



Ventajas y dificultades de la aplicación de celulosa nano y microfibrilada en empastes industriales

Dra. María Cristina Area

Instituto de Materiales de Misiones (IMAM)
UNaM-CONICET
Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales
Universidad Nacional de Misiones (UNaM)



Alcance

- Background
- Proyecto
- Resultados en laboratorio
- Experiencia adquirida y retos del cambio de escala
- Conclusiones

The background consists of two vertical sections. The left section is a solid teal color. The right section is a white textured paper with a visible grain. The two sections meet at a vertical line with a slightly irregular, torn-paper edge.

Background

CNF y CMF

- CNF y CMF están generando una revolución en el área de biomateriales debido a sus características únicas:
 - Superficie específica
 - Propiedades mecánicas
 - Propiedades ópticas
 - Cristalinidad
 - Rigidez

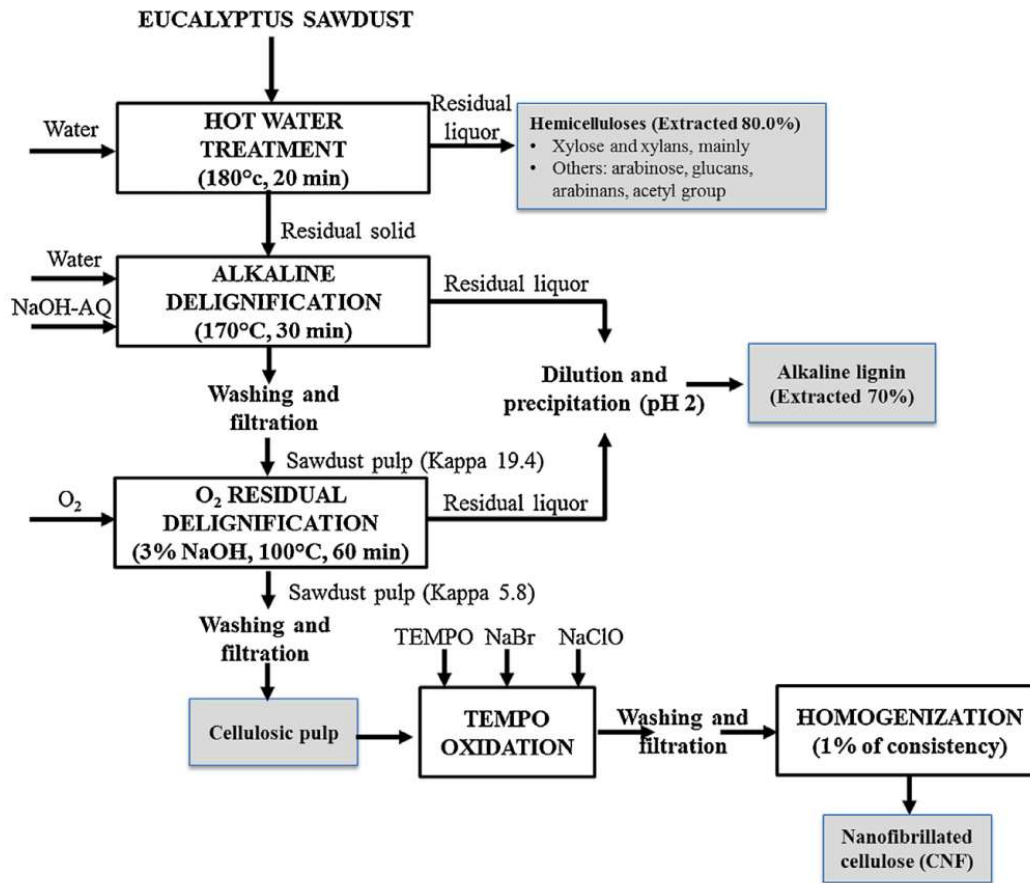


Fig. 1. Schematic process used to obtain nanofibrillated cellulose from eucalyptus sawdust applying the biorefinery concept.

Celulosa nanofibrilada de aserrín de eucalipto como aditivo de resistencia en seco en papel

Celulosa nanofibrilada de aserrín de eucalipto como aditivo de resistencia en seco en papel

Table 3

Effect of CNF from fractionated eucalyptus sawdust addition on the properties of unbleached unrefined pulp (\pm standard deviation).

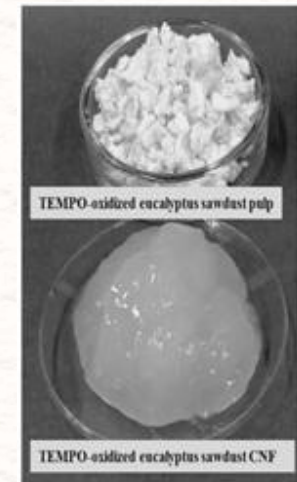
CNF (%)	°SR	Tensile index (N m g^{-1})	E (GPa)	Density (g cm^{-3})	Burst index ($\text{kPa m}^2 \text{g}^{-1}$)	Porosity (%)
0	16	27.3 ± 1.0	3.85 ± 0.05	0.54 ± 0.02	1.35 ± 0.06	63.9 ± 0.6
3	22	37.0 ± 0.7	4.25 ± 0.12	0.57 ± 0.01	2.95 ± 0.11	61.8 ± 0.3
6	26	41.3 ± 0.9	5.95 ± 0.08	0.64 ± 0.01	4.70 ± 0.12	57.1 ± 0.7
9	34	53.3 ± 1.1	5.95 ± 0.05	0.66 ± 0.03	6.10 ± 0.09	55.9 ± 0.5

E: Young's modulus

BHKP (eucalyptus)

Aumentando el % de CNF:

- aumenta la tracción
- disminuye la porosidad



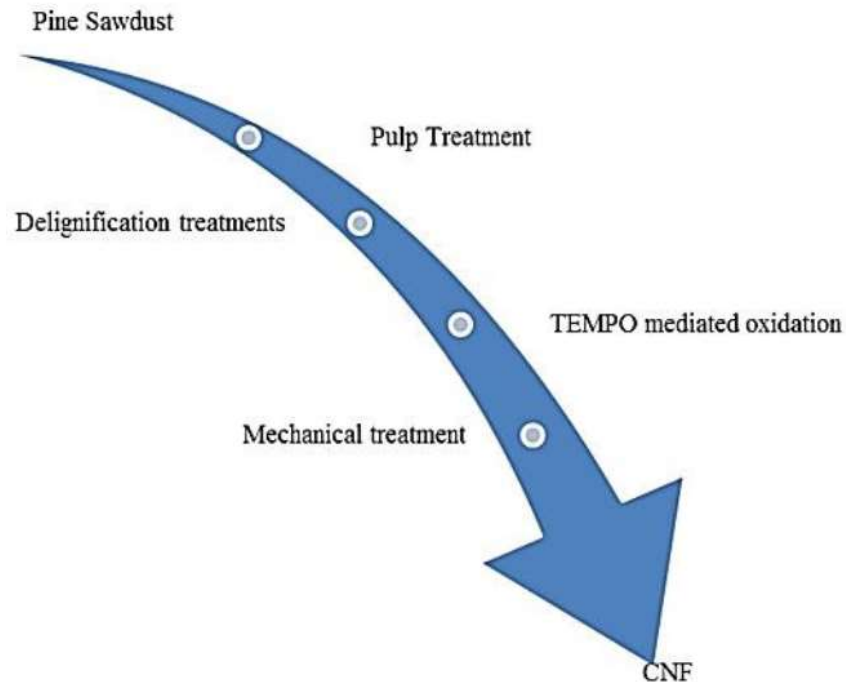
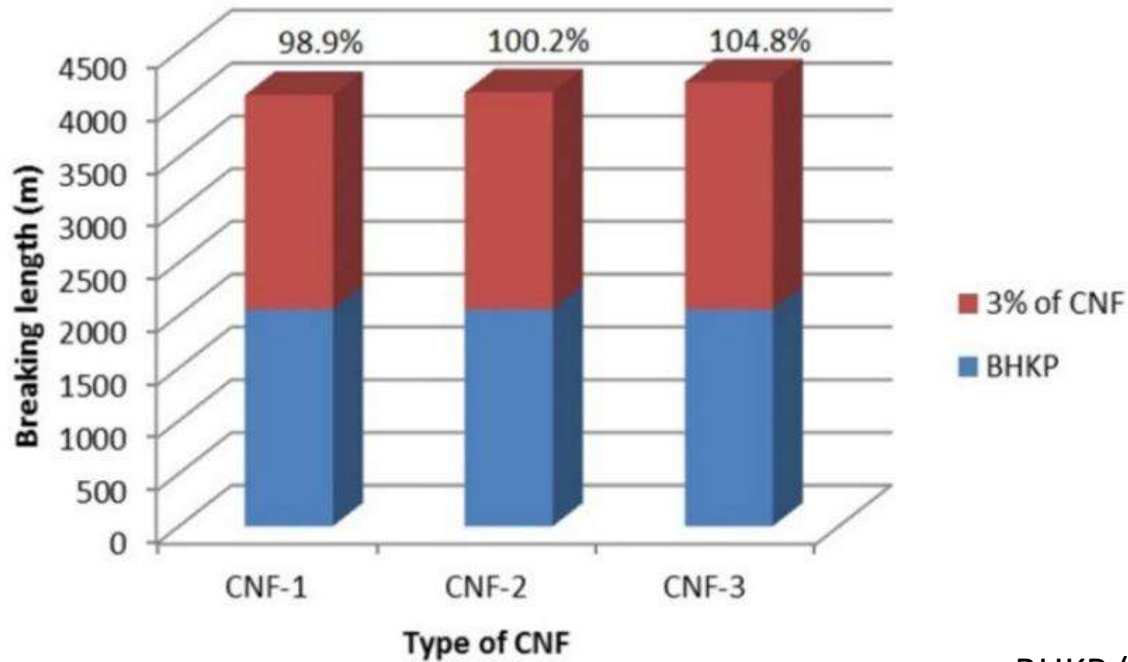


Figure 1: Scheme of CNF production

Celulosa nanofibrilada de aserrín de pino como aditivo de resistencia en seco en papel

Ehman, N.V., Tarrés, Q., Delgado-Aguilar, M., Vallejos, M.E., Felissia, F.E., Area, M.C., Mutjé, P. (2016). From pine sawdust to cellulose nanofibers. *Cellulose Chemistry and Technology*. 50 (3-4) 361-367.



Celulosa nanofibrilada
de aserrín de pino como
aditivo de resistencia en
seco en papel

BHKP (eucalyptus)

Aumentando el % de CNF:
- aumenta la tracción

Nanocelulosa de paja de triticale como aditivo de resistencia en seco en papel

Table 4
Physic and mechanical properties of non-reinforced and reinforced liner papers.

	LCNF (%)	°SR	Density (g/cm ³)	Gurley porosity (s)	Breaking length (km)	Internal bonding (J/m ²)	Burst Index (kPa m ² /g)	Tear Index (mN m ² /g)
-	0	31	0.66 ± 0.01	51.2 ± 0.0	3.55 ± 0.15	197.7 ± 7.69	1.69 ± 0.23	8.13 ± 0.69
LCNF-0	3	50	0.80 ± 0.02	202.6 ± 4.1	4.02 ± 0.17	196.8 ± 21.5	2.04 ± 0.12	8.21 ± 0.41
LCNF-1	3	51	0.79 ± 0.03	246.8 ± 5.3	5.47 ± 0.21	600.7 ± 46.8	2.89 ± 0.31	8.30 ± 0.58
LCNF-2	3	51	0.80 ± 0.01	241.7 ± 3.7	4.98 ± 0.12	547.1 ± 31.2	2.78 ± 0.23	8.27 ± 0.21
LCNF-3	3	50	0.81 ± 0.02	253.3 ± 6.1	4.74 ± 0.17	456.8 ± 51.3	2.26 ± 0.11	8.15 ± 0.08

Agregando CNF:

- aumenta la tracción
- disminuye la porosidad

All works with virgin pulps for P&W papers

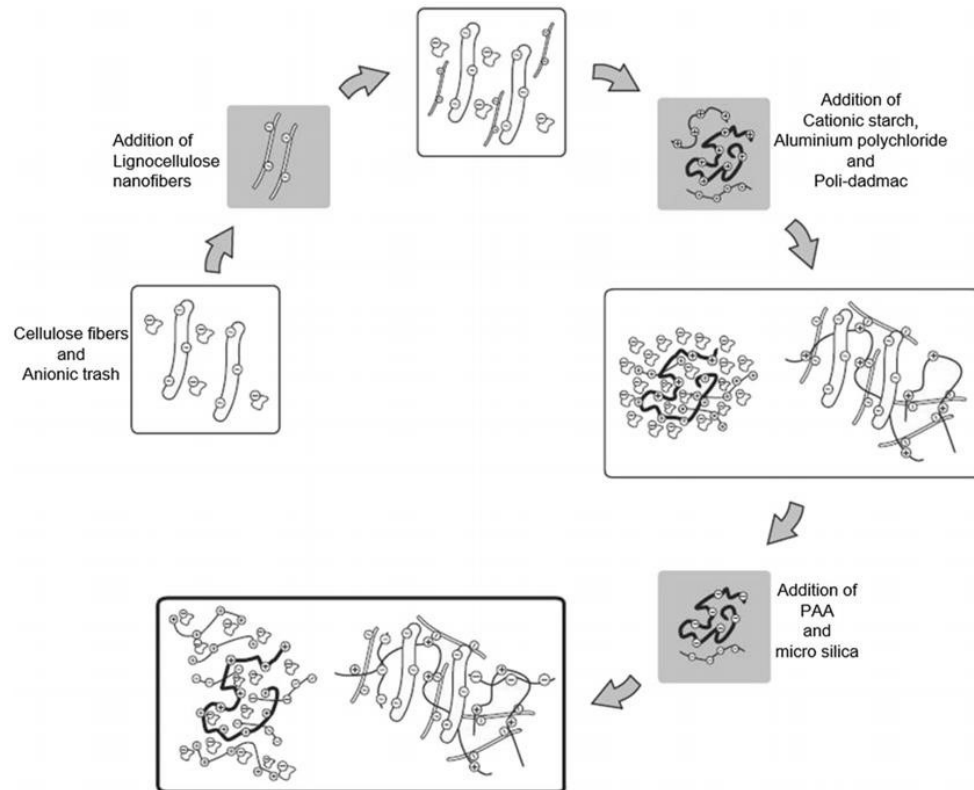


Fig. 4 Proposed interaction of lignocellulose nanofibers and cellulose fibers in industrial water with the complex retention system

Aplicación de nanofibras de lignocelulosa en empastes industriales de papel reciclados

Tarrés, Q., Area, M.C., Vallejos M.E., Ehman, N.V., Delgado Aguilar, M., Mutjé, P., Key role of anionic trash catching system on the efficiency of lignocellulose nanofibers in industrial recycled slurries. *Cellulose*, 25 (1), 357–366.

Aplicación de nanofibras de lignocelulosa en empastes industriales de papel reciclados

Table 5 Mechanical properties of paper handsheets with LCNF using a complex retention system

LCNF (%)	°SR	Breaking length (m)	Internal bond (J/m ²)	Burst index (kPa m ² /g)	Tear index (mN m ² /g)
0	58 ± 0	3309 ± 292	197.8 ± 10.01	1.73 ± 0.13	7.78 ± 0.43
1.5	70 ± 1	4416 ± 132	385.60 ± 92.49	2.28 ± 0.39	7.80 ± 0.41
3	78 ± 1	5084 ± 167	601.00 ± 93.71	2.93 ± 0.25	7.94 ± 0.27
4.5	80 ± 1	5261 ± 287	650.37 ± 53.12	3.12 ± 0.31	8.00 ± 0.38

Aumentando el % de CNF:

- aumenta la tracción
- disminuye la porosidad

En resumen, con la adición de CNF

- En papeles:
 - Mejoran las propiedades que varían el bonding (unión entre fibras)
 - Las propiedades que no dependen del bonding no cambian
 - La porosidad siempre disminuye
- ¿Qué pasa con las propiedades del cartón?
 - No encontramos referencias sobre RCT, CMT y SCT



Proyecto:
"Aplicación de nanocelulosa
en la fabricación de papeles
industriales"

Proyecto

- Firma de un acuerdo específico de cooperación entre:
 - Asociación de Fabricantes de Celulosa y Papel (AFCP)
 - Programa de Pulpa y Papel (PROCYP, UNaM)
- Proyecto:
 - "Aplicación de nanocelulosa en la fabricación de papeles industriales"
- Objetivo:
 - Mejora de las propiedades del papel a escala industrial mediante la implementación de nuevos procesos tecnológicos que llevan a la aplicación de CNF y CMF a lodos de fabricación de papel

Alcance

- El proyecto implica:
 - La producción y caracterización de CNF y CMF.
 - La implementación de metodologías y procesos a nivel de laboratorio
 - La implementación de metodologías y procesos a nivel industrial

Fábricas participantes



- Grupo Arcor (Planta Zucamor - Ranelagh, Bs.As.)
- Ledesma SAAI (Planta Jujuy)
- Smurfit Kappa de Argentina S.A. (Planta Bernal, Bs.As.)
- Smurfit Kappa de Argentina S.A. (Planta Coronel Suarez, Bs.As.)
- Papel Prensa S.A.I.C.F.y de M. (Planta San Pedro, Bs.As.)

Papel P&W de fibras vírgenes

Papel onda de fibras vírgenes

Papel onda de materia prima 100% reciclada

RED CYTED NANOCELIA

El proyecto involucra la participación de Argentina en la Red CYTED NANOCELIA (Red de transferencia de tecnología en aplicaciones de nanocelulosa en Iberoamérica)

7 países

Argentina
Brasil
Chile
Colombia
Costa Rica
España
Portugal



Grupos de investigación
Compañías
Asociaciones

Etapas

1. Preparación de la infraestructura y capacitación de los recursos humanos (antes de comenzar el proyecto)
 2. Desarrollo a escala laboratorio (PROCYP) de las metodologías y procesos para la aplicación de CNF o CMF
 3. Adaptación de la metodología al tipo de papel o cartón que la empresa propuso mejorar
 4. Aplicación (en masa o en superficie, dependiendo del caso)
- Los conocimientos desarrollados a escala de laboratorio podrán ser transferidos a la escala industrial en una segunda etapa



Infraestructura y materiales

- Antes de comenzar:
 - Construimos un laboratorio para el proyecto
 - Compramos un refrigerador grande para la conservación de las muestras de las fábricas
 - Obtuvimos las pulpas comerciales (pulpas kraft blanqueadas de pino y de eucalipto, pulpa a la soda de bagazo de caña de azúcar) para la elaboración de la CNF y CMF
 - Modificamos la formadora de hojas de laboratorio agregando un sistema de recirculación de agua para simular el uso de agua blanca
 - Adaptamos el refinador de discos de laboratorio para recircular continuamente la pulpa



