



Universidad de Concepción
Facultad de Ingeniería
Departamento de Ingeniería Química

Profesor Patrocinante
Miguel A. Pereira
Eduardo Izquierdo
Comisión interna
Pedro Toledo
Comisión externa
Marc Delgado

Estabilización del encolado de papel con anhídrido alquencil succínico (ASA) usando nanofibras de celulosa para su aplicación en papelería

Fernando José Arancibia Cornejo



Tesis para optar al grado de Magister en Ciencias de la Ingeniería con Mención en Ingeniería Química

Magister en Ciencias de la Ingeniería con
Mención en Ingeniería Química

Agosto, 2020

Sumario

El anhídrido alquenal succínico (ASA) es un agente encolante eficiente que es aplicado en forma de emulsión durante el proceso de fabricación de papel para otorgar hidrofobicidad. Sin embargo, su aplicación es dificultosa puesto que, la emulsión se desestabiliza rápidamente debido al fenómeno de coalescencia y su alta reactividad con el agua. Esta situación, dificulta el control del grado de encolado al momento de aplicarlo, produciendo en ambos casos papeles muy poco o excesivamente hidrofóbicos. Bajo esta problemática expuesta es que en este trabajo, nanofibras de celulosa (CNFs) con pretratamiento enzimático son usadas para aumentar la estabilidad de la emulsión de ASA en el tiempo y mejorar la eficiencia y el control de su efecto encolante sobre papeles fabricados con pulpa blanqueada y Kraft Linerboard (KLB). Se encontró que pequeñas cantidades de CNFs adicionadas sobre la emulsión, ayudaron a aumentar en casi 3 veces su tiempo de vida útil, manteniendo el tamaño de las gotas y la cantidad de ASA hidrolizado. El efecto negativo sobre la estabilidad de la emulsión de ASA que tienen factores tales como, el aumento de la temperatura y la presencia iones metálicos en el agua, no pudo evitarse con la adición de nanofibrillas, pero sí reducirse. El control del grado de encolado de la emulsión estabilizada con CNFs demostró mejorías sobre los papeles de pulpa blanqueada donde la absorción de agua de los papeles se redujo respecto al uso de emulsiones encolantes sin estabilizar, lo que permitió además un mayor control del efecto encolante del ASA, aumentando incluso las propiedades mecánicas de ellos. A diferencia en los papeles fabricados con pulpa KLB el uso de nanofibras de celulosa como estabilizante de la emulsión de ASA no trajo consigo ningún efecto, debido probablemente a diferencias químicas entre las nanofibrillas y este tipo de fibras papeleras, lo que disminuye la interacción nanopartículas - fibra.



Agradecimientos

Agradezco a mis padres y familia en general, por enseñarme a ser perseverante en la vida y en los momentos difíciles que me tocó vivir durante esta etapa. A mi profesor guía, a los ayudantes y gente encargada del Laboratorio de Productos Forestales (LPF), por la ayuda implementada durante estos dos años y a la siempre buena disposición que tuvieron al momento de recibir una consulta.

Además, agradezco al Laboratorio de análisis de superficies y su interacción con fluidos (Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Concepción, Chile), Laboratorio de materiales híbridos y polímeros (Departamento de Ingeniería de Materiales, Universidad de Concepción, Chile), Departamento de análisis instrumental (Facultad de farmacia, Universidad de Concepción, Chile), FPC Papeles, CMPC Celulosa, Planta Santa Fe y a la Unidad de Desarrollo Tecnológico, UDT Proyecto Conicyt PIA/Apoyo CCTE AFB170007.



Índice

1	Introducción	12
2	Antecedentes Generales	14
2.1	Química del papel	14
2.1.1	Materias primas del papel	14
2.1.1.1	Fibras	14
2.1.1.1.1	<i>Celulosa</i>	14
2.1.1.1.2	<i>Hemicelulosas</i>	15
2.1.1.1.3	<i>Lignina</i>	15
2.1.1.2	Cargas minerales	16
2.1.1.3	Aditivos encolantes	16
2.1.1.3.1	<i>Encolado interno</i>	17
2.1.1.3.2	<i>Agentes encolantes</i>	18
2.1.2	Fabricación del papel	20
2.1.3	Mecanismos de retención	21
2.2	Emulsiones	22
2.2.1	Macroemulsiones	22
2.2.2	Mecanismos que afectan la estabilidad de una macro emulsión	23
2.2.3	Estabilización de las gotas de una macro emulsión	24
2.3	Fenómenos de superficie	26
2.3.1	Mojabilidad	26
2.3.2	Tipos de mojabilidad	27
2.4	Anhídrido alquenil succínico (ASA)	28
2.4.1	Emulsión de ASA	29
2.4.2	Procesos de estabilización de la emulsión de ASA	30
2.4.2.1	Estabilización mediante el efecto Pickering	31
2.4.2.2	Estabilización mediante emulsificantes	35
2.5	Nanocelulosa	36
2.5.1	Nanofibras de celulosa (CNF)	36
2.5.2	Obtención de nanofibras de celulosa	37
2.5.3	Aplicaciones de nanofibras de celulosa	38
2.5.3.1	Estabilización de emulsiones con CNF	39
2.5.3.2	Encolado con nanofibras de celulosa	40

3	Hipótesis	42
4	Objetivos	42
4.1	Objetivo general.....	42
4.2	Objetivos Específicos.....	42
5	Materiales y metodología	43
5.1	Materias primas.....	47
5.2	Producción de nanofibras de celulosa.....	47
5.2.1	<i>Caracterización de las nanofibras de celulosa</i>	48
5.2.1.1	Determinación de diámetros de CNFs.....	49
5.2.1.1	Determinación de largos de CNFs.....	49
5.2.1.2	Grado de polimerización.....	49
5.2.1.3	Transmitancia.....	49
5.2.1.1	Potencial Zeta.....	49
5.3	Preparación de la emulsión de anhídrido alquenil succínico (ASA).....	49
5.3.1	<i>Distribución de tamaño de gota</i>	50
5.3.2	<i>Determinación de ASA hidrolizada</i>	51
5.3.3	<i>Determinación de la descomposición de la emulsión de ASA y su fase espumosa</i>	51
5.4	Optimización del diseño de experimento para la emulsión de ASA.....	51
5.5	Efecto de la temperatura sobre la emulsión de ASA.....	51
5.6	Efecto de los iones metálicos sobre la emulsión de ASA.....	52
5.6.1	<i>Determinación de iones metálicos en el agua</i>	52
5.7	Formación de papeles encolados con ASA a diferentes tiempos de almacenamiento.....	52
5.7.1	<i>Ángulo de contacto</i>	52
5.7.2	<i>Ensayo Cobb</i>	52
5.7.3	<i>Medición de propiedades mecánicas</i>	52
5.8	Formación de hojas reforzadas con y sin CNFs.....	53
5.9	Formación de hojas con y sin encolante ASA.....	53
5.10	Análisis de pulpa y papeles.....	53
6	Resultados y discusión	54
6.1	Características de las CNFs.....	54

