



13^{er} Congreso Internacional en Ciencia y Tecnología de Metalurgia y Materiales 2013

SIMPOSIO INTERNACIONAL SOBRE MATERIALES LIGNOCELULOSICOS

DESDE EL PAPEL AL NANOPAPEL: EVOLUCIÓN DE LAS PROPIEDADES

I. González⁽¹⁾, F. Vilaseca*⁽¹⁾, E. Franco-Marqués⁽¹⁾, M. Alcalà⁽²⁾, P. Mutjé⁽¹⁾

⁽¹⁾ Grupo de investigación LEPAMAP. Departamento de ingeniería química, Universitat de Girona, c/ M. Aurèlia Capmany, n° 61, Girona 17071, Spain

⁽²⁾ Grupo de investigación PRODIS. Departamento de Organización, Gestión Empresarial y Diseño de Producto, Universitat de Girona, 17071, Spain

*Correo Electrónico: fabiola.vilaseca@udg.edu

Palabras claves: celulosa microfibrilada, propiedades, papel, nanopapel

RESUMEN

En el presente trabajo se fabricaron hojas de nanopapel mediante el mezclado de nanofibras de celulosa (NFC) con fibras blanqueadas de eucalipto. La concentración de las NFC fue variada de 0 a 100%. A continuación se realizaron ensayos mecánicos y físicos sobre las hojas de nanopapel obtenidas para determinar sus propiedades. Los resultados mostraron que, al incrementar la cantidad de NFC en el nanopapel, las propiedades mecánicas mejoraron, y los mejores resultados fueron observados en las muestras con 100% de NFC. Además, la presencia de la NFC produjo que el nanopapel se volviera menos poroso y menos transparente. Conforme se adicionaba más NFC, los nanopapeles con el mismo gramaje se volvieron más delgados y densos comparados con aquellos papeles sin NFC. Los resultados demostraron que la adición de NFC a una suspensión papelera permite la fabricación diversos nanopapeles con diferentes propiedades, dependiendo de la cantidad de NFC añadida.

Palabras clave: nanopapel, celulosa nanofibrilada, propiedades físicas y mecánicas.

ABSTRACT

In the present work, handsheets of nanopaper were fabricated by mixing nanofibrillated cellulose (NFC) with bleached eucalyptus fibres. The concentration of NFC varied from 0 to 100wt%. Next, mechanical and physical tests were performed on the resulting handsheets in order to determine their properties. Results showed that, by increasing the amount of NFC in the paper, mechanical properties are improved, and the best results were observed in 100% NFC nanopaper. Besides, in the presence of NFC, nanopapers become less porous and more transparent. As more NFC was added, nanopapers with the same gramage became thinner and denser compared to those papers without NFC. The results demonstrate that the addition of NFC to papermaking slurries allows the fabrication of a wide variety of nanopapers with different mechanical and physical properties depending on the quantity of NFC added.

Keywords: nanopaper, nanofibrillated cellulose, physical and mechanical properties.

1. INTRODUCCIÓN

La irrupción de la celulosa nanofibrilada o NFC en el mundo del papel abre un amplio espectro de posibilidades que van desde el papel estándar, es decir, aquel formado exclusivamente por fibras de celulosa, al nanopapel. En este trabajo se entiende como nanopapel aquellos papeles con un contenido en nanofibras de celulosa superior al 50% en peso. Se denomina NFC a aquellas fibras de celulosa cuyos anchos varían de 5 a 60 nm y pocos μm de longitud. Se obtienen a partir de prácticamente cualquier fuente de celulosa, siendo las pastas de madera las más utilizadas. Durante los últimos años se han desarrollado diferentes tratamientos mecánicos intensos para fabricar NFC, siendo los más utilizados la homogeneización a alta presión y la

microfluidización. Ambas técnicas suelen estar precedidas de un tratamiento químico o enzimático que tiene como objetivo el facilitar la delaminación de las fibras de celulosa y reducir el gasto energético de su fabricación [1]. La NFC producida ha sido aplicada como material de refuerzo en una gran variedad de matrices poliméricas [2-5]. Su aplicación en la industria papelera como aditivo para una suspensión de fibras ha sido estudiada más recientemente [6-9]. En la bibliografía aparecen datos de resistencia a tracción para el nanopapel, con una composición del 100% de nanofibras, comprendidos entre 100 y 235 MPa, medidos en una muestra de 60 g/m² [10].