Ensayos de laboratorio

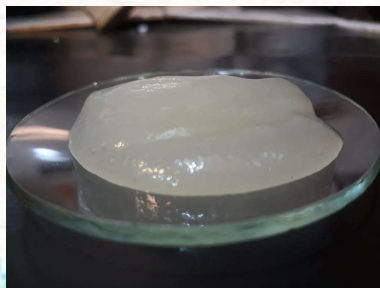


Comienzo del proyecto

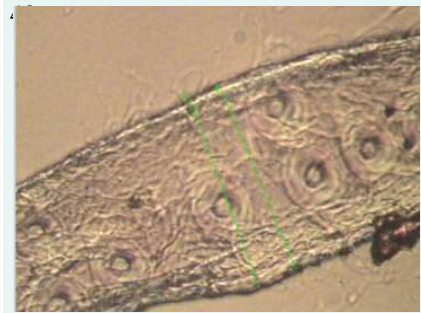
- Para la aplicación de CNF o CMF es esencial conocer la química del extremo húmedo de la máquina de papel
 - Visitamos las fábricas participantes durante una semana
- Después de las visitas:
 - Elaboramos un informe consolidado de las visitas
 - Escribimos a cada fábrica con el detalle de las muestras a enviar
 - Comenzamos a recibir los datos solicitados de las fábricas y la mayoría de las muestras

Producción de CNF y CMF

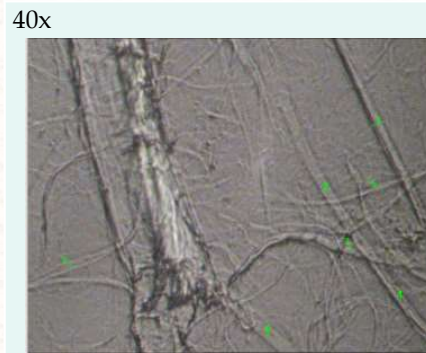
- Produjimos CNF y CMF a partir de las pulpas comerciales y a partir de pulpas de aserrín utilizando el refinador modificado y un molino coloidal
- Evaluamos todas las nano y micro partículas



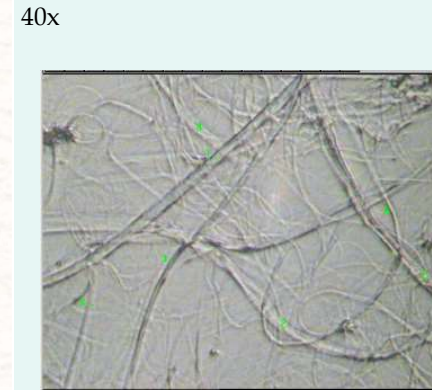
Micrifibrilación mecánica



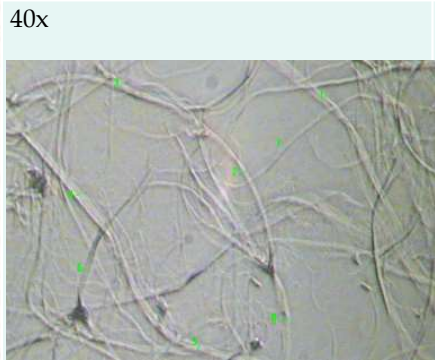
Fibra Inicial
Ancho (μm):
1 57.06
2 59.06



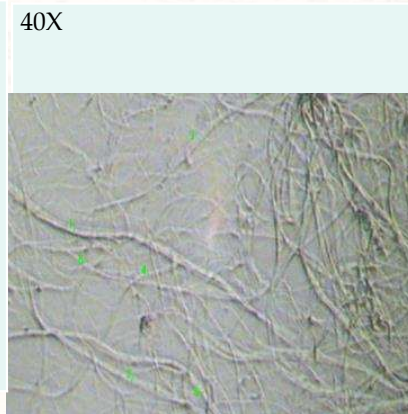
Refinador
140min en 2 etapas a 4 y 1
milipulgadas + 60min - 2% -
0,5 milipulgadas
Ancho (micra)
1 3.79
2 3.20
3 2.35
4 2.56
5 1.64
6 3.01



Refinador
1% - 0,5
milipulgadas -
30min
Ancho (μm)
1 3.12
2 3.12
3 1.99
4 2.86
5 2.11
6 1.26
7 3.12



Refinador
1% - 0,5 mpulgadas -
60min
Ancho (μm)
1 2.53
2 2.19
3 1.53
4 2.45
5 1.99
6 1.94
7 1.48



Refinador
1% - 0,5 mpulgadas
-120min
Ancho (μm)
1 1.99
2 2.16
3 1.81
4 0.87
5 1.34
6 1.22



Refinador
3 etapas 1 milipulgada -
120 min + molino
coloidal 1% - 2 h
Ancho (μm)
1 1.13
2 1.22
3 0.94
4 1.19
5 0.76
6 0.84

Todas las vistas con el mismo aumento de 40X

CNF y CNF en papel 1

1. Simulación en laboratorio de la producción de hojas de **110 g / m²** utilizando 2 pulpas de diferentes puntos del proceso, con y sin 3% de CNF o CMF de diferentes pulpas

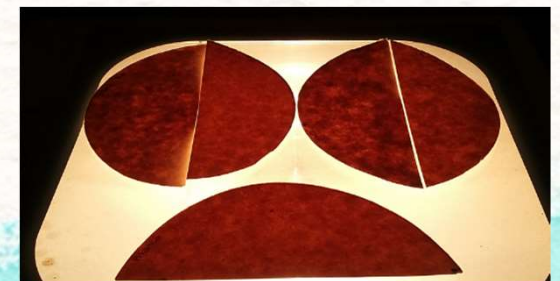
- El agente de encolado y todos los demás aditivos se añadieron hoja por hoja

2. Determinación de las propiedades físicas de las muestras enviadas por la fábrica para evaluar las diferencias entre equipos de ensayo



CNF y CMF en papel 1

3. Determinación de la retención de CNF y CMF y propiedades de las hojitas
4. Prueba de dos sistemas de retención diferentes para mejorar la formación y el drenaje
5. Caracterización y comparación del agua blanca de la fábrica y la generada en el laboratorio por los reciclos
6. Análisis estadístico de todas las alternativas probadas y preparación del informe