6.2	Estabilización de la emulsión de ASA con CNFs.....	55
6.3	Optimización de la cantidad de CNF y almidón catiónico.....	59
6.3.1	<i>Efecto de la temperatura sobre la emulsión de ASA óptima</i>	61
6.3.2	<i>Efecto de los iones metálicos sobre la emulsión de ASA óptima</i>	64
6.3.3	<i>Grado de encolado de la emulsión de ASA óptima</i>	66
6.4	Encolado de papeles de pulpa blanqueada	68
6.4.1	<i>Efecto de las CNFs sobre la capacidad de absorción de agua</i>	68
6.4.2	<i>Efecto del encolado con ASA y adición CNFs sobre las propiedades mecánicas de papeles</i> 71	
6.5	Encolado de papeles de pulpa Kraft Linerboard (KLB)	72
6.5.1	<i>Efecto de las CNFs sobre la capacidad de absorción de agua de papeles KLB</i>	72
6.5.2	<i>Efecto del encolado con ASA y CNFs sobre las propiedades mecánicas de papeles KLB</i> 74	
7	Conclusiones	76
8	Bibliografía	77
9	Anexo.....	84
Anexo A	Metodología detallada para la caracterización de las CNFs.....	84
A.1	<i>Viscosidad intrínseca en cuproetilendiamina (CED)</i>	84
Anexo B	Metodología detallada para la caracterización de la emulsión óptima	85
B.1	<i>Cantidad de ASA hidrolizada</i>	85
B.2	<i>Iones de agua de proceso y destilada</i>	85
Anexo C	Metodología detallada sobre la papelería	86
C.1	<i>Drenabilidad de pulpas</i>	86
C.2	<i>Ensayo Cobb</i>	86
C.3	<i>Ángulo de contacto</i>	87
C.4	<i>Porosidad Gurley</i>	88
C.5	<i>Índice de tensión</i>	88
C.6	<i>Índice de explosión</i>	89

Índice de Figuras

Figura 1 Componentes de la suspensión fibrosa en la máquina de papel (Abril & Mogollón, 2012).	14
Figura 2 Moléculas de celobiosa unidas por el enlace β 1-4 glucosídico para formar la celulosa (Ek <i>et al.</i> , 2009).	15
Figura 3 Enlace de éster bencílico entre lignina y polisacárido.	15
Figura 4 Precursores de lignina encontrados mayormente en la naturaleza (Ek <i>et al.</i> , 2009).	16
Figura 5 (a) La imagen de la izquierda muestra el líquido que moja la superficie de las fibras y va penetrando la hoja; (b) En la imagen de la derecha, el líquido no llega a mojar la superficie.	17
Figura 6 Objetivo general de los agentes encolantes internos (Zanuttini, 2012).	18
Figura 7 Composición de agentes encolantes interno comúnmente utilizados para el encolado de fibras de celulosa (Merisalo, 2009).	19
Figura 8 Curva de energía total, de atracción de London-Van der Waals y de repulsión electrostática en función de la distancia (Bindra <i>et al.</i> , 2010).	20
Figura 9 Ilustración del modelo de Pelton (Fardim, 2002).	21
Figura 10 (a) Mecanismo de floculación por efecto de puente; (b) Mecanismo de floculación por efecto de malla (Fardim, 2002).	22
Figura 11 Gotas de una emulsión de aceite (O) en agua (W) y de agua en aceite.	22
Figura 12 Esquema ilustrativo de los diferentes pasos en el desarrollo de una emulsión estable hasta la separación de fases final (Evans, 1999).	24
Figura 13 (a) Gotas estabilizadas por la adsorción de partículas en la interfaz; (b) Estabilización de una emulsión a través de polímeros; (c) Gota de una emulsión estabilizada por una capa de surfactante en la interfaz polar-apolar (Evans, 1999).	26
Figura 14 Ángulo de contacto y tensión superficial en una gota sobre una superficie sólida (Montes Ruiz-Cabello, 2009).	27
Figura 15 Variación del ángulo de contacto, dependiendo de la atracción del líquido con el sólido (González, 2014).	28
Figura 16 Reacciones del anhídrido alquenil succínico (Seppänen, 2007).	29
Figura 17 Método del almidón catiónico para estabilizar la gota de ASA dentro de la emulsión (Martorana <i>et al.</i> , 2008).	29
Figura 18 (a) Grado de encolado a tiempo 0s (Isogai <i>et al.</i> , 1996); (b) Efecto del tiempo en el grado de encolado de emulsiones con ASA parcialmente hidrolizado estabilizadas por laponita con aminos cortas (Ding <i>et al.</i> , 2011); (c) Grado de encolado de las emulsiones de ASA parcialmente hidrolizadas al agregar aminos cortas (Ding <i>et al.</i> , 2011); (d) Efecto del tiempo en emulsiones de ASA estabilizadas con montmorillonita y quitosano modificado con amonía (Lu <i>et al.</i> , 2013).	32
Figura 19 Microscopía óptica, diámetros promedio y distribución de tamaño de gota de la emulsión de ASA estabilizada por laponita sola y laponita modificada con urea. (a), (b) y (c) son las imágenes de la emulsión estabilizada por laponita sola en los tiempo 0, 50 y 120min, respectivamente; (d), (e) y (f) son las imágenes de la emulsión estabilizada por laponita modificada con urea en los tiempo 0, 50 y 120min, respectivamente (Quian <i>et al.</i> , 2013).	33
Figura 20 Espectro infrarrojo de la emulsión de ASA estabilizada por (a) 0.5% peso de laponita; (b) 0.5% peso de laponita con un 50% peso de urea basado en la cantidad de laponita a diferentes tiempos (Quian <i>et al.</i> , 2013).	34

