de cPAM por g de PCC) disminuyendo la cantidad de cPAM utilizada como agente de retención (A3) para mantener la misma dosis de cPAM que la pasta de

referencia (0,75 mg de cPAM por g de pasta seca). En ese caso, la tendencia al “linting” aumentó por lo que se demostró que la sobredosis de cPAM es la que produjo la reducción en el “linting” y no el efecto de la pre-floculación del PCC. Además, también se desintegró el papel reciclado en presencia de E-CNF (A1) obteniendo reducciones en el “linting” similares a las obtenidas tras añadir E-CNF a la suspensión de PCC y posteriormente a la pasta reciclada (A0). Por tanto, se puede concluir que la presencia de E-CNF fue la principal razón en la reducción del “linting” y no la pre-floculación del PCC.

Una vez establecido el efecto de la E-CNF en la reducción del “linting”, se estudió el efecto de la dosis de E-CNF para establecer la dosis óptima (**figura 4.36**). Para pastas recicladas con una adición extra del 20% de PCC (15,9% cargas totales), la máxima tendencia al “linting” se redujo utilizando 1,5% E-CNF. Una dosis inferior de 0,75% E-CNF, disminuyó en 1,5 unidades el índice de “linting” de la cara superior en comparación con las hojas de referencia (20% de PCC, 0% E-CNF). Sin embargo, 0,5% E-CNF no fue suficiente para causar una disminución significativa del índice de “linting”; pudiendo concluir que 1,5% fue la dosis óptima de E-CNF para la reducción del “linting” en las condiciones estudiadas.

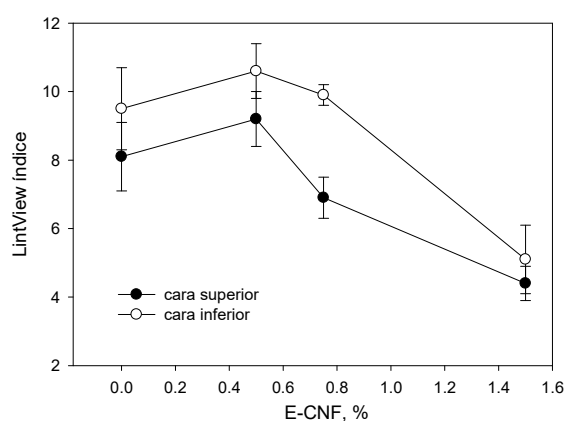


Figura 4.36 Efecto de la dosis de E-CNF en el “linting”, para una pasta reciclada con un 20% de PCC adicional (cargas totales: 15,9%) (PUBLICACIÓN VII)

4.2.1.2. Efecto sobre el proceso de producción y las propiedades mecánicas del papel

El tiempo de drenaje de la pasta reciclada sin adición extra de PCC y en ausencia del sistema de retención fue de 12 s. Sin embargo, al aplicar el SRT este tiempo se redujo drásticamente hasta los 2 s y un incremento en el contenido en cargas redujo ligeramente o mantuvo dicho tiempo de drenaje. La presencia de E-CNF no provocó una variación significativa del tiempo del drenaje en presencia del sistema de retención, a excepción de un ligero aumento en el caso de pastas recicladas con un contenido en cargas del 20,7% (60% de PCC adicional respecto a las cargas presentes en la materia prima) (**figura 4.37**).

Sin embargo, Taipale y col. (2010) y Guimond y col. (2010) observaron como la presencia de CNF afectaba negativamente a la velocidad de drenaje como consecuencia tanto de las características hidrófilas de las nanofibras como de la obstrucción de los poros de la hoja, empeorando ambos hechos el drenaje de la pasta. Sin embargo, en este estudio tanto el sistema de retención seleccionado como la dosis empleada ha compensado el posible detrimento en el tiempo de drenaje que pudiera ocasionar la presencia de E-CNF y de cargas. Sólo en papeles reciclados altamente cargados con 1,5%

E-CNF el tiempo de drenaje se vio ligeramente incrementado, por lo que una optimización de la dosis del sistema de retención podría favorecer el tiempo de drenaje en este caso.

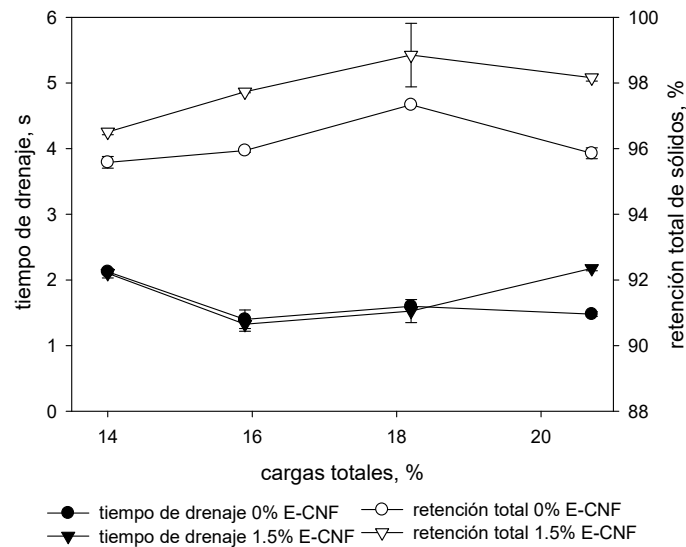


Figura 4.37 Efecto de las cargas totales y de la E-CNF en el tiempo de drenaje y en la retención total de sólidos (PUBLICACIÓN VII)

Por otro lado, la adición de E-CNF aumentó la retención total de sólidos hasta un 98%, especialmente en papeles reciclados con un alto contenido en cargas (**figura 4.37**). En presencia de E-CNF, las cargas minerales presentes en la pasta posiblemente han formado flóculos con las nanofibras formando agregados más grandes que se retienen mejor en la estructura de la hoja en comparación con las cargas individuales en ausencia de nanofibras. Este efecto positivo en la retención de cargas en presencia de CNF ya fue observado con anterioridad por Guimond y col. (2010) y Ämmälä y col. (2013).

Al aumentar el contenido de PCC en la pasta, tanto la retención de cargas como el contenido total de cargas en la hoja aumentaron. Para pastas con un contenido en cargas totales del 14%, la retención en cargas fue del 95,5% mientras que, para un contenido del 20,7% de cargas totales, la retención en cargas aumentó hasta el 98% (**figura 4.38**).

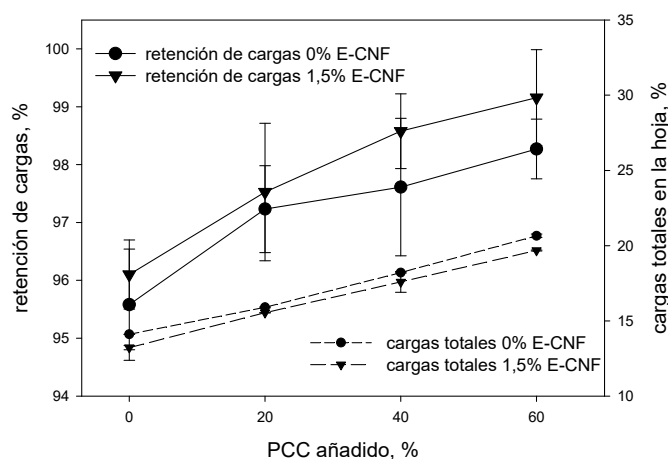


Figura 4.38 Efecto de la adición de PCC y de la E-CNF en la retención de cargas y en el contenido total de cargas en la hoja (PUBLICACIÓN VII)

La presencia de E-CNF incrementó la retención de cargas hasta el 99% en pastas recicladas con alto contenido en PCC. Curiosamente, el uso de E-CNF redujo ligeramente las cargas totales presentes en la hoja, lo que presumiblemente fue consecuencia de la ausencia de compuestos inorgánicos en las nanofibras, causando una reducción en el contenido de cenizas totales con respecto a los sólidos totales secos presentes en la hoja.

4.2.1.3. Viabilidad de la utilización de CNF de bajo coste

Una vez demostrada la capacidad de la E-CNF en el control del “linting”, el objetivo que se plantea es evaluar la utilización de CNF más sostenible y de menor coste en la reducción del “linting” para papeles prensa reciclados con alto contenido en cargas minerales, así como evaluar su efecto en otras propiedades del papel tales, la resistencia a la tracción o las propiedades ópticas. Para ello, se evaluaron tres tipos de CNF obtenidas a partir de pastas procedentes de residuos agroforestales (serrín de *Eucalyptus globulus*, serrín de *Pinus radiata* y triticale) conforme a lo descrito en la sección 3.1.1 utilizando únicamente tratamiento mecánico (homogeneización) para la obtención de la CNF (Mec-CNF). Los parámetros de producción y caracterización de la Mec-E-CNF, Mec-P-CNF y Mec-T-CNF se recogen en la **tabla 4.7**.

Tabla 4.7 Producción y caracterización de Mec-E-CNF, Mec-P-CNF y Mec-T-CNF

	Parámetros	Unidades	Mec-E-CNF	Mec-P-CNF	Mec-T-CNF
	Oxidación con TEMPO	mmol NaClO/g	0	0	0
Producción	Homogeneización	P (bar)/nº pases	300/3	300/3	300/3
			600/3	600/3	600/3
			900/3	900/3	900/3
	Consumo energético*	kWh/kg	23,2	28,1	21,9
	Rendimiento de nanofibrilación	%	26,2	26,7	20,1
Caracterización	Grupos carboxílicos	mmol/g	0,0634	0,0447	0,0472
	Demanda catiónica	meq/g	0,222	0,219	0,201
	Transmitancia	800 nm (%)	39,8	38,8	32,8

* El consumo energético de la E-CNF obtenida mediante pretratamiento de oxidación con TEMPO (5 mmol NaClO/g) y homogeneización a 600 bar y 6 pases fue de 16 kWh/kg.

El rendimiento de nanofibrilación alcanzado fue bajo (20-26%), ya que la ausencia de pretratamiento en la producción de las nanofibras redujo la eficacia de la homogeneización obteniendo menor cantidad de la fracción de dimensiones nanométricas. Sin embargo, cuando la CNF se obtuvo mediante pretratamiento de oxidación catalítica con TEMPO y homogeneización, los rendimientos alcanzados fueron superiores al 95%, en el caso de utilizar fibra virgen de eucalipto o pino como fuente de celulosa, o del 86%, al utilizar pasta procedente de tallos de maíz (**tablas 4.1 y 4.2**). Asimismo, la transmitancia de las suspensiones de Mec-CNF fue inferior al 40% como consecuencia del bajo grado de nanofibrilación, lo que está de acuerdo con los bajos rendimientos obtenidos. El contenido de grupos carboxílicos fue similar en todos los casos y alrededor de 10 veces inferior al de las pastas oxidadas con NaClO en presencia de TEMPO (**tabla 4.1 y 4.2**). Por tanto, la formación de grupos carboxílicos facilita la liberación de las nanofibras, ya que las fuerzas de repulsión entre los grupos carboxílicos favorecen la separación de los haces de microfibrillas unidas por enlaces de hidrógeno, además de producir la hidratación de las mismas lo que facilita su desfibrilación cuando se someten a homogeneización a alta presión (Saito y col. 2006). Por tanto, al eliminar el pretratamiento de oxidación con TEMPO se incrementó el consumo energético de la homogeneización de 16 kWh/kg a 20-26 kWh/kg (**tabla 4.7**) al aumentar el número de pases a través del homogeneizador debido a la mayor dificultad de desfibrilación de las pastas no pretratadas.

Sin embargo, la producción de Mec-CNF permitió eliminar todos los costes asociados al pretratamiento con TEMPO que Delgado-Aguilar y col. (2015b) estimaron como los más importantes en la producción de CNF. El coste de la CNF obtenida a partir de pasta kraft blanqueada de eucalipto mediante tratamiento con TEMPO y homogeneización (3 pases a 300 bar y 7 pases a 600 pases) es de 175-206 €/kg CNF, dependiendo de si la oxidación se realiza en medio neutro (pH=7) o básico (pH=10), donde los costes debidos al pretratamiento químico con TEMPO suponen casi el 99% del coste total de producción de la CNF. Por tanto, eliminar los costes del reactivo TEMPO permitiría obtener CNF a precios competitivos, inferiores a 1 €/kg de CNF, para su uso en la industria papelera (Delgado-Aguilar y col. 2015b).

La Mec-E-CNF, Mec-P-CNF y Mec-T-CNF se añadieron al 1,5, 3 y 5% a la pasta reciclada con un 20% de PCC adicional (carga total: 15,9%) para evaluar la dosis óptima para el control del “linting”, utilizando el SRT como agente de retención de las nanofibras (figura 4.39 a). La adición extra de un 20% de PCC con respecto a las cargas presentes en la pasta reciclada aumentó el índice de “linting” en un 20,8% en comparación con la pasta reciclada sin adición de carga (cargas totales: 14%) y también incrementó la diferencia de “linting” entre las caras de la hoja, siendo el valor de la cara inferior 4 puntos mayor al de la superior.

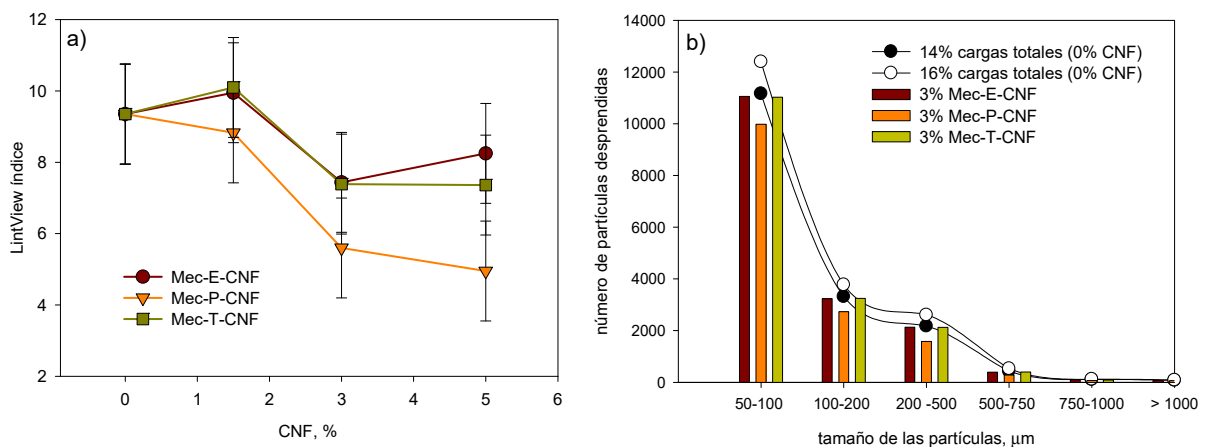


Figura 4.39 (a) Efecto de la dosis de CNF obtenida a partir de serrín de eucalipto (Mec-E-CNF), serrín de pino (Mec-P-CNF) y triticale (Mec-T-CNF) en el “linting” y (b) Distribución del número y tamaño de las partículas desprendidas añadiendo un 3% de CNF para una pasta reciclada con un 20% de PCC adicional (cargas totales: 15,9%) (PUBLICACIÓN VIII)

A cualquier dosis estudiada, la Mec-E-CNF y la Mec-P-CNF redujeron la diferencia de “linting” entre caras con respecto a la del papel reciclado con un 20% de PCC adicional y en ausencia de CNF. Sin embargo, la Mec-T-CNF sólo redujo esta diferencia entre caras a dosis superiores al 1,5%. La CNF tiene una gran superficie específica y alta relación de aspecto con capacidad para formar una red incluso en suspensiones acuosas muy diluidas. Por lo tanto, es probable que la CNF pueda interactuar con partículas pequeñas tales como las cargas o los finos, reduciendo su movimiento a través de la hoja durante el proceso de drenaje y, por lo tanto, disminuyendo el efecto de diferencia de “linting” entre caras como consecuencia de la mayor acumulación de cargas en la cara inferior de la hoja en ausencia de Mec-CNF. Por tanto, 1,5% de Mec-E-CNF y Mec-P-CNF no redujo significativamente el valor medio del índice de “linting” (figura 4.39 a) aunque sí provocó una mayor uniformidad entre las caras de la hoja, principalmente cuando se usó Mec-P-CNF. Sin embargo, el 3% Mec-CNF redujo el índice de “linting”

medio entre caras en un 20% (Mec-E-CNF), 21% (Mec-T-CNF) y 40% (Mec-P-CNF), siendo esta la dosis óptima. Aunque las suspensiones de Mec-E-CNF y Mec-P-CNF presentaron rendimientos de nanofibrilación, transmitancia y demanda catiónica similares, la capacidad de dispersión de la Mec-P-CNF fue probablemente mayor ya que viscosidad del gel formado fue menor por lo que su dispersión en la pasta pudo ser más eficaz. Además, la Mec-P-CNF logró una reducción cercana al 50% al utilizar una dosis del 5%, hecho no observado al utilizar las otras Mec-CNF.

También se estudió el número de partículas desprendidas según la distribución de tamaños (**figura 4.39 b**) observándose que la adición de un 20% extra de PCC aumentó en un 10-20% el número de partículas desprendidas de la superficie del papel en todos los intervalos de tamaño. La presencia de 3% Mec-E-CNF o Mec-T-CNF redujo de forma similar el número de partículas de “linting”, alcanzando la mayor disminución en el intervalo entre 500 y 1000 μm . Sin embargo, la adición de Mec-P-CNF disminuyó significativamente el número de partículas desprendidas aumentando en más de 50% la capacidad de adhesión de las partículas a la superficie, especialmente en el rango de 500 a 750 μm .

Además de estudiar el efecto de la Mec-CNF sobre el “linting” del papel reciclado, también se evaluó su efecto sobre los índices de carga de rotura y desgarró (**figura 4.40 a, b**). A dosis bajas de Mec-CNF (1,5%), se observaron patrones similares para la Mec-E-CNF y Mec-P-CNF, obteniéndose un incremento superior al 10% en el índice de carga de rotura. A la dosis óptima de Mec-CNF para el control del linting (3%), el índice de carga de rotura aumentó un 15,1% (Mec-P-CNF), 7,8% (Mec-E-CNF) y 3,5% (Mec-T-CNF-T). En todos los casos, 5% Mec-CNF aumentó la resistencia a la tracción del papel reciclado con un incremento máximo del 32,4% al utilizar Mec-P-CNF.

A una dosis baja de Mec-CNF, el índice de desgarró no se vio afectado o disminuyó un 7%, pero al aumentar la dosis de Mec-CNF el efecto negativo en el índice de desgarró se vio ligeramente reducido alcanzando incrementos superiores al 10% al utilizar un 5% Mec-P-CNF (**figura 4.40 b**). Algunos autores han mostrado como la presencia de CNF aumenta el índice de desgarró (Silva y col. 2010; González y col. 2012) mientras que en otras ocasiones se produce una reducción de esta propiedad, tal y como ha sido observado en el apartado 4.1.1.1.2 de esta Tesis Doctoral o en los estudios realizados por Delgado-Aguilar y col. (2015a) y Petroudy y col. (2014). Por lo tanto, no sólo la cantidad y el tipo de CNF influyen en el índice de desgarró sino también el origen de las fibras sobre las cuales se añade la CNF afectando todo ello al número de enlaces entre fibras y, por tanto, a la resistencia al desgarró de la hoja.

El SRT añadido a la pasta reciclada con un 20% de PCC extra aumentó la porosidad de la hoja de 4,86 a 8,23 $\mu\text{m}/\text{Pa.s}$. La presencia de Mec-CNF, conforme a lo esperado, redujo la porosidad especialmente al utilizar Mec-P-CNF, ya que las nanofibras ocuparon los espacios libres entre fibras. La porosidad puede ser considerada, en muchas ocasiones, como un parámetro indirecto de la retención de las nanofibras en la estructura de la hoja siendo la Mec-P-CNF la que probablemente más se retuvo, hecho de acuerdo con la mayor resistencia a la tracción y reducción de “linting” obtenidos al aplicar una dosis del 3% o superior de Mec-CNF. Aunque a dosis superiores a 1,5% Mec-CNF, la Mec-T-CNF probablemente se retuvo más que la Mec-E-CNF, este incremento en la retención no tuvo un impacto directo ni en la resistencia a la tracción ni en el control del “linting”, ya que la mayor retención pudo verse compensada con el menor rendimiento de nanofibrilación y menor anionicidad de la suspensión de Mec-T-CNF (**figura 4.40 c**). La blancura de las hojas disminuyó al aumentar la dosis de Mec-CNF debido a la presencia de lignina (**figura 4.40 d**). Por este motivo, a nivel industrial la forma de aplicación más adecuada de la Mec-CNF sería en masa, ya que su aplicación superficial tendría un fuerte impacto en las propiedades ópticas del papel final.

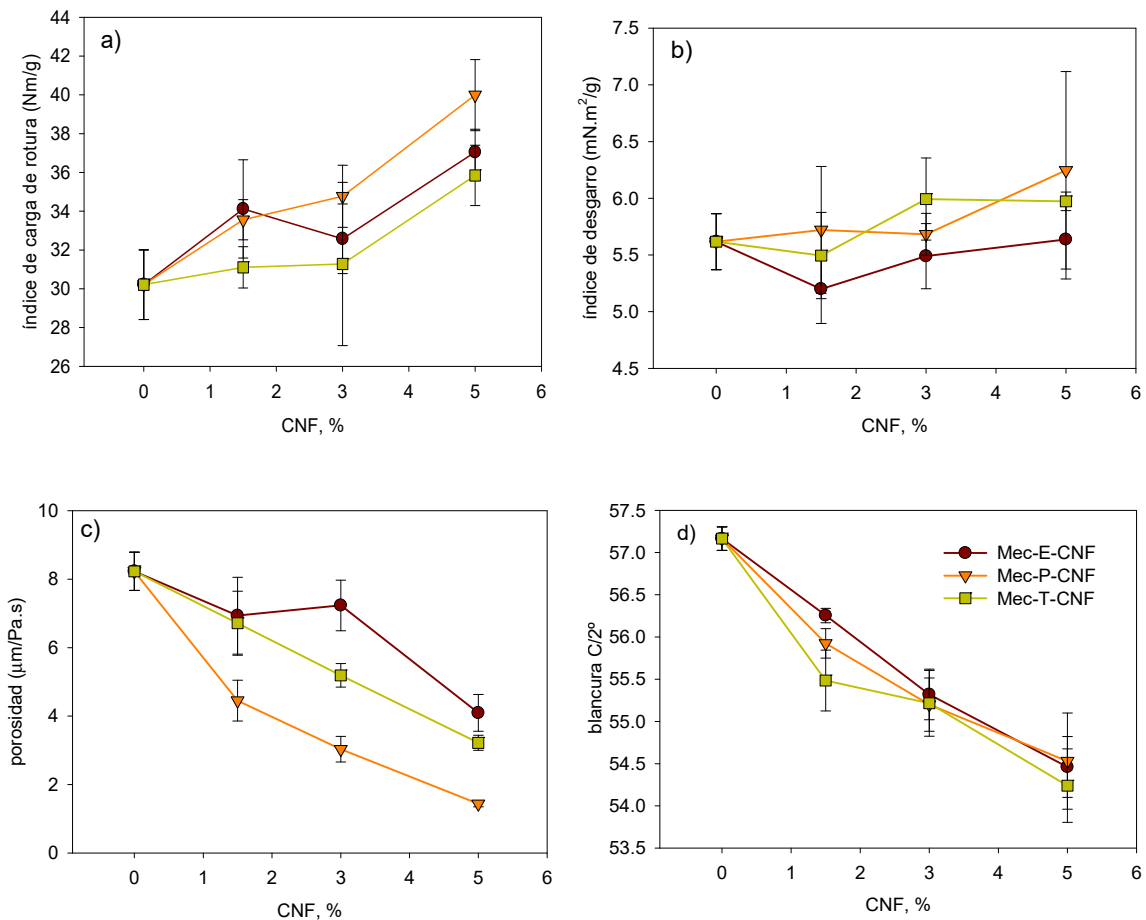


Figura 4.40 Efecto de la dosis de CNF obtenida a partir de serrín de eucalipto (Mec-E-CNF), serrín de pino (Mec-P-CNF) y triticale (Mec-P-CNF) en (a) índice de carga de rotura, (b) índice de desgarró y (c) porosidad, para una pasta reciclada con un 20% de PCC adicional (cargas totales: 15,9%) (PUBLICACIÓN VIII)

Una vez seleccionada la Mec-P-CNF como la más apropiada en términos de control de “linting” y propiedades mecánicas, se evaluó su efecto sobre el proceso de drenaje y la retención de sólidos. La velocidad de drenaje disminuyó al aumentar la dosis de Mec-P-CNF (**figura 4.41**) debido a que las nanofibras bloquean los poros entre las fibras además de retener agua provocando un detrimento del proceso de drenaje tanto en la velocidad como en la cantidad de agua drenada.

Con el fin de comparar fácilmente los resultados de drenaje, se consideró el tiempo de drenaje que corresponde a 350 g de agua drenada (W350). En ausencia del sistema de retención y de Mec-P-CNF, el W350 fue de 67 s pero este tiempo de drenaje se redujo en un 94,7% (W350 = 3,54 s) al utilizar el SRT. La presencia de Mec-P-CNF no afectó a la retención total que fue superior al 95%, pero aumentó el tiempo de drenaje hasta 5,54 s y 6,46 s al utilizar 3% y 5% Mec-P-CNF, respectivamente.

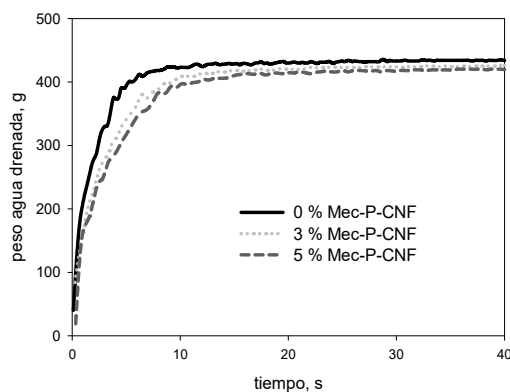


Figura 4.41 Efecto de la dosis de Mec-P-CNF en la curva de drenaje de una pasta reciclada con un 20% de PCC adicional (cargas totales: 15,9%) utilizando el SRT como agentes de retención (PUBLICACIÓN VIII)

4.2.2. Tratamiento de aguas de proceso con tintas en base acuosa

Dentro de la industria papelerera y de los plásticos, el uso de tintas en base acuosa o tintas flexográficas se ha visto incrementado, ya que son una alternativa medioambientalmente más sostenible que las tintas basadas en disolventes orgánicos. Sin embargo, su utilización plantea nuevos retos para la industria ya que permanecen disueltas en las aguas de proceso limitando su reutilización. Además, las tecnologías de destintado convencionales, como los procesos de flotación, no son eficaces para su eliminación. Otros procesos como la adsorción (Wu y col. 2001; Yang y Al-Duri 2001; Noonpui y col. 2010), la coagulación-floculación (Songsiri y col. 2002; Gecol y col. 2003; Kacha y col. 2003; Kim y col. 2004; Fernandez y Hodgson 2013), los procesos biológicos (Fu y Viraraghavan 2003; Aksu y col. 2008) y la oxidación (Arslan y Balcioglu 2001; Genc 2004) también son generalmente ineficaces, costosos o pueden producir efectos negativos para la salud al utilizar metales pesados. Por este motivo, en esta Tesis Doctoral se presenta una solución sostenible e integral para la eliminación de aguas de proceso con tintas en base acuosa basada en el uso de E-CNF y cPAM.

4.2.2.1. Selección del sistema de eliminación de tintas en base acuosa

En este estudio lo primero que se evaluó fue la eficacia de los distintos tratamientos de eliminación de tintas en base acuosa, tanto los sistemas simples basados en uno de los aditivos (E-CNF o cPAM) como los sistemas duales (combinando E-CNF y cPAM), en la eliminación de tres tintas (azul, negra y amarilla) en base acuosa, utilizando la misma dosis para ambos aditivos (0,01% <math><> 0,1 \text{ g/L}</math>) (**Figura 4.42**).

Aunque algunas investigaciones han demostrado la eficacia de la CNF en el tratamiento de aguas (Carpenter y col. 2015), los resultados obtenidos en esta investigación muestran como un sistema simple basado únicamente en E-CNF no fue adecuado para la eliminación de tintas en base acuosa. Por tanto, los resultados de eliminación de turbidez y de concentración de tinta tras la adición de E-CNF como único aditivo de tratamiento sugieren una interacción débil con las partículas de tinta (Liu y col. 2003). Por otro lado, la adición únicamente de cPAM redujo la turbidez del agua en un 18,5% y la concentración de tinta en un 68,3% en el caso del tratamiento de la tinta amarilla.

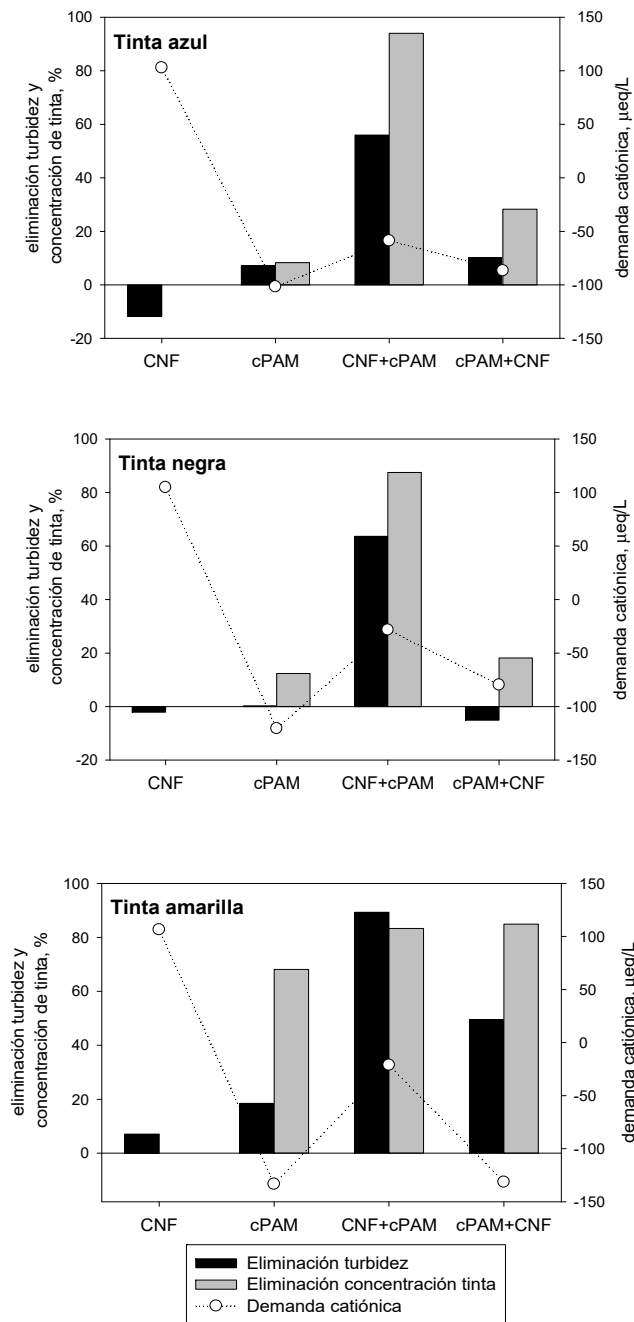


Figura 4.42 Eliminación de turbidez, eliminación de concentración de tinta y demanda catiónica del sobrenadante tras el tratamiento de tres tintas flexográficas con E-CNF y cPAM, utilizando la misma dosis para cada aditivo (0,01%) (PUBLICACIÓN IX)

Por tanto, el tratamiento de tintas flexográficas con cPAM resultó adecuado en la decoloración de la tinta amarilla (eliminación de 164 mg de tinta por g de tratamiento) siendo significativamente menos eficaz para las tintas azul y negra (3,74 y 1,65 mg de tinta eliminación por g de tratamiento, respectivamente). Este hecho puede ser debido a la estructura química de las tintas donde la estructura abierta de la tinta amarilla y la alta densidad electrónica de los átomos de oxígeno en los extremos de la molécula puede favorecer la interacción con las cargas catiónicas de cPAM. No obstante, es importante considerar que tanto en la impresión de papel como de plásticos se utilizan

normalmente 4 colores (cian-magenta-amarillo-negro) o, en algunos casos, incluso más; por lo que el tratamiento de eliminación de tintas debe ser eficaz para las diferentes tintas de color.

Sorprendentemente, en el caso de los tratamientos duales el orden de adición de los aditivos tuvo un efecto muy importante en la eliminación de las tintas estudiadas. La adición de cPAM antes de la E-CNF fue menos eficaz en la eliminación de turbidez y concentración de tinta que la adición de cPAM después de la E-CNF. Por tanto, el sistema dual E-CNF+cPAM fue el más adecuado en la eliminación de tintas reduciendo la concentración en un 94%, 87,5% y 83,3% para las tintas azul, negra y amarilla, respectivamente. Además, la eliminación de la turbidez del agua resultó del 60% para las tintas azul y negra y casi del 90% para la tinta amarilla. Por tanto, el sistema dual E-CNF+cPAM fue el tratamiento más eficaz para la decoloración de las tintas azul y negra obteniéndose eliminaciones de 21,13 y 8,82 mg de tinta por g de tratamiento. El sistema dual cPAM+E-CNF consiguió reducciones de turbidez del 28,3% para la tinta azul y del 18,2% para la tinta negra. En el caso de la tinta amarilla, el tratamiento cPAM+E-CNF alcanzó mayores eliminaciones tanto de turbidez como de concentración de tinta. Además, en el caso de la tinta amarilla, la combinación E-CNF+cPAM aumentó la eliminación de la turbidez en un 41,1% y de la concentración de tinta en un 52,7% en comparación con el sistema simple basado únicamente en la adición de cPAM.

En algunas ocasiones los sistemas de retención utilizados en la industria papelera combinan un polímero catiónico de alto peso molecular (cPAM o AC) con una micropartícula aniónica (bentonita o sílice coloidal). Los recientes estudios de Jin y col. (2014) muestran como la adición de cPAM y posterior adición de CNF, obtenida con pretratamiento de oxidación con TEMPO y ultrasonidos, constituye un sistema de retención para suspensiones de arcilla y caolín, donde la turbidez se reduce en más de un 65% al utilizar 0,02% cPAM y 0,01% CNF. Sin embargo, para la eliminación de tintas en base acuosa el tratamiento óptimo correspondió al sistema dual basado en E-CNF+cPAM cuyo orden de adición es diferente al descrito por Jin y col. (2014). Por este motivo, se han realizado estudios de floculación con el FBRM, para entender el mecanismo de eliminación de tinta en base acuosa y cuyos resultados se mostrarán más adelante en el apartado 4.2.2.4. De acuerdo con los parámetros de eliminación estudiados, las tintas azul y negra presentaron respuestas similares para los distintos tratamientos estudiados. Sin embargo, la tinta amarilla presentó mayor grado de decoloración y reducción de la turbidez, independientemente del tratamiento de eliminación de tinta aplicado, debido a la mayor capacidad de interacción que presentan las moléculas de tinta amarilla con la cPAM.

Además de la turbidez y la concentración de tinta, otro parámetro importante a considerar tras el tratamiento de eliminación fue la carga de la fracción de sobrenadante expresada como DC (**figura 4.42**). La carga superficial de las fibras, el comportamiento conformacional del polímero catiónico en la superficie y el número de partes extendidas del polímero catiónico afectan la adsorción de las micropartículas cargadas presentes en la suspensión (Asselman y Garnier 2000), como la bentonita, sílice coloidal, partículas de caolín o las micropartículas de tinta, siendo estas últimas el objeto de este estudio.

Las disoluciones de tinta estudiadas son ligeramente aniónicas con una DC de 10,9 $\mu\text{eq/L}$ para la tinta azul, 9,3 $\mu\text{eq/L}$ para la tinta negra y 57 $\mu\text{eq/L}$ para la tinta amarilla (**tabla 3.4**). La E-CNF presenta también naturaleza aniónica y tras el tratamiento simple únicamente con E-CNF la fracción sobrenadante presentó carga aniónica con una DC cercana a 100 $\mu\text{eq/L}$. Por otro lado, la naturaleza catiónica de la cPAM produjo un sobrenadante catiónico después del tratamiento simple con cPAM. Cuando se aplican los sistemas duales, el sobrenadante presentó carga catiónica debido a que parte

de la cPAM permaneció en disolución. Sin embargo, la adición de la cPAM después de la E-CNF redujo la carga catiónica (valor absoluto) del sobrenadante en un 32% (tinta azul), 64% (tinta negro) y 84% (tinta amarilla), si se compara con la cPAM añadida en primer lugar.

4.2.2.2. Efecto de la dosis de cPAM en el sistema dual E-CNF+cPAM

Una vez seleccionado el sistema dual E-CNF+cPAM como el más efectivo para la eliminación de tintas en base acuosa, se estudió el efecto de la dosis de cPAM en disoluciones de tinta con 0,01% E-CNF (**Figura 4.43**). Al aumentar la dosis de cPAM, se produjo un incremento en la eliminación de la turbidez alcanzando las mayores reducciones a las dosis de 0,01% cPAM para la tinta amarilla, 0,0075% cPAM para la tinta azul y 0,01% cPAM para la tinta negra. Por tanto, el sistema dual basado en 0,01 % E-CNF y cPAM permitió reducir la turbidez del agua en un 89,3%, 95% y 63,6% para las tintas amarilla, azul y negra, respectivamente (**figura 4.43 a**).

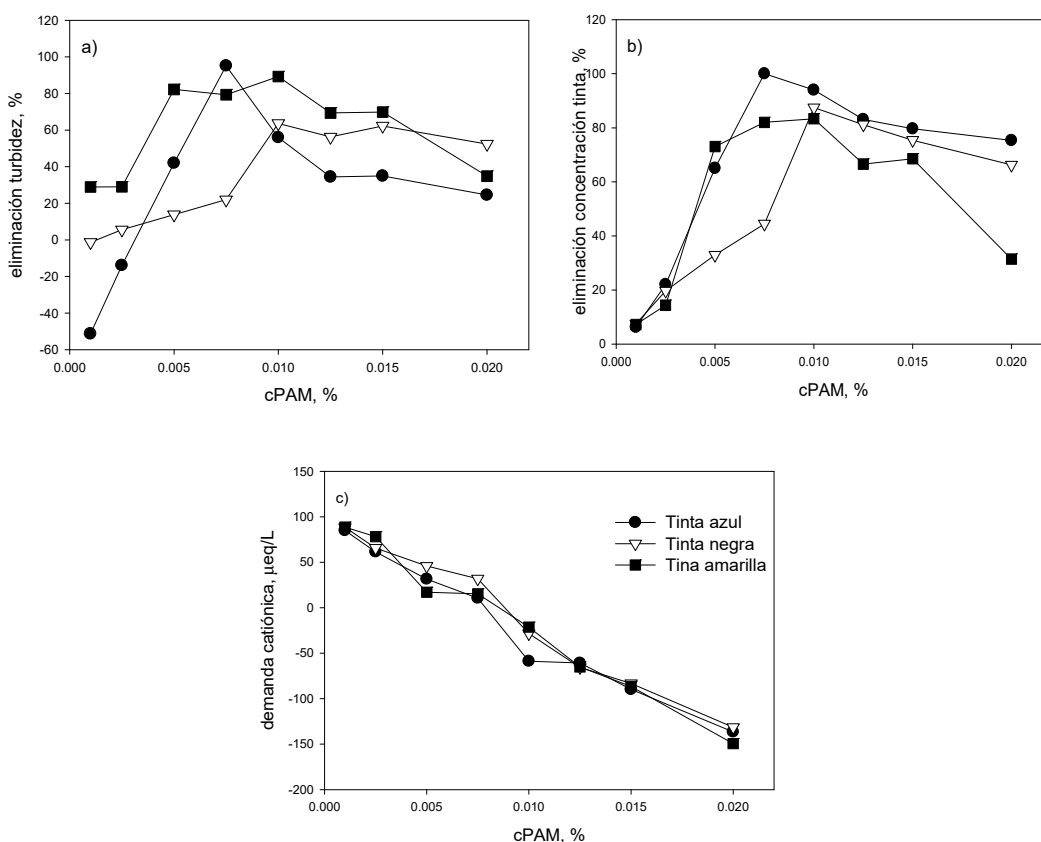


Figura 4.43 Efecto de la dosis de cPAM en (a) eliminación de turbidez, (b) eliminación de tinta y (c) demanda catiónica del sobrenadante en el tratamiento de tres tintas flexográficas con 0,01% E-CNF seguido de cPAM (PUBLICACIÓN IX)

En el caso de la eliminación de la concentración de tinta, las dosis óptimas de cPAM coinciden con las dosis necesarias para la máxima reducción de la turbidez (**Figura 4.23 b**). Sin embargo, a dosis bajas de cPAM (<0,005%) la reducción de la turbidez fue prácticamente la misma para las tres tintas estudiadas. El sistema dual 0,01% E-CNF y 0,01% cPAM permitió una eliminación de tinta de amarilla de 100,50 mg de tinta por g de tratamiento mientras que dosis más altas resultaron menos eficientes.

Para el caso de las tintas azul y negra, la mayor eliminación de tinta fue de 26,56 y 8,82 mg de tinta por g de tratamiento utilizando 0,075% y 0,01% cPAM, respectivamente.

Normalmente, para la desestabilización y reducción de los contaminantes presentes en el agua es necesaria una reducción importante de la DC (Latour y col. 2016). En la presente investigación, la adición de cPAM después de la E-CNF, neutraliza los grupos aniónicos de la E-CNF disminuyendo la DC del sobrenadante (**Figura 4.43 c**). La neutralización del sistema dual E-CNF+cPAM depende principalmente de la densidad de carga de los productos, la cual varían dependiendo de las dosis de E-CNF y cPAM utilizadas (Latour y col. 2016). El punto isoeléctrico de las diferentes aguas de proceso con tintas flexográficas se alcanzó aproximadamente a las mismas dosis de cPAM (0,0075-0,01%). Todas las tintas estudiadas alcanzaron las mayores reducciones tanto de turbidez como de concentración con una dosis de cPAM cercana a la requerida para alcanzar el punto isoeléctrico.

Los cambios de color de la disolución de tinta azul después del tratamiento dual con 0,01% E-CNF y diferentes dosis de cPAM se muestran en la **figura 4.44**. A la dosis óptima de cPAM (0,0075%), se pueden distinguir claramente los flocúlos, grandes, densos y totalmente coloreados ya que contienen todas las partículas de tinta presentes en la disolución al quedar el sobrenadante totalmente transparente. Sin embargo, dosis inferiores y superiores de cPAM con respecto a la dosis óptima producen flocúlos más pequeños, menos densos y esponjosos lo que está relacionado con una floculación más débil.

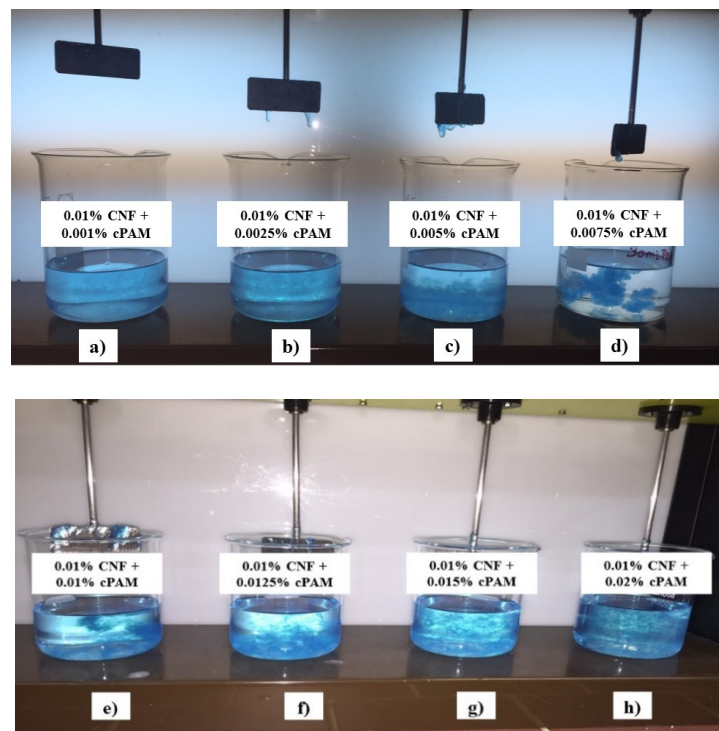


Figura 4.44 Decoloración de tinta azul tras el tratamiento dual con 0,01% E-CNF y diferentes dosis de cPAM. Dosis de cPAM, %: (a) 0,001, (b) 0,0025, (c) 0,005, (d) 0,0075, (e) 0,01, (f) 0,0125, (g) 0,015, y (d) 0,02 (PUBLICACIÓN IX)

4.2.2.3. Efecto de la dosis de E-CNF en el sistema dual E-CNF+cPAM

Para la dosis óptima de cPAM, se estudió también el efecto de la dosis de E-CNF en la eliminación tanto de la turbidez como de la concentración de la tinta. Las dosis de E-CNF estudiadas fueron 0,005 y 0,02% (**figura 4.45**). Los resultados obtenidos indicaron como la mayor eliminación de turbidez y de concentración de tinta se produjo a la dosis de 0,01% E-CNF, mientras que dosis superiores o inferiores proporcionaron menores eliminaciones. Además, las mayores reducciones en turbidez y concentración de tinta correspondieron a valores de DC del sobrenadante cercanos al punto isoeléctrico. Por tanto, la dosis baja de E-CNF requerida para la eliminación de tintas en base acuosa podría permitir su aplicación potencial a escala industrial debido al elevado coste que actualmente implica la producción de CNF.

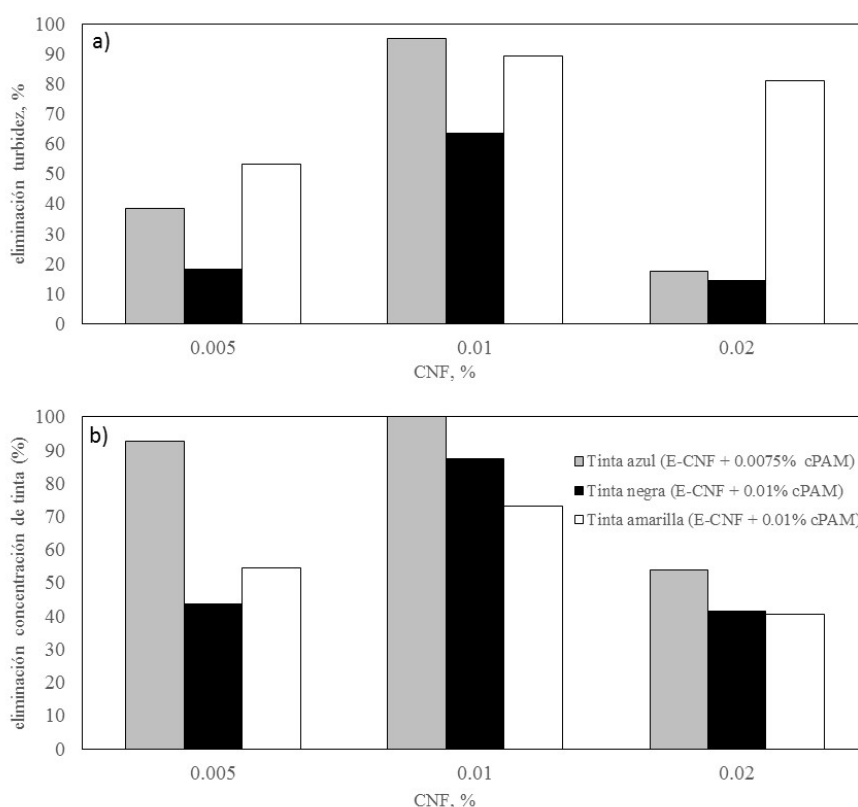


Figura 4.45 Efecto de la dosis de E-CNF en a) eliminación de la turbidez y b) eliminación de la concentración de tinta en el tratamiento de tres tintas flexográficas con E-CNF seguido de cPAM (PUBLICACIÓN IX)

4.2.2.4. Mecanismo de decoloración de tintas en base acuosa

Además de la metodología Jar-test anteriormente aplicada, se han llevado a cabo estudios de floculación con el FBRM para establecer el mecanismo de decoloración de las tintas en base acuosa en presencia de E-CNF y cPAM. La **figura 4.46** muestra las distribuciones de tamaño de cuerda antes y después de la floculación de la suspensión E-CNF en ausencia de tinta (**1**) y el efecto de añadir E-CNF a las disoluciones de tinta después (**2**) o antes (**3**) de la adición de cPAM.

El tamaño de las partículas de las disoluciones de E-CNF, cPAM y tintas fue bastante pequeño aunque se detectaron algunos agregados. Sin embargo, tal y como era de esperar, la E-CNF

interaccionó con la cPAM formando flóculos cuyas distribuciones de tamaños de cuerda se observa en la **figura 4.46 (a1, b1, c1)**.

Cuando se estudiaron las disoluciones de tinta, aunque hubiera cierta interacción entre las disoluciones de tinta aniónicas y la cPAM de naturaleza catiónica, en ningún caso se produjo la formación de agregados detectables. Sin embargo, cuando la E-CNF se adicionó a la disolución de tinta en presencia de cPAM se produjo la floculación. A pesar de ello, la eliminación de tinta azul y negra fue muy baja, como indicaron los resultados del Jar-test y las imágenes de la **figura 4.46 (a2, c2)**, lo que indica que sólo una parte de la tinta quedó atrapada dentro de los flóculos formados.

Sin embargo, cuando la E-CNF se añadió a la disolución de tinta antes de la adición de cPAM, la eliminación de las tintas se incrementó notablemente, aunque la floculación no implicara un mayor número de flóculos, especialmente en el caso de la tinta azul (**figura 4.46 a3**). Para la tinta negra los flóculos formados fueron notablemente más grande como muestra la distribución de tamaños de cuerda de la **figura 4.46 c3**.

A partir de los resultados del Jar-test y de la floculación, se pudo deducir que para que la eliminación de las tintas en base acuosa fuera eficaz, primero estas deben interaccionar con la E-CNF antes de que se produzca la floculación por la presencia de cPAM. Esta interacción entre la tinta y la E-CNF no es electrostática, ya que ambas son aniónicas, por lo que se trata de una adsorción física gracias a las fuerzas de van der Waals y a la elevada superficie de las nanofibras. Este hecho quedó demostrado ya que al aumentar la velocidad de agitación durante la interacción tinta y E-CNF la eficacia de eliminación disminuyó notablemente. En el caso de la tinta amarilla, la decoloración fue similar al utilizar ambos sistemas duales (**figura 4.46 b2, b3**), ya que la estructura molecular de la tinta amarilla permitió una mayor interacción con la cPAM.

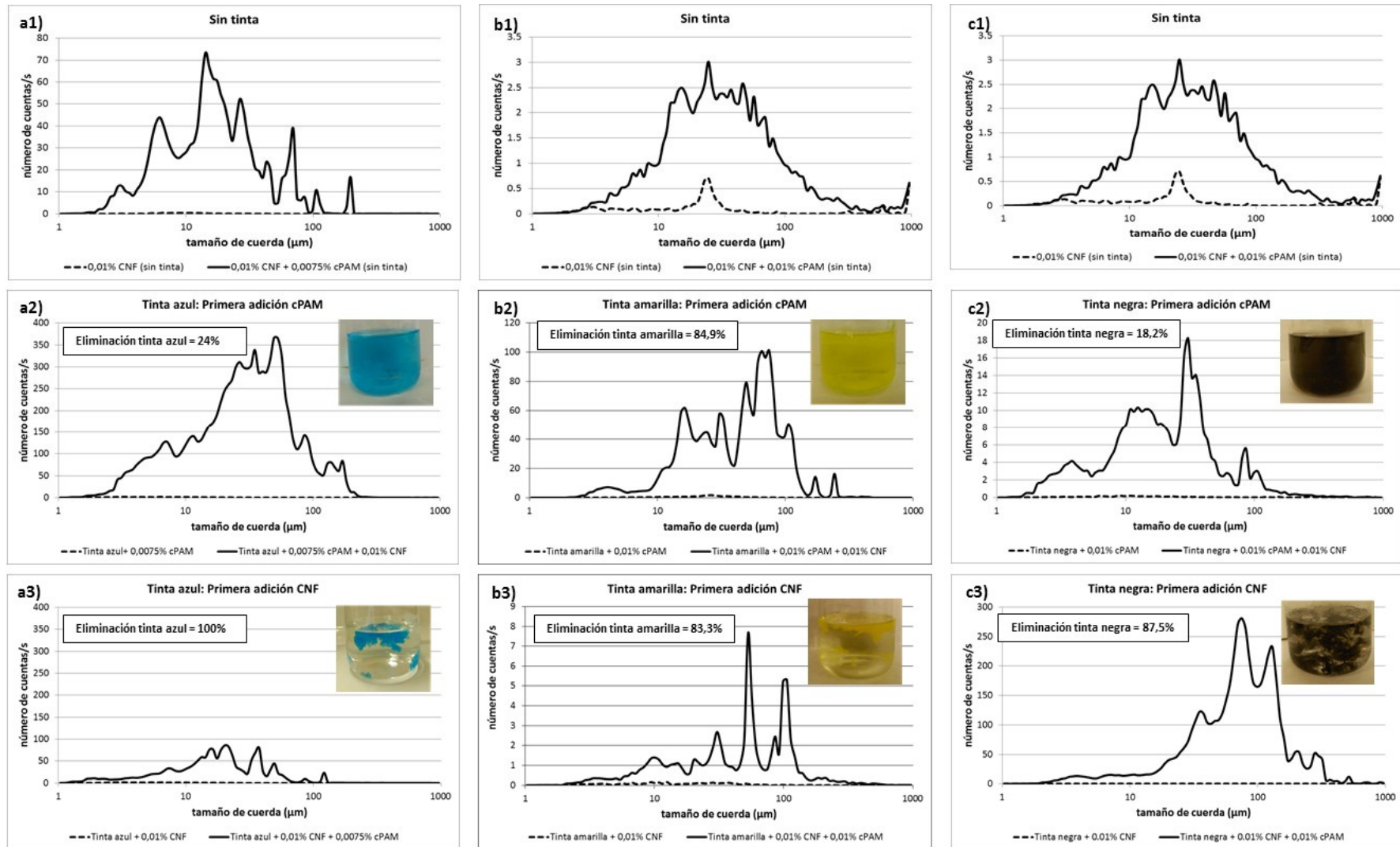


Figura 4.46 Distribuciones de tamaño de cuerda antes y después de la floculación de E-CNF en ausencia de tinta (a1, b1 y c1); antes y después de la adición de E-CNF sobre la disolución de cPAM y tinta azul (a2), amarilla (b2) y negra (c2); antes y después de la adición de cPAM sobre la disolución de E-CNF y tinta azul (a3), amarilla (b3) y negra (c3) (PUBLICACIÓN IX)

5 CONCLUSIONES

Las principales conclusiones que se desprenden de los estudios realizados sobre la **aplicación de CNF** en la **mejora de la resistencia de papeles y cartones reciclados** son las siguientes:

- La aplicación en masa de CNF tiene un gran potencial para mejorar las propiedades de resistencia de papeles y cartones reciclados, pudiendo sustituir a las estrategias tradicionales basadas en el uso de agentes de resistencia o en la aplicación del refino.
- La aplicación en masa de CNF producida a partir de un residuo agroforestal, como son los tallos de maíz (M-CNF), permite mejorar la resistencia de papeles y cartones reciclados alcanzando resultados similares a los obtenidos utilizando CNF producida a partir de pasta kraft de eucalipto blanqueada (E-CNF). Lo que sugiere que la calidad inicial de la fuente de celulosa no es crítica.
- La producción de CNF mediante oxidación catalítica con TEMPO y homogeneización a partir de pasta de tallos de maíz proporcionó menores rendimientos de producción e inferiores rendimientos en nanofibrilación que en el caso de utilizar pasta kraft de eucalipto blanqueada, manteniendo la misma cantidad de grupos carboxílicos tras la oxidación catalítica con TEMPO

y el mismo tratamiento mecánico en ambas pastas. Sin embargo, su efecto final fue similar al de la CNF de mayor calidad.

- La dosis de M-CNF para la mejora de las propiedades mecánicas de papeles reciclados utilizando almidón catiónico (AC) como sistema de retención fue tres veces menor que en el caso de E-CNF, que permite compensar los inferiores rendimientos de producción de la M-CNF, así como los efectos negativos que se producen al incrementar la dosis de CNF, como la dificultad de dispersar las nanofibras en la pasta, los efectos negativos en los procesos de retención y drenaje, así como la reducción de otras propiedades como el índice de desgarro, la mano, la blancura o la opacidad.
- La calidad de la pasta sobre la que se aplica la CNF tiene un efecto en las propiedades mecánicas, observándose que son necesarias dosis más altas de CNF en pastas con peores propiedades de resistencia, hecho observado también en cartones reciclados.
- La dosis óptima de CNF para la mejora de las propiedades mecánicas en papeles y cartones reciclados no sólo depende del tipo de CNF aplicada y de la calidad de la pasta que se pretende mejorar, sino que también influyen otros parámetros, como el tipo y dosis del sistema de retención, la dispersión de la CNF en la suspensión o la interacción de la CNF con otros componentes presentes en la pasta como la presencia de lignina, impurezas, MDC, finos y cargas.
- El máximo potencial de mejora en las propiedades mecánicas de cartones reciclados, utilizando AC como sistema de retención de las nanofibras, se alcanzó aplicando 4,5% CNF con incrementos en el índice de estallido y SCT superiores al 40% y alrededor del 35% en el índice de carga de rotura. Además, la combinación conjunta de CNF y cPAM provocó mayores incrementos de las propiedades mecánicas de los cartones reciclados, pero el efecto de ambos aditivos no fue sinérgico si se comparan con las mejoras obtenidas utilizando ambos aditivos de forma individual.

Las principales conclusiones sobre el **efecto de la aplicación de la CNF** en los **procesos de floculación, retención y drenaje** son las que se detallan a continuación:

- Los resultados obtenidos en los estudios de floculación han aumentado el conocimiento sobre el comportamiento de la CNF en la parte húmeda de la máquina de papel en presencia de los sistemas de retención, demostrando que el efecto de la CNF sobre la floculación y las propiedades de los flóculos varía en función del tipo de sistema de retención utilizado. Además, dependiendo de cada sistema de retención, el tipo y dosis de CNF, la dosis de floculante o el tipo de pasta, tendrán un efecto significativo o no en proceso de floculación. Al utilizar el sistema de retención dual (SRD) como agente de retención de la pasta y de la CNF, el tipo y dosis de CNF, así como el tipo de pasta no tuvieron un efecto significativo en el tamaño medio de cuerda máximo (TMCm), ya que el efecto de la dosis de cPAM fue dominante sobre el resto. Para el sistema de polivinilamina (PVA), todos los parámetros estudiados afectaron significativamente al TMCm mientras que para el AC sólo el tipo de CNF no presentó un efecto significativo en el TMCm.
- En la mayoría de los casos, la presencia de CNF en pastas recicladas aumentó el tamaño de los flóculos y la estabilidad de la floculación. El uso de CNF podría evitar los efectos negativos de

la sobredosificación de los floculantes haciendo que dosis más alta de floculantes no afecten negativamente al proceso de floculación, es decir a la reducción del TMCm, ya que la presencia de CNF permitiría contrarrestar este efecto. Por este motivo, la adición de CNF podría contribuir a mejorar la estabilidad de la parte húmeda de la máquina de papel, si se combina con el floculante adecuado y a la dosis óptima.

- Los estudios de floculación han demostrado que la mejora de la resistencia de los papeles reciclados obtenida por la utilización de CNF en masa no es debida a la disminución del tamaño de los flóculos que, *a priori*, podrían favorecer las propiedades del papel final al mejorar la formación de la hoja, ya que la presencia de CNF sólo disminuyó el tamaño de los flóculos al utilizar AC en pasta de cartón reciclada. Por lo tanto, la mejora de la resistencia del papel en presencia de CNF se debe al aumento del número de interacciones entre la CNF y los diferentes componentes de la pasta, debido a su elevada superficie específica y su capacidad para formar puentes de hidrógeno.
- En ausencia de sistema de retención, la CNF afectó negativamente a la etapa de drenaje, disminuyendo la velocidad de drenaje y la cantidad de agua drenada, pero mejoró la resistencia a la tracción del papel reciclado. Por tanto, queda demostrado que al menos una porción de la CNF se retiene en la hoja incluso sin utilizar sistema de retención. Esto podría deberse a la interacción entre la CNF y las fibras de celulosa favorecida, probablemente, por la reducción de las fuerzas electrostáticas repulsivas al aumentar la fuerza iónica del medio, lo que permite enlaces de hidrógeno entre la CNF y las fibras, a pesar de ser ambas aniónicas.
- La mejora del proceso drenaje se encuentra, muchas veces, en contradicción con la mejora de la formación de la hoja y de las propiedades mecánicas dependiendo del sistema de retención. Sin embargo, el uso de CNF puede contribuir a resolver este problema, utilizando el sistema de retención adecuado y su dosis óptima.
- El uso de chitosán como sistema de retención mejoró la resistencia a la tracción de la pasta reciclada incrementando en más de un 30% el índice de carga de rotura de la pasta reciclada en presencia de 1% M-CNF ó E-CNF, lo que permitiría utilizar el papel reciclado en aplicaciones con requerimientos mecánicos especiales.
- El uso de 0,5% de M-CNF fue suficiente para revertir el efecto negativo del sistema de retención tri-componente (SRT) en el índice de carga de rotura, sin afectar la velocidad de drenaje de la pasta. Por otra parte, el uso del SRT y 1,5% de M-CNF aumentó la resistencia a la tracción de la pasta reciclada en más de un 10%, favoreciendo además el tiempo de drenaje de la pasta.
- Aunque la presencia de CNF y dosis bajas de AC mejoraron la resistencia a la tracción del papel reciclado, cuando la dosis de AC se incrementó para favorecer el proceso de drenaje, la mayor interacción entre el AC y la CNF provocaron una disminución del índice de carga de rotura de la hoja. Por lo tanto, el AC podría ser combinado a bajas dosis con la CNF, pero otro sistema de retención sería conveniente para mejorar el drenaje.
- En ausencia de CNF, todos los sistemas de retención interaccionaron con la MDC aumentando el PZ de la suspensión. Además, se comprobó que, en ausencia de MDC, todos los sistemas de retención interaccionaron también con la CNF, siendo el AC el sistema de retención que mayor

interacción tuvo con la CNF. Por otro lado, cuando la CNF se suspendió en la fracción de MDC en ausencia de sistema de retención, el PZ aumentó y se observó visualmente la formación de flóculos confirmando así la interacción entre ambas a pesar de su anionicidad.

- El blanqueo de la pasta previo a la oxidación catalítica con TEMPO y a la homogeneización aumentó el rendimiento de nanofibrilación, la DC y la transmitancia de las suspensiones de CNF, ya que evitó el consumo de NaClO por parte de la lignina, consiguiendo una mayor eficacia en la oxidación catalítica de la celulosa, incrementando el contenido de grupos carboxílicos y obteniendo suspensiones más nanofibriladas y aniónicas. Sin embargo, el efecto final sobre las propiedades del papel fue independiente del grado de oxidación con TEMPO y, por tanto, de la calidad de la CNF que siempre fue mayor al aumentar la dosis de NaClO. El pretratamiento de refino a alta consistencia antes de la oxidación catalítica con TEMPO aumenta el número de incómodos en la suspensión de CNF que interfieren en las interacciones con las fibras limitando la acción de refuerzo de la CNF y perjudicando el proceso de drenaje.
- El efecto de CNF sobre la resistencia a la tracción y el drenaje de los papeles reciclados no está directamente relacionado con las propiedades de la suspensión de CNF; tales como, transmitancia, contenido en grupos carboxílicos, demanda catiónica o grado de polimerización; ya que una mayor calidad en la CNF no siempre permite obtener mejores incrementos en la resistencia a la tracción. Sin embargo, la selección óptima del sistema de retención, la ausencia de impurezas en la suspensión de CNF y la morfología de las nanofibras puede mejorar la resistencia del papel evitando el deterioro en el proceso de drenaje.
- El blanqueo de la pasta de tallos de maíz con NaClO como único pretratamiento previo a la homogeneización permite obtener CNF capaz de incrementar hasta un 10% el índice de carga de rotura sin perjudicar el tiempo de drenaje de la pasta reciclada. Esta estrategia permite reducir el coste de producción de la CNF y el impacto medioambiental, ya que el blanqueo no requiere reactivo TEMPO.
- La producción de CNF *in situ* a partir de fibras recicladas para su aplicación en la mejora de la resistencia de papeles reciclados constituye una estrategia novedosa que permitiría un importante ahorro de costes de transporte con respecto a los métodos utilizados actualmente, evitando, además, los efectos negativos relativos a la dispersión de la CNF en la suspensión de pasta. Por otro lado, también permitiría controlar en línea las propiedades de la CNF y ajustarlas a los requerimientos de calidad del proceso productivo.

Esta Tesis Doctoral también ha permitido encontrar **nuevas aplicaciones de la CNF** en la industria papelera mejorando tanto la calidad de impresión de los papeles reciclados como el tratamiento de las aguas de proceso, cuyas principales conclusiones son las que se indican a continuación:

1. La CNF tiene un gran potencial como agente de control del “linting” en papeles de impresión reciclados con alto contenido en cargas. Una dosis de 1,5% E-CNF redujo entre un 19 y un 47% el índice de “linting”. Además, la presencia de CNF incrementó la retención total de sólidos y de cargas en la hoja sin que el proceso de drenaje se viera prácticamente afectado.

La floculación de las cargas no es el mecanismo responsable de la reducción de “linting” sino la presencia de la CNF, independientemente de que las cargas hayan sido pre-floculadas o no con las nanofibras. La CNF favorece que las cargas presentes en la pasta reciclada permanezcan

retenidas dentro de la estructura fibrosa reduciendo su tendencia a desprenderse de la superficie de la hoja al aplicar fuerzas superficiales.

2. La CNF puede ser utilizada en la eliminación de tintas en base acuosa presentes en las aguas de proceso a través de su combinación con la cPAM. El sistema dual basado primero en la adición de CNF y luego de cPAM fue el mejor tratamiento para la decoloración de las tintas flexográficas. Las dosis óptimas de cada tratamiento dual así como las reducciones en la concentración de tinta y en la turbidez fueron las siguientes: (a) dosis óptimas del tratamiento dual: 0,01% CNF+0,0075% cPAM (tinta azul) y 0,01% CNF+0,01% cPAM (tinta negra y amarilla); (b) reducción de la concentración de tinta: 100% (tinta azul), 87,5% (tinta negra) y 83,3% (tinta amarilla) y (c) reducción de la turbidez: 95% (tinta azul), 63,6% (tinta negra) y 89,3% (tinta amarilla).

Los ensayos de floculación y de Jar-test mostraron que la eliminación de las tintas en base acuosa se debió primero a la adsorción de la tinta sobre la CNF, sin producirse un aumento en el tamaño de las partículas, y posteriormente la cPAM floculó la CNF con la tinta adsorbida.

6 BIBLIOGRAFÍA

- Abbott, A.P., Bell, T.J., Handa, S. y Stoddart, B. (2006). "Cationic functionalisation of cellulose using a choline based ionic liquid analogue". *Green Chemistry* 8(9), 784-786.
- Abdul Khalil, H.P.S., Davoudpour, Y., Islam, M.N., Mustapha, A., Sudesh, K., Dungani, R. y Jawaid, M. (2014). "Production and modification of nanofibrillated cellulose using various mechanical processes: a review". *Carbohydrate polymers* 99, 649-65.
- Abe, K. y Yano, H. (2009). "Comparison of the characteristics of cellulose microfibril aggregates of wood, rice straw and potato tuber". *Cellulose* 16(6), 1017-1023.
- Abraham, E., Deepa, B., Pothan, L.A., Jacob, M., Thomas, S., Cvelbar, U. y Anandjiwala, R. (2011). "Extraction of nanocellulose fibrils from lignocellulosic fibres: A novel approach". *Carbohydrate Polymers* 86(4), 1468-1475.
- Adel, A.M., El-Wahab, Z.H.A., Ibrahim, A.A. y Al-Shemy, M.T. (2011). "Characterization of microcrystalline cellulose prepared from lignocellulosic materials. Part II Physicochemical properties". *Carbohydrate Polymers* 83(2), 676-687.
- Ahola, S., Myllytie, P., Osterberg, M., Teerinen, T. y Laine, J. (2008). "Effect of polymer adsorption on cellulose nanofibril water binding capacity and aggregation". *Bioresources* 3(4), 1315-1328.
- Ain, R., Catino, J., Fan, J., Stevens, S. y Wright, R. (2002). "Effects of filler pigment type on the offset printability of supercalendered paper". *Pulp & Paper-Canada* 103(3), 40-44.

- Aksu, Z., Tatli, A.I. y Tunc, O. (2008). "A comparative adsorption/biosorption study of Acid Blue 161: Effect of temperature on equilibrium and kinetic parameter". *Chemical Engineering Journal* 142(1), 23-39.
- Alemdar, A. y Sain, M. (2008). "Isolation and characterization of nanofibers from agricultural residues - Wheat straw and soy hulls". *Bioresource Technology* 99(6), 1664-1671.
- Alidadi-Shamsabadi, M., Behzad, T., Bagheri, R. y Nari-Nasrabadi, B. (2015). "Preparation and characterization of low-density polyethylene/thermoplastic starch composites reinforced by cellulose nanofibers". *Polymer Composites* 36(12), 2309-2316.
- Alila, S., Besbes, I., Vilar, M.R., Mutjé, P. y Boufi, S. (2013). "Non-woody plants as raw materials for production of microfibrillated cellulose (MFC): A comparative study". *Industrial Crops and Products* 41, 250-259.
- Amiri, R., Begin, B., Deshaies, S. y Mozaffari, S. (2004). "Effects of wood and pulp quality on linting propensity". *Pulp & Paper-Canada* 105(6), 23-29.
- Ämmälä, A., Liimatainen, H., Burmeister, C. y Niinimäki, J. (2013). "Effect of TEMPO and periodate-chlorite oxidized nanofibrils on ground calcium carbonate flocculation and retention in sheet forming and on the physical properties of sheets". *Cellulose* 20(5), 2451-2460.
- Ankerfors, M. (2012). *Microfibrillated cellulose: Energy-efficient preparation techniques and key properties*, Royal Institute of Technology (KTH). Stockholm, Sweden.
- Aramwit, P. y Bang, N. (2014). "The characteristics of bacterial nanocellulose gel releasing silk sericin for facial treatment". *Bmc Biotechnology* 14, 11.
- Arsad, N.J. y Ngadi, N. (2014). "Chitosan-Grafted Nanocellulose Derived From Empty Fruit Bunch For Ethyl Orange Removal" in: *Process and Advanced Materials Engineering*, (Ed.) I. Ahmed, Vol. 625, Trans Tech Publications Ltd. Stafa-Zurich, pp. 784-787.
- Arslan, I. y Balcioglu, I.A. (2001). "Advanced oxidation of raw and biotreated textile industry wastewater with O₃, H₂O₂/UV-C and their sequential application". *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 76(1), 53-60.
- Ashori, A., Marashi, M., Ghasemian, A. y Afra, E. (2013). "Utilization of sugarcane molasses as a dry-strength additive for old corrugated container recycled paper". *Composites Part B: Engineering* 45(1), 1595-1600.
- Aspler, J., Bouchard, J., Hamad, W., Berry, R., Beck, S., Drolet, F. y Zou, X. (2013). "Review of nanocellulosic products and their applications" in: *Biopolymer Nanocomposites: Processing, properties, and applications*, (Eds.) A. Dufresne, S. Thomas, L.A. Pothan, Blackwell Science Publ, Osney Mead, Oxford, UK, 461-508.
- Aspler, J.S. (2003). "Linting and surface contamination: current status of newsprint and uncoated papers". TAGA 55th Annual Conference, Montreal, Canada.
- Asselman, T. y Garnier, G. (2000). "Dynamics of polymer-induced hetero-flocculation of wood fibres and fines". *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* 174(3), 297-306.
- Aulin, C., Ahola, S., Josefsson, P., Nishino, T., Hirose, Y., Osterberg, M. y Wagberg, L. (2009). "Nanoscale cellulose films with different crystallinities and mesostructures-their surface properties and interaction with water". *Langmuir* 25(13), 7675-7685.
- Aulin, C., Johansson, E., Wagberg, L. y Lindstrom, T. (2010a). "Self-organized films from cellulose I nanofibrils using the layer-by-Layer technique". *Biomacromolecules* 11(4), 872-882.
- Aulin, C., Netrval, J., Wagberg, L. y Lindstrom, T. (2010b). "Aerogels from nanofibrillated cellulose with tunable oleophobicity". *Soft Matter* 6(14), 3298-3305.

- Bajpai, P. (2012). "Brief description of the pulp and paper making process" in: *Biotechnology for Pulp and Paper Processing*, Springer, 7-14.
- Bajpai, P. (2013). "Pulp bleaching and bleaching effluents" in: *Bleach Plant Effluents from the Pulp and Paper Industry*, Springer, 13-19.
- Balea, A., Negro, C., Merayo, N., Campano, C., Blanco, A., Delgado-Aguilar, M. y Mutjé, P. (2016). "Celulosa nanofibrilada y su papel en la industria papelera". *Industria Química* 32, 58-63.
- Belhalfaoui, B., Aziz, A., Elandaloussi, E., Ouali, M.S. y De Menorval, L.C. (2009). "Succinate-bonded cellulose: A regenerable and powerful sorbent for cadmium-removal from spiked high-hardness groundwater". *Journal of Hazardous Materials* 169(1-3), 831-837.
- Besbes, I., Alila, S. y Boufi, S. (2011a). "Nanofibrillated cellulose from TEMPO-oxidized eucalyptus fibres: Effect of the carboxyl content". *Carbohydrate Polymers* 84(3), 975-983.
- Besbes, I., Vilar, M.R. y Boufi, S. (2011b). "Nanofibrillated cellulose from alfa, eucalyptus and pine fibres: Preparation, characteristics and reinforcing potential". *Carbohydrate Polymers* 86(3), 1198-1206.
- Bielecki, S., Kalinowska, H., Krystynowicz, A., Kubiak, K., Kolodziejczyk, M. y de Groeve, M. (2013). "Wound dressings and cosmetic materials from bacterial nanocellulose". *Crc Press-Taylor & Francis Group*, 6000 Broken Sound Parkway Nw, Ste 300, Boca Raton, Fl 33487-2742 USA.
- Biggs, S., Habgood, M., Jameson, G.J. y Yan, Y.D. (2000). "Aggregate structures formed via a bridging flocculation mechanism". *Chemical Engineering Journal* 80(1-3), 13-22.
- Blanco, A., Fuente, E., Negro, C., Monte, M.C. y Tijero, J. (2002a). "Focused beam reflectant measurement as a tool to measure flocculation". *TAPPI Journal* 1(10), 14-20.
- Blanco, A., Fuente, E., Negro, C. y Tijero, J. (2002b). "Flocculation monitoring: Focused beam reflectance measurement as a measurement tool". *Canadian Journal of Chemical Engineering* 80(4), 734-740.
- Blanco, A., Negro, C., Fuente, E. y Tijero, J. (2005). "Effect of shearing forces and flocculant overdose on filler flocculation mechanisms and floc properties". *Industrial & Engineering Chemistry Research* 44(24), 9105-9112.
- Blanco, A., Fuente, E., Monte, M.C., Cortes, N. y Negro, C. (2009). "Polymeric branched flocculant effect on the flocculation process of pulp suspensions in the papermaking industry". *Industrial & Engineering Chemistry Research* 48(10), 4826-4836.
- Blanco, A., Miranda, R. y Monte, M.C. (2013). "Extending the limits of paper recycling: improvements along the paper value chain". *Forest Systems* 22(3), 471-483.
- Bolaski, W., Gallatin, A. y Gallatin, J.C. (1962). "Enzymatic conversion of cellulosic fibers". *Patent U.S.* 3041246.
- Boufi, S. y Gandini, A. (2015). "Triticale crop residue: a cheap material for high performance nanofibrillated cellulose". *RSC Advances* 5, 3141-3151.
- Bremmell, K.E., Jameson, G.J. y Biggs, S. (1998). "Polyelectrolyte adsorption at the solid/liquid interface - Interaction forces and stability". *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* 139(2), 199-211.
- Brodin, F.W., Gregersen, O.W. y Syverud, K. (2014). "Cellulose nanofibrils: Challenges and possibilities as a paper additive or coating material - A review". *Nordic Pulp & Paper Research Journal* 29(1), 156-166.

- Brouillette, F., Morneau, D., Chabot, B. y Daneault, C. (2006). "Evaluation of new lint reduction additives in wood-containing paper manufacturing". *Pulp & Paper-Canada* 107(2), 47-50.
- Cadotte, M., Tellier, M.E., Blanco, A., Fuente, E., van de Ven, T.G.M. y Paris, J. (2007). "Flocculation, retention and drainage in papermaking: A comparative study of polymeric additives". *Canadian Journal of Chemical Engineering* 85(2), 240-248.
- Cai, X.L., Riedl, B. y Ait-Kadi, A. (2003). "Effect of surface-grafted ionic groups on the performance of cellulose-fiber-reinforced thermoplastic composites". *Journal of Polymer Science Part B- Polymer Physics* 41(17), 2022-2032.
- Caldeira, E., Piskin, E., Granadeiro, L., Silva, F. y Gouveia, I.C. (2013). "Biofunctionalization of cellulosic fibres with L-cysteine: Assessment of antibacterial properties and mechanism of action against *Staphylococcus aureus* and *Klebsiella pneumoniae*". *Journal of Biotechnology* 168(4), 426-435.
- Campano, C., Balea, A., Blanco, A. y Negro, C. (2016). "Enhancement of the fermentation process and properties of bacterial cellulose: A review". *Cellulose* 23(1), 57-91.
- Carpenter, A.W., de Lannoy, C.F. y Wiesner, M.R. (2015). "Cellulose nanomaterials in water treatment technologies". *Environmental Science & Technology* 49(9), 5277-5287.
- Cassano, R., Trombino, S., Ferrarelli, T., Barone, E., Arena, V., Mancuso, C. y Picci, N. (2010). "Synthesis, characterization, and anti-inflammatory activity of diclofenac-bound cotton fibers". *Biomacromolecules* 11(7), 1716-1720.
- Cassano, R., Trombino, S., Ferrarelli, T., Nicoletta, F.P., Mauro, M.V., Giraldi, C. y Picci, N. (2013). "Hemp fiber (*Cannabis sativa* L.) derivatives with antibacterial and chelating properties". *Cellulose* 20(1), 547-557.
- CEPI. (2015). "Key Statistics. European Pulp and Paper Industry". CEPI, Bruselas (Bélgica). <http://www.cepi.org/topics/recycling>.
- Cunha, A.G., Mougél, J.B., Cathala, B., Berglund, L.A. y Capron, I. (2014). "Preparation of double pickering emulsions stabilized by chemically tailored nanocelluloses". *Langmuir* 30(31), 9327-9335.
- Czaja, W., Romanovicz, D. y Brown, R.M. (2004). "Structural investigations of microbial cellulose produced in stationary and agitated culture". *Cellulose* 11(3-4), 403-411.
- Chaker, A., Alila, S., Mutjé, P., Vilar, M.R. y Boufi, S. (2013). "Key role of the hemicellulose content and the cell morphology on the nanofibrillation effectiveness of cellulose pulps". *Cellulose* 20(6), 2863-2875.
- Chaker, A., Mutjé, P., Vilar, M.R. y Boufi, S. (2014). "Agriculture crop residues as a source for the production of nanofibrillated cellulose with low energy demand". *Cellulose* 21(6), 4247-4259.
- Chakraborty, A., Sain, M. y Kortschot, M. (2005). "Cellulose microfibrils: A novel method of preparation using high shear refining and cryocrushing". *Holzforschung* 59(1), 102-107.
- Charles, G.E., Samson, G.E. y Peterson, R. (1966). "Determining the linting tendency of offset newsprint". *Pulp & Paper Magazine of Canada* 63(3C), 129-138.
- Chen, F.S., Huang, C. y Guo, Z. (2008). Study on the synthesis of polyvinylamine (PVAm) and its application in papermaking. China Light Industry Press, Beijing.
- Chen, W.S., Yu, H.P., Liu, Y.X., Chen, P., Zhang, M.X. y Hai, Y.F. (2011). "Individualization of cellulose nanofibers from wood using high-intensity ultrasonication combined with chemical pretreatments". *Carbohydrate Polymers* 83(4), 1804-1811.

- Chen, Y., Zhang, Y.M., Ke, F.Y., Zhou, J.H., Wang, H.P. y Liang, D.H. (2011). "Solubility of neutral and charged polymers in ionic liquids studied by laser light scattering". *Polymer* 52(2), 481-488.
- Cherian, B.M., Leao, A.L., de Souza, S.F., Thomas, S., Pothan, L.A. y Kottaisamy, M. (2010). "Isolation of nanocellulose from pineapple leaf fibres by steam explosion". *Carbohydrate Polymers* 81(3), 720-725.
- Chinga-Carrasco, G., Averianova, N., Gibadullin, M., Petrov, V., Leirset, I. y Syverud, K. (2013). "Micro-structural characterisation of homogeneous and layered MFC nano-composites". *Micron* 44, 331-338.
- Cho, B.-U., Ryu, J.-Y., Son, D.-J. y Song, B.-K. (2010). "Application of cationic PVAm - anionic PAM dry strength aids system on a kraft paper mill". *Polpu, Chongi Gisul* 42(3), 50-57.
- Dang, Z., Zhang, J.G. y Ragauskas, A.J. (2007). "Characterizing TEMPO-mediated oxidation of ECF bleached softwood kraft pulps". *Carbohydrate Polymers* 70(3), 310-317.
- Deepa, B., Abraham, E., Cherian, B.M., Bismarck, A., Blaker, J.J., Pothan, L.A., Leao, A.L., de Souza, S.F. y Kottaisamy, M. (2011). "Structure, morphology and thermal characteristics of banana nano fibers obtained by steam explosion". *Bioresource Technology* 102(2), 1988-1997.
- Delgado-Aguilar, M., González, I., Pèlach, M.A., De La Fuente, E., Negro, C. y Mutjé, P. (2015a). "Improvement of deinked old newspaper/old magazine pulp suspensions by means of nanofibrillated cellulose addition". *Cellulose* 22(1), 789-802.
- Delgado-Aguilar, M., González, I., Tarrés, Q., Alcalà, M., Pèlach, M.A. y Mutjé, P. (2015b). "Approaching a low-cost production of cellulose nanofibers for papermaking applications". *Bioresources* 10(3), 5345-5355.
- Delgado-Aguilar, M., Tarrés, Q., Puig, J., Boufi, S., Blanco, A. y Mutjé, P. (2015c). "Enzymatic refining and cellulose nanofiber addition in papermaking processes from recycled and deinked slurries". *Bioresources* 10(3), 5730-5743.
- Delgado-Aguilar, M., González, I., Tarrés, Q., Pèlach, M.A., Alcalà, M. y Mutjé, P. (2016). "The key role of lignin in the production of low-cost lignocellulosic nanofibres for papermaking applications". *Industrial Crops and Products* 86, 295-300.
- DiFlavio, J.L., Bertoia, R., Pelton, R. y Leduc, M. (2005). "The mechanism of polyvinylamine wet-strengthening". *Pulp and Paper Fundamental Research Society, in Fundamental Research Symposium: Advances in paper science and technology*; 1293-1316, Bury.
- Dinand, E., Chanzy, H. y Vignon, M.R. (1999). "Suspensions of cellulose microfibrils from sugar beet pulp". *Food Hydrocolloids* 13(3), 275-283.
- Du, C., Li, H.L., Li, B.Y., Liu, M.R. y Zhan, H.Y. (2016). "Characteristics and properties of cellulose nanofibers prepared by TEMPO oxidation of corn husk". *Bioresources* 11(2), 5276-5284.
- Dufresne, A., Cavaille, J.Y. y Vignon, M.R. (1997). "Mechanical behavior of sheets prepared from sugar beet cellulose microfibrils". *Journal of Applied Polymer Science* 64(6), 1185-1194.
- Dufresne, A., Dupeyre, D. y Vignon, M.R. (2000). "Cellulose microfibrils from potato tuber cells: Processing and characterization of starch-cellulose microfibril composites". *Journal of Applied Polymer Science* 76(14), 2080-2092.
- Edwards, J.V., Prevost, N., French, A., Concha, M., DeLucca, A. y Wu, Q. (2013). "Nanocellulose-based biosensors: design, preparation, and activity of peptide-linked cotton cellulose nanocrystals having fluorimetric and colorimetric elastase detection sensitivity". *Scientific Research Engineering* 5, 20-28.