CNF y CMF en papeles 2

1. Simulación en laboratorio de la producción de hojas de **160g/m²** utilizando mezclas de **pulpas refinadas y no refinadas**, con y sin 3% de CMF y CNF de pulpa de pino blanqueada y sin blanquear
 - Todos los aditivos fueron añadidos hoja por hoja
2. Prueba de las propiedades físicas de las muestras enviadas por la fábrica para evaluar las diferencias entre equipos de ensayo



CNF y CMF en papeles 3

1. Simulación en laboratorio de la producción de hojas de **110 g / m²** utilizando **mezclas de pulpas de fibra corta y fibra larga**, con y sin 3% de CMF y CNF de pulpa de pino blanqueada y sin blanquear
 - Todos los aditivos fueron añadidos hoja por hoja
2. Prueba de las propiedades físicas de las muestras enviadas por la fábrica para evaluar las diferencias entre equipos de ensayo



CNF y CMF en papeles 4

1. Simulación en laboratorio de la producción de **hojas duo** de **120 g / m²** y **170 g / m²** con y sin 3% de CMF y CNF de pulpa de pino blanqueada y sin blanquear
 - Todos los aditivos fueron añadidos hoja por hoja
2. Prueba de las propiedades físicas de las muestras enviadas por la fábrica para evaluar las diferencias entre equipos de ensayo



CNF y CMF agregadas en masa en el empaste del papel 5

1. Simulación en el laboratorio de la producción de hojas de **60 g/m²** con recirculación del agua blanca
 - El agente de encolado y todos los demás aditivos se añadieron hoja por hoja
2. Adición de CNF y CMF a partir de diferentes materias primas siguiendo el esquema de trabajo diseñado para esta planta



CNF y CMF añadidos en la superficie del papel 5

1. Desarrollo de la técnica para reproducir la máquina de papel (distribución homogénea y secado bajo tensión)
2. Aplicación de diferentes proporciones de almidón y CNF en papeles sin encolar enviados por la fábrica, siguiendo el esquema diseñado



CNF y CMF añadidos en la superficie del papel 5

3. Verificación de las propiedades físicas de las muestras de fábrica y determinación de las propiedades de las hojas tratadas
4. Aplicación de CMF y CNF de diferentes materias primas
5. Análisis estadístico de todas las opciones probadas y preparación del informe