Figura 21 Conductividad, pH y viscosidad de la emulsión de ASA estabilizada por laponita sola y con sulfato de polialuminio (PAS) en función del tiempo (Li <i>et al.</i> , 2013).	34
Figura 22 Esquema general de la modificación de la laponita para estabilizar la emulsión de ASA en agua realizada para el cloruro de tetrametilamonio (Tan <i>et al.</i> , 2014).	35
Figura 23 (a) Imagen TEM de la emulsión de ASA con CNC catiónicas; (b) Esquema de protección del ASA por los CNC catiónicas (Sun <i>et al.</i> , 2014).	36
Figura 24 Fibrillas elementales que conforman una macrofibra, en conjunto a las hemicelulosas y lignina (Ek <i>et al.</i> , 2009).	37
Figura 25 Efecto de la intensidad del refinado mecánico de una fibra en una suspensión (Cadena Chamorro, 2009).	38
Figura 26 Esquema general seguido para la realización de la investigación.	46
Figura 27 Molino PFI del Laboratorio de productos forestales	48
Figura 28 Homogeneizador GEA PandaPlus 2000 del Laboratorio de Productos Forestales	48
Figura 29 Homogeneizador Omni Macro ES de la Fundación Leitat.	50
Figura 30 Microtrac - Model S3500 – Particle Size Analyzer del Laboratorio ASIF.	51
Figura 31 Imágenes TEM de las CNFs enzimáticas.	54
Figura 32 (a) Efecto del tiempo sobre el tamaño de gota de la emulsión de ASA (a) del percentil 90 y (b) 50 a razón entre el ASA y el almidón catiónico de 1:1; Efecto del tiempo sobre el tamaño de gota de la emulsión de ASA (c) del percentil 90 y (d) 50 a razón entre el ASA y el almidón catiónico de 1:0.5; Efecto del tiempo sobre el tamaño de gota de la emulsión de ASA (e) del percentil 90 y (f) 50 a razón entre el ASA y el almidón catiónico de 1:0.3.	57
Figura 33 Efecto del tiempo sobre la cantidad de ASA hidrolizada en la emulsión a razón entre el ASA y el almidón catiónico de (a) 1:1; (b) 1:0.5 y (c) 1:0.3.	58
Figura 34 Efecto del tiempo sobre el porcentaje volumétrico de la emulsión de ASA: almidón catiónico: CNF de 1:1:0.	59
Figura 35 Superficie de respuesta estimada.	60
Figura 36 (a) Estabilidad del tamaño de gota de la emulsión del percentil 90 y 50 en el tiempo de la predicción teórica (STATGRAPHICS Centurion XVIII) y experimental en la emulsión de ASA usando la razón óptima ASA: almidón: CNF; (b) ASA hidrolizado en función del tiempo para la mezcla ASA: almidón: CNF teórica (STATGRAPHICS Centurion XVIII) y experimental de la emulsión de ASA.	61
Figura 37 (a) Efecto de la temperatura sobre el tamaño de gota en el percentil 90 de la emulsión de ASA óptima en el tiempo; (b) Efecto de la temperatura sobre el tamaño de gota en el percentil 50 de la emulsión de ASA óptima en el tiempo; (c) Efecto de la temperatura sobre la cantidad de ASA hidrolizada en la emulsión óptima en el tiempo.	63
Figura 38 Efecto de los iones calcio sobre el tamaño de gota de la emulsión de ASA óptima en el (a) percentil 90, (b) percentil 50 y (c) cantidad de ASA hidrolizada en el tiempo (Propiedades del agua de procesos usada pH: 7.40 ± 0.25 ; s: $173.0 \pm 6\mu\text{S}$. Propiedades del agua destilada usada pH: 5.65; s: $0.3\mu\text{S}$).	65
Figura 39 Efecto del tiempo de almacenamiento de la emulsión sobre el ensayo Cobb15 (barra) y el ángulo de contacto (o) (gramaje: 88g/m^2 ; dosificación de ASA: 0.25% g ASA/g pulpa seca).	67
Figura 40 Efecto de las propiedades mecánicas en el tiempo de papeles encolados con ASA (gramaje: 88g/m^2 ; dosificación de ASA: 0.25% g ASA/g pulpa seca).	68

Figura 41 Efecto de la dosificación de ASA sobre la porosidad Gurley papeles de pulpa blanqueada.	69
Figura 42 (a) Efecto de la dosificación de ASA a diferentes niveles de CNFs sobre el ensayo Cobb15 y (b) sus líneas de tendencia ante la poca flexibilidad al encolar en los papeles de pulpa blanqueada.	70
Figura 43 Efecto de la dosificación de ASA sobre la (a) resistencia a la tensión y (b) resistencia a la explosión sobre papeles de pulpa blanqueada.	71
Figura 44 (a) Efecto de la dosificación de ASA sobre la porosidad Gurley y (b) ensayo Cobb120 de papeles de pulpa KLB.	73
Figura 45 Efecto de la dosificación de ASA sobre la (a) resistencia a la tensión y (b) resistencia a la explosión de papeles de pulpa KLB.	74
Figura A. 1 Efecto de la viscosidad inherente de las CNFs a medida que aumenta su concentración.	84
Figura B. 1 Equipo TXRF S4 T-STAR del Departamento de Análisis Instrumental de la Facultad de Farmacia.....	85
Figura C. 1 Efecto de la dosificación de ASA sobre la drenabilidad de la pulpa (a) blanqueada y (b) KLB.	86
Figura C. 2 Instrumentos de medición para los ensayos Cobb del Laboratorio de Productos Forestales.	87
Figura C. 3 Equipo Drop Shape Analyzer - DSA25 – KRÜSS GmbH del Laboratorio de Materiales Híbridos y Polímeros del DIMAT.	87
Figura C.4 Gurley 4190 S-P-S Tester Softness Porosity del Laboratorio de Productos Forestales. 88	
Figura C. 5 Dinamómetro Alwetron TH-1 del Laboratorio de Productos Forestales.	89
Figura C. 6 BF Perkins/Mullen Hydrostatic Tester del Laboratorio de Productos Forestales.	89

Índice de Tablas

Tabla 1 Regímenes de mojabilidad y fuerzas dominantes.	28
Tabla 2 Diseño de experimento utilizado para determinar la estabilidad de la emulsión.	44
Tabla 3 Diseño de experimento utilizado para determinar los parámetros relevantes en la emulsión óptima.	44
Tabla 4 Diseño de experimento para el análisis de los papeles de pulpa blanqueada y KLB hidrofobizados sin CNF y con dosificación óptima de CNF.	45
Tabla 5 Diseño de experimento para el análisis de los papeles de pulpa blanqueada y KLB hidrofobizados con emulsión de dosificación óptima y con un total de 1% y 2% de CNF.	45
Tabla 6 Características de las CNFs.	54
Tabla 7 Porcentaje volumétrico de la emulsión de ASA en el tiempo.	59
Tabla B. 1 Iones metálicos presentes en el agua destilada y agua de proceso.	86



Nomenclatura

Símbolo	Definición
AKD	Dímero de alquil ceteno
ASA	Anhídrido alquenil succínico
BEKP	Celulosa Kraft de fibra corta
BSKP	Celulosa Kraft de fibra larga
CMC	Carboximetilcelulosa
CNC	Nanocristales de celulosa
CNF	Nanofibras de celulosa o celulosa nanofibrilada
DP	Grado de polimerización
f	Fracción de área
GCC	Carbonato de calcio molido
HDPE	Polietileno de alta densidad
KLB	Kraft Linerboard
PAC	Cloruro de polialuminio
PAM	Poliacrilamida
PAS	Sulfato de polialuminio
PCC	Carbonato de calcio precipitado
PLA	Ácido poliláctico
PP	Polipropileno
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
TMAC	Cloruro de tetrametilamonio
γ	Tensión interfacial
θ	Ángulo de contacto
μ	Mojabilidad