- Eichhorn, S.J., Dufresne, A., Aranguren, M., Marcovich, N.E., Capadona, J.R., Rowan, S.J., Weder, C., Thielemans, W., Roman, M., Renneckar, S., Gindl, W., Veigel, S., Keckes, J., Yano, H., Abe, K., Nogi, M., Nakagaito, A.N., Mangalam, A., Simonsen, J., Benight, A.S., Bismarck, A., Berglund, L.A. y Peijs, T. (2010). "Review: current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites". *Journal of Materials Science* 45(1), 1-33.
- Ek, M. (2009). *Pulping chemistry and technology*. Walter de Gruyter.
- Eklund, D. y Lindström, T. (1991). "Paper Chemistry: an introduction". DT Paper Science Publications, Finland.
- El-Saied, H., El-Diwany, A.I., Basta, A.H., Atwa, N.A. y El-Ghwas, D.E. (2008). "Production and characterization of economical bacterial cellulose". *Bioresources* 3(4), 1196-1217.
- Elazzouzi-Hafraoui, S., Nishiyama, Y., Putaux, J.L., Heux, L., Dubreuil, F. y Rochas, C. (2008). "The shape and size distribution of crystalline nanoparticles prepared by acid hydrolysis of native cellulose". *Biomacromolecules* 9(1), 57-65.
- Eriksen, O., Syverud, K. y Gregersen, O. (2008). "The use of microfibrillated cellulose produced from kraft pulp as strength enhancer in TMP paper". *Nordic Pulp and Paper Research Journal* 23(3), 299-304.
- Esmaili, C., Abdi, M.M., Mathew, A.P., Jonoobi, M., Oksman, K. y Rezayi, M. (2015). "Synergy effect of nanocrystalline cellulose for the biosensing detection of glucose". *Sensors* 15(10), 24681-24697.
- Espinosa, E., Tarrés, Q., Delgado-Aguilar, M., González, I., Mutjé, P. y Rodríguez, A. (2016). "Suitability of wheat straw semichemical pulp for the fabrication of lignocellulosic nanofibres and their application to papermaking slurries". *Cellulose* 23(1), 837-852.
- Eyholzer, C., Bordeanu, N., Lopez-Suevos, F., Rentsch, D., Zimmermann, T. y Oksman, K. (2010). "Preparation and characterization of water-redispersible nanofibrillated cellulose in powder form". *Cellulose* 17(1), 19-30.
- Eyholzer, C., de Couraca, A.B., Duc, F., Bourban, P.E., Tingaut, P., Zimmermann, T., Manson, J.A.E. y Oksman, K. (2011). "Biocomposite hydrogels with carboxymethylated, nanofibrillated cellulose powder for replacement of the nucleus pulposus". *Biomacromolecules* 12(5), 1419-1427.
- Fan, A.X., Turro, N.J. y Somasundaran, P. (2000). "A study of dual polymer flocculation". *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* 162(1-3), 141-148.
- Fatehi, P., Tutus, A. y Xiao, H. (2009). "Cationic-modified PVA as a dry strength additive for rice straw fibers". *Bioresource Technology* 100(2), 749-755.
- Faul, A. y Putz, H.J. (2008). "European deinkability survey of printed products," *Wochenblatt Fur Papierfabrikation* 136(11-12), 595.
- Favier, V., Chanzy, H. y Cavaille, J.Y. (1995). "Polymer nanocomposites reinforced by cellulose whiskers". *Macromolecules* 28(18), 6365-6367.
- Fernandes, S.C.M., Sadocco, P., Aonso-Varona, A., Palomares, T., Eceiza, A., Silvestre, A.J.D., Mondragon, I. y Freire, C.S.R. (2013). "Bioinspired antimicrobial and biocompatible bacterial cellulose membranes obtained by surface functionalization with aminoalkyl groups". *ACS Applied Materials & Interfaces* 5(8), 3290-3297.
- Fernandez, E.O. y Hodgson, K.T. (2013). "Deinking flexographic-printed papers: Destabilization of flexographic ink dispersions with copper compounds". *TAPPI Journal* 12(11), 29-35.

- Ferrer, A., Quintana, E., Filpponen, I., Solala, I., Vidal, T., Rodriguez, A., Laine, J. y Rojas, O.J. (2012). "Effect of residual lignin and heteropolysaccharides in nanofibrillar cellulose and nanopaper from wood fibers". *Cellulose* 19(6), 2179-2193.
- Fillat, U., de Eugenio, L.I. y Martinez, M.J. (2015). "Assessing enzymatic deinking for secondary fibers paper recycling in the presence of flexographic inks". *Chemical Engineering Journal* 260, 486-491.
- Floury, J., Bellettre, J., Legrand, J. y Desrumaux, A. (2004). "Analysis of a new type of high pressure homogeniser. A study of the flow pattern". *Chemical Engineering Science* 59(4), 843-853.
- Fortunato, G., Zimmermann, T., Lubben, J., Bordeanu, N. y Hufenus, R. (2012). "Reinforcement of polymeric submicrometer-sized fibers by microfibrillated cellulose". *Macromolecular Materials and Engineering* 297(6), 576-584.
- Fu, Y.Z. y Viraraghavan, T. (2003). "Column studies for biosorption of dyes from aqueous solutions on immobilised *Aspergillus niger* fungal biomass". *Water Sa* 29(4), 465-472.
- Fuente, E. (2004). "Mecanismos y cinética de los procesos de floculación en la fabricación de papel". Tesis Doctoral, Complutense University of Madrid.
- Gao, Q.Y., Shen, X.Y. y Lu, X.K. (2011). "Regenerated bacterial cellulose fibers prepared by the NMMO center dot H₂O process". *Carbohydrate Polymers* 83(3), 1253-1256.
- Gardner, D.J., Oporto, G.S., Mills, R. y Samir, M. (2008). "Adhesion and surface issues in cellulose and nanocellulose". *Journal of Adhesion Science and Technology* 22(5-6), 545-567.
- Gebald, C., Wurzbacher, J.A., Tingaut, P., Zimmermann, T. y Steinfeld, A. (2011). "Amine-based nanofibrillated cellulose as adsorbent for CO₂ capture from air". *Environmental Science & Technology* 45(20), 9101-9108.
- Gecol, H., Scamehorn, J.F., Christian, S.D. y Riddell, F.E. (2003). "Use of surfactants to remove solvent-based inks from plastic films". *Colloid and Polymer Science* 281(12), 1172-1177.
- Genc, N. (2004). "Photocatalytic oxidation of a reactive azo dye and evaluation of the biodegradability of photocatalytically treated and untreated dye". *Water Sa* 30(3), 399-405.
- Geng, A.L., Xin, F.X. y Ip, J.Y. (2012). "Ethanol production from horticultural waste treated by a modified organosolv method". *Bioresource Technology* 104, 715-721.
- George, J., Kumar, R., Sajeevkumar, V.A., Ramana, K.V., Rajamanickam, R., Abhishek, V., Nadasabapathy, S. y Siddaramaiah. (2014). "Hybrid HPMC nanocomposites containing bacterial cellulose nanocrystals and silver nanoparticles". *Carbohydrate Polymers* 105, 285-292.
- Ghasemian, A., Ghaffari, M. y Ashori, A. (2012). "Strength-enhancing effect of cationic starch on mixed recycled and virgin pulps". *Carbohydrate Polymers* 87(2), 1269-1274.
- Gindl, W. y Keckes, J. (2004). "Tensile properties of cellulose acetate butyrate composites reinforced with bacterial cellulose". *Composites Science and Technology* 64(15), 2407-2413.
- Gomez, C., Serpa, A., Velasquez-Cock, J., Ganán, P., Castro, C., Velez, L. y Zuluaga, R. (2016). "Vegetable nanocellulose in food science: A review". *Food Hydrocolloids* 57, 178-186.
- González, I., Boufi, S., Pèlach, M.A., Alcalà, M., Vilaseca, F. y Mutjé, P. (2012). "Nanofibrillated cellulose as paper additive in eucalyptus pulps". *Bioresources* 7(4), 5167-5180.
- González, I., Vilaseca, F., Alcalà, M., Pèlach, M.A., Boufi, S. y Mutjé, P. (2013). "Effect of the combination of biobeating and NFC on the physico-mechanical properties of paper". *Cellulose* 20(3), 1425-1435.

- Guimond, R., Chabot, B., Law, K.-N. y Daneault, C. (2010). "The use of cellulose nanofibres in papermaking". *Journal of Pulp and Paper Science* 36(1), 55.
- Habibi, Y., Chanzy, H. y Vignon, M.R. (2006). "TEMPO-mediated surface oxidation of cellulose whiskers". *Cellulose* 13(6), 679-687.
- Habibi, Y., Lucia, L.A. y Rojas, O.J. (2010). "Cellulose nanocrystals: Chemistry, self-Assembly, and applications". *Chemical Reviews* 110(6), 3479-3500.
- Hajaligol, M., Waymack, B. y Kellogg, D. (2001). "Low temperature formation of aromatic hydrocarbon from pyrolysis of cellulosic materials". *Fuel* 80(12), 1799-1807.
- Hebeish, A., Farag, S., Sharaf, S. y Shaheen, T.I. (2016). "Advancement in conductive cotton fabrics through in situ polymerization of polypyrrole-nanocellulose composites". *Carbohydrate Polymers* 151, 96-102.
- Heinze, T. y Koschella, A. (2005). "Carboxymethyl ethers of cellulose and starch - A review". *Macromolecular Symposia* 223, 13-39.
- Henriksson, M., Henriksson, G., Berglund, L. y Lindström, T. (2007). "An environmentally friendly method for enzyme-assisted preparation of microfibrillated cellulose (MFC) nanofibers". *European Polymer Journal* 43(8), 3434-3441.
- Henriksson, M., Berglund, L.A., Isaksson, P., Lindström, T. y Nishino, T. (2008). "Cellulose nanopaper structures of high toughness". *Biomacromolecules* 9, 1579-1585.
- Herrick, F.W., Casebier, R.L., Hamilton, J.K. y Sandberg, K.R. (1983). "Microfibrillated cellulose: morphology and accessibility". *J Appl Polym Sci Appl Polym Symp* 37, 797-813.
- Hettrich, K., Pinnow, M., Volkert, B., Passauer, L. y Fischer, S. (2014). "Novel aspects of nanocellulose". *Cellulose* 21(4), 2479-2488.
- Heux, L., Dinand, E. y Vignon, M.R. (1999). "Structural aspects in ultrathin cellulose microfibrils followed by C-13 CP-MAS NMR". *Carbohydrate Polymers* 40(2), 115-124.
- Hietala, M., Mathew, A.P. y Oksman, K. (2013). "Bionanocomposites of thermoplastic starch and cellulose nanofibers manufactured using twin-screw extrusion". *European Polymer Journal* 49(4), 950-956.
- Hii, C., Gregersen, O.W., Chinga-Carrasco, G. y Eriksen, O. (2012). "The effect of MFC on the pressability and paper properties of TMP and GCC based sheets". *Nordic Pulp & Paper Research Journal* 27(2), 388-396.
- Ho, T.T.T., Zimmermann, T., Hauert, R. y Caseri, W. (2011). "Preparation and characterization of cationic nanofibrillated cellulose from etherification and high-shear disintegration processes". *Cellulose* 18(6), 1391-1406.
- Hoc, M. (2010). "The phenomenon of linting in newsprint printing - Literature review". *Innventia Report N°: 107, NRP47*. September 2010.
- Hoeng, F., Denneulin, A. y Bras, J. (2016). "Use of nanocellulose in printed electronics: a review". *Nanoscale* 8(27), 13131-13154.
- Hu, W.L., Chen, S.Y., Yang, J.X., Li, Z. y Wang, H.P. (2014). "Functionalized bacterial cellulose derivatives and nanocomposites". *Carbohydrate Polymers* 101, 1043-1060.
- Huang, Y., Zhu, C.L., Yang, J.Z., Nie, Y., Chen, C.T. y Sun, D.P. (2014). "Recent advances in bacterial cellulose". *Cellulose* 21(1), 1-30.

- Huang, Z.M., Zhang, Y.Z., Kotaki, M. y Ramakrishna, S. (2003). "A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites". *Composites Science and Technology* 63(15), 2223-2253.
- Hubbe, M.A., Venditti, R.A. y Rojas, O.J. (2007). "What happens to cellulosic fibers during papermaking and recycling? A review". *Bioresources* 2(4), 739-788.
- Ifuku, S. (2014). "Chitin and chitosan nanofibers: Preparation and chemical modifications". *Molecules* 19(11), 18367-18380.
- Iguchi, M., Yamanaka, S. y Budhiono, A. (2000). "Bacterial cellulose - a masterpiece of nature's arts". *Journal of Materials Science* 35(2), 261-270.
- Ionides, G.N. (1984). "The linting tendency of newsprint - A general review". *Paperi Ja Puu-Paper and Timber* 66(4), 298.
- Isogai, A. (2009). "Individualization of nano-sized plant cellulose fibrils achieved by direct surface carboxylation using TEMPO catalyst". Paper presented at the 2009 International Conference on Nanotechnology for the Forest Products Industry, Edmonton, AB, Canada, June 23–26.
- Isogai, A., Saito, T. y Fukuzumi, H. (2011). "TEMPO-oxidized cellulose nanofibers". *Nanoscale* 3(1), 71-85.
- Iwamoto, S., Nakagaito, A.N., Yano, H. y Nogi, M. (2005). "Optically transparent composites reinforced with plant fiber-based nanofibers". *Applied Physics a-Materials Science & Processing* 81(6), CP8-1112.
- Iwamoto, S., Nakagaito, A.N. y Yano, H. (2007). "Nano-fibrillation of pulp fibers for the processing of transparent nanocomposites". *Applied Physics a-Materials Science & Processing* 89(2), 461-466.
- Iwamoto, S., Kai, W.H., Isogai, A. y Iwata, T. (2009). "Elastic modulus of single cellulose microfibrils from tunicate measured by atomic force microscopy". *Biomacromolecules* 10(9), 2571-2576.
- Iwatake, A., Nogi, M. y Yano, H. (2008). "Cellulose nanofiber-reinforced polylactic acid". *Composites Science and Technology* 68(9), 2103-2106.
- Jacquet, N., Vanderghem, C., Danthine, S., Blecker, C. y Paquot, M. (2013). "Influence of homogenization treatment on physicochemical properties and enzymatic hydrolysis rate of pure cellulose fibers". *Applied Biochemistry and Biotechnology* 169(4), 1315-1328.
- Jafary, R., Mehrizi, M.K., Hekmatimoghaddam, S.H. y Jebali, A. (2015). "Antibacterial property of cellulose fabric finished by allicin-conjugated nanocellulose". *Journal of the Textile Institute* 106(7), 683-689.
- Jahangiri, P., Logawa, B., Korehei, R., Hodgson, M., Martinez, D.M. y Olson, J.A. (2016). "On acoustical properties of novel foam-formed cellulose-based material". *Nordic Pulp & Paper Research Journal* 31(1), 14-19.
- Janardhnan, S. y Sain, M.M. (2006). "Isolation of cellulose microfibrils - An enzymatic approach". *Bioresources* 1(2), 176-188.
- Janardhnan, S. y Sain, M. (2011). "Bio-treatment of natural fibers in isolation of cellulose nanofibres: impact of pre-refining of fibers on bio-treatment efficiency and nanofiber yield". *Journal of Polymers and the Environment* 19(3), 615-621.
- Jin, L.Q., Wei, Y.W., Xu, Q.H., Yao, W.R. y Cheng, Z.L. (2014). "Cellulose nanofibers prepared from TEMPO-oxidation of kraft pulp and its flocculation effect on kaolin clay". *Journal of Applied Polymer Science* 131(12), 8.

- Jonoobi, M., Mathew, A.P., Abdi, M.M., Makinejad, M.D. y Oksman, K. (2012). "A comparison of modified and unmodified cellulose nanofiber reinforced polylactic acid (PLA) prepared by twin screw extrusion". *Journal of Polymers and the Environment* 20(4), 991-997.
- Jonoobi, M., Oladi, R., Davoudpour, Y., Oksman, K., Dufresne, A., Hamzeh, Y. y Davoodi, R. (2015). "Different preparation methods and properties of nanostructured cellulose from various natural resources and residues: A review". *Cellulose* 22(2), 935-969.
- Jorfi, M. y Foster, E.J. (2015). "Recent advances in nanocellulose for biomedical applications". *Journal of Applied Polymer Science* 132(14), 19.
- Josset, S., Orsolini, P., Siqueira, G., Tejado, A., Tingaut, P. y Zimmermann, T. (2014). "Energy consumption of the nanofibrillation of bleached pulp, wheat straw and recycled newspaper through a grinding process". *Nordic Pulp & Paper Research Journal* 29(1), 167-175.
- Kacha, S., Derriche, Z. y Elmaleh, S. (2003). "Equilibrium and kinetics of color removal from dye solutions with bentonite and polyaluminum hydroxide". *Water Environment Research* 75(1), 15-20.
- Kalia, S., Boufi, S., Celli, A. y Kango, S. (2014). "Nanofibrillated cellulose: surface modification and potential applications". *Colloid and Polymer Science* 292(1), 5-31.
- Khalil, H., Davoudpour, Y., Islam, M.N., Mustapha, A., Sudesh, K., Dungani, R. y Jawaid, M. (2014). "Production and modification of nanofibrillated cellulose using various mechanical processes: A review". *Carbohydrate Polymers* 99, 649-665.
- Khawas, P. y Deka, S.C. (2016). "Isolation and characterization of cellulose nanofibers from culinary banana peel using high-intensity ultrasonication combined with chemical treatment". *Carbohydrate Polymers* 137, 608-616.
- Kim, J.H., Shim, B.S., Kim, H.S., Lee, Y.J., Min, S.K., Jang, D., Abas, Z. y Kim, J. (2015). "Review of Nanocellulose for Sustainable Future Materials". *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing-Green Technology* 2(2), 197-213.
- Kim, S.W., Han, S.O., Sim, I.N., Cheon, J.Y. y Park, W.H. (2015). "Fabrication and Characterization of Cellulose Acetate/Montmorillonite Composite Nanofibers by Electrospinning". *Journal of Nanomaterials*, 8.
- Kim, T.H., Park, C., Shin, E.B. y Kim, S. (2004). "Decolorization of disperse and reactive dye solutions using ferric chloride". *Desalination* 161(1), 49-58.
- Kim, U.J. y Kuga, S. (2001). "Ion-exchange chromatography by dicarboxyl cellulose gel". *Journal of Chromatography A* 919(1), 29-37.
- Klemm, D., Schumann, D., Udhardt, U. y Marsch, S. (2001). "Bacterial synthesized cellulose - artificial blood vessels for microsurgery". *Progress in Polymer Science* 26(9), 1561-1603.
- Kolakovic, R., Peltonen, L., Laaksonen, T., Putkisto, K., Laukkanen, A. y Hirvonen, J. (2011). "Spray-dried cellulose nanofibers as novel tablet excipient". *Aaps Pharmscitech* 12(4), 1366-1373.
- Korhonen, J.T., Kettunen, M., Ras, R.H.A. y Ikkala, O. (2011). "Hydrophobic nanocellulose aerogels as floating, sustainable, reusable, and recyclable oil absorbents". *ACS Applied Materials & Interfaces* 3(6), 1813-1816.
- Lahtinen, P., Liukkonen, S., Pere, J., Sneek, A. y Kangas, H. (2014). "A Comparative study of fibrillated fibers from different mechanical and chemical Pulps". *Bioresources* 9(2), 2115-2127.
- Laleg, M. y Pikulik, II. (1991). "Improving machine runnability and paper properties by a polymeric additive". *Journal of Pulp and Paper Science* 17(6), J206-J216.

- Larsson, P.A., Berglund, L.A. y Wagberg, L. (2014). "Highly ductile fibres and sheets by core-shell structuring of the cellulose nanofibrils". *Cellulose* 21(1), 323-333.
- Latour, I., Miranda, R., Carceller, R. y Blanco, A. (2016). "Efficiency of polyaluminum nitrate sulfate-polyamine hybrid coagulants for silica removal". *Desalination and Water Treatment* In press, 1-12.
- Lavoine, N., Desloges, I., Dufresne, A. y Bras, J. (2012). "Microfibrillated cellulose - Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review". *Carbohydrate Polymers* 90(2), 735-764.
- Lavoine, N., Desloges, I. y Bras, J. (2014). "Microfibrillated cellulose coatings as new release systems for active packaging". *Carbohydrate Polymers* 103, 528-537.
- Lee, K.Y., Aitomaki, Y., Berglund, L.A., Oksman, K. y Bismarck, A. (2014). "On the use of nanocellulose as reinforcement in polymer matrix composites". *Composites Science and Technology* 105, 15-27.
- Li, C.Y., Tang, Y.J., Wu, S. y Xue, G.X. (2010). "Change of chemical compositions of recycled OCC pulp and the fiber damage characterization". *Paper and Papermaking* 29(7), 25-28.
- Li, D. y Xia, Y.N. (2004). "Electrospinning of nanofibers: Reinventing the wheel?". *Advanced Materials* 16(14), 1151-1170.
- Li, D.S., Liu, Z.Y., Al-Haik, M., Tehrani, M., Murray, F., Tannenbaum, R. y Garmestani, H. (2010). "Magnetic alignment of cellulose nanowhiskers in an all-cellulose composite". *Polymer Bulletin* 65(6), 635-642.
- Li, J.H., Wei, X.Y., Wang, Q.H., Chen, J.C., Chang, G., Kong, L.X., Su, J.B. y Liu, Y.H. (2012). "Homogeneous isolation of nanocellulose from sugarcane bagasse by high pressure homogenization". *Carbohydrate Polymers* 90(4), 1609-1613.
- Li, M., Wang, L.J., Li, D., Cheng, Y.L. y Adhikari, B. (2014). "Preparation and characterization of cellulose nanofibers from de-pectinated sugar beet pulp". *Carbohydrate Polymers* 102, 136-143.
- Liimatainen, H., Visanko, M., Sirvio, J.A., Hormi, O.E.O. y Niinimäki, J. (2012). "Enhancement of the nanofibrillation of wood cellulose through sequential periodate-chlorite oxidation". *Biomacromolecules* 13(5), 1592-1597.
- Liimatainen, H., Ezekiel, N., Sliz, R., Ohenoja, K., Sirvio, J.A., Berglund, L., Hormi, O. y Niinimäki, J. (2013a). "High-strength nanocellulose-talc hybrid barrier films". *ACS Applied Materials & Interfaces* 5(24), 13412-13418.
- Liimatainen, H., Visanko, M., Sirvio, J., Hormi, O. y Niinimäki, J. (2013b). "Sulfonated cellulose nanofibrils obtained from wood pulp through regioselective oxidative bisulfite pre-treatment". *Cellulose* 20(2), 741-749.
- Liimatainen, H., Suopajarvi, T., Sirvio, J., Hormi, O. y Niinimäki, J. (2014). "Fabrication of cationic cellulosic nanofibrils through aqueous quaternization pretreatment and their use in colloid aggregation". *Carbohydrate Polymers* 103, 187-192.
- Lin, N. y Dufresne, A. (2014). "Nanocellulose in biomedicine: Current status and future prospect". *European Polymer Journal* 59, 302-325.
- Lindström, T., Wagberg, L. y Larsson, T. (2005). "On the nature of joint strength in paper - A review of dry and wet strength resins used in paper manufacturing". *Pulp & Paper Fundamental Research Society, Bury*.
- Lindström, T. (2014). "Horizon 2020 Expert Paper: Bio-based materials: opportunities for challenge-led innovation". *Horizon 2020 Expert Paper report*.

- Lindström, T., Aulin, C., Gimåker, M. y Persson, T. (2014). "The emergence of practical nanocellulose applications for a more sustainable paper/board industry". *Journal of Indian Pulp and Paper Technical Association* 26, 53-61.
- Liu, A.D. y Berglund, L.A. (2013). "Fire-retardant and ductile clay nanopaper biocomposites based on montmorillonite in matrix of cellulose nanofibers and carboxymethyl cellulose". *European Polymer Journal* 49(4), 940-949.
- Liu, J., Korpinen, R., Mikkonen, K.S., Willfor, S. y Xu, C.L. (2014). "Nanofibrillated cellulose originated from birch sawdust after sequential extractions: a promising polymeric material from waste to films". *Cellulose* 21(4), 2587-2598.
- Liu, W., Ni, Y. y Xiao, H.J. (2003). "Cationic montmorillonite: Preparation and synergy with anionic polymer in filler flocculation". *Journal of Pulp and Paper Science* 29(5).
- Lu, S.J., Liu, R.X. y Sun, X.M. (2002). "A study on the synthesis and application of an inverse emulsion of amphoteric polyacrylamide as a retention aid in papermaking". *Journal of Applied Polymer Science* 84(2), 343-350.
- Lu, X.K. y Shen, X.Y. (2011). "Solubility of bacteria cellulose in zinc chloride aqueous solutions". *Carbohydrate Polymers* 86(1), 239-244.
- Luna-Martinez, J.F., Hernandez-Uresti, D.B., Reyes-Melo, M.E., Guerrero-Salazar, C.A., Gonzalez-González, V.A. y Sepulveda-Guzman, S. (2011). "Synthesis and optical characterization of ZnS-sodium carboxymethyl cellulose nanocomposite films". *Carbohydrate Polymers* 84(1), 566-570.
- Luong, N.D., Korhonen, J.T., Soininen, A.J., Ruokolainen, J., Johansson, L.S. y Seppala, J. (2013). "Processable polyaniline suspensions through in situ polymerization onto nanocellulose". *European Polymer Journal* 49(2), 335-344.
- Ma, H., Zhou, B., Li, H.S., Li, Y.Q. y Ou, S.Y. (2011). "Green composite films composed of nanocrystalline cellulose and a cellulose matrix regenerated from functionalized ionic liquid solution". *Carbohydrate Polymers* 84(1), 383-389.
- Maatar, W., Alila, S. y Boufi, S. (2013). "Cellulose based organogel as an adsorbent for dissolved organic compounds". *Industrial Crops and Products* 49, 33-42.
- Malainine, M.E., Dufresne, A., Dupeyre, D., Mahrouz, M., Vuong, R. y Vignon, M.R. (2003). "Structure and morphology of cladodes and spines of *Opuntia ficus-indica*. Cellulose extraction and characterisation". *Carbohydrate Polymers* 51(1), 77-83.
- Malainine, M.E., Mahrouz, M. y Dufresne, A. (2005). "Thermoplastic nanocomposites based on cellulose microfibrils from *Opuntia ficus-indica* parenchyma cell". *Composites Science and Technology* 65(10), 1520-1526.
- Mandal, A. y Chakrabarty, D. (2011). "Isolation of nanocellulose from waste sugarcane bagasse (SCB) and its characterization". *Carbohydrate Polymers* 86, 1291– 1299.
- Mangin, P.J. (1987). "A review of offset linting evaluation". *Proceedings of the Technical Association of the Graphic Arts, Rochester, New York*, 397.
- Manninen, M., Kajanto, I., Happonen, J. y Paltakari, J. (2011). "The effect of microfibrillated cellulose addition on drying shrinkage and dimensional stability of wood-free paper". *Nordic Pulp & Paper Research Journal* 26(3), 297-305.
- Marais, A. y Wagberg, L. (2012). "The use of polymeric amines to enhance the mechanical properties of lignocellulosic fibrous networks". *Cellulose* 19(4), 1437-1447.

- Marx-Figini, M. (1978). "Significance of the intrinsic viscosity ratio of unsubstituted and nitrated cellulose in different solvents". *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* 72(1), 161-171.
- Mathew, A.P., Karim, Z., Liu, P. y Oksman, K. (2014). "Nanocellulose as functional material for water cleaning". *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* 247, 1.
- Medeiros, E.S., Mattoso, L.H.C., Ito, E.N., Gregorski, K.S., Robertson, G.H., Offeman, R.D., Wood, D.F., Orts, W.J. y Imam, S.H. (2008). "Electrospun Nanofibers of Poly(vinyl alcohol) Reinforced with Cellulose Nanofibrils". *Journal of Biobased Materials and Bioenergy* 2(3), 231-242.
- Miranda, R., Bobu, E., Grossmann, H., Stawicki, B. y Blanco, A. (2010). "Factors influencing a higher use of recovered paper in the european paper industry". *Cellulose Chemistry and Technology* 44(10), 419-430.
- Miranda, R., Monte, M.C. y Blanco, A. (2013). "Analysis of the quality of the recovered paper from commingled collection systems". *Resources Conservation and Recycling* 72, 60-66.
- Miranda, R., Nicu, R., Bobu, E. y Blanco, A. (2016). "Efficiency of chitosan and their combination with bentonite as retention aids in papermaking". *Bioresources* 11(4), 10448-10468.
- Mishra, S.P., Manent, A.S., Chabot, B. y Daneault, C. (2012). "Production of nanocellulose from native cellulose - Various options utilizing ultrasound". *Bioresources* 7(1), 422-436.
- Miyanishi, T. y Miyagi, M. (1992). "The effects of fines on offset newsprint linting". *TAPPI Journal* 75(5), 75-80.
- Mohite, B.V. y Patil, S.V. (2014). "A novel biomaterial: bacterial cellulose and its new era applications". *Biotechnology and Applied Biochemistry* 61(2), 101-110.
- Moller, K.T.B., Weidemuller, J., Menzel, P., Walther, K., Falter, K., Sporing, G., Meiner, M. y Axell, O. (1995). "Factors Influencing linting in offset printing of newsprint". 49th APPITA Annual General Conference.
- Moon, R.J., Martini, A., Nairn, J., Simonsen, J. y Youngblood, J. (2011). "Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites". *Chemical Society Reviews* 40(7), 3941-3994.
- Moral, A., Monte, M.C., Cabeza, E. y Blanco, A. (2010). "Morphological characterization of pulps to control paper properties". *Cellulose Chemistry and Technology* 44(10), 473-480.
- Moran, J.I., Alvarez, V.A., Cyras, V.P. y Vazquez, A. (2008). "Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers". *Cellulose* 15(1), 149-159.
- Morseburg, K. y Chinga-Carrasco, G. (2009). "Assessing the combined benefits of clay and nanofibrillated cellulose in layered TMP-based sheets". *Cellulose* 16(5), 795-806.
- Munk, M., Brandao, H.M., Nowak, S., Mouton, L., Gern, J.C., Guimaraes, A.S., Yepremian, C., Coute, A., Raposo, N.R.B., Marconcini, J.M. y Brayner, R. (2015). "Direct and indirect toxic effects of cotton-derived cellulose nanofibres on filamentous green algae". *Ecotoxicology and Environmental Safety* 122, 399-405.
- Nair, S.S. y Yan, N. (2015). "Bark derived submicron-sized and nano-sized cellulose fibers: From industrial waste to high performance materials". *Carbohydrate Polymers* 134, 258-266.
- Nakagaito, A.N. y Yano, H. (2004). "The effect of morphological changes from pulp fiber towards nano-scale fibrillated cellulose on the mechanical properties of high-strength plant fiber based composites". *Applied Physics a-Materials Science & Processing* 78(4), 547-552.
- Nazhad, M.M. y Sodtivarakul, S. (2004). "OCC pulp fractionation - A comparative study of fractionated and unfractionated stock". *TAPPI Journal* 3(1), 15-15.

- Nazhad, M.M. (2005). "Recycled fiber quality - A review". *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 11(3), 314-329.
- Nechyporchuk, O., Pignon, F. y Belgacem, M.N. (2015). "Morphological properties of nanofibrillated cellulose produced using wet grinding as an ultimate fibrillation process". *Journal of Materials Science* 50(2), 531-541.
- Nechyporchuk, O., Naceur Belgacem, M. y Bras, J. (2016). "Production of cellulose nanofibrils: A review of recent advances". *Industrial Crops and Products*. In press.
- Noonpui, S., Thiravetyan, P., Nakbanpote, W. y Netpradit, S. (2010). "Color removal from water-based ink wastewater by bagasse fly ash, sawdust fly ash and activated carbon". *Chemical Engineering Journal* 162(2), 503-508.
- Norell, M., Johansson, K. y Persson, M. (1999). "Retention and drainage. Papermaking Science and Technology, Book 4: Papermaking Chemistry". 43-81.
- Oksman, K., Aitomaki, Y., Mathew, A.P., Siqueira, G., Zhou, Q., Butylina, S., Tanpichai, S., Zhou, X.J. y Hooshmand, S. (2016). "Review of the recent developments in cellulose nanocomposite processing". *Composites Part a-Applied Science and Manufacturing* 83, 2-18.
- Olivera, S., Muralidhara, H.B., Venkatesh, K., Guna, V.K., Gopalakrishna, K. y Kumar, K.Y. (2016). "Potential applications of cellulose and chitosan nanoparticles/composites in wastewater treatment: A review". *Carbohydrate Polymers* 153, 600-618.
- Olszewska, A., Eronen, P., Johansson, L.S., Malho, J.M., Ankerfors, M., Lindstrom, T., Ruokolainen, J., Laine, J. y Osterberg, M. (2011). "The behaviour of cationic nanofibrillar cellulose in aqueous media". *Cellulose* 18(5), 1213-1226.
- Ornaghi, H.L., Poletto, M., Zattera, A.J. y Amico, S.C. (2014). "Correlation of the thermal stability and the decomposition kinetics of six different vegetal fibers". *Cellulose* 21(1), 177-188.
- Osong, S.H., Norgren, S. y Engstrand, P. (2016). "Processing of wood-based microfibrillated cellulose, and applications relating to papermaking: a review". *Cellulose* 23(1), 93-123.
- Pääkkö, M., Ankerfors, M., Kosonen, H., Nykänen, A., Ahola, S., Österberg, M., Ruokolainen, J., Laine, J., Larsson, P. y Ikkala, O. (2007). "Enzymatic hydrolysis combined with mechanical shearing and high-pressure homogenization for nanoscale cellulose fibrils and strong gels". *Biomacromolecules* 8(6), 1934-1941.
- Pecoraro, É., Manzani, D., Messaddeq, Y. y Ribeiro, S.J.L. (2007). "Bacterial cellulose from *Gluconacetobacter xylinus*: Preparation, properties and applications" in: *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources*, (Ed.) G.M. Elsevier. Amsterdam, 369-383.
- Pei, A.H., Butchosa, N., Berglund, L.A. y Zhou, Q. (2013). "Surface quaternized cellulose nanofibrils with high water absorbency and adsorption capacity for anionic dyes". *Soft Matter* 9(6), 2047-2055.
- Pelissari, F.M., Sobral, P.J.D. y Menegalli, F.C. (2014). "Isolation and characterization of cellulose nanofibers from banana peels". *Cellulose* 21(1), 417-432.
- Pelton, R. (2004). "On the design of polymers for increased paper dry strength - A review". *Appita Journal* 57(3), 181-190.
- Peng, B.L., Dhar, N., Liu, H.L. y Tam, K.C. (2011). "Chemistry and applications of nanocrystalline cellulose and its derivatives: a nanotechnology perspective". *Canadian Journal of Chemical Engineering* 89(5), 1191-1206.
- Petersson, L., Kvien, I. y Oksman, K. (2007). "Structure and thermal properties of poly(lactic acid)/cellulose whiskers nanocomposite materials". *Composites Science and Technology* 67(11-12), 2535-2544.

- Petroudy, S.R.D., Syverud, K., Chinga-Carrasco, G., Ghasemian, A. y Resalati, H. (2014). "Effects of bagasse microfibrillated cellulose and cationic polyacrylamide on key properties of bagasse paper". *Carbohydrate Polymers* 99, 311-318.
- Pilla, S. (2011). "Handbook of bioplastics and biocomposites engineering applications". John Wiley & Sons, vol. 81
- Poletto, M., Zattera, A.J. y Santana, R.M.C. (2012). "Structural differences between wood species: Evidence from chemical composition, FTIR spectroscopy, and thermogravimetric analysis". *Journal of Applied Polymer Science* 126, E336-E343.
- Qing, Y., Sabo, R., Zhu, J.Y., Agarwal, U., Cai, Z.Y. y Wu, Y.Q. (2013). "A comparative study of cellulose nanofibrils disintegrated via multiple processing approaches". *Carbohydrate Polymers* 97(1), 226-234.
- Qvintus, P. (2015). "Cellulose nanofibrils: overcoming challenges on the development of nanocellulose-based products," in: TAPPI international conference on nanotechnology for renewable materials, Atlanta, GA, 201-236.
- Raghavendra, G.M., Jayaramudu, T., Varaprasad, K., Ramesh, S. y Raju, K.M. (2014). "Microbial resistant nanocurcumin-gelatin-cellulose fibers for advanced medical applications". *RSC Advances* 4(7), 3494-3501.
- Ren, X.L., Chen, D., Meng, X.W., Tang, F.Q., Du, A.M. y Zhang, L. (2009). "Amperometric glucose biosensor based on a gold nanorods/cellulose acetate composite film as immobilization matrix". *Colloids and Surfaces B-Biointerfaces* 72(2), 188-192.
- Rojas, J., Bedoya, M. y Ciro, Y. (2015). "Current trends in the production of cellulose nanoparticles and nanocomposites for biomedical applications" in: *Cellulose - Fundamental Aspects and Current Trends*, 282.
- Rojo, E., Peresin, M.S., Sampson, W.W., Hoeger, I.C., Vartiainen, J., Laine, J. y Rojas, O.J. (2015). "Comprehensive elucidation of the effect of residual lignin on the physical, barrier, mechanical and surface properties of nanocellulose films". *Green Chemistry* 17(3), 1853-1866.
- Rondeau-Mouro, C., Bouchet, B., Pontoire, B., Robert, P., Mazoyer, J. y Buleon, A. (2003). "Structural features and potential texturising properties of lemon and maize cellulose microfibrils". *Carbohydrate Polymers* 53(3), 241-252.
- Ross, P., Mayer, R. y Benziman, M. (1991). "Cellulose biosynthesis and function in bacteria". *Microbiological Reviews* 55(1), 35-58.
- Ruka, D.R., Simon, G.P. y Dean, K.M. (2013). "In situ modifications to bacterial cellulose with the water insoluble polymer poly-3-hydroxybutyrate". *Carbohydrate Polymers* 92(2), 1717-1723.
- Saini, S., Falco, C.Y., Belgacem, M.N. y Bras, J. (2016). "Surface cationized cellulose nanofibrils for the production of contact active antimicrobial surfaces". *Carbohydrate Polymers* 135, 239-247.
- Saito, T. y Isogai, A. (2004). "TEMPO-mediated oxidation of native cellulose. The effect of oxidation conditions on chemical and crystal structures of the water-insoluble fractions". *Biomacromolecules* 5(5), 1983-1989.
- Saito, T. y Isogai, A. (2005). "Ion-exchange behavior of carboxylate groups in fibrous cellulose oxidized by the TEMPO-mediated system". *Carbohydrate Polymers* 61(2), 183-190.
- Saito, T., Nishiyama, Y., Putaux, J.L., Vignon, M. y Isogai, A. (2006). "Homogeneous suspensions of individualized microfibrils from TEMPO-catalyzed oxidation of native cellulose". *Biomacromolecules* 7(6), 1687-1691.

- Saito, T., Kimura, S., Nishiyama, Y. y Isogai, A. (2007). "Cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation of native cellulose". *Biomacromolecules* 8(8), 2485-2491.
- Samir, M., Alloin, F. y Dufresne, A. (2005). "Review of recent research into cellulosic whiskers, their properties and their application in nanocomposite field". *Biomacromolecules* 6(2), 612-626.
- Samson, G.E. y Peterson, R. (1967). "Reducing linting tendency of paper". *Can. CA* 765212 19670815.
- Sang, Y.M., Li, F.S., Gu, Q.B., Liang, C.Z. y Chen, J.Q. (2008). "Heavy metal-contaminated groundwater treatment by a novel nanofiber membrane". *Desalination* 223(1-3), 349-360.
- Seth, R.S. y Page, D.H. (1988). "Fibre properties and tearing resistance". *TAPPI Journal* 71(2), 103-107.
- Shatkin, J.A., Wegner, T.H., Bilek, E.M. y Cowie, J. (2014). "Market projections of cellulose nanomaterial-enabled products - Part 1: Applications". *TAPPI Journal* 13(5), 9-16.
- Shezad, O., Khan, S., Khan, T. y Park, J.K. (2010). "Physicochemical and mechanical characterization of bacterial cellulose produced with an excellent productivity in static conditions using a simple fed-batch cultivation strategy". *Carbohydrate Polymers* 82(1), 173-180.
- Silva, D.D., Tapin-Lingua, S., Lavalette, A., Barbosa, T., González, I., Siqueira, G., Bras, J. y Dufresne, A. (2010). "Impact of micro/nanofibrillated cellulose preparation on the reinforcement properties of paper and composites films". *TAPPI Nano*.
- Sinko, R., Qin, X. y Keten, S. (2015). "Interfacial mechanics of cellulose nanocrystals". *Mrs Bulletin* 40(4), 340-348.
- Siqueira, G., Bras, J. y Dufresne, A. (2010). "Cellulosic Bionanocomposites: A Review of Preparation, Properties and Applications". *Polymers* 2(4), 728-765.
- Siró, I. y Plackett, D. (2010). "Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review". *Cellulose* 17(3), 459-494.
- Siró, I., Plackett, D., Hedenqvist, M., Ankerfors, M. y Lindström, T. (2011). "Highly transparent films from carboxymethylated microfibrillated cellulose: The effect of multiple homogenization steps on key properties". *Journal of Applied Polymer Science* 119(5), 2652-2660.
- Sirvio, J.A., Kolehmainen, A., Visanko, M., Liimatainen, H., Niinimäki, J. y Hormi, O.E.O. (2014). "Strong, self-standing oxygen barrier films from nanocelluloses modified with regioselective oxidative treatments". *ACS Applied Materials & Interfaces* 6(16), 14384-14390.
- Sjostrom, E. (1989). "The origin of charge on cellulosic fibers". *Nordic Pulp & Paper* 4(2), 90-93.
- Son, D.J. y Yong, K.B. (2005). "Improvement of wet-end performance and paper strength with polyvinylamine". *Journal of Korea TAPPI* 37(5), 63-69.
- Song, Y., Sun, Y., Zhang, X., Zhou, J. y Zhang, L. (2008). "Homogeneous quaternization of cellulose in NaOH/urea aqueous solutions as gene carriers". *Biomacromolecules* 9(8), 2259-2264.
- Songsiri, D., Min, S.S., Scamehorn, J.F., Osuwan, S. y Ellis, J.W. (2002). "Use of cationic surfactant to remove solvent-based ink from rigid high density polyethylene surfaces". *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* 204(1-3), 261-269.
- Spence, K.L., Venditti, R.A., Rojas, O.J., Habibi, Y. y Pawlak, J.J. (2010). "The effect of chemical composition on microfibrillar cellulose films from wood pulps: water interactions and physical properties for packaging applications". *Cellulose* 17(4), 835-848.
- Spence, K.L., Venditti, R.A., Rojas, O.J., Habibi, Y. y Pawlak, J.J. (2011). "A comparative study of energy consumption and physical properties of microfibrillated cellulose produced by different processing methods". *Cellulose* 18(4), 1097-1111.

- Stephen, M., Catherine, N., Brenda, M., Andrew, K., Leslie, P. y Corrine, G. (2011). "Oxolane-2,5-dione modified electrospun cellulose nanofibers for heavy metals adsorption". *Journal of Hazardous Materials* 192(2), 922-927.
- Sudarno, A., Gujjari, C., Rand, S., Janko, P., Batchelor, W. y Banham, P. (2006). "Comparison of size distributions of lint particles from different printing operations". *Appita Journal* 59(5), 385-390.
- Suess, H.U. (2010). *Pulp bleaching today*. Walter de Gruyter.
- Sun, X., Zhang, L., Cao, Z., Deng, Y., Liu, L., Fong, H. y Sun, Y. (2010). "Electrospun composite nanofiber fabrics containing uniformly dispersed antimicrobial agents as an innovative type of polymeric materials with superior antimicrobial efficacy". *Acs Applied Materials & Interfaces* 2(4), 952-956.
- Sun, X., Wu, Q., Lee, S., Qing, Y. y Wu, Y. (2016). "Cellulose nanofibers as a modifier for rheology, curing and mechanical performance of oil well cement". *Scientific reports* 6, 31654.
- Sundari, M.T. y Ramesh, A. (2012). "Isolation and characterization of cellulose nanofibers from the aquatic weed water hyacinth-Eichhornia crassipes". *Carbohydrate Polymers* 87(2), 1701-1705.
- Surma-Slusarska, B., Presler, S. y Danielewicz, D. (2008). "Characteristics of bacterial cellulose obtained from *Acetobacter Xylinum* culture for application in papermaking". *Fibres & Textiles in Eastern Europe* 16(4), 108-111.
- Syverud, K., Hoc, M. y Chinga, G. (2009). "Linting tendency of some commercial newsprint samples". *Innventia Report N°.: 100, NRP41*.
- Syverud, K., Chinga-Carrasco, G., Toledo, J. y Toledo, P.G. (2011). "A comparative study of *Eucalyptus* and *Pinus radiata* pulp fibres as raw materials for production of cellulose nanofibrils". *Carbohydrate Polymers* 84(3), 1033-1038.
- Syverud, K. y Stenius, P. (2009). "Strength and barrier properties of MFC films". *Cellulose* 16(1), 75-85.
- Taipale, T., Osterberg, M., Nykanen, A., Ruokolainen, J. y Laine, J. (2010). "Effect of microfibrillated cellulose and fines on the drainage of kraft pulp suspension and paper strength". *Cellulose* 17(5), 1005-1020.
- Taniguchi, T. y Okamura, K. (1998). "New films produced from microfibrillated natural fibres". *Polymer International* 47(3), 291-294.
- Tarrés, Q., Sagner, E., Pèlach, M.A., Alcalà, M., Delgado-Aguilar, M. y Mutjé, P. (2016). "The feasibility of incorporating cellulose micro/nanofibers in papermaking processes: the relevance of enzymatic hydrolysis". *Cellulose* 23(2), 1433-1445.
- Teixeira, E.D., Correa, A.C., Manzoli, A., Leite, F.L., de Oliveira, C.R. y Mattoso, L.H.C. (2010). "Cellulose nanofibers from white and naturally colored cotton fibers". *Cellulose* 17(3), 595-606.
- Tejado, A., Alam, M.N., Antal, M., Yang, H. y van de Ven, T.G.M. (2012). "Energy requirements for the disintegration of cellulose fibers into cellulose nanofibers". *Cellulose* 19(3), 831-842.
- Tome, L.C., Freire, M.G., Rebelo, L.P.N., Silvestre, A.J.D., Neto, C.P., Marrucho, I.M. y Freire, C.S.R. (2011). "Surface hydrophobization of bacterial and vegetable cellulose fibers using ionic liquids as solvent media and catalysts". *Green Chemistry* 13(9), 2464-2470.
- Tomer, G., Patel, H., Podczeck, F. y Newton, J.M. (2001). "Measuring the water retention capacities (MRC) of different microcrystalline cellulose grades". *European Journal of Pharmaceutical Sciences* 12(3), 321-325.

- Tonoli, G.H.D., Teixeira, E.M., Correa, A.C., Marconcini, J.M., Caixeta, L.A., Pereira-da-Silva, M.A. y Mattoso, L.H.C. (2012). "Cellulose micro/nanofibres from Eucalyptus kraft pulp: Preparation and properties". *Carbohydrate Polymers* 89(1), 80-88.
- Torres, C.E., Negro, C., Fuente, E. y Blanco, A. (2012). "Enzymatic approaches in paper industry for pulp refining and biofilm control". *Applied Microbiology and Biotechnology* 96(2), 327-344.
- Trifol, J., Sillard, C., Plackett, D., Szabo, P., Bras, J. y Daugaard, A.E. (2017). "Chemically extracted nanocellulose from sisal fibres by a simple and industrially relevant process". *Cellulose* 24(1), 107-118.
- Turbak, A.F., Snyder, F.W. y Sandberg, K.R. (1983). "Microfibrillated cellulose, a new cellulose product: properties, uses, and commercial potential". *J Appl Polym Sci Appl Polym Symp* 37, 815-827.
- Tuzzin, G., Godinho, M., Dettmer, A. y Zattera, A.J. (2016). "Nanofibrillated cellulose from tobacco industry wastes". *Carbohydrate Polymers* 148, 69-77.
- Valo, H., Kovalainen, M., Laaksonen, P., Hakkinen, M., Auriola, S., Peltonen, L., Linder, M., Jarvinen, K., Hirvonen, J. y Laaksonen, T. (2011). "Immobilization of protein-coated drug nanoparticles in nanofibrillar cellulose matrices-Enhanced stability and release". *Journal of Controlled Release* 156(3), 390-397.
- Vitta, S. y Thiruvengadam, V. (2012). "Multifunctional bacterial cellulose and nanoparticle-embedded composites". *Current Science* 102(10), 1398-1405.
- Wagberg, L., Winter, L., Odberg, L. y Lindstrom, T. (1987). "On the charge stoichiometry upon adsorption of a cationic polyelectrolyte on cellulosic materials". *Colloids and Surfaces* 27(1-3), 163-173.
- Wang, B. y Sain, M. (2007a). "Dispersion of soybean stock-based nanofiber in a plastic matrix". *Polymer International* 56(4), 538-546.
- Wang, B. y Sain, M. (2007b). "The effect of chemically coated nanofiber reinforcement on biopolymer based nanocomposites". *Bioresources* 2(3), 371-388.
- Wang, B. y Sain, M. (2007c). "Isolation of nanofibers from soybean source and their reinforcing capability on synthetic polymers". *Composites Science and Technology* 67(11-12), 2521-2527.
- Wang, B., Sain, M. y Oksman, K. (2007). "Study of structural morphology of hemp fiber from the micro to the nanoscale". *Applied Composite Materials* 14(2), 89-103.
- Wang, G.Y. y Jing, Y. (2014). "Synthesis and Application of a Cationic Polyacrylamide Dry Strength Agent with Anionic Content". *Bioresources* 9(1), 1111-1120.
- Wang, H.K., Zhang, X.X., Jiang, Z.H., Yu, Z.X. y Yu, Y. (2016). "Isolating nanocellulose fibrills from bamboo parenchymal cells with high intensity ultrasonication". *Holzforschung* 70(5), 401-409.
- Wang, Q.Q., Zhu, J.Y. y Considine, J.M. (2013). "Strong and optically transparent films prepared using cellulosic solid residue recovered from cellulose nanocrystals production waste Stream". *ACS Applied Materials & Interfaces* 5(7), 2527-2534.
- Wang, S.L., Wang, M. y Chen, F.S. (2015). "Synthesis of poly vinylamine-co-(sodium acrylate) and its application as a paper strength additive". *Bioresources* 10(1), 750-759.
- Winuprasith, T. y Suphantharika, M. (2013). "Microfibrillated cellulose from mangosteen (*Garcinia mangostana* L.) rind: Preparation, characterization, and evaluation as an emulsion stabilizer". *Food Hydrocolloids* 32(2), 383-394.

- Wood, J., Zhang, X., Chagaev, O., Stationwala, M., Goel, K., Shallhorn, P.M. y Beaulieu, S. (2000). "The effect of various mechanical and chemical treatment of ray cells on sheet properties and linting". *Pulp & Paper-Canada* 101(10), 83-87.
- Wu, F.C., Tseng, R.L. y Juang, R.S. (2001). "Adsorption of dyes and phenols from water on the activated carbons prepared from corncob wastes". *Environmental Technology* 22(2), 205-213.
- Wu, J., Zheng, Y., Wen, X., Lin, Q., Chen, X. y Wu, Z. (2014). "Silver nanoparticle/bacterial cellulose gel membranes for antibacterial wound dressing: investigation in vitro and in vivo". *Biomedical Materials* 9(3).
- Xia, L., Wei, Z.X. y Wan, M.X. (2010). "Conducting polymer nanostructures and their application in biosensors". *Journal of Colloid and Interface Science* 341(1), 1-11.
- Xiao, S.L., Gao, R.A., Lu, Y., Li, J. y Sun, Q.F. (2015). "Fabrication and characterization of nanofibrillated cellulose and its aerogels from natural pine needles". *Carbohydrate Polymers* 119, 202-209.
- Xie, J., Hse, C.-Y., De Hoop, C.F., Hu, T., Qi, J. y Shupe, T.F. (2016). "Isolation and characterization of cellulose nanofibers from bamboo using microwave liquefaction combined with chemical treatment and ultrasonication". *Carbohydrate polymers* 151, 725-34.
- Yamauchi, T. y Hatanaka, T. (2002). "Mechanism of paper strength development by the addition of dry strength resin". *Appita Journal* 55(3), 240-243.
- Yang, X.Y. y Al-Duri, B. (2001). "Application of branched pore diffusion model in the adsorption of reactive dyes on activated carbon". *Chemical Engineering Journal* 83(1), 15-23.
- Yu, Y. (2001). "The effect of fiber raw material on some toughness properties of paper, Helsinki University of Technology". Helsinki, Finland.
- Yuan, Z.Y. y Hu, H.R. (2012). "Preparation and characterization of crosslinked glyoxalated polyacrylamide paper-strengthening agent". *Journal of Applied Polymer Science* 126, E458-E468.
- Yuan, Z.Y., Hu, H.R. y Wen, Y.B. (2011). "Synthesis and Application of Glyoxalated Polyacrylamide paper Strengthening Agent" in: *Application of Chemical Engineering, Pts 1-3*, (Eds.) Z. Cao, Y.H. He, L. Sun, X.Q. Cao, Vol. 236-238, Trans Tech Publications Ltd. Stafa-Zurich, 1385-1390.
- Zhang, J.H., Song, H.N., Lin, L., Zhuang, J.P., Pang, C.S. y Liu, S.J. (2012). "Microfibrillated cellulose from bamboo pulp and its properties". *Biomass & Bioenergy* 39, 78-83.
- Zhao, H.P., Feng, X.Q. y Gao, H.J. (2007). "Ultrasonic technique for extracting nanofibers from nature materials". *Applied Physics Letters* 90(7), 2.
- Zhou, S.K., Mao, J.Z. y Xu, F. (2014). "Preparation and Applications of Microfibrillated Cellulose". *Progress in Chemistry* 26(10), 1752-1762.
- Zimmermann, T., Pöhler, E. y Geiger, T. (2004). "Cellulose fibrils for polymer reinforcement". *Advanced engineering materials* 6(9), 754-761.
- Zimmermann, T., Bordeanu, N. y Strub, E. (2010). "Properties of nanofibrillated cellulose from different raw materials and its reinforcement potential". *Carbohydrate Polymers* 79(4), 1086-1093.
- Zuluaga, R., Putaux, J.L., Cruz, J., Velez, J., Mondragon, I. y Ganan, P. (2009). "Cellulose microfibrils from banana rachis: Effect of alkaline treatments on structural and morphological features". *Carbohydrate Polymers* 76(1), 51-59.

ANEXO I. ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Estructura jerárquica de la celulosa extraída de plantas (Rojas y col. 2015).....	12
Figura 1.2 Tipos de nanomateriales celulósicos: a) CNC, b) CNF y c) CB. Fuente: Balea y col. (2016)..	15
Figura 1.3 Esquema de producción de CNF. Fuente: adaptado de Nechyporchuk y col. (2016).....	20
Figura 1.4 Esquema de reacción del pretratamiento de oxidación catalítica con TEMPO de la celulosa: (a) TEMPO/NaBr/NaClO a pH básico y (b) TEMPO/NaClO/NaClO ₂ a pH neutro o ligeramente ácido (Saito e Isogai 2005; Isogai y col. 2011).....	23
Figura 1.5 Esquema de reacción de la celulosa mediante (a) carboxilación vía oxidación periodato-clorito, (b) sulfonación vía peryodato-bisulfito, (c) carboximetilación con ácido cloroacético y (d) cuaternización con cloruro (2-3-epoxipropil)-trimetilamonio	25
Figura 1.6 Análisis cronológico de las publicaciones de nanocelulosa. Los resultados han sido analizados considerando el año de publicación, el tipo de documento y la nacionalidad de la Compañía/Institución/Universidad a la que pertenece el autor principal. Fuente: SciFinder®	29
Figura 1.7 Papel recuperado y tasa de reciclaje a nivel mundial y en Europa. Fuente: adaptado del informe “2015 ICFPA Sustainability Progress Report” (datos actualizados)	31
Figura 2.1 Esquema del trabajo de investigación desarrollado para la consecución del objetivo general de esta Tesis Doctoral	38
Figura 3.1 Fuentes de celulosa y pretratamientos de las pastas para la producción de CNF	40
Figura 3.2 a) Homogeneizador PANDA 2000 y b) Esquema del principio de funcionamiento de un homogeneizador para la desestructuración mecánica de las fibras de celulosa	46
Figura 3.3 Curva típica obtenida con la valoración conductimétrica cuando se añade una base fuerte (NaOH) a una mezcla de ácido fuerte (HCl) con uno débil (COOH)	47
Figura 3.4 Metodología para la aplicación de CNF en masa	50
Figura 3.5 FBRM M500L comercial	51
Figura 3.6 Estudio del proceso de la floculación.....	51
Figura 3.7 a) Drenaje por gravedad: Mütek™ DFR-05 y b) Drenaje a vacío: DDA	52
Figura 3.8 Metodología Jar-test para evaluar la eficacia de distintos tratamientos basados en CNF y/o cPAM en la eliminación de tintas flexográficas.....	54
Figura 4.1 AFM imágenes de fase para (a) M-CNF (500x500 nm) y (b) E-CNF (4x4 μm) (PUBLICACIÓN I)	59
Figura 4.2 Efecto de la dosis de E-CNF y M-CNF en el (a) índice de carga de rotura e índice de desgarro y (b) relación entre el incremento de carga de rotura y la dosis de CNF, en hojas de laboratorio preparadas con papel reciclado en proporción 60/40 (PUBLICACIÓN I)	60

Figura 4.3 Efecto de la dosis de E-CNF y M-CNF en la (a) mano, porosidad, (b) blancura ISO y opacidad (PUBLICACIÓN I)	61
Figura 4.4 Efecto de la CNF en el índice de carga de rotura del papel reciclado con diferentes proporciones de revista (PUBLICACIÓN I)	63
Figura 4.5 Efecto de la CNF en el índice de carga de rotura y en el SCT de cartones reciclados OCC1 y OCC2 (PUBLICACIÓN I y II)	64
Figura 4.6 Índices de estallido (a), SCT (b) y carga de rotura (c) para diferentes dosis de los agentes de resistencia (PUBLICACIÓN II)	66
Figura 4.7 Índices de estallido (a), SCT (b) y carga de rotura (c) para diferentes dosis de E-CNF y P-CNF, en hojas de laboratorio preparadas con cartón reciclado OCC1 (PUBLICACIÓN II)	68
Figura 4.8 Índices de estallido (a), SCT (b) y carga de rotura (c) combinando diferentes dosis de cPAM con 4,5% CNF, en hojas de laboratorio preparadas con cartón reciclado OCC1 (PUBLICACIÓN II)	69
Figura 4.9 Evolución del tamaño medio de cuerda (TMC) en función de las dosis del sistema de retención en pastas de papel (60/40) y cartón (OCC2) recicladas sin la presencia de CNF: (a) pasta 60/40 con SRD, (b) pasta OCC2 con SRD, (c) pasta 60/40 con PVA, (d) pasta OCC2 con PVA, (e) pasta 60/40 con AC y (f) pasta OCC2 con AC (PUBLICACIÓN III)	72
Figura 4.10 Influencia del tipo y dosis del sistema de retención en pastas de papel (60/40) y cartón (OCC2) recicladas sobre la estabilidad de la floculación en ausencia de CNF (PUBLICACIÓN III)	74
Figura 4.11 Superficies de respuesta para evaluar el TMCm en función de la dosis de CNF y cPAM en pasta de papel reciclada (60/40) (PUBLICACIÓN III)	75
Figura 4.12 Superficies de respuesta para evaluar el TMCm en función de la dosis de CNF y PVA en pasta de papel (60/40) y cartón (OCC2) recicladas (PUBLICACIÓN III)	76
Figura 4.13 Superficies de respuesta para evaluar el TMCm en función de la dosis de M-CNF y PVA en pasta de papel (60/40) y cartón (OCC2) recicladas (PUBLICACIÓN III)	77
Figura 4.14 Estabilidad de la floculación en presencia de CNF utilizando cPAM, PVA y AC como sistemas de retención en pasta de papel (60/40) recicladas (PUBLICACIÓN III)	78
Figura 4.15 Efecto del tipo y dosis de CNF sobre (a) las curvas de drenaje de la pasta reciclada (60/40) y (b) el índice de carga de rotura y porosidad de las hojas de papel (PUBLICACIÓN IV)	80
Figura 4.16 Tiempo de drenaje para obtener 300 g de agua drenada, W300, (a) e índice de carga de rotura (b) a diferentes dosis de los sistemas de retención en la pasta reciclada (60/40) en ausencia de CNF (PUBLICACIÓN IV y V)	81
Figura 4.17 Tiempo de drenaje para obtener 300 g de agua drenada, W300, a diferentes dosis de los sistemas de retención en la pasta reciclada (60/40) en presencia de: (a) 0,5% M-CNF, (b) 1,5% M-CNF, (c) 0,5% E-CNF y (d) 1,5% E-CNF (PUBLICACIÓN IV)	82
Figura 4.18 Efecto de la dosis de CNF en el índice de carga de rotura al utilizar a) SRT (0,5 mg/g cPAM), b) SRD (0,5 mg/g cPAM), c) CH (1 mg/g), d) AC (20 mg/g) y e) PVA (10 mg/g) (PUBLICACIÓN IV)	84

Figura 4.19 Potencial zeta de la CNF, la MDC y los sistemas de retención así como de sus combinaciones (PUBLICACIÓN IV)	86
Figura 4.20 Floculación observada entre la MDC y los sistemas de retención en ausencia de CNF: a) SRD, b) SRT, c) CH, d) AC y e) PVA	86
Figura 4.21 Proceso de floculación entre la MDC y la CNF: a) agua ultrapura con E-CNF, b) MDC sin adición de CNF, c) MDC con M-CNF y d) MDC con E-CNF	87
Figura 4.22 Floculación de la MDC en presencia de CNF: a) M-CNF y b) E-CNF, cuando el sistema de retención empleado fue AC.....	87
Figura 4.23 Floculación de la MDC en presencia de M-CNF utilizando como sistemas de retención: a) SRD, b) SRT, c) CH y d) PVA.....	88
Figura 4.24 Floculación de la MDC en presencia de E-CNF utilizando como sistemas de retención: a) SRD, b) SRT, c) CH y d) PVA.....	88
Figura 4.25 Contenido de grupos carboxílicos en pastas refinadas y blanqueadas procedentes de (a) maíz y (b) colza tras la oxidación catalítica con TEMPO (PUBLICACIÓN VI)	90
Figura 4.26 Caracterización de la CNF obtenida a partir de pasta refinada y blanqueada de tallos de maíz y colza por oxidación catalítica TEMPO y homogeneización (600 bar y 3 pases): (a) rendimiento de nanofibrilación, (b) demanda catiónica, (c) grado de polimerización, (d) transmitancia a 800 nm y (e) potencial zeta (PUBLICACIÓN VI)	91
Figura 4.27 AFM imágenes de la CNF obtenida a partir de (a) pasta refinada de maíz, (b) pasta refinada de colza, (c) pasta blanqueada de maíz, (d) pasta blanqueada de colza y (e) pasta sin tratar de maíz seguidas de oxidación catalítica con TEMPO (5 mmol/g pasta seca) y homogeneización (600 bar y 3 pases) y f) pasta blanqueada de maíz y homogeneización (600 bar y 3 pases (PUBLICACIÓN VI)	94
Figura 4.28 Efecto del SRD y CH en el drenaje de pasta reciclada (60/40) en ausencia de CNF (a) y en presencia de 0,5% CNF producida a partir de pasta sin tratar (b), refinada (c) y blanqueada (d) seguida de oxidación catalítica con TEMPO (5 mmol/g pasta seca) y homogeneización (600 bar y 3 pases) (PUBLICACIÓN VI)	96
Figura 4.29 Efecto del tipo de M-CNF en el (a) índice de carga de rotura y (b) tiempo de drenaje (W300), de la pasta reciclada (60/40) en presencia de 0,5% CNF (PUBLICACIÓN VI).....	97
Figura 4.30 Efecto de la dosis de M-CNF en el índice de carga de rotura del papel reciclado (60/40) utilizando SRD y CH como sistemas de retención (PUBLICACIÓN VI)	99
Figura 4.31 (a) Contenido de grupos carboxílicos de la pasta reciclada tras la oxidación catalítica con TEMPO y (b) rendimiento de nanofibrilación, transmitancia a 800 nm y demanda catiónica de la CNF producida a partir de pasta reciclada oxidada y homogeneización (600 bar)	100
Figura 4.32 Efecto de la dosis y tipo de CNF obtenida a partir de pasta reciclada en la mejora de la resistencia del papel reciclado (100/0) utilizando el SRT como agente de retención	101
Figura 4.33 Efecto de las cargas totales y de la E-CNF en el “linting” (PUBLICACIÓN VII)	103

Figura 4.34 Efecto de las cargas totales en el número de partículas desprendidas y en la reducción de las partículas desprendidas en presencia de 1,5% E-CNF, en función de la distribución de tamaño (PUBLICACIÓN VII)	104
Figura 4.35 Efecto de distintas condiciones de trabajo en el “linting” para una pasta reciclada con un 20% PCC (cargas totales: 15,9%). A0: 1,5% E-CNF, prefloculada con PCC y posteriormente añadida a la pasta desintegrada; A1: 1,5% E-CNF, desintegrada junto con el papel reciclado a 180000 revoluciones y al 1,5% de consistencia; A2: 0% E-CNF, PCC prefloculado con 0,25 mg cPAM/g de PCC (cPAM total añadido a la pasta: 1 mg/g); A3: 0% E-CNF, PCC prefloculado con 0,25 mg cPAM/g de PCC (cPAM total añadido a la pasta: 0,75 mg/g (PUBLICACIÓN VII)	105
Figura 4.36 Efecto de la dosis de E-CNF en el “linting”, para una pasta reciclada con un 20% de PCC adicional (cargas totales: 15,9%) (PUBLICACIÓN VII)	106
Figura 4.37 Efecto de las cargas totales y de la E-CNF en el tiempo de drenaje y en la retención total de sólidos (PUBLICACIÓN VII)	107
Figura 4.38 Efecto de la adición de PCC y de la E-CNF en la retención de cargas y en el contenido total de cargas en la hoja (PUBLICACIÓN VII)	107
Figura 4.39 (a) Efecto de la dosis de CNF obtenida a partir de serrín de eucalipto (Mec-E-CNF), serrín de pino (Mec-P-CNF) y triticale (Mec-P-CNF) en el “linting” y (b) Distribución del número y tamaño de las partículas desprendidas añadiendo un 3% de CNF para una pasta reciclada con un 20% de PCC adicional (cargas totales: 15,9%) (PUBLICACIÓN VIII)	109
Figura 4.40 Efecto de la dosis de CNF obtenida a partir de serrín de eucalipto (Mec-E-CNF), serrín de pino (Mec-P-CNF) y triticale (Mec-P-CNF) en (a) índice de carga de rotura, (b) índice de desgarro y (c) porosidad, para una pasta reciclada con un 20% de PCC adicional (cargas totales: 15,9%) (PUBLICACIÓN VIII)	111
Figura 4.41 Efecto de la dosis de Mec-P-CNF en la curva de drenaje de una pasta reciclada con un 20% de PCC adicional (cargas totales: 15,9%) utilizando el SRT como agentes de retención (PUBLICACIÓN VIII)	112
Figura 4.42 Eliminación de turbidez, eliminación de concentración de tinta y demanda catiónica del sobrenadante tras el tratamiento de tres tintas flexográficas con E-CNF y cPAM, utilizando la misma dosis para cada aditivo (0,01%) (PUBLICACIÓN IX)	113
Figura 4.43 Efecto de la dosis de cPAM en (a) eliminación de turbidez, (b) eliminación de tinta y (c) demanda catiónica del sobrenadante en el tratamiento de tres tintas flexográficas con 0,01% E-CNF seguido de cPAM (PUBLICACIÓN IX)	115
Figura 4.44 Decoloración de tinta azul tras el tratamiento dual con 0,01% E-CNF y diferentes dosis de cPAM. Dosis de cPAM, %: (a) 0,001, (b) 0,0025, (c) 0,005, (d) 0,0075, (e) 0,01, (f) 0,0125, (g) 0,015, y (d) 0,02 (PUBLICACIÓN IX)	116

Figura 4.45 Efecto de la dosis de E-CNF en a) eliminación de la turbidez y b) eliminación de la concentración de tinta en el tratamiento de tres tintas flexográficas con E-CNF seguido de cPAM (PUBLICACIÓN IX) 117

Figura 4.46 Distribuciones de tamaño de cuerda antes y después de la floculación de E-CNF en ausencia de tinta (a1, b1 y c1); antes y después de la adición de E-CNF sobre la disolución de cPAM y tinta azul (a2), amarilla (b2) y negra (c2); antes y después de la adición de cPAM sobre la disolución de E-CNF y tinta azul (a3), amarilla (b3) y negra (c3) (PUBLICACIÓN IX)..... 119

ANEXO II. ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1 Morfología y propiedades de la celulosa CNF comparada con la CB y la CNC.....	13
Tabla 1.2 Fuentes de celulosa para la producción de CNF	19
Tabla 1.3 Principales tratamientos mecánicos para la producción de CNF.....	21
Tabla 1.4 Aplicaciones de la CNF en distintos sectores industriales.....	27
Tabla 1.5 Producción actual de nanocelulosas en planta piloto y centros de investigación. Fuente: adaptado de Osong y col. (2016).....	30
Tabla 3.1 Caracterización morfológica de las pastas recicladas	41
Tabla 3.2 Caracterización de la fracción de finos y cargas (aguas blancas) y de la MDC de las pastas recicladas.....	42
Tabla 3.3 Características de los agentes de resistencia (información proporcionada por los suministradores).....	44
Tabla 3.4 Características de las disoluciones de tinta en base acuosa	44
Tabla 4.1 Producción y caracterización de la E-CNF y la M-CNF.....	59
Tabla 4.2 Producción y caracterización de P-CNF.....	65
Tabla 4.3 Dosis óptimas de los agentes de resistencia para la mejora de las propiedades mecánicas del OCC y los incrementos de resistencia alcanzados (PUBLICACIÓN II)	68
Tabla 4.4 Coeficientes de la superficie de respuesta (ecuación 4.1) del proceso de floculación utilizando el SRD y CNF en pastas de papel (60/40) y cartón (OCC2) recicladas (PUBLICACIÓN III).....	75
Tabla 4.5 Coeficientes de la superficie de respuesta (ecuación 4.1) del proceso de floculación utilizando PVA y CNF en pastas de papel (60/40) y cartón (OCC2) recicladas (PUBLICACIÓN III)	76
Tabla 4.6 Coeficientes de la superficie de respuesta (ecuación 4.1) del proceso de floculación utilizando AC y CNF en pastas de papel (60/40) y cartón (OCC2) recicladas (PUBLICACIÓN III)	77
Tabla 4.7 Producción y caracterización de Mec-E-CNF, Mec-P-CNF y Mec-T-CNF	108

PUBLICACIONES ORIGINALES



PUBLICACIÓN I

A. Balea, N. Merayo, E. Fuente, M. Delgado-Aguilar, P. Mutjé, A. Blanco, C. Negro

Valorization of corn stalk by the production of cellulose nanofibers to improve

recycled paper properties

BioResources (2016) 11 (2) 3416-3431

DOI: 10.15376/biores.11.2.3416-3431

Valorization of Corn Stalk by the Production of Cellulose Nanofibers to Improve Recycled Paper Properties

Ana Balea,^a Noemí Merayo,^a Elena Fuente,^a Marc Delgado-Aguilar,^b Pere Mutje,^b Angeles Blanco,^{a,*} and Carlos Negro^a

Corn stalk, an agricultural waste, was valorized by the production of cellulose nanofibers (CNF), which were tested for improving recycled paper properties. CNF from eucalyptus kraft pulp (E-CNF) was used as a reference. Addition of 0.5% wt. CNF produced from corn organosolv pulp (C-CNF) to recycled paper increased the tensile index by 20%, whereas the same improvement with E-CNF was achieved at 1.5% wt. Tensile index was further enhanced by increasing the E-CNF, whereas C-CNF achieved its maximum effect at this dose. Different recycled furnish compositions were studied to evaluate C-CNF as a product additive. C-CNF improved tensile strength in all the different recycled furnishes studied. The tensile index improvement caused by C-CNF did not depend on the proportions of old newspaper and old magazine paper used. Addition of C-CNF to recycled corrugated board fluting increased the tensile strength, but to a slightly lower extent than in the case of recycled newsprint paper.

Keywords: CNF; Corn stalk; Agricultural waste; Recycled paper; Nanocellulose; Paper properties

Contact information: a: Department of Chemical Engineering, Complutense University of Madrid, 28040 Madrid, Spain; b: Group LEPAMAP, Department of Chemical Engineering, University of Girona, 17071 Girona, Spain; *Corresponding author: ablanco@ucm.es

INTRODUCTION

The papermaking industry is challenged by the increased use of secondary fibers and stricter quality requirements for final paper products (Confederation of European Paper Industries, CEPI 2014). Secondary fibers inherently reduce the paper quality, especially its strength (Nazhad 1994). Paper strength is a result of the strengths of individual fibers plus the strengths of bonds between those fibers. Strength may be enhanced by refining the pulp; however, recycled fibers are not usually refined to avoid higher degradation of these fibers. Consequently, additives are commonly used to moderately increase strength properties effect (Lindström *et al.* 2005).

Natural aids and nanomaterials are increasingly important as strength additives (Brodin *et al.* 2014). Cellulose-based nanomaterials interact between them and with cellulosic fibers *via* hydrogen bonds (Taipale *et al.* 2010) that form nanofilm coating layers (Schlosser 2008; Lavoine *et al.* 2014) or increase the fiber network strength (Ahola *et al.* 2008; Eriksen *et al.* 2008). The advantages of nanocellulose materials are the low cost of their raw material, renewability, non-abrasive properties, high specific strength, and safer handling (Besbes *et al.* 2011). They are obtained by mechanical defibrillation (cellulose nanofibrils, CNF), acid hydrolysis (nanocrystalline cellulose, NCC), and bacterial fermentation of different organic substrates (bacterial nanocellulose, BNC) (Eichhorn *et al.* 2009; Osong *et al.* 2016).

CNF has been studied as a reinforcement agent in virgin paper applications due to its large surface area, its ability to promote hydrogen bonding, and, thus, its improvement of paper strength (Taipale *et al.* 2010; González *et al.* 2012; Petroudy *et al.* 2014). The retention of CNF in the paper web is not easy due to its small size and anionic charge; it commonly requires retention aids (Ahola *et al.* 2008; Manninen *et al.* 2011; González *et al.* 2012; Petroudy *et al.* 2014). On the other hand, when CNF is retained, the drainage rate may decrease (Taipale *et al.* 2010; Manninen *et al.* 2011; González *et al.* 2012; Petroudy *et al.* 2014), and mechanical paper properties may be altered, such as tensile and tear indexes (Taipale *et al.* 2010; González *et al.* 2012; Petroudy *et al.* 2014). Therefore, an integral optimization would be required, in which not only improvement of mechanical properties would be considered, but also drainage rate and solids retention, optimizing retention aids as well as CNF doses.

The effect of CNF on paper strength is influenced by the amount of CNF added to the pulp (Manninen *et al.* 2011), the source of fibers in the furnish studied, the raw material, and the production process used to obtain CNF. The effect of source of fibers, applying the same CNF, has been neglected when comparing softwood and hardwood pulps (Silva *et al.* 2010). CNF production using homogenization achieves higher increments in tensile strength than CNF produced by grinding (Eriksen *et al.* 2008); moreover, tensile strength increases with the intensity of mechanical treatment used to produce CNF because higher intensity results in more homogenous material with higher amounts of cellulose nanofibers (Silva *et al.* 2010; Spence *et al.* 2011). In fact, a decrease in average CNF particle size is linearly correlated with an increase in tensile strength (Eriksen *et al.* 2008; Silva *et al.* 2010). In addition, TEMPO oxidation pretreatment improves mechanical properties better than enzymatic pretreatment, when both use similar homogenization processes (Silva *et al.* 2010).

Physical properties of paper are also affected by CNF. In packaging applications, barrier properties are of special interest to prevent oxygen transfer through paper. With increased CNF concentration, the density of the paper increases, and the air permeability, porosity, and thickness decrease because the pores between fibers are blocked or reduced by CNF (Eriksen *et al.* 2008; Taipale *et al.* 2010; Manninen *et al.* 2011).

Most studies focus on improving the mechanical properties of paper produced from virgin pulps (Ahola *et al.* 2008; Eriksen *et al.* 2008; Mörseburg and Chinga-Carrasco 2009; Syverud and Stenius 2009; Silva *et al.* 2010; Taipale *et al.* 2010; Manninen *et al.* 2011; González *et al.* 2012), but extensive studies about CNF in recycled paper are still needed. CNF may be a feasible alternative for improving the mechanical properties of recycled paper (Delgado-Aguilar *et al.* 2014). Salam *et al.* (2013) demonstrated improvements in tensile and burst indexes when microcrystalline cellulose was added to old corrugated board (OCC) pulp. Though agricultural sources of CNF have been limited, published results are encouraging, and the use of CNF from agricultural residues is of great interest (Hassan *et al.* 2011; Petroudy *et al.* 2014).

It is difficult to compare the effect of CNF, whose raw material is virgin wood fibers *vs.* other sources, because they were added in different pulps. In this work, an agricultural waste, corn stalk pulp prepared by organosolv cooking, was used as a source for CNF production. The potential benefits of corn CNF in recycled paper were assessed, and the results were compared with eucalyptus bleached kraft pulp CNF as a reference. CNF was tested in several recycled pulps including recycled newsprint paper, with different proportions of recovered old newspaper (ONP) and recovered old magazine paper (OMG), and OCC fluting.

EXPERIMENTAL

Production of CNF

CNF was obtained from two different cellulose sources. Never-dried, refined *Eucalyptus globulus* ECF bleached kraft pulp (EBK) with a Canadian Standard Freeness (CSF) of 540.8 mL was obtained from Torraspapel S.A. (Zaragoza, Spain). Never-dried corn stalk organosolv pulp (Corn) was prepared in the laboratory by cooking with 40% ethanolamine at 165 °C during 60 min and washed with distilled water to remove the ethanol and dissolved lignin. This pulp was refined at 5000 rpm in a PFI mill to reach a CSF of 170 mL and a Kappa index of 16.8. The amount of uncooked compounds in the corn pulp was 5.4%, and the extractive compounds added up to 0.55%. This pulp was obtained by organosolv cooking to avoid the environmental impact of the kraft process, and it was not bleached in order to minimize the required treatment and its environmental impact. Nanofibrillated material was obtained by TEMPO-mediated oxidation using 5 mmol of NaClO per gram of EBK pulp and 15 mmol of NaClO per gram of Corn pulp, as described in Saito *et al.* (2007). The different composition of the pulps required different amounts of the NaClO oxidant. The EBK pulp was almost pure cellulose and was previously oxidized during kraft cooking and bleaching, but the Corn pulp was obtained *via* an organosolv process. Thus, it contained many impurities, as shown by the Kappa index and the percentage of non-cooked compounds (5.4%wt). These compounds react with NaClO and reduce cellulose oxidation during the TEMPO reaction (Okita *et al.* 2009). The amount of NaClO was adjusted to obtain similar oxidation in both pulps. After oxidation, pulps were cleaned with distilled water and filtered and/or centrifuged at 4500 × g until the pH was 7. Finally, the pulp was homogenized six times at 600 bar in a PANDA PLUS 2000 laboratory homogenizer (GEA Niro Soavy, Parma, Italy), obtaining the CNF with concentration around 0.3 to 0.5%wt, which was the range of concentrations used for their application.

CNF Characterization

The yield in nanofibrillation was determined by centrifugation of the CNF suspension with 0.1% solid content at 4500 × g for 20 min (Gonzalez *et al.* 2014). The CNF fraction was isolated in the supernatant, and the yield was calculated as the proportion of dry solids in the supernatant *versus* total dry solids in the sample.

CNF was characterized by atomic force microscopy (AFM) with a multimode AFM Nanoscope IIIa (Bruker, Billerica, USA), with an FESP probe oscillating at 86.5 kHz. To prepare the CNF sample for AFM, a drop of diluted CNF suspension (0.3 to 0.5 %wt) was dried on mica substrate at ambient temperature (Henriksson *et al.* 2008; Mandal and Chakrabarty 2011). Microscopic analyses were carried out in the National Centre of Electronic Microscopy at the Complutense University of Madrid.

Transmittance readings of 0.1% wt. CNF suspensions diluted were performed between 400 and 800 nm on a Cary 50 Conc UV-visible spectrophotometer (Varian Australia PTI LTD, Victoria, Australia).

The amount of carboxylate groups in oxidized fibers was determined by conductimetric titration of the pulp after TEMPO treatment and cleaning but before homogenization. A pulp sample containing 0.15 g of dry matter was added to 5 mL of 0.01 M NaCl, and the pH was adjusted to 2.5 to 2.8 by adding 0.1 M HCl to protonate all carboxylate groups.

Deionized, distilled water was added to a total volume of 55 mL. With continuous stirring, 0.05 M NaOH was added to the sample in 0.2-mL increments, and the conductivity was recorded after each addition. The amount of carboxylic groups was calculated from the curve of conductivity vs. amount (meq) of NaOH added (Habibi *et al.* 2006).

Cationic demand (CD) measurements were taken by colloidal titration of diluted CNF suspensions (0.05 to 0.1 %wt.) with 0.001 N-polyDADMAC on a Müttek PCD04 particle charge detector (BTG Instruments GmbH, Herrsching, Germany).

Polymerization degree (PD) was calculated from the limiting viscosity number (intrinsic viscosity) of the CNF suspensions, which was determined by the ISO 5351 standard (2010) and based on the Mark-Houwink-Sakurada (MHS) equation (Flory 1953; Tanford 1961) (Eq. 1),

$$H = K \cdot M^a \quad (1)$$

where M is the molecular weight (g/mol), η is the intrinsic viscosity (mL/g), and K and a are constants.

Different K and a values have been reported; the values given by Henrikson *et al.* (2008) are the most commonly used ($K = 2.28 \cdot 10^{-4}$ dL/g, $a = 0.76$). PD was calculated from the molecular weight of the polymer by dividing it by 162 g/mol, which is the molecular weight of the anhydroglucose monomer.

Cellulose Pulps

Cellulose pulps were prepared with 20 g of dry recovered paper in water using a Messmer pulp disintegrator (Mavis Engineering Ltd, London, UK) at 30000 rpm for 1 h. Different recovered papers were used: (i) deinked newsprint paper in different proportions of old newspaper/old magazine (70/30, 60/40, 50/50, and 30/70); and (ii) OCC fluting, which is the center part of OCC cardboard. The recovered paper was soaked for at least 24 h before disintegration to favor fiber swelling. To retain CNF after paper disintegration, pulp suspensions were mixed with cationic starch (7.5 mg per g of dried pulp) for 20 min at 500 rpm (Taipale *et al.* 2010; González *et al.* 2012). Optimization of CNF dose was performed using newsprint recycled paper with 60/40 proportion, whose characterization is shown in Table 1.

The cationic starch was supplied by SOLAM (Emlichheim, Germany). Following supplier recommendations, 0.3 g of powder starch was heated in 200 mL of ultrapure water at 85 to 90 °C for 15 min with continuous stirring and then cooled at room temperature. Water (300 mL) was added to a final concentration of 0.5% starch.

Morphological analysis was performed with a Morfi analyzer model V7.9.13.E (Techpap, France) (Moral *et al.* 2010).

Sheet Preparation and Characterization

Handsheets were prepared with basis weight of 60 g/m² in a normalized Rapid-Köthen handsheet former (PTI, Vorchdorf, Austria) according to the ISO 5269/2 (2004) and DIN 54358/1 (1981) standards. The handsheets were physically, optically, and mechanically characterized with use of an AUTOLINE 300 from Lorentzen & Wettre (Stockholm, Sweden).