Una composición de 100% de fibras de eucalipto blanqueada presenta una resistencia máxima a tracción del orden de 11 a 15 MPa. En esta misma línea, el módulo de Young del nanopapel puede llegar a ser de 13-15 GPa [11], mientras que para el papel sin refinar el módulo se sitúa entorno a los 2-3.5 GPa. Entre estos dos casos extremos existe un abanico de composiciones que den lugar a propiedades intermedias, no únicamente de tipo físico-mecánico sino también de propiedades ópticas, permeabilidad, absorción de agua, de superficie etc. En este estudio se han obtenido nanofibras de celulosa a partir de una pulpa blanqueada de eucalipto cuya superficie específica se encuentra alrededor de los 80 m²/g.

Considerando que las fibras papeleras sin refinar tienen una superficie específica de 1 m²/g, las nanocelulosas se caracterizan por poseer una gran capacidad de enlace y de retención superficial de agua. La apariencia de las nanofibras es la de una red tridimensional donde las nanofibras ejercen de núcleos que llevan asociados gran cantidad de moléculas de agua, de manera que 1 g de nanofibras generan una red de 1 litro de volumen. Además se ha utilizado una pulpa química blanqueada de eucalipto a la que se le han adicionado cantidades progresivas de nanofibras de celulosa, y se ha estudiado la evolución de sus propiedades físico-mecánicas y ópticas.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL / METODOLOGÍA

2.1 Materiales

Se utilizó pasta blanqueada de eucaliptus tanto para la obtención de la NFC como para la fabricación de las muestras de papel y nanopapel. La pasta fue adquirida de La Montañesa (Grupo Torraspapel S.A., Zaragoza, España). Para el proceso de oxidación de la celulosa se utilizaron los reactivos 2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxi-radical (TEMPO), solución de hipoclorito de sodio al 15% (NaClO) y bromuro de sodio (NaBr). Los reactivos fueron adquiridos de Sigma-Aldrich y se utilizaron tal como se recibieron.

2.2 Fabricación de NFC

La NFC fue producida a partir de pasta blanqueada de eucaliptus en forma seca. La pasta fue primero desintegrada en agua y refinada a 4000 revoluciones en un refino PFI (NPFI 02 Metrotec S.A.); esto permite incrementar la superficie específica disponible para el tratamiento químico. A continuación la pasta refinada fue tratada mediante la oxidación controlada por TEMPO a pH 10 y temperatura ambiente, según una metodología publicada anteriormente [12]. En un experimento típico se dispersaron 10 gr de pasta de eucaliptus en 1 litro de agua destilada que contenía, por cada gramo de celulosa, 0.016 gr de TEMPO y 0.1 gr de NaBr. La suspensión formada se mantuvo en agitación por 30 minutos. A continuación se agregó, gota a gota, una solución de NaClO al 15% con pH ajustado a 10, equivalente a 4 mmoles de NaClO. Una vez agotada la solución de NaClO, se adicionó gota a gota una solución de NaOH 0.1 M para mantener el pH constante a 10. La reacción se da por terminada cuando el pH ya no varía. A continuación la suspensión es filtrada y lavada con agua destilada. Las fibras recuperadas son dispersadas en agua destilada para formar una suspensión al 1% y almacenadas a 4°C antes de proceder al tratamiento mecánico. El proceso de desfibrilación se lleva a cabo en un homogeneizador a alta presión modelo NS1001L 2K GEA. La presión de trabajo fue de 600 bares y la temperatura 60-70°C. La suspensión fue pasada 10 veces hasta obtener un gel transparente.

2.3 Fabricación del nanopapel

Se fabricaron hojas de nanopapel a base de pasta de eucaliptus blanqueado reforzado con NFC en concentraciones de 0, 25, 50, 75 y 100% en peso. Las NFC juntamente con la pasta fueron dispersadas en 2 L de agua mediante un desintegrador de pastas papeleras a 180000 revoluciones. A continuación la suspensión fue colocada en la columna de un formador de hojas tipo Rapid-Köthen provista en el fondo

con una membrana de nitrocelulosa con un diámetro de poro de 0.65 μm . El agua fue removida mediante una bomba de succión de vacío con una presión negativa de 0.25 bares. Después de 3-4 horas de succión, el nanopapel fue retirado del formador y colocado entre dos hojas de papel absorbente y secado al vacío durante 20-30 minutos o hasta observar un peso constante de la hoja. Finalmente la hoja fue acondicionada en cámara climática de acuerdo a la norma ISO 187:1990 antes de realizar los ensayos mecánicos.