1 Introducción

El sector forestal es uno de los pilares fundamentales de la economía chilena, aportando al producto interno bruto cerca de 2913 billones de pesos para el año 2018 (Instituto Forestal, 2019). Dentro de este sector existe un área de sumo interés debido a los importantes desafíos ecológicos provocados por la globalización. Nos referimos a la industria del packing o de empaques y embalaje. Esta industria cumple un rol esencial dentro de la cadena comercial de un producto, ya que contribuye a la preservación, presentación y protección de daños mecánicos y ambientales (3P) de este, durante su manipulación (Saenz *et al.*, 1991). En Chile, los productos para packaging están conformados en un 30% por los envases de papel y cartón (Débia, 2018), sin embargo, estas cifras van en aumento debido al desecho paulatino de los envases de plástico, obligando a su cambio por los de papel. No obstante, los usuarios de estos empaques no son conscientes de que los efectos de cambios de humedad en el aire ambiental pueden causar arrugas o deformaciones en sus productos, debido a que las fibras vegetales con las que se fabrica el papel absorben grandes cantidades de humedad (González *et al.*, 2012) afectando de forma negativa sus propiedades mecánicas por la disolución, hinchazón y la sorción de las microfisuras y huecos de las fibras (Haslach, 2000; Mokhothu & John, 2015). Para ello, la industria papelera de embalajes y cartones utiliza un método llamado encolado, el cual entrega hidrofobicidad a sus productos por medio de agentes encolantes, con el fin de controlar esta interacción del vapor de agua ambiental con el papel y evitando así la disminución de la resistencia mecánica de sus productos (Molina Tirado, 2007).

Los encolantes aditivos comúnmente usados en la industria papelera son la colofonia, el dímero de alquil ceteno (AKD) y el anhídrido alquénico succínico (ASA). Sin embargo, muchas industrias en Europa y Norte América que usan la colofonia y el AKD están cambiándose al ASA, debido a una mayor homogeneidad de encolado sobre el papel y menores problemas de costo-eficiencia (Merisalo, 2009), provocando que últimamente este sea el encolante por excelencia utilizado en la industria papelera. Ahora bien, el ASA tiene un período de vida útil corto así que debe emulsionarse *in situ* al ser aplicado (Hubbe, 2007), por lo que el tiempo de estabilidad física, es decir, evitar el proceso de coalescencia o fusión de sus gotas y de estabilidad química, referida a la resistencia del ASA emulsionado en su forma acida o hidrolizada (Dostie & Nowicki, 2002), son reducidos y cruciales a la hora de encolar, porque el fallo de uno traerá consecuencias negativas, que se traducen en una baja eficiencia (Hubbe, 2007; Martorana *et al.*, 2008). Asimismo, la emulsión de ASA genera poca flexibilidad al momento de encolar, ya que este se aplica cuando la hoja aún no está formada, es decir, directamente sobre la suspensión de fibras papeleras, generando en ocasiones papeles muy poco hidrofóbicos y en otras, excesivamente hidrofóbicos (Sharma *et al.*, 2012; Seppänen, 2007; Garay, 2018). En el caso de papeles utilizados en la fabricación de cajas de cartón, esto se traduce en empaques difíciles de pegar al momento de su armado y también en malas impresiones al momento de pasar por la máquina xerográfica (Hubbe, 2007). Por lo que, alargar la vida útil de la emulsión y lograr un mayor control del encolado para empaques, corresponden a grandes desafíos que no sólo ayudarán a mejorar la eficiencia en el uso del ASA, sino que también a lograr un empaque que cumpla con las especificaciones requeridas, propiedades más homogéneas y de mayor calidad.

En la actualidad, existe un producto valioso de gran versatilidad y potencial uso para solucionar los problemas que genera el encolado con ASA. Se trata de las nanofibras de celulosa (CNF), las cuales se obtienen de las mismas fibras usadas para fabricar el papel. Las nanofibras de celulosa que poseen diámetros dentro del orden nanométrico han provocado el asombro de la academia debido a que es un material con múltiples aplicaciones, destacándose el uso como reforzante en papelería, debido a la gran área superficial específica, alta relación de aspecto y fuerte afinidad con la pulpa celulósica en conjunto con su capacidad para formar una red 3D (Kalia *et al.*, 2014), y como estabilizador de

emulsiones, ya que ha impartido resistencia a la coalescencia y cremación por largos períodos de tiempos, provocado por el efecto Pickering de adsorción en la interfaz aceite/agua independiente del origen, pretratamiento o del tipo de aceite a estabilizar (Winuprasith & Suphantharika, 2013; Bai *et al.*, 2018; Costa *et al.*, 2018). Es por ello que, dadas las características químicas y morfológicas de las nanofibras de celulosa y basados en antecedentes bibliográficos es que se plantea en este trabajo como objetivo general la utilización de celulosa nanofibrilada con el fin de aumentar la estabilidad en el tiempo de emulsiones de anhídrido alquenil succínico (ASA) en agua para mejorar la eficiencia y el control de su encolado, disminuyendo las pérdidas de resistencia mecánica de papeles empleados para empaque y embalaje.



2 Antecedentes Generales

2.1 Química del papel

La formación de papel es un proceso que químicamente ha ido cobrando mayor protagonismo en el tiempo, desde los procesos mecánicos de astillado de la madera hasta la obtención de una bobina de papel que es cortada y embalada para su comercialización, involucran una serie de transformaciones físicas y químicas que son de gran interés. Es por esto que, en esta sección se detallan las materias primas en conjunto con los mecanismos de retención que actúan para la fabricación del papel.

2.1.1 Materias primas del papel

Las materias primas usadas en la fabricación del papel son agua, pastas celulósicas, cargas minerales y aditivos químicos como encolantes. Todas estas materias establecen una serie de relaciones entre sí, que en ocasiones son favorables al proceso y que en otras pueden originar una serie de efectos secundarios que son perjudiciales para la fabricación de este producto (Garay, 2018). La Figura 1 muestra algunos de los componentes que pueden encontrarse a la hora de formar industrialmente una hoja de papel.

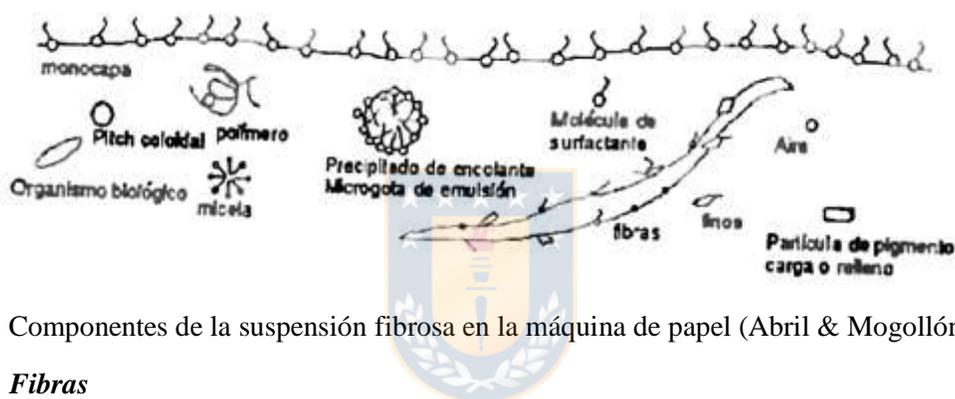


Figura 1 Componentes de la suspensión fibrosa en la máquina de papel (Abril & Mogollón, 2012).