Table 1. Characterization of 60/40 recycled paper pulp

Fibers		
	Units	DIP 60/40
Length Weighted in Length	μm	892
Average Width	μm	20.7
Coarseness	mg/m	0.166
Macrofibrils	%	1.74
Broken Ends	%	34.7
Average Angle	°	131.0
Kinked Fibers	%	13.38
Average Curl	%	5.47
Pulp		
	Units	DIP 60/40
Fibers	number x 10 ⁶ /g	13.48
Aggregates	number/g	78723
Fines	number/g	121719
Ash	g/L	0.8
Cationic demand	μeq/L	168
Conductivity	μS/cm	1083
Soluble and colloidal COD	mg/L	104

RESULTS AND DISCUSSION

Obtaining CNF from Agricultural Waste: Characterization and Comparison with Eucalyptus CNF

CNF can be obtained from corn pulp by TEMPO oxidation and subsequent homogenization. During CNF production, the total solids were decreased by the intensive oxidation and cleaning steps. Thus, production efficiency was defined as the amount of CNF obtained with regard to the input of cellulose pulp before applying TEMPO pretreatment. The production efficiency of CNF from corn pulp (C-CNF) was 56%; 44% of the corn pulp solids were lost. These losses probably resulted from the oxidation of impurities or physical losses during the cleaning step. In the CNF obtained from EBK pulp (E-CNF), production efficiency was 64%, which is higher than the production efficiency of C-CNF. As the production process was the same for both pulps, the difference was due to the pulp itself. Corn pulp was not bleached, and it contained uncooked compounds. These compounds may have been degraded during TEMPO oxidation, which reduced the amount of solids after this step. In contrast, EBK pulp contained bleached, nearly pure fibers, such that losses were minimized during CNF production.

The nanofibrillation yield was quantified as the amount CNF out of the total product obtained after TEMPO pretreatment and homogenization processes. C-CNF yield was 86%; therefore, 86% of the solids in the product obtained was C-CNF. The remaining 14% was impurities deposited during centrifugation. The E-CNF yield was higher than 95%, indicating that there were neither fines nor fibers in the E-CNF suspension. Therefore, the

higher losses from corn pulp resulted from the different pulping methods. The proportion of fibers in corn pulp was lower than in EBK pulp, and these impurities decreased production efficiency and nanofibrillation yield. Theoretically, C-CNF efficiency and yield could be increased by purifying the corn pulp, for example by bleaching the pulp and removing the lignin. Kappa index of C-CNF was measured and found to have values of 6.13, which indicates a reduction in lignin content in comparison with corn pulp. Therefore, there was a consumption of lignin during the TEMPO oxidation. Part of the NaClO added was consumed in parallel reactions with lignin and, probably, other impurities of the pulp and subsequently removed in the washing steps.

When CNF was characterized by AFM (Fig. 1), differences in fibrillation and homogenization were noted, although CNF aggregates and elemental nanofibrils with 6-nm diameter were observed in all cases. C-CNF suspensions showed high homogenization grade with mostly individual nanofibrils and few bundles, but E-CNF suspensions had a wider diameter distribution and more bundles. Therefore, nanofibril dispersion was higher in C-CNF than in E-CNF. E-CNF presented long nanofibril bundles larger than 30 nm in diameter and several μm long, but elementary fibrils were also observed. Some bundles of E-CNF showed wider points due to curling or “kinking”.

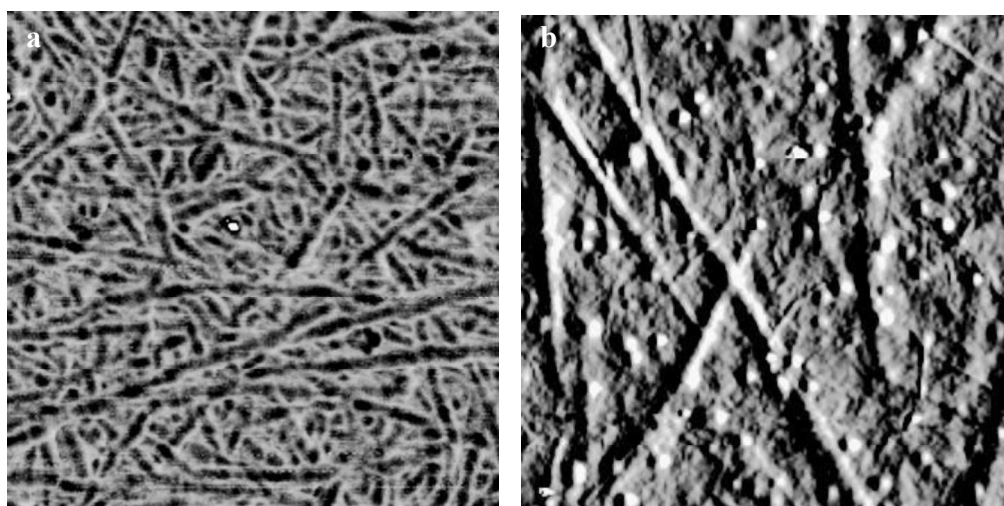


Fig. 1. AFM phase images of: a) C-CNF (500x500 nm) and b) E-CNF (4x4 μm)

The presence of bundles in E-CNF was reflected in its transmittance values (Table 2). Lower transmittance at 400 nm in E-CNF was probably due to its higher amount of bundles. This difference in transmittance value disappeared at 800 nm because bundles did not absorb at this wavelength. However, bundles did not precipitate during centrifugation because they are not fines or fibers; consequently, the E-CNF yield was not affected.

Generally, C-CNF transmittance was high despite its lower yield. Therefore, particles deposited during the centrifugation of C-CNF were not cellulose fines or fibers, which would disperse the light at 800 nm; it follows that they were probably non-cellulosic materials with densities larger than cellulose. Moreover, the colloidal or dissolved lignin from corn stalk in C-CNF suspension did not affect the transmittance measurement (Xiao *et al.* 2001).

Table 2. Characterization of the CNF Suspensions

	Transmittance (%)		Oxidation Degree (mmol COOH/g)	CD (meq/g)	PD (monomers)	Yield (%)
	400 nm	800 nm				
E-CNF	83.5	94.8	0.59	0.465	440	>95
C-CNF	89.9	95.0	0.52	0.198	541	86

The higher the carboxylic content of the oxidized pulp is, the easier the mechanical treatment would be. Eucalyptus pulp had more carboxylic acids than corn pulp, although less HClO was used to prepare E-CNF. This result reflects the consumption of HClO to degrade uncooked compounds and lignin in corn pulp. Reduction of these impurities implies that the CD value (Table 2) was mostly due to anionic charges in nanofiber, which was lower than in E-CNF. PD was slightly lower for E-CNF because its higher oxidation degree favored cellulose breakage during homogenization. Thus, C-CNF contained more homogenized and dispersed nanocellulose material than E-CNF, and it had a higher polymerization degree. While the production efficiency and nanofibrillation yield of C-CNF obtained from unbleached organosolv corn pulp were lower, these values may be improved by reducing impurities.

CNF as a Recycled Paper Additive. Dosage Optimization

The objective of this work was to add CNF to recycled paper pulp to improve the mechanical properties of recycled paper products, mainly tensile index, without affecting the wet end process of papermaking. However, CNF can negatively affect other mechanical properties, *e.g.*, tear index. Moreover, the effect on physical and optical properties must also be considered in order to select the optimal CNF dose. The recycled paper selected to test C-CNF effects was newsprint recycled paper with an ONP/OMG proportion of 60/40 because it is commonly used in newsprint mills.

Tensile index varied based on the type and amount of CNF (Fig. 2). C-CNF increased the tensile index to its maximum value at 0.5% C-CNF, which was 19.4% higher than without C-CNF. A completely different behavior was observed when E-CNF was added, such that increasing E-CNF improved the tensile index. At 1.5% E-CNF, a 20% increase in tensile index was achieved. Further increases in tensile index occurred at the 9% and 12% E-CNF doses (40% increase at 12% E-CNF). However, these extremely high doses would increase costs and cause difficulties for CNF dispersion in the pulp and in the drainage step. CNF interacted with fibers as well as with cationic starch. Adding cationic starch without CNF to the recycled pulp resulted in an increase in tensile strength; CNF addition also increased tensile strength on their own. The specific surface of CNF is quite higher than that for the fibers; consequently cationic starch interacts most probably to a greater degree with CNF than with fibers. Therefore, in presence of CNF, cationic starch is consumed interacting with CNF instead of fibers and tensile strength provided by cationic starch is reduced. This reduction become more important as CNF dose increased. Moreover, at lower doses of the C-CNF, interaction with cationic starch was not favored because C-CNF were efficiently dispersed before the addition of CS, forming hydrogen bonds with the fibers such that the amount of fibers related to the amount of C-CNF was relatively high. As the C-CNF dose increased, interaction between C-CNF and cationic starch was becoming more important, in competition with the interaction of cationic starch with fibers, which were decreasing, as well as hydrogen bonds among C-CNF and fibers.

Therefore, strength decreased due to the fact that cationic starch was consumed with C-CNF and this effect could not be counterbalanced by the increase in strength produced by C-CNF. In the case of lower doses of E-CNF, their effect on tensile strength was lower than the effect of C-CNF, probably due to the dispersion of CNF in the fiber network, being easier the dispersion of C-CNF than the dispersion of E-CNF, which could be dispersed in form of aggregates or bundles. As the dose of E-CNF increased, the interaction with the cationic starch was evident in the flat part of the E-CNF profile. At doses between 1.5 and 6%wt the effect of the cationic starch on the tensile strength was canceled because of its interaction with E-CNF, which was more probable than with fibers. Higher doses achieved a further increase in tensile strength probably because the excess of E-CNF dose was used to promote new hydrogen bonds with the fibers.

At low doses, C-CNF provided better results than E-CNF, obtaining the same improvement in tensile index with 3-fold less C-CNF. C-CNF has the added advantage of valorizing an agricultural waste. However, tensile index was not increased by increasing C-CNF, whereas more E-CNF achieved a higher tensile index.

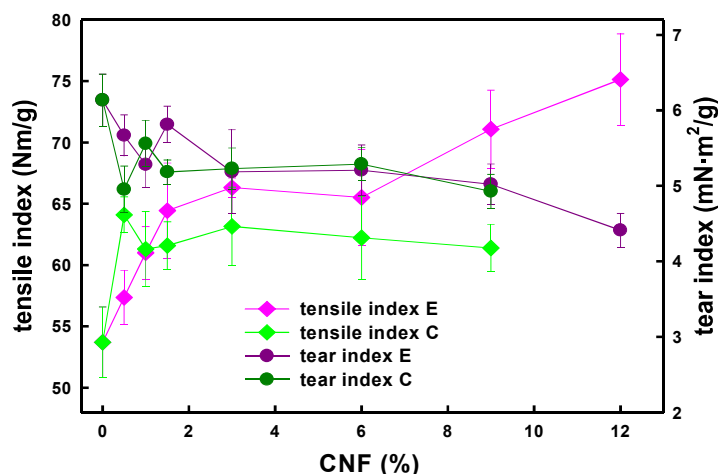


Fig. 2. Effect of C-CNF and E-CNF dose on tensile and tear indexes of hand sheets prepared with ONP/OMG of 60/40

The effects of C-CNF and E-CNF on tear index were also measured (Fig. 2). C-CNF had a higher impact on this property, as observed for many dry strength additives, such as C-PVA (Fatehi *et al.* 2009), combined C-PVA and A-PAM (Cho *et al.* 2010), and molasses (Ashori *et al.* 2013). This effect also reported when different types of CNF were used as additives in deinked pulp (Delgado-Aguilar *et al.* 2014), semi-bleached soda bagasse pulp (Petroudy *et al.* 2014), and thermo-mechanical pulp (TMP) (Eriksen *et al.* 2008). However, other reports show an increase in tear index when CNF from hardwood and softwood, including E-CNF, is added to hardwood bleached kraft pulps (Silva *et al.* 2010; González *et al.* 2012). Therefore, the origin of fibers used in the furnish also influences CNF effects on mechanical properties. This reduction in tear index is related to the increase in the number of bonds caused by the replacement of fibers and fines by the same mass of nanofibers, which are much smaller and much more numerous than fibers and fines. This is in accordance with the observations of other authors on tear index, which depends on the fiber length and the number of binding points. Yu (2001) showed a decrease in tear index with increasing fiber-fiber bonding, and Seth and Page (1988) showed that

tear index increased with fiber length, particularly with a lower degree of bonding. C-CNF addition decreased tear index more than E-CNF because the amount of nanoelements (*i.e.*, nanofibrils and bundles of nanofibrils) per gram of C-CNF was much higher than in E-CNF, which had more aggregates. The higher amount of nanoelements increased the number of bonds and, therefore, decreased tear index.

Finally, C-CNF effects on other physical and optical properties were studied. The bulk and porosity of the handsheets decreased and density increased with increasing C-CNF, especially for doses higher than 1 %wt. (Fig. 3). This result was expected because nanofibrils placed on the spaces between fibers had blocked the pores. Therefore, decrease in porosity is an indicator of the retention of the CNF in the handsheets.

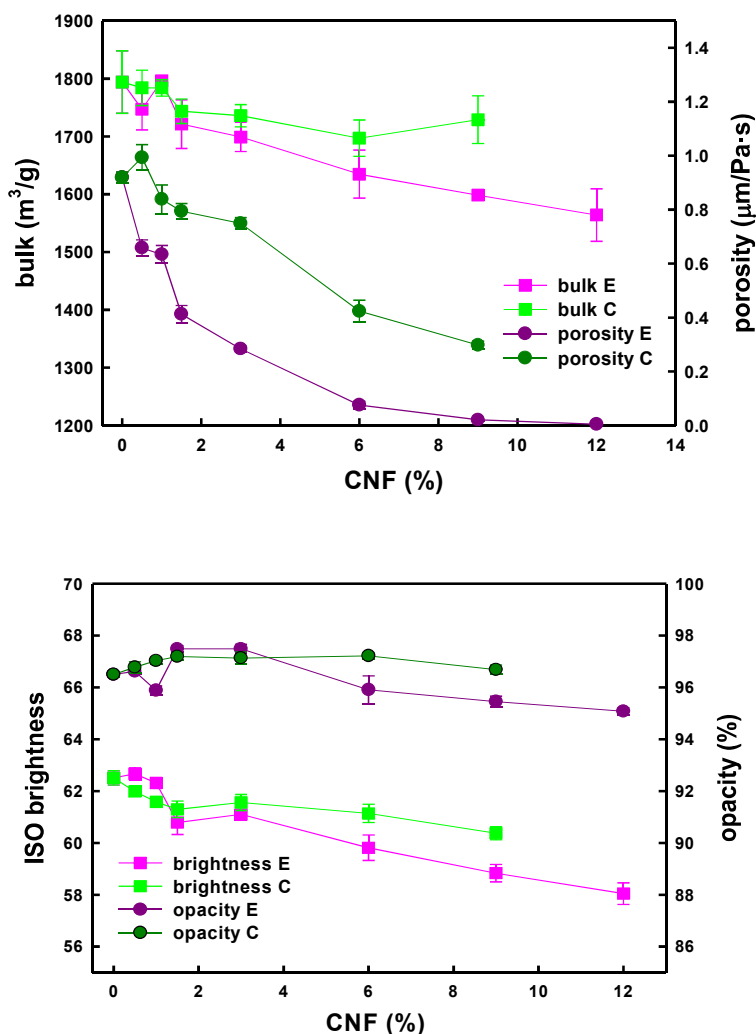


Fig. 3. Effect of C-CNF and E-CNF dose on bulk, porosity, brightness, and opacity

The effect of C-CNF addition was similar to but lower than E-CNF and also in accordance with previous work for deinked pulp (Delgado-Aguilar *et al.* 2014) and virgin pulp (González *et al.* 2013). Decreases in porosity improved the barrier properties of paper, which is interesting with regard to improving packaging properties. Moreover, the low air

permeability indicated a low surface porosity, which is beneficial for printing (Syverud and Stenius 2009).

Increasing additions of C-CNF slightly reduced brightness (Fig. 3), as expected by its higher Kappa index. C-CNF contained some residues of colored compounds, which reduced the brightness. However, low doses of E-CNF did not decrease brightness because it did not have impurities, but higher doses reduced brightness more so than C-CNF. Brightness is caused by the light reflected by fibers, fines, and fillers in the sheet; however, nanofibrils are too small to reflect or disperse high amounts of visible radiation ($\lambda > 600$ nm). As a consequence, nanofibrils are transparent to visible radiation, and high amounts of CNF with such a small dimension leads to reduced brightness. When high doses of E-CNF were added, their distribution in the pulp may have been hindered by its high viscosity; the number of zones with high E-CNF concentration, which are less bright and more transparent, would increase. Opacity was also decreased, but it was not affected at doses lower than 6 %wt. (Fig. 3) because E-CNF dispersion was favored at lower doses. This result differed from observations by Delgado-Aguilar *et al.* (2014), who reported decreased opacity with low CNF doses, probably due to the dispersion and distribution of CNF in the pulp. For C-CNF, its low viscosity ensured its homogeneous distribution in the pulp, even at high doses. Because of this good distribution, high C-CNF doses affected brightness and opacity less than E-CNF.

Brightness, bulk, and porosity were not greatly affected by low doses of C-CNF (Fig. 4). However, porosity strongly decreased when the optimal dose of E-CNF (1.5%wt) was used. This result was expected because of nanofibrils in the gaps between fibers, which are more noticeable at higher E-CNF doses. Finally, opacity slightly increased at low CNF doses, but the increase caused by C-CNF was much lower than that for E-CNF.

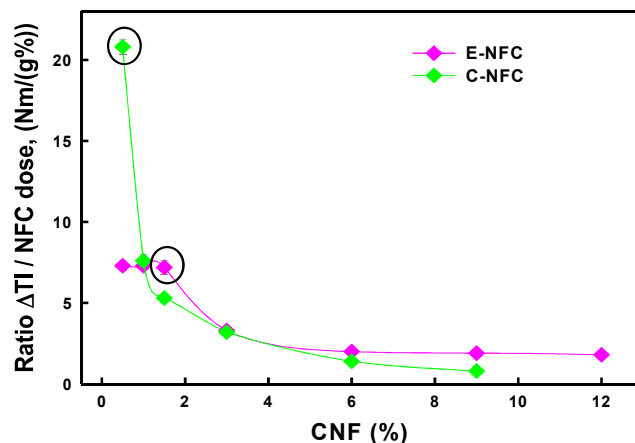


Fig. 4. Ratio between the improvement of tensile index and the CNF dose

The optimal dose of CNF was established as the lowest dose resulting in the highest increase in tensile index and the lowest reduction of tear index, bulk, and brightness. This calculation accounts for factors in CNF production including chemicals, water, and energy, and the increased energy required for pulp mixing at increased CNF dose. Moreover, high doses of CNF reduce the drainage rate (Taipale *et al.* 2010; González *et al.* 2012). The effects on tear index, bulk, brightness, and opacity were negligible at low doses of CNF. Therefore, the ratio between the tensile index and dose was used to optimize the CNF dose

(Fig. 4). The highest ratios were obtained with a C-CNF dose of 0.5%wt. and with E-CNF doses of 0.5, 1, and 1.5%wt. The optimum C-CNF dose was 0.5%wt. because it achieved the highest ratio, and there was a sharp decrease at higher doses of C-CNF. In contrast, similar ratios were achieved by 0.5, 1, and 1.5%wt. of E-CNF, decreasing at higher doses. As these three doses all produced the maximum efficiency, the optimal dose was selected based on tensile index. Therefore, 1.5%wt. was selected, as it achieved the same improvement as the optimum dose of C-CNF, which was 1.5 times higher than the 1% E-CNF dose.

The lower dose of C-CNF required to increase tensile index can be explained by the lower electrostatic repulsive forces between C-CNF and fibers. The anionic charge of C-CNF is lower than that of E-CNF; the higher polymerization degree of C-CNF contributed to the strength of the paper sheet. The interaction between C-CNF and the pulp components, especially fines and fibers, was favored by the cationic starch added to form hydrogen bonds.

Application of CNF in Different Recycled Paper Products

The raw material used to produce recycled products had a noticeably effect on the paper properties and the behavior of additives. OMG and ONP have different characteristics, e.g., the higher filler content of OMG, which affects the morphology and ash content of mixed pulps (Table 3).

Table 3. Morphology and Ash Content of Extreme ONP/OMG Mixtures

Fibers			
	Units	DIP 30/70	DIP 70/30
Length Weighted in Length	μm	857	911
Average Width	μm	20.9	21.1
Coarseness	mg/m	0.178	0.155
Macrofibrils	%	2.15	1.76
Broken Ends	%	39.0	34.7
Average Angle	°	131.1	130.9
Kinked Fibers	%	11.63	13.24
Average Curl	%	5.48	5.65
Pulps			
	Units	DIP 30/70	DIP 70/30
Fibers	number x 10 ⁶ /g	13.30	14.10
Aggregates	number/g	76355	78256
Fines	number/g	211005	116126
Ash	g/L	1.3	0.6

The 30/70 ONP/OMG pulp mixture contained 100% more fillers than the 70/30 mixture. In addition morphology analyses of the pulps in presence of both CNF did not show differences with the pulp without CNF. Consequently, CNF were retained in the handsheets but they did not promote aggregation or any other morphological effect in the pulps.

The tensile strength of recycled paper was expected to decay with increasing OMG as a result of the increasing percentage of fillers. However, Fig. 5 shows that the OMG proportion had no effect when there was no CNF added to the different pulps. This may be due to the accumulative amount of dry strength additives remaining in the recovered paper used, which modulates the effect of the increasing filler content. Moreover, OMG was more fibrillated, as shown by the higher macrofibrillation index of pulp with 70% OMG (Table 3). Therefore, fillers contributed more to bonding, increasing the interaction among fibers and, therefore, tensile strength. As a result, the tensile strength of the sheets prepared with different ONP/OMG mixtures was similar.

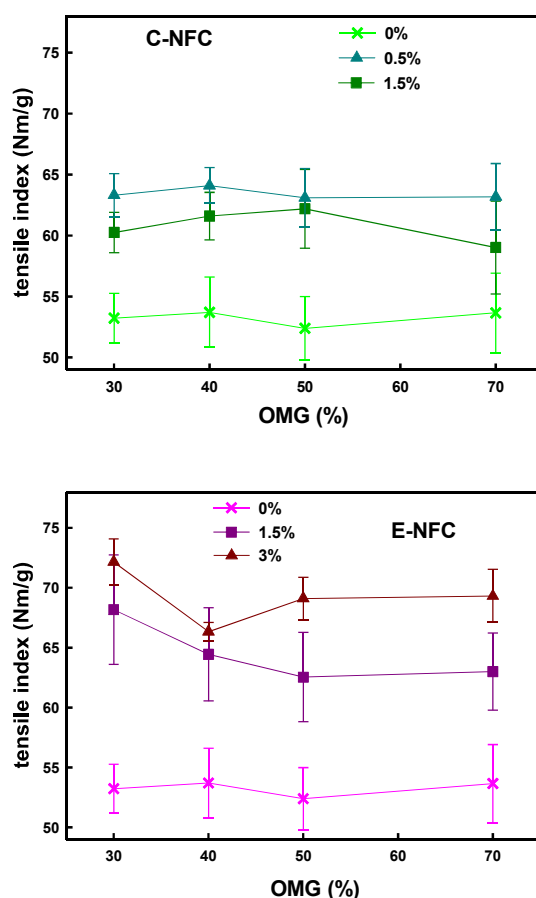


Fig. 5. Effect of CNF on tensile index of recycled paper with different proportions of OMG

The effect of C-CNF on tensile strength was similar regardless of the proportion of OMG. The optimal dose for C-CNF was confirmed for all ONP/OMG mixtures because there were no greater differences between 0.5% and 1.5% C-CNF (Fig. 5). The same dose of starch was used for all trials; therefore increasing CNF with the same amount of cationic starch did not result in an increase in tensile strength. This fact could indicate that the maximum amount of C-CNF retained by this cationic starch dose was 0.5%. Using E-CNF, the tensile strength of paper with 1.5% E-CNF decreased slightly with increasing OMG, although with 3% E-CNF there was a lower decrease; consequently, at high proportions of OMG, the highest tensile strength was obtained with 3% E-CNF. Therefore, the cationic

starch was able to retain a dose of E-CNF up to 3%. This indicates a higher interaction between cationic starch and E-CNF comparing with C-CNF.

Finally, the effect of CNF was studied on fluting paper from OCC cardboard. No differences were found between C-CNF and E-CNF (Fig. 6). The addition of 0.5% CNF increased the tensile index up to 17.3%. The slight reduction in tensile strength compared with ONP/OMG mixtures may have been related to the presence of lignin in this pulp (Kappa index of 62), which interferes with the interaction between fibers and CNF, affecting the mechanical properties of the handsheets formed.

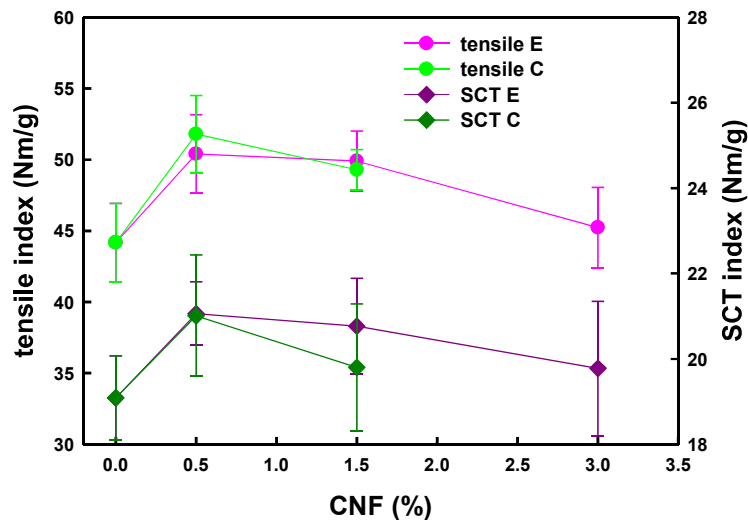


Fig. 6. Effect of CNF on tensile index and SCT index of recycled fluting paper

Tensile strength is not the most critical mechanical property of board, so the effect of CNF on the short compression strength (SCT) of fluting was also measured. Figure 6 shows that the addition of CNF increased SCT to a lower extent than it increased the tensile index. SCT increased around 10% when 0.5% CNF was added to the fluting pulp, which was the maximum improvement regardless of the kind or dose of CNF. These results showed that CNF improved both tensile strength and SCT index.

CONCLUSIONS

1. Producing CNF from corn stalk, an agricultural waste, is feasible.
2. C-CNF improved mechanical properties of recycled paper and board, reaching similar results as in E-CNF.
3. Production efficiency and yield in C-CNF was lower than that in E-CNF, but the lower C-CNF dose required may compensate for the lower yield because low doses limit negative effects on bulk and favor dispersion of C-CNF.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors are grateful for the support of the Economy and Competitiveness Ministry of Spain (reference CTQ2012-36868-C02-01).

REFERENCES CITED

- Ahola, S., Myllytie, P., Österberg, M., Teerinen, T., and Laine, J. (2008). "Effect of polymer adsorption on cellulose nanofibril water binding capacity and aggregation," *BioResources* 3(4), 1315-1328. DOI: 10.1007/s10570-007-9167-3
- Ashori, A., Marashi, M., Ghasemian, A., and Afra, E. (2013). "Utilization of sugarcane molasses as a dry-strength additive for old corrugated container recycled paper," *Composites Part B: Engineering* 45(1), 1595-1600. DOI: 10.1016/j.compositesb.2012.09.030
- Besbes, I., Alila, S., and Boufi, S. (2011). "Nanofibrillated cellulose from TEMPO-oxidized eucalyptus fibres: Effect of the carboxyl content," *Carbohydrate Polymers* 84, 975-983. DOI: 10.1016/j.carbpol.2010.12.052
- Brodin, F. W., Gregersen, O. W., and Syverud, K. (2014). "Cellulose nanofibrils: Challenges and possibilities as a paper additive or coating material: A review," *Nordic Pulp & Paper Research Journal* 29(1), 156-166. DOI: 10.3183/NPPRJ-2014-29-01-p156-166
- CEPI (2014). "Key statistics. European pulp and paper industry," Confederation of European Paper Industries, Brussels, Belgium.
- Cho, B.-U., Ryu, J.-Y., Son, D.-J., and Song, B.-K. (2010). "Application of cationic PVAm - anionic PAM dry strength aids system on a kraft paper mill," *Polpu, Chongji Gisul* 42(3), 50-57.
- Delgado-Aguilar, M., González, I., Pélach, M. A., De La Fuente, E., Negro, C., and Mutjé, P. (2014). "Improvement of deinked old newspaper/old magazine pulp suspensions by means of nanofibrillated cellulose addition," *Cellulose* 22(1), 789-802. DOI: 10.1007/s10570-014-0473-2.
- DIN 54358/1 (1981). "Testing of pulps; Preparation of laboratory sheets for physical testing; Rapid-Köthen method," Deutsches Institut für Normung, Berlin, Germany.
- Eichhorn, S. J., Dufresne, A., Aranguren, M., Marcovich, N. E., Capadona, J. R., Rowan, S. J., Weder, C., Thielemans, W., Roman, M., Renneckar, S., Gindl, W., Veigel, S., Keckes, J., Yano, H., Abe, K., Nogi, M., Nakagaito, A. N., Mangalam, A., Simonsen, J., Benight, A. S., Bismarck, A., Berglund, L. A., and Peijs, T. (2009). "Review: Current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites," *Journal of Materials Science* 45(1), 1-33. DOI: 10.1007/s10853-009-3874-0
- Eriksen, O., Syverud, K., and Gregersen, O. (2008). "The use of microfibrillated cellulose produced from kraft pulp as strength enhancer in TMP paper," *Nordic Pulp and Paper Research Journal* 23(3), 299-304.
- Fatehi, P., Tutus, A., and Xiao, H. (2009). "Cationic-modified PVA as a dry strength additive for rice straw fibers," *Bioresource Technology* 100(2), 749-755.
- Flory, P. J. (1953). *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, New York.

- Gonzalez, I., Alcalá, M., Chinga-Carrasco, G., Vilaseca, F., Boufi, S., and Mutje, P. (2014). "From paper to nanopaper: Evolution of mechanical and physical properties," *Cellulose* 21, 2599-2609.
- González, I., Boufi, S., Pèlach, M. A., Alcalà, M., Vilaseca, F., and Mutjé, P. (2012). "Nanofibrillated cellulose as paper additive in eucalyptus pulps," *Bioresources* 7(4), 5167-5180.
- González, I., Vilaseca, F., Alcalá, M., Pèlach, M. A., Boufi, S., and Mutjé, P. (2013). "Effect of the combination of biobeating and NFC on the physico-mechanical properties of paper " *Cellulose* 20, 1425-1435.
- Habibi, Y., Chanzy, H., and Vignon, M. R. (2006). "TEMPO-mediated surface oxidation of cellulose whiskers," *Cellulose* 13(6), 679-687. DOI: 10.1007/s10570-006-9075-y
- Hassan, M. L., Hassan, E. A., and Oksman, K. N. (2011). "Effect of pretreatment of bagasse fibers on the properties of chitosan/microfibrillated cellulose nanocomposites," *Journal of Materials Science* 46, 1732-1740.
- Henriksson, M., Berglund, L. A., Isaksson, P., Lindström, T., and Nishino, T. (2008). "Cellulose Nanopaper Structures of High Toughness," *Biomacromolecules* 9, 1579-1585.
- ISO 5269/2 (2004). "Pulps - Preparation of laboratory sheets for physical testing - Part 2: Rapid-Köthen method," International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland.
- ISO 5351 (2010). "Pulps - Determination of limiting viscosity number in cupri-ethylene-diamine (CED)," International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland.
- Lavoine, N., Desloges, I., and Bras, J. (2014). "Microfibrillated cellulose coatings as new release systems for active packaging," *Carbohydrate Polymers* 103, 528- 537. DOI: 10.1002/app.40106
- Lindström, T., Wagberg, L., and Larsson, T. (2005). "On the nature of joint strength in paper - A review of dry and wet strength resins used in paper manufacturing," in: *13th Fundamental Research Symposium*, Cambridge, UK, pp. 457-562.
- Mandal, A., and Chakrabarty, D. (2011). "Isolation of nanocellulose from waste sugarcane bagasse (SCB) and its characterization," *Carbohydrate Polymers* 86, 1291-1299. DOI: 10.1016/j.carbpol.2011.06.030
- Manninen, M., Kajanto, I., Happonen, J., and Paltakari, J. (2011). "The effect of microfibrillated cellulose addition on drying shrinkage and dimensional stability of wood-free paper," *Nordic Pulp and Paper Research Journal* 26(3), 297-305. DOI: 10.3183/NPPRJ-2011-26-03-p297-305
- Moral, A., Monte, M. C., Cabeza, E., and Blanco, A. (2010). "Morphological characterization of pulps to control paper properties," *Cellulose Chemistry and Technology*, 44 (10), 473-480.
- Mörseburg, K., and Chinga-Carrasco, G. (2009). "Assessing the combined benefits of clay and nanofibrillated cellulose in layered TMP-based sheets," *Cellulose* 16(5), 795-806. DOI: 10.1007/s10570-009-9290-4
- Nazhad, M. M. (1994). "Fundamentals of strength loss in recycled paper," Doctoral dissertation, The University of British Columbia.
- Okita, Y., Saito, T., and Isogai, A. (2009). "TEMPO-mediated oxidation of softwood thermomechanical pulp," *Holzforschung* 63(5), 529-535.

- Osong, S. H., Norgren, S., and Engstrand, P. (2016). "Processing of wood-based microfibrillated cellulose, and applications relating to papermaking: A review," *Cellulose* 23(1), 93-123.
- Petroudy, S. R. D., Syverud, K., Chinga-Carrasco, G., Ghasemian, A., and Resalati, H. (2014). "Effects of bagasse microfibrillated cellulose and cationic polyacrylamide on key properties of bagasse paper," *Carbohydrate Polymers* 99, 311-318. DOI: 10.1016/j.carbpol.2013.07.073
- Saito, T., Kimura, S., Nishiyama, Y., and Isogai, A. (2007). "Cellulose Nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation of native cellulose," *Biomacromolecules* 8, 2485-2491.
- Salam, A., Lucia, L. A., and Jameel, H. (2013). "A novel cellulose nanocrystals-based approach to improve the mechanical properties of recycled paper," *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* 1(12), 1584-1592. DOI: 10.1021/sc400226m
- Schlosser, H. (2008). "Nano-disperse cellulose and nano-fibrillated cellulose - New products for paper and board manufacture and coating," *Concepts & Solutions* 9, 41-44.
- Seth, R. S., and Page, D. H. (1988). "Fibre properties and tearing resistance," *Tappi Journal* 71(2), 103-107.
- Silva, D. D., Tapin-Lingua, S., Lavalette, A., Barbosa, T., Gonzalez, I., Siqueira, G., Bras, J., and Dufresne, A. (2010) "Impact of micro/nanofibrillated cellulose preparation on the reinforcement properties of paper and composites films," in *TAPPI International Conference on Nanotechnology for the Forest Products Industry*, TAPPI, Espoo, Finland.
- Spence, K. L., Venditti, R. A., Rojas, O. J., Habibi, Y., and Pawlak, J. J. (2011). "A comparative study of energy consumption and physical properties of microfibrillated cellulose produced by different processing methods," *Cellulose* 18, 1097-1111. DOI: 10.1007/s10570-011-9533-z
- Syverud, K., and Stenius, P. (2009). "Strength and barrier properties of MFC films," *Cellulose* 16(1), 75-85. DOI: 10.1007/s10570-008-9244-2
- Taipale, T., Österberg, M., Nykänen, A., Ruokolainen, J., and Laine, J. (2010). "Effect of microfibrillated cellulose and fines on the drainage of kraft pulp suspension and paper strength," *Cellulose* 17(5), 1005-1020. DOI: 10.1007/s10570-010-9431-9
- Tanford, C. (1961). *Physical Chemistry of Macromolecules*, John Wiley Press, New York.
- Xiao, B., Sun, X. F., and Sun, R. C. (2001). "Chemical, structural, and thermal characterizations of alkali-soluble lignins and hemicelluloses, and cellulose from maize stems rye straw, and rice straw," *Polymer Degradation and Stability* 74, 307-319.
- Yu, Y. (2001). "The effect of fiber raw material on some toughness properties of paper," Helsinki University of Technology, Helsinki, Finland.

Article submitted: October 8, 2015; Peer review completed: December 29, 2015; Revised version received and accepted: February 8, 2016; Published: February 22, 2016.
DOI: 10.15376/biores.11.2.3416-3431



PUBLICACIÓN II

A. Balea, A. Blanco, M. C. Monte, N. Merayo, C. Negro

Effect of bleached eucalyptus and pine cellulose nanofibers on
physico-mechanical cartonboard

BioResources (2016) 11 (4) 8123-8138

DOI: 10.15376/biores.11.4.8123-8138

Effect of Bleached Eucalyptus and Pine Cellulose Nanofibers on the Physico-Mechanical Properties of Cartonboard

Ana Balea, Ángeles Blanco,* M. Concepción Monte, Noemi Merayo, and Carlos Negro

Extending the limits of paper recycling by increasing the number of recycling cycles results in decreased mechanical properties due to the irreversible hornification of cellulose fibers. This process alters the fiber structure and properties because of the repeated chemical and mechanical treatments that occur during wetting and drying. As a result, poor tensile strength is the main source of customer complaints to paper manufacturers. Cellulose nanofibers (CNF) from bleached eucalyptus and pine pulps were investigated as potential strength additives because of their proven contribution to interfiber bonding. These results were compared to the results obtained using different families of strength additives. The effects on the mechanical properties of recycled old corrugated containers were studied by measuring bursting, tensile, and short span compressive strength. Cellulose nanofibers and cationic polyacrylamide (cPAM) improved the mechanical strength properties when they were added at doses around 4 wt.%. A combination of CNF and cPAM was also tested. The effects of the combined additives were not as high as expected compared to the results achieved individually. The CNF from pine pulp resulted in the highest increase in bursting index when combined with cPAM, achieving an increase of over 93%. The combination of CNF from eucalyptus pulp and cPAM increased the bursting index over 60%.

Keywords: Paper strength additives; Cellulose nanofiber; Old corrugated containers; Recycled paper; Mechanical properties

Contact information: Department of Chemical Engineering, Complutense University of Madrid, 28040 Madrid, Spain; *Corresponding author: ablanco@ucm.es

INTRODUCTION

Over the past several decades, the recovery of paper and the utilization of recovered paper have increased throughout the world. As a result of concerns about environmental issues, saving energy, population growth, and the shortage of wood supplies, the importance of recycling and the utilization of secondary fibers has been recognized (Miranda *et al.* 2010; Blanco *et al.* 2013). In Europe, the paper recycling rate has reached 71.7%, and the total amount of paper collected and recycled has remained stable at just over 58 million tons, despite the decreasing consumption of paper (CEPI 2014). Currently, based on the utilization and recovery rates, old corrugated containers (OCC) are the most significant category of recycled papers.

By increasing the number of recycling cycles, the quality of the fibers gradually decreases, mainly because of the hornification of the cellulose fibers causing irreversible changes in the fiber structure and properties. The hornification is caused by the repeated

chemical and mechanical treatments that occur during wetting and drying. Therefore, the major problem with the recycling of OCC is the loss of strength (Nazhad and Sodontivarakul 2004; Li *et al.* 2010).

Beating or refining is the most common method used to improve the strength of paper. By applying shear forces to the fibers, more fibrillated fibers are created, improving mechanical entanglement, hydrogen bonds, and fiber-to-fiber joint strength. This allows the formation of a fibrous network with some improved mechanical properties, but it is clearly detrimental to others, slowing the drainage rate, increasing energy consumption, and decreasing the tear resistance and opacity of the finished paper (Nazhad 2005; Hubbe *et al.* 2007; Miranda *et al.* 2013).

Cationic starch (CS) (Ghasemian *et al.* 2012) and synthetic polymers based on polyacrylamides (PAM) (Laleg and Pikulik 1991; Lu *et al.* 2002; Wang and Jing 2014) are the most commonly used strength additives in papermaking. Cationic starch and PAM also provide other benefits, such as better retention of fines and fillers, fast drainage, and reduction of wastewater pollution. Nevertheless, CS is normally supplied in a solid form, which requires an investment in equipment, along with the added cost of dedicated personnel to run the equipment. Another drawback is the tendency of CS to promote biological growth and deposits. Moreover, because of competition with the food industry, starch prices have significantly increased, and synthetic alternatives have become more attractive. Cationic PAM (cPAM) products are self-retaining on cellulose fibers, but they can be sensitive to colloidal and dissolved substances such as anionic trash, especially in recycled fibers. A high cationic charge can overcome these problems, but cPAMs tend to be expensive because of the high cost of cationic monomers (Yamauchi and Hatanaka 2002; Lindström *et al.* 2005)

Other polyelectrolytes have also been investigated for their potential to improve the dry and wet strength of paper, such as glyoxalated polyacrylamides (GPAM) (Yuan *et al.* 2011; Yuan and Hu 2012), polyvinylamine (PAV) (DiFlavio *et al.* 2005; Chen *et al.* 2008; Marais and Wagberg 2012; Wang *et al.* 2015), and melanine-formaldehyde resins (MF) (Pelton 2004; Lindström *et al.* 2005). The results showed that the tensile and bursting strength properties were improved less than 50%, and the highest improvements were reached with doses that would not be profitable for papermaking use.

Consequently, many researchers are focused on the feasibility of using natural and/or synthetic polymers to improve the strength of recycled paper and board. However, poor tensile strength is the main source of customer complaints to paper manufacturers, and alternative methods for improving the strength of recycled fibers are still needed. Moreover, a comparison study of the main strength additives for recycled board fibers using the same recycled raw material and protocols is still needed. Additionally, other physical properties such as porosity must be taken into account to fulfill the required board specifications, according to its use.

In this context, new strategies to improve interfiber bonding must be explored, such as the use of cellulose nanofibers (CNF) (Osong *et al.* 2016). Cellulose nanofibers are receiving great attention because of their variety of applications, renewable nature, potential high availability, and complete biodegradability (Johansson *et al.* 2012). Among these applications, the use of CNF for papermaking presents interesting properties, such as a large specific surface area and high aspect ratio. Cellulose nanofibers also improve bond degree and paper strength, along with reducing the porosity of the final paper sheet (Eriksen *et al.* 2008; Taipale *et al.* 2010; Delgado-Aguilar *et al.* 2014). Therefore, CNF are a potential candidate to reinforce OCC strength because of their proven contribution to

improving interfiber bonding. Although there are several studies supporting the ability of added CNF in composites or in paper to provide reinforcement, no studies have been published on the effect of the use of CNF as an alternative to enhance the strength properties of recycled OCC.

The main objective of this research was to compare the efficiency of different products in improving the strength of recycled OCC. First, different families of strength additives (PAM, PAV, MF, and CS) were evaluated to determine the optimal dose for improving both mechanical strength and flocculation behavior. The results of these strength additives were then set as references to evaluate CNF as a novel potential strength additive. Cellulose nanofibers from bleached eucalyptus (CNF-E) and pine (CNF-P) pulps were then added to the recycled OCC furnish, and the handsheet properties were investigated in terms of mechanical enhancement. In addition, combinations of the best strength additive and CNF were examined to determine the optimal combination for improving mechanical strength. The effect on porosity was also evaluated.

EXPERIMENTAL

Cellulose Nanofibers

Cellulose nanofibers were obtained from two different sources of cellulose: (i) never-dried, refined *Eucalyptus globulus* ECF bleached kraft pulp (CNF-E); and (ii) never-dried, bleached pine pulp (CNF-P), manufactured by Torraspapel, S.A. (Zaragoza, Spain).

The CNF were obtained by TEMPO-mediated oxidation with 5 mmol of NaClO per g of dry pulp. The oxidation conditions were identical to those of Saito *et al.* (2007). Once the pulp was oxidized, a filtration cleaning process was done using distilled water to reach a pH value around 7. Finally, six steps of homogenization at 600 bar were applied in a laboratory homogenizer PANDA PLUS 2000 manufactured by GEA Niro Soavy (Parma, Italy). The CNF were characterized according to the methodology described by Balea *et al.* (2016). Table 1 lists the properties of both types of CNF produced in this study.

Table 1. Characterization of Eucalyptus and Pine Cellulose Nanofibers

Parameter	Unit	CNF-E	CNF-P
Yield	%	>95	>95
Carboxylic Groups	mmol/g	0.59	0.75
Cationic Demand	meq/g	1.139	0.902
Transmittance	400 nm (%)	83.5	77.5
	800 nm (%)	94.8	88.9
Polymerization Degree	Monomeric Units	440	300

Strength Additives

The suppliers and the characteristics of the strength additives, categorized into different families, are shown in Table 2.

The PAM, PAV, and cMF were diluted in distilled water to a concentration of 10 wt.% expressed on the commercial product before use. The CS solution was prepared at 6 g/L; 3 g of dry CS were heated to 90 to 95 °C in 200 mL of water under stirring with a magnet and propeller in a beaker. Afterwards, the beaker was covered with aluminum foil, and the solution was kept at 90 °C for 15 to 30 min. Finally, the CS solution was chilled to ambient temperature and diluted to 500 mL.

Table 2. Characteristics of the Strength Additives (Based on the Manufacturers' Specifications)

Family	Strength Additives		Supplier	Form of Delivery	Charge	Solid Content (%)
PAMs	Cationic Polyacrylamide	cPAM	NTL	Liquid	Cationic	16
	Cationic Glyoxalated Polyacrylamide	GPAM-1	Kemira	Liquid	Cationic	8-20
		GPAM-2	Kemira	Liquid	Cationic	8-20
PAVs	Cationic Polyvinylamine	cPAV-1	BASF	Liquid	Medium Cationic	15-17
		cPAV-2		Liquid	High Cationic	17-19
		cPAV-3		Liquid	Very High Cationic	20-22
	Amphoteric Polyvinylamine	APAV-4		Liquid	Amphoteric	10-12
MF	Cationic Melamine Formaldehyde	cMF	NTL	Liquid	Cationic	43.5
Starch	Cationic Cook-Up Potato Starches	CS	SolAm	Dry	Cationic	100

Pulp and Sheets Preparation

Pulps were prepared through disintegration of 60 g of dry OCC in 2000 mL of tap water (3.0 wt.%) by using a Messmer pulp disintegrator (Mavis Engineering Ltd., London, England) at 30,000 revolutions, according to the ISO 5263-1 standard (2013). The OCC was left to soak at least 24 h before disintegration to favor fiber swelling. Once the pulp was disintegrated, it was diluted to 1.0 wt.% consistency and mixed with the strength additives. When CNF were studied as a strength additive, 30 g of dry OCC were soaked for 24 h and disintegrated with the selected amount of CNF in 2000 mL of water (1.5 wt.% consistency) at 180,000 revolutions in order to maximize the dispersion of the CNF into the pulp suspension. The OCC-CNF pulp was diluted to 1.0 wt.% consistency and stirred for at least 10 min before cationic starch (0.5 wt.%) and silica (0.8 wt.%) were added as retention agents of the CNF (González *et al.* 2012).

Finally, the pulp suspension at 1.0 wt.% was used to prepare handsheets with basis weight of 80 g/m² according to the standards ISO 5269-2 (2004) and DIN 54 358 (1981) by using a Rapid-Köthen sheet-former from PTI (Vorchdorf, Austria). These handsheets were conditioned at 25 °C and 50% humidity for 24 h before physical and mechanical characterization.

Flocculation Trials

Flocculation trials were carried out using a focused beam reflectance measurement (FBRM) M500L probe (Mettler Toledo, Columbus, USA) to monitor the flocculation process of the pulp and to determine the optimal strength additives dose. The FBRM measured the chord length distribution of particles in the suspension, whose evolution enables monitoring of the flocculation process (Blanco *et al.* 2002a,b). To observe this process, 200 mL of pulp suspension at 1.0 wt.% consistency were stirred at 300 rpm, and the strength additives were added at a rate of 0.1 mL every 10 s or in a single dose while the evolution of the chord length distribution was monitored.

Handsheet Characterization

Bursting strength was determined using a Messmer digital hydraulic board burst tester following the ISO 2759 standard (2014). A Messmer compression tester was used to measure the short-span compressive test (SCT) according to the TAPPI 826 pm standard (1992). Porosity and tensile strength were measured using an AUTOLINE 300 from Lorentzen & Wettre (Stockholm, Sweden) following the standards ISO 5636-3 (2013) and ISO 1924-3 (2014), respectively. Bursting strength index ($\text{kPa}\cdot\text{m}^2/\text{g}$), SCT index ($\text{N}\cdot\text{m}/\text{g}$), and tensile strength index ($\text{kN}\cdot\text{m}/\text{kg}$) were calculated using the average grammage of the handsheets.

RESULTS AND DISCUSSION

Optimal Flocculation Dose of Strength Additives

Flocculation trials with single additions of the different strength additives were carried out to evaluate the optimum flocculation dose of each additive, corresponding to the maximum mean chord size (MCS) (Fig. 1).

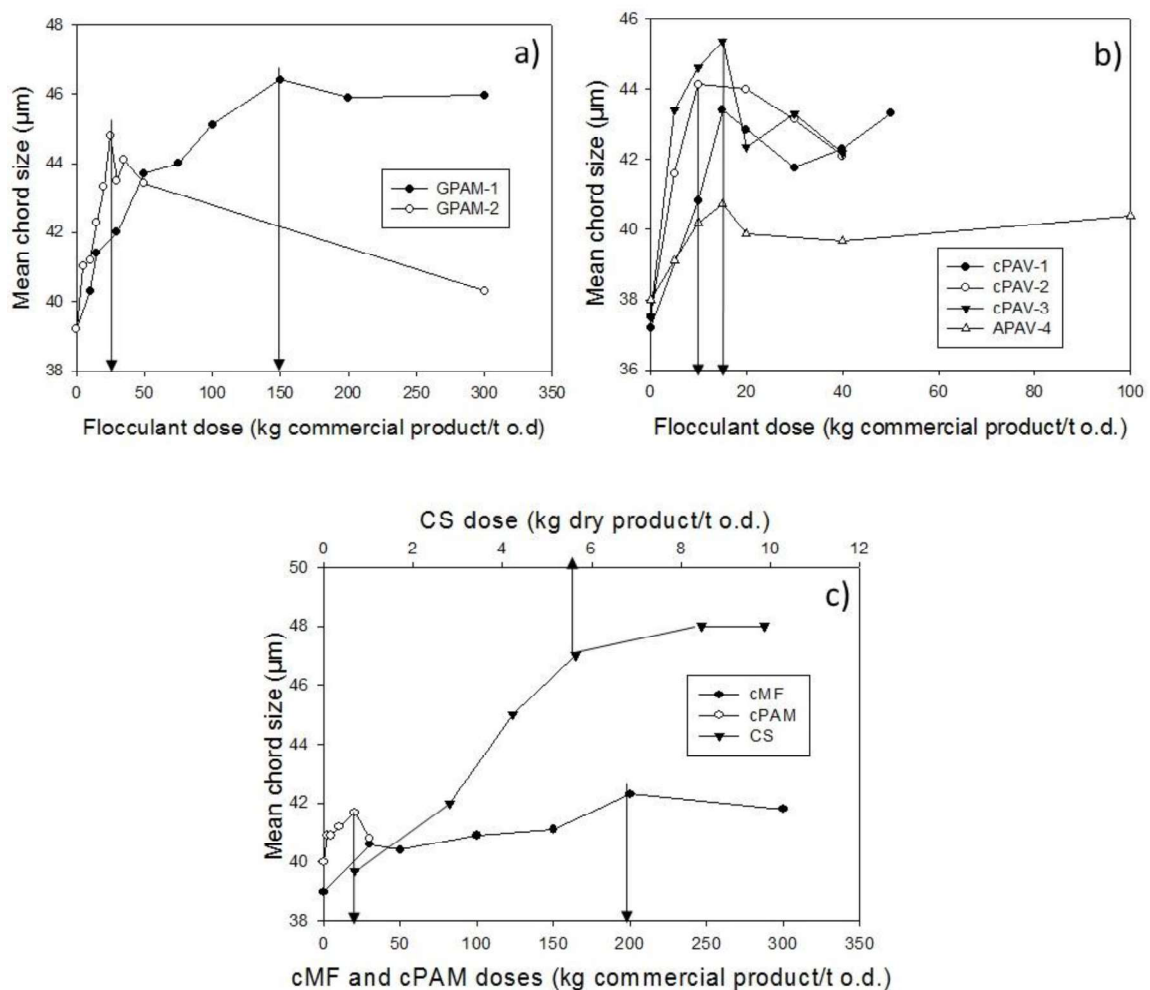


Fig. 1. Evolution of mean chord size with different doses of GPAM (a), PAV (b), cMF, cPAM, and CS (c).

The range of optimal flocculation dose for each strength additive, that is an adequate range of flocculation behavior for papermaking, was selected to perform handsheet preparation and subsequent evaluation of the mechanical properties. However, correlation between flocculation and mechanical properties could not be clearly established because flocculation mechanisms of the additives are different and could have positive or negative impact on paper strength. Therefore, it is important to control wet-end stage and to select optimum additives doses based not only on mechanical properties, but also on flocculation process.

The GPAM resins had the highest optimal flocculation doses at 150 kg/t dry pulp and 25 kg/t dry pulp for GPAM-1 and GPAM-2, respectively. At the optimal flocculation dose, GPAM-1 flocs were larger than GPAM-2 flocs. The flocculation behavior at 300 kg/t dry pulp of polymer was quite different between the GPAM resins, with GPAM-1 flocs being stronger than GPAM-2 flocs, which broke down more easily (Fig. 1a). At the optimal flocculation dose (20 kg/t dry pulp), cPAM had lower maximum MCS than GPAM (Fig. 1c). The flocculation behavior of all cPAV was quite similar. The optimal flocculation dose was 10 to 15 kg of cPAV/t dry pulp, and the maximum MCS increased with the charge of the cPAV from 43.4 μm to 45.4 μm . For APAV, the size of the flocs at the optimal flocculation dose was lower than in cPAV, but APAV kept dry pulp the floc size at doses higher than the optimum (Fig. 1b). When flocculation of the OCC pulp was carried out with cMF, initially, with doses below 200 kg/t dry pulp, the maximum MCS remained stable with a floc size around 40 μm , but the highest MCS was achieved at 200 kg/t dry pulp. The MCS for CS steeply increased with the dose, achieving the maximum MCS at 5.7 kg/t dry pulp. The size of the CS flocs remained stable for doses higher than the optimum (Fig. 1c).

The optimal flocculation dose, lower doses, and higher doses were selected to produce the laboratory handsheets for the evaluation of mechanical properties (Table 3).

Table 3. Optimal Flocculation Doses, Maximum Mean Chord Size, and Selected Chemical Doses for Handsheet Preparation of Strength Additives

Strength Additives	Optimal Flocculation Doses (kg Commercial Product/t Dry Pulp)	Maximum Mean Chord Size (MCS) (μm)	Chemical Doses* For Handsheets Preparation (kg Commercial Product/t Dry Pulp)
cPAM	20	41.7	5 / 10 / 20 / 40
GPAM-1	150	46.4	10 / 80 / 150 / 300
GPAM-2	25	44.8	10 / 25 / 50
cPAV-1	15	43.4	10 / 15 / 20
cPAV-2	10	44.1	10 / 15 / 20
cPAV-3	15	45.4	10 / 15 / 20
APAV-4	15	40.7	10 / 15 / 20
cMF	200	42.3	10 / 20 / 50 / 100 / 200 / 300
CS	5.6	47.0	1 / 2 / 5 / 10
*Chemical doses units: e.g. 20 kg commercial product/ t dry pulp < > 2.0 wt.%			

Effect of the Strength Additives on Mechanical and Physical Properties

Once the optimal flocculation dose was established, the effect of the strength additive dose on the physico-mechanical properties was studied. The optimal flocculation dose, as well as lower and higher doses, was selected to produce the laboratory handsheets for evaluation of the main mechanical properties.

The strength additives had a more significant effect on bursting index than on SCT and tensile indexes, but, in general terms, these three mechanical properties followed the same trend with an increasing dose of the chemical agent studied (Fig. 2).

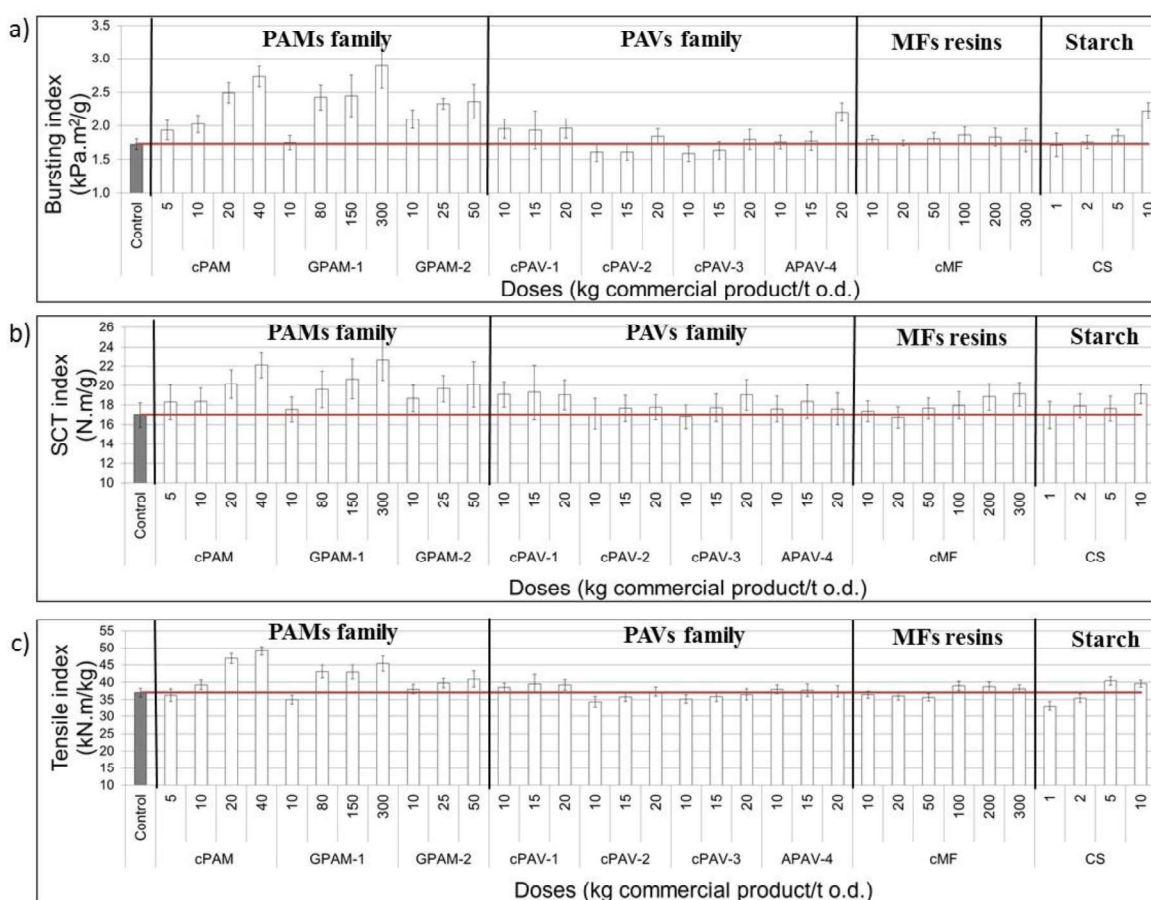


Fig. 2. Bursting (a), SCT (b), and tensile (c) indexes with different doses of additives

The mechanical properties of paper are governed by three main parameters: the fiber strength, the fiber-to-fiber bond strength, and the number of efficient joints per volume (Marais and Wågberg 2012). The cPAM strength additives promoted fiber-to-fiber interactions through covalent and ionic bonds, increasing fiber-to-fiber bond strength. All of the strength properties studied improved with the addition of cPAM. Increasing the cPAM dose from 0 to 20 kg/t dry pulp, resulted in a 44.3% gain in bursting strength index, a 26.5% gain in tensile index, and an 18.7% gain in SCT index. Adding double the cPAM dose, from 20 to 40 kg/t dry pulp, gave only an approximately 10% increase in bursting and SCT strength index properties and a less than 5% increase in tensile index compared to the 20 kg/t dry pulp cPAM addition.

The GPAM strengthening mechanism was primarily through reinforcement of the interfiber joints *via* both hydrogen and covalent bonds (Lindström *et al.* 2005). The GPAM-1, with the highest optimal flocculation dose, provided important increases of the mechanical properties, with an over 40% increase in bursting index and a 16% increase in SCT and tensile index properties at 80 kg/t dry pulp. The highest increases in bursting (67%), SCT (33%), and tensile (22%) indexes were achieved at 300 kg GPAM-1/t dry pulp, but these doses would be extremely high for industrial use. For GPAM-2, the optimal flocculation dose (25 kg/t dry pulp) also achieved the highest improvement in all of the mechanical properties, with an increase of over 30% in bursting index, 16% in SCT index, and 7% in tensile index compared with the reference without any chemical agent. For GPAM-2, the chemical dose that provided the optimal flocculation behavior was also the optimal dose for mechanical enhancement. However, GPAM-1 showed an optimal flocculation dose at 150 kg/t dry pulp, but the optimal dose for mechanical improvement was lower, at only 80 kg/t dry pulp.

For cPAV, the medium cationic charge version (cPAV-1) gave the highest bursting and SCT index with an increase of 12% at the minimum dose tested (10 kg cPAV-1/t dry pulp), with no further improvement in the results at higher doses. The tensile index of cPAV-1 showed the highest increase at 15 kg/t dry pulp (the optimal flocculation dose), decreasing at lower and higher doses. However, high and very high cationic PAV (cPAV-2 and cPAV-3) did not noticeably increase the strength properties, with the optimal strength doses being higher than those for flocculation. The APAV only noticeably enhanced the bursting strength index by 27.6% at 20 kg APAV/t dry pulp. During decades the mechanism by which these amine polymers increase strength has been studied including the analysis of the adsorption isotherms to determine the maximum quantity of PAV that could be adsorbed onto the fiber (DiFlavio *et al.* 2005; Marais and Wågberg 2012). Although higher cationicity of PAV increased dry paper strength (Son and Yong 2005) other parameters such as molecular weight (Marais and Wågberg 2012) or flocculation behaviour should be also considered for mechanical strength properties improvement. MCS (Fig. 1b) increased with the cationic charge of cPAV, and this could affect to the sheet formation and, thus, the mechanical enhancement of the paper.

The cMF did not improve the strength of the OCC pulp when compared to the other additives in similar concentrations. Increasing the dose of the cMF from 0 to 200 kg/t dry pulp, resulted in a nearly 11% gain in SCT index and a less than 4% gain in bursting and tensile indexes. However, these would be extremely high doses for industrial use.

Greater bursting and SCT index results were achieved for CS at 10 kg/t dry pulp, with increases close to 29% and 12.5%, respectively. The maximum tensile index for CS was achieved at the optimum flocculation dose (5 kg/t dry pulp), but all of the strength increases at this dose were much lower than the ones obtained with cPAM at the same concentration.

The physical structure of the handsheets was also studied using the porosity results. The porosity of a liner and/or fluting board affects the rate at which air, vapor, and some liquids will pass through or will be absorbed into the fiber substrate. The porosity using different cPAM, APAV, cMF, and CS doses was similar to the reference pulp without any chemical agent, maintaining the physical structure of the sheet. However, GPAM and cPAV modified the porosity of the sheets compared with the reference pulp. The highest porosity was achieved with GPAM-1 at very high doses (150 and 300 kg/t). On the other hand, for PAVs family the highest porosity was obtained with cPAV, where higher flocs probably induced a higher pore size distribution in the handsheets (Fig. 3). Highly porous

boards can create corrugator bonding problems through dewatering of the adhesive before gelation, glueability problems through excessive absorption of the glue, and an increase in ink consumption (McGrattan 1990a; McGrattan 1990b).

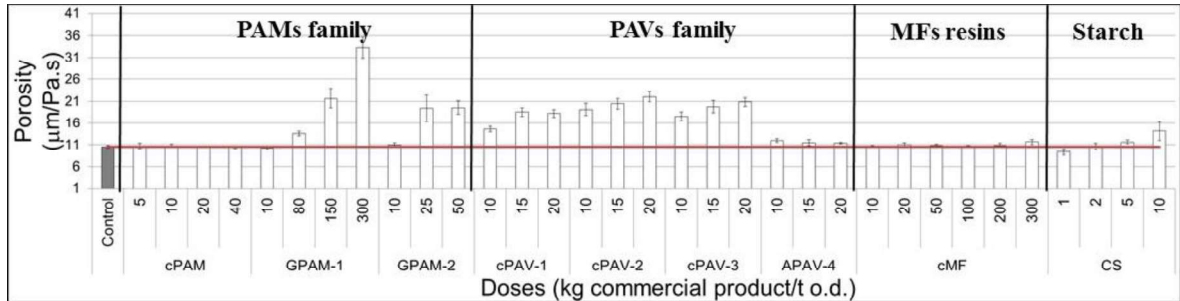


Fig. 3. Porosity with different doses of additives

Effect of CNF-E and CNF-P on Mechanical and Physical Properties

The CNF-E increased the bursting index of the OCC, achieving a maximum value at 4.5 wt.%, which was over 50% higher than without CNF. However, increasing amounts of CNF-E achieved lower increases in bursting strength index. At a dose of 4.5 wt.% of CNF-P, an increase of close to 46% was achieved in bursting strength index. This increase in bursting strength index was higher at a dose of 6 wt.% of CNF-P, reaching up to 52%.

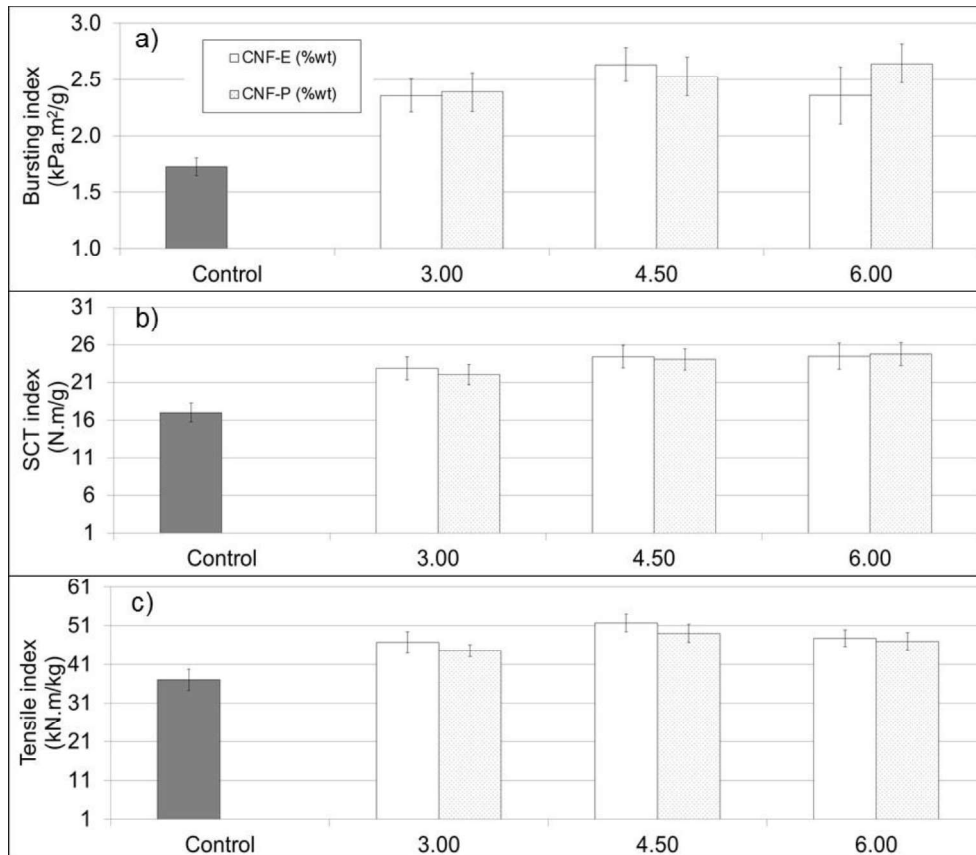


Fig. 4. Bursting (a), SCT (b), and tensile (c) indexes with different doses of CNF-E and CNF-P

Nevertheless, this dose is extremely high and would not compensate for the slightly larger increase achieved in bursting strength index. The SCT index could be increased up to 40% by adding 4.5 wt.% of CNF to the pulp, and higher amounts of CNF maintained this increase. The tensile index of the handsheets also improved with increasing amounts of CNF, reaching the highest tensile index values at 4.5 wt.% for both types of CNF (Fig. 4). Therefore, considering all of the mechanical properties, the optimal CNF dose was 4.5 wt.% for both types of CNF studied.

Porosity was reduced by increasing doses of both types of CNF (Fig. 5). This effect on porosity was expected because nanofibrils position on the spaces between fibers and block the pores. Similar effects of CNF have been reported by Delgado-Aguilar *et al.* (Delgado-Aguilar *et al.* 2014) on deinked pulp and by other authors on virgin pulp (González *et al.* 2013). Therefore, the increase of strength properties and the reduction in porosity caused by CNF might reduce the need for high refining, avoiding high energy consumption and reducing costs (Delgado-Aguilar *et al.* 2014).

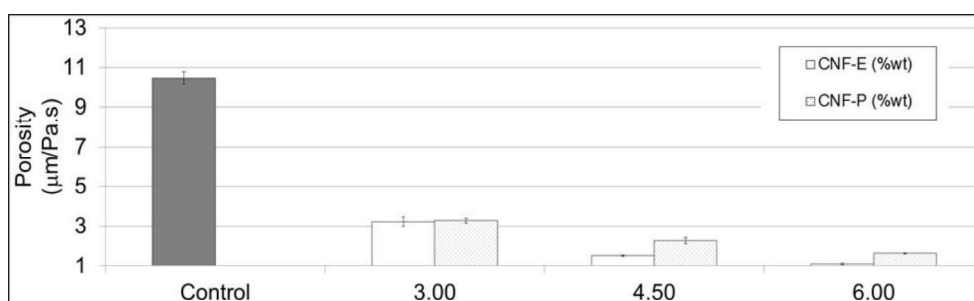


Fig. 5. Porosity with different doses of CNF-E and CNF-P

Table 4 summarizes the optimum dosages of each additive for strength improvement, including the enhancement in bursting strength, SCT index, and tensile strength indexes. PAMs family greater improved all mechanical properties of recycled OCC with double doses for cPAM and GPAM-1 than the optimum flocculation ones.

Table 4. Optimum Doses for Strength Enhancement and Strength Properties Increases

Strength additives	Optimum doses for strength enhancement (kg additive/t dry pulp)	Δ Bursting index (%)	Δ SCT index (%)	Δ Tensile index (%)
cPAM	40	58.25	30.49	32.58
GPAM-1	300	67.43	33.44	22.57
GPAM-2	25	34.56	16.01	7.39
cPAV-1	10	13.10	12.33	3.96
cPAV-2	20	6.57	4.66	0.97
cPAV-3	20	4.03	12.09	-
APAV-4	20	27.58	3.71	0.90
cMF	200	5.99	10.97	4.65
CS	10	28.76	12.63	6.88
CNF-E	45	52.47	43.77	39.51
CNF-P	45	46.33	41.57	32.24

A dosage of 25 kg of GPAM-2/t dry pulp was the optimum for both strength enhancement and flocculation behavior, decreasing nearly half both the bursting strength and the SCT compared to cPAM and GPAM-1. For the cPAV family, medium cationic charge PAV (cPAV-1) increased strength properties more than higher cationic charge PAVs aids (cPAV-2 and cPAV-3) with a dose lower than in flocculation trials and APAV increased up to 27% bursting strength at 20 kg of APAV/t dry pulp, but SCT and tensile index were not greatly increased. MF resin and CS did not noticeably improve the strength properties of recycled OCC pulp compare to the others additives in similar concentrations. The optimum strength enhancement dose for both CNF was 45 kg CNF/t dry pulp (4.5 wt.%). At 4.5 wt.% CNF, all strength properties of the recycled OCC were greatly improved.

Effect of the Combination of CNF and cPAM on Mechanical and Physical Properties

A new set of experiments with 45 kg CNF/t dry pulp (4.5 wt.% of CNF) and different doses of cPAM (20 and 40 kg/t dry pulp) was carried out to evaluate the effect of the CNF-cPAM combination on strength properties (Fig. 6)

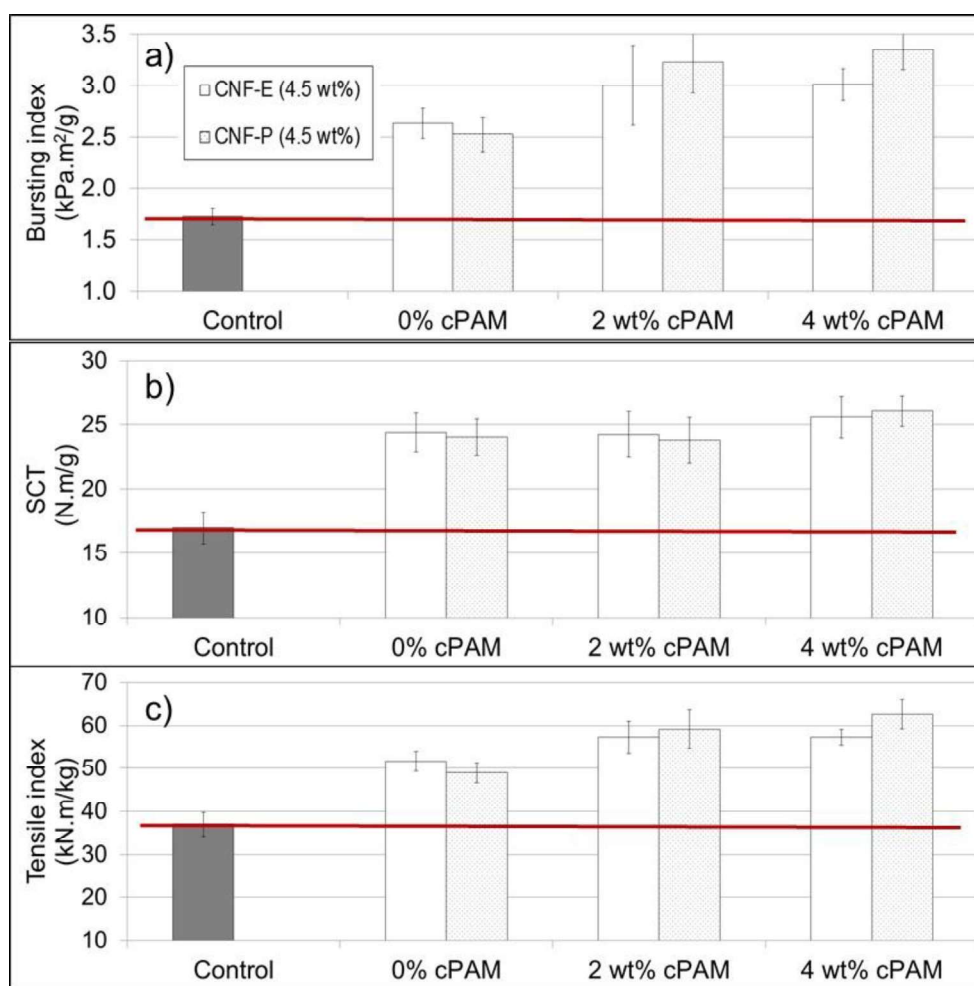


Fig. 6. Bursting (a), SCT (b), and tensile (c) indexes of the combination of different doses of cPAM and 4.5 wt.% of CNF using 0.5 wt.% cationic starch and 0.8 wt.% silica as retention agents

The combination of 4.5 wt.% of CNF-E (or CNF-P) and 2 wt.% of cPAM increased the bursting index of the handsheets approximately 74% and 87%, respectively. However, CNF-P caused the highest increase in this parameter, at almost 94%, when it was combined with 4 wt.% of cPAM. Lower differences were detected in the SCT index. The combination of 4.5 wt.% of CNF and 2 wt.% cPAM did not improve the SCT index compared with the handsheets with the same dose of CNF and without cPAM. Both caused around a 42% increase. The addition of 4 wt.% of cPAM to an OCC suspension with 4.5 wt.% of CNF achieved a slightly higher value of around a 50% increase in SCT, for both types of CNF studied. The tensile index showed differences between the CNF and their combinations with cPAM. The combination of CNF-P and cPAM achieved the highest increase in tensile index, at approximately 60% and 70% when 2 wt.% and 4 wt.% of cPAM were added, respectively.

In addition, the effect of the retention system (0.5 wt.% CS and 0.8 wt.% silica) on the mechanical properties was studied when the CNF and cPAM were combined at optimum strength doses. In presence of CNF, the retention system based on CS improved the mechanical properties of the recycled OCC and the strength increase were around 6% (Fig. 7).

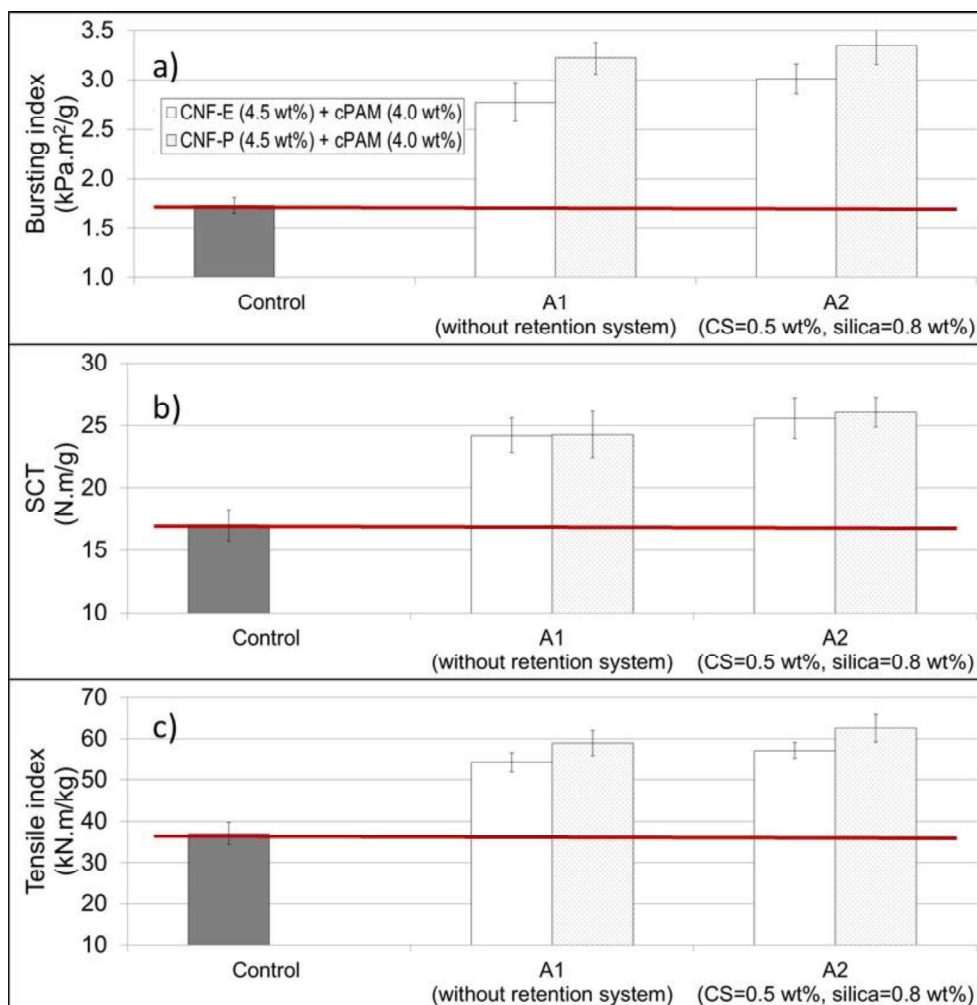


Fig. 7. Effect of the retention system (CS = 0.5 wt.%; silica = 0.8 wt.%) on mechanical strength properties using a combination of 4.5 wt.% CNF and 4.0 wt.% cPAM as strength aids

These results were aligned with the mechanical enhancement achieved when CS was added as strength additive to the recycled OCC pulp without CNF addition (Fig. 2), thus both specific bond strength and the bonded area were improved (Lindström *et al.* 2005).

The combination of CNF-P and cPAM reduced porosity more than the presence of CNF-E alone (Fig. 8). This effect on porosity indicated that CNF-P was better retained in the fiber network than CNF-E in the presence of cPAM and, therefore, slightly higher mechanical properties were achieved with the combination of CNF-P and cPAM. The entangled network of the CNF-P due to nanofibrils with higher length provided more joint points between CNF-P and cPAM fibers compared to CNF-E. Therefore, this reduction in porosity allows the use of high strength boards for unprinted liners, thereby avoiding runnability problems on corrugating machines or smearing during printing (McGrattan 1990a; McGrattan 1990b).

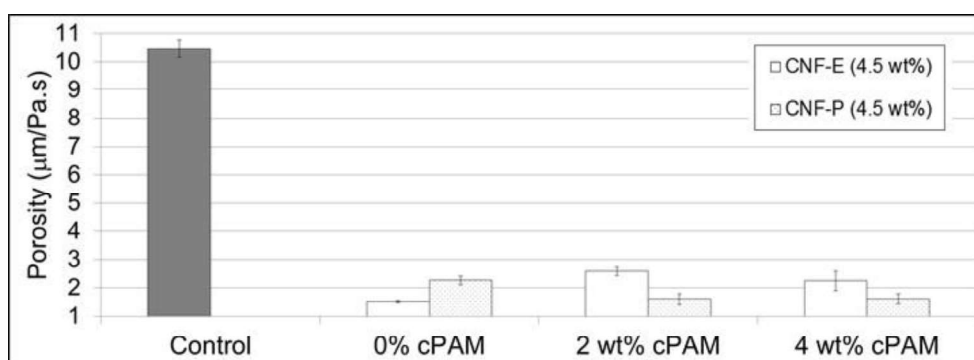


Fig. 8. Porosity of the combinations of different doses of cPAM and 4.5 wt.% of CNF in presence of the retention system (CS = 0.5 wt.%; silica = 0.8 wt.%)

CONCLUSIONS

1. Cellulose nanofibers, alone or combined with other strength aids, have great potential to enhance the mechanical properties of recycled OCC. Although the porosity of the final product was reduced, nanocellulose could be used for unprinted OCC liner applications. Additionally, the refining process of the fibers to improve the fiber interbonding could be reduced, decreasing the energy costs.
2. The PAM additives greatly improved all of the mechanical properties of recycled OCC. However, extremely high doses were needed for some cationic glyoxalated polyacrylamides, which would not be feasible for industrial use.
3. The optimal dose of cPAM and CNF for mechanical improvement was around 4 wt.%. However, the effects caused by both aids were not cumulative when they were combined.
4. The CNF-P were better retained in the fiber network than CNF-E in the presence of cPAM, and therefore, slightly higher mechanical properties were achieved when the combination of CNF-P and cPAM was used. The CNF-P reported the highest increase in bursting index when 4.5 wt.% was combined with 20 kg and 40 kg of cPAM/t dry pulp, achieving an increase of over 85% and 93%, respectively. The combination of

CNF-P and cPAM achieved the highest increase of tensile index, at almost 60% and 70% when 20 kg and 40 kg of cPAM/t dry pulp were added, respectively.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors wish to thank the European project FP7-SME-2012-2-315633-Fibre+ and the Economy and Competitiveness Ministry of Spain for the support of projects CTQ2012-36868-C02-01 and CTQ2013-48090-C2-1-R.