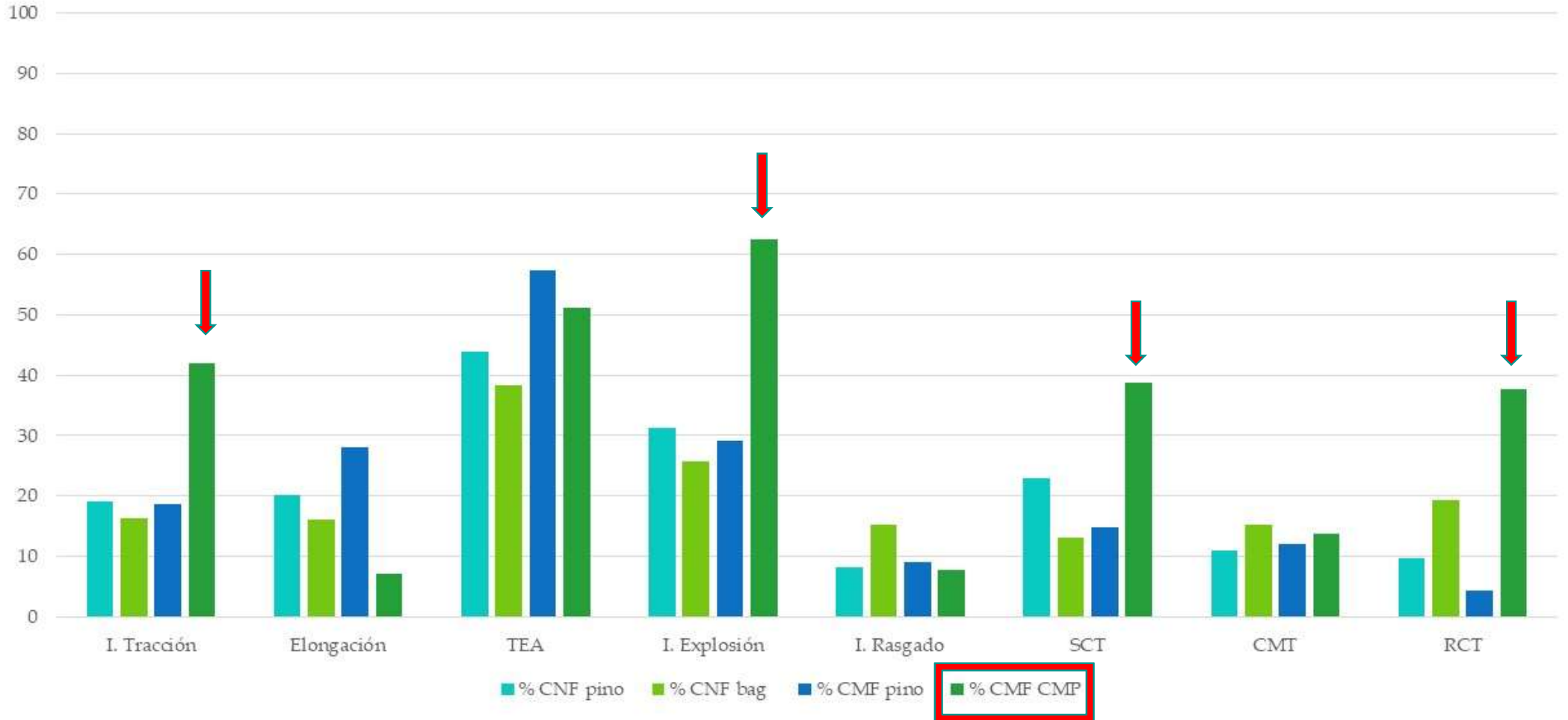


Resultados



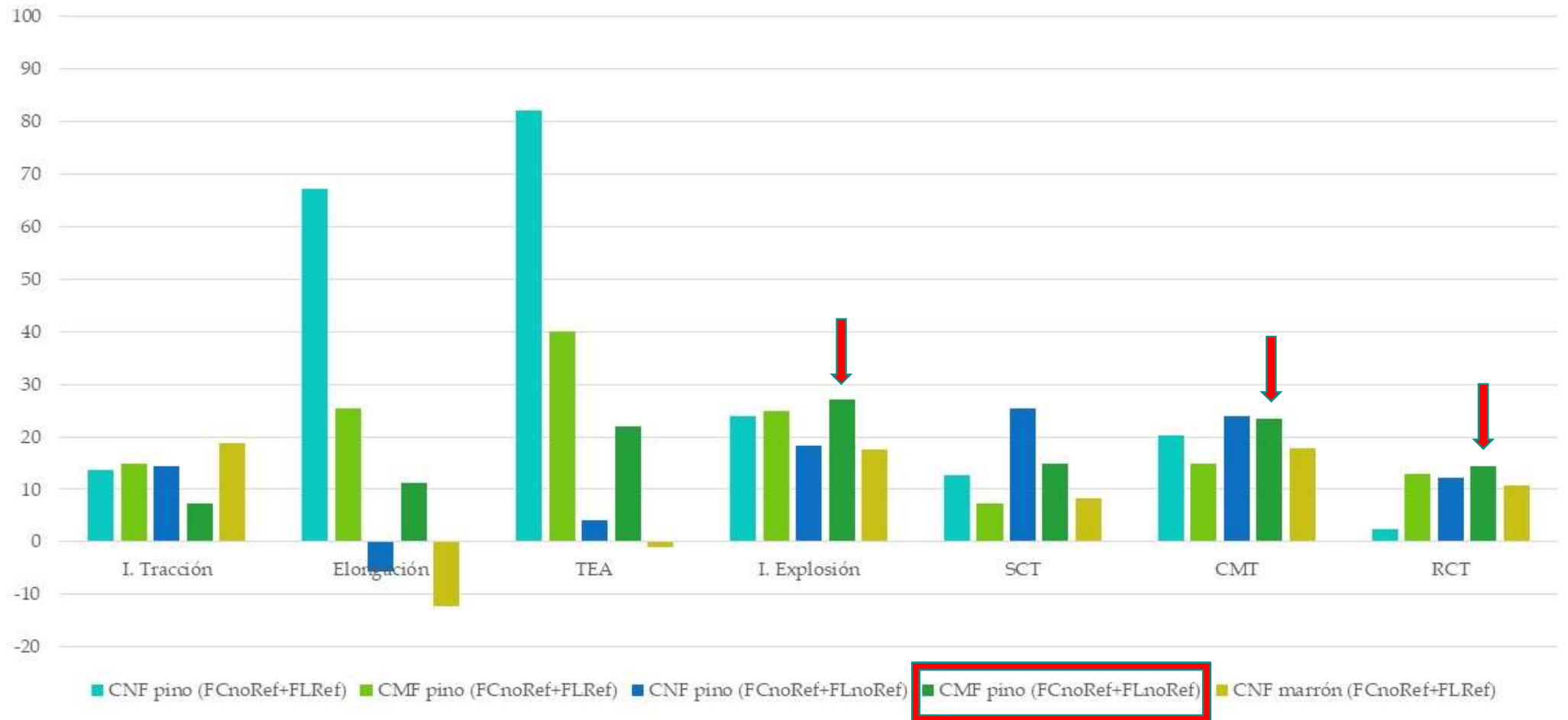
Papel 1 (110 g/m2)

% de cambio



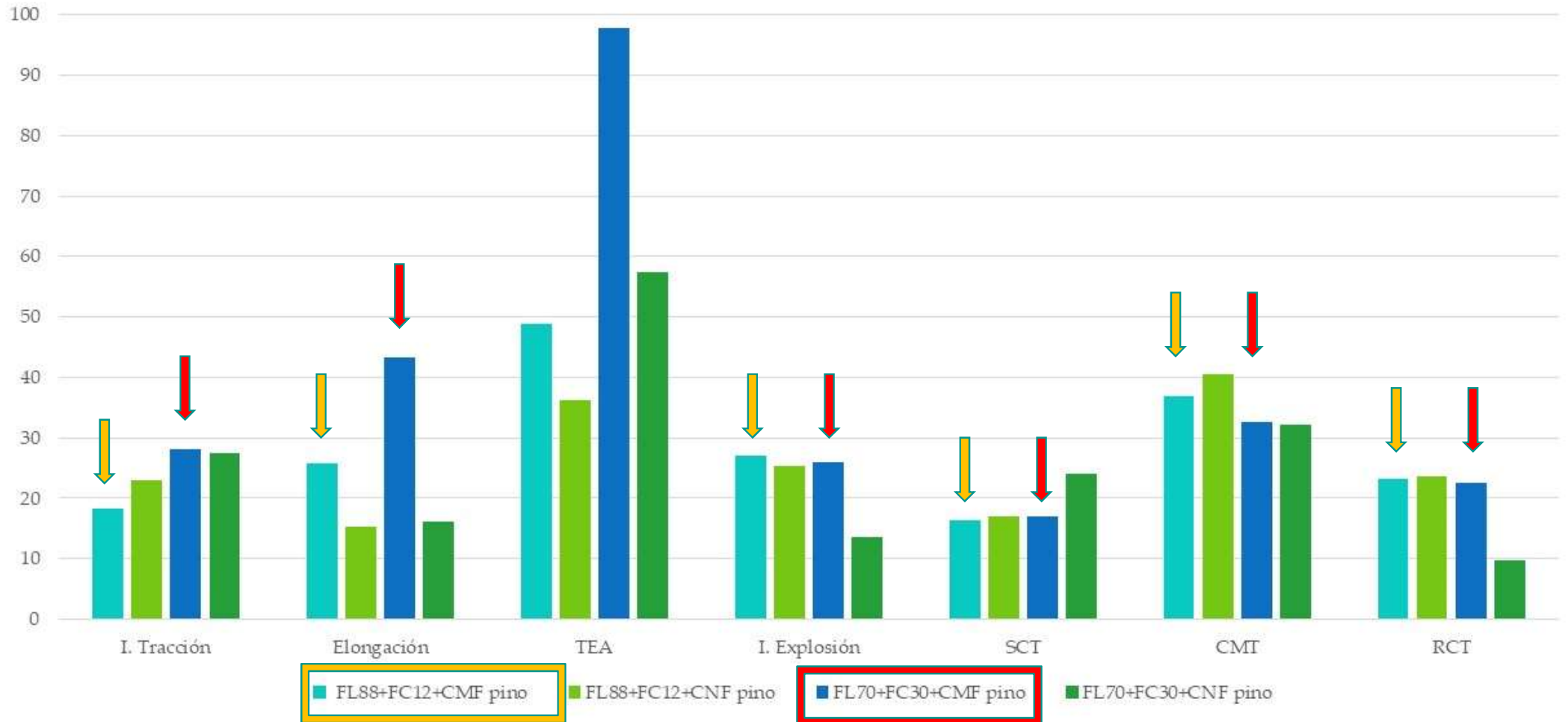
% de cambio

Papel 2 (160g/m2)