2.1.1.1 Fibras

El papel es un material compuesto por fibras vegetales en su gran mayoría, las cuales van entrelazadas entre sí hasta formar redes. Las fibras utilizadas para este material pueden ser de diferentes fuentes vegetales, tales como cáñamo, lino, algodón y madera, etc., de esta última son las más abundantes en el mercado (de Lera Santín, 2011) y pueden provenir desde maderas duras (como el eucalipto o BEKP) o maderas blandas (como el pino o BSKP). El término fibra cubre principalmente a las células libriformes y traqueidas, siendo el primero predominante en maderas duras y el segundo en maderas blandas (Ek *et al.*, 2002).

La pared celular de las fibras celulósicas de madera están compuestas por la pared primaria, secundaria (capas S1, S2 y S3) y a veces una tercera pared, dentro de las cuales están los principales constituyentes de las fibras: celulosa, hemicelulosa y lignina (Ek *et al.*, 2009).

2.1.1.1.1 Celulosa

La celulosa es un polisacárido resultante de la polimerización lineal de los grupos anhidro glucosa con enlaces β 1-4 glucosídicos para formar la molécula de celobiosa que corresponde a la unidad monomérica de la celulosa. El número de veces que se repite esta unidad monomérica, representa el grado de polimerización (DP) que varía dependiendo del origen de la celulosa. La Figura 2 muestra moléculas de glucosa unidas entre sí para formar una cadena de celulosa.

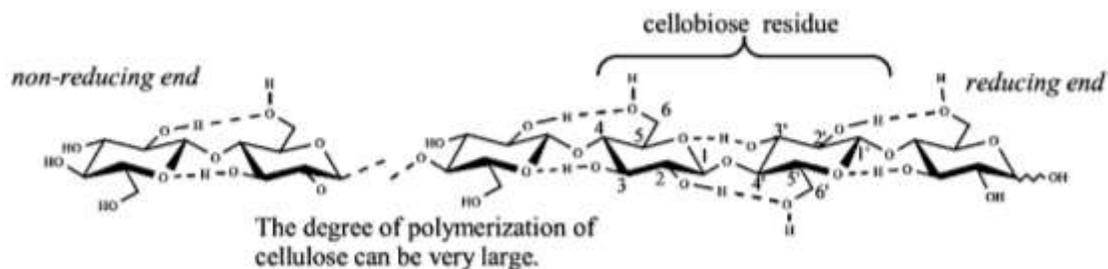


Figura 2 Moléculas de celobiosa unidas por el enlace β 1-4 glucosídico para formar la celulosa (Ek *et al.*, 2009).

La celulosa es una molécula polar y crea uniones intermoleculares las cuales se ordenan y posicionan entre sí, para crear a través de puentes de hidrógeno y Fuerzas de Van der Waals estructuras más largas y de mayor resistencia. Estas cadenas pueden posicionarse de tal manera que forman estructuras cristalinas (o geométricamente bien definidas) y estructuras amorfas (o desordenadas). En general, la cantidad de celulosa en la madera varía entre un 40% a 45% con respecto a su peso seco independiente de su origen (Ek *et al.*, 2009).

2.1.1.1.2 Hemicelulosas

Las hemicelulosas o poliosas son heteropolisacáridos de gran abundancia en el reino vegetal y poseen una estructura análoga a la de la celulosa, además de contar con otras unidades glucosídicas (xilosa, arabinosa, fructosa, etc.), generan cadenas más cortas y suelen estar ramificadas (Ek *et al.*, 2009). Poseen algunas características generales, como que se combinan con la lignina a través de uniones débiles y además que en pulpas para papel es deseable un contenido alto, por ser estas responsables de la adhesión entre las fibras para la formación de la hoja de papel mediante puentes de hidrogeno y colaborando en el aumento de las resistencias de los enlaces entre fibras (Sandermann, 1968). La Figura 3 muestra la unión entre una hemicelulosa y la lignina.

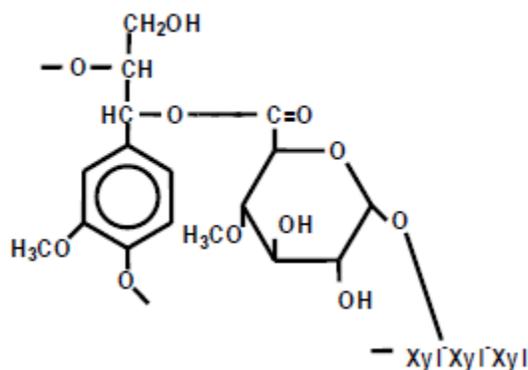


Figura 3 Enlace de éster bencílico entre lignina y polisacárido.

2.1.1.1.3 Lignina

La lignina es un polímero aromático, heterogéneo, ramificado y amorfo, el cual es responsable de conferir rigidez y resistencia a la pared celular vegetal, protege a la madera contra microorganismos que puedan degradar la celulosa y así disminuir la permeabilidad de sus paredes. Al estar compuesto por elementos aromáticos, es poco soluble en muchos solventes incluyendo el agua, por lo que tiene

un carácter hidrofóbico (Sjöström, 2013). Las ligninas se polimerizan principalmente a partir de tres monómeros llamados monolignoles, a saber, alcohol p-cumaril, alcohol coniferílico y alcohol sinapílico, los cuales son derivados del propilfenol con la diferencia en el número de grupos metoxi unidos al anillo aromático. Según el contenido de monolignoles, se reconocen tres tipos principales de ligninas: tipo H, G y S, que dependiendo del tipo de madera, existirán en diferentes proporciones, es por ello que para el caso de maderas blandas, se encuentra una gran cantidad de la lignina tipo G (>95%) mientras que para las maderas duras la lignina tipo G y S son las predominantes (G: 25-50%, S: 46-75%) (Ek *et al.*, 2009). La Figura 4 muestra la estructura química de los precursores de las ligninas mencionadas anteriormente.