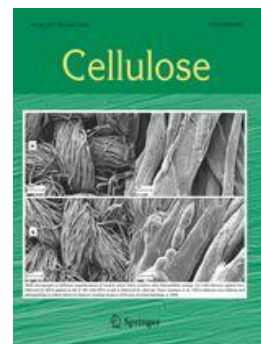
REFERENCES CITED

- Balea, A., Merayo, N., Fuente, E., Delgado-Aguilar, M., Mutje, P., Blanco, A., and Negro, C. (2016). "Valorization of corn stalk by the production of cellulose nanofibers to improve recycled paper properties," *BioResources* 11(2), 3416-3431. DOI: 10.15376/biores.11.2.3416-3431
- Blanco, A., De la Fuente, E., Negro, C., Monte, M. C., and Tijero, J. (2002a). "Focused beam reflectant measurement as a tool to measure flocculation," *Tappi Journal* 1(10), 14-20. DOI: 10.1002/aic.14256
- Blanco, A., Fuente, E., Negro, C., and Tijero, J. (2002b). "Flocculation monitoring: Focused beam reflectance measurement as a measurement tool," *Canadian Journal of Chemical Engineering* 80(4), 734-740. DOI: 10.1002/cjce.5450800403
- Blanco, A., Miranda, R., and Monte, M.C. (2013). "Extending the limits of paper recycling: improvements along the paper value chain," *Forest Systems* 22(3), 471-483. DOI: 10.5424/fs/2013223-03677
- CEPI. (2014). "Key Statistics. European Pulp and Paper Industry," (<http://www.cepi.org/topics/recycling>), 1 June 2016
- Chen, F. S., Huang, C., and Guo, Z. (2008). "Study on the synthesis of polyvinylamine (PVAm) and its application in papermaking," in: *2nd International Papermaking and Environment Conference*, Beijing, China, pp. 707-710.
- Delgado-Aguilar, M., Gonzalez, I., Pelach, M.A., De La Fuente, E., Negro, C., and Mutje, P. (2014). "Improvement of deinked old newspaper/old magazine pulp suspensions by means of nanofibrillated cellulose addition," *Cellulose* 22(1), 789-802. DOI: 10.1007/s10570-014-0473-2
- DiFlavio, J. L., Bertoia, R., Pelton, R., and Leduc, M. (2005). "The mechanism of polyvinylamine wet-strengthening," in: *13th Fundamental Research Symposium: Advances in Paper Science and Technology*, Cambridge, UK, pp. 1293-1316.
- DIN 54358 (1981). "Testing of pulps; preparation of laboratory sheets for physical testing; Rapid-Köthen method," German Institute for Standardization, Berlin, Germany.
- Eriksen, O., Syverud, K. and Gregersen, O. (2008). "The use of microfibrillated cellulose produced from kraft pulp as strength enhancer in TMP paper," *Nordic Pulp & Paper Research Journal* 23(3), 299-304. DOI: 10.3183/NPPRJ-2008-23-03-p299-304
- Ghasemian, A., Ghaffari, M., and Ashori, A. (2012). "Strength-enhancing effect of cationic starch on mixed recycled and virgin pulps," *Carbohydrate Polymers* 87(2), 1269-1274. DOI: 10.1016/j.carbpol.2011.09.010

- González, I., Boufi, S., Pèlach, M. A., Alcalá, M., Vilaseca, F., and Mutjé, P. (2012). "Nanofibrillated cellulose as paper additive in eucalyptus pulps," *BioResources* 7(4), 5167-5180. DOI: 10.15376/biores.7.4.5167-5180
- González, I., Vilaseca, F., Alcalá, M., Pèlach, M.A., Boufi, S., and Mutjé, P. (2013). "Effect of the combination of biobeating and NFC on the physico-mechanical properties of paper" *Cellulose* 20, 1425-1435. DOI: 10.1007/s10570-013-9927-1
- Hubbe, M. A., Venditti, R. A., and Rojas, O. J. (2007). "What happens to cellulosic fibers during papermaking and recycling? A review," *BioResources* 2(4), 739-788.
- ISO 1924-3 (2014). "Paper and board - Determination of tensile properties - Part 3: Constant rate of elongation method (100 mm/min)," International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland.
- ISO 2759 (2014). "Board - Determination of bursting strength," International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland.
- ISO 5263-1 (2013). "Pulps - Laboratory wet disintegration - Part 1: Disintegration of chemical pulps," International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland.
- ISO 5269-2 (2004). "Pulps - Preparation of laboratory sheets for physical testing - Part 2: Rapid-Köthen method," International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland.
- ISO 5636-3 (2013). "Paper and board -- Determination of air permeance (medium range) -- Part 3: Bendtsen method," International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland.
- Johansson, C., Bras, J., Mondragon, I., Nechita, P., Plackett, D., Simon, P., Svetec, D. G., Virtanen, S., Baschetti, M. G., Breen, C., *et al.* (2012). "Renewable fibers and bio-based materials for packaging applications - A review of recent developments," *BioResources* 7(2), 1-47. DOI: 10.15376/biores.7.2.2506-2552
- Laleg, M., and Pikulik, II. (1991). "Improving machine runnability and paper properties by a polymeric additive," *Journal of Pulp and Paper Science* 17(6), J206-J216.
- Li, C. Y., Tang, Y. J., Wu, S., and Xue, G. X. (2010). "Change of chemical compositions of recycled OCC pulp and the fiber damage characterization," *Paper and Papermaking* 29(7), 25-28.
- Lindström, T., Wågberg, L., and Larsson, T. (2005). "On the nature of joint strength in paper - A review of dry and wet strength resins used in paper manufacturing," in: *13th Fundamental Research Symposium*, Cambridge, UK.
- Lu, S. J., Liu, R. X., and Sun, X. M. (2002). "A study on the synthesis and application of an inverse emulsion of amphoteric polyacrylamide as a retention aid in papermaking," *Journal of Applied Polymer Science* 84(2), 343-350. DOI: 10.1002/app.10340
- Marais, A., and Wågberg, L. (2012). "The use of polymeric amines to enhance the mechanical properties of lignocellulosic fibrous networks," *Cellulose* 19(4), 1437-1447. DOI: 10.1007/s10570-012-9712-6
- McGrattan, W. (1990a). "Key characteristics of linerboard, corrugating medium, and roll stock mechanical condition and their influence on the manufacture of corrugated products, Part 1," *Tappi Journal* 73(11), 99-108.
- McGrattan, W. (1990b). "Key characteristics of linerboard, corrugating medium, and roll stock mechanical condition and their influence on the manufacture of corrugated products, Part 2," *Tappi Journal* 73(12), 76-80.

- Miranda, R., Bobu, E., Grossmann, H., Stawicki, B., and Blanco, A. (2010). "Factors influencing a higher use of recovered paper in the european paper industry," *Cellulose Chemistry and Technology* 44(10), 419-430.
- Miranda, R., Monte, M. C., and Blanco, A. (2013). "Analysis of the quality of the recovered paper from commingled collection systems," *Resources Conservation and Recycling* 72, 60-66. DOI: 10.1016/j.resconrec.2012.12.007
- Nazhad, M. M. (2005). "Recycled fiber quality - A review," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 11(3), 314-329.
- Nazhad, M. M., and Sodontivarakul, S. (2004). "OCC pulp fractionation - A comparative study of fractionated and unfractionated stock," *Tappi Journal* 3(1), 15-15.
- Osong, S. H., Norgren, S. and Engstrand, P. (2016). "Processing of wood-based microfibrillated cellulose, and applications relating to papermaking: A review," *Cellulose* 23(1), 93-123. DOI: 10.1007/s10570-015-0798-5
- Pelton, R. (2004). "On the design of polymers for increased paper dry strength - A review," *Appita Journal* 57(3), 181-190.
- Saito, T., Kimura, S., Nishiyama, Y., and Isogai, A. (2007). "Cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation of native cellulose," *Biomacromolecules* 8(8), 2485-2491. DOI: 10.1007/s10570-010-9431-9
- Son, D. J., and Yong, K. B. (2005). "Improvement of wet-end performance and paper strength with polyvinylamine," *Journal of Korea TAPPI* 37(5), 63-69.
- Taipale, T., Österberg, M., Nykänen, A., Ruokolainen, J., and Laine, J. (2010). "Effect of microfibrillated cellulose and fines on the drainage of kraft pulp suspension and paper strength," *Cellulose* 17(5), 1005-1020. DOI: 10.1007/s10570-010-9431-9
- TAPPI T 826 pm (1992). "Short span compressive strength of containerboard," TAPPI Press, Atlanta, GA.
- Wang, G. Y., and Jing, Y. (2014). "Synthesis and application of a cationic polyacrylamide dry strength agent with anionic content," *BioResources* 9(1), 1111-1120. DOI: 10.15376/biores.9.1.1111-1120
- Wang, S. L., Wang, M., and Chen, F. S. (2015). "Synthesis of poly vinylamine-co-(sodium acrylate) and its application as a paper strength additive," *BioResources* 10(1), 750-759. DOI: 10.15376/biores.10.1.750-759
- Yamauchi, T., and Hatanaka, T. (2002). "Mechanism of paper strength development by the addition of dry strength resin," *Appita Journal* 55(3), 240-243.
- Yuan, Z. Y., and Hu, H. R. (2012). "Preparation and characterization of crosslinked glyoxalated polyacrylamide paper-strengthening agent," *Journal of Applied Polymer Science* 126, E458-E468. DOI: 10.1002/app.36779
- Yuan, Z. Y., Hu, H. R., and Wen, Y. B. (2011). "Synthesis and application of glyoxalated polyacrylamide paper strengthening agent," in: *Application of Chemical Engineering, Pts. 1-3*, Z. Cao, Y. H. He, L. Sun, and X. Q. Cao (eds.), Trans Tech Publications Ltd., Stafa-Zurich, pp. 1385-1390. DOI: 10.4028/www.scientific.net/amr.236-238.1385

Article submitted: June 1, 2016; Peer review completed: July 22, 2016; Revised version received: July 28, 2016; Accepted: July 29, 2016; Published: August 8, 2016.
DOI: 10.15376/biores.11.4.8123-8138



PUBLICACIÓN III

N. Merayo, **A. Balea**, E. Fuente, A. Blanco, C. Negro

Interactions between cellulose nanofibers and retention systems in
flocculation of recycled fibers

Cellulose (2016)

DOI: 10.1007/s10570-016-1138-0

Interactions between cellulose nanofibers and retention systems in flocculation of recycled fibers

Noemi Merayo  · Ana Balea · Elena de la Fuente ·
Ángeles Blanco · Carlos Negro

Received: 27 July 2016 / Accepted: 15 November 2016
© Springer Science+Business Media Dordrecht 2016

Abstract Although the positive effect that cellulose nanofibers (CNF) can have on paper strength is known, their effect on flocculation during papermaking is not well understood, and most relevant studies have been carried out in presence of only cationic starch. Flocculation is the key to ensuring retention of fibers, fines, and fillers, and furthermore floc properties have a great influence on paper quality. The aim of this research is to study the interactions between CNF and flocculants by assessing the effect of two types of CNF, from eucalyptus and corn, on the flocculation process induced by three different retention systems [a dual system, polyvinylamine (PVA), and cationic starch as reference]. The results showed that CNF interacted with the flocculants in different ways, affecting flocculation efficiency and floc properties. In general, addition of CNF increased floc stability and minimized overdosing effects. Moreover, presence of CNF increased floc size for given PVA dose; therefore, CNF addition could contribute to improve the

wet end in the paper machine if combined with the optimal flocculant and dose.

Keywords CNF · Flocculation · Recycled paper · Polyacrylamide · Polyvinylamine · Cationic starch

Introduction

Cellulose nanofibers (CNF) are a sustainable nanomaterial of great interest due to their environmental advantages, including production from renewable resources, biodegradability, and potential availability, as well as their desirable properties such as very high mechanical strength, elastic modulus, and thermal stability, high surface area, low density, and oxygen permeability (Alcalá et al. 2013; Delgado-Aguilar et al. 2015a; Dimic-Misic et al. 2015; Liu et al. 2014). CNF can be produced from different cellulose sources, most commonly hardwood and softwood virgin pulps (Ahola et al. 2008; González et al. 2012; Taipale et al. 2010), but also from pulps from usually valueless agricultural residues (Balea et al. 2016a; Hassan et al. 2011; Petroudy et al. 2014). Corn is among the most commonly cultivated plants worldwide. Moreover, it has a shorter growing cycle and lower lignin content compared with main woody fiber sources, and can be delignified easily (Boufi and Gandini 2015). Therefore, the large amounts of waste generated by corn agriculture, with high cellulose content, are considered to be potential good raw materials for production

Electronic supplementary material The online version of this article (doi:10.1007/s10570-016-1138-0) contains supplementary material, which is available to authorized users.

N. Merayo (✉) · A. Balea · E. de la Fuente ·
Á. Blanco · C. Negro
Department of Chemical Engineering, Complutense
University of Madrid, Avda Complutense s/n,
28040 Madrid, Spain
e-mail: nmerayoc@ucm.es

of high-value-added products, such as CNF, by many researchers, especially during the last 2 years, as shown by the increase in the number of papers published on this topic (the number of articles in journals indexed in the ISI with the topics “wastes” and “nanocellulose” has doubled each year from 2012 to 2015). Local CNF production from agrowaste could contribute to the goals of a circular economy and development of rural areas. An optimistic forecast for the global CNF market estimates annual production between 10,500 and 450,000 t/year in 2025 (Future Markets, Inc. 2015), and the paper sector is expected to be one of the most important consumers of CNF, alongside the composite materials sector. Different applications for CNF have been demonstrated in previous studies, e.g., as reinforcing agents in virgin papers (Alcalá et al. 2013; Eriksen et al. 2008; González et al. 2012) and recycled papers (Delgado-Aguilar et al. 2015b, c, d; Balea et al. 2016a), linting control agents (Balea et al. 2016b; Song et al. 2010), and barrier agents to obtain special papers with barrier properties (Lavoine et al. 2014; Lindström 2014).

Most studies into use of CNF in papermaking have focused on the effect of CNF on paper properties, but the high specific surface area of CNF and their nature favor their interaction with flocculants in competition with other pulp components. Flocculants promote particle aggregation through several mechanisms, depending on the flocculant type, the nature of the material to be flocculated, and the medium conditions. Neutralization (coagulation) involves reduction of the repulsion between particles through use of a salt or low-molecular-weight polyelectrolyte (Eklund and Lindström 1991; Norell et al. 1999). Polymers with low or medium molecular weight and high charge usually form cationic polymer patches on the anionic particle surface, resulting in flocculation through electrostatic forces at the isoelectric point (Cadotte et al. 2007). Bridge formation occurs when polymers with high molecular weight are adsorbed in extended conformation onto particle surfaces, forming long loops and tails, which interact and form bridges among suspended particles at dosages below the isoelectric point (Blanco et al. 2005; Bremmell et al. 1998). Hydrogen bridge formation occurs with natural polymers, forming semicolligoidal aggregates based on many hydrogen bonds with polar molecules on the colloidal surface (Fuente 2004). Complex flocculation is based on the use of more than one flocculant,

showing a synergistic effect in the solvent or on the particle surface (Fan et al. 2000).

CNF in combination with flocculants could alter pulp flocculation. However, there is no clear information about how CNF affect the flocculation process, flocculant efficiency, and floc properties in the pulp, and flocculation is key to paper formation, solids retention, and water drainage in the papermaking process. To enable use of CNF as an additive in the papermaking industry, it is necessary to determine and control the effects that this new additive can promote during the papermaking process and to establish the possible interactions with other additives used in the process, especially flocculants. The aim of this research is therefore to assess the effect of CNF on deinked pulp flocculation, because one of the most promising uses of CNF in papermaking is as a strength aid in recycled paper processes. The effect of CNF on floc properties and flocculant consumption must be determined before CNF can be implemented at industrial scale, because these are key issues to maintain paper machine productivity and increase the final paper quality (Pruden 2005; Stén 1999).

Materials and methods

Cellulose pulps

Pulps were prepared by disintegration of 20 g dry 100% recovered paper (RP) in total volume of 2 l, with tap water, using a Messmer pulp disintegrator (Mavis Engineering Ltd., London) at 180,000 revolutions during 1 h and at 1 wt% consistency. Recycled newsprint pulp was prepared from a mixture of 60 wt% old newspaper (ONP) and 40 wt% old magazine (OMG), both unprinted papers and kindly supplied by Holmen Paper Madrid (Madrid, Spain). Recycled fluting pulp was prepared from old fluting paper before the corrugation step and kindly supplied by SAICA Paper (Zaragoza, Spain). Recovered paper with corresponding amount (from 0 to 1.5%) of CNF were left to soak in tap water for at least 24 h before disintegration to promote fiber swelling.

Table 1 presents the results of morphological analysis, obtained using a Morfi analyzer V7.9.13.E (Techpap, France) (Moral et al. 2010), cationic demand, Kappa index, conductivity, and chemical oxygen demand (COD) of the pulps without CNF. The

Table 1 Morphology of newsprint and fluting pulp

	Units	Newsprint (60% ONP + 40% OMG)	Fluting
Fibers			
Length weighted in length	(mm)	892	933
Average width	(mm)	20.7	22.2
Coarseness	(mg/m)	0.166	0.173
Macrofibrils	(%)	1.74	1.40
Broken ends	(%)	34.7	35.1
Average angle	(°)	131.0	132.1
Kinked fibers	(%)	13.38	16.07
Average curl	(%)	5.47	6.01
Pulps			
Fibers	Number $\times 10^6/g$	13.48	11.66
Aggregates	Number/g	78,723	89,491
Fines	Number/g	121,719	109,903
Other properties			
Cationic demand	($\mu\text{eq/g}$)	93 \pm 6	92 \pm 4
Conductivity	($\mu\text{S/cm}$)	1083 \pm 19	260 \pm 6
COD	(mgO_2/l)	103 \pm 3	550 \pm 9
Kappa index		30 \pm 4	62 \pm 4

newsprint pulp contained a higher number of fibers and fines than the fluting pulp, but they were shorter and thinner and more macrofibrillated than the fluting fibers. This could indicate that the cellulosic surface could be larger for the newsprint. However, the differences in morphology were not great, and furthermore, they showed very similar cationic demand. The main differences between the pulps were in the COD and conductivity. Fluting pulp contained higher concentration of organic compounds, such as lignin and extractives, while newsprint contained higher concentration of salts, increasing its conductivity, a well-known variable affecting flocculation processes.

Production and characterization of CNF

Never-dried corn stalk organosolv pulp and never-dried refined *Eucalyptus globulus* bleached (elemental chlorine free) kraft pulp (EBK) were used as starting material for CNF production to compare the behavior of CNF from agricultural waste with that of CNF from EBK. Organosolv cooking was selected to avoid the environmental impact of the kraft process and lignin

degradation. Traditional chemical pulping processes chemically alter or degrade lignin to the point where it is no longer acceptable for use in many of its potential applications. This is a drawback of biorefineries of lignocellulosic wastes, because only highly pure lignin is useful for synthesis. Corn stalk pulp was not bleached in order to minimize the required treatment and its environmental impact. Since (2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)oxyl (TEMPO)-mediated oxidation is one of the most widely used pretreatment methods for production of high-quality CNF, especially at laboratory scale (Delgado-Aguilar et al. 2015a; Nechyporchuk et al. 2016), and the influence of chemical pretreatment is not the objective of this research, pulps were pretreated by TEMPO-mediated oxidation at 25 °C and pH 10 (Saito et al. 2007). NaClO is consumed in parallel reactions with lignin, which is partially removed, as concluded in previous work (Balea et al. 2016a). In fact, the kappa index of the organosolv pulp decreased from an initial value of 16.8 to 6.1 in the oxidized and washed pulp. Because of this, 15 mmol NaClO per gram of corn pulp and 5 mmol NaClO per gram of EBK pulp was required to achieve the same carboxylic content in the oxidized

Table 2 Characterization of CNF suspensions

	Transmittance (%)		Carboxylic groups (mmol COOH/g)	Cationic demand (meq/g)	Polymerization degree (monomers)	Yield (%)
	400 nm	800 nm				
E-CNF	83.5	94.8	0.59	0.465	440	>95
C-CNF	89.9	95.0	0.52	0.198	541	86

pulps (Table 2), thus enabling comparison of primarily the effect of cellulose source and cooking process. The oxidized pulps were then washed using dilution–filtration cycles with distilled water and finally homogenized through six passes at 600 bar, using a PANDA PLUS 2000 laboratory homogenizer manufactured by GEA Niro Soavi (Parma, Italy). The characterization of the CNF is presented in Table 2, where transmittance readings of 0.1% CNF suspensions were performed between 400 and 800 nm on a Cary 50 Conc ultraviolet–visible (UV–Vis) spectrophotometer (Varian Australia Pty. Ltd., Victoria, Australia). Carboxylic groups in oxidized fibers were determined by conductometric titration of pulp after TEMPO treatment and cleaning but before homogenization (Habibi et al. 2006). Cationic demand was measured by colloidal titration with 0.001 N polydi-allyldimethylammonium chloride (polyDADMAC) on a Mütek PCD04 particle charge detector (BTG Instruments GmbH, Herrsching, Germany). Polymerization degree (PD) was calculated from the intrinsic viscosity (η) of the CNF suspensions, determined according to ISO 5351 standard (2010), consisting in measuring the elution time of the cellulose–copper ethylenediamine complex through a capillary viscometer, adapted according to Henriksson et al. (2008) and Marx-Figini (1978). The relationship between η and PD can be described by one of the two distinct Mark–Houwink–Sakurada (MHS) equations (Eqs. 1, 2) depending on the magnitude of the PD value:

$$\eta = 0.42 \cdot \text{PD} \quad (\text{when } \text{DP} < 950), \quad (1)$$

$$\eta = 2.28 \cdot \text{PD}^{0.76} \quad (\text{when } \text{DP} > 950). \quad (2)$$

Finally, the yield was determined according to Gonzalez et al. (2014). A diluted (0.1 wt%) CNF suspension was centrifuged at $4500 \times g$ for 30 min to isolate the nanofibrillated fraction in the supernatant from the nonfibrillated fraction, deposited in the sediment, which was weighed.

Preparation of flocculants

Three different flocculants were selected for this study:

1. A dual retention system (DRS) formed by (i) a low-molecular-weight component (polyquaternary ammonium chloride coagulant) with cationic charge density of 0.041 meq/g, measured as anionic demand by colloidal titration with 0.001 N sodium poly(ethene sulfonate), and (ii) a high-molecular-weight component (polyacrylamide, PAM) with cationic charge density of 1.199 meq/g (anionic demand), both supplied by NALCO (Naperville, USA). This DRS was selected because it is commonly used in recycled paper mills.
2. A new flocculant based on a high molecular weight, high cationic charge density (anionic demand 11.16 meq/g) polyvinylamine (PVA) polymer, supplied by BASF (Ludwigshafen, Germany), selected to test its efficiency regarding known aids because its use in the paper recycling process is increasing due to improved paper formation compared with DRS.
3. Cationic starch (CS) with degree of substitution between 0.02 and 0.17 and cationic charge density (anionic demand) of 0.51 meq/g, supplied by SOLAM (Emlichheim, Germany). CS is a natural product that improves the mechanical properties of recycled paper; it is well known and widely used in the paper industry because of its double function as flocculant and strength aid; it has been used to retain CNF by many authors (Taipale et al. 2010; Song et al. 2010; González et al. 2012), and can thus be considered as a reference.

The DRS and PVA coagulants were prepared by dilution of the commercial solution in ultrapure water. PAM was prepared by dissolving 0.1 g solid PAM in 200 ml ultrapure water. To avoid the effect of aging, flocculants were matured for 90 min (Blanco et al.

2009). CS was prepared, following supplier recommendations, by cooking 0.3 g starch powder in 200 ml ultrapure water at 85–90 °C for 15 min with continuous stirring. It was subsequently allowed to cool at room temperature, then 300 ml ultrapure water was added to reach final concentration of 0.5%.

Experimental procedures

The dose interval for CNF was selected based on the optimum doses obtained for increasing the tensile index of recycled paper (Balea et al. 2016a).

The evolution of the flocculation processes was monitored in real time by using an M500L focused beam reflectance measurement probe (FBRM) supplied by Mettler Toledo (Columbus, USA) (Blanco et al. 2002). This device provides a chord length distribution for all the suspended solids and aggregates with any dimension over 1 µm, e.g., fibers, fines, and fillers, in the pulp suspension. Data on chord lengths between 1 and 1000 µm were collected every 5 s, resulting in a histogram of collected chord lengths (Blanco et al. 2009).

Flocculation and floc properties in presence of different doses of CNF were studied according to the methodology developed by Blanco et al. (2002). This methodology has been used to study the flocculation mechanism and floc properties induced by different flocculants (Blanco et al. 2005). In a typical flocculation trial, the FBRM probe was placed in suspension stirred at 200 rpm. After 2 min of stirring, flocculant was added. When DRS was used, 0.7 mg/g coagulant was added 60 s before addition of PAM. This caused flocculation of the fibers, fillers, fines, and colloidal material in suspension, increasing the mean chord length (MCL). Stirring was kept constant during 3 min to observe the evolution of the flocs, in order to study their stability. Then, the stirring speed was increased to 500 rpm over 30 s to break down the flocs (deflocculation stage), to study their strength under high shearing forces. Finally, the stirring speed was decreased again to 200 rpm to study the reflocculation process.

Experimental design

The response surface methodology (RSM) and analysis of variance (ANOVA) were used to assess the influence of the experimental variables as well as their interaction effects in the flocculation process of

recycled pulps. Statgraphics Centurion (Statpoint Technologies, Inc., Warrenton, USA) was used for statistical calculations. RSM regression analysis was performed considering the dose of CNF (X_1) and the dose of flocculant (X_2) as the independent variables, with the mean chord length at its maximum value after flocculant addition (MCL_m, Y) as the dependent variable. Equation 3 presents the relation between the variables, established using the RSM, where b_1 , b_2 , and b_{12} are the corresponding regression coefficients and c_1 and c_2 are the power coefficients.

$$Y = b_0 + b_1X_1^{c_1} + b_2X_2^{c_2} + b_{12}X_1^{c_1}X_2^{c_2}. \quad (3)$$

Results and discussion

Flocculation of pulps without CNF

Initially, the flocculation and floc properties of the pulps in absence of CNF were studied. The newsprint and fluting pulps were flocculated with each of the three flocculants: DRS, PVA, and CS (Fig. 1). The pulps underwent flocculation, deflocculation, and reflocculation stages induced by addition of each flocculant and modification of the shearing forces in all experiments, as indicated in Fig. 1a, b. Flocculant addition induced a fast increase in the MCL, reaching a maximum value (MCL_m) as a result of fiber aggregation to form flocs. The effects of the type and dose of flocculant and type of recycled pulp on the flocculation process were established by studying MCL_m and using an ANOVA test to assess the significance of the effect of these independent variables. As a result, significant effects ($p < 0.05$) of flocculant type and dose were found, whereas the effect of pulp type cannot be considered significant ($p = 0.0976$) (Online Resource 1). The effect of pulp type was apparently weakened due to the great impact that the flocculants had on the flocculation process. DRS, with different doses of PAM, induced the greatest increments in MCL_m during flocculation (Fig. 1). In all the studied cases, the MCL_m strongly increased with the flocculant dose until reaching an optimal dose corresponding to the highest MCL_m value. This optimal dose changed depending on the flocculant and the pulp type. Doses above optimum increased MCL_m to a lesser extent (as in the case of DRS), or did not vary it further (as in cases of CS and PVA), or even slightly decreased it (as in the case of

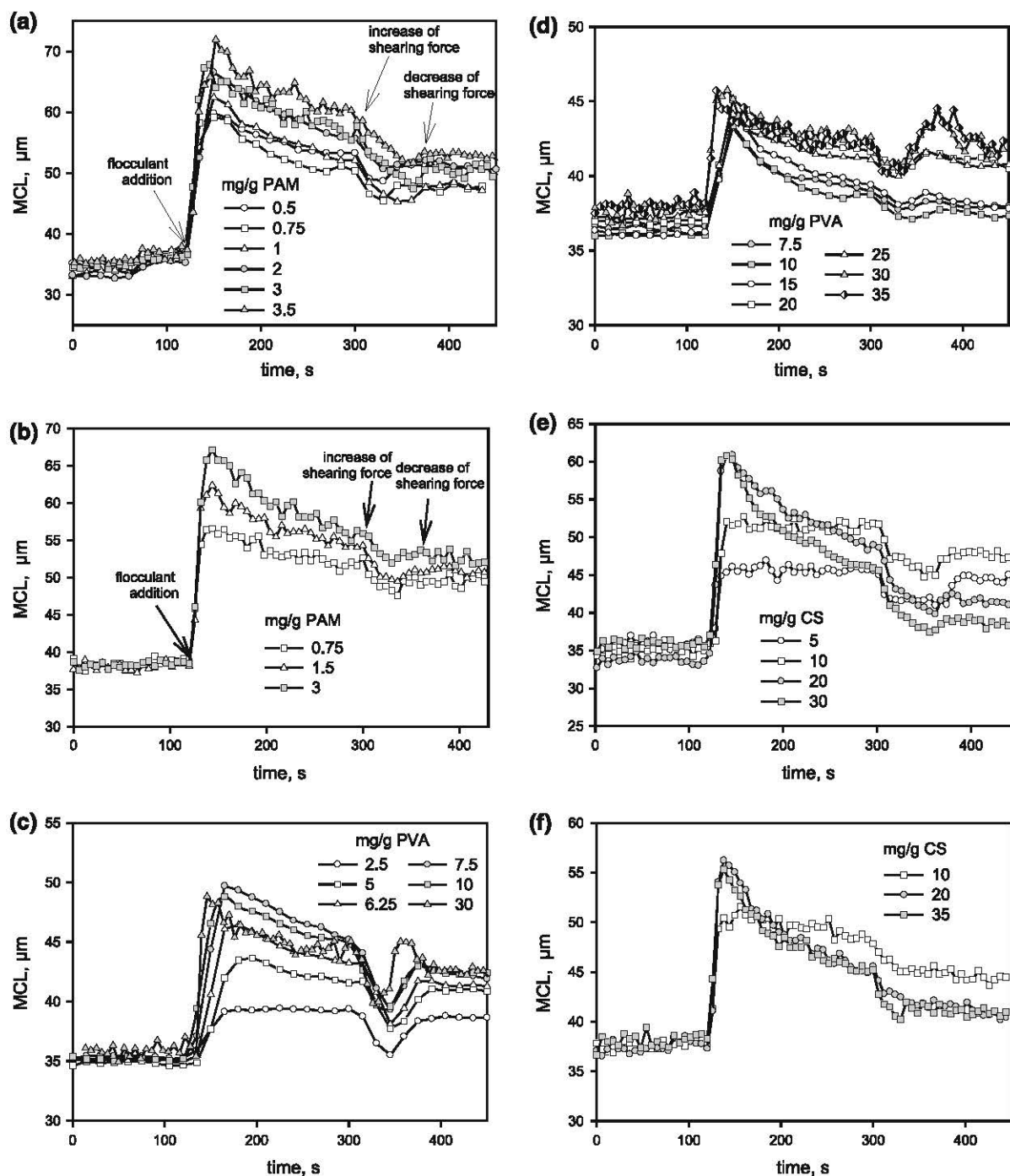


Fig. 1 MCL profile depending on dose without CNF addition for: dual system in newsprint (a) and fluting pulp (b), PVA in newsprint (c) and fluting pulp (d), and CS in newsprint (e) and fluting pulp (f)

using the highest doses of PVA in newsprint pulp). These optimal doses were far below the doses required to neutralize the cationic demand of the pulps (Table 1),

except in the case of PVA. This indicates that the flocculation mechanism induced by DRS and CS is not electrostatic neutralization.

In addition to the MCL_m, the stability and strength of the flocs must also be considered to study the flocculation behavior. Floc stability was determined by the ratio of the value of MCL after 3 min of floc evolution (MCL_e) to the MCL_m, correcting for the MCL measured before adding the flocculant (MCL₀), and expressed as a percentage, as shown in Eq. 4.

$$\text{Stability} = 100(\text{MCL}_e - \text{MCL}_0) / (\text{MCL}_m - \text{MCL}_0). \quad (4)$$

The floc stability depended on the type and dose of flocculant used, in most cases decreasing with increasing flocculant dose (Fig. 2). Moreover, the effect of flocculant dose on floc stability also depended on the type of pulp, especially in the case of using PVA. Increasing doses of PVA up to 7.5 mg/g in the newsprint pulp strongly decreased the floc stability, which remained almost constant at higher doses of PVA. However, in the fluting pulp, the floc stability increased with increasing dose of PVA up to 20 mg/g, remaining constant thereafter (Fig. 2). When the stirring rate was increased to 500 rpm, the flocs formed with DRS were more resistant to the high shearing forces than those formed with the other flocculants, especially in newsprint pulp, as shown by the small decrease in the MCL when the stirring intensity was increased (Fig. 1). Nevertheless, the evolution of the MCL_m after the subsequent decrease in shearing forces showed poor reflocculation ability of the pulps with DRS. This agrees with a bridging

mechanism induced by PAM, which reduces the ability of the absorbed PAM chains to interact with particles when the flocs are broken. This is due to the flattening of the conformation of the PAM chains on the surface of the broken flocs, as previously observed for other kinds of suspension flocculated with PAM (Blanco et al. 2005, 2009). Changes in the PAM dose or the type of pulp did not significantly affect the floc strength or the reflocculation process (Fig. 1).

When PVA was used, both pulps showed high reflocculation capacity, which agrees with a patching flocculation mechanism or neutralization mechanism. Both mechanisms are feasible due to the very high charge density of this polymer. However, although the neutralization mechanism could possibly be expected for this polymer, in this case PVA addition induced formation of large flocs without showing a strong charge-reversion effect, which does not agree with the behavior expected from a system that flocculates by neutralization. This is shown by the significant but small reduction of MCL_m with increasing PVA dose up to 30 mg/g, which does not support a pure neutralization mechanism (the cationic demand of the pulp is neutralized with 8 mg/g PVA). The adsorbed PVA more probably forms charge patches and prevents adsorption of more PVA chains by electrostatic repulsion or even steric forces. This is coherent with the high molecular weight and very high charge density of PVA. PVA addition resulted in different floc behavior for newsprint pulp versus fluting pulp. Although the anionic trash in process waters can consume reagents, negatively affecting flocculation and thus solids retention, the cationic demand of both pulps was similar, indicating a similar effect of anionic trash on the flocculants for both pulps. The higher COD value of the fluting pulp is due to organic compounds, not all of which should be anionic. The greatest difference between the two pulps was in their ionic strength, which had a notable effect on the behavior of PVA but not the other flocculants, because of their low charge density. PVA has ten times more cationic charge than the other studied retention aids, so the conformation of its polymer chain is strongly dependent on the ionic strength of the medium. In the case of newsprint, the stability of the flocs greatly decreased when the PVA dose was increased from 2.5 to 7.5 mg/g, without further changes in stability thereafter (Fig. 2). In this case, the conductivity of the newsprint pulp is five times

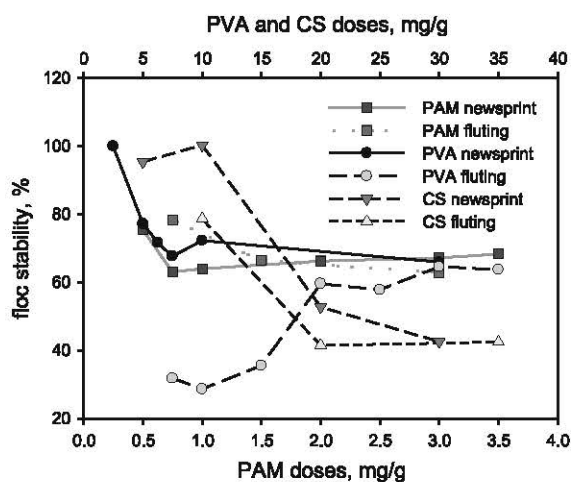


Fig. 2 Influence of flocculant type and dose on floc stability for newsprint and fluting pulp without CNF added

higher than that of the fluting pulp, indicating substantially higher ionic strength. Therefore, the conformation of the PVA polymer is less extended in the newsprint pulp and bridging flocculation is less likely to occur than the patching or charge neutralization mechanisms. Moreover, the electrostatic forces between the cellulosic surfaces and PVA are not very strong in newsprint pulp, due to the high ionic strength. These effects result in formation of stable but soft flocs that are easily broken at 500 rpm, but show very high reflocculation ability below PVA dose of 7.5 mg/g. The MCLm increased with PVA dose up to 7.5 mg/g, forming large flocs that were more sensitive to shearing, which decreases their stability. For doses of 7.5 mg/g or higher, the local excess of cationic charge generates local repulsive forces that decrease the MCLm value achieved, the stability of the flocs, and their reflocculation ability.

In the case of the fluting pulp, low doses of PVA induced formation of unstable flocs, whose stability increased with increasing PVA dose up to 20 mg/g. In this case, although the fluting pulp had a greater amount of dissolved and colloidal organic compounds (higher COD) than the newsprint pulp (Table 1), its conductivity was five times lower. Therefore, the repulsive forces between charged groups of the PVA chain are substantially higher when it is added to the fluting pulp, and the PVA chains retain an extended conformation, enabling a contribution of bridging to the flocculation mechanism. The molecular weight of PVA is high, and when it is adsorbed with extended conformation, the tails can overcome the double electrostatic layer to form bridges with surrounding fibers, fines, fillers, nanofibers, and colloids. These bridges evolve into patches due to electrostatic interactions among anionic groups on the cellulosic surface and cationic groups of the chains, leading to stronger flocs than in the case of the newsprint pulp. Therefore, the MCL decreased during the evolution of the flocs, not due to their breakage, but because they became more compact. In fact, at 500 rpm, the flocs were harder to break than those formed in the newsprint pulp (Fig. 1d). Addition of a large dose (over 15 mg/g) of PVA to the fluting pulp enhanced the adsorption kinetics but did not affect the collision frequency. Therefore, the cellulosic surfaces could adsorb more PVA chains before aggregation took place, increasing the surface coverage. Then, the evolution of the flocs is slower because of the

repulsive forces among the adsorbed PVA chains. This resulted in increased stability (Fig. 2).

Dosage of CS at up to 10 mg/g to either of the pulps induced formation of very stable flocs, but their stability decreased with increasing CS dose between 10 and 20 mg/g. Flocs were easily broken at 500 rpm and partially reflocculated at 200 rpm, except in the case of 5 mg/g CS in the newsprint pulp, where the flocs were completely reflocculated, reaching the same MCL as before the deflocculation stage. CS promotes flocculation of cellulose through hydrogen bridges and electrostatic interactions. As this polymer has a branched structure, the conformation of the chain is more rigid than in the case of linear polymers, and flattening does not take place. This enables reflocculation of the pulp, especially in the case of the newsprint pulp with greater ability to form hydrogen bonds than the fluting pulp due to its lower lignin content. However, the stiffness of the polymer chains made the flocs formed by CS more sensitive to the high shearing forces than those formed by PAM, even though the interaction between CS and cellulose would be stronger than the interaction between PAM and cellulose due to the extra contribution from hydrogen bonds.

Effect of CNF on flocculation process

Use of CNF did not affect the morphology of the pulps, as the CNF dimensions lie outside the measuring range of the Morfi analyzer (Table 1). An exception was the macrofibril percentage, which increased slightly with the CNF concentration.

CNF addition to the pulps notably affected the flocculation degree and floc behavior in the presence of each studied flocculant. To assess the influence of the type and dose of both CNF and flocculant on the MCLm achieved, the RSM was used (Figs. 3, 4, 5).

According to ANOVA tests (Online Resources 2–4), the dose of CNF had a significant effect ($p < 0.05$) on MCLm when PVA or CS was used. Moreover, the type of CNF also had a significant effect on MCLm in the presence of PVA. The effect of the type and dose of CNF was negligible when DRS was used, because the effect of the PAM dose on MCLm was so high that the effect of other variables on MCLm was minimal. Therefore, all the PAM response surfaces showed similar tendencies (Fig. 3), with MCLm increasing with PAM dose. A sharp increase in MCLm was observed and clearly

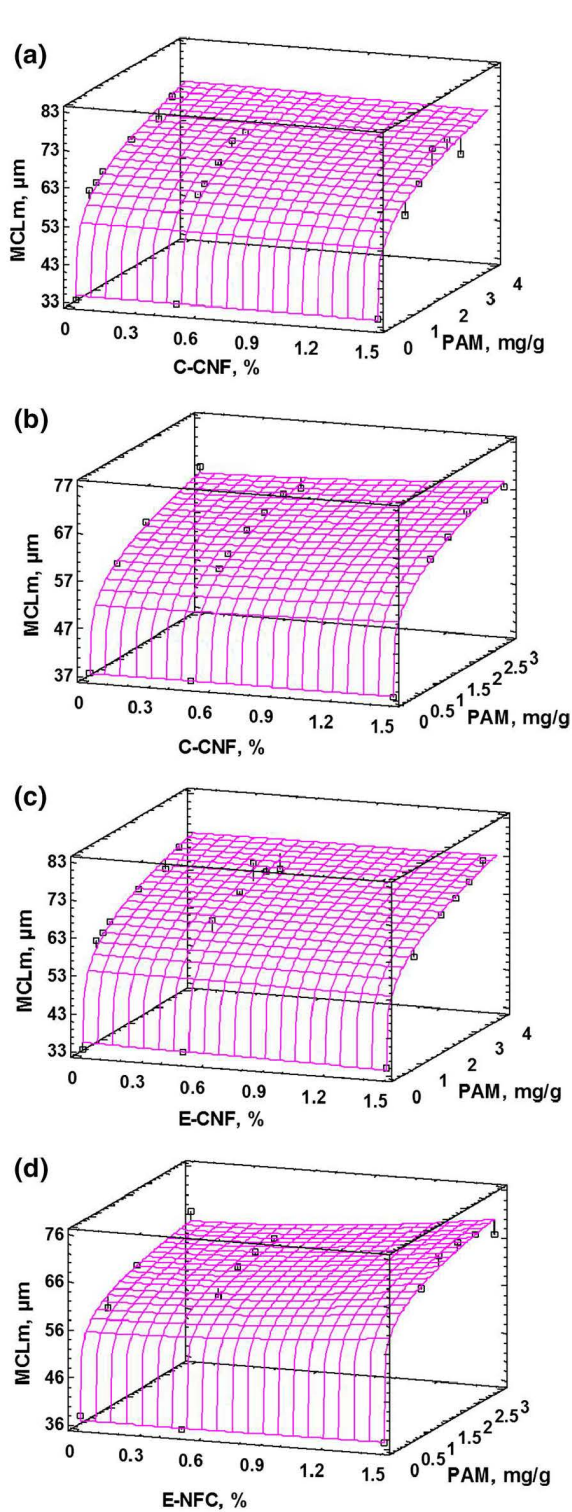


Fig. 3 Response surfaces to assess effect of CNF and PAM doses on MCLm in newsprint pulp (a) and fluting pulp (b) with C-CNF, and newsprint pulp (c) and fluting pulp (d) with E-CNF

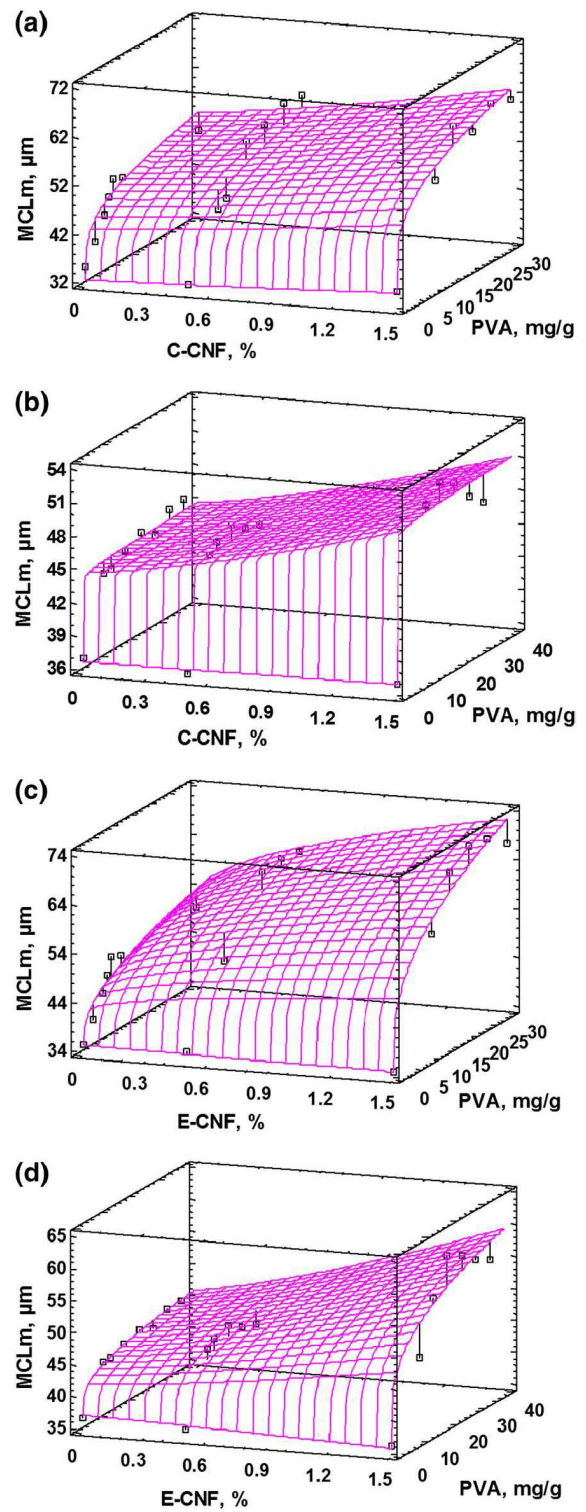
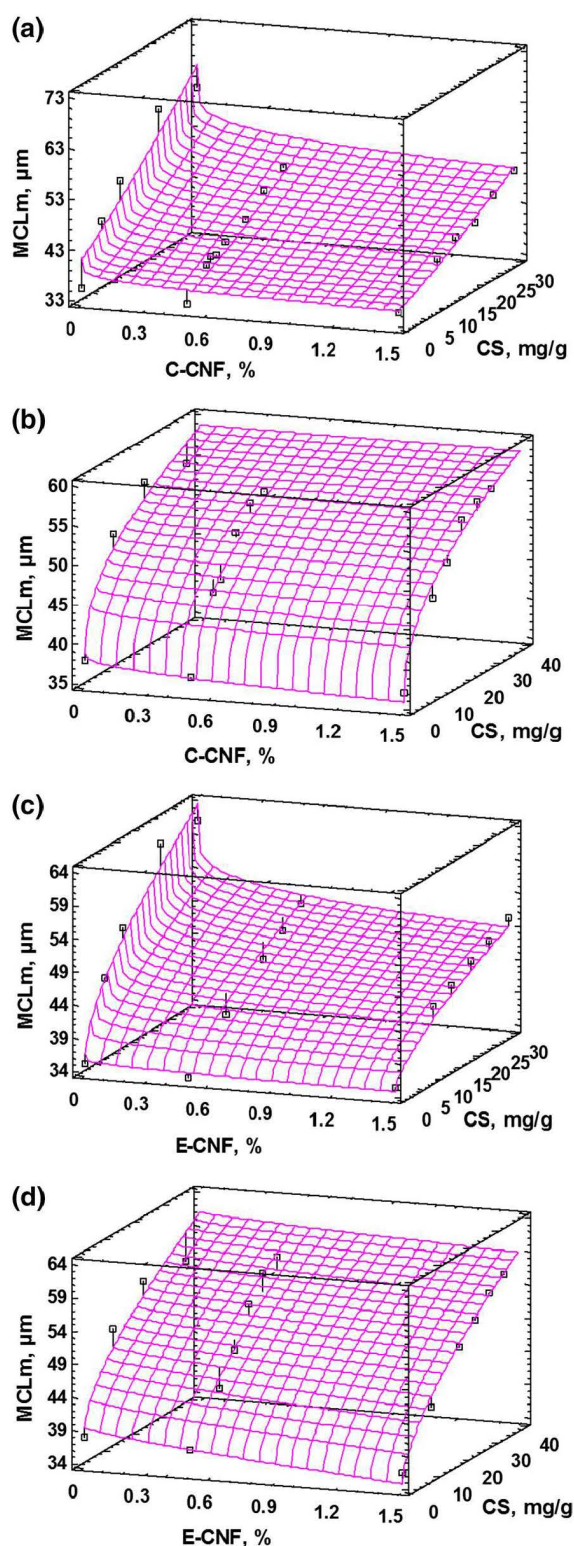


Fig. 4 Response surfaces to assess effect of CNF and PVA doses on MCLm in newsprint pulp (a) and fluting pulp (b) with C-CNF, and newsprint pulp (c) and fluting pulp (d) with E-CNF



◀ **Fig. 5** Response surfaces to assess effect of CNF and CS doses on MCLm in newsprint pulp (a) and fluting pulp (b) with C-CNF, and newsprint pulp (c) and fluting pulp (d) with E-CNF

shown in the response surfaces at the lowest doses of PAM added; however, further increase in the PAM dose (more than 1 mg/g) increased MCLm but to a lesser extent. The coefficients to adjust the PAM behavior to Eq. 3 and the corresponding R^2 values for each pulp and CNF are presented in Table 3. The models predicted the flocculation induced by DRS well, as proved by the R^2 values achieved, always above 97%.

With PVA, the effects of all the studied variables were significant, including the type of pulp and the type of CNF (Online Resource 2). Presence of CNF in the newsprint pulp increased the optimum dose of PVA from 7.5 to 20 mg/g, especially in the case of corn CNF (C-CNF), with a subsequent increase in the MCLm of the flocs induced by the optimum dose of PVA in presence of CNF. However, in the case of the fluting pulp, the optimal dose of PVA was between 15 and 20 mg/g for all the tested CNF concentrations. MCLm increased with increasing dose of PVA and dose of CNF; however, PVA doses higher than optimal reduced MCLm. The coefficients to adjust the PVA behavior to Eq. 3 and corresponding R^2 values for each pulp and each CNF are presented in Table 4.

With CS, presence of CNF strongly decreased the MCLm achieved after flocculation of the newsprint pulp. This is in agreement with the initially proposed effect of CNF, derived from the idea that the high specific surface area of the CNF could increase the demand for flocculant and decrease its efficiency, affecting the retention and drainage stages. TEMPO CNF with high content of carboxylic groups competes advantageously with fibers and fines for CS chemical adsorption. However, this effect was almost negligible in the case of the fluting pulp. The high lignin content of the fluting fibers and fines made formation of hydrogen bonds with CS difficult and limited flocculation via hydrogen bonding, while electrostatic interactions could play a more important role in flocculation. In this case, presence of CNF did not make much difference. The corresponding RSM models (Fig. 5; Table 5) successfully predicted the

Table 3 Response surface coefficients of Eq. 3 when the dual system was used as retention agent and CNF and PAM dose were varied

	b_0	b_1	b_2	b_{12}	c_1	c_2	R^2
C-CNF, newsprint	34.3858	-0.137846	27.7307	-0.517086	1.26	0.25	97.05
C-CNF, fluting	37.4083	0.0310575	21.6926	1.16523	1.59	0.25	99.38
E-CNF, newsprint	35.0242	-0.659959	27.2176	0.493432	1.26	0.25	97.62
E-CNF, fluting	36.6341	0.156411	24.1252	2.01238	1.81	0.15	98.26

Table 4 Response surface coefficients of Eq. 3 when PVA was used as retention agent and CNF and PAM dose were varied

	b_0	b_1	b_2	b_{12}	c_1	c_2	R^2
C-CNF, newsprint	32.3725	1.34624	8.94925	1.88824	1.26	0.25	90.21
C-CNF, fluting	36.5429	0.13697	7.676	3.36319	1.3	0.02	95.15
E-CNF, newsprint	34.9859	-0.29672	5.56868	5.46525	0.53	0.33	94.79
E-CNF, fluting	36.8715	-0.838689	3.73673	3.49149	1.26	0.25	91.9

Table 5 Response surface coefficients of Eq. 3 when CS was used as retention agent and CNF and CS dose were varied

	b_0	b_1	b_2	b_{12}	c_1	c_2	R^2
C-CNF, newsprint	41.1231	-5.14459	0.50836	-0.192624	0.15	1.14	89.59
C-CNF, fluting	38.7095	-2.68305	4.17406	0.523306	0.33	0.43	95.41
E-CNF, newsprint	36.4771	-1.85138	3.44101	-1.50902	0.16	0.61	93.92
E-CNF, fluting	39.3199	-3.57956	2.32831	0.203312	0.72	0.61	92.33

behavior of CS flocculation in presence of CNF. A high dose interval of CS was assessed for the pulps with CNF, but doses above 35 mg/g were not tested because they would be excessive for industrial use.

Addition of CNF to the pulp notably affected the flocculation processes. However, the behaviors of C-CNF and eucalyptus CNF (E-CNF) were quite similar, and the type of flocculant used in the pulp was the primary determinant of the observed variations. There were some common effects regardless of the flocculant used. Presence of CNF strongly affected the floc stability (Fig. 6), increasing it regardless of the flocculant used, but the extent of this effect depended on the flocculant dose; As an example, CS flocs in presence of CNF were much more stable than the flocs without CNF (Fig. 7). In general, CNF added to the newsprint pulp increased the stability of the flocs induced by DRS, regardless of the PAM dose. This increase was slightly higher when using 0.5% instead of 1.5% CNF, and also higher in the case of C-CNF. At 0.5% CNF, the floc stability remained constant with

increasing PAM dose; apparently, the negative effect of high PAM dose on floc stability was counterbalanced by CNF addition. Moreover, at 1.5% CNF, the stability of the flocs formed increased with increasing PAM dose, especially for C-CNF (Fig. 6a). Presence of CNF in the fluting pulp did not affect the stability of the flocs formed with low PAM doses (1 mg/g). This agrees with the insignificant effect of CNF on paper properties observed for this kind of pulp (Balea et al. 2016a). In this case, CNF did not notably affect the properties of the flocs and thus did not have a great effect on the paper properties. At higher PAM doses, floc stability increased when adding 1.5% CNF but remained almost constant when adding 0.5% CNF (Fig. 6b). There was no effect of CNF on the strength of the flocs induced by DRS, as these flocs were already difficult to break at 500 rpm.

The stability of the flocs induced by addition of PVA to the newsprint pulp containing CNF increased with the PVA dose and with the CNF dose. The pulp without CNF showed a decreasing tendency in floc

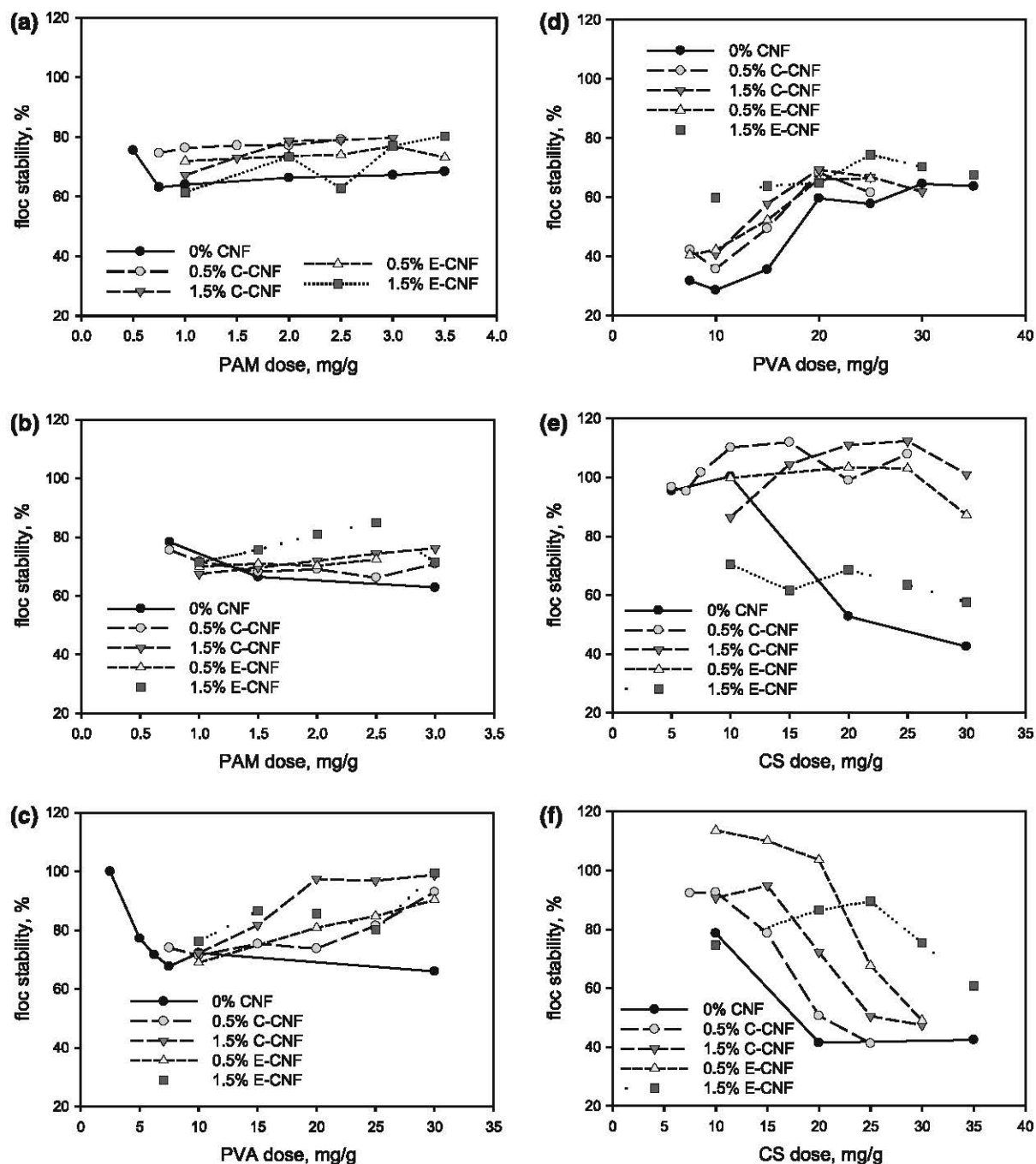


Fig. 6 Floc stability using: DRS in newsprint pulp (a) and fluting pulp (b), PVA in newsprint pulp (c) and fluting pulp (d), and CS in newsprint pulp (e) and fluting pulp (f)

stability at low PVA doses, remaining constant at PVA doses of 7.5 mg/g or above. The floc stability of the fluting pulp increased with increasing PVA dose, both with and without CNF, but it was always

lower than the stability of the newsprint pulp flocs. The effect of CNF on the stability of the fluting pulp flocs was less dependent on the PVA dose than in the case of the newsprint pulp flocs. Although the

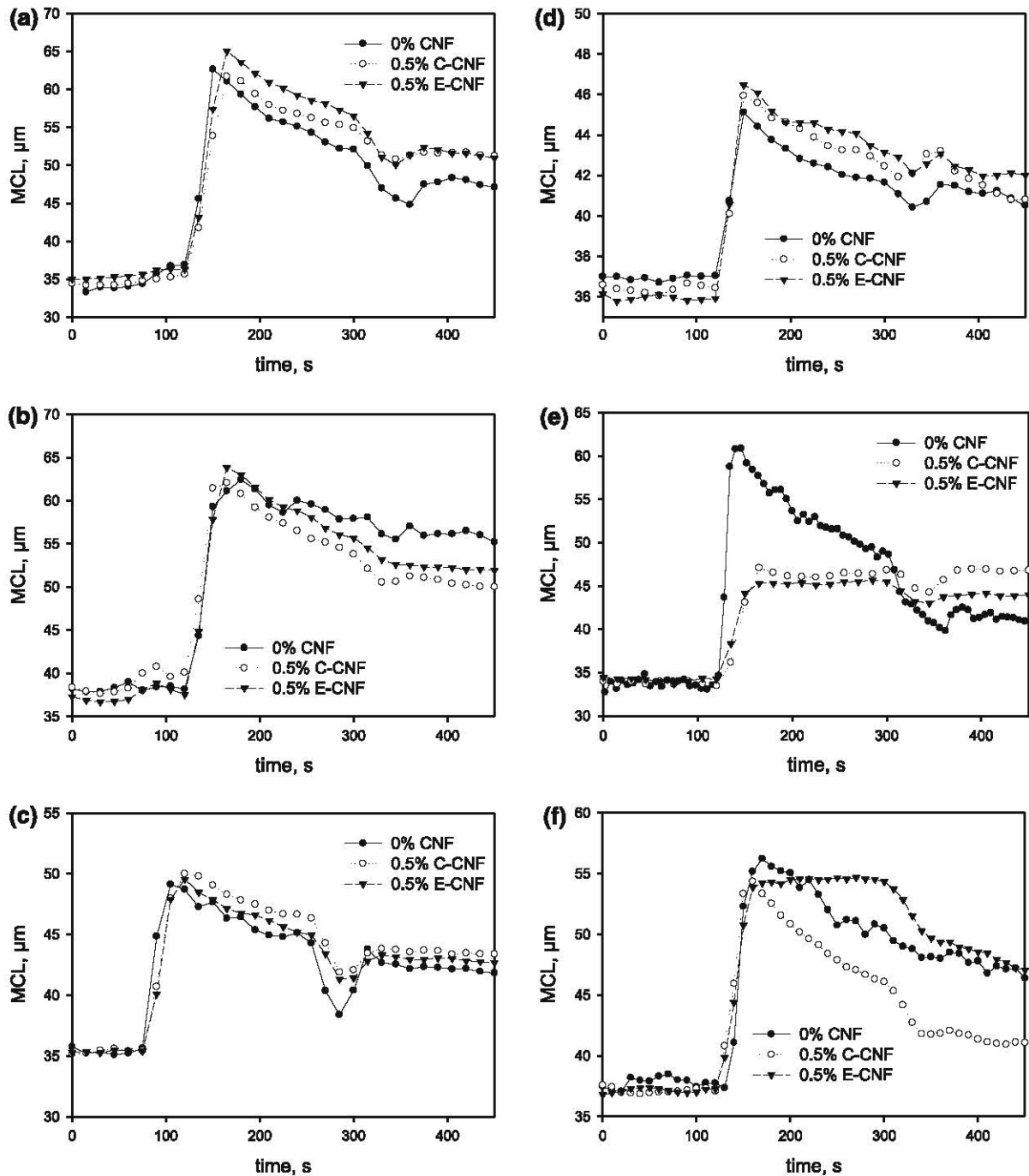


Fig. 7 MCL profiles at same dose of each retention system (RS), comparing 0.5% C-CNF with 0.5% E-CNF: using 1 mg/g PAM in newsprint pulp (a), 1.5 mg/g PAM in fluting pulp (b),

stability increased with CNF, the reflocculation ability decreased with the CNF dose for the newsprint pulp, remaining similar for the fluting pulp

10 mg/g PVA in newsprint pulp (c), 20 mg/g PVA in fluting pulp (d), 20 mg/g CS in newsprint pulp (e), and 20 mg/g CS in fluting pulp (f)

(Fig. 7c, d). Moreover, floc breakage was not observed with increasing shearing forces when the fluting pulp contained 1.5% E-CNF.

Increasing the CS dose to above 10 mg/g decreased the stability of the flocs in both pulps without CNF. This is indicative of a change in flocculation mechanism from hydrogen bonding, which forms stable flocs, towards a combination of bonding through electrostatic interactions, resulting in less stable flocs. Presence of CNF in the newsprint pulp cancelled out the negative effect of CS dose on floc stability, maintaining high stability of the flocs formed at any dose of CS, because of the increased active surface for hydrogen bonding and lower intensity of electrostatic forces (due to the high ionic strength). An exception was observed for the newsprint pulp containing 1.5% E-CNF, which always showed floc stability in the interval between 60 and 70% at any CS dose (Fig. 6e). Addition of CNF to the fluting pulp increased the floc stability, which remained at high values only when low CS doses were used (up to 10–15 mg/g, depending on the type and dose of CNF), except for 1.5% E-CNF, which retained high stability up to 25 mg/g CS, showing decreasing floc stability with increasing CS dose thereafter. Nevertheless, the floc stability was higher in presence of CNF than in its absence.

Addition of CNF to the newsprint pulp increased the strength of the flocs induced by CS (Fig. 7e); however, only in the presence of 0.5% C-CNF did the flocs show reflocculation ability. In the fluting pulp, the strength and reflocculation ability of the flocs showed similar behavior for both types of CNF, the flocs with E-CNF being more stable and presenting higher MCL (Fig. 7f).

With the exception of CS, presence of CNF kept (for DRS) or increased (for PVA) the value of MCL_m for the same flocculant dose (Figs. 3, 4, 5). It could be considered that the improvements in the tensile index of paper when CNF are used are due to a decrease in the floc size because of the addition of CNF, improving the homogeneity of the sheet (formation index). However, results obtained with DRS and PVA have shown that the MCL_m does not decrease when CNF are used. Therefore, this is not the mechanism for the improvement of the tensile index of paper, which is rather due to an increase in the number of interactions among the different components of the pulp. This could also increase the solids retention and explain the decrease in the drainage rate observed by many authors and previously interpreted as a detrimental effect on flocculant efficiency (Taipale et al. 2010).

The fact that there is not a decrease in MCL_m in presence of CNF proves that the flocculation induced by PVA or DRS is not degraded for given flocculant dose when CNF are added to the pulp, as might be expected based on the high cationic demand and specific surface area of CNF. Presence of CNF increases the anionic surface interacting with the flocculant. However, the amount of CNF was so low that the effect on the cationic demand of the pulp was very slight, as shown by the values of the cationic demand of the newsprint pulp without CNF ($93 \pm 6 \mu\text{eq/g}$), with 1.5% C-CNF ($98 \pm 5 \mu\text{eq/g}$), and with 1.5% E-CNF ($101 \pm 7 \mu\text{eq/g}$). Moreover, CNF increase the stability of the flocs and allow use of higher flocculant doses to increase MCL_m, reducing the risk of the overdosing effect when more flocculant is added.

Conclusions

The high specific surface area and high anionic charge of CNF would suggest a decrease in floc size and an increase in flocculant consumption, but on the contrary, the results obtained in this research prove that, in most cases, presence of CNF increases flocculation and floc stability, while allowing addition of higher flocculant doses before overdosing effects occur. CNF interact with the flocculant and contribute to flocculation, modifying the properties of the flocs in different ways depending on the flocculation mechanism and pulp properties. For all of the studied retention systems, CNF addition generally resulted in more stable flocs. In particular, CNF moderates the effect of PAM dose on floc stability and favors formation of hydrogen bonds when using CS, thus increasing floc stability. Moreover, CNF addition increased MCL_m in most of the studied cases with PVA. Therefore, use of CNF can have benefits for the wet end in the manufacturing process of recycled paper or lead to reduced flocculant doses. However, the effect on the flocculant dose is not suitable to justify use of CNF in paper industry, because of the high cost of CNF. In this regard, efforts are being aimed at reducing the production cost of CNF (Lindström 2014; Jonoobi et al. 2012; Delgado-Aguilar et al. 2015a). Use of CNF in the papermaking industry aims at improvement of paper properties, including mechanical and printing properties, to

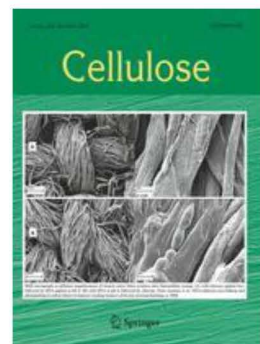
overcome current limitations on recycled papers, which may very likely be the main way to justify their use in recycling paper. This could enable use of recovered fibers in production of paper grades currently made from virgin fibers. The findings presented herein contribute to increase knowledge on the behavior of CNF in the wet end of the paper machine and show that the improvements in the mechanical properties are not due to a decrease in floc size, since presence of CNF only decreased the MCLm when CS was added to the fluting pulp.

Acknowledgements The authors wish to thank the Economy and Competitiveness Ministry of Spain for support of this project with reference CTQ2012-36868-C02-01.

References

- Ahola S, Myllytie P, Österberg M, Teerinen T, Laine J (2008) Effect of polymer adsorption on cellulose nanofibril water binding capacity and aggregation. *BioResources* 3: 1315–1328. doi:10.1007/s10570-007-9167-3
- Alcalá M, González I, Boufi S, Vilaseca F, Mutjé P (2013) All-cellulose composites from unbleached hardwood kraft pulp reinforced with nanofibrillated cellulose. *Cellulose* 20: 2909–2921
- Balea A, Merayo N, Fuente E, Delgado-Aguilar M, Mutje P, Blanco A, Negro C (2016a) Valorization of corn stalk by the production of cellulose nanofibers to improve recycled paper properties. *BioResources* 11:3416–3431
- Balea A, Blanco A, Merayo N, Negro C (2016b) Effect of nanofibrillated cellulose to reduce linting on high filler-loaded recycled papers. *Appita J* 69:148–156
- Blanco A, Fuente E, Negro C, Tijero J (2002) Flocculation monitoring: focused beam reflectance measurement as a measurement tool. *Can J Chem Eng* 80:734–740
- Blanco A, Negro C, Fuente E, Tijero J (2005) Effect of shearing forces and flocculant overdose on filler flocculation mechanisms and floc properties. *Ind Eng Chem Res* 44:9105–9112
- Blanco A, Fuente E, Monte MC, Cortes N, Negro C (2009) Polymeric branched flocculant effect on the flocculation process of pulp suspensions in the papermaking industry. *Ind Eng Chem Res* 48:4826–4836
- Boufi S, Gandini A (2015) Triticale crop residue: a cheap material for high performance nanofibrillated cellulose. *RSC Adv* 5:3141–3151
- Bremmell KE, Jameson GJ, Biggs S (1998) Kinetic polyelectrolyte adsorption at the solid/liquid interface interaction forces and stability. *Colloids Surf* 139:199–211
- Cadotte M, Tellier ME, Blanco A, Fuente E, Van de Ven TGM, Paris J (2007) Flocculation, retention and drainage in papermaking: a comparative study of polymeric additives. *Chem Eng J* 85:240–248
- Delgado-Aguilar M, González I, Pèlach MA, Fuente E, Negro C, Mutje P (2015a) Improvement of deinked old newspaper/old magazine pulp suspensions by means of nanofibrillated cellulose addition. *Cellulose* 22:789–802
- Delgado-Aguilar M, Tarrés Q, Pèlach MA, Mutjé P, Fullana-i-Palmer P (2015b) Are cellulose nanofibers a solution for a more circular economy of paper products? *Environ Sci Technol* 49:12206–12213
- Delgado-Aguilar M, Tarrés Q, Puig J, Boufi S, Blanco Á, Mutjé P (2015c) Enzymatic refining and cellulose nanofiber addition in papermaking processes from recycled and deinked slurries. *BioResources* 10:5730–5743
- Delgado-Aguilar M, Tovar IG, Tarrés Q, Alcalá M, Pèlach MA, Mutjé P (2015d) Approaching a low-cost production of cellulose nanofibers for papermaking applications. *BioResources* 10:5345–5355
- Dimic-Misic K, Hummel M, Paltakari J, Sixta H, Maloney T, Gane P (2015) From colloidal spheres to nanofibrils: extensional flow properties of mineral pigment and mixtures with micro and nanofibrils under progressive double layer suppression. *J Colloid Interface Sci* 446:31–43
- Eklund D, Lindström T (1991) Paper chemistry: an introduction. DT Paper Science Publications, Grankulla
- Eriksen O, Syverud K, Gregersen O (2008) The use of microfibrillated cellulose produced from kraft pulp as strength enhancer in TMP paper. *Nord Pulp Pap Res J* 23:299–304
- Fan A, Turro NJ, Somasundaran P (2000) A study of dual polymer flocculation. *Colloids Surf* 162:141–148
- Fuente E (2004) Mecanismos y cinética de los procesos de floculación en la fabricación de papel. Dissertation, Complutense University of Madrid
- Future Markets, Inc. (2015) Nanocellulose patents and publications. Published in *The Global Market for Nanocellulose*, 32–34. <http://www.futuremarketsinc.com/the-global-market-for-nanocellulose-to-2024/>. Accessed 1 April 2015
- Gonzalez I, Alcalá M, Chinga-Carrasco G, Vilaseca F, Boufi S, Mutje P (2014) From paper to nanopaper: evolution of mechanical and physical properties. *Cellulose* 21:2599
- González I, Boufi S, Pèlach MA, Alcalá M, Vilaseca F, Mutjé P (2012) Nanofibrillated cellulose as paper additive in eucalyptus pulps. *BioResources* 7:5167–5180
- Habibi Y, Chanzy H, Vignon MR (2006) TEMPO-mediated surface oxidation of cellulose whiskers. *Cellulose* 13:679–687
- Hassan ML, Hassan EA, Oksman KN (2011) Effect of pre-treatment of bagasse fibers on the properties of chitosan/microfibrillated cellulose nanocomposites. *J Mater Sci* 46:1732–1740
- Henriksson M, Berglund LA, Isaksson P, Lindström T, Nishino T (2008) Cellulose nanopaper structures of high toughness. *Biomacromolecules* 9:1579–1585
- ISO 5351 (2010) Pulps: determination of limiting viscosity number in cupri-ethylene-diamine (CED). International Organization for Standardization, Geneva
- Jonoobi M, Mathew AP, Oksman K (2012) Producing low-cost cellulose nanofiber from sludge as new source of raw materials. *Ind Crops Prod* 40:232–238
- Lavoine N, Desloges I, Bras J (2014) Microfibrillated cellulose coatings as new release systems for active packaging. *Carbohydr Polym* 103:528–537. doi:10.1002/app.40106
- Lindström T (2014) B3 bio-based materials: opportunities for challenge-led innovation. *Horizon 2020 expert paper*, pp 1–10

- Liu DY, Sui GX, Bhattacharyya D (2014) Synthesis and characterisation of nanocellulose-based polyaniline conducting films. *Compos Sci Technol* 99:31–36
- Marx-Figini M (1978) Significance of the intrinsic viscosity ratio of unsubstituted and nitrated cellulose in different solvents. *Angew Makromol Chem* 72:161–171
- Moral A, Monte MC, Cabeza E, Blanco A (2010) Morphological characterization of pulps to control paper properties. *Cellul Chem Technol* 44:473–480
- Nechyporchuk O, Naceur Belgacem M, Bras J (2016) Production of cellulose nanofibrils: a review of recent advances. *Ind Crops Prod* 93:2–25
- Norell M, Johansson K, Persson M (1999) *Papermaking science and technology*, vol 4. Tappi Press, Helsinki
- Petroudy SRD, Syverud K, Chinga-Carrasco G, Ghasemian A, Resalati H (2014) Effects of bagasse microfibrillated cellulose and cationic polyacrylamide on key properties of bagasse paper. *Carbohydr Polym* 99:311–318. doi:10.1016/j.carbpol.2013.07.073
- Pruden B (2005) The effect of fines on paper properties. *Paper Tech* 46:19–26
- Saito T, Kimura S, Nishiyama Y, Isogai A (2007) Cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation of native cellulose. *Biomacromolecules* 8:2485–2491
- Song HN, Ankerfors M, Hoc M, Lindstrom T (2010) Reduction of the linting and dusting propensity of newspaper using starch and microfibrillated cellulose. *Nord Pulp Paper Res J* 25:495
- Stén M (1999) *Papermaking chemistry, papermaking science and technology*, vol 4. Tappi Press, Helsinki
- Taipale T, Osterberg M, Nykanen A, Ruokolainen J, Laine J (2010) Effect of microfibrillated cellulose and fines on the drainage of kraft pulp suspension and paper strength. *Cellulose* 17:1005–1020



PUBLICACIÓN IV

N. Merayo, A. Balea, E. Fuente, A. Blanco, C. Negro

Synergies between cellulose nanofibers and retention systems to improve recycled paper properties and its drainage process

En revisión: Cellulose

Cellulose

Synergies between cellulose nanofibers and retention systems to improve recycled paper properties and its drainage process

--Manuscript Draft--

Manuscript Number:					
Full Title:	Synergies between cellulose nanofibers and retention systems to improve recycled paper properties and its drainage process				
Article Type:	Original Research				
Keywords:	nanocellulose; papermaking; drainage process; chitosan; polyacrylamide; polyvinylamine				
Corresponding Author:	Noemí Merayo, Ph.D. Universidad Complutense de Madrid Madrid, Madrid SPAIN				
Corresponding Author Secondary Information:					
Corresponding Author's Institution:	Universidad Complutense de Madrid				
Corresponding Author's Secondary Institution:					
First Author:	Noemí Merayo, Ph.D.				
First Author Secondary Information:					
Order of Authors:	Noemí Merayo, Ph.D. Ana Balea Elena de la Fuente Ángeles Blanco Carlos Negro				
Order of Authors Secondary Information:					
Funding Information:	<table border="1"> <tr> <td>Economy and Competitiveness Ministry of Spain (CTQ2012-36868-C02-01)</td> <td>Not applicable</td> </tr> <tr> <td>Economy and Competitiveness Ministry of Spain (CTQ2013-48090-C2-1-R)</td> <td>Not applicable</td> </tr> </table>	Economy and Competitiveness Ministry of Spain (CTQ2012-36868-C02-01)	Not applicable	Economy and Competitiveness Ministry of Spain (CTQ2013-48090-C2-1-R)	Not applicable
Economy and Competitiveness Ministry of Spain (CTQ2012-36868-C02-01)	Not applicable				
Economy and Competitiveness Ministry of Spain (CTQ2013-48090-C2-1-R)	Not applicable				
Abstract:	<p>Cellulose nanofibers (CNF) have an increasing relevance in different applications, for instance in paper industry as sustainable strength additive. This application is especially beneficial to recycled paper, which would reach higher product quality despite its limitations. CNF do not only change paper properties, but also can affect the production process, especially drainage stage, in which retention systems (RS) are commonly used to favor interaction of cellulose fibers. CNF probably interact with fibers and RS, affecting the drainage stage. However, these interactions could vary depending on type and flocculation mechanism of RS. This research is aimed at establishing possible synergies between CNF and RS to improve paper strength, avoiding negative effects on drainage process. No further retention additives were used to retain CNF, taking advantage of the RS already used in the process. PAM-based systems, chitosan, cationic starch and polyvinylamine were selected as RS. CNF from eucalyptus kraft pulp (E-CNF) and corn stalk organosolv pulp (C-CNF) were considered. Not only tensile index and drainage time were measured, but also Z-potential to study deeply the interactions. Synergies between PAM-based RS, chitosan or PVA with CNF were found, reaching additional drainage time decreased between 30 and more than 40% with CNF than without. Strength depended on RS and formation quality. Among the studied options, CNF with three-component PAM-based system or chitosan resulted in the best formation and higher strengths with a significant drainage</p>				

	time reduction.
Suggested Reviewers:	Ignacio San Pío
	Denilson da Silva Perez
	Per Engstrand

**GRUPO DE CELULOSA Y PAPEL**

Departamento de Ingeniería Química
Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Complutense de Madrid
Avda. Complutense, s/n 28040 Madrid



Noemí Merayo

Department of Chemical Engineering
Complutense University of Madrid,

Avenida Complutense s/n, 28040 Madrid, Spain

Tlf: +34 91 394 4245; Fax: +34 91 394 4243

nmerayoc@ucm.es

October 7th, 2016

Dear editor of Cellulose:

Herewith enclosed the manuscript “Synergies between cellulose nanofibers and retention systems to improve recycled paper properties and its drainage process”, with Ana Balea, Elena de la Fuente, Ángeles Blanco and Carlos Negro as co-authors, all of them agree to submit the manuscript to Cellulose. It is an original research work of the authors that it was not previously published elsewhere. Free online color option is preferred.

The novelty of this research is to reveal the synergistic combinations between cellulose nanofibers (CNF) and retention systems on retention and drainage process during papermaking, as well as on the mechanical paper properties. Furthermore, interactions between dissolved and colloidal material and CNF were studied in presence of the different retention systems. This research is the application part of a more fundamental study already under revision in Cellulose, entitled “Interactions between cellulose nanofibers and retention systems in flocculation of recycled fiber”, in which flocculation process of pulps with CNF were studied, determining influence of CNF with several flocculants. Those fundamental explanations about interactions between CNF and flocculants help now to understand the synergies between CNF and flocculants to improve drainage rate of the pulp and also the paper strength.

I kindly remain at your disposal for any further question regarding this submission.

Looking forward for your reply, yours sincerely,

Noemí Merayo, Ph.D.

[Click here to view linked References](#)

1 **Synergies between cellulose nanofibers and retention systems to improve recycled paper**
2 **properties and its drainage process**

3 **Noemi Merayo*, Ana Balea, Elena de la Fuente, Ángeles Blanco and Carlos Negro**

4 Department of Chemical Engineering, Complutense University of Madrid, Avda Complutense s/n,
5 28040 Madrid, Spain

6 *Corresponding author. Tel.: +34 913944645; Fax: +34 913944243. E-mail address:

7 nmerayoc@ucm.es (N. Merayo)

8

9 **Abstract**

10 Cellulose nanofibers (CNF) have an increasing relevance in different applications, for instance in
11 paper industry as sustainable strength additive. This application is especially beneficial to recycled
12 paper, which would reach higher product quality despite its limitations. CNF do not only change
13 paper properties, but also can affect the production process, especially drainage stage, in which
14 retention systems (RS) are commonly used to favor interaction of cellulose fibers. CNF probably
15 interact with fibers and RS, affecting the drainage stage. However, these interactions could vary
16 depending on type and flocculation mechanism of RS. This research is aimed at establishing
17 possible synergies between CNF and RS to improve paper strength, avoiding negative effects on
18 drainage process. No further retention additives were used to retain CNF, taking advantage of the
19 RS already used in the process. PAM-based systems, chitosan, cationic starch and polyvinylamine
20 were selected as RS. CNF from eucalyptus kraft pulp (E-CNF) and corn stalk organosolv pulp (C-
21 CNF) were considered. Not only tensile index and drainage time were measured, but also Z-
22 potential to study deeply the interactions. Synergies between PAM-based RS, chitosan or PVA
23 with CNF were found, reaching additional drainage time decreased between 30 and more than
24 40% with CNF than without. Strength depended on RS and formation quality. Among the studied
25 options, CNF with three-component PAM-based system or chitosan resulted in the best formation
26 and higher strengths with a significant drainage time reduction.

27

28 **Keywords: nanocellulose; papermaking; drainage process; chitosan; polyacrylamide;**
29 **polyvinylamine.**

30

1 **1. Introduction**

2 The use of cellulose nanofibers (CNF) to improve paper properties is getting increasing attention.
3 This is due to their renewability, non-abrasive properties, high specific strength, and safe handling
4 (Besbes et al. 2011). Due to CNF ability to create hydrogen bonds, they are able to form nanofilm
5 coating layers (Lavoine et al. 2014; Schlosser 2008), to reduce the linting effect during paper
6 printing (Balea et al. 2016a; Song et al. 2010) or to increase the fiber network strength (Ahola et
7 al. 2008; Eriksen et al. 2008). CNF can be successfully applied as paper additive, increasing tensile
8 strength of papers produced from virgin fibers (Ahola et al. 2008; Eriksen et al. 2008; González et
9 al. 2012; Manninen et al. 2011; Mörseburg and Chinga-Carrasco 2009; Silva et al. 2010; Syverud
10 and Stenius 2009; Taipale et al. 2010), agricultural residues (Petroudy et al. 2014) and also
11 recycled fibers (Balea et al. 2016b; Delgado-Aguilar et al. 2014; Salam et al. 2013). On the other
12 hand, CNF can provide especial properties to the paper, such as low porosity to avoid oxygen
13 transfer through paper (Eriksen et al. 2008; Manninen et al. 2011; Taipale et al. 2010) or
14 smoothness surface for printing when CNF are applied as a coating aid (Osong et al., 2016). CNF
15 can be prepared from different fiber sources, among them virgin pulp, such as eucalyptus one, has
16 extensively used (Ahola et al. 2008; Eriksen et al. 2008; González et al. 2012; Manninen et al.
17 2011; Mörseburg and Chinga-Carrasco 2009; Osong et al. 2016; Silva et al. 2010; Syverud and
18 Stenius 2009; Taipale et al. 2010). Nevertheless, the use of other fiber sources is increasing,
19 mainly fibers from agricultural residues (Balea et al. 2016b; Hassan et al. 2011; Petroudy et al.
20 2014), but also non-wood plants (Dinand et al. 1999). Up to 40% increment in tensile index (TI)
21 was achieved by adding 5% CNF from bagasse pulp used in a bagasse paper (Petroudy et al.
22 2014). 20% increase in TI of recycled paper was achieved using 0.5% CNF from corn stalk pulp or
23 1.5% CNF from eucalyptus pulp (Balea et al. 2016b). Consequently, the application of CNF from
24 other sources may have a great potential and must be extensively studied.