2.4 Ensayos mecánicos

Las pruebas mecánicas a tracción se realizaron en una máquina de ensayos universales Hounsfield dotada con una célula de carga de 2.5kN. Las condiciones de los ensayos se ajustaron de acuerdo a las normas ISO 1924-1 y 1924-2. Los resultados obtenidos son el promedio de al menos 5 muestras ensayadas.

2.5 Ensayos físicos

El grosor del nanopapel fue medido en un micrómetro. La densidad de las muestras fue determinada mediante el peso y las dimensiones del papel. La opacidad fue medida con un equipo Technibrite ERIC 950 TB-1C/IR, (Technidyne Corporation) de acuerdo con la norma TAPPI 425M-60. La porosidad se obtuvo mediante un porosímetro Gurley de acuerdo a la norma ISO 5636/5.

2.6 Microscopía electrónica

Se realizaron observaciones mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). Las muestras secas fueron previamente recubiertas en oro. Las observaciones se realizaron en un microscopio Zeiss DSM 960A.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la tabla 1 se muestra un resumen de las propiedades físicas y mecánicas de los diferentes tipos de nanopapel preparados. Los resultados corresponden a papeles de gramaje 60 gr/m^2 . El grosor del papel disminuye gradualmente a medida que se incrementa la cantidad de NFC. Esto va acompañado de un aumento de la densidad, la cual prácticamente se duplica en los nanopapeles de 100% NFC comparados con aquellos de 100% fibras.

Tabla 1. Propiedades físicas y mecánicas de los diferentes tipos de nanopapel.

Muestra	Grosor (mm)	Densidad (gr/cm^3)	Mano (cm^3/gr)	σ (MPa)	E (GPa)	ϵ (%)	Opacidad (%)	Porosidad (s)
100%Fibras	0.101	0.640	1.562	11.74	2.85	0.65	43.9	2.00
75%fibras/25%NFC	0.099	0.637	1.569	66.20	6.25	2.25	45.5	1912
50%fibras/50%NFC	0.075	0.810	1.233	71.30	5.90	5.01	47.95	4284
25%fibras/75%NFC	0.062	0.950	1.051	73.28	11.87	0.90	64.45	<5000
100%NFC	0.052	1.200	0.832	102.67	14.84	0.95	71.98	<5000

Como consecuencia de la mayor densidad, la mano disminuye conforme se incrementa la cantidad de NFC. Las propiedades mecánicas del papel aumentan de manera considerable con tan solo 25% de NFC. La carga máxima (σ) presenta incrementos menos sustanciales a partir de las muestras con 50 y 75% de NFC. Como era de esperar, las muestras fabricadas con 100% NFC presentaron carga máxima más alta. Asimismo, la presencia de las NFC provoca que el papel sea mucho más rígido; la evolución de la deformación presentó un patrón distinto. Hasta un 50% en peso de NFC se observa un incremento gradual de la deformación; sin embargo, en las muestras con 75 y 100% en peso de NFC la deformación se reduce significativamente.

Los módulos de las muestras con 25 y 50% de NFC son similares; los incrementos más significativos se encuentran en las muestras con 75 y 100% de NFC. Nuevamente el valor más alto de rigidez fue observado en la muestra con 100% NFC. La adición de las NFC provocó incrementos en la opacidad del papel, la cual aumentó a medida que más NFC eran agregadas. Por otro lado, la porosidad Gurley disminuyó significativamente como demuestra el aumento en los tiempos de duración del ensayo.

La microscopía electrónica permitió observar la estructura superficial de las hojas de papel y nanopapel. En el caso de las muestras formadas por 100% de fibras de eucalipto, la estructura observada es porosa, rugosa y heterogénea, donde las fibras presentan un exterior sin delaminar y con pocas zonas de contacto entre fibra y fibra, lo que explica las bajas propiedades mecánicas en comparación con las muestras que contienen NFC. En cambio los nanopapeles con 100% NFC prácticamente no presentan poros visibles a los aumentos utilizados para este estudio. La superficie es más lisa y uniforme. Además, las imágenes demuestran las dimensiones nanométricas de la NFC utilizada para el presente estudio.