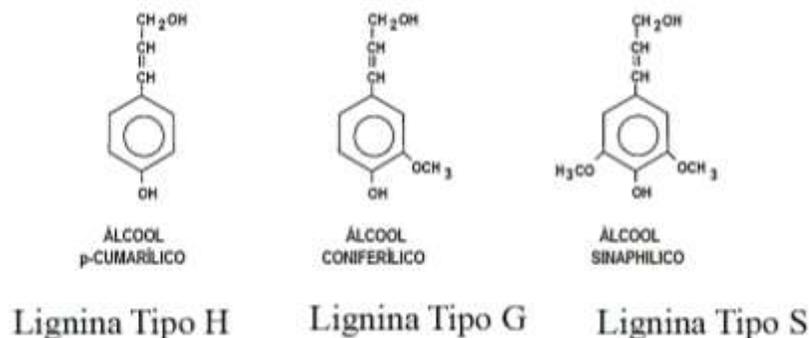


Figura 4 Precursores de lignina encontrados mayormente en la naturaleza (Ek *et al.*, 2009).

En la fabricación del papel se intenta eliminar la máxima cantidad de lignina con etapas de blanqueo debido a que es perjudicial en su fabricación, ya que absorbe luz lo que la hace menos transparente y evita la formación de uniones de puentes de hidrogeno entre las fibras lo que es indispensable para la resistencia mecánica de un papel, además que permite obtener con mayor facilidad a la molécula celulosa porque la lignina es su polímero protector cuando esta se encuentra en la madera (de Lera Santín, 2011).

2.1.1.2 Cargas minerales

Las cargas minerales utilizadas como materia prima en la fabricación de los papeles son en su mayoría polvos finos de blancura elevada, como caolín (silicato hidratado de aluminio), yeso (sulfato de calcio), talco (silicato de magnesio), tiza (carbonato de calcio) y óxidos de titanio (de Lera Santín, 2011), cuyos objetivos son rellenar los espacios interfibrilares haciendo que la superficie sea más suave y uniforme y mejorar así la imprimabilidad, opacidad, blancura, homogeneidad de color y propiedades ópticas (de Lera Santín, 2011). Además, logran reducir los costos de composición del papel, ya que en general su precio es menor que el de la celulosa pura (Garay, 2018). Es por ello que, cuando se utilizan estos minerales en el papel son muy importante su retención, es decir, la proporción que van a permanecer en la hoja. Para esto, una buena estrategia es utilizar almidón catiónico o almidón catiónico/Poliacrilamida (PAM) en combinación con sílice coloidal o bentonita (Garay, 2018), para que actúen como agentes de retención. Sin embargo, el exceso de estas también trae consigo efectos negativos, ya que aportan una relativa pérdida en las uniones entre las fibras, y por consiguiente disminuyen la resistencia mecánica en el papel, en conjunto con su rigidez (Gigac *et al.*, 1995).

2.1.1.3 Aditivos encolantes

El encolado es un método utilizado para conferir características hidrofóbicas a una superficie hidrofílica mediante aditivos químicos impartiendo resistencia contra la penetración de agua (o vapor

de agua) a través de dicha superficie (Molina Tirado *et al.*, 2006). En la actualidad, el proceso de encolado se utiliza en la industria papelera para conferir propiedades de barrera contra vapores o humedad, con el fin de controlar su interacción con el papel, evitando así la disminución de la resistencia mecánica cuando hay cambios importantes de humedad ambiental (Molina Tirado, 2007). La Figura 5 muestra como el encolado disminuye la mojabilidad de la superficie hidrofílicas, evitando que la gota penetre la superficie.

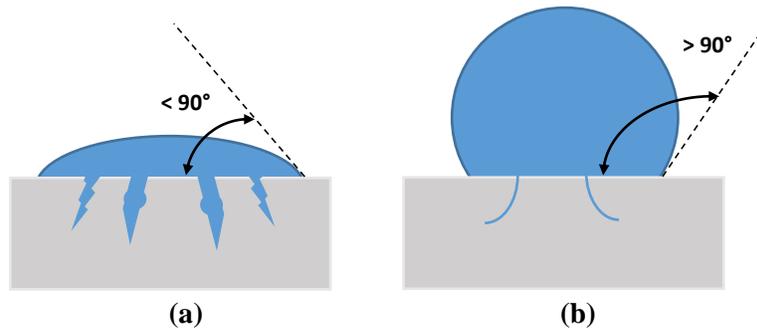


Figura 5 (a) La imagen de la izquierda muestra el líquido que moja la superficie de las fibras y va penetrando la hoja; **(b)** En la imagen de la derecha, el líquido no llega a mojar la superficie.

La técnica del encolado puede aplicarse de dos maneras dependiendo del lugar en la máquina papelera: superficial o interna. El encolado superficial es aplicado sobre la banda de papel seco de la máquina papelera, es decir, posterior a la sección de secado (Merisalo, 2009; Fardim, 2002), a diferencia del encolado interno donde el agente encolante se dosifica en conjunto con los componentes fibrosos y minerales en el extremo húmedo, es decir, en la sección que involucra la caja de entrada, mesa formadora y prensado de la hoja (Merisalo, 2009; Molina Tirado, 2007; Fardim, 2002).

En el encolado superficial se utiliza almidón catiónico solo o mezclado con un polímero sintético, con el fin de controlar el carácter hidrofílico de la superficie del papel (Moutinho *et al.*, 2007) para mejorar la resistencia a la penetración de agua, además de las propiedades superficiales, tales como resistencia y/o capacidad de impresión (Katz *et al.*, 2003), a diferencia del encolado interno, que solo es capaz de mejorar la capacidad hidrofóbica del papel, sin traer consigo otras mejoras en las otras propiedades superficiales. Pese a esto, el encolado interno se prefiere por sobre el superficial, ya que los agentes encolantes superficiales se unen a sales presentes en el papel, provocando el precipitado de materiales de la solución de encolado (Tominaga & Shibahara, 1978) generando poca homogeneidad a la hora de su aplicación.

2.1.1.3.1 Encolado interno

El encolado interno, como se mencionó adiciona sustancias químicas de características hidrofóbicas en la etapa de formación de la hoja, es por esto que se pueden distinguir tres etapas al momento de aplicarlo:

- 1) La retención de las moléculas encolantes anfílicas durante el proceso de formación de la red de fibras,
- 2) La propagación del agente encolante sobre la superficie de las fibras,
- 3) La orientación de las moléculas del agente encolante en la superficie, para crear una red de baja energía superficial o hidrófoba.

El encolado interno se considera exitoso cuando la tasa de penetración de agua dentro y entre las fibras se dificulta, por lo que se utiliza la técnica del ángulo de contacto que se forma entre una gota y la superficie, para predecir si el encolado interno cumplió o no su objetivo. Sin embargo, la estructura y la porosidad del papel (o cartón) tienen efectos importantes sobre el control de la penetración del agua, ya que esta puede penetrar de múltiples formas, como por ejemplo a través de poros y cavidades de las fibras, superficies desiguales, estructuras capilares, adsorción y difusión en las fibras, etc. (Merisalo, 2009), por lo que la medición del ángulo de contacto puede verse influenciado por el empaquetamiento molecular o la morfología de la superficie, induciendo a una conclusión errada sobre si el encolado fue o no exitoso.