25 During papermaking, CNF retention and their interaction with other substances, besides fibers, are
26 key issues. The small size and anionic charge of the CNF make them difficult to retain with the
27 anionic cellulose fibers. Therefore, it is necessary the use of retention aids to retain the CNF and
28 improve paper quality (Ahola et al. 2008; Brodin et al., 2014; González et al. 2012; Manninen et
29 al. 2011; Petroudy et al. 2014). Cationic starch is commonly used as retention agent for CNF
30 (González et al. 2012; Taipale et al. 2010), although Taipale et al. (2010) tried several cationic
31 polyelectrolites during the drainage process of a virgin pulp with CNF. They found out that even

1 with addition of polyelectrolites, drainage time increased proportionally to CNF dose, probably
2 because CNF retention was favored in presence of the polyelectrolites, blocking the pores in the
3 fiber web. Hii et al. (2012) also reported an increase in drainage time by adding CNF in presence
4 of a retention aid, whereas Petroudi et al. (2014) achieved TI increase combining CNF and c-PAM
5 without increasing the drainage time. Most authors agree with the fact that CNF increase
6 dewatering difficulties in papermaking applications and this is one of the important drawbacks for
7 the implementation of CNF at industrial scale (Osong et al. 2016) as well as their high cost.
8 Considering that the optimum dose of retention aids may vary with and without CNF and the
9 interactions between CNF and retention aids must be known to select the most favorable
10 combination, a comprehensive study about these interactions is mandatory. In addition, dissolved
11 and colloidal material (DCM), always an issue in recycled paper mills, will interact with the CNF
12 and it is needed to determine these effects. In order to deal with those gaps, aids commonly used in
13 paper industry and new agents that look promising must be considered.
14 Therefore, the novelty of this research is to reveal the synergistic combinations between CNF and
15 retention systems (RS), considering different flocculation types and doses of both, on retention and
16 drainage process, as well as on the mechanical paper properties. Furthermore, interactions between
17 DCM and CNF were studied in presence of the different RS.

18

19 **2. Materials and methods**

20 *2.1. Cellulose pulps*

21 Pulp was prepared through disintegration of 20 g of dry 100% recovered paper by using a
22 Messmer pulp disintegrator (Mavis Engineering Ltd, London) at 180000 revolutions and 1 wt%
23 consistency. Unprinted recovered paper was obtained from a mixture of 60% old newspaper and
24 40% old magazine. The recovered paper with the correspondent amount of CNF was left to soak in
25 tap water at least 24 h before disintegration to promote the swelling of fibers.

26

27 *2.2. CNF*

28 Two type of CNF, produced with TEMPO oxidation followed by homogeneization, were used for
29 the experimentation: E-CNF from never dried refined *Eucalyptus globulus* ECF bleached kraft
30 pulp and C-CNF from never dried refined corn stalk organosolv pulp, whose main properties are
31 showed in Table 1 (Merayo et al. under revision) and where carboxylic groups are indicative of the

1 oxidation degree of the fibers after the TEMPO oxidation; transmittance, cationic demand and
2 yield are indicative of the nanofibrillation degree of the CNF suspension; and polymerization
3 degree is indicative of how much the process affects the cellulose chains.

4

5 *2.3. Preparation of retention aids*

6 Five different retention systems (RS) were assessed in this study: (i) A dual RS (C-PAM) formed
7 by low molecular weight and cationic charge density of 0.041 meq/g coagulant (poly-quaternary
8 ammonium chloride) and high molecular weight and cationic charge density of 1.199 meq/g
9 polyacrylamide (PAM), both supplied by NALCO (Naperville, USA), C-PAM was selected
10 because it is a RS commonly used in recycled paper mills. (ii) Three-component RS of polyamine
11 with cationic charge density of 0.035 meq/g and high molecular weight as coagulant, high
12 molecular weight and cationic charge density of 3.66 meq/g PAM and hydrated bentonite clay (C-
13 PAM-B) supplied by BASF (Ludwigshafen, Germany), which usually improves the formation of
14 the paper sheets. (iii) Chitosan (CH), which is a natural polymer with promising applications in
15 flocculation processes, with a cationic charge density of 4.79 meq/g and low molecular weight,
16 supplied by PANREAC (Barcelona, Spain). (iv) Cationic starch (CS) with degree of substitution
17 of 0.02-0.17 and a cationic charge density of 0.51 meq/g, supplied by SOLAM (Emlichheim,
18 Germany), CS improves mechanical properties of recycled paper and it is a natural polymer well
19 known and commonly used in paper industry. (v) A new polymer of high molecular weight and
20 high cationic charge density (11.16 meq/g), polyvinylamine (PVA), supplied by BASF
21 (Ludwigshafen, Germany), to test its efficiency regarding the known RS.

22 The coagulants and the PVA were added after dilution (1:100) of the commercial
23 solutions. The PAM and the bentonite of the C-PAM-B RS were commercial liquid products with
24 concentrations of 3.5 and 34 g/L, respectively. The commercial PAM of the C-PAM dual RS was
25 a solid pure product and it was prepared by dissolving 0.1 g of solid PAM in 200 mL of ultrapure
26 water. To avoid the effect of aging, the flocculant solutions were matured for 90 min (Blanco et al.
27 2009). CH was prepared by dissolving 0.1 g of solid CH in 100 mL of 1% acetic acid solution. CS
28 was prepared, following supplier recommendations, by cooking 0.3 g of powder starch in 200 mL
29 of ultrapure water at 85-90 °C for 15 min with continuous stirring. It was let to subsequently cool
30 at room temperature and then, 300 mL of ultrapure water were added to reach a final concentration

1 of 0.5%. This final concentration was also proved experimentally. It was measured by means of
2 drying a sample at 105 °C and weighting the solids.

3

4 *2.4. Experimental procedure*

5 Drainage measurements were performed in a Mütetek™ DFR-05 from BTG Instruments (Säffle,
6 Sweden), which provides drainage curves of the pulp when it is drained by gravity through 250
7 mesh. During the experiments, 500 mL of pulp suspension with 0.5% consistency were placed in
8 the agitation chamber. After 30 s of agitation at 300 rpm, the appropriate dose of the RS was added
9 and left mixed for additional 30 s each time a reagent was added. Then the filtration step began
10 and the program was monitoring and recording the weight of the drained water on real time. Solids
11 retention was measured by means of the determination of the total solids in the drained water.

12 Samples of the drained water in the DFR corresponding to the pulp without either RS or
13 CNF were taken and they were centrifuged at 1200 x g for 10 min. The supernatant was collected
14 to isolate the DCM fraction of the drained water. The ultrapure water or the DCM fraction,
15 depending on the trial, was mixed, by means of mechanical stirring, with the correspondent
16 amount of CNF and with a dose of RS calculated to simulate the concentrations added in the
17 retention and drainage experiments. Mixing time was at least 30 min to assure the correct mixture
18 and the total interaction of the reagents. Then, the Z-potential was measured in a ZetaPlus unit
19 from Brookhaven Instruments (Holtsville, USA).

20 Handsheets with basis weight of 60 g/m² were prepared in a normalized (ISO 5269/2,
21 DIN 54 358) sheet former Rapid-Köthen from PTI (Vorchdorf, Austria). These handsheets were
22 conditioned in a weather chamber at 25 °C and 50% humidity for 24 h before physical and
23 mechanical tests were performed by using an AUTOLINE 300 from Lorentzen & Wettre
24 (Stockholm, Sweden). The quality of the sheets formation was measured in a Beta formation tester
25 from Ambertec (Espoo Finland).

26

27 **3. Results and discussion**

28 *3.1. Effect of CNF on retention and drainage process and on the sheet properties*

29 Different doses of CNF were added to the pulp to study their effect on the drainage time, TI and
30 porosity of the sheets. To isolate the effect of CNF, there were not any RS added to the pulp. As it
31 was expected, in absence of RS, CNF decreased the drainage rate (Fig. 1a), whereas the solid

1 retention remained constant, around 90% of solids were retained in the cake. There were not high
2 differences between the effect of E-CNF and that of C-CNF, but the addition of E-CNF always
3 resulted in lower drainage rate at the same CNF dose. In addition, the use of 1.5% CNF affected
4 the amount of drained water, which decreased regarding that one achieved in absence of CNF.
5 This indicates that the CNF was retained in the fiber network, increasing the drainage time
6 probably because CNF blocked pores between fibers, and reduced the amount of drained water at a
7 fixed time probably due to the ability of CNF to absorb large amounts of water. Moreover, CNF
8 retention was proved by the high reduction of porosity in the handsheets when CNF were added to
9 the pulp (Fig. 1b). It confirms that CNF blocked the pores between fibers and, at least part of the
10 CNF was retained in the sheet, even when no RS was used. In addition, the TI increased with the
11 E-CNF dose, until a dose of 1.5% was added (Fig. 1b) while higher doses decreased it. C-CNF
12 showed a different behavior, the TI increased by adding 0.5% C-CNF, remaining constant until
13 1.5% was added and decreasing thereafter. Optimum 0.5% dose of C-CNF and 1.5% dose of E-
14 CNF have been previously reported (Balea et al. 2016b). Constant TI between 0.5% and 1.5% C-
15 CNF additions was probably related with the constant value of porosity, which seems to indicate
16 no further retention of C-CNF by increasing the dose from 0.5% to 1 or to 1.5%. Further amounts
17 of C-CNF decreased porosity, thus CNF were further retained, but TI did not increased. That could
18 be due to bad handsheet formation, affected by the high amounts of CNF, which were more
19 difficult to disperse homogeneously. Something similar happened with E-CNF that underwent
20 decreased in porosity by adding 2% E-CNF, but TI was not increased (Fig. 1b).
21 These results have proven that at least a portion of CNF was retained on the sheet, even without
22 RS. This could be due to the interaction between CNF and cellulose, by forming hydrogen bonds.
23 Taipale et al. (2010) observed that CNF have a polyelectrolyte nature and thus the increase in salt
24 concentration allowed a more efficient retention. The conductivity of the pulp was 1083 mS/cm,
25 high enough to promote the interaction between cellulosic surfaces (CNF and recycled fibers) by
26 the reduction of the repulsive electrostatic forces, which allows them to get close enough to form
27 hydrogen bonds in spite of being both anionic surfaces.

28

29 *3.2. Assessment of the RS in absence of CNF*

30 It is expected that the use of a RS will increase the retention of CNF in the fiber network. In this
31 research, five RS were studied. However, to determine their interactions with the pulp, before

1 using them with CNF, their effects on drainage time and on TI were determined without adding
2 CNF. The drainage time was assessed using the value of W300, which is the time needed to drain
3 the first 300 g of water during the drainage process. Increasing doses of each RS were added to the
4 pulp, obtaining the optimum doses of each RS for the drainage step (Fig. 2a). All of the five tested
5 RS decreased the value of W300 and maintained the value of solids retention in the cake (which
6 was around 90%). However, the doses required for PVA and CS were 10 times higher than those
7 of the other RS. The lowest values of W300 were obtained by using PAM-based RS, being slightly
8 better the one obtained with C-PAM-B. These low values are related with the higher size of the
9 formed flocs with PAM, which favored faster drainage (Merayo et al. under revision). The use of
10 CH and the use of PVA also caused high reductions of W300 at the lowest doses tried (0.5 and 5
11 mg/g_{dried pulp}, respectively), whereas 20 mg/g or higher doses of CS were needed to achieve similar
12 decreases in W300 than those achieved at the lowest doses of the other RS. To establish the
13 feasibility of using any RS, it is important to consider not only the effect of the RS on the drainage
14 time and the solids retention, but also the effect on the mechanical paper properties, such as tensile
15 strength, which is the main target when CNF are used and it was measured by means of the TI.
16 The effect of these RS on TI was studied (Fig. 2b). The TI decreased exponentially with increasing
17 dose of PAM when any of the two RS based on PAM were used, especially in absence of
18 bentonite. PVA also affected negatively to the TI, but the effect was notably lower than that
19 observed for RS based on PAM, even when 20 mg/g of PVA were used. The flocs sizes using
20 PAM systems were larger than those of PVA, but in both cases sized grew with the dose of
21 flocculant (Merayo et al. under revision), resulting in faster drainage times but in weaker fiber
22 bond, thus lower tensile index. The value of TI did not suffer significant changes by using
23 increasing doses of CH or CS, except for 20 mg/g of CS, which caused a slight increase in TI. This
24 was expected for CS, as it is a strength aid commonly used on papermaking. Therefore, it is
25 possible to affirm that the more efficient RS (the ones that caused a deeper decrease in W300)
26 have the highest impacts on the TI. This confirms the conflict between drainage time and sheet
27 formation and the need of decoupling these effects.

28

29 *3.3. Assessment of the RS in presence of CNF*

30 Once the effect of CNF and RS on drainage and on TI was established separately, the combined
31 effect of CNF and RS was studied (Fig. 3). When the pulp contained CNF, the use of RS strongly

1 decreased W300, regardless the type of RS. However, PAM-based RS promoted a sharp decrease
2 at the lowest dose used (0.5 mg/g), remaining the values of W300 almost constant by increasing
3 PAM dose. This behavior has also observed for the flocculation of recycled pulp with CNF, in
4 which flocs sizes strongly increased with PAM addition, remaining similar by increasing PAM
5 doses (Merayo et al. under revision). Moreover, differences between the dual and the three-
6 component RS were low, except for the recycled pulp with 0.5% E-CNF (Fig. 3c), in which the
7 differences between the W300 reached at 0.5 and 1 mg/g of PAM were high, being notably lower
8 the reduction of the W300 caused by the three-component RS. This behavior can also be observed
9 using 1 mg/g of PAM in the pulp with 0.5% C-CNF (Fig. 3a) and it seems indicate that both RS
10 achieved important decreases in W300, but the C-PAM-B one was always slightly better. In the
11 case of using 1.5% of CNF, the differences between the two PAM-based RS were neglected.
12 Moreover, in all the studied cases, the differences between the values of W300 reached with the
13 both PAM-based RS decreased by increasing PAM dose because the drainage rate was so high that
14 the time W300 was very low to observe differences.

15 The use of CH decreased W300 to reach similar values than those for C-PAM RS with
16 the same doses, except in the case of the pulp with 1.5% E-CNF, when the dose of 0.5 mg/g of CH
17 decreased W300 only to 35 s, which is far from the value of W300 reached by C-PAM RS (10 s).
18 However, similar drainage times were achieved for the three RS (C-PAM, C-PAM-B and CH)
19 with doses higher than 0.5 mg/g. Flocs sizes formed with PVA are quite lower than those achieved
20 with PAM (Merayo et al. under revision), which explains the less efficient improving drainage
21 using PVA. However, the higher the PVA doses were, the lower the drainage time was because in
22 the pulp with CNF higher doses of PVA promote bigger and more stable flocs (Merayo et al. under
23 revision), thus those bigger sizes were held over time until the drainage took place, improving the
24 drainage process. Ten times higher doses of PVA or CS were required to decrease W300. Decrease
25 in W300 caused by the use of 10 mg/g or higher dose of PVA were similar to those produced by
26 the two PAM based RS. Whereas the type and percentage of CNF did not affected notably the
27 effect of the PVA doses on W300, the use of low doses of CH (0.5-1 mg/g) was more efficient in
28 reducing drainage time in the pulp with C-CNF than in that with E-CNF. These differences were
29 higher between the pulps with 1.5% of CNF than in those with 0.5%, achieving W300 around 15 s
30 for 0.5 mg/g CH in the pulps with 1.5% C-CNF and around the double W300 (30 s) in the pulp

1 with 1.5% E-CNF. However, all of these differences tend to disappear at doses of CH higher than
2 1 mg/g.

3 The highest drainages times were always obtained by using CS as RS because the
4 presence of CNF in the pulp affected the flocculation performance of CS, which decreased flocs
5 sizes, thus negatively affecting drainage (Merayo et al. under revision). CS also showed lower
6 efficiency with the pulps with E-CNF, although no strong differences were found between
7 working with 0.5 or 1.5% CNF. Using the lowest dose of CS (10 mg/g) reduced notably the W300.
8 However, whereas no further decrease was observed in the pulps with E-CNF by increasing CS
9 dose, higher reductions of drainage time could be reached by using higher doses of CS in the pulps
10 with C-CNF. As it was observed with CH, the use of CS to reduce drainage time was more
11 efficient in presence of C-CNF than in presence of E-CNF.

12 In summary, comparing the behavior of each RS in presence of CNF at the lowest doses
13 tested, which are more similar to the industrial ones, PAM-based RS were the most efficient ones,
14 followed closely by CH, except in the case of 1.5% E-CNF, where differences between PAM-
15 based systems and CH were higher. PVA also reported good results in drainage time at the lowest
16 dose, but this dose was 10 times higher than in the case of PAM based RS and CH. CS was the
17 least efficient RS tested, form the point of view of drainage time, especially at low and moderated
18 doses.

19 The solids retention remained almost constant, around a value of 90%, and significant
20 variations were not observed with the type and dose of CNF and the RS used.

21

22 *3.4. Establishing optimum doses of RS*

23 Based on the results showed during drainage experiments (Sections 3.2 and 3.3), optimum dose for
24 each RS was selected to study the interaction with CNF and DCM and the effect on the tensile
25 strength of the paper. Therefore, 0.5 mg/g of PAM was selected for the PAM-based systems
26 because higher doses almost did not decrease the drainage time, but had a negative impact on the
27 TI of the paper. The optimum selected dose for CH was 1 mg/g to assure the lowest drainage time
28 with both C-CNF and E-CNF, although with C-CNF, the optimum dose for CH could be 0.5 mg/g.
29 Selecting the same dose of CH makes easier the comparison between CNF. In the case of CS, 20
30 mg/g was selected because with C-CNF there was important decrease in drainage time, although
31 with E-CNF there was no further decrease by increasing CS dose from 10 to 20. Finally, 10 mg/g

1 of PVA was selected as the optimum dose, which was the lowest dose tested, and induced the
2 largest decrease in drainage time.

3

4 3.5. Interaction between CNF and DCM

5 Z-potential was used as an indicative of the interaction between CNF and DCM. In order to
6 establish these interactions and to compare the results, all the solutions were prepared in the same
7 conditions, with each CNF, each RS and using either ultrapure water (water) or the DCM fraction
8 of the drained water (DCM) (Fig. 4). Z-potential of each RS was also measured. In spite of the
9 high cationic charge density of CH and PVA, they did not show any positive value of Z-potential,
10 but that was due to their low hydrodynamic volume, related with the low molecular weight of the
11 CH polymer and conformation, probably linear, of the PVA polymer, which was not detected by
12 the measurement equipment. In the case of the other polymers, PAMs and CS, the higher the
13 cationic charge density, the higher the Z-potential values were. The addition of any of the RS to
14 the DCM fraction always increased the value of Z-potential, as expected from its cationic charge.
15 All the RS interacted with DCM. The most negative Z-potential was achieved by both CNF
16 suspensions in water. That agrees with the negatively charged and large specific surface of CNF.
17 When CNF was suspended in the DCM fraction of the drained water, Z-potential increased to get a
18 value closer to zero, but still negative, very similar to the Z-potential of the DCM fraction without
19 CNF. This could be consequence of the concentration effect because CNF were added in very low
20 amount, whereas DCM was expected to be more concentrated, especially when that concentration
21 is expressed in number of particles per volume unit. The suspension of CNF in DCM contains a
22 higher number of DCM particles than nanofibers. Therefore, because the ZP is a mean between the
23 ZP of the different particles detected during 30 measurement cycles, the contribution of DCM
24 particles to the final mean value of Z-potential in the measurement is higher than the contribution
25 of the nanofibers.

26 The addition of RS always increased Z-potential of the suspensions with C-CNF, which is
27 in accordance with the visually observed flocculation, being the combinations with CS the ones
28 that led to the least negative Z-potential and the most flocculated suspension in both water and
29 DCM fraction at the studied concentrations. This indicates that the CS is the RS with the highest
30 interaction with CNF and explains the lower flocs sizes and higher drainage times obtained with
31 CS in the pulp with CNF. The addition of RS to E-CNF suspension in water increased Z-potential,

1 as expected. It agrees with the visual observations of the formation of flocs when CNF and RS
2 were mixed. This proves that all the RS are able to interact with CNF. However, when E-CNF was
3 suspended in DCM fraction, the addition of RS did not always increase Z-potential. In the cases of
4 adding C-PAM RS or adding PVA, Z-potential slightly decreased, turned more negative, despite
5 the cationic character of the RS. These differences between RS could be due to the dose applied,
6 but also to the preferential interaction of RS with DCM, which would reduce the concentration
7 effect of mixing CNF and DCM and, would lead to those more negative Z-potential of C-PAM
8 and PVA in the suspensions containing E-CNF and DCM. It is coherent with the aim of the
9 coagulant in the RS, which is to partially neutralized DCM to reduce its interaction with PAM.
10 The Z-potential of the DCM fraction with C-PAM RS increased without CNF, but still remained
11 slightly negative, which indicates that the combined dose of coagulant and PAM was very close to
12 the isoelectric point of the DCM fraction, but it was not high enough to neutralize it. Therefore, C-
13 PAM RS interacts with the DCM, neutralizing part of it, which even could settle in the
14 measurement cell. C-PAM interacted also with E-CNF, but to a lesser extent. This was also
15 visually observed when compared flocculation of E-CNF in water and in DCM fraction. Despite of
16 the high Z-potential of C-PAM-B RS (Figure 4), its addition to CNF suspensions increased very
17 slightly the value of Z-potential and CNF flocculation induced by this RS was limited and only
18 some flocs were formed, which was very different than in the case of C-PAM RS, which induced
19 the formation of a high number of large flocs.
20 The mixture of DCM and PVA had a high positive Z-potential thus, all the PVA added interacted
21 with DCM and charge reversion took place. That behavior confirmed the preference of PVA to
22 interact with DCM instead with CNF, when both were in the medium.

23

24 *3.6. Combined effect of CNF and RS on mechanical and physical properties of paper*

25 The optimum doses of RS, established on section 3.4, were used to prepare handsheets to test the
26 effect of the different doses of each CNF with the RS tested on TI (Fig. 5). The observed
27 tendencies were different depending on the RS. Formation had a strong effect on the tensile
28 strength of paper, thus, it was necessary to consider it. The addition of CNF worsened the
29 formation of the sheets in some cases, and this effect increased with the CNF dose. However, in
30 the majority of the cases, such as the case of C-PAM-B RS, sheet formation was improved with
31 the presence of CNF. In the case of using C-PAM-B RS, the addition of bentonite favors a good

1 formation of the paper and the presence of CNF further improved formation because the bentonite
2 (anionic) kept a good dispersion of CNF (also anionic) on the web despite the interaction of PAM
3 with CNF. That CNF dispersion in presence of C-PAM-B was previously observed (Section 3.5)
4 during the Z-potential measurements. Because of that, the effect on the TI increased with the CNF
5 percentage almost linearly. Formation improvement could be also explained because CNF act as
6 an anionic microparticle, controlling flocs size and, therefore, improving the formation of the
7 sheet. The improvement in formation obtained with this RS system helped to obtain higher TI by
8 increasing CNF doses, reaching about 40% increase in the TI by using 3% of any of the CNF (Fig
9 5b). Furthermore, the increase in the TI with the CNF dose was similar for both CNF, although the
10 presence of C-CNF resulted in slightly higher TI values than those of E-CNF. The viscosity of the
11 gel of E-CNF was much higher than that of C-CNF. Therefore, the dispersion of C-CNF was
12 favored compared to that for E-CNF, which explains the better results obtained with C-CNF,
13 especially in the case of low concentrations of CNF. This behavior has also been observed by
14 Balea et al. (2016b).

15 However, the patterns observed in the case of C-PAM RS were very different from the
16 other PAM based RS. When C-PAM RS was used, the presence of CNF did not improve notably
17 the TI, except in the case of the pulp containing 3% of C-CNF, when the TI increased slightly, and
18 in the case of the pulps containing 1 or 1.5% of E-CNF when it even decreased. This could be due
19 to the interaction of CNF with C-PAM RS that could form flocs with CNF, especially with E-CNF
20 decreasing the homogeneity of the dispersion of the CNF and the formation of hydrogen bonds
21 among CNF and cellulosic fibers. The formation was poor with and without CNF and drainage
22 was fast because of the formation of preferential ways through the web, passing the water through.

23 It could be thought that, without changing RS dose, the increase in CNF dose could be
24 lost without being retained because the RS dose was not enough to retain all the CNF, explaining
25 the constant or decreasing patterns when CNF dose increased. Therefore, to study if this is
26 possible; a higher dose of each RS was tested for the highest concentration of CNF, 3% (Fig. 6). In
27 general, increasing the dose of RS did not cause significant improvements in the TI and even the
28 TI decreased in some cases, such as in the case of the pulp with 3% E-CNF when C-PAM was
29 used as RS. In this case, the increase in PAM dose of the C-PAM RS, decreased the TI of the
30 paper, which is related to the effect of this RS on the TI. Increasing PAM dose in the C-PAM-B
31 RS to 0.75 mg/g decreased the TI too (Fig. 6b), and results are according to the good results

1 observed in Fig. 5b. Therefore, the increase in CNF percentage did not require the use of a higher
2 dose of PAM to retain them, at least in the studied doses intervals. Even, the increase in the dose
3 of PAM was not good for the formation of the sheet.

4 The rest of the RS studied, CH, CS and PVA, underwent worsening in the formation of
5 paper when 3% E-CNF were in the pulp, especially in the case of CS and PVA. Therefore, 3%
6 CNF did not increase TI since the effect of a bad paper formation was higher than the CNF
7 reinforcement (Fig. 5c, d, e). Moreover, increasing the dose of RS when using 3% CNF did not
8 increase TI in any case (Fig. 6 c, d, e). Therefore, decrease in TI at 3% CNF in Fig. 5c, d, e were
9 not related to a poor retention of CNF, but to the formation worsening. Both CH and PVA
10 achieved a maximum TI increase of around 15% by adding 1 and 0.5% C-CNF, respectively.
11 Whereas the use of E-CNF with PVA only reached maximum increase in TI of 8% with 1.5% E-
12 CNF, higher increase could be reached by using 0.5% C-CNF, and the highest value of TI was
13 obtained in the case of CH.

14 Addition of CNF in the case of CS did not get any increase in TI, rather the opposite,
15 reaching 33% TI reduction by adding 3% E-CNF. These results are different from those obtained
16 by Balea et al. (2016). However, the dose of CS used in that research was only 7.5 mg/g, which
17 was not high enough to improve the drainage of the pulp. If the dose of CS is optimized to
18 improve drainage rate, the TI of the sheet does not decrease in comparison with the TI obtained
19 without CNF and RS, but the amount of CS in the pulp is too high. All that CS interacts with CNF
20 in the pulp and this strong interaction between CS and CNF, forms flocs that favored retention but
21 worsened formation, and decrease the interaction between CNF and fibers. Furthermore, it avoids
22 the homogeneous dispersion of CNF in the pulp. All these effects decrease TI and the increase in
23 CNF percentage enhances it.

24 As a conclusion, the addition of CNF using C-PAM-B resulted in the best formation of
25 the paper and the higher TI increase in the dose interval under study. However, the highest values
26 of TI were obtained with the pulp containing 1% of C-CNF when CH was used as RS. The use of
27 1% of E-CNF and CH allowed obtaining a similar value of TI, although slightly lower. Looking
28 for the lowest doses of CNF able to improve the TI, as those previously reported by Balea et al.
29 (2016), the highest TI increases by using only 0.5% of C-CNF were achieved with the C-PAM-B
30 RS (15%) and PVA (12%). However, for the pulp with 0.5% of any of the two-studied CNF, the

1 highest values of TI were obtained when the CH was used as RS, although the increase in the TI
2 caused by the presence of 0.5% of CNF was around 10%.

3

4 **4. Conclusions**

5 The improvement in drainage rate is, many often, in contradiction with the improvement of the
6 sheet formation and mechanical properties. However, the use of CNF could contribute to solve this
7 contradiction, by using the right RS at its optimum dose. The use of CH as RS resulted in sheets
8 with the highest values of TI, these values increased by using CNF. The use of 1% of CNF in the
9 pulp and CH as RS could be a way to obtain sheets with superior tensile strength and open new
10 chances for using recycled paper in applications with special mechanical requirements. The use of
11 0.5% C-CNF is enough to revert the effect of using the C-PAM-B RS on the TI without affecting
12 the drainage rate. Moreover, using 1.5% of C-CNF and C-PAM-B as RS achieved higher TI than
13 that without RS, but with a high drainage rate. However, the interaction between RS and CNF can
14 negatively affect the function of CNF on the sheet and revert the expected effect. Although the use
15 of CNF and low doses of CS improves the TI of the paper, when the dose of CS used is that
16 required to increase drainage rate, the high interaction between CS and CNF reduces the TI of the
17 sheet. Therefore, CS could be used as RS for CNF, but another RS to improve drainage rate would
18 be needed.

19

20 **Acknowledgement**

21 This work was supported by the Economy and Competitiveness Ministry of Spain with the
22 projects with references CTQ2012-36868-C02-01 and CTQ2013-48090-C2-1-R.

23

24 **References**

- 25 Ahola S, Myllytie P, Österberg M, Teerinen T, Laine J (2008) Effect of polymer adsorption on
26 cellulose nanofibril water binding capacity and aggregation. *BioResources* 3:1315-1328. DOI:
27 10.1007/s10570-007-9167-3
- 28 Balea A, Blanco A, Merayo N, Negro C (2016a) Effect of nanofibrillated cellulose to reduce
29 linting on high filler-loaded recycled papers. *Appita J.* 69:148-156

1 Balea A, Merayo N, Fuente E, Delgado-Aguilar M, Mutje P, Blanco A, Negro C (2016b)
2 Valorization of corn stalk by the production of cellulose nanofibers to improve recycled paper
3 properties. *Bioresources* 11:3416-3431

4 Balea A, Merayo N, Seara M, Fuente E, Blanco A, Negro C (2016c) Effect of NFC from
5 organosolv corn stalk pulp on retention and drainage during papermaking. *Cellul. Chem. Technol.*
6 50:377-383

7 Besbes I, Alila S, Boufi S (2011) Nanofibrillated cellulose from TEMPO-oxidized eucalyptus
8 fibres: Effect of the carboxyl content. *Carbohydrate Polymers* 84:975-983. DOI:
9 10.1016/j.carbpol.2010.12.052

10 Blanco A, Fuente E, Monte MC, Cortes N, Negro C (2009) Polymeric branched flocculant effect
11 on the flocculation process of pulp suspensions in the papermaking industry. *Ind. Eng. Chem. Res.*
12 48:4826-4836

13 Brodin FW, Gregersen OW, Syverud K (2014) Cellulose nanofibrils: Challenges and possibilities
14 as a paper additive or coating material: A review. *Nordic Pulp Paper Res. J.* 29:156-166. DOI:
15 10.3183/NPPRJ-2014-29-01-p156-166

16 Delgado-Aguilar M, González I, Pèlach MA, De La Fuente E, Negro C, Mutjé P (2014)
17 Improvement of deinked old newspaper/old magazine pulp suspensions by means of
18 nanofibrillated cellulose addition. *Cellulose* 22:789-802. DOI: 10.1007/s10570-014-0473-2

19 Dinand E, Chanzy H, Vignon MR, Maureaux A, Vincent I (1999) U.S. Patent No. 5,964,983.
20 Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.

21 Eriksen O, Syverud K, Gregersen O (2008) The use of microfibrillated cellulose produced from
22 kraft pulp as strength enhancer in TMP paper. *Nordic Pulp Paper Res. J.* 23:299-304

23 Gonzalez I, Alcalá M, Chinga-Carrasco G, Vilaseca F, Boufi S, Mutje P (2014) From paper to
24 nanopaper: Evolution of mechanical and physical properties. *Cellulose* 21:2599

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

27 Habibi Y, Chanzy H, Vignon MR (2006) TEMPO-mediated surface oxidation of cellulose
28 whiskers. *Cellulose* 13:679-687

29 Hassan ML, Hassan EA, Oksman KN (2011) Effect of pretreatment of bagasse fibers on the
30 properties of chitosan/microfibrillated cellulose nanocomposites. *J. Mater. Sci.* 46:1732-1740

1 Henriksson M, Berglund LA, Isaksson P, Lindström T, Nishino T (2008) Cellulose Nanopaper
2 Structures of High Toughness. *Biomacromol.* 9:1579-1585

3 Hii C, Gregersen ØW, Chinga-Carrasco G, Eriksen Ø (2012) The effect of MFC on the
4 pressability and paper properties of TMP and GCC based sheets. *Nordic Pulp Paper Res. J.* 27:388

5 ISO 5351 (2010) Pulps - Determination of limiting viscosity number in cupri-ethylene-diamine
6 (CED). International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland

7 Lavoine N, Desloges I, Bras J (2014) Microfibrillated cellulose coatings as new release systems
8 for active packaging. *Carbohydrate Polymers* 103:528- 537. DOI: 10.1002/app.40106

9 Manninen M, Kajanto I, Happonen J, Paltakari J (2011) The effect of microfibrillated cellulose
10 addition on drying shrinkage and dimensional stability of wood-free paper. *Nordic Pulp Paper Res.*
11 *J.* 26:297-305. DOI: 10.3183/NPPRJ-2011-26-03-p297-305

12 Marx-Figini M (1978) Significance of the intrinsic viscosity ratio of unsubstituted and nitrated
13 cellulose in different solvents. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* 72:161-171

14 Mörseburg K, Chinga-Carrasco G (2009) Assessing the combined benefits of clay and
15 nanofibrillated cellulose in layered TMP-based sheets. *Cellulose* 16:795-806. DOI:
16 10.1007/s10570-009-9290-4

17 Osong SH, Norgren S, Engstrand P (2016) Processing of wood-based microfibrillated cellulose
18 and nanofibrillated cellulose, and applications relating to papermaking: a review. *Cellulose* 23:93–
19 123

20 Petroudy SRD, Syverud K, Chinga-Carrasco G, Ghasemain A, Resalati H (2014) Effects of
21 bagasse microfibrillated cellulose and cationic polyacrylamide on key properties of bagasse paper.
22 *Carbohydrate Polymers* 99:311-318 DOI: 10.1016/j.carbpol.2013.07.073

23 Saito T, Kimura S, Nishiyama Y, Isogai A (2007) Cellulose nanofibers prepared by TEMPO-
24 mediated oxidation of native cellulose. *Biomacromol.* 8:2485-2491

25 Salam A, Lucia LA, Jameel H (2013) A novel cellulose nanocrystals-based approach to improve
26 the mechanical properties of recycled paper. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 1:1584-1592. DOI:
27 10.1021/sc400226m

28 Schlosser H (2008) Nano-disperse cellulose and nano-fibrillated cellulose - New products for
29 paper and board manufacture and coating. *Concepts Solutions* 9:41-44

30 Silva DD, Tapin-Lingua S, Lavalette A, Barbosa T, Gonzalez I, Siqueira G, Bras J, Dufresne A
31 (2010) Impact of micro/nanofibrillated cellulose preparation on the reinforcement properties of

1 paper and composites films. TAPPI International Conference on Nanotechnology for the Forest
2 Products Industry, TAPPI, Espoo, Finland.

3 Song HN, Ankerfors M, Hoc M, Lindstrom T (2010) Reduction of the linting and dusting
4 propensity of newspaper using starch and microfibrillated cellulose. Nord Pulp Paper Res J. 25:
5 495

6 Syverud K, Stenius P (2009) Strength and barrier properties of MFC films. Cellulose 16:75-85.
7 DOI: 10.1007/s10570-008-9244-2

8 Taipale T, Osterberg M, Nykanen A, Ruokolainen J, Laine J (2010) Effect of microfibrillated
9 cellulose and fines on the drainage of kraft pulp suspension and paper strength. Cellulose 17:1005-
10 1020

11

- 1 **Figure captions**
- 2 Table 1. Characterization of the CNF suspensions (Merayo et al. under revision).
- 3 Fig 1. Effect of the type and dose of CNF on a) the drainage curves of the recycled pulp and b)
- 4 tensile index, TI, and porosity of the handsheets prepared.
- 5 Fig. 2. a) Drainage time to obtain 300 g of drainage weight, W300, and b) tensile index, TI, adding
- 6 different doses of the RS in the recycled pulp without CNF.
- 7 Fig. 3. Drainage time to obtain 300 g of drainage weight, W300, adding different doses of the RS
- 8 in the recycled pulp with a) 0.5% C-CNF, b) 1.5% C-CNF, c) 0.5% E-CNF and d) 1.5% E-CNF.
- 9 Fig.4. Z-potential measurements for different suspensions containing E-CNF or C-CNF in
- 10 ultrapure water (WATER) and DCM fraction of the drained water (DCM) with and without RS.
- 11 Fig. 5. Effect of CNF dose on tensile index, TI, when optimum doses of a) C-PAM, b) C-PAM-B,
- 12 c) CH, d) CS and e) PVA, obtained from the drainage process, were added to the recycled pulp.
- 13 Fig. 6. Effect of increase dose of a) C-PAM, b) C-PAM-B, c) CH, d) CS and e) PVA on the tensile
- 14 index, TI, for the highest dose of the CNF (3%).
- 15
- 16

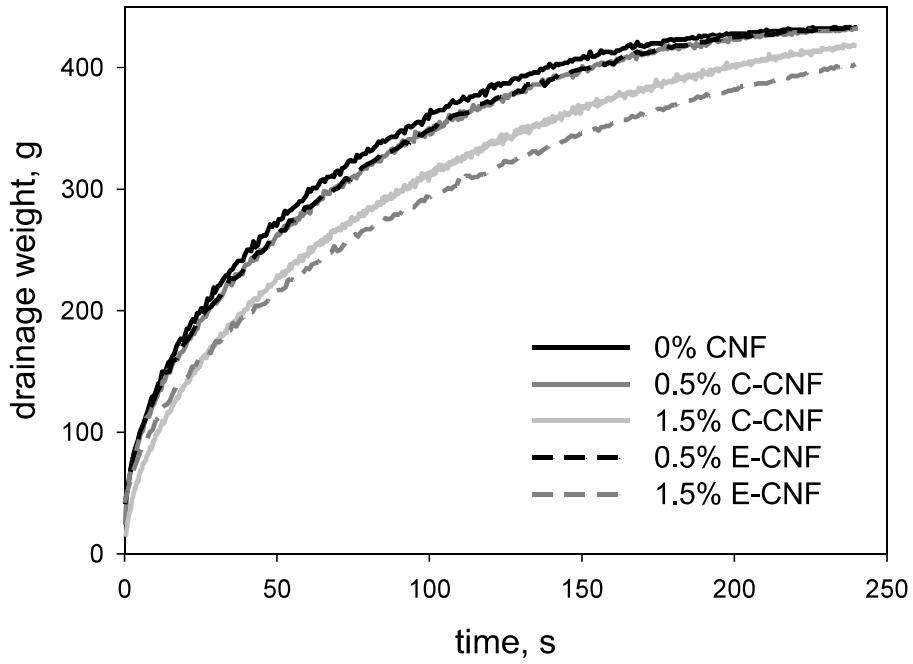
1 Table 1.

	Transmittance (%)		Carboxylic groups (mmolCOOH/g)	Cationic demand (meq/g)	Polymerization degree (monomers)	Yield (%)
	400nm	800nm				
E-CNF	83.5	94.8	0.59	0.465	267	>95
C-CNF	89.9	95.0	0.52	0.198	541	86

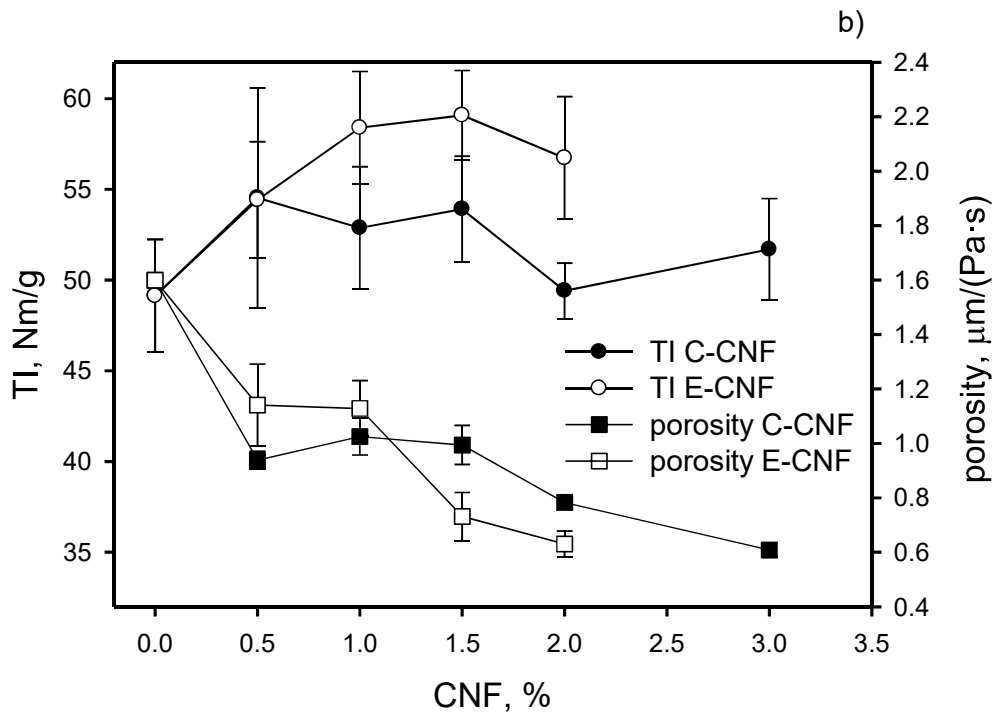
2

3

1 Fig. 1



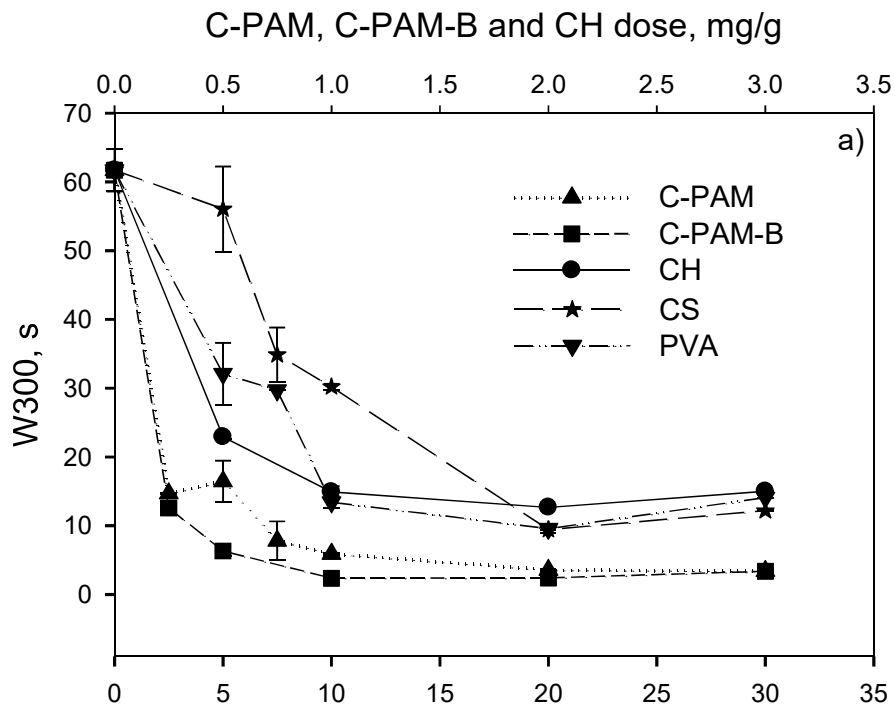
2



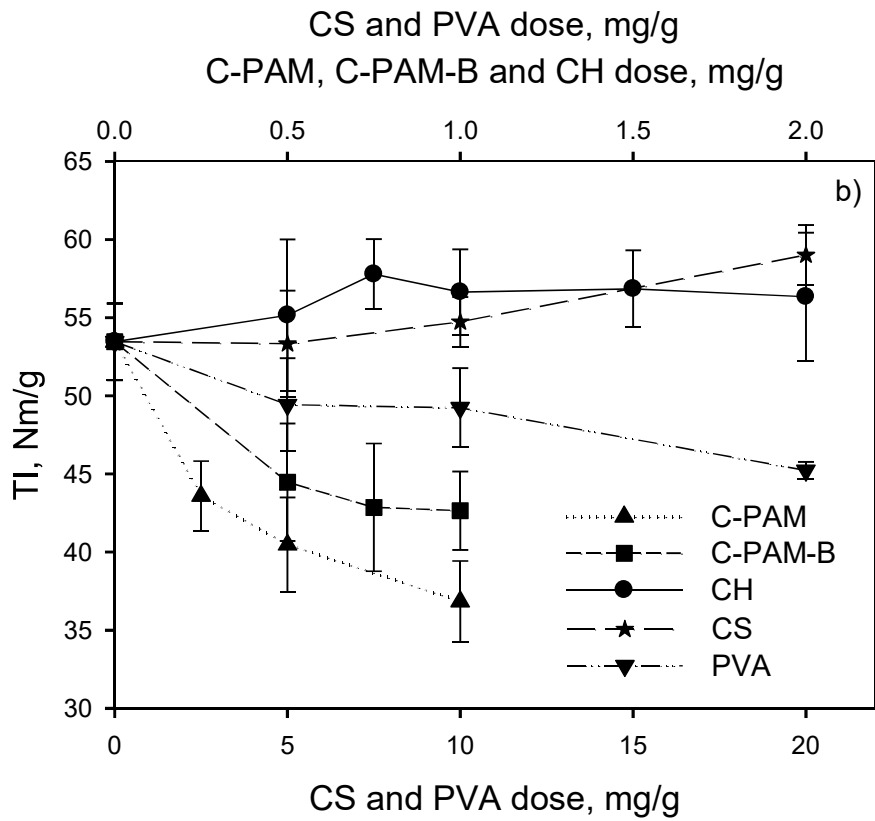
3

4

1 Fig. 2



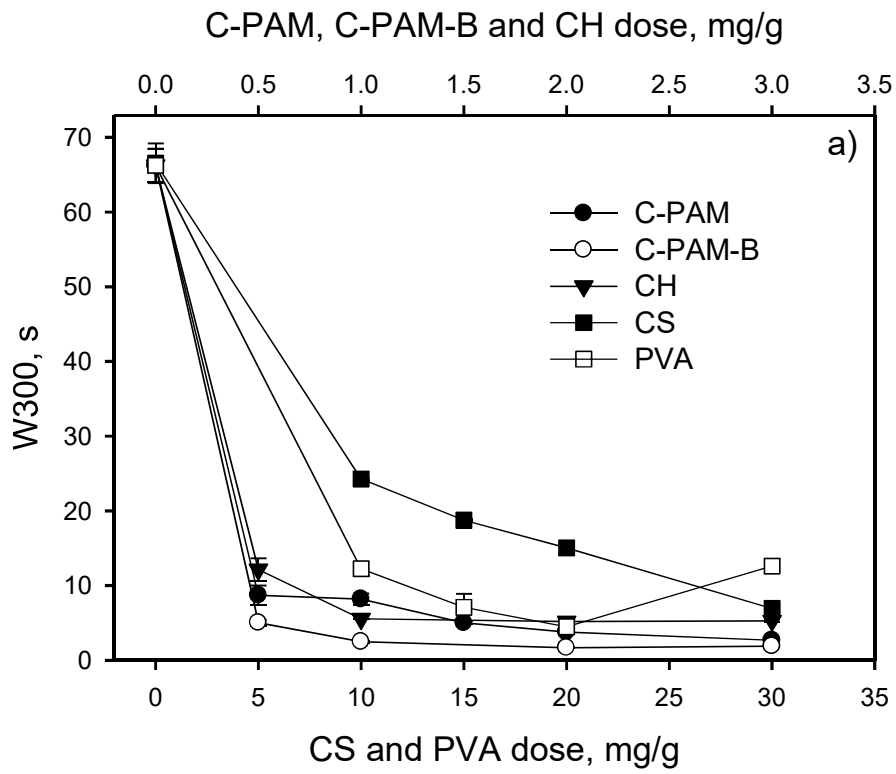
2



3

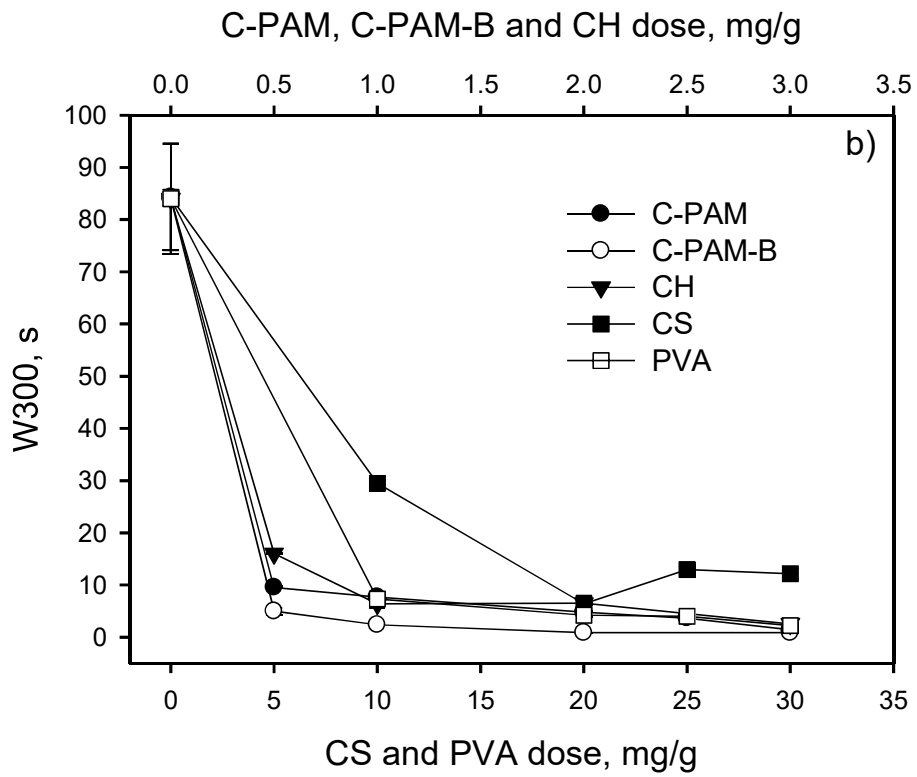
4

1 Fig. 3

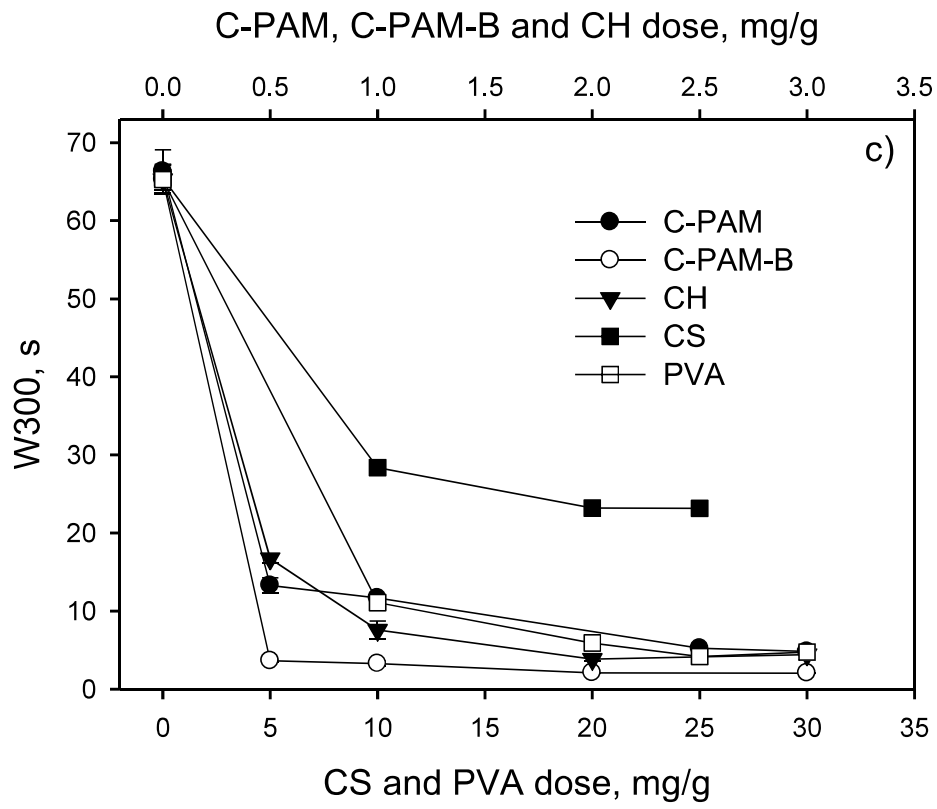


2

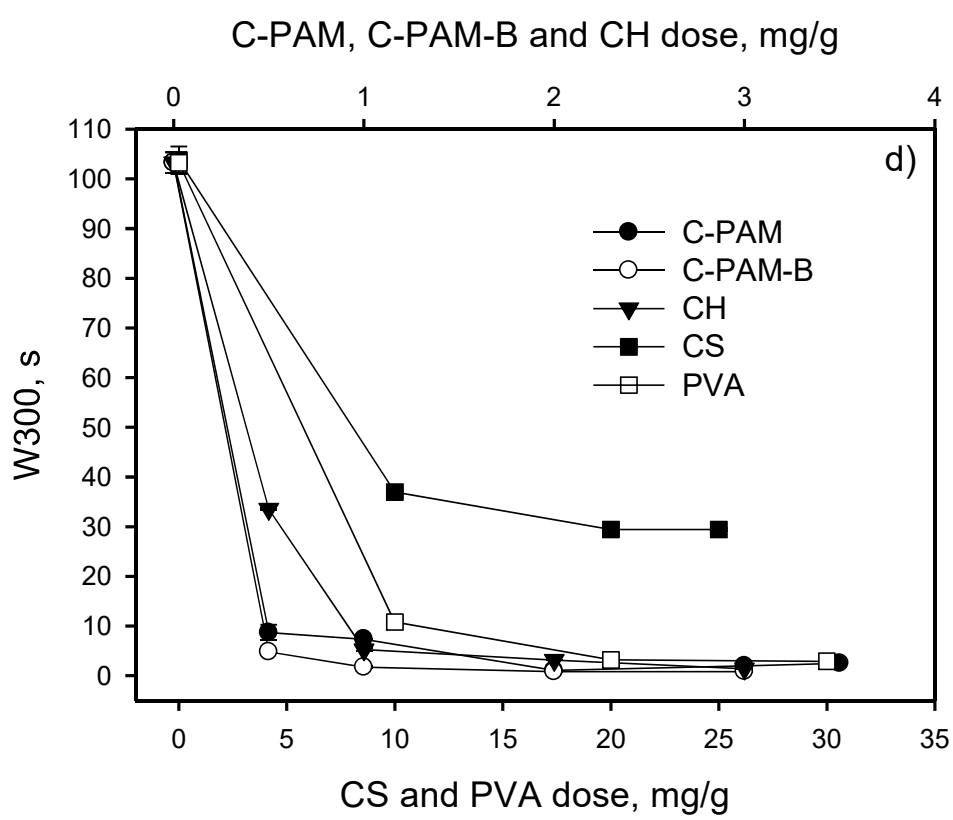
3



4



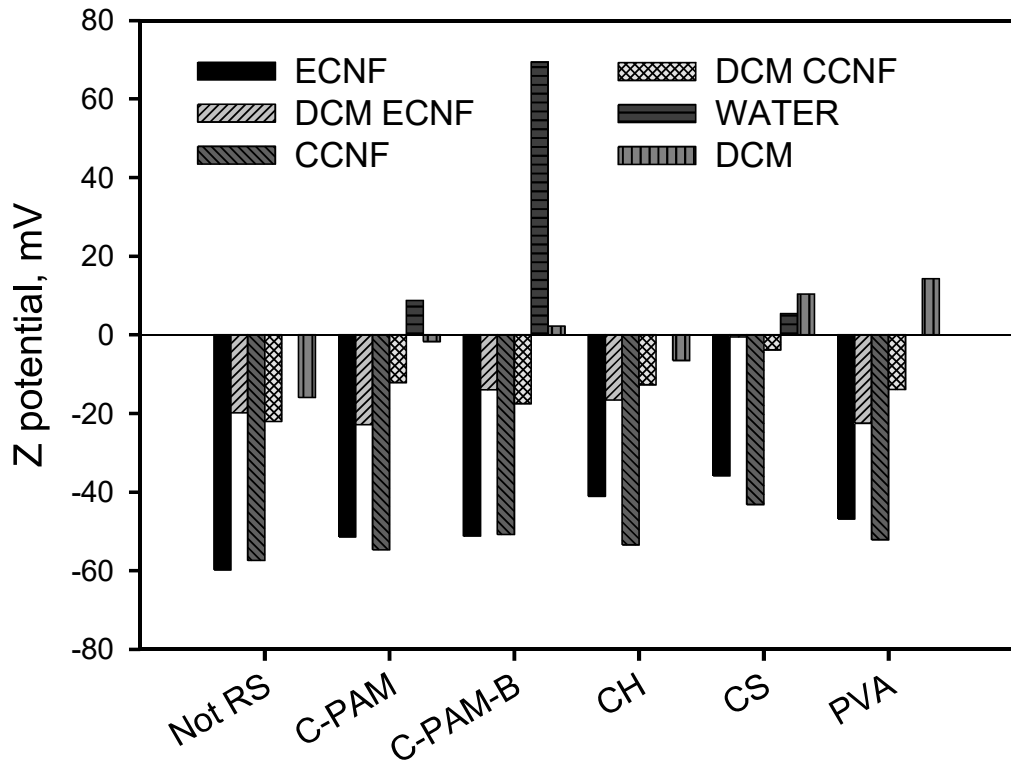
1



2

3

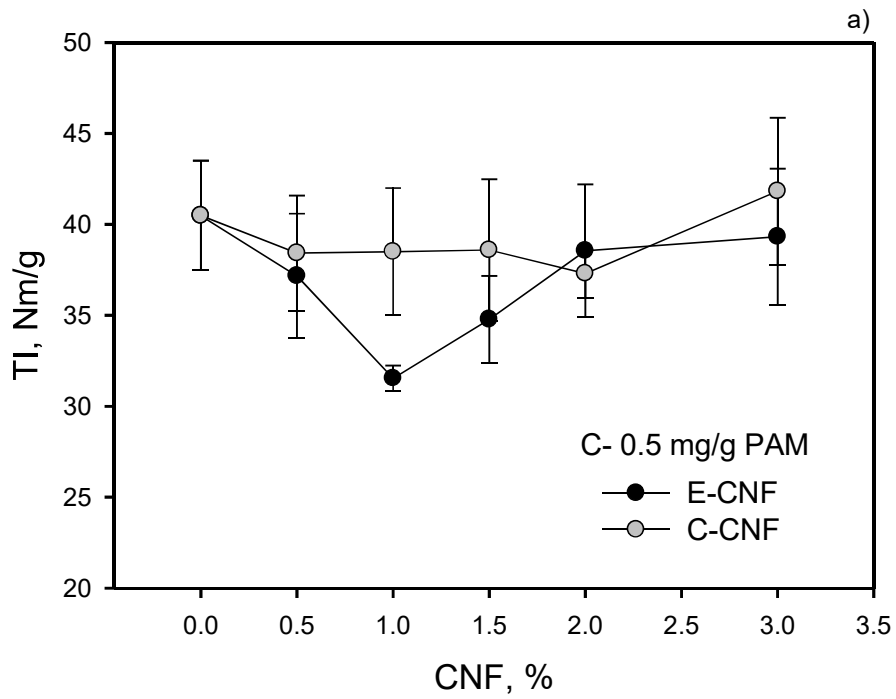
1 Fig. 4



2

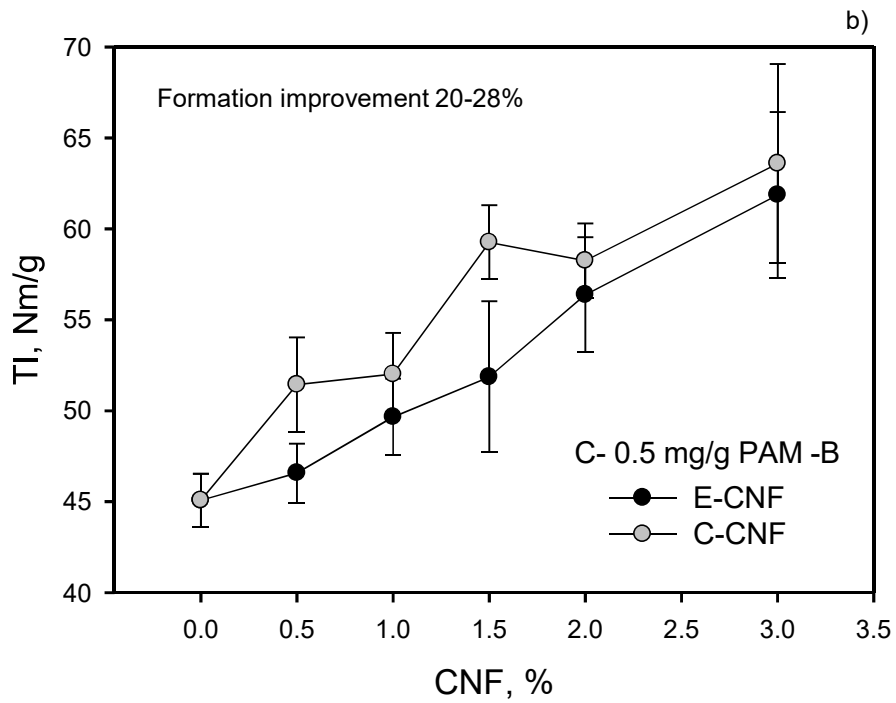
3

1 Fig. 5



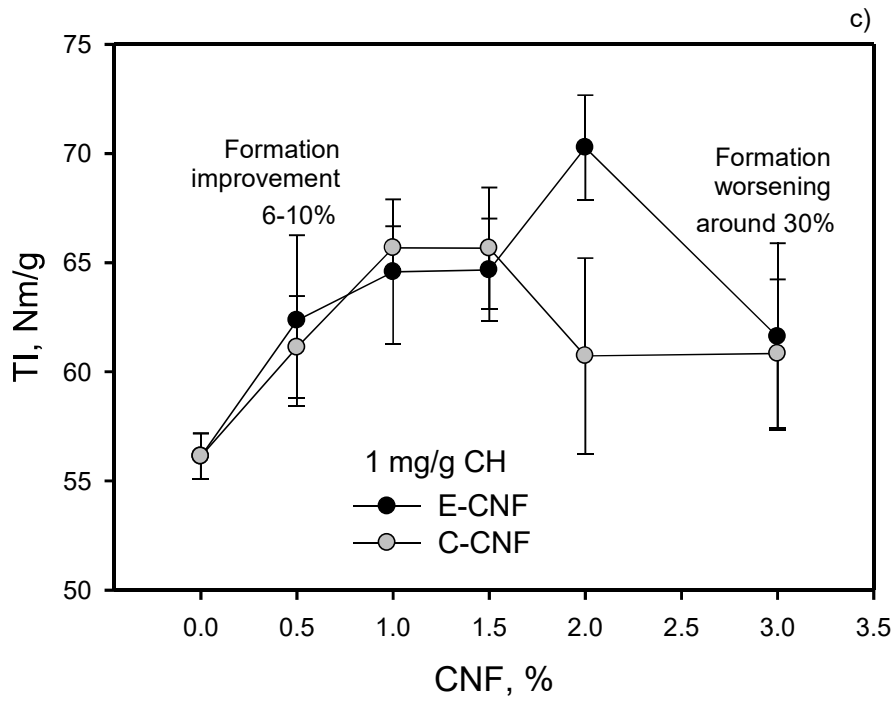
2

3

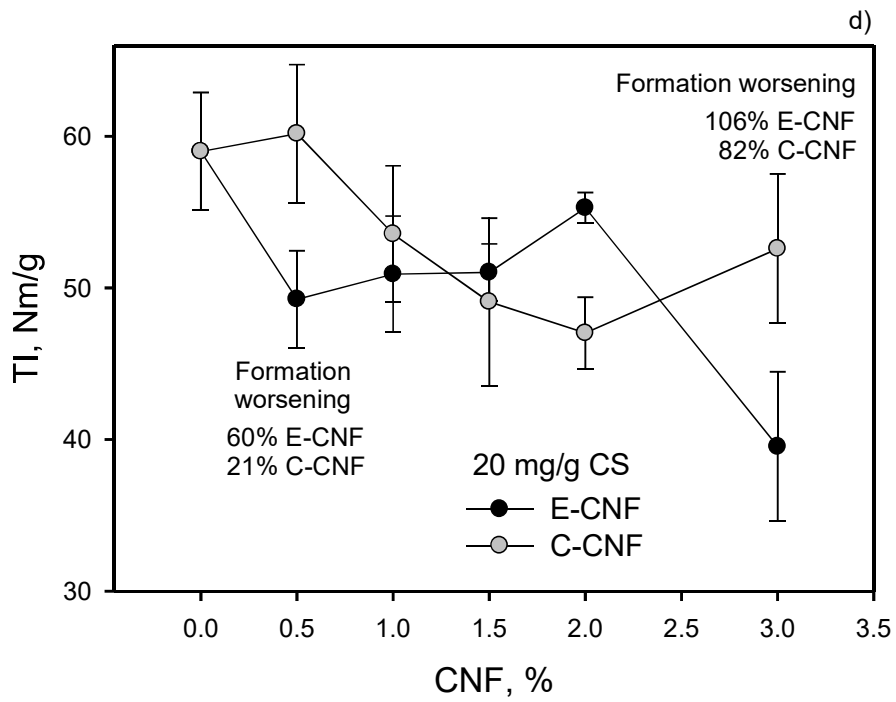


4

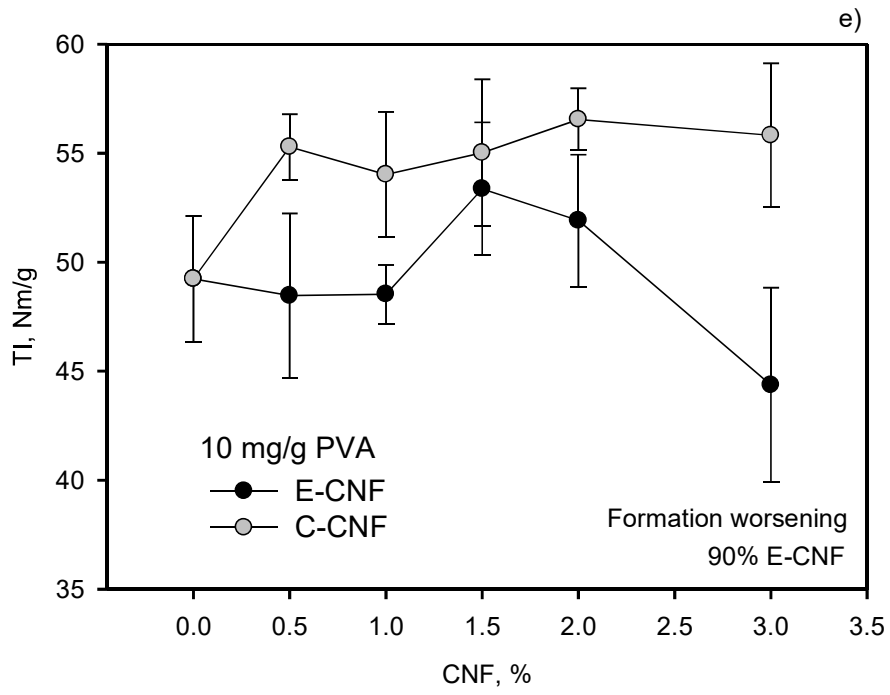
5



1
2

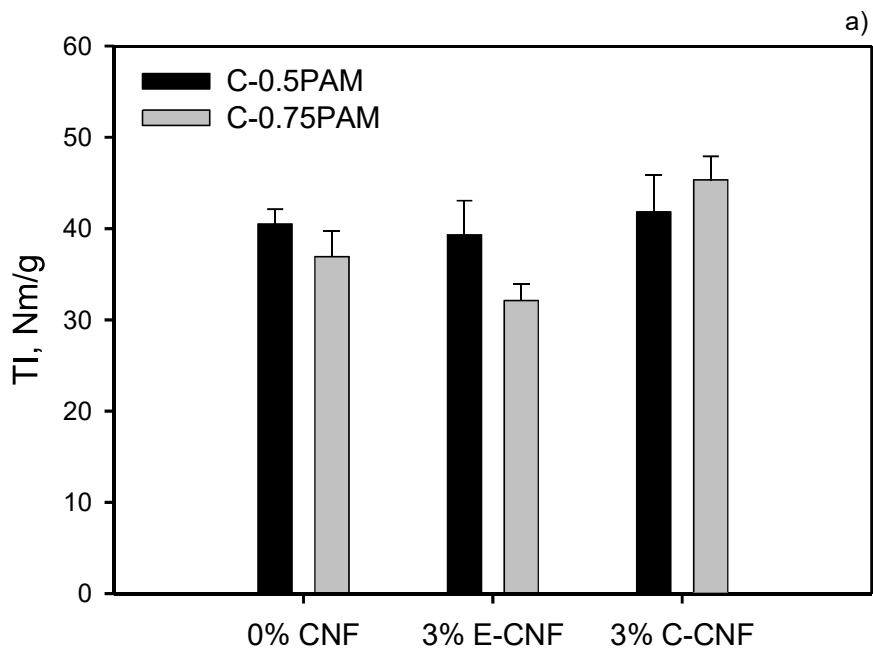


3
4



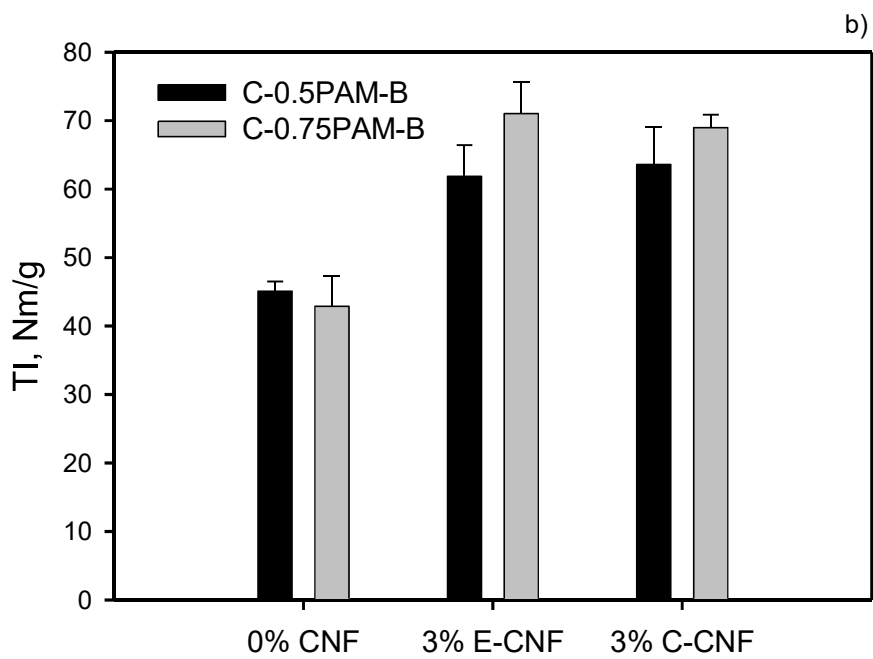
1
2
3

1 Fig. 6



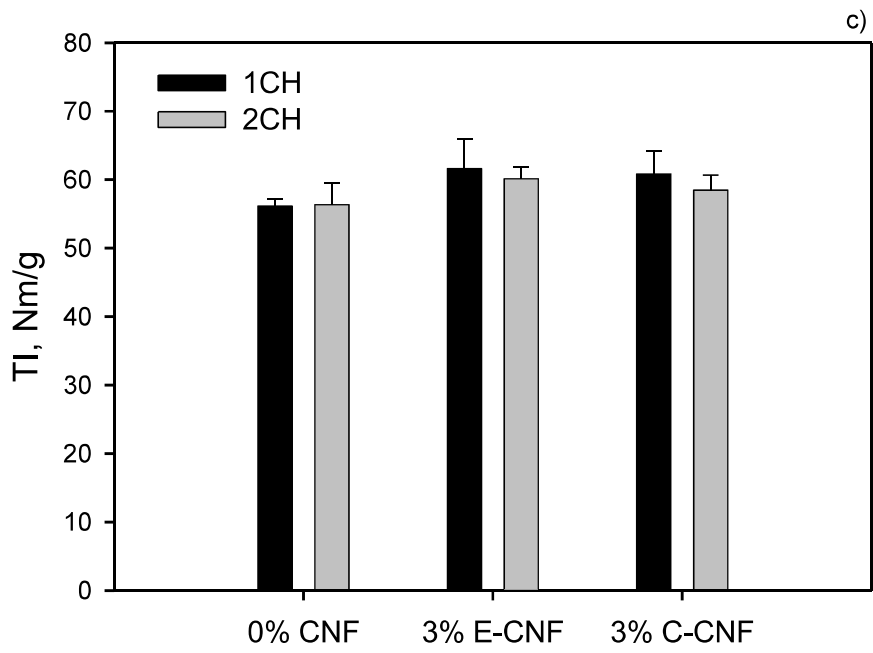
2

3

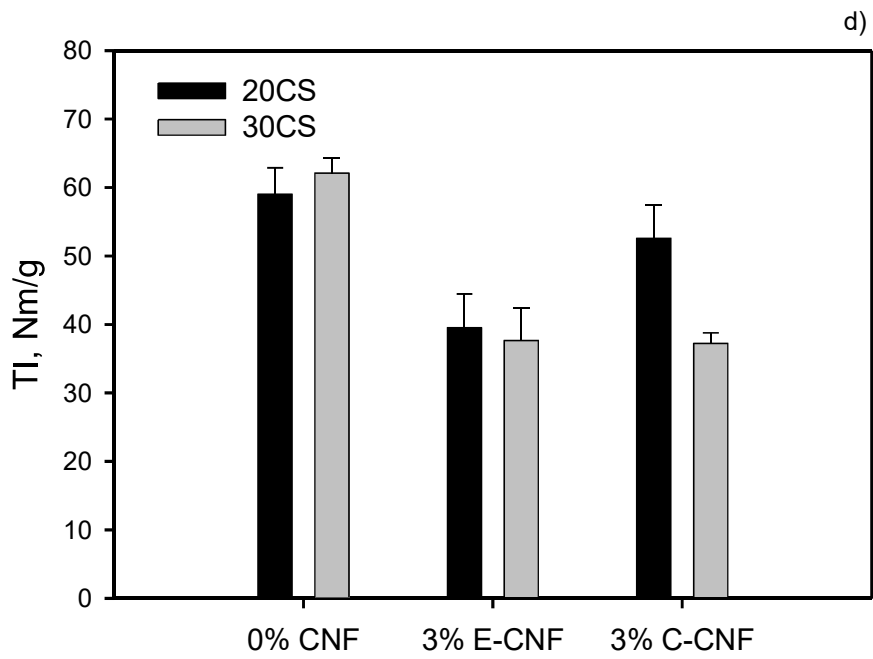


4

5



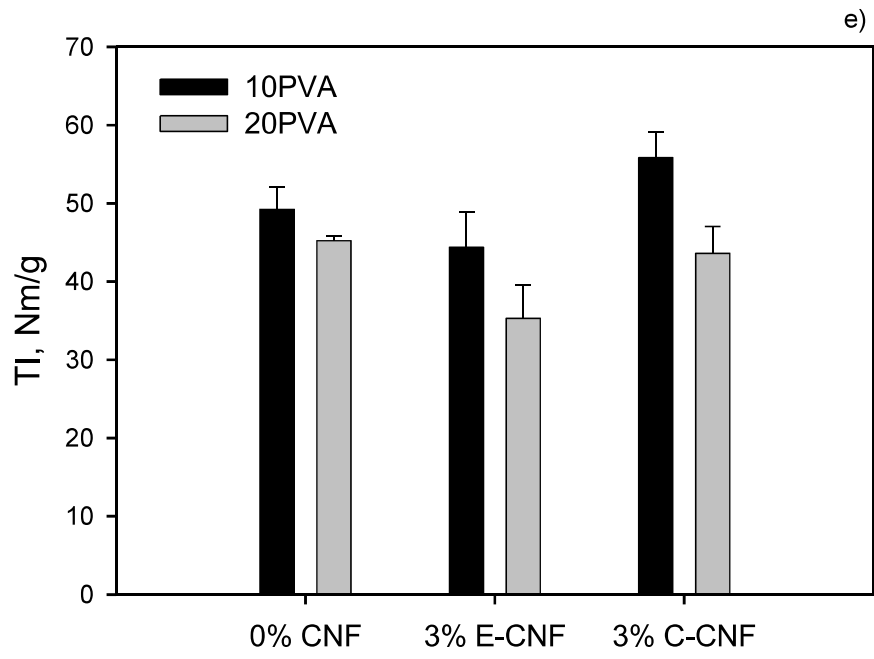
1



2

3

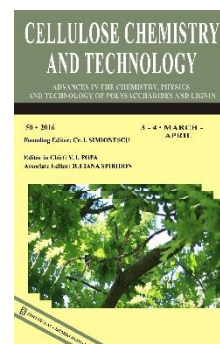
4



1

2

3



PUBLICACIÓN V

A. Balea, N. Merayo, M. Seara, E. Fuente, A. Blanco, C. Negro

Effect of NFC from organosolv corn stalk pulp on retention and drainage during
papermaking

Cellulose Chemistry and Technology (2016) 50 (3-4) 377-383

EFFECT OF NFC FROM ORGANOSOLV CORN STALK PULP ON RETENTION AND DRAINAGE DURING PAPERMAKING

ANA BALEA, NOEMÍ MERAYO, MARÍA SEARA, ELENA FUENTE,
ANGELES BLANCO and CARLOS NEGRO

*Department of Chemical Engineering, Complutense University of Madrid,
Avda Complutense s/n, 28040 Madrid, Spain*

* Corresponding author: Angeles Blanco, ablanca@ucm.es

Valuable chemical compounds can be produced from corn stalk in a biorefinery by means of the organosolv process. However, 41% of the corn stalk is cellulose, which is commonly used to produce bioethanol whose profitability is not high because of the cost of the process. The use of this cellulose to produce nanofibrillated cellulose (NFC) could improve the profitability of the process. NFC has gained increasing interest as reinforcing additive in paper and composite materials, such as films, food packaging, emulsifiers and nanofilters. The objective of this research has been to study the effect of NFC, obtained from organosolv corn stalk pulp, on retention and drainage processes and its interaction with retention aids when NFC is used to reinforce recycled paper. Results showed that a low NFC dose (0.5 wt%) was required to increase by 20% the tensile index of paper, but it decreased the drainage rate. However, this effect could be overcome with the studied retention aids.

Keywords: nanofibrillated cellulose, recycled paper, retention, drainage, mechanical properties

INTRODUCTION

In recent years, there has been an increasing interest in the search for renewable and sustainable alternatives that might replace petroleum as a source of chemicals, materials and energy. The production of liquid fuels and industrial chemicals from biomass will rely most heavily on the utilization of polysaccharide, lignocellulosic and triacylglyceride feedstocks. These materials are available, easily assembled and storable in large quantities. In addition, these materials may be converted into products that are identical, or functionally equivalent, to current petroleum-based liquid fuels and industrial chemicals.¹

In this scenario, the valorization of lignocellulosic biomass, particularly agricultural and forestry residues, can be performed by converting their components jointly through combustion, pyrolysis, gasification or liquefaction, or separately. Nowadays, this last valorization method has led to the development of the biorefining concept. Therefore, lignocellulosic biorefining technologies include a primary separation of its main constituents, cellulose, hemicelluloses and lignin, as well as a further treatment and processing to obtain different

platform chemicals to design consistently structured compounds as chemical building blocks. The economic competitiveness of the obtained products is highly dependent on the separation and purification technologies used and the process energetic efficiency. For this proposal, process simulation tools are very useful to design a competitive and effective biorefinery scheme.²⁻⁶

Many methods have been developed for pretreating lignocellulosic feedstocks,⁷⁻⁸ the organosolv method being appropriate for higher lignin containing materials.⁹ Although the organosolv pretreatment is more expensive at present than the leading pretreatment processes,¹⁰⁻¹² the interest towards the organosolv process has increased due to its potential within the biorefinery concept, allowing an integral use of the raw material obtaining high added value by-products.¹³

Organosolv fractionation of lignocelluloses has a long history, the earliest study applying organic solvents to treat lignocellulosic material dates back to 1893, when Klason¹⁴⁻¹⁵ used ethanol and hydrochloric acid to separate wood into its components to study the structure of lignin and carbohydrates. Subsequently, a wide variety of

other organic solvents, e.g., various alcohols, phenol, acetone, propionic acid, dioxane, various amines, esters, formaldehyde, chloroethanol, whether pure or in aqueous solutions, and in the presence or absence of acids, bases or salts as catalysts, were used to extract lignin, increasing the cellulosic fraction digestibility. Its suitability has been investigated for several woody and non-woody biomasses and it proved effective for hemicelluloses/lignin degradation and cellulose crystallinity reduction.¹⁶⁻¹⁷

The future development of the organosolv pretreatment should focus on the integrated utilization of biomass components and the decrease of the pretreatment costs. This can be achieved by reducing the amount of organic liquid used in the pretreatment, increasing the added value of the by-products, and optimizing the whole process and some other aspects related to the reduction of energy and chemicals consumption.¹³ Some recent new developments in the organosolv process have been proposed, including an ultrasonic-assisted organosolv/liquid oxidative pretreatment for the simultaneous recovery of cellulose, bioethanol and biochemicals from oil palm fronds;¹⁸ new organosolv biomass fractionation process (Clean Fractionation), which achieves an average yield of cellulose fraction recovery of 47.7% w/w,³ and the LignoFibre (LGF) organosolv process for production of high-quality biomass components based on the use of phosphinic acid.¹⁹

Recently, the cellulose obtained from biorefining has come to be used for the production of nanocellulose.²⁰⁻²² Nanofibrillated cellulose (NFC) is receiving great attention due to its applicability in a variety of domains, its renewable nature, high availability and complete biodegradability.²³ Among these applications, NFC has received increasing interest as strength additive in paper production due to its high specific surface area, improving the bonding degree and paper strength.²⁴⁻²⁵

Most studies produce NFC from wood pulp and apply it to virgin pulp, and very few are focused on recycled paper despite its poor mechanical properties caused by the decrease of recovered paper quality.²⁶⁻²⁷ Furthermore, there is a lack of studies about the effect of NFC on retention and drainage and on the interaction of NFC with retention aids, since most studies use cationic starch to retain NFC,²⁴ which is not a common retention aid in recycled paper production. In industrial applications, the strong

water retention of NFC may deteriorate the production efficiency of the paper machine, thus it is important to find a correlation between drainage characteristics and strength enhancement to facilitate optimized use of this very promising biomaterial.

In this research, the main objective was to assess the effect of NFC, obtained from organosolv corn stalk pulp from agricultural residues, first to increase the strength of recycled paper formed from old newspapers (ONP) and old magazines (OMG) and, second to investigate its effect on the behavior and efficiency of different flocculants commonly used in papermaking, studying retention and drainage processes.

EXPERIMENTAL

NFC production

NFC was obtained from never dried corn stalk organosolv pulp refined at 5000 rpm in a PFI mill to reach a CSF of 170 mL and a Kappa index of 16.8. This pulp was obtained by the organosolv cooking process and it was not bleached in order to minimize the required treatment and its environmental impact. The experimental organosolv conditions used were defined as follows: solvent concentration of ethanol-water: 40/60 w/w; temperature: 165 °C; reaction time: 60 min; liquid/solid ratio: 6:1.

NFC was obtained by TEMPO mediated oxidation, by using 15 mmol of NaClO per each gram of pulp. The oxidation conditions applied were those described by Saito *et al.*²⁸ The pulp obtained with the organosolv process still contains many compounds different from cellulose as shown by the Kappa index and the percentage of non-cooked compounds reaches 5.4 wt%. These compounds react with the NaClO and reduce the oxidation of cellulose during the TEMPO process according to previous researches.²⁹

Once the pulp was oxidized, a cleaning process was performed through filtration steps using distilled water to reach a pH value around 7. Finally, six steps of homogenization at 600 bar were applied to the pulp in a laboratory homogenizer PANDA PLUS 2000 manufactured by GEA Niro Soavy (Parma, Italy).

NFC characterization

NFC was characterized by atomic force microscopy (AFM) in the National Centre of Electronic Microscopy at the Complutense University of Madrid, by using an AFM Nanoscope III A multimode (Bruker) with scanners of 1 µm and 15 µm and with a FESP probe oscillating at 86.5 kHz. To prepare the NFC sample for AFM, a drop of diluted NFC suspension (0.3-0.5 wt%) was extended and dried on mica substrate at 40 °C.