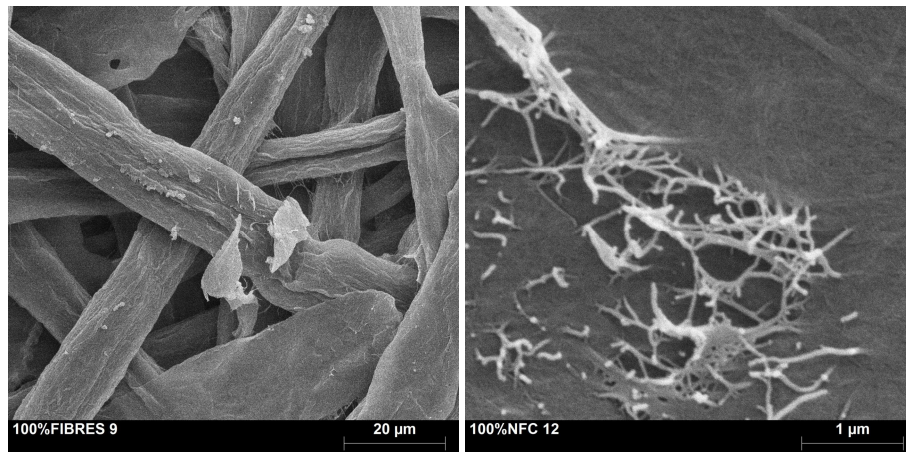


Figura 1. Microfotografías electrónicas de: izquierda) papel formado solo fibras de eucalipto blanqueado, y derecha) nanopapel fabricado 100% de NFC. Las fotografías están realizadas a diferente escala para representar claramente la naturaleza nanométrica de las NFC.

La estructura que adoptan las NFC en relación con las fibras más grandes se presenta en la figura 2. Las imágenes muestran que parte de las NFC quedan adheridas a las fibras de eucalipto, mientras que el resto forman una red a escala nanométrica que sirven de unión entre las fibras más grandes. Esto confiere una superficie de aspecto más liso y uniforme, poco poroso en comparación con las fibras sin NFC. Estas características ya habían sido observadas previamente por otros autores en composites donde las NFC eran utilizadas como refuerzo en una matriz de fibras vegetales [13].

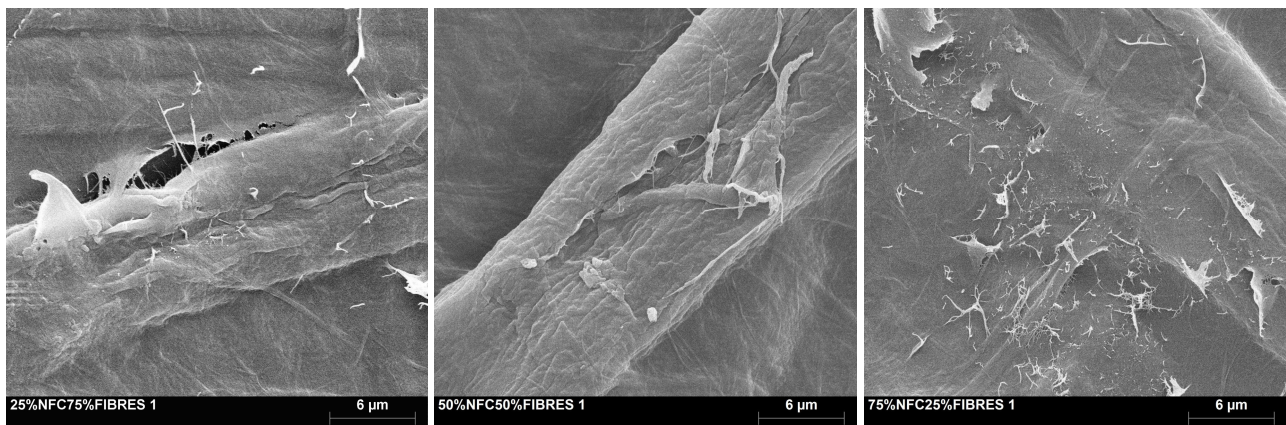


Figura 2. Aspecto del nanopapel con diferentes contenidos de NFC; izquierda) 25%; centro) 50%; y derecha) 75%. Obsérvese que la NFC recubre completamente las fibras más grandes y, a su vez, forma una red nanométrica que sirve de enlace entre las fibras más grandes.

Esta distribución de la NFC explica el incremento sustancial de las propiedades mecánicas del nanopapel, ya que las nanofibras, al tener una superficie específica muy superior a la de las fibras, promueven una mayor formación de puentes de hidrógeno en el papel, lo que se traduce en una mejor transmisión de los esfuerzos mecánicos y una reducción de la porosidad.