2.1.1.3.2 Agentes encolantes

Los agentes encolantes internos son principalmente agentes químicos hidrofóbicos que se adicionan a niveles muy bajos, llegando a comprobarse que el encolado más efectivo se encuentra dentro del rango de 0.05 a 0.25% basado en peso seco de pulpa papelera (Hubbe, 2007). Para ello, los agentes encolantes deben cumplir con seis condiciones básicas:

- 1) Cola hidrofóbica como un grupo alquilo largo,
- 2) Buena dispersión a la hora de su adición,
- 3) Permanecer activo durante un tiempo necesario de aplicación,
- 4) Mantenerse en la matriz papelera,
- 5) Buena distribución y homogeneidad en el papel cuando este se encuentre seco,
- 6) Anclarse y orientarse de buena manera para un encolado estable y eficiente en el tiempo de tal manera, que la parte apolar de la molécula se oriente perpendicularmente a ella (Figura 6)

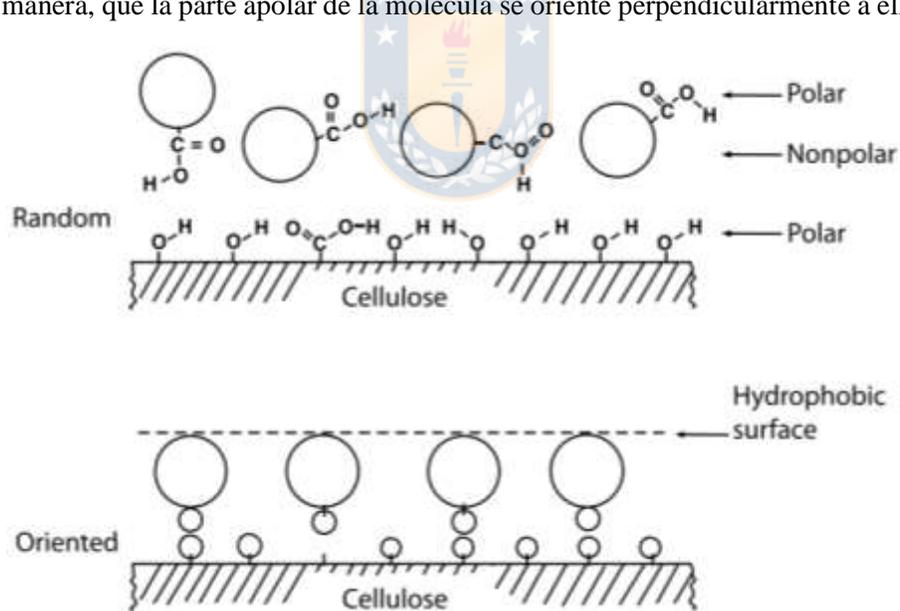


Figura 6 Objetivo general de los agentes encolantes internos (Zanuttini, 2012).

Uno de los enfoques de clasificación de los agentes encolantes internos más utilizados es a través del pH de aplicación. El agente encolante interno en el rango de pH ácido más conocido a nivel industrial es el ácido resínico o también llamado colofonia, el cual tiene un punto de anclaje con las fibras a través de uniones iónicas con grupos carboxílicos por medio de complejos aluminicos, es por ello que, el rango de pH ácido favorece la presencia de iones trivalentes de aluminio (Al^{3+}) o de cloruros de polialuminio (PACs) los cuales son altamente catiónicos y floculantes (Merisalo, 2009; Molina

Tirado, 2007). Este encolante ácido posee varias ventajas al momento de aplicarlo, facilidad de operación debido a una curva de respuesta gradual, compatibilidad con otros aditivos y un precio relativamente bajo. Sin embargo, el amarilleo y el deterioro del papel ácido (pérdida de resistencia y fragilidad) debido a la introducción de alumbre (Bergvall, 2013), sumado a que el resinato puede reaccionar con iones calcio, propios de la dureza de las aguas, para formar partículas precipitadas de resinato de calcio con cargas negativas difíciles de unir a las fibras (Merisalo, 2009; Wang *et al.*, 1999), hacen que sea un aditivo no muy utilizado a nivel industrial. Los agentes encolantes poliméricos también se utilizan, pero en menor orden, debido a su menor eficiencia de encolado.

El encolado en condiciones neutras y alcalinas con dímero alquil ceteno (AKD) y anhídrido alquénil succínico (ASA) son los más comúnmente utilizados a nivel industrial. Esto debido a su alta reactividad, eficiencia de encolado y capacidad de precipitar carbonato de calcio molido (GCC) para generar carbonato de calcio precipitado (PCC o CaCO_3) y obtener papeles más blancos (Molina Tirado, 2007). El AKD y el ASA se agregan en forma de emulsión a la matriz papelera, redistribuyéndose y reaccionando con la fibra en la etapa de curado, es decir, donde el papel está expuesto a una temperatura elevada entre 100 y 120°C (Zhang *et al.*, 2007; Nishiyama *et al.*, 1996). No obstante, dado que se aplican emulsionados en agua, puede ocurrir especialmente después de almacenamientos prolongados, una reacción no deseada de hidrólisis del anhídrido, perdiendo eficiencia a la hora de encolar (Molina Tirado, 2007). En este aspecto, el AKD es mucho menos reactivo que el ASA tanto con la celulosa como con el agua, lo que provoca que su emulsión sea mucho más estable en el tiempo, permitiendo que su emulsión pueda almacenarse por dos meses aproximadamente, sin perder eficiencia a la hora de encolar (Seppänen, 2000). La Figura 7 muestra algunos de los agentes encolantes antes mencionados

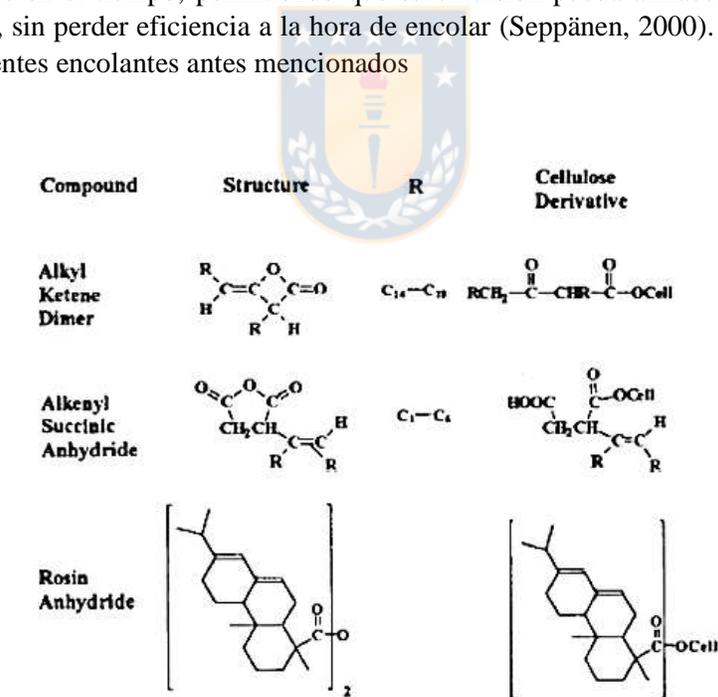


Figura 7 Composición de agentes encolantes interno comúnmente utilizados para el encolado de fibras de celulosa (Merisalo, 2009).