The amount of carboxylate groups of the oxidized fibers was determined by conductometric titration of the pulp after TEMPO treatment. Oxidized pulp was

cleaned to remove the TEMPO aid and all the by-products of the TEMPO reaction, before the conductometric titration. Then, 5 mL of 0.01 M NaCl was added to the pulp sample, which contained 0.15 g of dry matter, and the pH of the pulp was adjusted to 2.5–2.8 by adding 0.1M HCl to protonate all the carboxylate groups. MQ water was added to the sample to reach a total volume of 55 mL. 0.05 M NaOH was added to the sample in consecutive additions of 0.2 mL, while the sample was continuously stirred. The conductivity of the sample was recorded after each addition. The amount of carboxylic groups was calculated from the amount of NaOH consumed in their neutralization, which was determined from the curve of conductivity vs the amount (meq) of NaOH added, following the method developed by Habibi *et al.*³⁰

The cationic demand (CD) of the NFC suspensions was obtained by colloidal titration of the diluted suspensions between 0.05–0.1 wt%, with 0.001 N polyDADMAC, by using a particle charge detector, Müttek PCD04, manufactured by BTG Instruments GmbH (Herrsching, Germany).

The transmittance of the NFC suspensions diluted at 0.1 wt% was measured in the wavelength interval of 400 to 800 nm by using a Cary 50Conc UV-Visible spectrophotometer manufactured by Varian Australia PTI LTD.

The polymerization degree (PD) was calculated from the limiting viscosity number (intrinsic viscosity) of the NFC suspensions, which was determined by following the international standard ISO5351/1 with cupriethylenediamine as solvent. The method was based on the Mark-Houwink-Sakurada equation and values given by Henrikson *et al.*³¹ were used in this study. The yield in NFC was also determined; a diluted NFC suspension (0.1 wt%) was centrifuged at 5000 rpm for 30 min in order to isolate the nanofibrillated fraction contained in the supernatant from the non-fibrillated or partially fibrillated one retained in the sediment fraction. The supernatant was recovered, weighed and oven-dried at 105 °C until constant weight.

Retention aids

Three different retention aids were selected for this study: (1) CS, which improves the mechanical properties of recycled paper and is a natural polymer well-known in the paper industry; (2) the dual system formed by coagulant and cationic PAM, selected because it is a synthetic polymer commonly used in recycled paper mills; and (3) a new polymer of PVA to test its efficiency related to the other known aids.

Pulp and sheet preparation and characterization

Pulps were prepared through disintegration of 20 g of dry recovered paper of a mixture formed by 60% ONP: 40% OMG, by using a Messmer pulp disintegrator (Mavis Engineering Ltd, London) at 180000 revolutions and 1.0 wt% consistency. The

recovered paper with the correspondent amount of NFC was left to soak for at least 24 h before disintegration to favour the swelling of fibers. Once the pulp was disintegrated, it was mixed with the correspondent retention aid: cationic starch (CS), the dual system of coagulant and cationic polyacrylamide (PAM) and polyvinylamine (PVA).

The pulp was used to prepare handsheets with basis weight of 60 g/m² in a normalized (ISO 5269/2, DIN 54 358) sheet former Rapid-Köthen from PTI (Vorchdorf, Austria). These handsheets were conditioned in a weather chamber at 25 °C and 50% humidity for 24 h before physical and mechanical tests were performed by using an AUTOLINE 300 from Lorentzen & Wettre (Stockholm, Sweden).

Retention and drainage measurements

The drainage time of the pulp suspensions was measured with a Dynamic drainage analyser (DDA) equipment from Pulpeye (Örnsköldsvik, Sweden), which provides the related drainage time of a pulp applying vacuum, as well as the total solids retention from the cake. Experiments were performed with 300 mL of pulp at 0.5 wt% consistency. The initial vacuum level of the DDA was 0.30 bar and a 76 µm (200 mesh) stainless steel wire cloth was used.

After 30 s of initial stirring at 300 rpm, the retention aids were added to the pulp in the DDA (for the dual system, PAM was added after 60 s of coagulant addition). After another 30 s of mixing, the stirring was stopped and drainage began by opening a pneumatic piston and applying vacuum.

RESULTS AND DISCUSSION

Evaluation of NFC properties

Fig. 1 shows that the diameter of most of the NFC obtained was between 4 and 6 nm, and no aggregates of fibrils are observed. Therefore, the suspension is disaggregated on elementary fibrils. For the TEMPO-oxidised fibres, the amount of carboxylic groups obtained was 0.52 mmol/g. The cationic demand for CD was 0.198 meq/g and the intrinsic viscosity indicated a PD of 541. The transmittance at 400 nm and 800 nm was 89.9% and 95%, respectively. The yield of NFC was 86%, which indicates that it contains around 14% of non- or partially fibrillated materials, which can be separated by centrifugation.

Effect of retention aids on both drainage and mechanical properties

Several doses of each retention aid were selected and tested based on some previous experimentation and recommendations of the suppliers. As one of the main objectives of adding NFC to the pulp is to increase the tensile index,

this parameter was measured along with the drainage time and the solid retention (Figures 2 and 3). Whereas PAM and PVA strongly decreased the drainage time, CS was not an effective aid for the pulp, because it slightly increased the drainage time (Fig. 2). All the retention aids tried on the pulp without NFC improved the solids retention, which was the maximum with 0.25 mg/g of PAM, 5 mg/g of CS

or 7.5 mg/g of PVA, (around 89.5%). However, while CS increased the tensile index of the sheets (around 10% increase), PAM and PVA decreased this property. A stronger negative was that of PAM, reaching around 30% reduction in tensile index, while the decrease with the maximum addition of PVA was of about 15% (Figure 3).

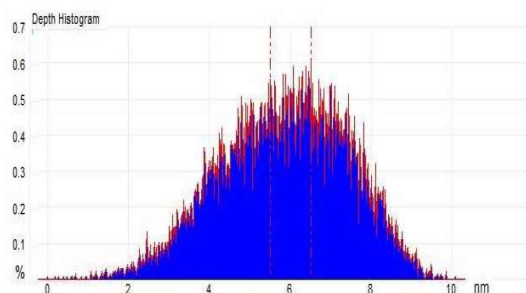
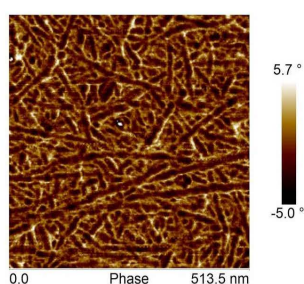


Figure 1: AFM image (500 nm X 500 nm) and depth distribution of NFC obtained from corn stalk organosolv process

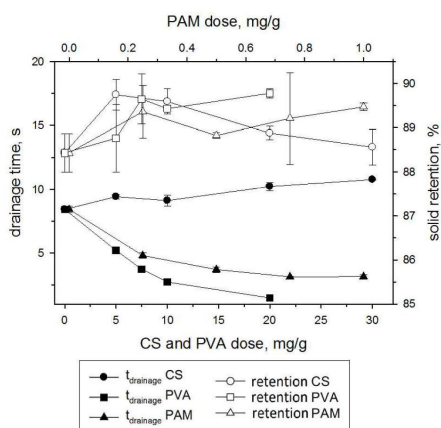


Figure 2: Effect of retention aids on drainage time and solids retention without NFC addition

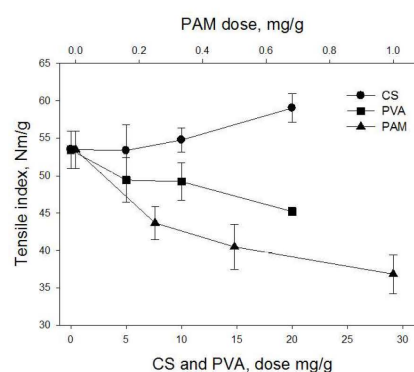


Figure 3: Effect of retention aids on tensile index without NFC addition

Therefore, the retention aids under study had contrary effects on drainage time and tensile index. As a result, it was necessary to select the optimum dose, taking into account that as the drainage time improves, the tensile index gets worse, and vice versa.

Optimization of the retention systems in presence of NFC

Once the effect of the retention aids on the drainage time and the tensile index was known, the effect of the NFC concentration on the

drainage process was studied. As the NFC concentration increased, the drainage time also notably increased (Figure 4), and the solid retention slightly decreased (Figures 5 and 6) before the addition of any retention aid.

Although, in the absence of NFC, CS did not improve drainage (Figure 4), unexpectedly the presence of NFC changed the effect of CS, especially when 1.5 and 3 wt% NFC were added to the recycled pulp. In these cases, a dose of CS notably decreased the drainage time. However, further increase of the CS dose beyond 10 mg/g

increased the drainage time, as it happened with lower NFC concentrations (Figure 4a). Consequently, at low NFC concentrations, CS was not efficient as a drainage aid; however, there is an increase in the efficiency of this aid at doses of NFC of 1.5 wt% or higher, in which a careful selection of the CS dose is necessary.

In the cases of the addition of PVA and PAM, the efficiency of both as drainage aids increased with the NFC concentration. NFC retention in flocks improved drainage notably, and it was possible to reach similar drainage times to those obtained in the absence of NFC, if the right dose of PAM or PVA was used.

For example, when 1.5 wt% NFC was used, a dose of 10 mg PVA per gram of dry pulp decreased the drainage time to a similar value to that for pulp without NFC (Figure 4b). When applying 3 wt% NFC, 10 mg/g of PVA is still the optimum value to achieve a significant decrease in the drainage time. In the case of PAM, smaller doses were required (Figure 4c) and 0.25 mg/g was enough to remove the effect of NFC (0.5 wt%) on drainage, and to increase the retention up to 90% (Figure 5). The minimum drainage time was reached with 0.75 mg/g of PAM (Figures 5 and 6). Higher doses did not achieve further decrease in drainage time.

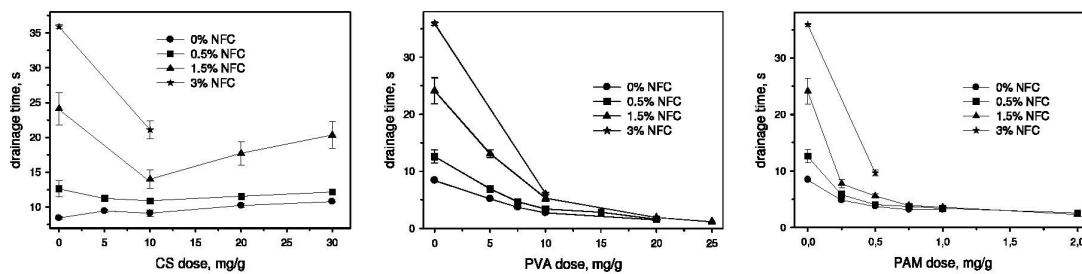


Figure 4: Drainage time evolution with a dose of retention aids: a) CS, b) PVA and c) PAM, depending on NFC concentration

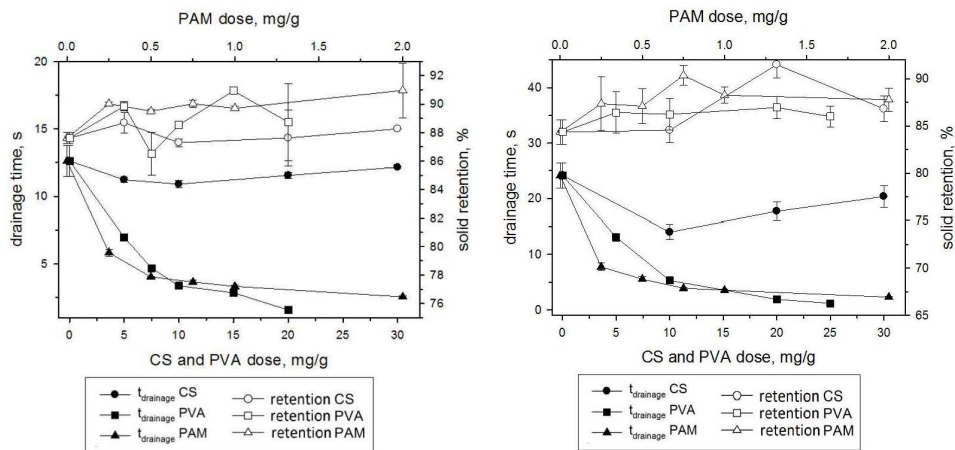


Figure 5: Effect of retention aid dose on drainage time and solid retention with 0.5% NFC dose

Figure 6: Effect of retention aid dose on drainage time and solid retention with 1.5% NFC dose

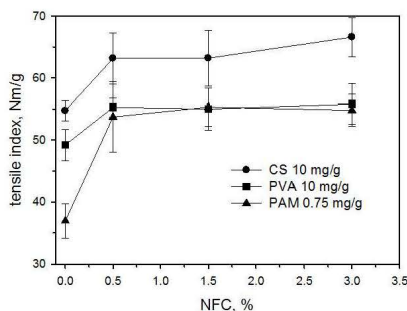


Figure 7: Effect of NFC on tensile index using the optimum dose of retention aids

In any case, despite the large differences in drainage time depending on the NFC concentration before the addition of retention aids, an appropriate dose of PVA or PAM can improve the drainage, obtaining similar drainage time values regardless of the NFC concentration.

Effect of NFC dose on the mechanical properties

Paper sheets were prepared from the pulp containing different NFC concentrations and the optimal dose of each retention aid (Figure 7). The main objective, in this case, was to assess the influence of the NFC dose on some properties of recycled paper depending on the retention aid used, without the addition of any other strength agent in the process. The use of the retention aids affected the tensile index of the recycled paper without NFC, but in different ways. Whereas CS slightly increased the tensile index of the paper sheet, PVA decreased it and PAM strongly decreased this property. Therefore, the reference value of the tensile index was significantly different depending on the retention aid considered. The lowest amount of NFC tried (0.5 wt%) was high enough to cause a significant increase of the tensile index being the optimal dose regardless of the retention aid used (Figure 7). A higher amount of NFC did not achieve further increase in tensile index. The addition of 0.5 wt% NFC to the pulp removed the negative effect of PAM and PVA on the sheet strength, by increasing the tensile index up to a value similar to that of pulp without aids. The maximum increase in tensile index was achieved in the presence of PAM, around 45%, followed by CS and PVA with around 15 and 12%, respectively.

Furthermore, the combination of NFC with CS (10 mg/g) allowed reaching the highest value of the tensile index, but with an increase in drainage time, whereas PVA and PAM strongly decreased

drainage time, recovering the tensile index with NFC addition. A future study can be performed using the optimum dose of NFC to reduce the dose of PVA and PAM needed.

CONCLUSION

The results obtained from this research show that the appropriate combination between NFC and drainage and retention aid is a key for the use of NFC in the recycled paper production. This combination offers at least two possibilities:

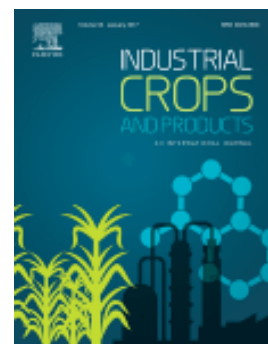
- (1) To neutralize the negative effect of the retention aids on the tensile strength, maximizing the machine productivity. The optimal dose of a highly efficient retention aid (0.75 mg/g of PAM or 10 mg/g of PVA) can be used to maximize the drainage rate and retention without decreasing the tensile strength of the sheet if 0.5 wt% of the pulp is replaced by NFC.
- (2) To maximize product strength, the combination of 10 mg/g of CS with a replacement of the 0.5 wt% of pulp by NFC allows to obtain a product with a superior tensile index (15% higher) but at the expense of reducing machine productivity (drainage time increases by 29%).

ACKNOWLEDGEMENT: The authors wish to thank the Economy and Competitiveness Ministry of Spain for the support of the project with reference CTQ2012-36868-C02-01.

REFERENCES

- ¹ L. D. Clements and D. L. Van Dyne, in "Biorefineries-Industrial Processes and Products", edited by B. Kamm, P. R. Gruber and M. Kamm, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany, 2005, pp. 115-128.
- ² A. Rodriguez, A. Rosal and L. Jimenez, *Afinidad*, **67**, 14 (2010).
- ³ J. J. Bozell, S. K. Black, M. Myers, D. Cahill, W. P. Miller *et al.*, *Biomass Bioenerg.*, **35**, 4197 (2011).
- ⁴ A. Garcia, M. G. Alriols, R. Llano-Ponte and J. Labidi, *Biomass Bioenerg.*, **35**, 516 (2011).

- ⁵ B. Kamm and M. Kamm, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **64**, 137 (2004).
- ⁶ S. Laure, M. Leschinsky, M. Frohling, F. Schultmann and G. Unkelbach, *Cellulose Chem. Technol.*, **48**, 793 (2014).
- ⁷ H. J. Huang, S. Ramaswamy, U. W. Tschirner and B. V. Ramarao, *Sep. Purif. Technol.*, **62**, 1 (2008).
- ⁸ Y. Zheng, J. Zhao, F. Q. Xu and Y. B. Li, *Prog. Energ. Combust. Sci.*, **42**, 35 (2014).
- ⁹ A. Garcia, M. G. Alriols and J. Labidi, *Ind. Crop. Prod.*, **53**, 102 (2014).
- ¹⁰ N. Mosier, C. Wyman, B. Dale, R. Elander, Y. Y. Lee *et al.*, *Bioresour. Technol.*, **96**, 673 (2005).
- ¹¹ C. E. Wyman, B. E. Dale, R. T. Elander, M. Holtzapfel, M. R. Ladisch *et al.*, *Bioresour. Technol.*, **96**, 1959 (2005).
- ¹² B. Yang and C. E. Wyman, *Biofuel. Bioprod. Bioref.*, **2**, 26 (2008).
- ¹³ X. B. Zhao, K. K. Cheng and D. H. Liu, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, **82**, 815 (2009).
- ¹⁴ P. Klason, *Teknisk Tidskrift, Afdelningen for Kemi och Metallurgi*, **23**, 55 (1893).
- ¹⁵ P. Klason, *Teknisk Tidskrift, Afdelningen for Kemi och Metallurgi*, **23**, 17 (1893).
- ¹⁶ A. L. Geng, F. X. Xin and J. Y. Ip, *Bioresour. Technol.*, **104**, 351 (2012).
- ¹⁷ M.-F. Li, S.-N. Sun, F. Xu and R.-C. Sun, in "Biomass Conversion", edited by C. Baskar, S. Baskar and R. S. Dhillon, Springer Berlin Heidelberg, 2012, pp. 341-379.
- ¹⁸ C. Ofori-Boateng, K. T. Lee and B. Saad, *Energ. Conv. Manag.*, **81**, 192 (2014).
- ¹⁹ H. Kangas, T. Tamminen, T. Liitia, T. K. Hakala, W. Vorwerg *et al.*, *Cellulose Chem. Technol.*, **48**, 765 (2014).
- ²⁰ C. Vila, V. Santos and J. C. Parajo, *J. Wood Chem. Technol.*, **34**, 8 (2014).
- ²¹ A. Garcia, A. Gandini, J. Labidi, N. Belgacem and J. Bras, in *Abstracts of Papers 249th ACS National Meeting & Exposition*, Denver, CO, United States, March 22-26, 2015.
- ²² C. S. R. Freire, A. J. D. Silvestre, A. Gandini and C. Pascoal, *Papel*, **42**, 91 (2011).
- ²³ C. Johansson, J. Bras, I. Mondragon, P. Nechita, D. Plackett *et al.*, *Bioresour. Technol.*, **7**, 1 (2012).
- ²⁴ T. Taipale, M. Osterberg, A. Nykanen, J. Ruokolainen and J. Laine, *Cellulose*, **17**, 1005 (2010).
- ²⁵ O. Eriksen, K. Syverud and O. Gregersen, *Nord. Pulp Paper Res. J.*, **23**, 299 (2008).
- ²⁶ A. Blanco, R. Miranda and M. C. Monte, *For. Syst.*, **22**, 471 (2013).
- ²⁷ R. Miranda, M. C. Monte and A. Blanco, *Resour. Conserv. Recycl.*, **72**, 60 (2013).
- ²⁸ T. Saito, S. Kimura, Y. Nishiyama and A. Isogai, *Biomacromolecules*, **8**, 2485 (2007).
- ²⁹ Y. Okita, T. Saito and A. Isogai, *Holzforchung*, **63**, 529 (2009).
- ³⁰ Y. Habibi, H. Chanzy and M. R. Vignon, *Cellulose*, **13**, 679 (2006).
- ³¹ M. Henriksson, L. A. Berglund, P. Isaksson, T. Lindstrom and T. Nishino, *Biomacromolecules*, **9**, 1579 (2008).



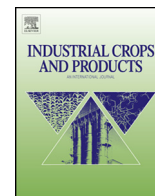
PUBLICACIÓN VI

A. Balea, N. Merayo, E. Fuente, A. Blanco, C. Negro

Assessing the influence of refining, bleaching and TEMPO-mediated oxidation
on the production of more sustainable cellulose nanofibers and their
application as paper additives

Industrial Crops and Products (2017) 97 374-387

DOI: [10.1016/j.indcrop.2016.12.050](https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.12.050)



Assessing the influence of refining, bleaching and TEMPO-mediated oxidation on the production of more sustainable cellulose nanofibers and their application as paper additives



Ana Balea, Noemi Merayo*, Elena De La Fuente, Carlos Negro, Ángeles Blanco

Department of Chemical Engineering, Complutense University of Madrid, Avda Complutense s/n, 28040 Madrid, Spain

ARTICLE INFO

Article history:

Received 14 July 2016

Received in revised form

25 November 2016

Accepted 28 December 2016

Keywords:

Cellulose nanofibers

Agro-waste valorization

Circular economy

Lignocellulose biomass valorization

Improved paper properties

CNF fit-for-use

ABSTRACT

Agro-wastes valorization focusses on production of high value-added products, such as cellulose nanofibers (CNF), and contributes to reduce the environmental impact of these residues. CNF have been used successfully as papermaking additives and some previsions maintain that this sector will become the most important, demanding CNF at a reasonable cost. Furthermore, the optimization of the production process of CNF from agricultural residues would contribute to the goals of a circular economy, the development of rural areas and the costs reduction by producing CNF of the minimum quality fit-for-use in recycled paper. In this study, CNF was produced from two agricultural residues; corn (C-CNF) and rape (R-CNF) stalk pulps, pretreated with bleaching, refining and TEMPO-mediated oxidation. Coagulant and cationic polyacrylamide (dual system) and chitosan were the retention systems. Results show the difficulty of predicting the effect of CNF based on their properties, as fibrillation degree or anionic charge, on the improvement of mechanical properties of recycled paper. That is proved by the low differences in tensile index (TI) improvement (~15% by adding 0.5% C-CNF combined with dual system), obtained with CNF with very different properties. The expensive TEMPO pretreatment could be avoid by applying bleaching pretreatment to the corn pulp, increasing the TI up to 15% without affecting drainage and decoupling the simultaneous deterioration of drainage with TI improvement (drainage time decreased nearly 50% and 20% adding bleached R-CNF and C-CNF, respectively, combined with chitosan). Similar improvements on TI can be achieved by replacing the dual retention system by chitosan without addition of CNF, but the combination of CNF and chitosan allows achieving the highest TI values.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

CNF have attracted significant interest in recent years because of their exceptional mechanical properties, large specific surface area, high aspect ratio, barrier properties, low coefficient of thermal expansion and low weight (Eichhorn et al., 2010). These properties make CNF promising for many industrial applications, such as papermaking (Balea et al., 2016a,b; Osong et al., 2016), composites (Oksman et al., 2016; Siro and Plackett, 2010), packaging (Bradley et al., 2011), films (Siro et al., 2011), electronic devices (Torvinen et al., 2012), filtering materials, rheology modifiers, paints and coatings, biomedicine and automotive (Aspler et al., 2013; Zhou et al., 2014).

One of the main concerns of CNF production is energy consumption during the mechanical treatment required to produce the defibrillation of the fibers (Spence et al., 2011). Several researchers have combined mechanical (Stelte and Sanadi, 2009) and chemical (Saito et al., 2007; Wang and Sain, 2007) or biological (Alemdar and Sain, 2008; Pääkkö et al., 2007) pretreatments to reduce energy consumption. For example, bleaching and refining promote disruption of the cell-wall matrix, including the connection between carbohydrates and lignin, as well as de-polymerization and dissolution of lignin and hemicellulose polymers. Pretreatments boost the reactivity of the cellulosic fibers by promoting accessibility of hydroxyl groups, increasing inner surface, altering crystallinity and breaking cellulose hydrogen bonds (Szczesna-Antczak et al., 2012). Nowadays, the CNF market is still very limited (Osong et al., 2016) and, in most cases, CNF are of higher quality than that required for the application. Thus, new approaches are needed to reduce its costs, like the strategy of CNF fit-for-use, establishing relationships between the CNF properties and the needs required for a certain

* Corresponding author.

E-mail address: nmerayoc@ucm.es (N. Merayo).

industrial application. The combined strategy considered here represents a progress beyond the state of the art and has potential to reduce the costs and increase the probability of implementation of CNF in papermaking at an industrial scale.

Although wood is certainly the most used source of cellulosic fibers for CNF, current studies are also focused on the production of CNF from agro-wastes because of the goal of agro-waste valorization. Due to their large quantity, low cost and environmental benefits, lignocellulosic biomass is used as bioenergy substrate (Hamelinck et al., 2005), however it implies high production costs and relatively low utilization rate (Guo et al., 2008; Hendriks and Zeeman, 2009). Therefore, it is also studied as a promising alternative resource to obtain chemicals, polymeric materials and novel products (Chaker et al., 2014; Garcia et al., 2014) by fractionation through alkali, hydrothermal and organosolv treatments (Agbor et al., 2011; Garcia et al., 2011; Geng et al., 2012; Moral et al., 2016), among others. After fractionation, further treatments can lead to a variety of high value-added products with important applications in industry (Balea et al., 2016b; Corma et al., 2007; Chirayil et al., 2014; Garcia et al., 2015; Theng et al., 2015).

Corn and rape are among the most commonly cultivated plants worldwide. Both have shorter growing cycles and lower lignin contents compared to main woody fibers sources, and can be delignified easily (Boufi and Gandini, 2015). Therefore, the large amounts of wastes generated in corn and rape agriculture, with high cellulose content, are potential good raw materials for the production of high value-added products, such as CNF. Local CNF production from agro-wastes would contribute to the goals of a circular economy and the development of rural areas. Nowadays the economic feasibility of the biorefineries of lignocellulosic agro-wastes is challenged. The products of the chemical treatment of the wastes, for example by steam explosion, are not valuable enough to cover the costs of the process. The use of organosolv cooking will lead to a high quality lignin from which valuable products can be obtained, and a pulp, whose use to obtain CNF could increase its value more than its use as a substrate for fermentation to obtain bioalcohols, which is the use proposed by other authors (Ragauskas et al., 2014; Yang et al., 2011). On the other hand, the production of CNF of the required quality for its use may reduce its costs.

CNF have emerged as an alternative additive to improve the mechanical properties of paper with additional advantages, such as their renewable nature, biodegradability and potential high availability (Siro and Plackett, 2010). CNF can be added either to the fiber suspension or as coating (Osong et al., 2016; Taipale et al., 2010). Their use as strength additive for recycled paper is of great interest due to the poor tensile strength of recycled paper in regions of high recycling rates. Addition of CNF obtained from different cellulose sources has resulted in higher tensile strength of recycled paper (Balea et al., 2016b; Delgado-Aguilar et al., 2014). Furthermore, recent studies have proved the viability of using CNF to reduce linting propensity in recycled papers with high load of fillers (Balea et al., 2016a). Beside all these benefits, the use of CNF can also hinder dewatering, altering the papermaking process (Osong et al., 2016). Drainage is a critical parameter in the paper manufacturing process because it limits the speed of the paper machine.

Therefore, the main objective of this research was to produce a fit-for-use CNF of lower cost from agro-wastes to be used in the paper sector to improve paper strength, decoupling the associated negative effects of CNF on drainage. In order to do this, agricultural by-products, corn and rape stalk pulps prepared by organosolv cooking, were used as cellulose source. Refining, bleaching and TEMPO-mediated oxidation pretreatments were applied to the pulps to assess the effects of these processes on CNF quality obtained by homogenization. The behavior of the produced CNF as strength additive for recycled paper was assessed. Moreover, the effect of CNF on drainage was studied and its compatibility with two

Table 1

Pretreatment conditions to produced CNF, before homogenizing through three steps at 600 bar.

	Untreated	Refined	Bleached
	Degree of TEMPO-mediated oxidation (mmol NaClO/g)		
Corn stalk pulp	7.5, 5	5, 7.5, 10, 15	0, 2.5, 5, 7.5, 10
Rape stalk pulp	5	5, 7.5, 10	2.5, 5, 7.5, 1

different retention systems (coagulant and cationic polyacrylamide and chitosan) was established.

2. Materials and methods

2.1. Materials

CNF were obtained from two different sources of cellulose: (i) corn stalk pulp (C-CNF), and (ii) rape stalk pulp (R-CNF). Both agricultural pulps were obtained through organosolv treatment of the raw material, cooked with 40% ethanol at 165 °C for 60 min, and washed with distilled water to remove the ethanol and the dissolved lignin. The LEPAMAP research group from Girona University (Girona, Spain) kindly supplied the agricultural pulps. The kappa indexes of corn and rape organosolv pulps were 50 and 46, respectively.

Based on both industrial experience and previous studies (Howard et al., 1977; Hubbe et al., 2009), a dual-component retention and drainage system (DRS), composed of low molecular weight and cationic charge density of 0.041 meq/g coagulant NALKAT® 7655 (polyquaternary ammonium chloride) and high molecular weight and cationic charge density of 1.199 meq/g cationic polyacrylamide (cPAM) NALCO® 62101 supplied by NALCO (Naperville, Illinois), was selected as it is commonly used in the recycled paper industry. The commercial coagulant solution was diluted 100 times before use, and the cPAM solution was prepared by dissolving cPAM powder in ultrapure water to 0.05 wt% followed by magnetic stirring for 2 h.

In addition, chitosan from crab shells (28191) supplied by Sigma-Aldrich (Steinheim, Germany) with a cationic charge density of 4.79 meq/g and low molecular weight, was also studied as an alternative biodegradable single retention system (Fatehi et al., 2010). The chitosan solution was prepared at 1% by dissolving chitosan in a solution of glacial acetic acid in ultrapure water subject to mechanical stirring at 400 rpm for 1 h. The chitosan solution was left to settle for 24 h before use.

Doses of 0.7 mg of coagulant/g of dried pulp, 0.75 mg of cPAM/g of dried pulp and 2 mg of chitosan/g of dried pulp were used for experiments. The doses were selected based on industrial recommendations and previous studies which showed that the fastest drainage was obtained with 2 mg/g of chitosan and that dose of chitosan did not affect the mechanical properties of the sheet. The dose of cPAM was chosen based on a compromise between drainage time and tensile index (TI), as the effect of cPAM on both is opposite.

2.2. Production of CNF

2.2.1. Corn and rape pulps pretreatments

Several pretreatments were applied to the agricultural waste pulps in an effort to obtain different CNF yields and degrees of fibrillation with low mechanical energy consumption (Table 1). Bleaching, which aims to remove all the non-cellulose polymers, such as lignin, was performed on pulp at 10% consistency at alkaline pH (pH=11) by using NaClO (10%) as a bleaching agent for 60 min and at 70 °C, according to Adel et al. (2011). After bleaching, the pulp was washed to remove the reaction medium. Refining was carried out to favor fibrillation using

a PFI mill at 5000 rpm according to the ISO standard 5264-2 (2011). TEMPO (2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl)-mediated oxidation, by using NaClO as oxidant aid, led to the formation of carboxylic groups from the primary alcohol of the cellulose. The oxidation conditions applied were those described by Saito et al. (2007), adding different amounts of NaClO without pH pre-adjustment with HCl.

2.2.2. Homogenization of the pulp

The pretreated pulps were homogenized to obtain CNF. Three steps of homogenization at 600 bar were applied in a laboratory homogenizer PANDA PLUS 2000 manufactured by GEA Niro Soavi (Parma, Italy).

2.2.3. CNF characterization

The amount of carboxylate groups, mmol of COOH groups per gram of CNF (mmol COOH/g o.d. pulp), is an indicator of the oxidation degree achieved after TEMPO-mediated oxidation, and it was determined by conductometric titration according to Balea et al. (2016b) and calculated based on the method developed by Habibi et al. (2006).

CNF were characterized by determination of the nanofibrillation yield, the cationic demand (CD), the transmittance, the polymerization degree (PD) and the zeta potential (ZP).

- Nanofibrillation yield was measured by centrifugation of a diluted CNF suspension (0.1 wt%) at 4500 g for 30 min in order to isolate the nanofibrillated fraction in the supernatant from the non-fibrillated fraction deposited in the sediment.
- CD represents the anionic nature of the fiber suspension and has been traditionally used to determine the charge of dissolved and colloidal material of papermaking pulps (Miranda et al., 2009; Monte et al., 2004, 2010). CD was measured by colloidal titration of the diluted CNF suspension at 0.05 wt%, with 0.001 N polyDADMAC, using a particle charge detector, Müttek PCD04, manufactured by BTG Instruments GmbH (Herrsching, Germany).
- Transmittance of the CNF suspensions diluted at 0.1 wt% were measured between 400 and 800 nm of wavelength using a Cary 50Conc UV-vis spectrophotometer manufactured by Varian Australia PTI LTD. These wavelengths are the limits of the visible spectrum. Transmittance between 400 and 800 nm provides a rough idea about the width of the fibrils and the extent of nanofibrillation, since the fibrillated CNF are transparent to the light with wavelength in the visible spectrum. When light passes through a medium containing dispersed large enough particles, it is scattered by the particles, causing a reduction in the degree of transparency (Besbes et al., 2011). Therefore, high transmittance

values indicate that the suspended material has an extensive fibrillation.

- PD was calculated from the limiting viscosity number (intrinsic viscosity) of the CNF suspensions, which was determined following the ISO 5351 standard (2010) with cupriethylenediamine as a solvent, based on Mark-Houwink-Sakurada (MHS) equation and the studies reported by Marx-Figini (1978) and Henriksson et al. (2008).
- The electrokinetic properties measured by the ZP of the samples are important in papermaking for monitoring and adjusting wet-end conditions at the paper machines, to ensure optimum fines and filler retention (Bhardwaj et al., 2004). ZP of the CNF suspensions diluted at 0.1 wt% was measured using a Particle Size and Zeta Potential analyzer (Zeta90 Plus) manufactured by Brookhaven Instruments Corp. (New York, EEUU).
- Images of the CNF were obtained by means of Atomic Force Microscopy (AFM), by using an AFM Nanoscope III A multimode (Bruker) with the scanners of 1 μm and 15 μm and with a FESP probe oscillating at 86.5 kHz. To prepare the CNF sample for AFM, a drop of diluted CNF suspension (0.001%) was extended and dried on mica substrate at 40 °C.

2.3. Recycled pulp preparation

Recycled pulp was prepared through disintegration of 20 g of dry recovered paper of a mixture formed by 60% ONP (old newspaper): 40% OMG (old magazines), by using a Messmer pulp disintegrator (Mavis Engineering Ltd, London) at 180,000 revolutions and 1.0 wt% consistency. The recovered paper with the correspondent amount of CNF was left to soak at least 24 h before disintegration to favor fiber swelling. CD of the pulp was measured using the filtrate of each pulp sample as previously explained for CNF (Section 2.2).

2.4. Drainage and retention experiments

Once the pulp was disintegrated, it was diluted to 0.5 wt% consistency with tap water before drainage measurements in a Drainage Freeness Retention Tester (MüttekTM DFR-05) from BTG Instruments (Säffle, Sweden). Experiments were performed with 500 mL of recycled diluted pulp containing 0.5 wt% CNF. After 30 s of initial stirring at 300 rpm, the retention aid was added to the pulp and mixed for 30 s each time a reagent was added. Finally, after further 30 s of mixing, the stirring was stopped and the pulp suspension was drained by gravity through a 250 mesh stainless steel wire. A computerized balance recorded the mass of drained water with time (drainage curve) and the total solid retention was determined through gravimetric analysis of the drained water.

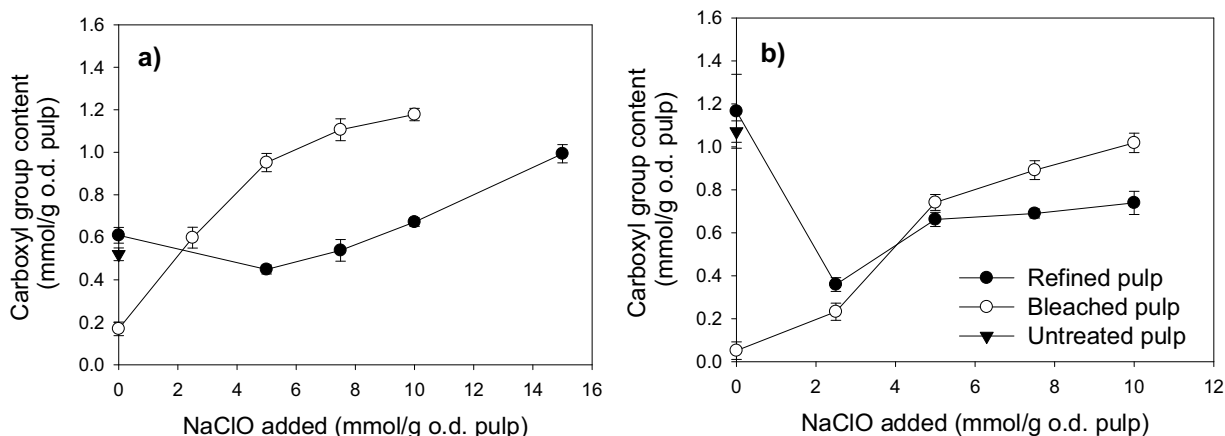


Fig. 1. Carboxylic group contents in refined, bleached and untreated (a) corn stalk pulp and (b) rape stalk pulp oxidized by NaClO in the presence of TEMPO.

2.5. Handsheets preparation and characterization

Once the recycled paper was disintegrated, it was mixed, at 500 rpm during 30 s, with the corresponding retention aid: chitosan or DRS. The pulp was used to prepare handsheets with a basis weight of 60 g/m² in a normalized Rapid-Köthen sheet former from PTI (Vorchorf, Austria), following the ISO standard 5269-2 (2004). The pulp was transferred to the stock chamber of the Rapid Köthen sheet former just after the 30 s of mixing with the retention aid. These handsheets were conditioned in a weather chamber at 25 °C and 50% humidity for 24 h before mechanical characterization. Tear and tensile strengths were measured using an AUTOLINE 300 from Lorentzen & Wettre (Stockholm, Sweden), following the ISO standards 1974 (2012) and 1924-3 (2014), respectively. Tear index and tensile index (TI) were calculated using the average grammage of the handsheets. Formation was measured with a Beta Formation Tester (BFT) from Ambertec Oy (Espoo, Finland), which provides a standard deviation of the basis weight of the sheet.

3. Results and discussion

3.1. Effect of pulp pretreatments on the carboxylic content of the pulps

The carboxylic content of the bleached and refined pulps was measured at different degrees of oxidation, which was achieved by performing TEMPO-mediated oxidation with different amounts of NaClO (Fig. 1). Corn and rape stalk pulps had carboxylic content of 0.52 and 1.07 mmol COOH/g o.d. pulp, respectively, similar to the respective refined ones, but higher than the respective bleached ones. Refined and untreated pulps contained many impurities, which are mainly uncooked material and dissolved and colloidal substances (DCS) that interfere in the behavior of the pulp. Many of the DCS are anionic (anionic trash) or have functional groups which behave as weak acids, as for example acidic polysaccharides. The lower carboxylic content in bleached pulps was due to the lower amount of these kinds of impurities. Bleaching pretreatment removes acidic polysaccharides, particularly xylans, and degrades lignin (Sjostrom, 1989), avoiding any interference in the conductimetric measurement. Bleaching with NaClO oxidized some chromophoric groups of the lignin and decolorized the pulp; moreover, it solubilized the natural dyes, lignin and other impurities in the fibers and reduced the amount of uncooked material. Therefore, after pulp bleaching most of the lignin content was dissolved and the kappa index was reduced by 22% and 53% for corn and rape pulps, respectively. During bleaching, the hydroxyl groups of cellulose were not oxidized. Therefore, the carboxylic content of bleached pulps before TEMPO-mediated oxidation was extremely low, below 0.2 mmol/g o.d. pulp, in both pulps.

TEMPO-mediated oxidation increased the amount of carboxylic groups, so fibers reapeal and mechanical fibrillation is more effective. In addition, the carboxylic groups increased more in bleached than in refined pulps, for the same oxidation degree, because bleaching pretreatment removed the lignin content, leaving cellulose more accessible for the TEMPO-mediated oxidation. On the other hand, the presence of lignin and impurities in refined pulp consumed part of the NaClO and, therefore, the oxidation of cellulose happened to a lower extent.

The initial higher content of carboxylic acids in the refined pulp was due to the interference of the impurities and lignin during the conductimetric titration. Bleached pulp did not have that interference because bleaching removed impurities and lignin before the TEMPO-mediated oxidation. The higher amount of NaClO used during TEMPO-mediated oxidation, the lower amount of impurities and lignin in the pulp and the more reliable the measurement

was. In the case of refined corn stalk pulp, the carboxylic group content increased linearly with the degree of oxidation. However, the carboxylic group content of bleached corn stalk pulp increased linearly at doses below 5 mmol NaClO/g o.d., but limited increase was observed at higher doses (Fig. 1a). That is due to the higher availability of cellulose in bleached pulp, effectively using all the added NaClO. Refined rape stalk pulp had higher carboxylic group content than bleached pulp at 2.5 mmol NaClO/g o.d. due to the interference of lignin and impurities. However, bleached pulp has higher carboxylic group content than refined pulp from 5 mmol NaClO/g o.d. onwards, and this gap slightly increased with the oxidation degree (Fig. 1b). Refined corn stalk pulp was also treated with 15 mmol NaClO by TEMPO-mediated oxidation to prove that the carboxylic content increased even more, but it did not reach the value obtained for bleached pulp treated with 10 mmol of NaClO.

3.2. Effect of pulp pretreatments on CNF properties

There were some conditions of the pulps for which homogenization could not be performed because the homogenizer was clogged. This happened with pulps not pretreated by TEMPO-mediated oxidation with NaClO. Although it has been proved that moderate contents of lignin and hemicelluloses promote fibrillation (Ferrer et al., 2012; Delgado-Aguilar et al., 2016; Espinosa et al., 2016), this effect is not observed when pieces of uncooked materials are present. The uncooked material contained in the pulp causes operative problems that difficulties the fibrillation at laboratory scale. Untreated and refined pulps contained the highest amount of uncooked material and, because of that; they needed a minimum oxidation degree of 5 mmol NaClO/g o.d. to avoid clogging in the homogenizer. Whereas bleached corn stalk pulp can be homogenized, by reducing consistency from 1 to 0.35 wt%, without any TEMPO-mediated oxidation; bleached rape pulp requires TEMPO-mediated oxidation with 2.5 mmol NaClO/g o.d. to produce CNF. This is due to the higher amount of uncooked material in bleached rape pulp. Average values of CNF yield were 55% and 30% for corn and rape stalk pulps, respectively, which indicates that more lignin, DCS and uncooked compounds were removed from rape pulp during CNF production.

Regarding the influence of the pretreatments on the CNF characteristics (Fig. 2), the yield of nanofibrillation is determinant. This parameter depends notably on the lignin content, and thus on the oxidation degree. Low lignin contents improved the yield of nanofibrillation in both pulps studied. C-CNF (from corn stalk pulp) achieved the highest yield at 7.5 mmol NaClO/g o.d. for both bleached and refined pulps (100% and 60%, respectively). On the other hand, the highest nanofibrillation yield attained for R-CNF (from rape stalk pulp) was 100% by oxidizing with 10 mmol NaClO/g o.d., regardless of pulp pretreatment (Fig. 2a).

High CD was expected for CNF due to their high fibrillation degree and their anionic surface charge, a consequence of their high specific surface. CNF obtained from bleached pulps had higher CD than CNF obtained from refined pulps.

Although DCS of the suspension can affect CD measurement because anionic trash consumes cationic polymer during the titration, the amount of anionic trash in refined pulps is higher than in bleached pulps because bleaching pretreatment removed them. Therefore, higher CD in CNF from bleached pulps is due to the higher efficiency of the TEMPO-mediated oxidation of cellulose, since all the NaClO was consumed in the oxidation of cellulose, and to the higher fibrillation degree of these CNF, which implies higher effectiveness of bleaching to achieve CNF of high quality. The amount of impurities in each pulp studied also influenced CD, CD being higher in C-CNF than R-CNF when TEMPO-mediated oxidation with 7.5 mmol of NaClO/g o.d. was used. However, this difference was neglected when the lowest and the highest

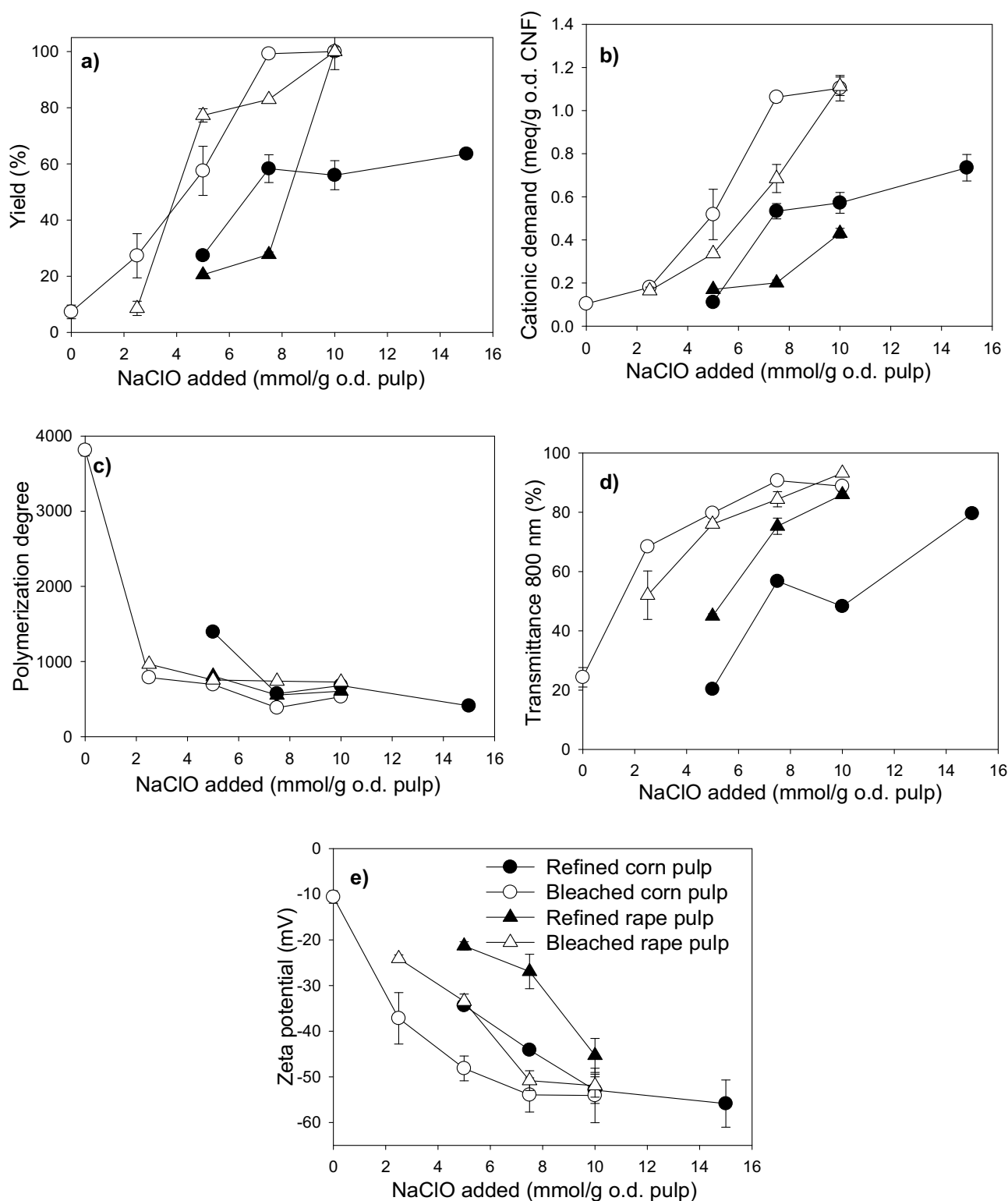


Fig. 2. Characterization of CNF from refined and bleached corn stalk and rape pulps oxidized by NaClO in the presence of TEMPO. (a) Yield, (b) cationic demand, (c) polymerization degree, (d) transmittance at 800 nm and (e) zeta potential.

oxidation degrees were used to obtain CNF, because at low oxidation degree the higher amount of anionic trash in the pulps interfered with CD measurement. On the other hand, at higher oxidation degree, TEMPO-mediated oxidation had degraded most of anionic trash of the pulps reducing the differences between the pulps. Thus, differences between both types of CNF were observed at medium range of TEMPO-mediated oxidation. The highest CD

values were achieved at 7.5 mmol NaClO/g o.d. for C-CNF, and further oxidation did not seem to increase CD of C-CNF, whereas CD of R-CNF continuously increased by increasing the oxidation degree in the studied range (Fig. 2b).

The degree of polymerization was not highly dependent on pulp source nor on bleaching and refining pretreatments when TEMPO-mediated oxidation was applied. TEMPO-mediated oxidation was

the most important factor that affected PD, while the degree of that oxidation had a slight influence (Fig. 2c).

Transmittance of light through the suspension was used as an indirect measurement of the CNF fibrillation degree. Only the

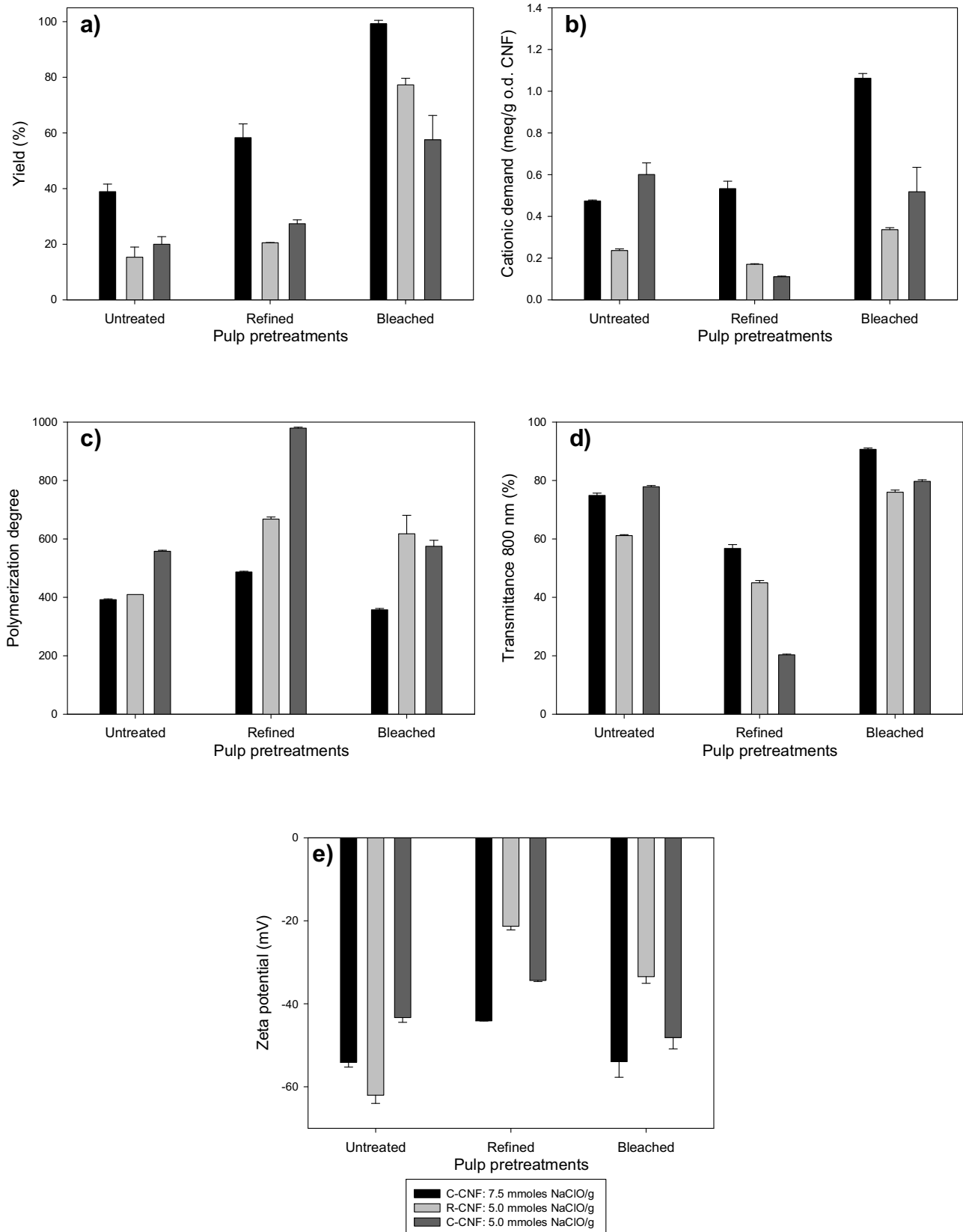


Fig. 3. Effect of pulp bleaching and refining on C-CNF and R-CNF properties to obtain CNF. (a) Yield, (b) cationic demand, (c) polymerization degree, (d) transmittance at 800 nm and (e) zeta potential.

transmittance at 800 nm has been included in Fig. 2d, because the transmittance between 400 nm and 800 nm showed the same differences. Transmittance increased with the TEMPO-mediated oxidation degree, which indicates greater fibrillation of the CNF produced when the pulps were more oxidized (Fig. 2d). In addition, CNF obtained after bleaching achieved higher transmittance values, according to the yield of nanofibrillation, than the CNF from refining pretreatment. However, transmittance values show higher fibrillation of C-CNF than R-CNF when they were obtained from bleached pulps at doses below 10 mmol NaClO/g o.d and higher fibrillation of R-CNF than C-CNF when they were obtained from refined pulps (Fig. 2d).

Surface charge of the CNF was also determined by measuring ZP because high ZP (in absolute values) implies electrically stable suspensions, and low ZP implies higher tendency of the suspension to aggregate, thus, compromising the use of CNF as reinforcing agents in polymer matrices (Pelissari et al., 2014). All CNF produced exhibited a negative ZP, with values between -10 and -55 mV, depending on the cellulose source and the process conditions to produce CNF (Fig. 2e). ZP (absolute value) increased as TEMPO-mediated oxidation degree increased as well, showing that TEMPO-mediated oxidation promoted electrostatic repulsion between the fibers, which provided enough surface charges to stabilize the CNF suspension. Bleaching pretreatment of the pulp significantly affected this property and prevented aggregation of CNF, thereby yielding a more stable colloidal suspension. That was due to the more efficient TEMPO-mediated oxidation of the fibers as a result of the bleaching process. Therefore, CNF obtained from refined pulps were less stable than those from bleached pulps were. In addition, C-CNF suspensions had higher ZP (absolute values) and were more stable than R-CNF, likely because C-CNF more fibrillated than R-CNF (Fig. 2d). However, these differences were decreased as the oxidation degree increased due to the high influence of oxidation on the ZP.

The characterization of CNF involves selecting the minimum degree of oxidation for each raw material that leads to high yield of the process. Based on that, 7.5 and 5 mmol NaClO/g o.d. were selected as optimum TEMPO-mediated oxidation conditions before the mechanical treatment for corn and rape stalk pulps, respectively. The effect of bleaching and refining on CNF properties were studied at the optimum TEMPO conditions for each CNF pretreatment and compared to results achieved with the untreated pulp. Moreover, CNF from untreated, refined and bleached corn pulps oxidized at 5 mmol NaClO/g o.d. pulp were also considered to compare pulp treatments for both cellulose sources at the same TEMPO-mediated oxidation conditions (Fig. 3).

Bleaching pretreatment of the pulps increased the yield, the CD and the transmittance of CNF compared to refined or untreated pulps (Fig. 3a, b and d). This occurs because bleaching avoided the consumption of NaClO by the lignin during the TEMPO-mediated oxidation. The higher values of transmittance of the CNF from untreated pulp were due to the easy sedimentation of uncooked material, as it is also indicated by the low yield in nanofibrillation. PD of CNF depends not only on the applied pretreatment, but also on the raw material used for producing CNF. In the R-CNF, both bleaching and refining increased PD of CNF compared to untreated pulp. In the C-CNF, refining increased PD of CNF, but bleaching did not have effect on PD (Fig. 3c). The high depolymerization degree promoted by TEMPO-oxidation could muffle any effect of pretreatments on PD values. Regarding ZP values of the CNF, the higher ZP in absolute values were those of the CNF from untreated pulp (Fig. 3e), decreasing for CNF from bleached pulps and decreasing even more for CNF from refined pulps. ZP of CNF from bleached pulp was due entirely to the anionic charge of CNF because all the impurities, including lignin, of the original pulps were dissolved in the bleaching pretreatment and removed in the

cleaning processes; therefore, cellulose was completely available for the TEMPO-mediated oxidation that increased anionicity of the CNF. On the contrary, untreated pulps consumed NaClO to release part of the lignin, reducing the efficiency of TEMPO-mediated oxidation and, thus, anionicity of CNF that was counterbalanced by the presence of the released impurities with anionic charge, increasing ZP of the CNF suspension. Finally, refining pretreatment of the pulps reduced particle size of the pieces of uncooked material and increased availability of cellulose; therefore, TEMPO-mediated oxidation was more efficient (higher yield) than in the case of the untreated pulps (Fig. 3a), but more NaClO was also consumed to release small impurities result of the refining process, thus, probably removed in the cleaning step and finally leading to the lowest ZP, in absolute value (Fig. 3d). Although there were not large differences in transmittance, CD and ZP of the C-CNF obtained by TEMPO-mediated oxidation of untreated pulp with 5 and 7.5 mmol of NaClO, the yield was always higher when 7.5 mmol of NaClO were used (Fig. 3a). The transmittance, CD and ZP were improved by using 7.5 mmol of NaClO in the TEMPO-mediated oxidation of refined or bleached pulp.

Finally, Fig. 4 shows important differences between the CNF obtained by TEMPO-mediated oxidation of the pretreated pulps with 5 mmol of NaClO. The CNF from untreated and refined pulps contained a higher amount of particles of uncooked solids, for example colloidal material and impurities due to uncooked material containing fibers, lignin and other compounds, forming such small particles (large particles are out of the scale for AFM) that appear at the AFM images (some examples of impurities are marked by circles). There were not particles of uncooked material in the AFM image of CNF from bleached pulps, but there is a kind of film formed by dissolved substances during drying, that are shown as regions with a value of height slightly higher than the background of the image (one of this is marked by a circle in Fig. 4d) and white spots that could correspond to colloidal small particles, remaining in the suspension. Nevertheless the amount of impurities is much lower than that contained in refined and untreated pulps, which agrees with the results shown by the yield (Fig. 3a).

The height of the CNF was between 1 and 2 nm (obtained from the analysis of the AFM images with the Nanoscope Analysis software), in all the studied cases. The heights shown in the scales are higher because of the presence of impurities and the overlapping of nanofibers. While R-CNF form small aggregates, with some nanofibers free, C-CNF tend to form more or less regular networks with less amount of free CNF. In both cases, the CNF from bleached pulps are longer than those from refined pulp, which is due to the mechanical cutoff of fibers caused by refining.

Contrary to the CNF from TEMPO-mediated oxidation treated pulps, CNF from bleached corn stalk pulp obtained without TEMPO-mediated oxidation (Fig. 4f) are only partially fibrillated, and most of nanofibrils are still bundled in form of fines (with heights around 20 nm and higher) from which lean out partially. This was expected as the cellulose has not been oxidized to increase their content in carboxylic groups and the repulsive forces among cellulosic surfaces are very weak. This explains the low yield obtained (Fig. 3a), which is not due to uncooked materials, because they have been removed by bleaching and cleaning steps; but it is due to the sedimentation of these fines during centrifugation when the yield is determined, remaining only the free nanofibrils in the supernatant.

3.3. Effect of CNF on retention and drainage processes

CNF were tested as an additive for recycled paper. Initially, the effect of CNF on retention and drainage was assessed. Reference experiments were performed without CNF addition, using DRS (coagulant + cPAM) and chitosan as retention systems (Fig. 5). Both retention agents decreased the drainage time of the recycled

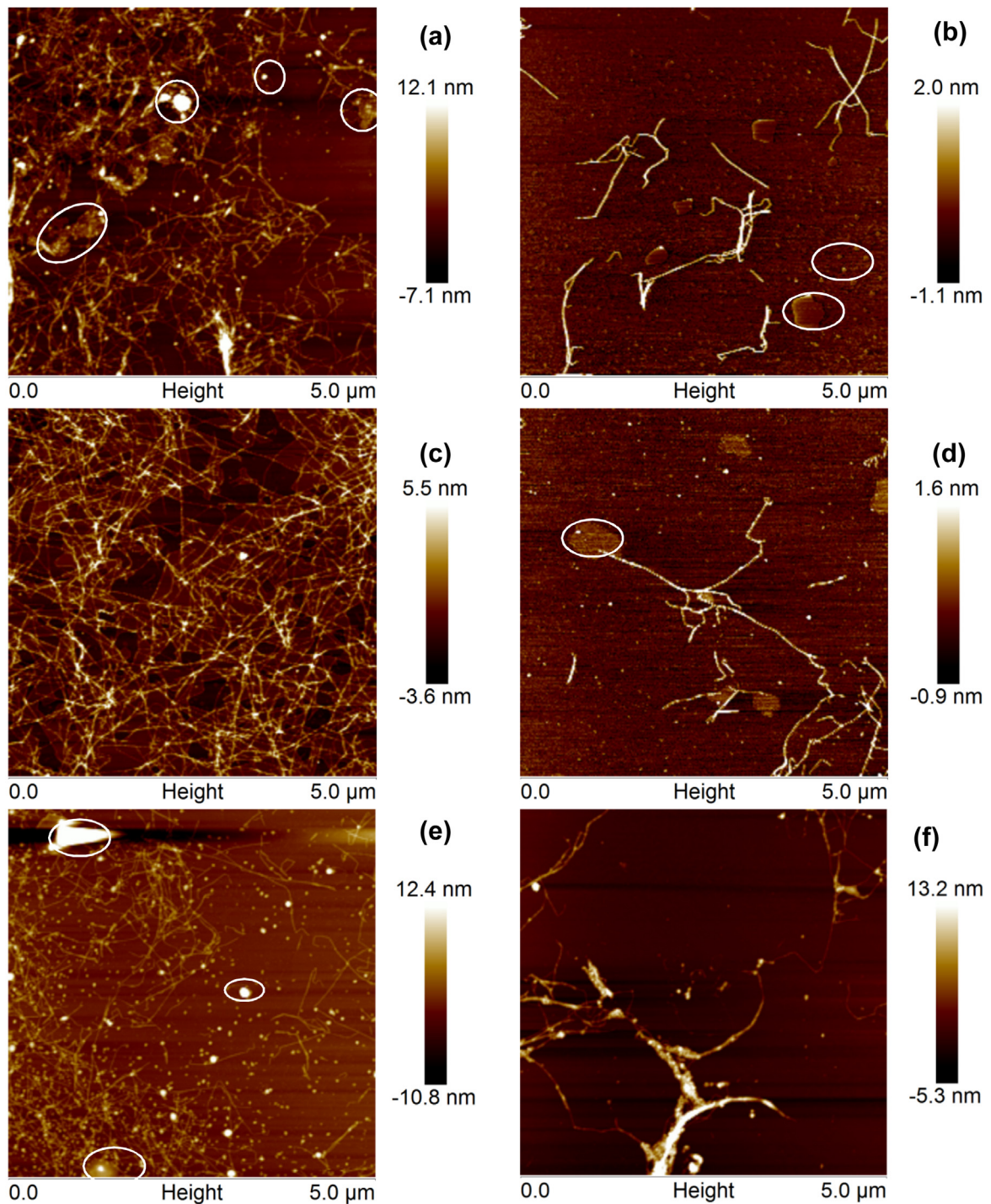


Fig. 4. AFM images of CNF from: a) refined corn stalk pulp, b) refined rape stalk pulp, c) bleached corn stalk pulp, d) bleached rape stalk pulp and e) untreated corn stalk pulp. CNF in a), b), c), d), and e) were obtained by TEMPO-mediated oxidation of the pulps with 5 mmol of NaClO/g of pulp; CNF in f) were bleached corn stalk pulp without TEMPO treatment.

pulp and slightly better results were achieved when DRS was used. Moreover, there were not significant differences in solid retention, 91.15 and 88.46%, using DRS and chitosan, respectively.

To study the effect of both types of CNF on drainage times, the same oxidation degree (5 mmol NaClO/g o.d.) and homogenization treatment were applied and the same dose was added to the recycled pulp (0.5 wt% CNF). Drainage rates obtained without addition of any retention system were always the lowest ones, hence the higher drainage times. However, whereas R-CNF from refined and bleached rape pulps greatly increased the drainage

time of recycled furnish, as well as the water retention in the pulp cake, C-CNF from untreated, refining and bleaching did not promote differences in water retention in the cake (Fig. 6). That did not correspond with the higher retention of water expected for the fibrillated CNF. The behavior of both CNF was very similar when no pretreatment was used before the TEMPO-mediated oxidation (Fig. 6a), although the fibrillation of untreated C-CNF was higher than that for untreated R-CNF (Fig. 3d). The addition of bleached or refined R-CNF to the recycled pulp increased the amount of water retained during drainage, and slowed the drainage in absence

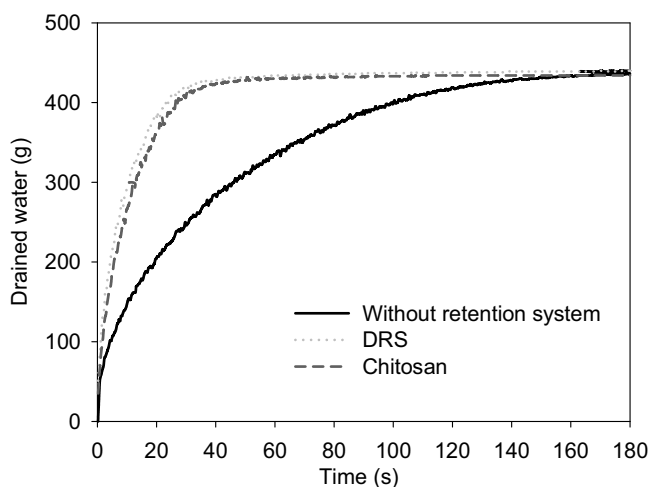


Fig. 5. Effect of chitosan and DRS on drainage time of recycled pulp without CNF, expressed as drained water versus time.

of retention aid. The fibrillation of refined R-CNF is higher than that of refined C-CNF (Fig. 3d); but there was not significant difference among both bleached CNF when they were obtained after TEMPO-mediated oxidation with 5 mmol of NaClO/g o.d. Therefore, it is probable that the presence of bleached R-CNF blocked pores in the pulp cake, strongly increasing drainage times. R-CNF from

untreated pulp were less fibrillated than those from refined and bleached pulps and contained higher amount of uncooked material in form of particles that are too large to cause an important blockage of pores. In the case of C-CNF from untreated or bleached pulps, the differences in drainage were small and C-CNF were successfully fibrillated (Fig. 3d). Moreover, C-CNF caused a lower increase in drainage times than R-CNF, which could be due to the better interaction of these CNF with fibers in such a low concentration. Differences among CNF were not significant when retention aids were used as the uncooked material was flocculated. CNF using chitosan as retention system achieved lower drainage times than CNF using DRS as retention system. Both CNF from untreated pulps, C-CNF and R-CNF, obtained similar drainage curves for each retention system, with a higher drainage rate in the case of chitosan (Fig. 6a). CNF from refined pulps added to the recycled pulp resulted in lower drainage time for R-CNF than for C-CNF, with the use of chitosan improving drainage rate in each case (Fig. 6b). Therefore, it seems that better interaction was achieved in the case of R-CNF with the chitosan as retention system. DRS and chitosan gave similar drainage curves when C-CNF from bleached pulp was added. However, chitosan reduced the drainage time more than DRS when R-CNF from bleached pulp was used (Fig. 6c). Differences were slight between the different combinations of CNF and retention system, but the lowest drainage times were achieved by combination of R-CNF using chitosan as retention system. Total solid retention increased in presence of CNF being DRS more effective than chitosan.

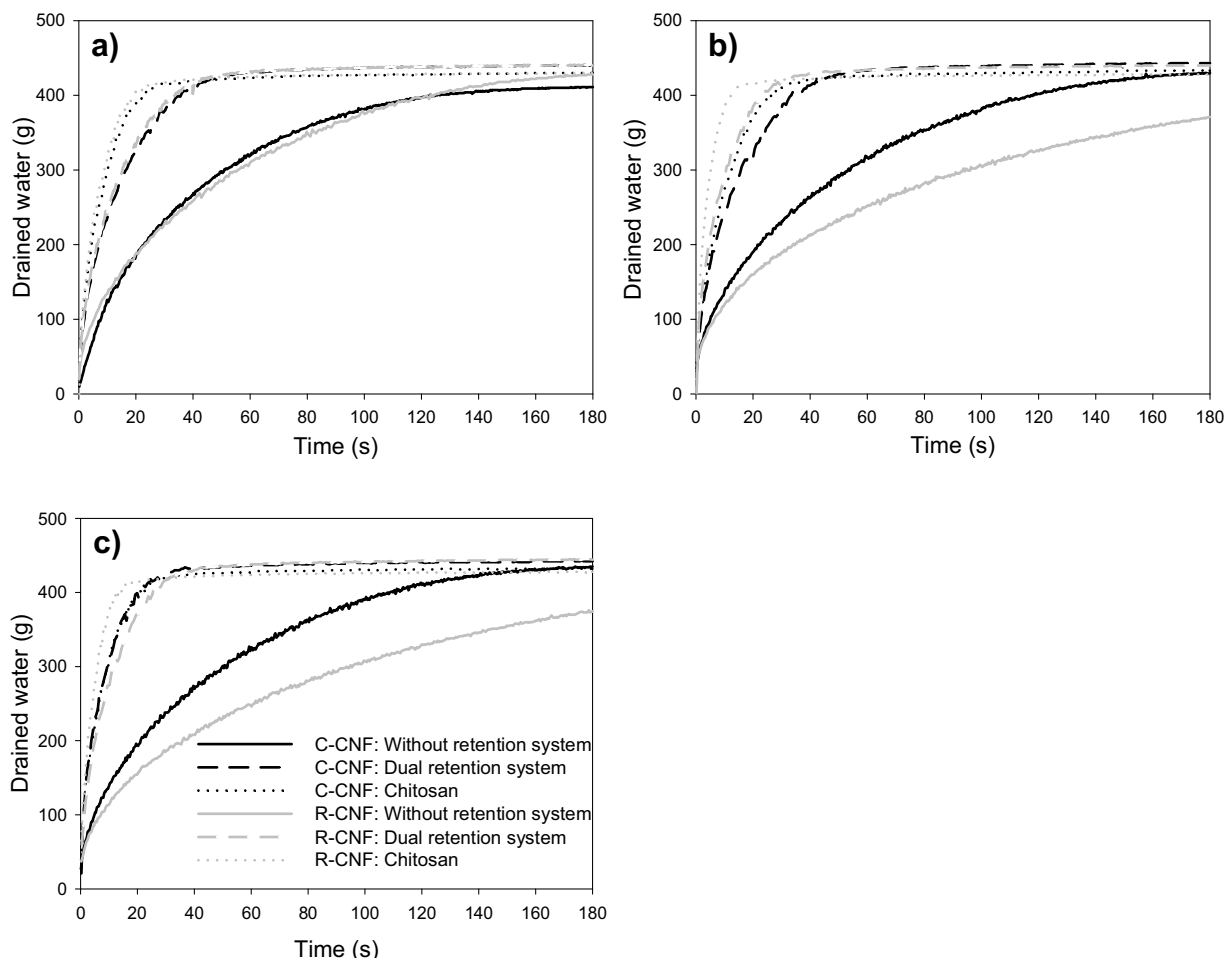


Fig. 6. Effect of 0.5 wt% CNF produced from (a) untreated, (b) refined and (c) bleached corn and rape stalk pulps oxidized with 5 mmol NaClO/g o.d. on drainage time, expressed as drained water versus time.

3.4. Effect of CNF on mechanical properties of the recycled paper

The effect of the addition of CNF prepared with different pretreatments was also assessed on the mechanical properties of the recycled paper. Initially, the same dose of CNF as in the drainage experiments, 0.5 wt% of CNF, was added to the pulp to compare effects by all the prepared CNF on tensile and tear indexes. Retention systems used were the same as in the drainage experiments, DRS and chitosan.

Not all of the produced C-CNF achieved an increase of TI (tensile index). Surprisingly, a direct relationship between better C-CNF properties and improved TI cannot be confirmed. In fact, using DRS, the highest TI (around 15% of increase) was reached by adding C-CNF obtained from untreated or refined corn pulp by TEMPO-mediated oxidation with 7.5 mmol NaClO/g o.d. (Fig. 7a) despite of the higher quality of C-CNF from TEMPO-mediated oxidation treated bleached pulps (Fig. 3). Furthermore, the reinforcing effect of C-CNF from bleached pulp did not depend on the oxidation degree although it improved their quality (Fig. 2). Therefore, a high fibrillation degree is not required to improve TI. Despite of the apparently low quality of CNF, in terms of fibrillation and contents in carboxylic groups, if the content in cellulose is high and the interaction with the pulp is good enough, the TI will be improved, while the drainage will be kept and even improved. Contrary to the expected, the TEMPO-mediated oxidation can be replaced by bleaching as pretreatment of corn stalk pulp before the mechanical defibrillation. This approach will reduce the pretreatment costs and the environmental impact comparing with the TEMPO-mediated oxidation.

The effect of C-CNF on the TI depends on the retention system used to retain C-CNF in the fiber network. TI increased up to 20% by using chitosan as retention agent instead of DRS. That was due to the more homogeneously entangled fiber network achieved with chitosan compared to DRS. It could be thought that there is an overdose of cPAM, but previous experimental results confirmed the optimum dose of cPAM for maximum drainage rate, and the cationic demand of the drained water was still high ($47 \pm 2 \mu\text{eq/L}$). The explanation is the large size and high strength of the flocs, which affect formation (Merayo et al., 2016). Thus, when chitosan was used, higher network strength was obtained based on a better handsheet formation, as it is proved by beta formation (standard deviation of the grammage measured in 400 different points of the sheet) mean values (Fig. 7b). The effect of C-CNF on TI could also be related to an improvement of formation of the sheet as shown by the reduction in the beta formation index when C-CNF were used, especially in the case of using DRS (the lower beta formation index value indicates a better formation of the sheet). In presence of chitosan, the effect of C-CNF on TI was low (up to 10% only) because the formation was already good without C-CNF and the improvement in TI could be more related to the bonding ability promoted by CNF. From these results it can be inferred that refining pretreatment to produce C-CNF for paper application with the studied retention systems can be ruled out since the effect is similar or lower than that obtained with C-CNF from untreated pulp. Moreover, both refining and bleaching could be disregarded in the case of using DRS. However, there are other considerations to take into account, as the lower cost of bleaching comparing to TEMPO-mediated oxidation and the effect of C-CNF on the drainage of the pulp.

Since increasing paper strength without losing drainage efficiency is an important issue in papermaking, the relation between the paper properties and drainage time was investigated (Fig. 7c). In order to easily compare drainage results, a normalized drainage time was defined that corresponds to 300 g of drained water (W300). The effect of C-CNF on the drainage depended on the retention system used. Addition of CNF to the pulp did not increase drainage time in all cases. The oxidation degree of untreated or

bleached C-CNF had a strong influence on drainage time when a retention system was used. The addition of 0.5 wt% C-CNF from untreated corn pulp oxidized with 7.5 mmol NaClO/g o.d. increased TI over 5% with a drastic drop in drainage time when chitosan was used as retention agent. C-CNF from bleached pulp treated by TEMPO-mediated oxidation with 5 or 7.5 mmol of NaClO/g o.d. pulp decreased drainage time too; but they have similar or even lower effect on TI than C-CNF from untreated pulp in the case of using chitosan. The addition of 0.5 wt% of C-CNF from bleached corn pulp when oxidation degrees below 10 mmol NaClO/g o.d. pulp was used before homogenization mechanical process, resulted in a slightly higher TI and notably lower drainage time when DRS was used. However, the C-CNF obtained from bleached pulp led to a strong increase in W300 when 10 mmol NaClO/g o.d. pulp were applied, which could be related to the blockage of small pores in the pulp cake and more probably with the tendency of these highly fibrillated CNF to absorb water. That was proved by the lower amount of water drained during the experiments. The use of C-CNF from refined pulp increased the drainage time, especially when DRS was used as a retention system. This could be due to the small uncooked material particles and the anionic trash that block pores in the network or interact with cPAM reducing its efficiency. This could also explain why the recycled pulps with C-CNF from refined pulps maintained almost similar values of W300 when oxidation degree increased.

The CD of CNF is much higher than the CD of the pulp; in fact the CD of some of the tried CNF was over 1 meq/g, while the CD of the pulp was only $93 \mu\text{eq/g}$. However the effect of CNF on the CD of the pulp is negligible because the amount of CNF is so low (0.5%) as shown by the CD values of the newsprint pulp without CNF ($93 \pm 6 \mu\text{eq/g}$), with 0.5% of the most anionic CNF, the one bleached C-CNF obtained by TEMPO oxidation with 10 mmol of NaClO/g ($99 \pm 4 \mu\text{eq/g}$) and with 0.5% of R-CNF prepared at the same way ($101 \pm 7 \mu\text{eq/g}$). Therefore, the increase in cationic demand of the pulp is not high enough to affect drainage and sheet properties.

The effect of C-CNF on tear index was also measured (Fig. 8). In this case, the retention system used to retain the CNF in the fiber network had also impact on tear index, with chitosan being more adequate than DRS to improve this parameter.

Previous studies have reported negative results on tear strength index by the addition of CNF in deinked pulp (Balea et al., 2016b; Delgado-Aguilar et al., 2014), thermo-mechanical pulp (Eriksen et al., 2008) and semi-bleached soda bagasse pulp (Petroudy et al., 2014), using different retention systems. The finding that addition of CNF hurts tear strength can be attributed to the increase of inter-fiber bonding. The higher bonding tends to focus the tear so that it occurs in a narrow zone and consumes less energy and the paper is more brittle. However, other studies have shown an increase in tear index by the addition of CNF from hardwood and softwood to enhance strength of hardwood bleached kraft pulps properties (González et al., 2012; Silva et al., 2010).

In this study, it is clearly observed that C-CNF in the presence of chitosan maintained the tear index at the same or higher level than without C-CNF addition. However, addition of C-CNF using DRS decreased tear index.

The effect of C-CNF dose added to the pulp was also studied for the most suitable C-CNF produced, namely C-CNF from untreated pulp oxidized with 7.5 mmol NaClO/g o.d. and combined with both chitosan and DRS, and C-CNF from bleached pulp and bleached pulp oxidized with 7.5 mmol NaClO/g o.d. both combined with chitosan (Fig. 9).

TI was increased between 5.2 and 8.0% by adding 0.5 wt% of the selected C-CNF (Fig. 9). However, a higher dose of 1.5 wt% only achieved a marginal further increase of TI, over 10%, when C-CNF from untreated corn pulp oxidized with 7.5 mmol NaClO/g o.d. was added to the recycled pulp, using chitosan as retention system.

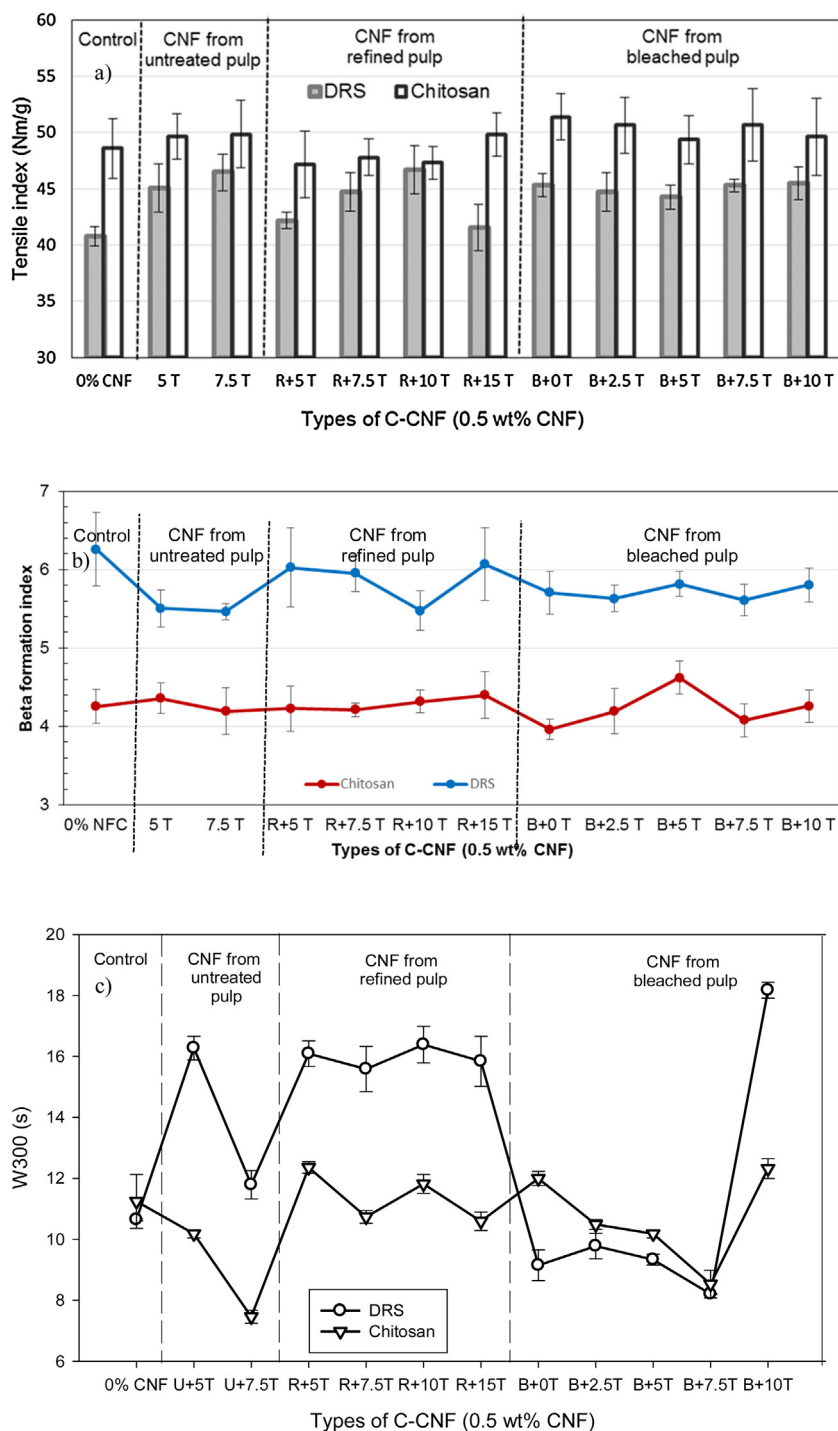


Fig. 7. Effect of C-CNF on: a) tensile index, b) beta formation and c) drainage time (W300) of the handsheets prepared with 0.5 wt% CNF.

Addition of 3 wt% of the C-CNF from bleaching and oxidation further increased TI, achieving 17.6% increase compared to paper without C-CNF addition. Therefore, high oxidative conditions, applied to corn pulp before mechanical process to produce C-CNF, gave similar TI increase as those obtained from Eucalyptus bleached kraft pulp CNF, when both CNF were added between 1.5 and 3 wt% (Balea et al., 2016b). This is due to the fact that the aggressive chemical treatments notably reduced the impurities and, thus increased the inter-bonding between CNF and fibers. Moreover, for industrial applications this high dose would increase costs and cause diffi-

culties to disperse C-CNF in the pulp and to drain the pulp with C-CNF.