4. CONCLUSIONES

Se fabricaron hojas de nanopapel a base de fibras de eucalipto blanqueado que contenían 0, 25, 50 y 100% de NFC. Se realizaron análisis físicos y mecánicos de los papeles obtenidos. Los resultados indican que la presencia de las NFC mejoran sensiblemente las propiedades mecánicas del papel. Los mejores resultados fueron observados en las muestras fabricadas con 100% de NFC. La incrementa del contenido de NFC provocó una reducción en el grosor del nanopapel, incluso en papeles del mismo gramaje, lo que se tradujo en papeles más densos, menos porosos y menos transparentes. La microfotografía electrónica mostró que la NFC se distribuye parcialmente sobre la superficie de las fibras, mientras que el resto forma una red nanométrica que entrelaza las fibras más grandes. Las imágenes también demostraron las dimensiones nanométricas de las NFC. Los resultados demuestran que mediante la adición de las NFC en una pasta papelera es posible obtener nanopapeles con diferentes características físicas y mecánicas en función del contenido de NFC en el papel.

REFERENCIAS

1. D. Klemm, F. Kramer, S. Moritz, T. Lindström, M. Ankerfors, D. Gray and A. Dorris, "Nanocelluloses: A New Family of Nature-Based Materials"; *Angew. Chem. Int. Ed.* Vol 50 (2011), p. 5438-5466.
2. A. Dufresne, M. Vignon, "Improvement of Starch Film Performances Using Cellulose Microfibrils", *Macromolecules*, Vol. 31 (1998), p. 2693-2696.
3. G. Siqueira, J. Bras, A. Dufresne, "Cellulose Whiskers versus Microfibrils: Influence of the Nature of the Nanoparticle and its Surface Functionalization on the Thermal and Mechanical Properties of Nanocomposites" *Biomacromolecules*, Vol. 10 (2009), p. 425-432.
4. D. M. Bruce, R. N. Hobson, J. W. Farrent, D. G. Hepworth, "High-performance composites from low-cost plant primary cell walls", *Composites Part A*, Vol. 36 (2005), p. 1486-1493.
5. J. Leitner, B. Hinterstoisser, M. Wastyn, J. Keckes, W. Gindl, "Sugar beet cellulose nanofibril-reinforced composites", *Cellulose* Vol. 14 (2007), p. 419-425.
6. K. Syverud, Ø. Gregersen, G. Chinga-Carrasco, Ø. Eriksen, "The use of microfibrillated cellulose produced from kraft pulp as strength enhancer in TMP paper", *Nordic Pulp and Paper Research Journal*, Vol 23 (2008), p. 299-304.
7. J.P. Joseleau, V. Chevalier-Billosta, K. Ruel, "Interaction between microfibrillar cellulose fines and fibers: influence on pulp qualities and paper sheet properties", *Cellulose*, Vol. 19 (2012), p. 769-777.
8. T. Taipale, M. Osterberg, A. Nykanen, J. Ruokolainen, J. Laine, "Effect of microfibrillated cellulose and fines on the drainage of kraft pulp suspension and paper strength", *Cellulose*, Vol. 17 (2010), p. 1005-1020.
9. I. González, S. Boufi, M. A. Pèlach, M. Alcalà, F. Vilaseca, P. Mutjé, "Nanofibrillated cellulose as paper additive in eucalyptus pulps", *Bioresources*, Vol. 7 (2012), p. 5167-5180.
10. M. Henriksson, L. Berglund, P. Isaksson, T. Lindström, T. Nishino, "Cellulose Nanopaper Structures of High Toughness", *Biomacromolecules*, Vol. 9 (2008), p. 1579-1585.
11. T. Saito, R. Kuramae, J. Wohler, L. Berglund, A. Isogai, "An Ultrastrong Nanofibrillar Biomaterial: The Strength of Single Cellulose Nanofibrils Revealed vi Sonication-Induced Fragmentation", *Biomacromolecules*, Vol. 14 (2013), p. 248-253.
12. T. Saito, A. Isogai, "TEMPO-mediated Oxidation of Native Cellulose. The Effect of Oxidation Conditions on Chemical and Crystal Structures of the Water-Insoluble Fractions", *Biomacromolecules*, Vol. 5 (2004), p. 1983-1989.
13. H. Sehaqui, M. Allais, Q. Zhou, L. Berglund, "Wood Cellulose biocomposites with fibrous structures at micro- and nanoscale", *Composites Science and Technology*, Vol. 71 (2011), p. 382-387.