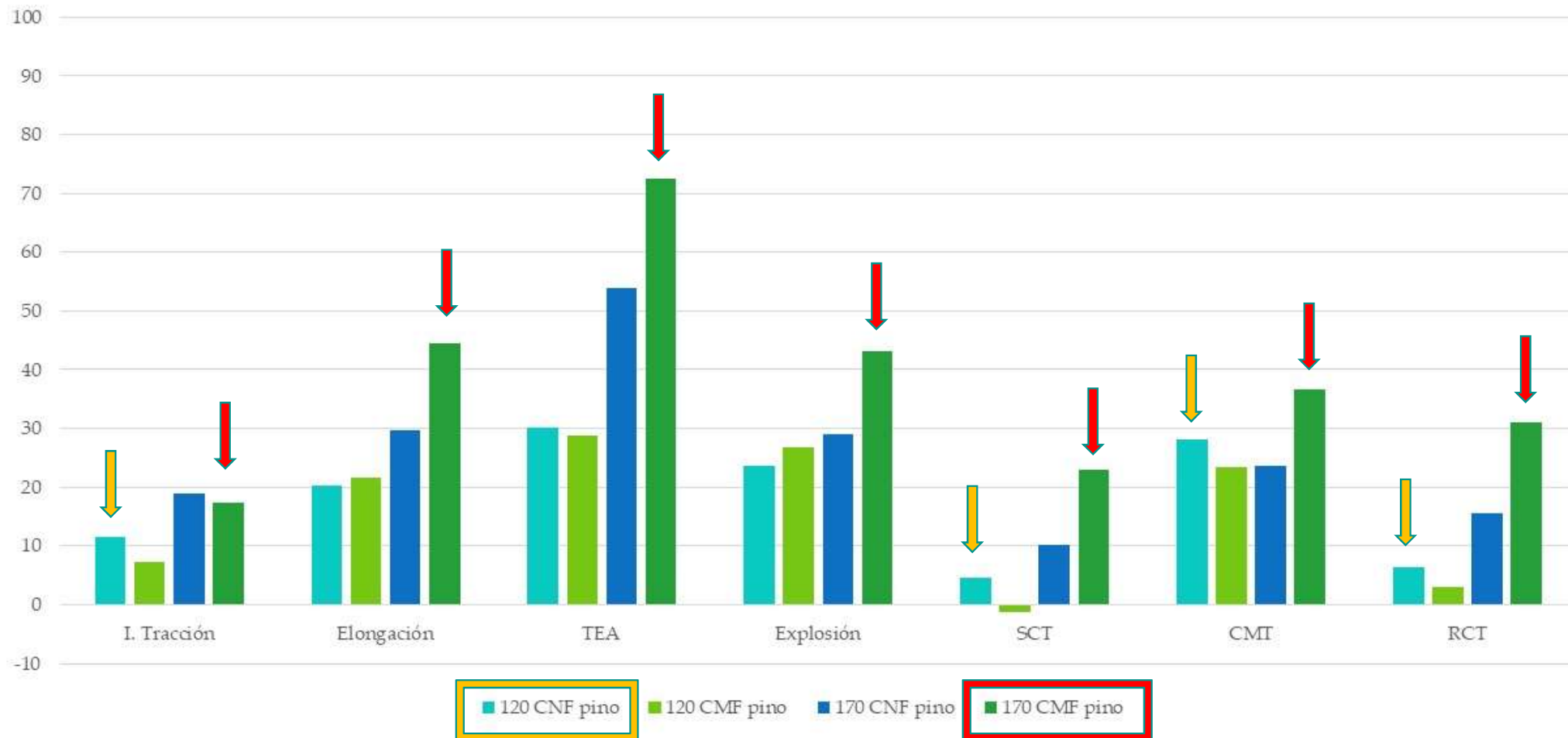
% de cambio

Papel 3 (110g/m²)