R-CNF was also applied to recycled paper to improve TI, and a greater increase in TI was reached with R-CNF than with C-CNF at the same dose and production conditions to obtain CNF (Fig. 10). Surprisingly, the characteristics of CNF from untreated, refined or bleached pulps, oxidized with 5 mmol NaClO/g o.d., did not have a direct relation with the improvement of mechanical properties. For example, the CD and PZ of R-CNF were lower than those of C-CNF but that was not translated into a higher TI with C-CNF. Using

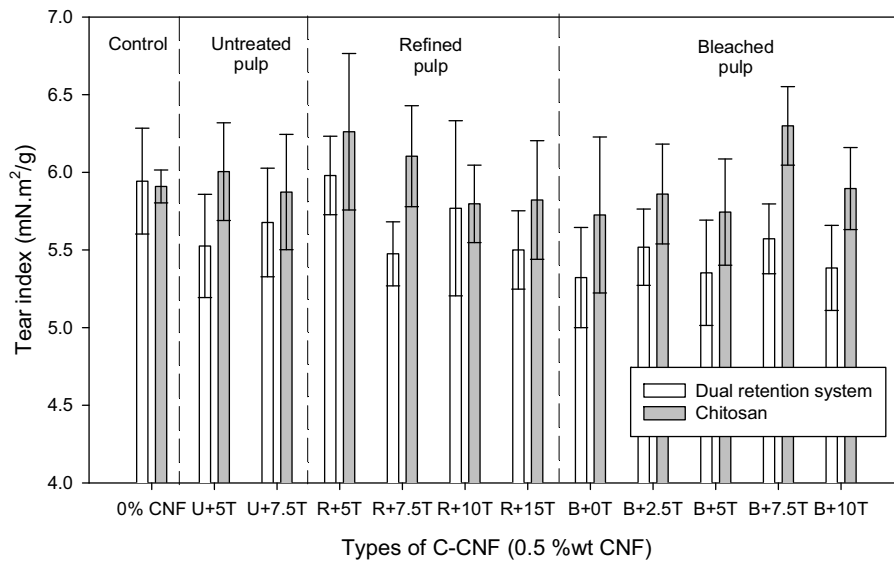


Fig. 8. Effect of C-CNF on tear index of the handsheets prepared with 0.5 wt% CNF.

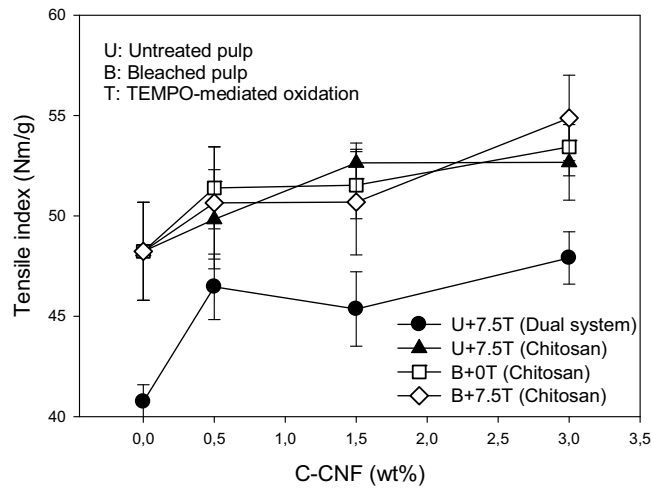


Fig. 9. Effect of C-CNF dose on tensile index of the handsheets prepared with chitosan and DRS as retention systems (U: untreated pulp; B: bleached pulp; T: TEMPO-mediated oxidation).

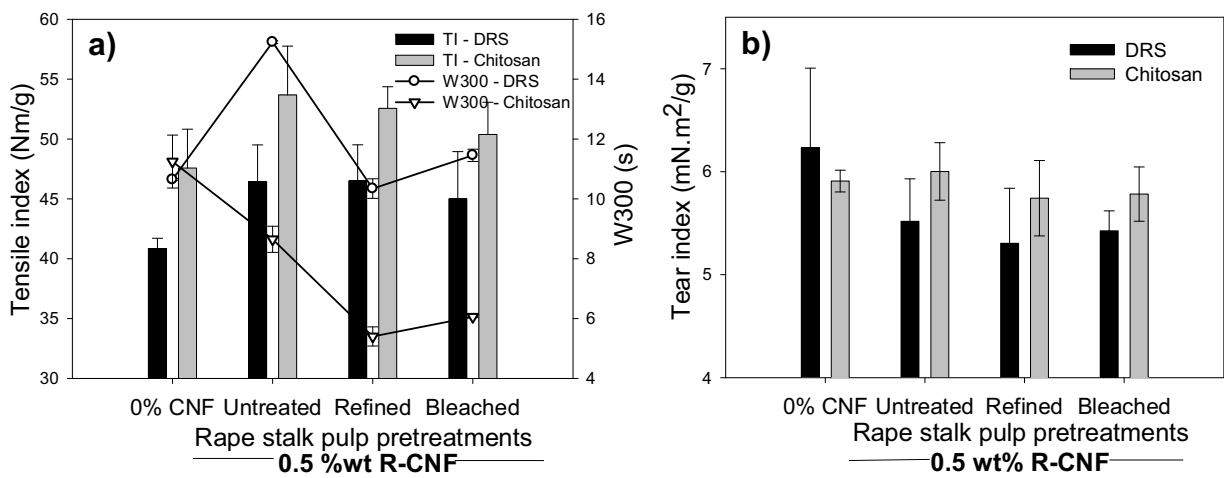


Fig. 10. Effect of refined and bleached rape stalk pulp pretreatment on (a) tensile index (TI), drainage time (W300) and (b) tear index of the handsheets prepared with 0.5 wt% R-CNF (TEMPO-mediated oxidation 5 mmol/g o.d.).

chitosan as retention system always involved similar or even higher TI and similar tear index of the recycled paper by adding 0.5 wt% R-CNF (Fig. 10).

Whereas without using a retention system, W300 was always higher for R-CNF, adding any of the retention systems resulted in lower W300 for R-CNF. Therefore, both retention systems were more efficient in the presence of R-CNF than C-CNF, although it is also possible that C-CNF were more efficiently retained in the flocs, affecting drainage time. That could explain why the drainage time was higher with some of the CNF. R-CNF combined with chitosan reduced drainage times compared to the values of the pulp without CNF addition (Fig. 10a). However, drainage times were even increased when some R-CNF were used in combination with DRS. The values of cationic demand of the R-CNF are similar or lower than those for the C-CNF, prepared at the same conditions (5 mmol NaClO/g o.d.); therefore, the effect on the cationic demand of the pulp is even lower than that for the pulp with C-CNF. As a consequence, the contribution of this fact to the observed improved efficiency of the R-CNF is negligible.

4. Conclusions

In this study, the feasibility of CNF production from lignocellulosic agro-wastes of cellulose has been proved. Corn and rape stalk pulps were successfully used to produce CNF with different quality requirements and their ability to increase the strength of recycled paper was assessed.

TEMPO-mediated oxidation had the highest influence on the yield of the process and CNF quality. For a fixed oxidation degree, bleaching pretreatment of the pulps led to a higher CD, transmittance and yield of CNF than refining one. However, the effect of CNF on tensile strength and drainage is not directly related with its fibrillation or its carboxylic groups content; but it is more influenced by the presence of uncooked materials and by the retention system used. The improvement of mechanical properties of the paper is not directly related to the CNF quality, i.e. transmittance, content in carboxylic groups, cationic demand or polymerization degree. It is more related to the retention system used and the morphology and composition of the CNF. The effect of CNF on tensile strength is higher when DRS was used and it could be related to the improvement of formation and to the increase in the amount of hydrogen bonds. The use of chitosan as retention aid instead of DRS increased up to a 20% the value of TI. In this case, the effect of C-CNF on TI was up to 10%.

It is possible to increase the TI of paper without decreasing the drainage rate by selecting the proper pretreatment in CNF preparation, and by using the proper retention system. A synergistic effect on drainage time was observed by combining chitosan with all produced R-CNF and chitosan with C-CNF from untreated and bleached pulps; drainage time was drastically reduced. The highest TI was obtained with the use of chitosan and C-CNF from bleached corn pulp.

Bleaching the corn stalk pulp with NaClO without TEMPO-mediated oxidation, allows obtaining C-CNF able to increase up to 10% the TI, while reducing the drainage time around a 20%. Furthermore, this reduces the cost of the C-CNF preparation and the environmental impact as bleaching does not require TEMPO reagent.

Finally, it is feasible to use corn stalk and rape stalk to produce CNF able to improve TI and even drainage process, although the effect will be strongly affected by the retention aid used, the source of pulp and the selected pretreatment. Nevertheless the mechanical refining is not recommended as pretreatment before TEMPO-mediated oxidation as it increases the number of uncooked material particles interfering in the CNF interactions with the

recycled pulp and it do not improve the reinforcing action of CNF. Furthermore, the TEMPO pretreatment can be replaced by a bleaching, with lower cost and environmental impact in the production of CNF from the studied agro-wastes.

Acknowledgements

The authors wish to thank the Economy and Competitiveness Ministry of Spain for the support of the projects with references CTQ2012-36868-C02-01 and CTQ2013-48090-C2-1-R.

References

- Adel, A.M., El-Wahab, Z.H.A., Ibrahim, A.A., Al-Shemy, M.T., 2011. Characterization of microcrystalline cellulose prepared from lignocellulosic materials Part II physicochemical properties. *Carbohydr. Polym.* 83, 676–687.
- Agbor, V.B., Cicek, N., Sparling, R., Berlin, A., Levin, D.B., 2011. Biomass pretreatment: fundamentals toward application. *Biotechnol. Adv.* 29, 675–685.
- Alemdar, A., Sain, M., 2008. Isolation and characterization of nanofibers from agricultural residues—wheat straw and soy hulls. *Bioresour. Technol.* 99, 1664–1671.
- Aspler, J., Bouchard, J., Hamad, W., Berry, R., Beck, S., Drolet, F., Zou, X., 2013. Review of Nanocellulosic Products and Their Applications. Blackwell Science Publ., Osney Mead, Oxford Ox2 0el, UK.
- Balea, A., Blanco, A., Merayo, N., Negro, C., 2016a. Effect of nanofibrillated cellulose to reduce linting on high filler-loaded recycled papers. *Appita J.* 69, 148–156.
- Balea, A., Merayo, N., Fuente, E., Delgado-Aguilar, M., Mutje, P., Blanco, A., Negro, C., 2016b. Valorization of corn stalk by the production of cellulose nanofibers to improve recycled paper properties. *Bioresources* 11, 3416–3431.
- Besbes, I., Vilar, M.R., Boufi, S., 2011. Nanofibrillated cellulose from alfa, eucalyptus and pine fibres: preparation, characteristics and reinforcing potential. *Carbohydr. Polym.* 86, 1198–1206.
- Bhardwaj, N.K., Kumar, S., Bajpai, P.K., 2004. Effects of processing on zeta potential and cationic demand of kraft pulps. *Colloid Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 246, 121–125.
- Boufi, S., Gandini, A., 2015. Triticale crop residue: a cheap material for high performance nanofibrillated cellulose. *RSC Adv.* 5, 3141–3151.
- Bradley, E.L., Castle, L., Chaudhry, Q., 2011. Applications of nanomaterials in food packaging with a consideration of opportunities for developing countries. *Trends Food Sci. Technol.* 22, 604–610.
- Chaker, A., Mutje, P., Vilar, M.R., Boufi, S., 2014. Agriculture crop residues as a source for the production of nanofibrillated cellulose with low energy demand. *Cellul* 21, 4247–4259.
- Chirayil, C.J., Mathew, L., Thomas, S., 2014. Review of recent research in nano cellulose preparation from different lignocellulosic fibers. *Rev. Adv. Mater. Sci.* 37, 20–28.
- Corma, A., Iborra, S., Velty, A., 2007. Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals. *Chem. Rev.* 107, 2411–2502.
- Delgado-Aguilar, M., Gonzalez, I., Pelach, M.A., De La Fuente, E., Negro, C., Mutje, P., 2014. Improvement of deinked old newspaper/old magazine pulp suspensions by means of nanofibrillated cellulose addition. *Cellulose* 22, 789–802.
- Delgado-Aguilar, M., González, I., Tarrés, Q., Pelach, M.A., Alcalá, M., Mutje, P., 2016. The key role of lignin in the production of low-cost lignocellulosic nanofibres for papermaking applications. *Ind. Crop. Prod.* 86, 295–300.
- Eichhorn, S.J., Dufresne, A., Aranguren, M., Marcovich, N.E., Capadona, J.R., Rowan, S.J., Weder, C., Thielemans, W., Roman, M., Renneckar, S., Gindl, W., Veigel, S., Keckes, J., Yano, H., Abe, K., Nogi, M., Nakagaito, A.N., Mangalam, A., Simonsen, J., Benight, A.S., Bismarck, A., Berglund, L.A., Peijs, T., 2010. Review: current international research into cellulose nanofibres and nanocomposites. *J. Mater. Sci.* 45, 1–33.
- Eriksen, O., Syverud, K., Gregersen, O., 2008. The use of microfibrillated cellulose produced from kraft pulp as strength enhancer in TMP paper. *Nord. Pulp Pap. Res. J.* 23, 299–304.
- Espinosa, E., Tarrés, Q., Delgado-Aguilar, M., González, I., Mutje, P., Rodríguez, A., 2016. Suitability of wheat straw semichemical pulp for the fabrication of lignocellulosic nanofibres and their application to papermaking slurries. *Cellulose* 23, 837–852.
- Fatehi, P., Kitiiterakun, R., Ni, Y.H., Xiao, H.N., 2010. Synergy of CMC and modified chitosan on strength properties of cellulose fiber network. *Carbohydr. Polym.* 80, 208–214.
- Ferrer, A., Quintana, E., Filpponen, I., Solala, I., Vidal, T., Rodríguez, A., Rojas, O.J., 2012. Effect of residual lignin and heteropolysaccharides in nanofibrillar cellulose and nanopaper from wood fibers. *Cellulose* 19, 2179–2193.
- García, A., Alriols, M.G., Llano-Ponte, R., Labidi, J., 2011. Energy and economic assessment of soda and organosolv biorefinery processes. *Biomass Bioenerg.* 35, 516–525.
- García, A., Alriols, M.G., Labidi, J., 2014. Evaluation of different lignocellulosic raw materials as potential alternative feedstocks in biorefinery processes. *Ind. Crop. Prod.* 53, 102–110.
- García, A., Gandini, A., Labidi, J., Belgacem, N., Bras, J., 2015. Cellulose nanoparticles from new sources—agricultural wastes: apple tree (*Malus domestica*) pruning residues and pea (*Pisum sativum*) stalks. In: Abstracts of Papers, 249th ACS

- National Meeting & Exposition, Denver, CO, United States, March 22–26, 2015 (2015), CELL-91.
- Geng, A.L., Xin, F.X., Ip, J.Y., 2012. Ethanol production from horticultural waste treated by a modified organosolv method. *Bioresour. Technol.* 104, 715–721.
- González, I., Boufi, S., Pélach, M.A., Alcalá, M., Vilaseca, F., Mutjé, P., 2012. Nanofibrillated cellulose as paper additive in eucalyptus pulps. *Bioresour. Technol.* 99, 5167–5180.
- Guo, G.L., Chen, W.H., Chen, W.H., Men, L.C., Hwang, W.S., 2008. Characterization of dilute acid pretreatment of silvergrass for ethanol production. *Bioresour. Technol.* 99, 6046–6053.
- Habibi, Y., Chanzy, H., Vignon, M.R., 2006. TEMPO-mediated surface oxidation of cellulose whiskers. *Cellulose* 13, 679–687.
- Hamelinck, C.N., van Hooijdonk, G., Faaij, A.P.C., 2005. Ethanol from lignocellulosic biomass: techno-economic performance in short-, middle- and long-term. *Biomass Bioenerg.* 28, 384–410.
- Hendriks, A., Zeeman, G., 2009. Pretreatments to enhance the digestibility of lignocellulosic biomass. *Bioresour. Technol.* 100, 10–18.
- Henriksson, M., Berglund, L.A., Isaksson, P., Lindström, T., Nishino, T., 2008. Cellulose nanopaper structures of high toughness. *Biomacromolecules* 9, 1579–1585.
- Howard, G.J., Hudson, F.L., West, J., 1977. Water-soluble polymers as retention aids in a model papermaking system. I. Polyacrylamides. *J. Appl. Polym. Sci.* 21, 1–16.
- Hubbe, M.A., Nanko, H., McNeal, M.R., 2009. Retention aid polymer interactions with cellulosic surfaces and suspensions. A review. *Bioresources* 4, 850–906.
- ISO, 2011. 5264-2. Pulps – Laboratory beating – Part 2: PFI mill method.
- Marx-Figini, M., 1978. Significance of the intrinsic viscosity ratio of unsubstituted and nitrated cellulose in different solvents. *Die Angew. Makromol. Chem.* 72, 161–171.
- Merayo, N., Balea, A., Fuente, A., Blanco, A., Negro, C., 2016. Interactions between cellulose nanofibers and retention systems in flocculation of recycled fibers. *Cellulose*, <http://dx.doi.org/10.1007/s10570-016-1138-0>.
- Miranda, R., Blanco, A., Negro, C., 2009. Accumulation of dissolved and colloidal material in papermaking—application to simulation. *Chem. Eng. J.* 148, 385–393.
- Monte, M.C., Blanco, A., Negro, C., Tijero, J., 2004. Development of a methodology to predict sticky deposits due to the destabilisation of dissolved and colloidal material in papermaking—application to different systems. *Chem. Eng. J.* 105, 21–29.
- Monte, M.C., MacNeil, D., Negro, C., Blanco, A., 2010. Interaction of dissolved and colloidal material during the mixing of different pulps. *Holzforchung* 64, 277–283.
- Moral, A., Aguado, R., Mutje, P., Tijero, A., 2016. Papermaking potential of *Citrus sinensis* trimmings using organosolv pulping, chlorine-free bleaching and refining. *J. Clean Prod.* 112, 980–986.
- Oksman, K., Aitomaki, Y., Mathew, A.P., Siqueira, G., Zhou, Q., Butylina, S., Tanpichai, S., Zhou, X.J., Hooshmand, S., 2016. Review of the recent developments in cellulose nanocomposite processing. *Compos. Part A: Appl. Sci. Manuf.* 83, 2–18.
- Osong, S.H., Norgren, S., Engstrand, P., 2016. Processing of wood-based microfibrillated cellulose, and applications relating to papermaking: a review. *Cellulose* 23, 93–123.
- Pääkkö, M., Ankerfors, M., Kosonen, H., Nykanen, A., Ahola, S., Osterberg, M., Ruokolainen, J., Laine, J., Larsson, P.T., Ikkala, O., Lindstrom, T., 2007. Enzymatic hydrolysis combined with mechanical shearing and high-pressure homogenization for nanoscale cellulose fibrils and strong gels. *Biomacromolecules* 8, 1934–1941.
- Pelissari, F.M., Sobral, P.J.D., Menegalli, F.C., 2014. Isolation and characterization of cellulose nanofibers from banana peels. *Cellulose* 21, 417–432.
- Petroudy, S.R.D., Syverud, K., Chinga-Carrasco, G., Ghasemain, A., Resalati, H., 2014. Effects of bagasse microfibrillated cellulose and cationic polyacrylamide on key properties of bagasse paper. *Carbohydr. Polym.* 99, 311–318.
- Ragauskas, A.J., Beckham, G.T., Biddy, M.J., Chandra, R., Chen, F., Mark, F., Davis, M.F., Davison, B.H., Dixon, R.A., Gilna, P., Keller, M., Langan, P., Naskar, A.K., Jack, N., Saddler, J.N., Tschaplinski, T.J., Tuskan, G.A., Wyman, C.E., 2014. Lignin valorization: improving lignin processing in the biorefinery. *Science* 344 (6185).
- Saito, T., Kimura, S., Nishiyama, Y., Isogai, A., 2007. Cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation of native cellulose. *Biomacromolecules* 8, 2485–2491.
- Silva, D.D., Tapin-Lingua, S., Lavalette, A., Barbosa, T., Gonzalez, I., Siqueira, G., Bras, J., Dufresne, A., 2010. Impact of micro/nanofibrillated cellulose preparation on the reinforcement properties of paper and composites films. In: Tappi International Conference on Nanotechnology for Renewable Materials, Espoo, Finland, pp. 1–20.
- Siro, I., Plackett, D., 2010. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review. *Cellulose* 17, 459–494.
- Siro, I., Plackett, D., Hedenqvist, M., Ankerfors, M., Lindstrom, T., 2011. Highly transparent films from carboxymethylated microfibrillated cellulose: the effect of multiple homogenization steps on key properties. *J. Appl. Polym. Sci.* 119, 2652–2660.
- Sjostrom, E., 1989. The origin of charge on cellulosic fibers. *Nord. Pulp Pap. Res. J.* 4, 90–93.
- Spence, K.L., Venditti, R.A., Rojas, O.J., Habibi, Y., Pawlak, J.J., 2011. A comparative study of energy consumption and physical properties of microfibrillated cellulose produced by different processing methods. *Cellulose* 18, 1097–1111.
- Stelte, W., Sanadi, A.R., 2009. Preparation and characterization of cellulose nanofibers from two commercial hardwood and softwood pulps. *Ind. Eng. Chem. Res.* 48, 11211–11219.
- Szczesna-Antczak, M., Kazimierzczak, J., Antczak, T., 2012. Nanotechnology—methods of manufacturing cellulose nanofibers. *Fibres Text. East. Eur.* 20, 8–12.
- Taipale, T., Osterberg, M., Nykanen, A., Ruokolainen, J., Laine, J., 2010. Effect of microfibrillated cellulose and fines on the drainage of kraft pulp suspension and paper strength. *Cellulose* 17, 1005–1020.
- Theng, D., Arbat, G., Delgado-Aguilar, M., Vilaseca, F., Ngo, B., Mutje, P., 2015. All-lignocellulosic fiberboard from corn biomass and cellulose nanofibers. *Ind. Crop. Prod.* 76, 166–173.
- Torvinen, K., Sievanen, J., Hjelt, T., Hellen, E., 2012. Smooth and flexible filler-nanocellulose composite structure for printed electronics applications. *Cellulose* 19, 821–829.
- Wang, B., Sain, M., 2007. Isolation of nanofibers from soybean source and their reinforcing capability on synthetic polymers. *Compos. Sci. Technol.* 67, 2521–2527.
- Yang, X.S., Zhang, S.J., Zuo, Z., Men, X., Tian, S., 2011. Ethanol production from the enzymatic hydrolysis of non-detoxified steam-exploded corn stalk. *Bioresour. Technol.* 102, 7840–7844.
- Zhou, S.K., Mao, J.Z., Xu, F., 2014. Preparation and applications of microfibrillated cellul. *Prog. Chem.* 26, 1752–1762.



PUBLICACIÓN VII

A. Balea, A. Blanco, N. Merayo, C. Negro

Effect of nanofibrillated cellulose to reduce “linting” on high filler-loaded recycled papers

Appita Journal (2016) 69 (2) 148-156

Effect of nanofibrillated cellulose to reduce linting on high filler-loaded recycled papers

ANA BALEA¹, ANGELES BLANCO^{2*}, NOEMÍ MERAYO³ and CARLOS NEGRO²

¹ PhD student, ² Professor, ³ Post-Doctoral Student
Department of Chemical Engineering
Complutense University of Madrid,
Avda Complutense s/n, 28040 Madrid, Spain

*Corresponding author (ablanco@ucm.es)

SUMMARY

The removal of particles from the paper surface and its accumulation on the printing blanket, or linting, is one of the most recurrent problems encountered in newsprint printing, and is aggravated in high filler-loaded recycled papers. Nanofibrillated cellulose (NFC) is currently receiving a great deal of attention due to its enormous potential as a reinforcement aid in high filler-loaded papers through increased filler-fibre interaction and interfibre bonding. The effect of NFC addition on linting however has not yet been investigated. The objective of this research is to quantify the effect of NFC on linting in newsprint. Different concentrations of PCC and NFC were added to a recycled paper pulp that contained 14% by wt. ash, and the efficacy of NFC as a linting control agent was evaluated. A NFC dose of 1.5% by wt. in recycled paper reduced linting by as much as 47%; moreover, retention and drainage were improved.

KEYWORDS

Nanofibrillated cellulose, linting, newsprint, recycled paper, precipitated calcium carbonate, retention and drainage.

INTRODUCTION

Over the past decades, the use of recovered paper (RP) has increased throughout the world. Nowadays, paper is the most recycled of all consumer products. In Europe; the recycling rate has reached 71.7% (CEPI, 2014). This development has been permitted by technological progress and driven by cost saving, environmental awareness, population growth and shortage of wood supply (1, 2). However, each time fibres are recycled they gradually undergo a reduction in their quality. During the paper recycling process, irreversible changes occur in the fibre structure due to chemical accumulations, mechanical treatment and the drying process (3-5).

Replacement of cellulose fibres in paper by fillers is a common practice due to the lower cost of the latter, the energy savings they entail and their ability to improve bulk, smoothness and optical paper properties (6-9). The most common fillers employed in papermaking are kaolin, talc, ground and precipitated calcium carbonate (GCC and PCC, respectively) and titanium dioxide. The selection of filler and its loading level are established according to quality needs, logistics considerations and costs (10-12).

Kaolin and talc are not usually employed when optical requirements, such as light scattering, are important; titanium dioxide is rarely applied due to its expensive price, despite the high optical properties of the final product that can be achieved. PCC typically shows brightness values higher than GCC and therefore it is increasingly employed for printing and writing papers. Nevertheless, the use of fillers does have some drawbacks. Fillers are not easily retained in the sheet because they are often too small to be entrapped mechanically, and secondly fillers and fibres are negatively charged, so they repel each other (13-15). Hence they can interfere with the fibre-fibre bonding, decreasing paper strength and causing printing problems, such as linting (16-19).

Linting is caused by loose material on the paper surface and it is one of the greatest concerns for the newspaper printing industry. In the offset printing process, lint particles are removed from the paper surface under the force of the tacky ink and they can then adhere to the printing blanket; therefore, ink transfer is disrupted causing damage in image quality and affecting the pressroom productivity, particularly in high-volume printing operations,

PUBLICACIÓN VIII

A. Balea, N. Merayo, E. Fuente, C. Negro, M. Delgado-Aguilar, P. Mutjé, A. Blanco,

Low-cost cellulose nanofibers to improve “linting” and mechanical properties

of recycled paper

En elaboración

1 **Low-cost cellulose nanofibers to improve linting and mechanical properties of recycled**
2 **paper**

3 Ana Balea^a, Noemí Merayo^a, Elena Fuente^a, Carlos Negro^a, Marc Delgado-Aguilar^b, Pere
4 Mutje^b and Angeles Blanco^{a*}

5 ^a Department of Chemical Engineering, Complutense University of Madrid,
6 Avda Complutense s/n, 28040 Madrid, Spain; ^b Group LEPAMAP, Department of Chemical
7 Engineering, University of Girona, 17071 Girona, Spain (anabalea@ucm.es,
8 nmerayoc@ucm.es, helenafg@ucm.es; cnegro@ucm.es, m.delgado@udg.edu,
9 pere.mutje@udg.edu, ablanco@ucm.es)

10 *Corresponding author. Tel.: +34 913944247; Fax: +34 913944243. E-mail address:
11 ablanco@ucm.es (A. Blanco)

12 **Abstract**

13 Linting and strength are among the most recurrent problems in high filler-loaded recycled
14 papers. Low strength is due to both the increase use of fillers and the higher number of times
15 a fiber is recycled. The accumulation of lint particles from paper surface on the printing
16 blanket affect the printed paper quality and the pressroom productivity. Cellulose nanofibers
17 (CNF) are currently receiving great deal of attention due to its enourmos potential as
18 reinforcement aid of high filler-loaded papers through filler-fiber interaction and interfiber
19 bonding. The objective of this research is to quantify the effect of more sustainable and low-
20 cost CNF on linting control and mechanical paper enhacement of recycled papers. Eucalyptus,
21 pine and triticale residues were used as cellulose sources to produce CNF by a lower cost
22 manufacturing process by avoiding chemical pretreatment before homogeneization process.
23 Additionally, an enzymatic pretreatment was applied to refined bleached hardwood pulp due
24 to the lower cost and lower environmental impact associated with this pretreatment regarding
25 TEMPO-mediated oxidation. Addition of 3 wt.% of CNF from pine residues into the recycled

26 paper with 16 wt.% total filler reduced linting by 40% and increased tensile index by 15.1%;
27 further improvements on linting and mechanical properties were achieved at 5 wt.%.
28 Moreover, retention was not negatively affected and it has been proven that the increase in
29 drainage time could be overcome by optimizing the retention aids dose.

30

31 **Keywords: low-cost cellulose nanofibers; linting; newsprint; recycled paper;**
32 **precipitated calcium carbonate; retention and drainage**

33

34

35

36

37

38

39

40

41

42

43

44

45

46

47

48

49

50

51 **1. Introduction**

52 One of the greatest concerns for the newspaper printing industry has been and still is the
53 linting propensity of the recycled paper. Lint particles can be ray cells, fiber fragments, fines,
54 shives and fillers due to their low specific surface area and weak bonding potential. During
55 offset printing process, lint particles are removed from the paper surface under the force of the
56 tacky ink and remained adhered to the printing blanket; therefore, ink transfer is disrupted,
57 causing damage in image quality and affecting the pressroom productivity, particularly in
58 high-volume printing operations, such as newspaper production (Batchelor et al. 2009;
59 Lestiani et al. 2013). Pulp quality, paper machine operation and papermaking parameters
60 clearly affect linting propensity (Amiri et al. 2004; Aspler et al. 2012; McDonald and Tchepel
61 2010; Wood et al. 1998). Moreover, the conditions during printing, such as printing press
62 configuration, temperature and ink tack, also have strong influence on the degree and type of
63 linting and must be carefully controlled (Batchelor et al. 2009; Gujjari et al. 2009; Heintze
64 2006; Lestiani et al. 2014; Sudarno et al. 2007).

65 During the last decades, many researches have focused on reducing the linting
66 tendency of thermomechanical pulps (TMP) by devising strategies based on mechanical and
67 chemical treatments in order to increase specific surface, conformability and bonding ability
68 of the potential lint particles. Alkaline peroxide, phosphate ester surfactant and wax aqueous
69 emulsion have been used in the past as linting control agents (Brouillette et al. 2006; Wood et
70 al. 2000). However, the increasing use of recovered paper (RP) and fillers interferes with
71 fiber-fiber bonding potential, decreasing paper strength and causing printing problems, thus
72 forcing industry to use control systems for linting in recycled paper products.

73 In this context, cellulose nanofibers (CNF) have emerged as an alternative additive to
74 increase mechanical paper properties due to its large specific surface area and high aspect
75 ratio with additional advantages, such as their renewable nature, biodegradability and high

76 potential availability (Johansson et al. 2012; Siro and Plackett 2010). CNF improve the degree
77 of bonding and they are used as strength enhancement additive in paper and board materials
78 (Delgado-Aguilar et al. 2014; Eriksen et al. 2008; Sehaqui et al. 2011; Taipale et al. 2010).
79 Addition of CNF can also promote the retention of larger amount of low-cost inorganic fillers
80 in paper and board structures because CNF form strong and tough networks. Strengthening
81 mechanisms of CNF are discussed in studies of clay nanopaper materials of very high
82 inorganic content (Liu and Berglund 2012; Liu et al. 2011; Sehaqui et al. 2010). Furthermore,
83 previous studies have proved the viability of using CNF to reduce linting propensity in
84 recycled papers with high load of fillers (Balea et al. 2016a).

85 One of the main concerns about CNF is their production cost, related to the high
86 energy consumption required because many mechanical cycles are needed for defibrillation
87 (Spence et al. 2011). Several researchers have combined mechanical (Stelte and Sanadi 2009),
88 chemical (Saito et al. 2007; Wang and Sain 2007) or biological (Alemdar and Sain 2008;
89 Paakko et al. 2007) pretreatments to facilitate the mechanical process; thus reducing energy
90 consumption. Nevertheless, CNF market is still very limited (Osong et al. 2016) and new
91 strategies to reduce costs are needed, favouring the implementation of CNF at an industrial
92 scale, especially for industries of low-added value products, such as paper industry.

93 The aim of this study is to assess the efficiency of more sustainable and low-cost CNF
94 on both linting control and mechanical paper enhancement of recycled papers. To achieve this
95 goal, CNF were produced from refined bleached kraft hardwood pulp, wood sawdust
96 (eucalyptus and pine), and agricultural residues (triticale) using a low-cost manufacturing
97 process and added in mass to the recycled pulp with precipitated calcium carbonate (PCC) to
98 simulate high-filler load recycled paper. In addition, the effect of CNF on retention and
99 drainage processes were also studied to predict the effect of using CNF on the paper machine
100 runnability.

101 **2. Materials and methods**

102 *2.1. Low-cost CNF production*

103 The low-cost CNF were obtained from three different cellulose residues sources. Eucalyptus
104 sawdust (-E), pine sawdust (-P), and triticale straw (-T) residues were supplied by Mas Clará
105 de Domeny S.L. (Girona, Spain). Cellulose residues were ground in a blender manufactured
106 by Agrim SA (Barcelona, Spain) and classified using a 3 mm sieve, obtaining a more
107 homogeneous fiber pulp to favour cooking process. Table 1 shows the cooking conditions
108 applied to the different cellulose residues. After cooking, pulp was washed to removed the
109 reactives and dissolved lignin.

110 Finally, ligno cellulose fibers at 10 wt.% consistency were delignified in the laboratory
111 by bleaching with 8 wt.% sodium hypochlorite at 70 °C during 60 min. Nanofibrillated material
112 was obtained by passing the ligno cellulose fibers through a high pressure homogenizer at a
113 consistency of 2 wt.%, using a cycle of 3 steps at 300 bar, 3 steps at 600 bar and 3 steps at
114 900 bar at constant energy.

115 Table 1. Cooking conditions of eucalyptus sawdust, pine sawdust and triticale straw residues

Cellulose source	NaOH (%)	Antraquinone (%)	Hydromodule	Time (min)	Temperature (°C)
Eucalyptus sawdust	20	0.1	1:10	90	180
Pine sawdust	20	0.1	1:10	90	180
Triticale straw	7	0.1	1:10	90	160

116

117 Additionally, an enzymatic pretreatment was applied to a refined bleached kraft hardwood
118 pulp (4,000 revolutions in a PFI mill). The enzymatically hydrolyzed cellulose nanofibers
119 (CNF-Enz) , they were produced according to Henriksson *et al.* 2007. The enzyme cocktail
120 was Novozym 476, which contains 2 % endo- β -1,4-glucanases with an activity of 4500 CNF-
121 Ca/g cellulose tested over a carboxymethyl cellulose (CMC) substrate, and was kindly
122 provided by Novozymes A/S (Denmark). The pulp was suspended in water until reaching a

123 consistency of 5 wt.% and 0.1 N HCl was dropped until achieving a pH of 5. Then, the
124 suspension was heated until 50 °C under constant stirring to avoid temperature gradients. At
125 this step, the enzyme was dropped into the suspension and stirred for 4 hours. The enzyme
126 concentration was set at 320 g/t. After this time, the enzymatic process was stopped by
127 heating the suspension until 80 °C for 15 min, where the enzyme suffers its denaturation.
128 Afterwards, the enzymatically hydrolyzed fibers were homogenized following the
129 aforementioned sequence.

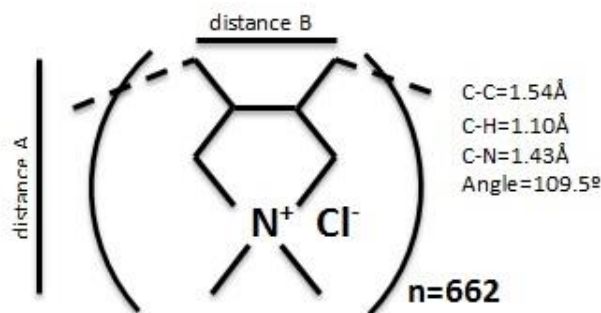
130 2.2. *Low-cost CNF characterization*

131 Kappa number was performed according to the standard ISO 302:2004 and the percentage of
132 acid-insoluble (Klason) lignin was measured according to Tappi T222om-88.

133 The yield in nanofibrillation was determined by centrifugation of the CNF suspension.
134 The CNF fraction was isolated in the supernatant, and the yield was calculated as the
135 proportion of dry solids in the supernatant versus total dry solids in the sample. Transmittance
136 (%) of CNF suspensions was determined using a UV-Vis Shimadzu spectrophotometer UV-
137 160A at 12kV at 800 nm of wavelength. Carboxyl group content (CC) ($\mu\text{eq-g/g}$) of the CNF
138 was obtained by measuring the amount of Zn^{2+} ions exchanged between two defined pH's
139 (NF: T 12-012, 1961) and cationic demand (CD) ($\mu\text{eq-g/g}$) by polyDADMAC titration
140 (Espinosa et al. 2016).

141 To estimate the specific surface of the CNF, it was considered that the interaction
142 between the surface of CNF having hydroxyl and carboxyl groups and the polymer added to
143 determine the cationic demand, may occur through two different mechanisms. On the one
144 hand, part of the polymer will join the CNF by ionic interaction between the carboxylic
145 groups and the cationic polymer. On the other hand, the rest of polymer necessary for the
146 assessment of cationic demand will be associated with the quantity of hydroxyl groups by
147 surface adsorption (Carrasco et al. 1996; Rouger and Mutje 1984). Moreover, the calculation

148 of the specific surface was accomplished taking into account two assumptions: 1) the surface
 149 adsorption of the poly-DADMAC polymer takes place in the form of a monolayer and 2) the
 150 poly-DADMAC polymer has a cylindrical geometry (3D). The surface of the poly-DADMAC
 151 polymer was initially estimated by calculating the surface of the monomer (Figure 1) and its
 152 polymerization degree, taking into account the bond distances and assuming a cylindrical
 153 monomer.



154
 155
 156 Figure 1. Poly-DADMAC monomer.
 157

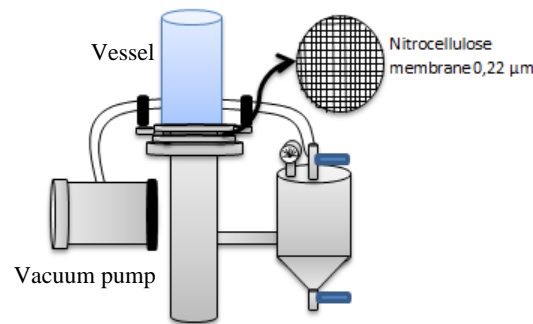
158 The calculated distances were 5.427 Å for A and 4.849 Å for B, obtaining a surface
 159 ($S_{\text{Poly-DADMAC}}$) value of 535.87 nm², equivalent to 4.874*10¹⁷nm²/μeq g. Moreover, using the
 160 values obtained for CD and the CC it is possible to calculate nanofibers theoretical surface
 161 area by equation 1:

$$\sigma_{\text{CNF}} = (CD^{\mu\text{eq g/g}} - CC^{\mu\text{eq g/g}}) \cdot S_{\text{Poly-DADMAC}} \text{ nm}^2/\mu\text{eq g} \quad \text{Equation 1}$$

163 Finally, estimating that nanofibers are perfect cylinders and that cellulose density is
 164 1.5g/cm³, we can estimate the CNF diameter.

165 Firstly, to evaluate the standard performance of CNF in cellulose fibers handsheet
 166 (equation 2), a protocol developed by LEPAMAP research group was used. It is based on the
 167 formation of a bleached eucalyptus pulp handsheet with 3 wt.% CNF added in mass without
 168 any retention agent. In the procedure, the nanofibers are dispersed on a fiber suspension at 1.5

169 wt. % consistency for 1 h at 3000 rpm, prior to handsheet formation on a nitrocellulose
 170 membrane with pore size 0.22 μm. For the correct formation of the sheet and because of the
 171 small pore size used, the formation is performed in a Laboratory Handsheet Former (Rapid
 172 Kothen) modified with a potent vacuum system consisting of a lung vessel and a vacuum
 173 pump which allows to reach -0.9 bar pressure (Figure 2). Subsequently the sheet was removed
 174 from the membrane surface and dried by pressure and heat.



175
 176 Figure 2. Formation system to evaluate the standard performance of CNF in cellulose fibers
 177 handsheet.

178
 179 This system allows the retention of CNF during the formation of the handsheet
 180 without the need of any retention agent, thereby allowing the evaluation of its effectiveness as
 181 a reinforcing agent without any interference which may provide additional strength to paper.

182

$$183 \quad \text{Standard performance} = \left(\frac{\text{BL of 3\% CNF addition}}{\text{BL of 0\% CNF addition}} - 1 \right) * 100 \quad \text{Equation 2}$$

184

185 Where BL are the breaking length obtained on laboratory handsheet adapted former.

186 The production costs were based on the energy consumption of the mechanical
 187 treatment of the different pulps. The energy consumption was determined with energy
 188 measuring equipment (Circutor CVM-C10), which gives values of the energy required from
 189 the electrical grid.

190

191 **2.2. Retention aid and precipitated calcium carbonate (PCC) slurry**

192 A three-component retention and drainage system was selected as it is commonly used in
193 recycled paper industry (Holik 2006; Svedberg and Lindstrom 2012), which consisted of three
194 products: (1) coagulant, (2) cationic polyacrylamide (cPAM) flocculant, and (3) hydrated
195 bentonite clay, all of them supplied by BASF (Ludwigshafen, Germany). Doses of 1.25 mg/g
196 of coagulant, 0.75 mg/g of cPAM and 1.7 mg/g of bentonite were used to simulate industrial
197 doses.

198 Precipitated calcium carbonate (PCC) supplied by Omya Clariana (Oftringen,
199 Switzerland) was suspended in water to obtain a solids content of 70 ± 2 % without using any
200 dispersing agent. The PCC slurry was diluted 1:10 before the performance of both sheets
201 preparation and drainage experiments.

202

203 **2.3. Sheet preparation and characterization**

204 Pulp was prepared through disintegration of 60 g of dry 100% RP, obtained from 100% old
205 newsprint, with 14 wt% ash content, by using a Messmer pulp disintegrator (Mavis
206 Engineering Ltd, London) at 30000 revolutions and 3 wt.% consistency. The RP was left to
207 soak in water at least 24 h before disintegration to promote the swelling of fibers. After
208 disintegration at 3 wt.% consistency, pulp was diluted at 1.5 wt.% with tap water. Then, pulp
209 was further diluted by adding: 1) CNF suspension to reach 1.5 wt%, 3 wt.% and 5 wt.% of
210 CNF in the pulp, 2) PCC slurry to increase the fillers in the original pulp in 20%, that is, a
211 total filler content of 16 wt.% after PCC addition and 3) tap water to reach a final consistency
212 of 1.0 wt.%. The mixture was stirred at least 30 min at 500 rpm before the retention system
213 was added.

214 Handsheets were prepared with basis weight of 60 g/m^2 in a normalized (ISO 5269/2,
215 DIN 54 358) sheet former Rapid-Köthen from PTI (Vorchdorf, Austria). These handsheets

216 were conditioned in a weather chamber at 25 °C and 50% humidity for 24 h before physical,
217 mechanical and optical tests were performed by using an AUTOLINE 300 from Lorentzen &
218 Wettre (Stockholm, Sweden).

219 In our study, the potential linting of the handsheets was measured with the LintView
220 Auto PLUS equipment from LabTech (Laval, QC Canada), which provides a linting
221 propensity index (Gratton and Frigon 2008). The LintView uses a low-tack adhesive tape to
222 remove exclusively material that is poorly bonded to the surface of the handsheet. The
223 particles, which have been picked up from the surface, were photographed and the pictures
224 were analyzed. The LintView software sorted particles in 8 classes from 5 µm up to 3 mm.

225 **2.4. Retention and drainage analysis**

226 Once the pulp was disintegrated, it was diluted at 1.0 wt.% consistency with tap water. Then,
227 the pulp was further diluted by adding: 1) CNF suspension, 2) PCC slurry to increase the
228 fillers in the pulp in 20% (total filler content of 16 wt.%), and 3) tap water to reach a final
229 pulp consistency of 0.5 wt.% to perform the experiments. The mixture was stirred at least 30
230 min at 500 rpm before the experiments.

231 The drainage was measured using a Drainage Freeness Retention Tester (Mütek™
232 DFR-05) from BTG Instruments (Säffle, Sweden). Experiments were performed with 500 mL
233 of recycled diluted pulp containing CNF. After 30 s of initial stirring at 300 rpm, the retention
234 aid was added to the pulp and left mixing for additional 30 s each time a reagent was added.
235 Finally, after a further 30 s of mixing, the stirring was stopped and the pulp suspension was
236 drained by gravity through 250 mesh stainless steel wire. A computerized balance recorded
237 the mass of drained water over time (drainage curve) and the total solid retention was
238 determined by means of the gravimetric analysis of the drained water.

239

240

241 **3. RESULTS AND DISCUSSION**

242 **3.1. Characterization of CNF**

243 CNF-E, CNF-P, CNF-T and CNF-Enz were characterized according to the methodology
 244 described in the section 2.1 (Table 2).

245 Table 2. Low-cost CNF characterization

	CNF- E	CNF- P	CNF- T	CNF-Enz
Kappa number	9.8	16.8	23.4	-
% Lignin	1.86	6.58	5.74	-
Yield of fibrillation (%)	26.2	26.7	20.1	38.9
Transmittance at 800 nm (%)	39.8	38.8	32.8	47.2
Carboxyl groups content ($\mu\text{eq.g/g}$)	63.4	44.7	47.2	45.3
Cationic demand ($\mu\text{eq.g/g}$)	222	219	201	255
Specific surface (m^2/g)	77.25	84.9	74.95	102.51
Diameter (nm)	34.5	31.4	35.6	26.01
Standard Performance (%)	94.15	95.95	97.1	104.9
Increase on Breaking length (%)	89.95	91.95	92.9	101.7
Energy consumption* (kWh/kg)	23.2	28.1	21.9	19.1

246 *Energy consumption of passing a 1 wt% consistency pulp through the homogenizer following the sequence
 247 described previously

248 Yield of fibrillation indicates the amount of cellulosic fibers in the nano domain. Those CNF
 249 obtained by fully mechanical methods presented yields between 20 and 26%, whereas that
 250 enzymatically hydrolyzed CNF showed higher fibrillation aptitude (39%). In addition, CNF
 251 from wood sawdust, both eucalyptus and pine, presented higher yield of fibrillation than CNF
 252 from triticale. The transmittance of 0.1 wt% CNF suspensions was in consonance with the
 253 yield of fibrillation; as the yield was increased, the transmittance at 800 nm wavelength was
 254 also increased. The amount of carboxylic groups indicated that even pulps, prior fibrillation,
 255 were partially bleached, no cellulose oxidation occurred, since the amount of carboxyl groups
 256 was similar in all cases. However, cationic demand was significantly different, being the

257 highest in the case of CNF-Enz, followed by CNF-E, CNF-P and CNF-T, and ranging from
258 201 to 255 $\mu\text{eq-g/g}$. As higher is the amount of cellulosic fibers in the nano domain, higher
259 the specific surface is, which, at the same time, is strongly dependent of cationic demand. In
260 this sense, Table 2 shows the estimated average values of specific surface and diameter of the
261 obtained CNF, calculated from cationic demand and carboxyl content.

262 As it is shown by the values of standard performance, the properties enhancement that the
263 addition of a 3 wt% of CNF impart over a bleached kraft hardwood pulp substrate is similar
264 regardless the raw material and the treatment used for their production. This brings to the light
265 that in terms of bulk application, no excessive fibrillation is needed, previously reported
266 elsewhere (Delgado-Aguilar et al. 2015) TEMPO-oxidized CNF impart the same properties to
267 paper.

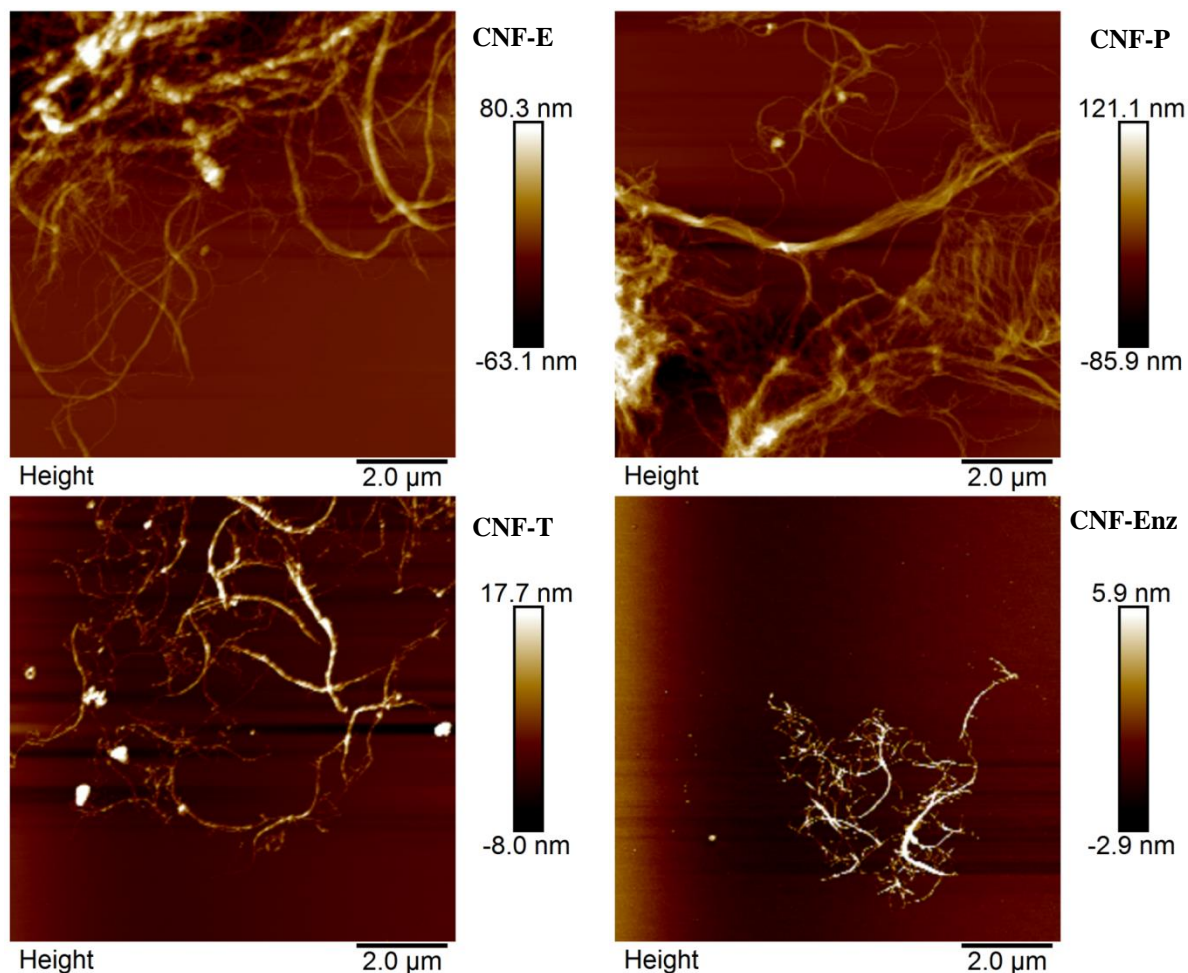
268 As expected, those CNF that required less energy to be fibrillated were those previously
269 enzymatically hydrolyzed.

270 The AFM images of the studied CNF (Figure 3) show that the CNF-P are the longest ones,
271 with some nanofibrills over 10 μm long and that the CNF-Enz are the shortest, under 2.5 μm .
272 AFM image of CNF-P shows a microfiber that with important internal fibrillation, showing
273 the nanofibrills inside aligned. However, the CNF-Enz is quite more degraded and they are
274 short, thinner and highly curled. Furthermore, they tend to form smaller and more compact
275 aggregates when they interact themselves. This does not affect the standard performance as
276 they are dispersed during highly intense stirring (3000 rpm, 1 h) in the virgin pulp without
277 fillers. All of the CNF are retained in the pure cellulose network due to the low porosity of the
278 filter used in the preparation of the sheets.

279 The depth scale indicate that the CNF-E and CNF-P contains nanofibrills up to 150 nm of
280 diameter that are fibrillated in thinner nanofibrills reaching diameters as low as 1.5 nm (as
281 shown by the analysis of the AFM images with nanoscope analysis software), most of them

282 around 6 -13 nm. However, CNF-T and CNF-Enz are much thinner. This agree with the
283 higher fibrillation yield and transmittance of CNF-Enz. In the case of CNF-T the presence of
284 non fibrous particles could reduce the transmittance and fibrillation yield.

285



286

287 Figure 3. AFM images of CNF. Concentration of solids 0.01%.

288

289 3.2. Effect of CNF on linting propensity

290 The effect of CNF-E, CNF-P, CNF-T and CNF-Enz on linting index was studied at 1.5, 3 and
291 5 wt.% to evaluate the optimum dose for each CNF (Figure 4). The addition of 20 wt.% of
292 PCC (total filler content of 16 wt.%) increased the linting index of the recycled pulp in 20.8%
293 compared to a recycled pulp without filler addition (total filler content of 14 wt.%). Besides,

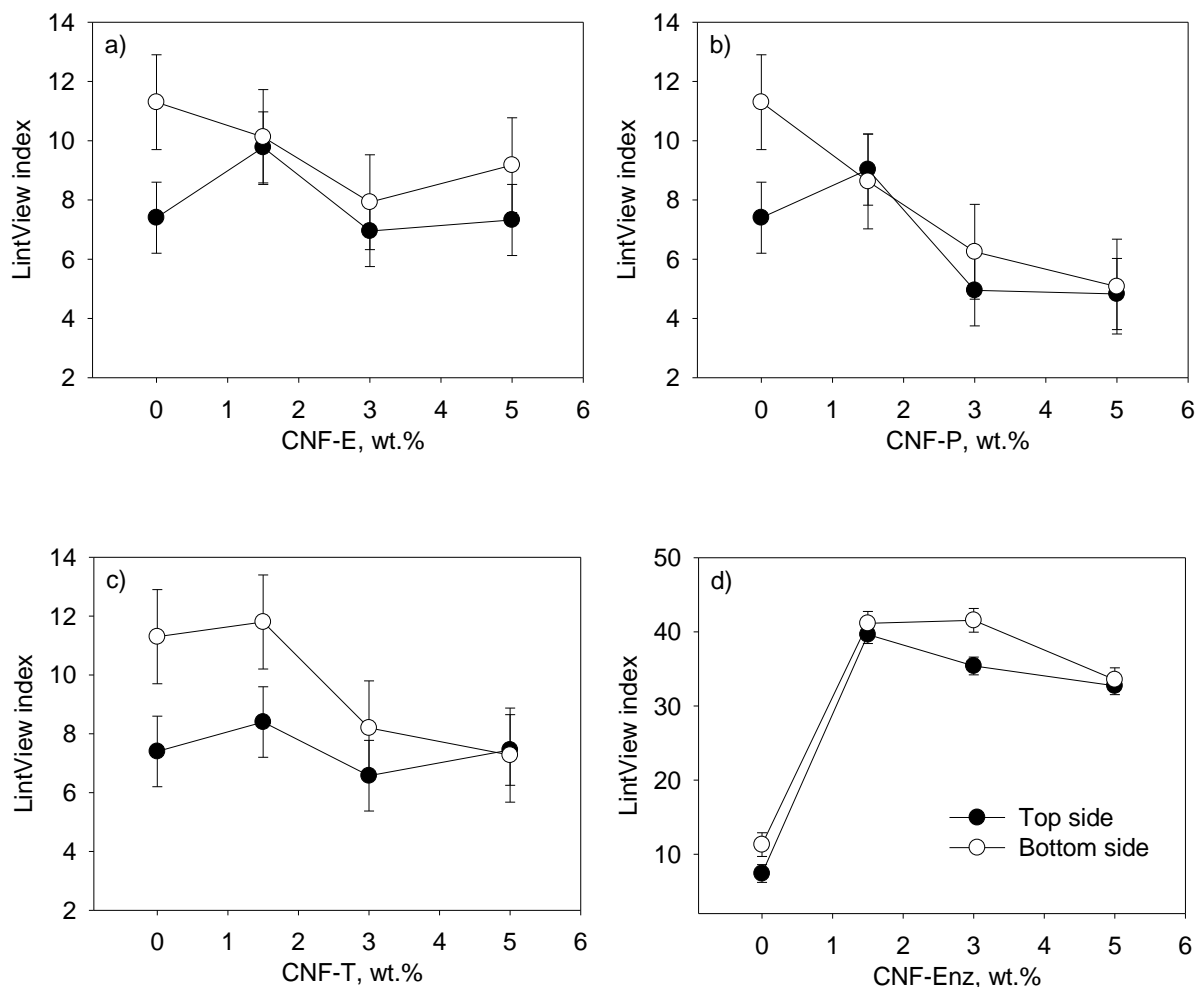
294 the presence of 20 wt.% extra fillers in the furnish increased the linting difference between
295 sides of the handsheet (Δ linting index botton-top = 4 units) compared to a recycled pulp
296 without any extra filler addition (Δ linting index botton-top = -0.5 units). Dewatering
297 conditions during the drainage of the pulp suspension to form the handsheet are responsible
298 for filler movement. The filler distribution in the handsheets formed with PCC filler is not
299 uniform along z-direction, increasing the amount of fillers from the top side to the bottom side
300 of the handsheet, which is contrary to the Fourdrinier paper machine (Haggblom-Ahnger et al.
301 1998; Hansen 1951; Montgomery 2010; Odell 2000). Therefore, higher linting propensity on
302 the bottom side of the handsheet was linked to the z-directional filler distribution in a paper
303 sheet (Balea et al. 2016a).

304 At any dose studied, CNF-E or CNF-P added to the recycled pulp reduced the
305 difference of linting between paper sides comparing with the reference (20 wt% of PCC and
306 without CNF addition), mainly when CNF-P was used. However, CNF-T only decreased this
307 linting two-sidedness at doses higher than 1.5 wt.%. CNF have a large specific surface area and
308 high aspect ratio and they form a network even in very dilute aqueous suspensions. Therefore,
309 it is likely that CNF can also effectively bind small particles such as fillers or fines reducing
310 the movement of them throught the handsheet and, thus, decreasing the two-sidedness effect.
311 This could explain the slight increase in linting in the top side when only 1,5% of CNF-P or
312 CNF-E was added. The presence of CNF increase the homogeneity of the filler content in the
313 sheet and this increase the filler concentration in the top side while decrease that on the botton
314 side. Since the linting is highly affected by the concentration of filler, the lintview index of
315 the top side increases. When the CNF dose increases to 3%, this effect is compensated by the
316 increase of binding between the fibers and fillers caused by the interactions with the CNF.

317 Although a dose of 1.5 wt% of CNF-E or CNF-P highly reduced the linting two-
318 sidedness of the handsheets, a mean reduction of 6% was only achieved when CNF-P was

319 used. Therefore, the lowest amount of CNF studied (1.5 wt%) was not enough to cause a
320 significant decrease of the linting index being the optimal dose 3 wt% of CNF among the
321 studied doses. A dose of 3 wt% of CNF reduced the mean linting between top and bottom
322 sides in 20%, 21% and 40% using CNF-E, CNF-T and CNF-P, respectively. The most
323 suitable CNF was the CNF-P achieving a linting reduction closed to 50% at a dose of 5 wt%.

324 The efficiency of CNF-T in controlling linting was much lower or even CNF-Enz have
325 a detrimental effect. CNF-T were much thinner than CNF-P and CNF-E and contained non
326 fibrous material. This affected to its efficiency and the addition of 1.5% of CNF-T did not
327 cause any significant effect on linting because it did not contain enough nanofibers able to
328 retain fillers in the sheet. CNF-Enz were, moreover, much shorter than the others and they
329 form small and compact aggregates difficult to disperse in the pulp. Therefore, their
330 interaction with the fibers is very limited and they are easily removed from the sheet by the
331 adhesive tape of the LintView equipment. This weak interaction could be due to the presence
332 of hemicellulose in the nanofibril surface, hemicellulose is not attacked by the Novozyme (Xu
333 et al., 2011). This interfere in the formation of hydrogen bonding index, which favours
334 fibrillation, but also, affect to the ability of CNF to interact with cellulose fibers (Boufi et al.,
335 2015). This also could explain why the cationic demand of CNF is quite higher than the
336 others, although they contains less carboxylic groups. NaOH cooking decreases the amount of
337 hydroxyl groups (Kumar et al, 2009) and, therefore, cationic demand decreases for the same
338 carboxylic groups content.

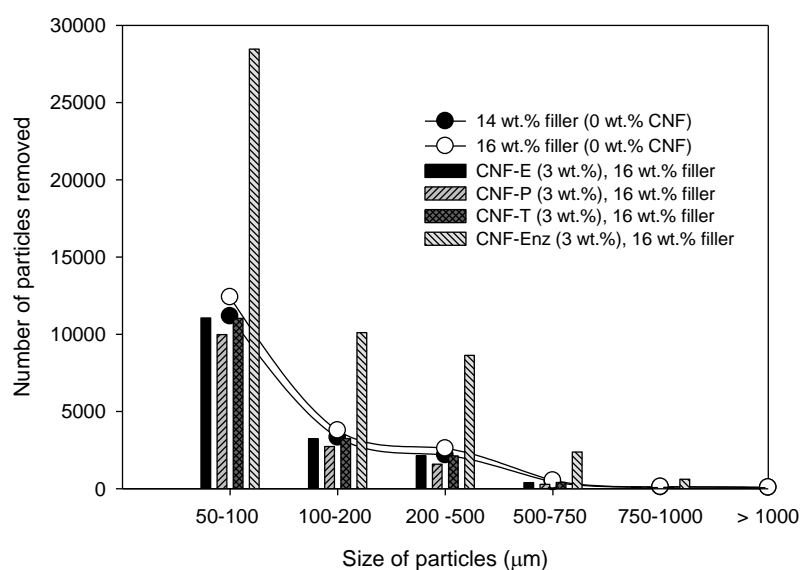


339
340

341
342 Figure 4. Effect of CNF from a) eucalyptus sawdust (CNF-E); b) pine sawdust (CNF-P); c)
343 triticale (CNF-T) and d) refined bleached kraft hardwood pulp (CNF-Enz) on linting index,
344 adding 20 wt.% PCC (total filler content of 16 wt.%).

345
346 The number of linting particles according to the particle size distribution was also
347 studied (Figure 5). According to previous studies (Balea et al. 2016a), linting tendency is
348 mainly due to particles in the interval from 100 to 500 μm , decreasing the number of particles
349 removed from the paper surface with the size of the particles. Addition of 20 wt.% of PCC
350 (that corresponds to a total filler content of 16 wt%) increased the number of lint particles, in
351 all intervals of particle size, in 10-20%; however, the presence of 3 wt.% of CNF highly
352 reduced the amount of lint particles. This reduction in lint particles was similar when CNF-E

353 and CNF-T was added into the recycled pulp, reaching the highest decreased in particles
 354 removed in the interval between 500 to 1000 μm . On the other hand, CNF-P highly decreased
 355 the loose tendency of the particles compared to CNF-E or CNF-T, especially for particles
 356 from 500 to 750 μm , which were 86% more bonded in the fiber net than those in the fiber net
 357 without any CNF addition.

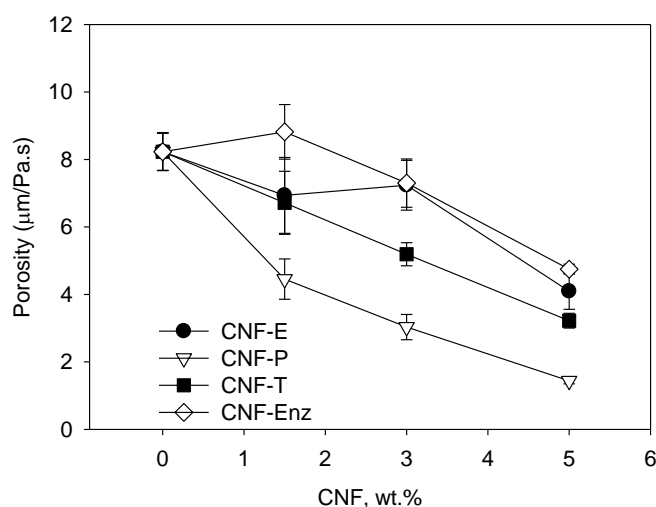


358
 359
 360
 361 Figure 5. Effect of filler content and type of CNF on the number of particles removed when
 362 there was not CNF in the pulp and when 3.0 wt.% CNF from eucalyptus, pine and triticale were
 363 added to the pulp. Addition of 20% of PCC (total filler content 16 wt.%).

364
 365 **3.3. Physical, mechanical and optical properties**

366 The three-component retention system added into the recycled pulp, with extra PCC addition
 367 of 20 wt%, increased the porosity of the sheet from 4.86 to 8.23 $\mu\text{m}/\text{Pa.s}$. However, porosity
 368 was reduced in presence of CNF (Figure 6). The more amount of CNF, the more decrease in
 369 porosity was achieved. This result was expected because CNF fill the free space between
 370 fibers and block the pores (Balea et al. 2016c; Delgado-Aguilar et al. 2014; González et al.
 371 2012; González et al. 2013), which were more noticeable by using CNF-P, which indicates

372 that CNF-P are easier to retain in the sheet, as it was expected due to their longest length.
 373 Reduction in porosity was linealy correlated with increasing doses of CNF-T or at doses
 374 higher than 1.5 wt.% in case of CNF-P. The presence of CNF-E also reduced the porosity of
 375 the sheet but to a lesser extent when doses below 5 wt.% were added to the recycled pulp.
 376 CNF-Enz were not retained in the sheet unless 3% or higher amount of CNF-Enz were added
 377 as shown by the values of porosity, which do not decrease with CNF-Enz addition. This is due
 378 to the difficult dispersion of CNF-Enz in the pulp and its low interaction with fibers and
 379 fillers. It has been observed an interaction between CNF and PCC during the mixing of CNF
 380 with PCC in water leading to small flocs, however, that interaction was not observed in the
 381 case of CNF-Enz. Furthermore, the difficult dispersion of CNF-Enz compact aggregates and
 382 its low size make it easy to pass through the fiber network and the wire with the water.



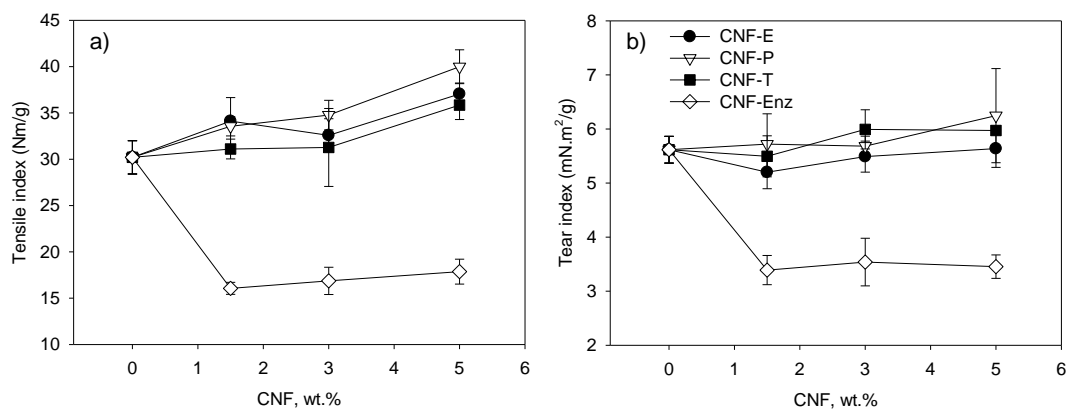
383
 384 Figure 6. Effect of CNF-E, CNF-P, CNF-T and CNF-Enz dose on porosity, adding 20 wt.%
 385 PCC (total filler content of 16 wt%).

386
 387 Besides the effect of low-cost CNF on linting propensity of the recycled paper, their
 388 effect on tensile and tear indexes were also assessed (Figure 7). At low CNF doses (1.5 wt.%),
 389 similar patterns were observed for CNF-P and CNF-E, obtaining the same increase in tensile

390 index. At the optimal CNF dose for linting control (3 wt.%), the tensile index increased in
391 15.1%, 7.8% and 3.5%, for CNF-P, CNF-E and CNF-T, respectively. Further increase in
392 tensile index was achieved at 5 wt.% CNF dose, being the maximum increase 32.4% when
393 CNF-P was used compared to the reference without CNF. Therefore, CNF-P provided better
394 results than CNF-E and CNF-T at doses higher than 1.5 wt%.

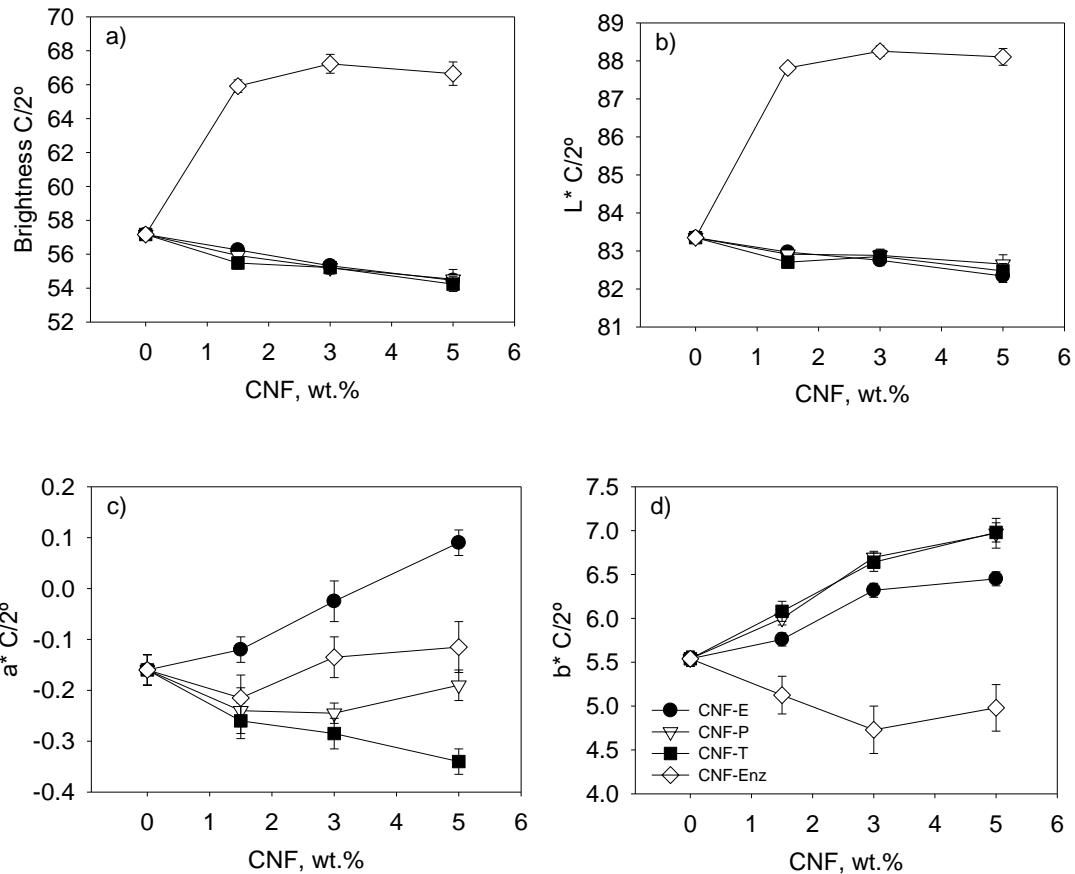
395 The effects of CNF-E, CNF-P and CNF-T on tear index were also measured (Figure
396 7b). At low CNF-E dose, tear index decreased 7.73% but higher doses slightly reduced the
397 detrimental tear index effect. However, CNF-T increased tear index by 6.5% when doses
398 higher than 1.5 wt.% were added to the furnish. In the case of CNF-P, tear index did not
399 change considering the value of the reference pulp at doses below 5 wt.%, but the tear index
400 increased over 11% compared to the recycled pulp without CNF at the highest dose studied of
401 CNF-P. These results are according to previous studies and the relationship between tear
402 index and CNF addition is unclear, in spite of the extensive studies performed, since some
403 reports show an increase in tear index when CNF were added (González et al. 2012; Silva et
404 al. 2010), whereas others report a decrease (Balea et al. 2016b; Delgado-Aguilar et al. 2014;
405 Petroudy et al. 2014). Therefore, not only the amount and the type of CNF, based on its
406 cellulose source and production method, but also the origin of the fibers used in the furnish
407 influence the effects on this property.

408 The addition of CNF-Enz decreased both tensile and tear index, which indicates that it
409 interferes in the hydrogen bonding among fibers.



410
 411 Figure 7. Effect of CNF-E, CNF-P, CNF-T and CNF-Enz dose on a) tensile index and b) tear
 412 index, adding 20 wt.% PCC (total filler content of 16 wt.%).

413
 414 Optical properties of the paper must be also considered when low-cost CNF were
 415 added to the recycled pulp (Figure 8) due to the reduced quality of these CNF. The $L^*a^*b^*$
 416 color coordinates were measure to evaluate optical properties, adopted by the Commission
 417 Internationale d'Eclairage (CIE). In the chromaticity system $L^*a^*b^*$, the color perception is
 418 uniform which means that Euclidean distance between two colors corresponds approximately
 419 to the color difference perceived by the human eye. Increasing additions of CNF reduced
 420 brightness and luminance (L^*), obtaining a reduction of 3.4% and 0.6%, respectively, at 3
 421 wt.% of CNF (Figures 8a and 8b). The chromatic coordinate a^* were highly depend on the
 422 type of CNF (Figure 8a). Addition of CNF-E increased a^* color getting recycled paper sheets
 423 more reddish. However, CNF-T decreased a^* color and CNF-P had not an important impact
 424 on this property with a reduction from -0.16 to -0.2 independently of the CNF-P dose added to
 425 the furnish. Chromatic coordinate b^* increased in presence of CNF (Figure 8d). Moreover, the
 426 shape of the curves, b^* vs. CNF dose, was quite similar for all CNF studied, where b^* color
 427 linearly increased with CNF addition at doses lower than 3 wt.%. followed by smooth rise
 428 stage. The yellowish tendency of the low-cost CNF is linked to the residual lignin present in
 429 the CNF. Because of that, brightness and L^* increased with the presence and content of CNF-
 430 Enz, as it does not have lignin.



431

432

433 Figure 8. Effect of CNF-E, CNF-P and CNF-T dose on a) ISO brightness, b) L*, c) a* and d)
 434 b*, adding 20 wt.% PCC (total filler content of 16 wt%).

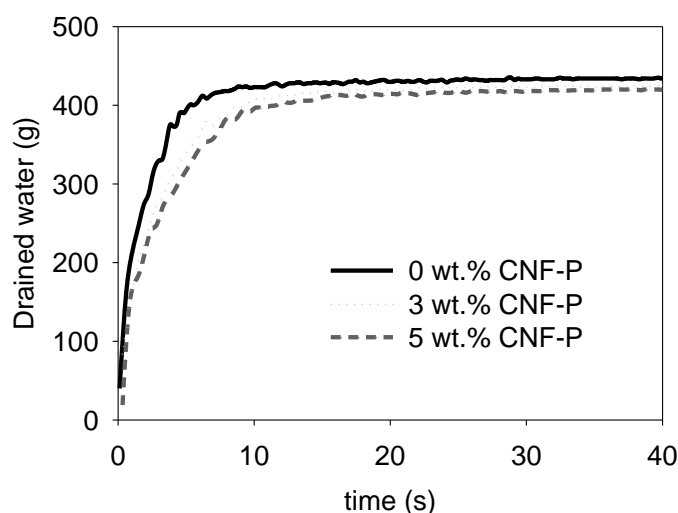
435

436 **3.4. Drainage and retention analysis**

437 Once CNF-P was selected as the most appropriate CNF studied of all considered, in terms of
 438 linting control and mechanical properties, the effect on drainage time and solid retention was
 439 evaluated.

440 Reference experiments were performed without CNF addition, being the drainage time
 441 of the recycled pulp highly reduced in presence of the retention system. However, the drainage
 442 times increased by increasing CNF-P dose to the recycled pulp (Figure 9). That was the
 443 expected behavior for CNF addition on drainage time because CNF block pores between fibers
 444 and also absorb water that cannot be drained.

445 In order to easily compare drainage results, a normalized drainage time that corresponds
446 to 350 g of drained water (W350) was considered. In absence of retention system and CNF,
447 W350 was 67 s but this drainage time was highly reduced by 94.7% (W350=3.54 s) when the
448 retention system was added to the recycled pulp. The addition of CNF-P did not affected total
449 retention of solids (over 97%), although the amount of water drained was lower, but increased
450 W350 to 5.54 s and 6.46 s, at 3 wt.% and 5 wt.% of CNF-P, respectively, using retention system.



451
452 Figure 9. Effect of CNF-P dose on drainage time of recycled pulp (total filler content of 16
453 wt.%), expressed as drained water versus time.

454 455 **4. CONCLUSIONS**

456 CNF were successfully produced from eucalyptus, pine and triticale residues using a low-cost
457 manufacturing process based on soda-antraquinone cooking followed by delignification of the
458 cellulose residues before mechanical homogeneization. This production method reduced
459 processing costs because of decreased in energy consumption by avoiding chemical and/or
460 enzymatic pre-treatments.

461 The low-cost CNF have a great potential as linting control agents and strength additives
462 due to the mechanical properties enhancement in high-filler recycled papers. A dose of 3 wt.%

463 of CNF reduced the linting propensity 20%, 21% and 40% using low-cost CNF obtained from
464 eucalyptus, triticale and pine residues, respectively. 5 wt.% of CNF produced from pine residue
465 decreased linting propensity near 50% and increased tensile index 32.4%. Moreover, the
466 retention system was not highly affected by CNF addition. The addition of enzymatically
467 hydrolyzed CNF increased linting index and decreased both tensile and tear index because they
468 form small and compact aggregates difficult to disperse in the pulp which limited their
469 interaction with the fibers.

470 Overall, low-cost CNF are potential agents for a scaled up production in papermaking
471 industry.

472

473 **ACKNOWLEDGEMENTS**

474 The authors wish to thank the Economy and Competitiveness Ministry of Spain for the
475 support of the project with reference CTQ2013-48090-C2-1-R. The authors also thank to
476 International Paper (Fuenlabrada, Spain) for their support.

477

478 **References**

- 479 Alemdar A, Sain M (2008) Isolation and characterization of nanofibers from agricultural
480 residues - Wheat straw and soy hulls *Bioresource Technology* 99:1664-1671
481 doi:10.1016/j.biortech.2007.04.029
- 482 Amiri R, Begin B, Deshaies S, Mozaffari S (2004) Effects of wood and pulp quality on linting
483 propensity *Pulp & Paper-Canada* 105:23-29
- 484 Aspler J, Jong J, Manfred T (2012) Benchmarking paper machine influence on linting and piling
485 J-for-Journal of Science & Technology for Forest Products and Processes 2:32-39
- 486 Balea A, Blanco A, Merayo N, Negro C (2016a) Effect of nanofibrillated cellulose to reduce
487 linting on high filler-loaded recycled papers *Appita Journal* 69:148-156

488 Balea A, Merayo N, Fuente E, Delgado-Aguilar M, Mutje P, Blanco A, Negro C (2016b)
489 Valorization of corn stalk by the production of cellulose nanofibers to improve recycled
490 paper properties *BioResources* 11:3416-3431

491 Balea A, Merayo N, Seara M, Fuente E, Blanco A, Negro C (2016c) Effect of NFC from
492 organosolv corn stalk pulp on retention and drainage during papermaking *Cell Chem*
493 *Technol* 50 377-383

494 Batchelor W, Sudarno A, Gujjari C, Banham P (2009) Fundamental studies of linting in offset
495 printing of newsprint. *Advances in Pulp and Paper Research*, Oxford 2009, Vols 1-3.
496 *Pulp & Paper Fundamental Research Society*, Bury

497 Boufi S, Gandini A. (2015) Triticale Crops Residue: A Cheap Material for High Performance
498 Nanofibrillated Cellulose. *RSC Advances*, 5(5), 3141-3151

499 Brouillette F, Morneau D, Chabot B, Daneault C (2006) Evaluation of new lint reduction
500 additives in wood-containing paper manufacturing *Pulp & Paper-Canada* 107:47-50

501 Carrasco F, Mutje P, Pelach MA (1996) Refining of bleached cellulosic pulps: Characterization
502 by application of the colloidal titration technique *Wood Sci Technol* 30:227-236

503 Delgado-Aguilar M, González I, Pelach MA, De La Fuente E, Negro C, Mutje P (2014)
504 Improvement of deinked old newspaper/old magazine pulp suspensions by means of
505 nanofibrillated cellulose addition *Cellulose* 22:789-802

506 Delgado-Aguilar M, Gonzalez I, Tarres Q, Alcala M, Pelach MA, Mutje P (2015) Approaching
507 a Low-Cost Production of Cellulose Nanofibers for Papermaking Applications
508 *BioResources* 10:5345-5355

509 Eriksen O, Syverud K, Gregersen O (2008) The use of microfibrillated cellulose produced from
510 kraft pulp as strength enhancer in TMP paper *Nord Pulp Paper Res J* 23:299-304

511 Espinosa E, Tarres Q, Delgado-Aguilar M, Gonzalez I, Mutje P, Rodriguez A (2016) Suitability
512 of wheat straw semichemical pulp for the fabrication of lignocellulosic nanofibres and

513 their application to papermaking slurries *Cellulose* 23:837-852 doi:10.1007/s10570-
514 015-0807-8

515 González I, Boufi S, Pèlach MA, Alcalà M, Vilaseca F, Mutjé P (2012) Nanofibrillated
516 cellulose as paper additive in eucalyptus pulps *Bioresources* 7:5167-5180

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

520 Gratton MF, Frigon P (2008) Predicting lint propensity of paper at the mill: a test that works
521 *Appita Journal* 61:284-284

522 Gujjari C, Batchelor W, Sudarno A, Banham P (2009) The relationship between tack and linting
523 in offset printing of newsprint grades *Tappi J* 8:4-9

524 Haggblom-Ahnger UM, Pakarinen PI, Odell MH, Eklund DE (1998) Conventional and
525 stratified forming of office paper grades *Tappi J* 81:149-158

526 Hansen E (1951) The distribution of filler in paper *Tappi* 34:180-185

527 Heintze HU (2006) Offset lint testing: An overview of printing options and issues *Pulp & Paper-*
528 *Canada* 107:30-33

529 Holik H (2006) *Handbook of Paper and Board* Edited by Wiley

530 Johansson C et al. (2012) Renewable fibers and bio-based materials for packaging applications
531 - a review of recent developments *BioResources* 7:1-47

532 Kumar R, Mago G, Balan V, Wyman CE (2013) Physical and chemical characterizations of
533 corn stover and poplar solids resulting from leading pretreatment technologies.
534 *Bioresources Technology*, 100: 3946-3962.

535 Lestiani R, Batchelor W, Banham P (2013) Investigation of the performance of a lint camera
536 system in identifying lint using image analysis *Appita Journal* 66:299-305

537 Lestiani R, Batchelor W, Banham P (2014) Effect of paper and printing press variables on the
538 rates of adhesion failure in the liting of offset printing J Adhes Sci Technol 28:1935-
539 1948 doi:10.1080/01694243.2014.929517

540 Liu A, Berglund LA (2012) Clay nanopaper composites of nacre-like structure based on
541 montmorillonite and cellulose nanofibers-Improvements due to chitosan addition
542 Carbohydr Polym 87:53-60 doi:10.1016/j.carbpol.2011.07.019

543 Liu AD, Walther A, Ikkala O, Belova L, Berglund LA (2011) Clay Nanopaper with Tough
544 Cellulose Nanofiber Matrix for Fire Retardancy and Gas Barrier Functions
545 Biomacromolecules 12:633-641 doi:10.1021/bm101296z

546 McDonald JD, Tchepel MV (2010) The effect of dryer section operation on the liting
547 propensity of newsprint Appita Journal 63:258-258

548 Montgomery J (2010) The Role of Suction Boxes on Forming Section Retention and Filler
549 Migration. The Univeristy of British Columbia

550 Odell MH (2000) Paper structure engineering Appita Journal 53:371-377

551 Osong SH, Norgren S, Engstrand P (2016) Processing of wood-based microfibrillated cellulose,
552 and applications relating to papermaking: a review Cellulose 23:93-123

553 Paakko M et al. (2007) Enzymatic hydrolysis combined with mechanical shearing and high-
554 pressure homogenization for nanoscale cellulose fibrils and strong gels
555 Biomacromolecules 8:1934-1941 doi:10.1021/bm061215p

556 Petroudy SRD, Syverud K, Chinga-Carrasco G, Ghasemain A, Resalati H (2014) Effects of
557 bagasse microfibrillated cellulose and cationic polyacrylamide on key properties of
558 bagasse paper Carbohydrate Polymers 99:311-318 doi:10.1016/j.carbpol.2013.07.073

559 Rouger J, Mutje P (1984) Correlation between the cellulose fibers beating and the fixation of a
560 soluble cationic polymer British Polymer Journal 16:83-86 doi:10.1002/pi.4980160207

561 Saito T, Kimura S, Nishiyama Y, Isogai A (2007) Cellulose nanofibers prepared by TEMPO-
562 mediated oxidation of native cellulose *Biomacromolecules* 8:2485-2491
563 doi:10.1021/bm0703970

564 Sehaqui H, Allais M, Zhou Q, Berglund LA (2011) Wood cellulose biocomposites with fibrous
565 structures at micro- and nanoscale *Compos Sci Technol* 71:382-387
566 doi:10.1016/j.compscitech.2010.12.007

567 Sehaqui H, Liu AD, Zhou Q, Berglund LA (2010) Fast Preparation Procedure for Large, Flat
568 Cellulose and Cellulose/Inorganic Nanopaper Structures *Biomacromolecules* 11:2195-
569 2198 doi:10.1021/bm100490s

570 Silva DD et al. Impact of micro/nanofibrillated cellulose preparation on the reinforcement
571 properties of paper and composites films. In: *Tappi Nano*, 2010.

572 Siro I, Plackett D (2010) Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review
573 *Cellulose* 17:459-494 doi:10.1007/s10570-010-9405-y

574 Spence KL, Venditti RA, Rojas OJ, Habibi Y, Pawlak JJ (2011) A comparative study of energy
575 consumption and physical properties of microfibrillated cellulose produced by different
576 processing methods *Cellulose* 18:1097-1111 doi:10.1007/s10570-011-9533-z

577 Stelte W, Sanadi AR (2009) Preparation and Characterization of Cellulose Nanofibers from
578 Two Commercial Hardwood and Softwood Pulps *Ind Eng Chem Res* 48:11211-11219
579 doi:10.1021/ie9011672

580 Sudarno A, Batchelor W, Banham P, Gujjari C (2007) Investigation of the effect of press and
581 paper variables on linting during the offset printing of newsprint *Tappi J* 6:25-31

582 Svedberg A, Lindstrom T (2012) Improvement of the retention-formation relationship using
583 three-component retention aid systems *Nord Pulp Paper Res J* 27:86-92

584 Taipale T, Osterberg M, Nykanen A, Ruokolainen J, Laine J (2010) Effect of microfibrillated
585 cellulose and fines on the drainage of kraft pulp suspension and paper strength *Cellulose*
586 17:1005-1020 doi:10.1007/s10570-010-9431-9

587 Wang B, Sain M (2007) Isolation of nanofibers from soybean source and their reinforcing
588 capability on synthetic polymers *Compos Sci Technol* 67:2521-2527
589 doi:10.1016/j.compscitech.2006.12.015

590 Wood J, Zhang X, Chagaev O, Stationwala M, Goel K, Shallhorn PM, Beaulieu S (2000) The
591 effect of various mechanical and chemical treatment of ray cells on sheet properties and
592 linting *Pulp & Paper-Canada* 101:83-87

593 Wood JR, McDonald JD, Ferry P, Short CB, Cronin DC (1998) The effect of paper machine
594 forming and pressing on offset linting - Forming and consolidation in the presses
595 strongly influence sheet linting *Pulp & Paper-Canada* 99:53-59

596 Xu, Feng. Enzymatic degradation of lignocellulosic biomass. Edited by Tao, Junhua,
597 Kazlauskas, Romas. *Biocatalysis for Green Chemistry and Chemical Process*
598 *Development* (2011), 361-390.

599

600



PUBLICACIÓN IX

A Balea, M. C. Monte, C. Negro, A. Blanco

Application of cellulose nanofibers to remove water-based flexographic inks from wastewaters

Environmental Science and Pollution Research

DOI: 10.1007/s11356-016-8257-x

Application of cellulose nanofibers to remove water-based flexographic inks from wastewaters

Ana Balea¹ · M. Concepción Monte¹ · Elena de la Fuente¹ · Carlos Negro¹ · Ángeles Blanco¹

Received: 18 August 2016 / Accepted: 13 December 2016
© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2016

Abstract Water-based or flexographic inks in paper and plastic industries are more environmentally favourable than organic solvent-based inks. However, their use also creates new challenges because they remain dissolved in water and alter the recycling process. Conventional deinking technologies such as flotation processes do not effectively remove them. Adsorption, coagulation/flocculation, biological and membrane processes are either expensive or have negative health impacts, making the development of alternative methods necessary. Cellulose nanofibers (CNF) are biodegradable, and their structural and mechanical properties are useful for wastewater treatment. TEMPO-oxidised CNF have been evaluated for the decolourisation of wastewaters that contained copper phthalocyanine blue, carbon black and diarylide yellow pigments. CNF in combination with a cationic polyacrylamide (cPAM) has also been tested. Jar-test methodology was used to evaluate the efficiency of the different treatments and cationic/anionic demand, turbidity and ink concentration in waters were measured. Results show that dual-component system for ink removal has a high potential as an alternative bio-based adsorbent for the removal of water-based inks. In addition, experiments varying CNF and cPAM concentrations were performed to optimise the ink-removal process. Ink concentration reductions of 100%, 87.5% and 83.3% were achieved for copper phthalocyanine blue, carbon black and diarylide yellow pigments, respectively. Flocculation studies carried out show the decolourisation mechanism during the

dual-component treatment of wastewaters containing water-based inks.

Keywords Cellulose nanofibers · Flexographic inks · Cationic polyacrylamide · Ink removal · Turbidity · Cationic demand

Introduction

Recycling printing plastic and paper products from industrial waste streams is gaining importance owing to the demand for raw materials, environmental concerns, solid waste considerations and circular economy objectives. For environmental and health reasons, the use of traditional organic ink solvents has gradually been replaced by water and non-volatile products. Nevertheless, water-based inks can also become an ecological and recycling problem because they remain dissolved in the process water. Although ink manufacturers have made efforts to produce deinkability and recyclability inks, new deinking strategies are still necessary to remove water-based ink from wastewaters.

In the last years, several studies have been conducted for inks removal using different treatments. Adsorption is the most frequent process employed for the treatment of coloured effluents, using activated carbon (Wu et al. 2001a; Yang and Al-Duri 2001; Noonpui et al. 2010), resins (Karcher et al. 2002; Greluk and Hubicki 2013), agricultural and wood wastes (Annadurai et al. 2002; Robinson et al. 2002; Noonpui et al. 2010; Adegoke and Bello 2015), microorganisms (Fu and Viraraghavan 2003; Aksu et al. 2008) or biopolymers (Wu et al. 2001b; Roussy et al. 2005; Raval et al. 2016). However, this process usually comprises a simple transfer of pollutant from a dispersed phase to a concentrated one. The necessity to control the discharge of these loaded

Responsible editor: Philippe Garrigues

✉ Ángeles Blanco
ablanco@ucm.es

¹ Department of Chemical Engineering, Complutense University of Madrid, Avd. Complutense s/n, 28040 Madrid, Spain

material and the use of expensive materials sometimes makes the process not viable. Photochemical and catalytic degradation processes also remove inks (Arslan and Balcioglu 2001; Genc 2004), but these oxidation processes may cause pollution hazards since, in some cases, the products generated during the oxidation are more hazardous for the environment than the original contaminants. Coagulation/flocculation are shown to be simpler and more cost-effective, but the use of metal compounds such as aluminium, copper or bromide (Songsiri et al. 2002; Gecol et al. 2003; Kacha et al. 2003; Kim et al. 2004; Fernandez and Hodgson 2013) is controversial due to the possible impact on cancer or Alzheimer diseases.

Therefore, wastewater treatments are still important for printing and plastic industries due to the straighten regulations (Noonpui et al. 2010) and, new bio-technologies are needed for water-based ink removal.

Recent advances in nanoscale science suggest that many of the current water treatment problems might be solved or greatly ameliorate by using cellulose nanofibers (CNF) (Carpenter et al. 2015). The main advantages of CNF are their high potential availability, renewable nature, biodegradability, non-abrasive properties, high specific strength and safer handling (Besbes et al. 2011). CNF can be produced from different cellulose sources, when virgin fibres are the primary raw material (Taipale et al. 2010; Gonzalez et al. 2012; Liimatainen et al. 2013), using mechanical treatments or a combination of chemical, enzymatic and mechanical treatments. Chemical and enzymatic pre-treatments reduce the energy of the mechanical process to obtain CNF from 100 kWh/kg, for unmodified cellulose preparations, to 1–2 kWh/kg, depending on the extent of the pre-treatment (Isogai 2009; Siro and Plackett 2010) and allow to obtain high CNF quality. One of the most widely used chemical pre-treatment is TEMPO (2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy)-mediated oxidation (Nechyporchuk et al. 2016). As a result, the cellulose fibre structure can easily be disintegrated to individual nanofibrils due to repulsive forces among the ionised carboxylates (Saito et al. 2007; Isogai et al. 2011). However, some recent studies show that the market prices of the chemicals used in the oxidation process, mainly the TEMPO catalyst, increase the CNF production cost. Thus, the cost to achieve a 75% increase in breaking length by the addition of TEMPO-oxidised CNF was around 4 €/kg of paper. Therefore, further studies should be carried out to obtain CNF at lower cost (Delgado-Aguilar et al. 2015).

Moreover, the high aspect ratio, nanometre width and the high negative charge may impart CNF a high bridging ability, thus constituting a pseudo-microparticle system with cationic polymers that retains small particles, such as fillers, by inducing flocculation among them (Jin et al. 2014).

However, very few studies on the use of CNF as a water chemical have been published. Most of them focussed on functionalising the CNF surface to increase the binding efficiency of pollutants (Yang et al. 2014) and oils (Korhonen

et al. 2011; Zhang et al. 2014). TEMPO-oxidised cellulose nanofibers have been used for the adsorption of various metals from aqueous solutions, most efficiently with lead, calcium and silver (Saito and Isogai 2005; Carpenter et al. 2015). From the literature, no reports were found on the use of CNF for water-based ink removal.

Therefore, an alternative method for flexographic inks removal based on TEMPO-oxidised cellulose nanofibers alone or in combination with cPAM has been developed and validated with three of the most commonly flexographic inks with a different core chemical structure (copper phthalocyanine blue, carbon black and diarylide yellow pigments) used in printing paper and plastic products. The efficiency of the treatments has been studied using the Jar-test methodology by measuring cationic/anionic demand, turbidity and ink concentration in the treated water. Several experiments varying CNF and cPAM concentrations were performed to optimise the ink-removal process.

Experimental

Materials

Synthetic water-based ink solutions were prepared using copper phthalocyanine blue, carbon black and diarylide yellow pigments. Their maximum wavelength (λ_{\max}) were 615, 500 and 440 nm, respectively.

CNF were obtained from never dried refined *Eucalyptus globulus* bleached kraft pulp, manufactured by Torraspapel, S.A. (Spain). CNF were obtained by TEMPO-mediated oxidation, by using 5 mmol of NaClO/g of dry pulp. The oxidation conditions were those described by Saito et al. (Saito et al. 2007). Once the pulp was oxidised, a filtration cleaning process was performed using distilled water to reach a pH value around 7. Finally, six steps of homogenisation at 600 bar were applied in a laboratory homogeniser PANDA PLUS 2000 manufactured by GEA Niro Soavy (Parma, Italy). CNF were characterised by determining nanofibrillation yield, carboxylated groups, cationic demand (CD), transmittance (T) and polymerisation degree (PD) according to Balea et al. (2016). Table 1 lists the properties of the synthetic water-based ink solutions and the CNF used in this study.

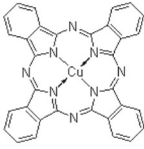
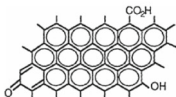
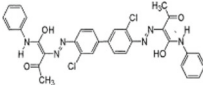
Linear cationic polyacrylamide (cPAM) polymer was kindly supplied by AQUA+TECH Switzerland. cPAM has a charge density of 1.3×10^{-3} eq/g and a molecular weight of 13 MDa.

Methods

Jar-test methodology

The experiments to assess the efficiency of the different treatments were carried out using a Jar-test methodology. A sample

Table 1 Characteristics of flexographic ink solutions and CNF

Name (Nomenclature in the text)	Core structure	Synthetic water-based ink solution				
		Concentration	pH	λ	CD	Turbidity
		ppm		$\mu\text{S/cm}$	$\mu\text{eq/L}$	NTU
Copper phthalocyanine blue (Blue ink)		4.5	5.73	13.67	10.93	10.60
Carbon Black (Black ink)		2.0	5.71	22.80	9.33	31.30
Diarlyide yellow pigment. Yellow 12 (Yellow ink)		24.0	4.26	40.90	57.0	30.69

Name (Nomenclature in the text)	Cellulose nanofibers				
	Carboxylic groups	Yield	PD	CD	T (800nm)
	mmol/g	%	monomer units	$\mu\text{eq/g}$	%
Cellulose nanofibers (CNF)	0.59	>95	440	1139	94.8

volume of 200 mL of the synthetic water-based ink solution was used. The additive was added to the sample and stirred for 30 min at 200 rpm followed by slow stirring at 40 rpm for 10 min. Then the sample was left 60 min to settle (Arsad and Ngadi 2014). This method was repeated when another additive was added. Finally, the supernatant was collected. Cationic/anionic demand, absorbance and turbidity were measured by duplicate. The average error between replicates was always under 5%. Ink concentration was calculated from the calibration ink curves plotting absorbance as a function of various concentrations of each synthetic water-based ink solutions.

In all cases, the preservation of the samples, the analyses and the measurements were performed according to the

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA-AWWA-WEF, 2005).

FBRM methodology

The evolution of the flocculation processes was monitored in real time by using a focused beam reflectance measurement probe (FBRM) M500L supplied by Mettler Toledo (Columbus, USA). This device provides a chord length distribution of the suspended solids and the aggregates in the pulp suspension. A laser diode generates a laser beam, which is focused in a point at the end of the probe, just near the external surface of the sapphire window, which is at the end of the probe. The focal point moves at a high translational speed

(2 m/s) in a circular path. When particles intercept the focal point path, light is reflected back to the detector, which receives the light pulses, the chord length of the each detected particle is calculated from the time duration of the light pulse and the translational speed of the focal point. Thousands of particles can be detected each second. Therefore, thousands of chord lengths can be measured and recorded per second, producing a histogram in which the number of detected counts is sorted into 90 chord length bins over an interval from 0.5 to 1000 μm (Blanco et al. 2002).

In a typical flocculation trial, the FBRM probe was placed in the ink solution stirred at 200 rpm and 2.4 g of CNF hydrogel was added and dispersed at 200 rpm during 30 min. After that, stirring was reduced at 40 rpm and, after 10 min, cPAM was added. This caused the flocculation of the particles in suspension, which is monitored on real time by means of the chord length distribution. Trials were also carried out without ink, and with the inverse addition order. In the last case, the FBRM probe was placed in the ink solution stirred at 200 rpm and cPAM was added to the solution. After 30 min, 2.4 g of CNF hydrogel was added and dispersed at 200 rpm during 30 min. After that, stirring was reduced at 40 rpm during 10 min.

Results and discussion

Selection of the water-based ink removal system

By Jar-test methodology, single and dual-component systems were examined for water-based ink removal using the same dose for each additive (0.01 wt.%) (Fig. 1). Although CNF have shown to be efficient in water treatment technologies (Carpenter et al. 2015), this was not the case for the removal of water-based inks when CNF were used as a single-component system. However, the turbidity and ink removal results obtained by adding the negatively charge nanofibers alone suggest that a weak interaction was induced (Liu et al. 2003). On the other hand, the addition of cPAM only reduced water turbidity by 18.5% and ink concentration by 68.2% in yellow ink. The cPAM-based treatment was the most suitable for yellow ink removal (164 mg ink removal/g of treatment) but was significantly less effective for blue and black ink particles (3.74 and 1.65 mg ink removal/g of treatment). This can be due to the chemical structure of the inks. The open structure of yellow ink and the high electronic density of the oxygen atoms in the extremes of the molecule enhance the interaction with the cationic charges of cPAM. Printing paper and plastic products use a four-colour process (cyan-magenta-yellow-black) or multi-colour ink printing; therefore, the most suitable ink removal process must be efficient for different colour inks.

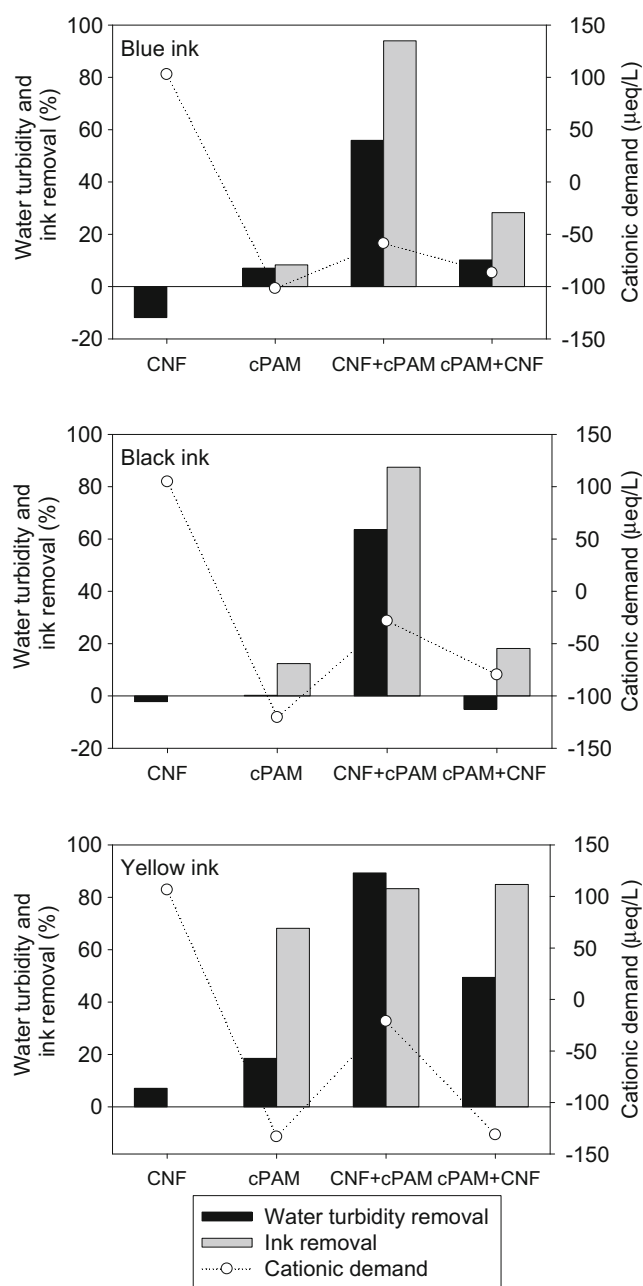


Fig. 1 Water turbidity removal, ink removal and cationic demand of the supernatant of three flexographic inks after treatments with CNF and cPAM, using the same dose for each additive (0.01 wt.%)

Surprisingly, the addition order of the additives in the dual-component system highly affected the ink removal behaviour. The addition of cPAM before CNF was less effective than the addition of cPAM after the nanofibers. CNF + cPAM was the best treatment and it has shown to highly reduce ink concentration: 94% for blue, 87.5% for black and 83.3%, for yellow inks. In addition, water turbidity removal was around 60% for blue and black inks and nearly 90% for yellow ink. Therefore, CNF + cPAM was the most efficient treatment to remove blue and black ink particles (21.13 and 8.82 mg ink removal/g of treatment).

When cPAM followed by CNF treatment was used, blue and black inks reduced turbidity by 28.3% and 18.2%, respectively. However, higher turbidity and ink concentration removals were observed in yellow ink samples with cPAM + CNF treatment compared with the other water-based ink solutions. Addition of CNF after cPAM to the yellow ink solution increased the ink-removal process by 41.1% in turbidity (49.4% total turbidity reduction) and 52.7% in ink concentration (84.94% total ink concentration reduction) compared with the single-component cPAM system.

Some references related to retention systems in papermaking industry combine a cationic polymer of high molecular weight (cPAM or cationic starch) with an anionic microparticle (bentonite or colloidal silica). Recent results reported by Jin et al. (2014) shown that cPAM followed by TEMPO-oxidised CNF constitute a pseudo-microparticle retention system of kaolin clay particles, where turbidity was reduced more than 65% when 0.01 wt.% CNF was added after 0.02 wt.% cPAM. However, for water-based inks removal the optimum treatment was the dual-component system CNF + cPAM. Flocculation studies have been carried out to better understanding the mechanism decolourisation process. The flocculation results are shown later.

According to the removal parameters studied, blue and black ink solutions had similar responses to each treatment. Yellow ink solutions had higher ink and turbidity removal compared with the other water-based ink solutions, regardless of the treatment applied. This is due to the ability of the yellow ink molecules to interact to cPAM, as shown by the high removal efficiency of yellow ink when cPAM was used (Fig. 1).

Another important parameter to consider after treatments is the charge of the supernatant fraction expressed by CD (Fig. 1). Surface charge of the fibres, conformational behaviour of the cationic polymer on the surfaces and the number of extended parts of the cationic polymer all affect the adsorption of charge microparticles presented in the suspension (Asselman and Garnier 2000) including bentonite, colloidal silica, kaolin clay or submicron ink particles, the latter one being the focus of this study. Inks solutions are anionic with a CD of 10.9, 9.3 and 57 $\mu\text{eq/L}$, for blue, black and yellow inks, respectively (Table 1). CNF are anionic and after a single-component CNF system the supernatant fraction had anionic charge with a CD up to 100 $\mu\text{eq/L}$. On the other hand, the cationic nature of the cPAM produced a cationic supernatant after cPAM treatment whose values were aligned with the charge nature of the water-based inks.

After both dual-component systems, supernatant had cationic charge due to part of cPAM that remained in the supernatant fraction. However, the addition of the cPAM after CNF reduced the cationic charge (absolute value) of the supernatant

by 32% (blue ink), 64% (black ink) and 84% (yellow ink), compared with the cPAM added first. As expected, cPAM had better interaction with inks when negatively charged cellulose is present in the solution.

Optimisation of the dual-treatment CNF-cPAM

Once the best ink removal system was selected, the effect of cPAM dose added after 0.01 wt.% CNF was studied (Fig. 2). Higher water turbidity removal was achieved with the increase of cPAM addition and the cPAM doses were 0.01, 0.0075 and 0.01 wt.% for yellow, blue and black inks, respectively. Dual-component

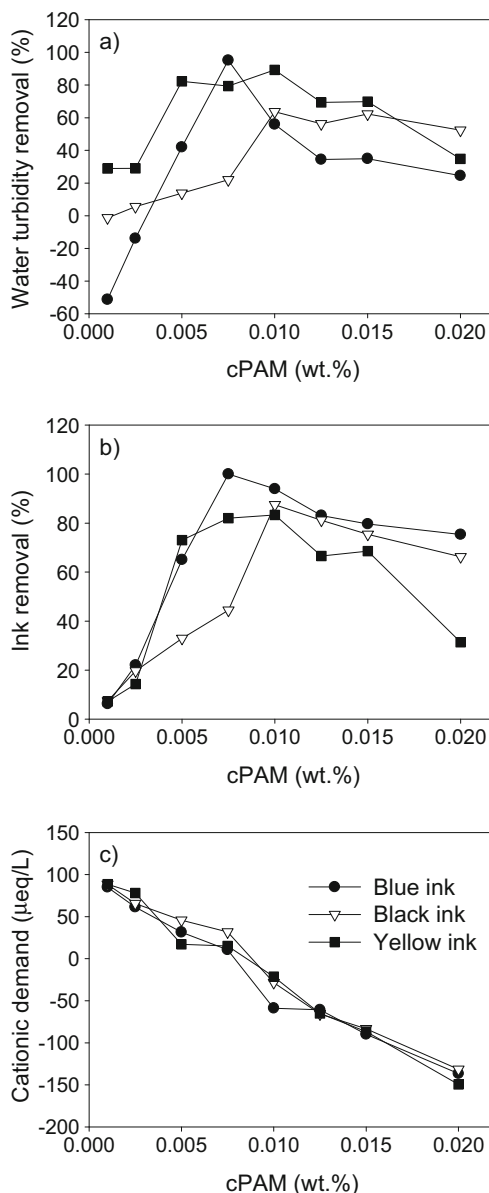


Fig. 2 Effect of cPAM dose on **a** water turbidity, **b** ink removal and **c** cationic demand of the supernatant of three flexographic inks after treatments with 0.01 wt.% CNF followed by cPAM

system of CNF (0.01 wt.%) and cPAM highly reduced the water turbidity: by 89.3%, 95.2% and 63.6% for yellow, blue and black inks, respectively (Fig. 2a). Ink concentration removal also increased with cPAM addition. The cPAM doses to achieve the highest ink removal was the same as for turbidity reduction. (Fig. 2b). Similar ink removal behaviour was observed at lower cPAM doses (below 0.005 wt.%) for the three water ink-based solutions. A cPAM dose of 0.01 wt.% highly reduced the yellow ink particles, 100.5 mg ink removal/g of treatment, and higher cPAM doses were less efficient for yellow ink removal. For blue and black inks, the highest ink removal efficiency was 26.6 and 8.8 mg ink removal/g of treatment using 0.0075 and 0.01 wt.% cPAM, respectively.

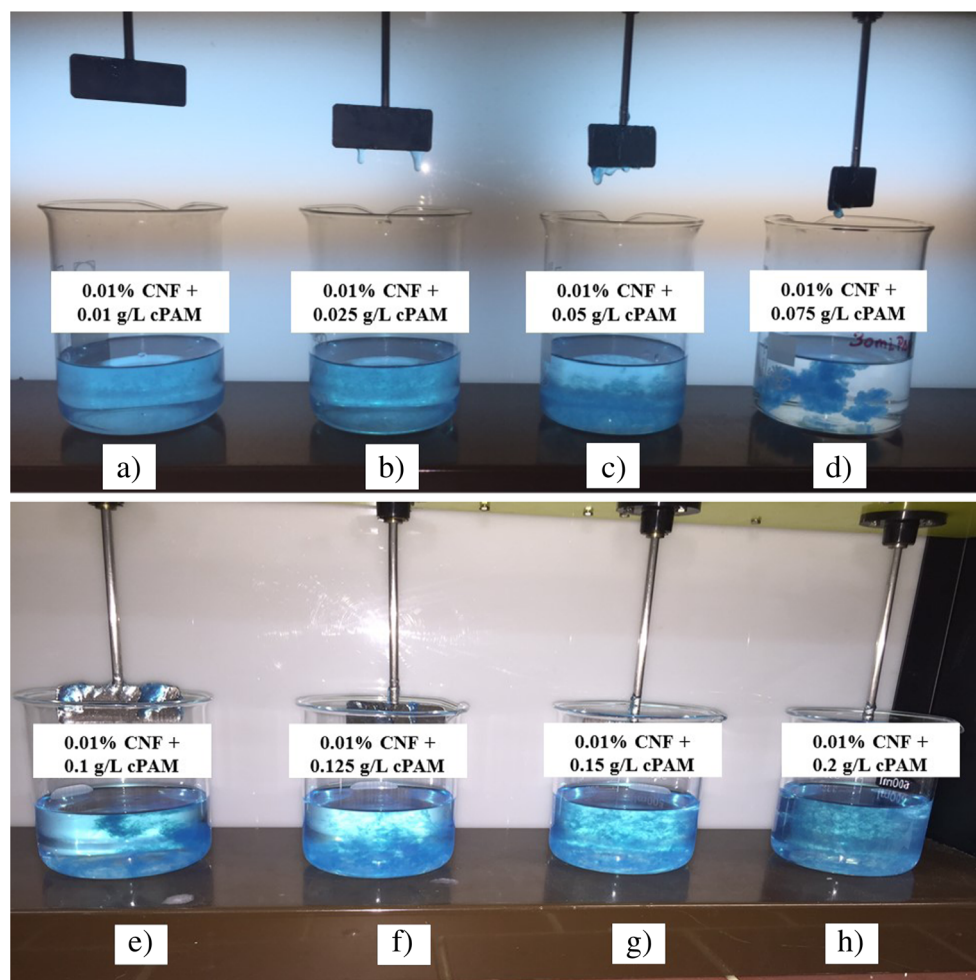
A high reduction in the CD is usually necessary to destabilise and remove the contaminants from the water (Latour et al. 2015). In this research, cPAM addition after CNF neutralised the anionic groups of the CNF decreasing the CD of the supernatant fraction (Fig. 2c). The neutralisation capacity of the dual-component system is mainly governed by

the charge density of the products, which vary depending on the CNF and cPAM doses (Latour et al. 2015). The isoelectric point of the different ink wastewaters took place at approximately same cPAM doses (0.0075–0.01 wt.%) for all ink solutions. All inks achieved the maximum turbidity and ink removal at charge neutralisation conditions.

Colour changes of blue ink after dual treatment of 0.01 wt.% CNF and different doses of cPAM are shown in Fig. 3. At optimal cPAM dose (0.0075 wt.%), the flocs were clearly formed and they retained all the ink particles and, thus, transparent supernatant fractions were obtained. However, lower and higher cPAM doses than the optimum one had a negative effect on flocs appearance, suggesting that a weaker flocculation was induced, resulting in smaller, less denser and weaker flocs.

For the optimal cPAM doses, the effect of CNF dose on turbidity and ink concentration removal was studied. Doses of CNF lower and higher than the studied one were considered (0.005 wt.% and 0.02 wt.%). Highest turbidity and ink concentration removal were achieved at 0.01 wt.% CNF. A higher CNF dose (0.02 wt.%) reduced

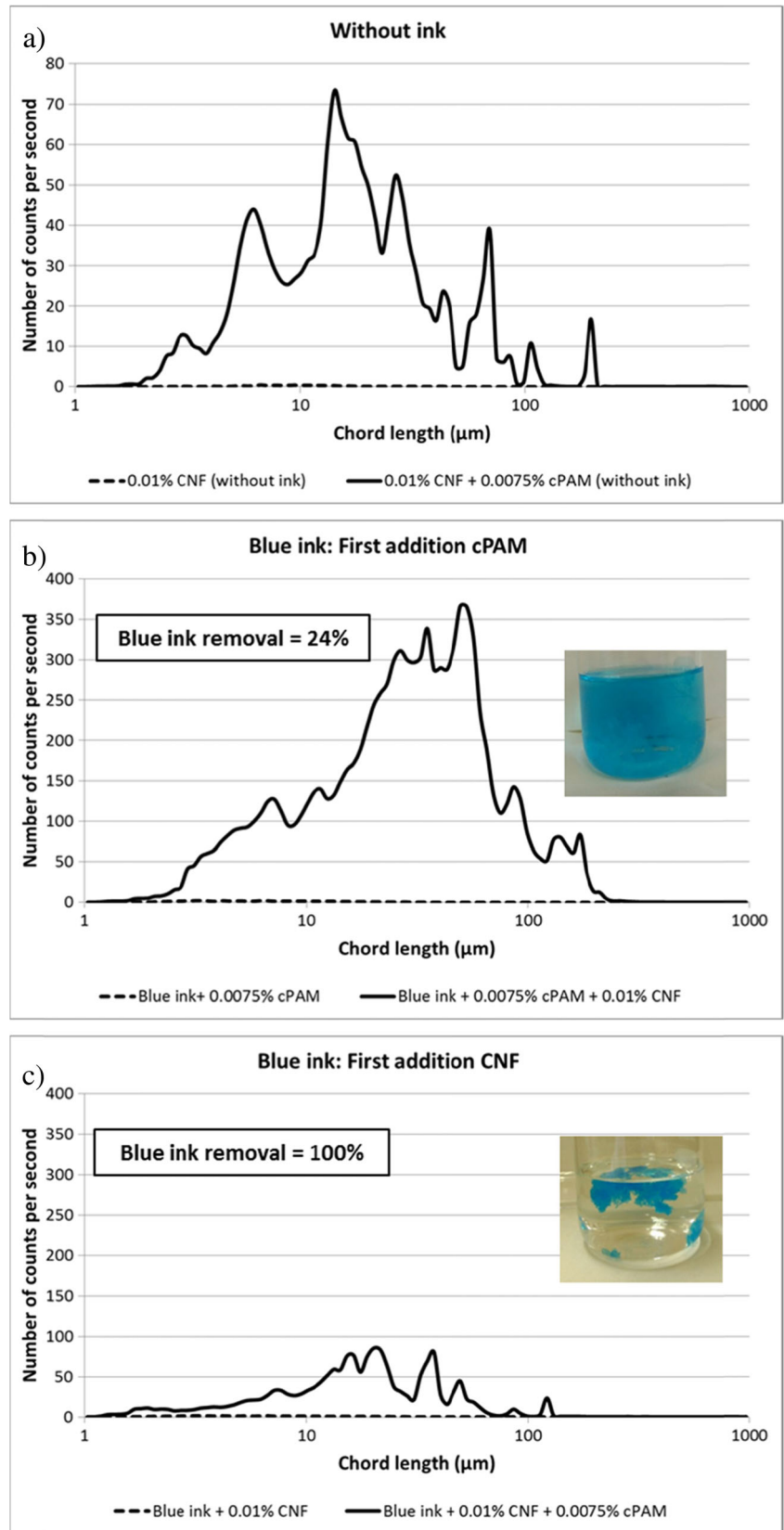
Fig. 3 Colour changes of blue ink after dual treatment of 0.01 wt.% CNF and different doses of cPAM. Doses of cPAM (wt.%)—**a** 0.001, **b** 0.0025, **c** 0.005, **d** 0.0075, **e** 0.01, **f** 0.0125, **g** 0.015 and **h** 0.02



the ink concentration and water turbidity removal for all the inks studied. Such low levels of CNF (0.01 wt.%)

will be promising in an industrial situation due to the high energy that is necessary to produce CNF.

Fig. 4 Chord-length distributions before and after flocculation of CNF without ink (a), before and after the addition of CNF to the flocculated blue ink (b) and before and after flocculation of the CNF containing ink (c)



Maximum removal rates were also aligned with the CD results closed to the isoelectric point.

Therefore, ink concentration and turbidity removal had a clear relationship with flocculation behaviour and cationic charge.

Water-based ink solution decolourisation mechanism

Flocculation studies have been carried out to better understand the water-based ink solution decolourisation mechanism. Figures 4, 5 and 6 show the chord length distributions obtained before and after flocculation of

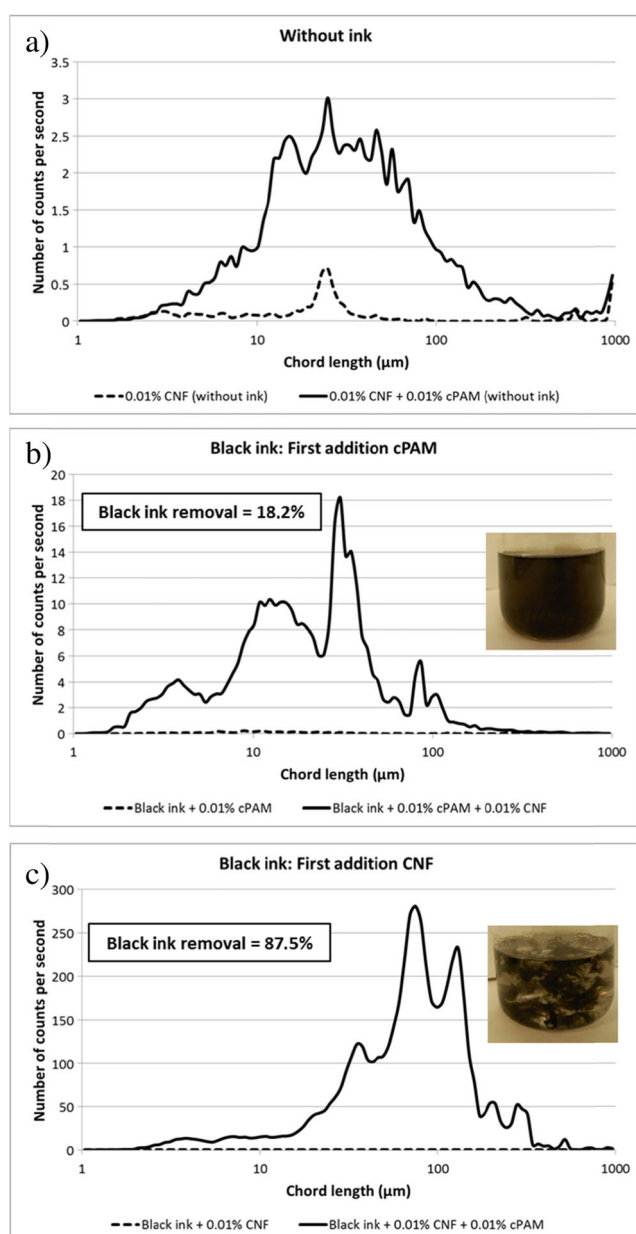


Fig. 5 Chord-length distributions before and after flocculation of CNF without ink (a), before and after the addition of CNF to the flocculated black ink (b) and before and after flocculation of the CNF containing ink (c)

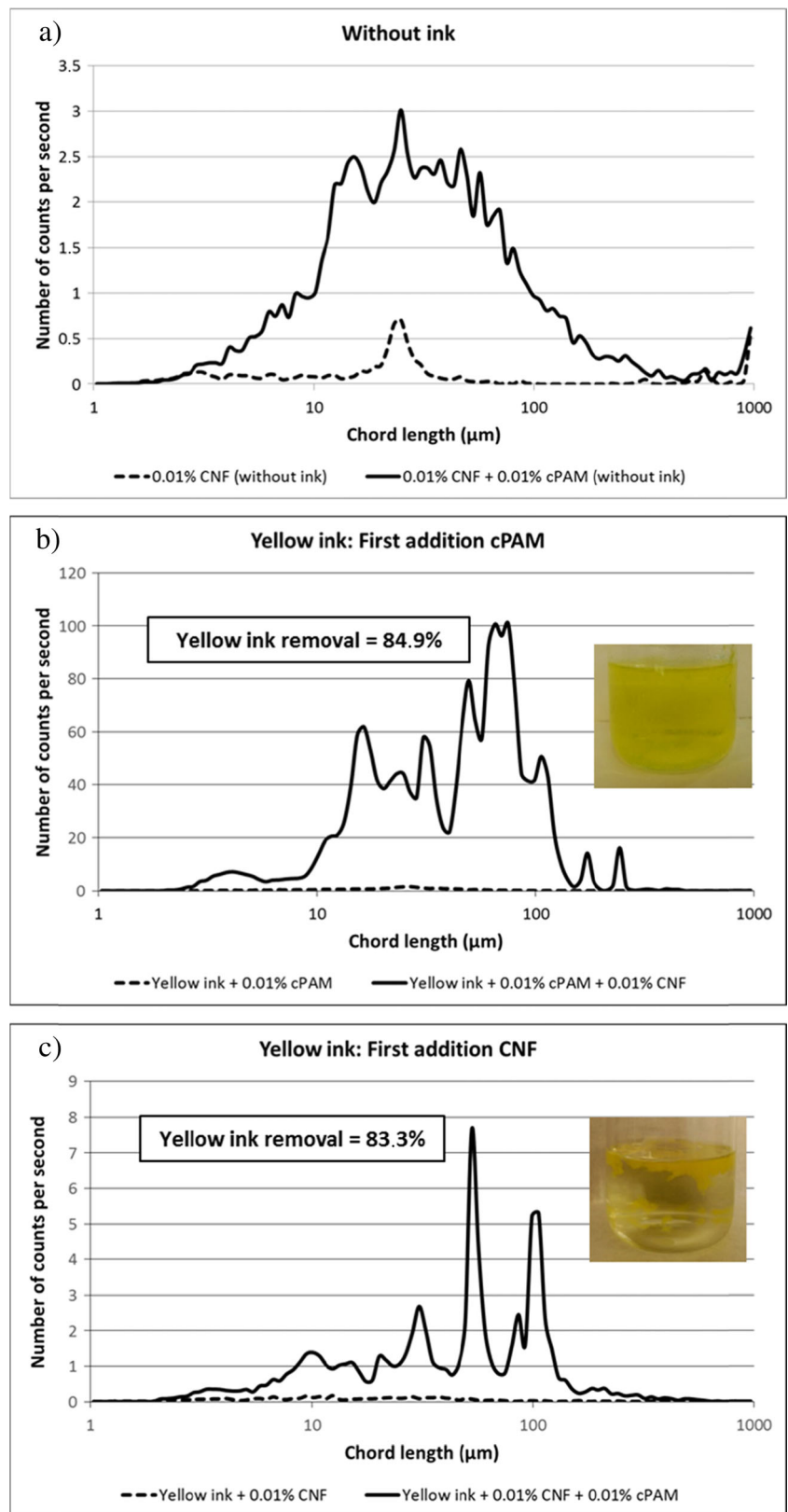
CNF suspension and the effects of adding CNF to the inks before or after flocculation. The dimensions of CNF, cPAM and inks are quite low. However, the aggregates are detected. CNF interacts with cPAM, as it was expected (Figs. 4, 5 and 6a). The interaction of inks with cPAM, if it took place, it does not cause the formation of detectable aggregates. However, when CNF were added the suspension flocculated as shown by Figs. 4, 5 and 6b. Despite of it, the removal of blue or black inks was very low, which indicates that only a portion of ink was trapped inside the flocs. However, when CNF was allowed to interact with inks before the cPAM addition, removal of inks increased notably, although flocculation did not lead to such high number of flocs, especially in the case of blue ink (Fig. 4c). In the case of black ink the formed flocs were notably larger as shown by the chord length distributions (Fig. 5b, c). This confirms that the blue and black inks do not able to interact with cPAM. This can be due to their compact structure (Table 1) with many steric impediments for the cPAM chains to reach the active groups. The obtained results show that the inks must interact to CNF before their flocculation to be efficiently removed by the flocculation induced by cPAM. This interaction is not electrostatic, as both CNF and inks are anionic, but it is a physical adsorption, as proved by the fact that if the stirring rate used is too high during the interaction CNF-ink the removal efficiency decreases. This is possible by van der Waals forces due to the high molecular weight of the inks and its affinity to cellulose (as it is expected for flexographic inks). In the case of the yellow ink, the removal efficiency was similar due to the ability of this ink to interact with cPAM.

Conclusions

Water-based inks cannot be fully deinked by the traditional methods currently applied in recycled paper and plastic production. In this study, we demonstrate the feasibility of flexographic inks removal using TEMPO-oxidised CNF hydrogels through its combination with a cPAM. The dual-component system based on CNF followed by cPAM was the best ink removal treatment, but the optimum treatment achieved depends on the type of ink. The treatments for higher ink reductions for each water-based ink solution studied are:

- Blue ink (copper phthalocyanine blue)—0.01 wt.% CNF + 0.0075 wt.% cPAM, with 100% of ink removal and 95% of turbidity removal and 26.56 mg ink removed/g treatment.

Fig. 6 Chord-length distributions before and after flocculation of CNF without ink (a), before and after the addition of CNF to the flocculated yellow ink (b) and before and after flocculation of the CNF containing ink (c)



– Black ink (carbon black)—0.01 wt.% CNF + 0.01 wt.% cPAM, with 87,5% of ink removal and 63.6% of turbidity removal and 8.82 mg ink removed/g treatment.

– Yellow ink (yellow 12)—0.01 wt.% CNF + 0.01 wt.% cPAM, with 83.3% of ink removal and 89.3% of turbidity removal and 100.5 mg ink removed/g treatment.

Flocculation trials show that first the ink is adsorbed onto the CNF, without increased of size particles and after the CNF, with the ink adsorbed, flocculates due to cPAM addition, removing the water-based inks.

Acknowledgements The authors wish to thank the Economy and Competitiveness Ministry of Spain for the support of the projects with references CTQ2012-36868-C02-01 and CTQ2013-48090-C2-1-R.

References

- Adegoke KA, Bello OS (2015) Dye sequestration using agricultural wastes as adsorbents. *Water Resour Ind* 12:8–24
- Aksu Z, Tatli AI, Tunc O (2008) A comparative adsorption/biosorption study of acid blue 161: effect of temperature on equilibrium and kinetic parameter. *Chem Eng J* 142:23–39
- Annadurai G, Juang RS, Lee DJ (2002) Use of cellulose-based wastes for adsorption of dyes from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials* 92:263–274
- Arsad NJ, Ngadi N (2014) Chitosan-grafted Nanocellulose derived from empty fruit bunch for ethyl orange removal. In: Ahmed I (ed) *Process and advanced materials engineering. Applied mechanics and materials*. Trans Tech Publications Ltd, Stafa-Zurich, pp 784–787
- Arslan I, Balcioglu IA (2001) Advanced oxidation of raw and biotreated textile industry wastewater with O₃, H₂O₂/UV-C and their sequential application. *J Chem Technol Biotechnol* 76:53–60
- Asselman T, Garnier G (2000) Dynamics of polymer-induced heteroflocculation of wood fibres and fines. *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp* 174:297–306
- Balea A, Merayo N, Fuente E, Delgado-Aguilar M, Mutje P, Blanco A, Negro C (2016) Valorization of corn stalk by the production of cellulose nanofibers to improve recycled paper properties. *Bioresources* 11:3416–3431
- Besbes I, Alila S, Boufi S (2011) Nanofibrillated cellulose from TEMPO-oxidized eucalyptus fibres: effect of the carboxyl content. *Carbohydrate Polymers* 84:975–983
- Blanco A, De la Fuente E, Negro C, Monte MC, Tijero J (2002) Focused beam reflectant measurement as a tool to measure flocculation. *TAPPI J* 1:14–20
- Carpenter AW, de Lannoy CF, Wiesner MR (2015) Cellulose nanomaterials in water treatment technologies. *Environ Sci Technol* 49:5277–5287
- Delgado-Aguilar M, Gonzalez I, Tarres Q, Alcalá M, Pelach MA, Mutje P (2015) Approaching a low-cost production of cellulose nanofibers for papermaking applications. *Bioresources* 10:5345–5355
- Fernandez EO, Hodgson KT (2013) Deinking flexographic-printed papers: destabilization of flexographic ink dispersions with copper compounds. *TAPPI J* 12:29–35
- Fu YZ, Viraraghavan T (2003) Column studies for biosorption of dyes from aqueous solutions on immobilised *Aspergillus niger* fungal biomass. *Water SA* 29:465–472
- Gecol H, Scamehorn JF, Christian SD, Riddell FE (2003) Use of surfactants to remove solvent-based inks from plastic films. *Colloid Polym Sci* 281:1172–1177
- Genc N (2004) Photocatalytic oxidation of a reactive azo dye and evaluation of the biodegradability of photocatalytically treated and untreated dye. *Water SA* 30:399–405
- Gonzalez I, Boufi S, Pelach MA, Alcalá M, Vilaseca F, Mutje P (2012) Nanofibrillated cellulose as paper additive in eucalyptus pulps. *BioResources* 7:5167–5180
- Greluk M, Hubicki Z (2013) Evaluation of polystyrene anion exchange resin for removal of reactive dyes from aqueous solutions. *Chem Eng Res Des* 91:1343–1351
- Isogai A (2009) Individualization of nano-sized plant cellulose fibrils achieved by direct surface carboxylation using TEMPO catalyst. *Biomacromolecules* 10:1992–1996
- Isogai A, Saito T, Fukuzumi H (2011) TEMPO-oxidized cellulose nanofibers. *Nanoscale* 3:71–85
- Jin LQ, Wei YW, Xu QH, Yao WR, Cheng ZL (2014) Cellulose nanofibers prepared from TEMPO-oxidation of Kraft pulp and its flocculation effect on kaolin clay. *J Appl Polym Sci* 131:8
- Kacha S, Derriche Z, Elmaleh S (2003) Equilibrium and kinetics of color removal from dye solutions with bentonite and polyaluminum hydroxide. *Water Environ Res* 75:15–20
- Karcher S, Kornmuller A, Jekel M (2002) Anion exchange resins for removal of reactive dyes from textile wastewaters. *Water Res* 36:4717–4724
- Kim TH, Park C, Shin EB, Kim S (2004) Decolorization of disperse and reactive dye solutions using ferric chloride. *Desalination* 161:49–58
- Korhonen JT, Kettunen M, Ras RHA, Ikkala O (2011) Hydrophobic Nanocellulose aerogels as floating, sustainable, reusable, and recyclable oil absorbents. *ACS Appl Mater Interfaces* 3:1813–1816
- Latour I, Miranda R, Carceller R, Blanco A (2015) Efficiency of polyaluminum nitrate sulfate-polyamine hybrid coagulants for silica removal. *Desalination and Water Treatment* 57:17973–17984
- Liimatainen H, Visanko M, Sirvio J, Hormi O, Niinimäki J (2013) Sulfonated cellulose nanofibrils obtained from wood pulp through regioselective oxidative bisulfite pre-treatment. *Cellulose* 20:741–749
- Liu W, Ni Y, Xiao HJ (2003) Cationic montmorillonite: preparation and synergy with anionic polymer in filler flocculation. *Pulp Pap Sci* 29
- Nechyporchuk O, Naceur Belgacem M, Bras J (2016) Production of cellulose nanofibrils: a review of recent advances. *Ind Crop Prod* 93:2–25
- Noonpui S, Thiravetyan P, Nakbanpote W, Netpradit S (2010) Color removal from water-based ink wastewater by bagasse fly ash, sawdust fly ash and activated carbon. *Chem Eng J* 162:503–508
- Raval NP, Shah PU, Ladha DG, Wadhvani PM, Shah NK (2016) Comparative study of chitin and chitosan beads for the adsorption of hazardous anionic azo dye Congo red from wastewater. *Desalin Water Treat* 57:9247–9262
- Robinson T, Chandran B, Nigam P (2002) Removal of dyes from an artificial textile dye effluent by two agricultural waste residues, corn cob and barley husk. *Environ Int* 28:29–33
- Roussy J, Chastellan P, van Vooren M, Guibal E (2005) Treatment of ink-containing wastewater by coagulation/flocculation using biopolymers. *Water SA* 31:369–376
- Saito T, Isogai A (2005) Ion-exchange behavior of carboxylate groups in fibrous cellulose oxidized by the TEMPO-mediated system. *Carbohydr Polym* 61:183–190
- Saito T, Kimura S, Nishiyama Y, Isogai A (2007) Cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation of native cellulose. *Biomacromolecules* 8:2485–2491
- Siro I, Plackett D (2010) Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review. *Cellulose* 17:459–494
- Songsiri D, Min SS, Scamehorn JF, Osuwan S, Ellis JW (2002) Use of cationic surfactant to remove solvent-based ink from rigid high density polyethylene surfaces. *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp* 204:261–269
- Taipale T, Osterberg M, Nykanen A, Ruokolainen J, Laine J (2010) Effect of microfibrillated cellulose and fines on the drainage of Kraft pulp suspension and paper strength. *Cellulose* 17:1005–1020
- Wu FC, Tseng RL, Juang RS (2001a) Adsorption of dyes and phenols from water on the activated carbons prepared from corncob wastes. *Environ Technol* 22:205–213

- Wu FC, Tseng RL, Juang RS (2001b) Enhanced abilities of highly swollen chitosan beads for color removal and tyrosinase immobilization. *J Hazard Mater* 81:167–177
- Yang XY, Al-Duri B (2001) Application of branched pore diffusion model in the adsorption of reactive dyes on activated carbon. *Chem Eng J* 83:15–23
- Yang R, Aubrecht KB, Ma HY, Wang R, Grubbs RB, Hsiao BS, Chu B (2014) Thiol-modified cellulose nanofibrous composite membranes for chromium (VI) and lead (II) adsorption. *Polymer* 55:1167–1176
- Zhang Z, Sebe G, Rentsch D, Zimmermann T, Tingaut P (2014) Ultralightweight and flexible Silylated Nanocellulose sponges for the selective removal of oil from water. *Chem Mat* 26:2659–2668



PUBLICACIÓN X

A. Balea, C. Negro, N. Merayo, C. Campano, A. Blanco, M. Delgado-Aguilar, P. Mutjé

Celulosa nanofibrilada y su papel en la industria papelera

Industria Química (2016) 32, 58-63



Celulosa nanofibrilada y su papel en la industria papelera

La industria papelera presenta una gran dependencia del papel reciclado. Las fibras recicladas reducen las propiedades mecánicas y de impresión del papel. La celulosa nanofibrilada, por sus propiedades y su capacidad de formar puentes de hidrógeno, presenta un elevado potencial para la fabricación de productos papeleros con mejores propiedades.

PALABRAS CLAVE:

Industria papelera, Nanocelulosa, Celulosa nanofibrilada, Propiedades del papel

The paper industry has a heavy reliance on recycled paper. Recycled fibers reduce the mechanical and printing properties of paper. The nanofibrillated cellulose, due to its properties and its ability to form hydrogen bonds, has a great potential for manufacturing of paper products with improved properties.

KEYWORDS

Paper Industry, Nanocellulose, Nanofibrilada cellulose, Paper properties

A. Balea Martín, C. Negro Álvarez, N. Merayo Cuevas, C. Campano Tiedra y A. Blanco Suarez

Departamento de Ingeniería Química, Universidad Complutense de Madrid

M. Delgado-Aguilar y P. Mutje

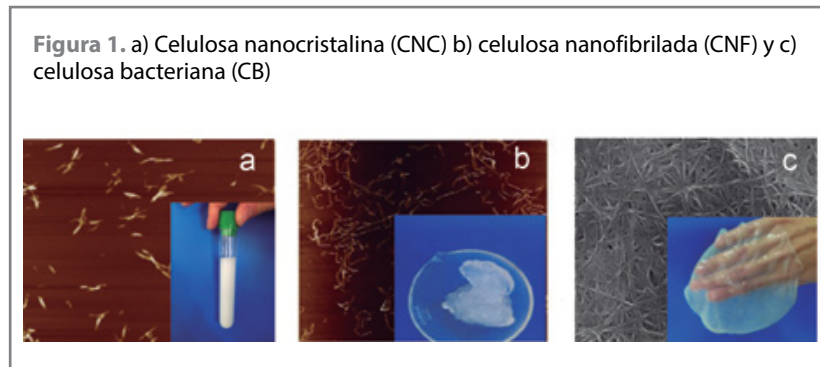
Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Girona

DE ACUERDO CON LOS ÚLTIMOS datos de Aspapel, el sector papelero español se encuentra nuevamente en crecimiento después de sufrir una importante crisis económica que condujo al cierre de más de 30 plantas. El sector cuenta con 67 fábricas para producir seis millones de toneladas de una gran variedad de productos papeleros (cajas, bolsas, libros, periódicos, revistas, folletos, papeles especiales, etc.) a partir de fibra virgen y de fibras recicladas. En la actualidad, la cadena del papel supone el 3% del PIB español.

La industria papelera es un buen ejemplo de sostenibilidad, bioeconomía y economía circular. Desde hace muchos años el objetivo es la producción sostenible de papel, haciendo más con menos y aumentando la eficiencia a lo largo de todo el proceso de fabricación. De este modo, la estrategia de producción en la última década se ha centrado en la optimización del uso de las materias primas, la eficiencia en el uso de agua y energía, y en la óptima gestión de los residuos de proceso. Una vez alcanzados estos objetivos, la nueva estrategia es la mejora de la calidad de los productos papeleros mediante la implementación de procesos innovadores que permitan reducir los costes de producción y aumentar el valor añadido de sus productos.

En los últimos años el uso de fibras recicladas como materia prima en la fabricación de papel y la tasa de reciclaje han alcanzado valores difícilmente superables. En 2014 la tasa de reciclaje en Europa fue del 72%, la cifra más alta jamás alcanzada en el mundo [1]. Sin embargo, no todas las calidades de papel aceptan los mismos porcentajes de fibra reciclada en su fabricación. Mientras que en las calidades de papel prensa la tasa de utilización de fibras recicladas supera el 95%, los papeles gráficos tienen una tasa de utilización del 12,4%. Para el cartoncillo y papeles de embalaje las tasas de utilización son del 38,3% y 51,9%, respectivamente.

Este uso creciente de fibras recicla-



das conlleva un deterioro de las fibras como consecuencia del proceso de hornificación que sufren en cada ciclo de reciclado del papel. Este término se refiere a las alteraciones que se producen en las capas externas de las fibras celulósicas, reduciendo la capacidad de unión interfibrilar, debido al efecto de los productos químicos, de los tratamientos mecánicos, del proceso de secado y de su puesta de nuevo en suspensión, todos ellos existentes en cada ciclo de reciclado. Estos cambios afectan a la capacidad de hidratación e hinchamiento de las fibras y, por tanto, reducen su resistencia y capacidad de enlace con las fibras adyacentes, alterando así las propiedades finales del papel. Esta pérdida de calidad de las fibras es de gran importancia para España, donde la tasa de reciclaje (consumo de papel para reciclar como materia prima por la industria expresado en porcentaje sobre el consumo de papel y cartón) supera el 80%.

Para recuperar las propiedades originales de la fibra virgen, es necesario recurrir al uso de agentes de resistencia en seco o aplicar procesos de refinado, con el consiguiente consumo energético y deterioro de fibras que ello conlleva, aumentando el número de finos en las pastas y causando daños estructurales irreversibles a las fibras celulósicas.

En este escenario, la celulosa nanofibrilada (CNF) permite la recuperación de las propiedades físico-mecánicas exigidas al producto papelero, proporcionando, además, importantes mejoras en el proceso de impresión como es el control del *linting*. Dada

su morfología nanométrica y su elevada capacidad de unirse mediante una gran red de enlaces de hidrógeno, la CNF presenta importantes aplicaciones como refuerzo de materiales compuestos, extendiéndose su uso a distintos sectores como el del transporte, aplicaciones biomédicas y films con propiedades barrera. Sobre estas aplicaciones existe una gran cantidad de bibliografía y, en base a estos estudios, se extiende su potencial para la aplicación en el sector papelero.

El objeto de este artículo es dar una visión general sobre la producción y posibles aplicaciones de la CNF dentro del sector papelero, bien mediante su aplicación en masa o en superficie. Además, se consideran los actuales cuellos de botella para su implementación a escala industrial.

NANOMATERIALES CELULÓSICOS

La celulosa es la sustancia orgánica más abundante de la tierra, pues integra la mayor parte de la biomasa del planeta. Dentro del campo de la nanotecnología, además de la CNF, también existe la celulosa nanocrystalina (CNC) y la celulosa bacteriana (CB) (Figura 1). La relevancia de este tema se pone de manifiesto en el número de publicaciones que de acuerdo con SciFinder han pasado de 1 en 2005 a 366 en 2015, con un total acumulado de 1.359.

La primera CNC se obtuvo en los años 50 mediante hidrólisis ácida de la celulosa procedente de madera y algodón [2]. Desde entonces, el estudio de la CNC ha adquirido notable inte-

rés, publicándose numerosos artículos de revisión [3-6]. La CNC, obtenida principalmente por hidrólisis ácida, presenta diámetros entre 3-20 nm y longitudes normalmente inferiores al micrómetro [7]. Al no tener regiones amorfas de celulosa en su estructura, la CNC presenta alta resistencia, gran superficie específica y muy baja relación de aspecto ($L=\text{longitud}/D=\text{diámetro}$) ($L/D=10-100$) en comparación con la CNF [8]. Las propiedades de la CNC la convierten en una interesante opción para fabricar biopolímeros, películas antimicrobianas, implantes médicos, bolsas biodegradables e, incluso, componentes para automóviles [9].

La CB difiere de los otros dos tipos de nanocelulosa en que se forma mediante procesos biotecnológicos a partir de bacterias aerobias. De todas ellas, *Gluconoacetobacter* es la bacteria con mayor capacidad productora de nanocelulosa en condiciones de cultivo estáticas o agitadas. El intervalo de temperatura óptima para los cultivos es de 28-30°C, aunque la producción se puede llevar a cabo de 20 a 35°C. El pH del medio de cultivo puede variar de 4,0 a 6,0, aunque el pH óptimo depende de la cepa productora. Las principales aplicaciones de la CB se encuadran en el campo de la biomedicina, explosivos, membranas, materiales magnéticos e incluso en la industria alimentaria [10-12].

La CNF se produjo hace más de 30 años utilizando un homogeneizador de laboratorio Gaulin [13, 14], pero no fue hasta 20 años después cuando realmente se empezaron a utilizar [15, 16]. Además de su naturaleza renovable, biodegradable y biocompatible, las CNFs presentan interesantes propiedades, tales como elevada área superficial, capacidad de retención de agua, alta estabilidad térmica y elevada resistencia, con un módulo de Young de 138 GPa superior al del Kevlar (131 GPa) [17]. La estructura de la CNF consiste en haces de fibras compuestas por regiones tanto cristalinas como amorfas que pueden for-

mar redes y presentan diámetros del orden de 2 a 100 nm y longitudes en la escala del micrómetro, lo cual implica una elevada relación de aspecto ($L/D > 1000$) [18]. Además, la elevada reactividad de las CNFs permite su modificación química mediante distintos tratamientos, como, por ejemplo, cationización o carboximetilación [19, 20].

Debido a su excepcional rigidez y resistencia, junto con su alta capacidad de construir una red rígida, las CNFs han ganado una considerable atención como uno de los agentes de refuerzo más prometedores en composites [21, 22]. Además, la aplicación de la CNF abarca sectores industriales de alto volumen de producción (cemento, automoción, embalaje, papel y cartón, textiles), de bajo volumen de producción (aerogeles, modificadores reológicos, materiales aeroespaciales), así como numerosos sectores en fase de investigación (cosmética, medicina, sensores, electrónica o filtración) [18, 23-26].

PRODUCCIÓN DE CELULOSA NANOFIBRILADA

La CNF se prepara a partir de una suspensión fibrosa aplicando principalmente tratamientos mecánicos. Desde la primera producción en los años 80, se han desarrollado varios métodos para aumentar el rendimiento de la producción y de la calidad de las CNFs. Para facilitar el proceso de desestructuración existen varios pretratamientos tales como la oxidación TEMPO a pH básico [27], procesos enzimáticos [28, 29], carboximetilación [30, 31], hidrólisis ácida suave [32] y tratamientos totalmente mecánicos [33], entre otros [34]. Para la producción de CNF se han usado principalmente homogeneizadores, microfluidizadores y refinadores [35], aunque también se han utilizado otros tratamientos, tales como *electrospinning* [36, 37], ultrasonidos [38-40], criotrituración [41] o explosión con vapor [42, 43].

El proceso de homogeneización a alta presión consiste en hacer pasar

el producto a través de un conjunto de válvulas a alta presión y baja velocidad. La combinación de las fuerzas de impacto y las fuerzas de cizalla provocan un elevado grado de fibrilación que depende de la presión aplicada y del número de pases realizados a través del homogeneizador [44].

El microfluidizador permite la desfibrilación de la pasta celulósica, haciendo pasar la suspensión a través de una serie de microcanales fijos, alcanzando altas velocidades. En este proceso se emplean cámaras en forma de Z de diferentes tamaños (400, 200 y 100 μm) [45].

Los métodos de refino convencionales usados en la preparación de la pasta kraft pueden ser utilizados para la obtención de CNF [46]. Los refinadores poseen un disco estático y otro en rotación que provocan fuerzas de cizalla en la suspensión celulósica y permiten la separación de las fibras de celulosa. Sin embargo, este proceso requiere grandes cantidades de energía, ya que para fibrillar la celulosa es necesario su paso por el sistema de 16 a 30 veces [47]. Si en lugar de este tipo de equipos se emplea un refinador PFI, son necesarias 125.000 revoluciones para obtener CNF [46]. Este valor representa alrededor de 50-100 veces la cantidad de energía que se requiere para refinar el mismo tipo de suspensión en la fabricación de papel. Aunque la utilización de refinadores para la obtención de CNF supone un elevado coste energético, desde el punto de vista industrial sería uno de los equipos de más fácil implementación [18].

El mayor obstáculo en la producción de CNF es el elevado consumo de energía que se requiere: entre 20.000-30.000 kWh/t, y en ocasiones estos valores pueden alcanzar 70.000 kWh/t [48]. Por este motivo, los tratamientos mecánicos anteriormente expuestos se combinan con pretratamientos químicos (oxidación TEMPO, extracción alcalina, carboximetilación, acetilación) [27, 49, 50] o enzimáticos [51, 52].

Aunque algunas empresas han mostrado interés en la optimización de los procesos de producción y en el desarrollo de tecnologías económicamente viables para la producción de nanocelulosas comerciales, en la actualidad, a pesar del gran potencial que tienen, estos productos sólo se producen a pequeña escala y muy pocas empresas los comercializan. Entre las plantas piloto cabe destacar CelluForce, Canada; Nippon paper, Japon; Innventia AB, Suecia; NamiCell, Francia; Borregaard, Noruega, University of Maine, Estados Unidos, etc., con producciones que varían de 3 a 1.000 kg/día. Entre los laboratorios de investigación destacan Daicel, Japón; Luleå University of Technology, Suecia; Grupo Celulosa y Papel de la Universidad Complutense de Madrid (UCM), y Grupo LEPAMAP de la Universidad de Girona, España. Por tanto, su implementación a escala industrial está todavía limitada.

Las nanocelulosas comerciales tienen unas propiedades determinadas. En general son de alta calidad, adecuadas para productos de alto valor añadido, pero demasiado caras para su utilización en la industria papelera, donde el margen de beneficio es muy pequeño. Esta es una importante limitación a la hora de realizar estudios a escala industrial.

APLICACIONES DE LA CELULOSA NANOFIBRILADA EN EL SECTOR PAPELERO

MEJORA DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS EN PAPELES Y CARTONES RECICLADOS

La CNF puede ser utilizada como materia primera para la fabricación de productos papeleros con mejores propiedades mecánicas. Si bien en bibliografía aparecen multitud de referencias para la mejora de la resistencia de la fibra virgen [45, 48, 53, 54], apenas existen referencias para su aplicación en el campo del papel reciclado, siendo las investigaciones realizadas al respecto pioneras en este campo [55-58].

Para la mejora de papeles recicla-

dos, 0,5 wt% CNF de eucalipto (CNF-E) proporcionan valores de resistencia similares a los obtenidos por refinado de la pasta a 1.500 revoluciones, y dosis de 1,5 wt% CNF-E producen incrementos del 23% en la longitud de rotura [55].

Las CNFs procedentes de residuos agroforestales, como tallos de maíz obtenidos a partir del proceso organosolv (CNF-C), son una alternativa para la mejora de la resistencia de pastas recicladas, además de suponer una valorización de estos residuos. La aplicación en masa de 0,5 wt% CNF-C a pasta reciclada permite un incremento del índice de carga de rotura del 20%, mientras que para obtener el mismo incremento utilizando CNF-E, la dosis necesaria se incrementa hasta 1,5 wt% [58].

En cartones reciclados, el uso de 4,5 wt% CNF procedentes de euca-

lipto (CNF-E) o pino (CNF-P) producen un aumento de aproximadamente el 50% en el índice de estallido y del 40% en el índice de compresión. Estos incrementos se ven notablemente mejorados en combinación con poliacrilamida catiónica [57].

Sin embargo, el tamaño nanométrico y la elevada superficie específica de las CNFs puede provocar problemas de retención y drenaje en el proceso de fabricación del papel, limitando su aplicación industrial. Sin embargo, se ha demostrado recientemente que utilizando sistemas de retención adecuados es posible contrarrestar dichos efectos negativos [56].

CONTROL DEL LINTING

El *linting* es el término utilizado para describir la tendencia que tiene un papel a que se desprendan parte de los componentes presentes en su superfi-



cie cuando este está en contacto con la emulsión de tinta durante el proceso de impresión. Durante la impresión offset, el material desprendido (células de parénquima, fragmentos de fibras, finos y otros componentes) se adhiere al caucho, afectando negativamente a la transferencia de tinta desde el sistema de entintado al caucho, y provocando un importante deterioro en la calidad de la impresión.

En este escenario, el Grupo de Celulosa y Papel de la UCM ha demostrado recientemente que la CNF presenta un importante potencial en el control del *linting*. En papeles reciclados, la adición en masa de 1,5 wt% CNF reduce la tendencia al *linting* entre un 19 y un 47%, dependiendo de la carga mineral presente en la suspensión fibrosa. El uso de 1,5 wt% CNF permite incrementar el contenido de cargas en el papel del 14 al 17 wt%, manteniendo la misma tendencia al *linting* o reducir el *linting* en un 31% en papeles cuyo contenido en cargas minerales es inferior al 16 wt% [59].

REDUCIR LA ETAPA DE REFINO

La aplicación de CNF puede suponer un menor consumo energético, al sustituir la operación de refinado y, a la par, un menor consumo de agentes de resistencia en seco que compensan el deterioro de las fibras. En suspensiones de pasta de periódico y revista, la combinación de 3 wt% CNF y tratamiento enzimático produce una acción sinérgica, incrementando la longitud de rotura en más de un 50% si se compara con la pasta original sin tratar [60].

INCREMENTO DEL NÚMERO DE CICLOS DE RECICLADO DEL PAPEL

La capacidad de refuerzo de las CNF hace pensar que la permanencia de las fibras en la tecnosfera debería ser mayor cuando se mejoran las propiedades del papel mediante el uso de la LCNF (CNF que contiene lignina) que en el caso de aplicar refinado mecánico. Para determinar dicha permanencia, el grupo Lepamap ha realizado un

estudio sobre un soporte estándar de pasta química blanqueada que se sometió a sucesivos ciclos de reciclado, estudiando la pérdida de propiedades que comportan debido a la hornificación, así como las mejoras en la resistencia a la tracción que puede aportar el refinado mecánico y la adición de LCNF [61]. En dicho estudio se concluyó que el reciclado de papel mediante la aplicación de LCNF tiene un impacto ambiental equivalente al reciclado por refinado mecánico. A su vez, mientras que mejoraron categorías de impacto como la toxicidad, la eutrofización marina y terrestre, la formación de ozono troposférico o el uso de recursos abióticos, presentó peores resultados en acidificación, eutrofización de agua dulce, radiaciones ionizantes, cambio climático o consumo de agua. En este sentido, se determinó que los procesos que más influyen en el impacto ambiental son el consumo eléctrico y la producción de pasta virgen. Varios escenarios posibles, incidiendo en estas variables, indicaron una clara mejora. Por ejemplo, una demanda energética inferior en un 30% para la producción de LCNF (gracias a una mejora del proceso productivo) haría que el impacto ambiental fuera en promedio un 25% inferior para las LCNF en diez categorías de impacto ambiental, mientras que sería un 25% superior en sólo dos: las radiaciones ionizantes y el consumo de agua.

OTRAS APLICACIONES

El uso de CNF también se puede extender en las formulaciones de estucado como una alternativa renovable y sostenible al latex y los ligantes. Las formulaciones de estucado con CNF mejoran propiedades del papel tales como la blancura, opacidad, rugosidad y permeabilidad. Sin embargo, la salsa de estuco con CNF presenta un comportamiento reológico complejo, incluso con bajos contenidos de CNF en su formulación [62].

CONCLUSIONES

Las principales aplicaciones de la

CNF en la industria papelera se basan en la mejora de las propiedades físico-mecánicas de los papeles, mejorando sus propiedades estructurales y de resistencia, tales como la resistencia a la tracción, desgarro o estallido. Las CNFs también permiten mejorar la impresión, reduciendo el *linting* durante la impresión *offset*. Además, su aplicación puede suponer un ahorro potencial, reduciendo la necesidad de refinado de las fibras y permitiendo la utilización de un mayor contenido de cargas minerales, manteniendo las propiedades de calidad requeridas. Sin embargo, su utilización a escala industrial está todavía muy limitada.

Una posible limitación es que las propiedades de las CNFs afectan a los procesos de retención y drenaje durante el proceso de formación de la hoja. Sin embargo, la correcta selección y optimización del sistema de retención puede permitir el aumento de la retención de sólidos, la reducción del coste de aditivos y el aumento de la maquinabilidad. Además, también puede ayudar a mejorar el drenaje, disminuir el consumo de vapor y aumentar la velocidad de la máquina de papel con un menor impacto en la formación.

Otra limitación es el alto coste de producción de las CNFs, como consecuencia del elevado consumo energético que limita la comercialización de las mismas, lo que impide su utilización en productos de bajo valor añadido.

Por tanto, es necesario abrir nuevas líneas de investigación que permitan obtener nanocelulosas baratas de la mínima calidad necesaria para cada aplicación particular, y a ser posible, para minimizar los costes de materias primas, secado del producto y transporte, utilizando corrientes de la planta donde se vayan a utilizar.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Ministerio de Economía y Competitividad, a través de los proyectos CTQ2012-36868-C02-01 y CTQ2013-48090-C2-1-R, por la financiación recibida para realizar sus investigaciones.

REFERENCIAS

- [1] CEPI, Key Statistics. European Pulp and Paper Industry. 2014.
- [2] Rånby, B.G., Aqueous colloidal solutions of cellulose micelles. *Acta Chemica Scandinavica*, 1949. 3(5): p. 649-650.
- [3] Habibi, Y., L.A. Lucia, and O.J. Rojas, Cellulose Nanocrystals: Chemistry, Self-Assembly, and Applications. *Chemical Reviews*, 2010. 110(6): p. 3479-3500.
- [4] Fleming, K., D.G. Gray, and S. Matthews, Cellulose crystallites. *Chemistry-a European Journal*, 2001. 7(9): p. 1831-1835.
- [5] Dong, X.M., et al., Effects of ionic strength on the isotropic-chiral nematic phase transition of suspensions of cellulose crystallites. *Langmuir*, 1996. 12(8): p. 2076-2082.
- [6] Revol, J.F., et al., Chiral nematic suspensions of cellulose crystallites - phase-separation and magnetic-field orientation. *Liquid Crystals*, 1994. 16(1): p. 127-134.
- [7] Elazzouzi-Hafraoui, S., et al., The shape and size distribution of crystalline nanoparticles prepared by acid hydrolysis of native cellulose. *Biomacromolecules*, 2008. 9(1): p. 57-65.
- [8] Sinko, R., X. Qin, and S. Ketten, Interfacial mechanics of cellulose nanocrystals. *Mrs Bulletin*, 2015. 40(4): p. 340-348.
- [9] Kaboorani, A., et al., Nanocrystalline cellulose (NCC): A renewable nano-material for polyvinyl acetate (PVA) adhesive. *European Polymer Journal*, 2012. 48(11): p. 1829-1837.
- [10] Campano, C., et al., Enhancement of the fermentation process and properties of bacterial cellulose: a review. *Cellulose* 2016. 23(1): p. 57-91.
- [11] Mohite, B.V. and S.V. Patil, A novel biomaterial: bacterial cellulose and its new era applications. *Biotechnology and Applied Biochemistry*, 2014. 61(2): p. 101-110.
- [12] Huang, Y., et al., Recent advances in bacterial cellulose. *Cellulose*, 2014. 21(1): p. 1-30.
- [13] Herrick, F.W., et al., Microfibrillated Cellulose: Morphology and accessibility. *J Appl Polym Sci Appl Polym Symp*, 1983. 37: p. 797-813.
- [14] Turbak, A.F., F.W. Snyder, and K.R. Sandberg, Microfibrillated cellulose, a new cellulose product: properties, uses, and commercial potential. *J Appl Polym Sci Appl Polym Symp*, 1983. 37: p. 815-827.
- [15] Nakagaito, A.N. and H. Yano, Novel high-strength biocomposites based on microfibrillated cellulose having nano-order-unit web-like network structure. *Applied Physics a-Materials Science & Processing*, 2005. 80(1): p. 155-159.
- [16] Iwamoto, S., A.N. Nakagaito, and H. Yano, Nano-fibrillation of pulp fibers for the processing of transparent nanocomposites. *Applied Physics a-Materials Science & Processing*, 2007. 89(2): p. 461-466.
- [17] Liu, D.Y., G.X. Sui, and D. Bhattacharyya, Synthesis and characterisation of nanocellulose-based polyaniline conducting films. *Composites Science and Technology*, 2014. 99: p. 31-36.
- [18] Osong, S.H., S. Norgren, and P. Engstrand, Processing of wood-based microfibrillated cellulose, and applications relating to papermaking: a review. *Cellulose*, 2016. 23(1): p. 93-123.
- [19] Missoum, K., M.N. Belgacem, and J. Bras, Nanofibrillated Cellulose Surface Modification: A Review. *Materials*, 2013. 6(5): p. 1745-1766.
- [20] Habibi, Y., Key advances in the chemical modification of nanocelluloses. *Chemical Society Reviews*, 2014. 43(5): p. 1519-1542.
- [21] Alidadi-Shamsabadi, M., et al., Preparation and Characterization of Low-Density Polyethylene/Thermoplastic Starch Composites Reinforced by Cellulose Nanofibers. *Polymer Composites*, 2015. 36(12): p. 2309-2316.
- [22] Lee, K.Y., et al., On the use of nanocellulose as reinforcement in polymer matrix composites. *Composites Science and Technology*, 2014. 105: p. 15-27.
- [23] Kalia, S., et al., Nanofibrillated cellulose: surface modification and potential applications. *Colloid and Polymer Science*, 2014. 292(1): p. 5-31.
- [24] Li, F., E. Mascheroni, and L. Piergiovanni, The Potential of NanoCellulose in the Packaging Field: A Review. *Packaging Technology and Science*, 2015. 28(6): p. 475-508.
- [25] Jorfi, M. and E.J. Foster, Recent advances in nanocellulose for biomedical applications. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015. 132(14): p. 19.
- [26] Kim, J.H., et al., Review of Nanocellulose for Sustainable Future Materials. *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing-Green Technology*, 2015. 2(2): p. 197-213.
- [27] Saito, T., et al., Cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation of native cellulose. *Biomacromolecules*, 2007. 8(8): p. 2485-2491.
- [28] Henriksson, M., et al., An environmentally friendly method for enzyme-assisted preparation of microfibrillated cellulose (MFC) nanofibers. *European Polymer Journal*, 2007. 43(8): p. 3434-3441.
- [29] Pääkkö, M., et al., Enzymatic hydrolysis combined with mechanical shearing and high-pressure homogenization for nanoscale cellulose fibrils and strong gels. *Biomacromolecules*, 2007. 8(6): p. 1934-1941.
- [30] Ankerfors, M., Microfibrillated cellulose: Energy-efficient preparation techniques and key properties. 2012, Royal Institute of Technology (KTH): Stockholm, Sweden.
- [31] Siró, I., et al., Highly transparent films from carboxymethylated microfibrillated cellulose: The effect of multiple homogenization steps on key properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 2011. 119(5): p. 2652-2660.
- [32] Zimmermann, T., E. Pöhler, and T. Geiger, Cellulose fibrils for polymer reinforcement. *Advanced engineering materials*, 2004. 6(9): p. 754-761.
- [33] Zimmermann, T., N. Bordeanu, and E. Strub, Properties of nanofibrillated cellulose from different raw materials and its reinforcement potential. *Carbohydrate Polymers*, 2010. 79(4): p. 1086-1093.
- [34] Delgado-Aguilar, M., et al., Approaching a Low-Cost Production of Cellulose Nanofibers for Papermaking Applications. *BioResources*, 2015. 10(3): p. 5345-5355.
- [35] Khalil, H., et al., Production and modification of nanofibrillated cellulose using various mechanical processes: A review. *Carbohydrate Polymers*, 2014. 99: p. 649-665.
- [36] Huang, Z.M., et al., A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. *Composites Science and Technology*, 2003. 63(15): p. 2223-2253.
- [37] Li, D. and Y.N. Xia, Electrospinning of nanofibers: Reinventing the wheel? *Advanced Materials*, 2004. 16(14): p. 1151-1170.
- [38] Mishra, S.P., et al., Production of nanocellulose from native cellulose - various options utilizing ultrasound. *Bioresources*, 2012. 7(1): p. 422-436.
- [39] Chen, W.S., et al., Individualization of cellulose nanofibers from wood using high-intensity ultrasonication combined with chemical pretreatments. *Carbohydrate Polymers*, 2011. 83(4): p. 1804-1811.
- [40] Zhao, H.P., X.Q. Feng, and H.J. Gao, Ultrasonic technique for extracting nanofibers from nature materials. *Applied Physics Letters*, 2007. 90(7): p. 2.
- [41] Alemdar, A. and M. Sain, Isolation and characterization of nanofibers from agricultural residues - Wheat straw and soy hulls. *Bioresource Technology*, 2008. 99(6): p. 1664-1671.
- [42] Abraham, E., et al., Extraction of nanocellulose fibrils from lignocellulosic fibres: A novel approach. *Carbohydrate Polymers*, 2011. 86(4): p. 1468-1475.
- [43] Deepa, B., et al., Structure, morphology and thermal characteristics of banana nano fibers obtained by steam explosion. *Bioresource Technology*, 2011. 102(2): p. 1988-1997.
- [44] Flouy, J., et al., Analysis of a new type of high pressure homogeniser. A study of the flow pattern. *Chemical Engineering Science*, 2004. 59(4): p. 843-853.
- [45] Taipale, T., et al., Effect of microfibrillated cellulose and fines on the drainage of kraft pulp suspension and paper strength. *Cellulose*, 2010. 17(5): p. 1005-1020.
- [46] Chakraborty, A., M. Sain, and M. Kortschot, Cellulose microfibrils: A novel method of preparation using high shear refining and cryocrushing. *Holzforchung*, 2005. 59(1): p. 102-107.
- [47] Nakagaito, A.N. and H. Yano, The effect of morphological changes from pulp fiber towards nano-scale fibrillated cellulose on the mechanical properties of high-strength plant fiber based composites. *Applied Physics a-Materials Science & Processing*, 2004. 78(4): p. 547-552.
- [48] Eriksen, O., K. Syverud, and O. Gregersen, The use of microfibrillated cellulose produced from kraft pulp as strength enhancer in TMP paper. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 2008. 23(3): p. 299-304.
- [49] Isogai, A., T. Saito, and H. Fukuzumi, TEMPO-oxidized cellulose nanofibers. *Nanoscale*, 2011. 3(1): p. 71-85.
- [50] Dufresne, A., J.Y. Cavaille, and M.R. Vignon, Mechanical behavior of sheets prepared from sugar beet cellulose microfibrils. *Journal of Applied Polymer Science*, 1997. 64(6): p. 1185-1194.
- [51] Gonzalez, I., et al., Effect of the combination of biobeating and NFC on the physico-mechanical properties of paper. *Cellulose*, 2013. 20(3): p. 1425-1435.
- [52] Pääkkö, M., et al., Enzymatic hydrolysis combined with mechanical shearing and high-pressure homogenization for nanoscale cellulose fibrils and strong gels. *Biomacromolecules*, 2007. 8(6): p. 1934-1941.
- [53] Gonzalez, I., et al., Nanofibrillated cellulose as paper additive in eucalyptus pulps. *Bioresources*, 2012. 7(4): p. 5167-5180.
- [54] Morseburg, K. and G. Chinga-Carrasco, Assessing the combined benefits of clay and nanofibrillated cellulose in layered TMP-based sheets. *Cellulose*, 2009. 16(5): p. 795-806.
- [55] Delgado-Aguilar, M., et al., Improvement of deinked old newspaper/old magazine pulp suspensions by means of nanofibrillated cellulose addition. *Cellulose*, 2015. 22(1): p. 789-802.
- [56] Balea, A., et al., Effect of NFC from organosolv corn stalk pulp on retention and drainage during papermaking. *Cellulose Chemistry and Technology*. Accepted., 2015.
- [57] Balea, A., et al., Improving strength properties of recycled old corrugated containers. *Arabian Journal of Chemistry*. Under revision., 2016.
- [58] Balea, A., et al., Valorization of corn stalk by the production of cellulose nanofibers to improve recycled paper properties. *Bioresources*. Accepted., 2016.
- [59] Balea, A., et al., Effect of nanofibrillated cellulose to reduce linting on high filled-loaded recycled papers. *Appita Journal*. Accepted., 2016.
- [60] Delgado-Aguilar, M., et al., Enzymatic Refining and Cellulose Nanofiber Addition in Papermaking Processes from Recycled and Deinked Slurries. *Bioresources*, 2015. 10(3): p. 5730-5743.
- [61] Delgado-Aguilar, M., et al., Are Cellulose Nanofibers a Solution for a More Circular Economy of Paper Products? *Environmental Science & Technology*, 2015. 49(20): p. 12206-12213.
- [62] Richmond, F., Cellulose nanofibers use in coated paper. Doctoral thesis, University of Maine, 2014. 