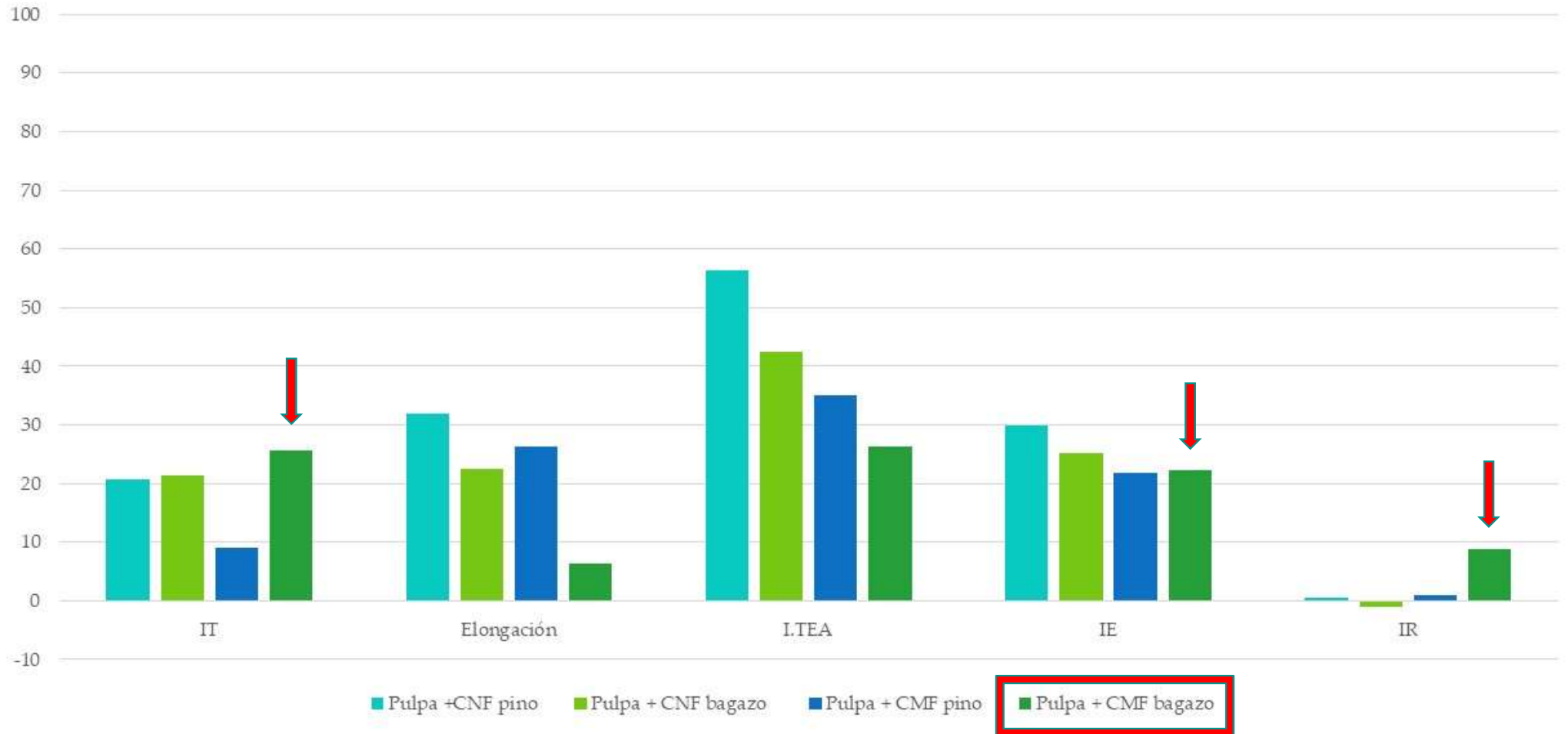
% de cambio

Papel 4 (120g/m² y 170g/m²)



% de cambio

Papel 5 (60 g/m²)



Experiencia adquirida y retos del cambio de escala



Producción de CNF y CMF

- Puede producirse CNF y CMF a partir de todo tipo de pulpas celulósicas, incluso a partir de papel reciclado
- La diferencia en el proceso es básicamente el consumo de energía
- Diferentes materias primas producen CNF y CMF de diferentes características que confieren diferentes propiedades al papel o cartón
- El proceso de fabricación de pulpa original influye en las características de la CNF y CMF y su acción sobre las pulpas

Aplicación de CNF y CMF

- Es posible maximizar la retención de partículas utilizando, por ejemplo, sistemas de retención de micropartículas o una buena combinación de coagulantes y floculantes
- Es posible superar la alteración del drenado cambiando el sistema de retención
- Debido a la alta consistencia del hidrogel, la caja de mezcla antes de la bomba fan parece ser el mejor lugar para agregar la CNF o CMF
- La forma más sencilla de aplicar la CNF o CMF en superficie es con el almidón en la size press

Aplicabilidad de CNF y CMF

- La elevada viscosidad de la CNF y cómo aplicarla para obtener una buena cobertura de la superficie es un desafío
- Es posible alterar la viscosidad usando la CNF obtenida a partir de pulpas con un mayor grado de oxidación
- La baja consistencia del CNF o CMF (el secado no es una opción) no justifica pagar el alto costo del transportar principalmente de agua, por lo que es mejor fabricarlo en la planta

Resultados de la aplicación

- La efectividad de la CNF o CMF depende del papel o del cartón y de la propiedad que se busca mejorar
- Las propiedades de los cartones (RCT, CMT, SCT) mejoran con la aplicación de CNF y CMF
- La mejora de la resistencia no fueron significativos con la aplicación superficial, pero es posible que influyan en otras propiedades no evaluadas

Resultados de la aplicación

- En cuanto a la relación entre el aumento de las propiedades de papeles y cartones:
 - SCT y RCT correlacionan positivamente con el índice de tracción ($r=+0,7$)
 - CMT no correlaciona con ninguna de las propiedades mecánicas medidas

Resultados de la aplicación

- Las propiedades de los cartones fabricados a partir de OCC mejoran con CNF y CMF
- Los resultados obtenidos son independientes del tipo de pulpa del empaste del cartón
- La aplicación CNF y CMF produce mejoras en los papeles producidos a partir:
 - De fibra corta y de fibra larga
 - De diferentes tipos de pulpado
- Dependiendo de la composición, la CNF o la CMF pueden reemplazar totalmente el refino de la pulpa reciclada de fibra corta y reducir el refino de la pulpa virgen de fibra larga

Conclusiones



Conclusiones

- La aplicación de CNF o CMF a escala de laboratorio ha demostrado **que ambas producen modificaciones de algunas propiedades físicas y mecánicas** del papel y el cartón
- Un aumento de la resistencia permitiría:
 - Reemplazar total o parcialmente el refinado de la pulpa
 - Disminuir el gramaje
 - Disminuir el requerimiento de fibra larga
 - Incrementar el número de reciclados

Conclusiones

- Se recomienda probar celulosa nano- o microfibrilada de **diferentes materias primas** antes de tomar una decisión
- Las propiedades de un papel o cartón pueden mejorarse utilizando CNF o CMF **de la misma pulpa**
- Los problemas de **drenado y formación** pueden resolverse modificando el sistema de retención
- El costo de la aplicación se puede reducir **si se fabrica CNF o CMF en la misma fábrica**

Paso siguiente

- Pueba industrial
 - Aplicar la CNF o CMF en la máquina de papel, con al menos 1 hora de funcionamiento estable
 - Ver la posibilidad de producir CNF o CMF en fábrica (alrededor de 8-10 t de una suspensión al 1%) adaptando algún sistema de refinación que no se esté utilizando o deje de utilizarse para refinar las pulpas
 - A decisión de la fábrica: aplicar CNF o CMF de la propia pulpa

Grupo de trabajo

Directora del proyecto	Dra. María Cristina Area
Responsables técnicos	Dr. Fernando Felissia Dra. María E. Vallejos
Encargadas de las experiencias	Dr. Yanina Aguerre Ing. Nanci Ehman
Participantes junior (Estudiantes de Ingeniería Química y jóvenes ingenieros, FCEQYN, UNaM)	Raúl Baez Ruiz Analía Cardozo Sergio Ribinski Eng. Martín Simón Eng. Selene Barruffaldi



Contacto

- Directora PROCYP :
 - Dra. Maria Cristina Area
- Dirección:
 - Felix de Azara 1552 - 3300 – Posadas - Misiones - Argentina
- TE/Fax:
 - +54-376-4422198
- Email:
 - cristinaarea@gmail.com
 - m_c_area@fceqyn.unam.edu.ar



GRACIAS POR SU ATENCIÓN!