La industria papelera prefiere los encolantes alcalinos, debido a que el producto final presenta mayor resistencia a líquidos ácidos/alcalinos (Ejemplo: ácido láctico, tintas, etc.), mejorando el brillo en la hoja y su duración en el tiempo. Uno de los encolantes alcalinos más utilizados corresponde al ASA, ya que el AKD al ser menos reactivo con la celulosa, exige que su aplicación sea de forma excesiva

dando como resultado papeles muy resbaladizos (Hubbe, 2007). En secciones posteriores se darán con más detalles antecedentes sobre el aditivo encolante ASA.

2.1.2 Fabricación del papel

La fabricación del papel involucra un conjunto de componentes como son: la bandeja de entrada, sección de formación de la hoja, sección de prensado, sección de secado y la sección de bobinado, destacándose las secciones de la caja de entrada, formación de la hoja y de prensado, ya que son las más relevantes a la hora de entender químicamente la formación del papel. Estas tres etapas son conocidas como la parte húmeda de la máquina, ya que en ella se usan grandes cantidades de agua (Fardim, 2002).

La producción de papel consiste inicialmente en el refinado de la pulpa celulósica y la posterior adición de los componentes no fibrosos como son las cargas minerales, agentes de retención, blanqueadores, etc. Es en esta etapa donde ocurre el proceso de floculación, es decir, las fibras celulósicas, cargas minerales y sustancias disueltas se agrupan para formar flóculos macroscópicos (Fardim, 2002). Las interacciones que tienen las superficies externas de las fibras celulósicas con los otros componentes de la matriz papelera en el medio acuoso, han sido estudiadas en base a modelos. Uno de los más destacados corresponde al modelo cuantitativo proveniente de la teoría DLVO de estabilidad coloidal (nombrado así a partir de los trabajos de Boris Derjaguin, Lev Landau, Evert Verwey y Theodoor Overbeek), donde se indica que la superficie de la fibra es plana y está cargada eléctricamente. La teoría DLVO se fundamenta y se basa en las estimaciones de las energías de atracción de London-Van der Waals y las energías de repulsión originadas por la sobre posición de las dobles capas eléctricas de las partículas en función de sus distancias intermoleculares (Roberts, 1991). En la curva se muestra que las pequeñas y grandes distancias entre partículas favorecen la atracción, mientras que las distancias intermedias favorecen la repulsión. Es por ello, que la retención de las partículas en las fibras celulósicas son la base para formar los flóculos y la obtención de la hoja en la producción de papel. La Figura 8 muestra la curva de energía total (la suma del potencial atractivo de Van der Waals y el potencial repulsivo) en función de la distancia de las moléculas.

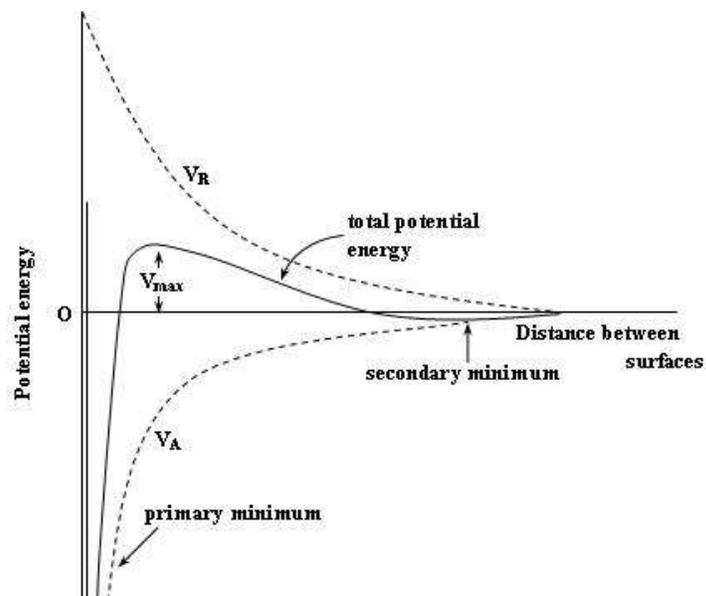


Figura 8 Curva de energía total, de atracción de London-Van der Waals y de repulsión electrostática en función de la distancia (Bindra *et al.*, 2010).

Pese a que los valores de potencial Zeta en fibras de pulpa Kraft refuerzan la visión de alta retención de la teoría DLVO, este no logra explicar los datos experimentales de fibras con TiO_2 , los cuales son más altos que los predichos (Fardim, 2002), lo que la hace invalidante para este caso. Es por ello, que Pelton en 1993, propuso un modelo donde la superficie externa de la fibra es recubierta con una capa hidratada que inhibe la deposición de partículas por el fenómeno de estabilización coloidal, es decir, que requiere que el polímero que recubre la fibra, sea soluble en agua, para que se produzca su adhesión. La Figura 9 muestra una representación de la fibra en el medio acuoso (Fardim, 2002).



Figura 9 Ilustración del modelo de Pelton (Fardim, 2002).

La obtención de los flóculos macroscópicos, formados por partículas coloidales, polímeros, cargas minerales y fibras es el principal objetivo de la parte húmeda de la máquina e involucra fenómenos superficiales que están directamente ligados con las características del papel.

2.1.3 Mecanismos de retención

Tal como se mencionó anteriormente, las fibras celulósicas y las cargas minerales no se unen fácilmente entre sí, es por ello que se utilizan polímeros auxiliares, los cuales son llamados agentes de retención, que facilitan este proceso. Los agentes de retención más usados son el almidón catiónico o derivados de él, ya que además de actuar como agente de retención, también proporciona una mayor resistencia en seco del papel.

La retención también está influenciada por el entrelazado mecánico de las fibras. Sin embargo, al utilizar polímeros como agentes de retención el mecanismo es diferente, ya que lo que genera el polímero es un aumento en la atracción coloidal induciendo la floculación (Fardim, 2002). Es por ello que existen diferentes mecanismos de retención, destacándose la floculación por efecto de puente y la floculación por efecto de malla. En la floculación por efecto de puente, los extremos y los puntos intermedios de la cadena polimérica fijan en su gran mayoría a las partículas con los componentes no fibrosos para formar un agregado o complejo, en cambio para la floculación por efecto de malla, el polímero se adsorbe en la superficie de las partículas induciendo pequeños dipolos eléctricos que causan la unión y generación del complejo (Fardim, 2002). La Figura 10 muestra estos dos mecanismos de retención.

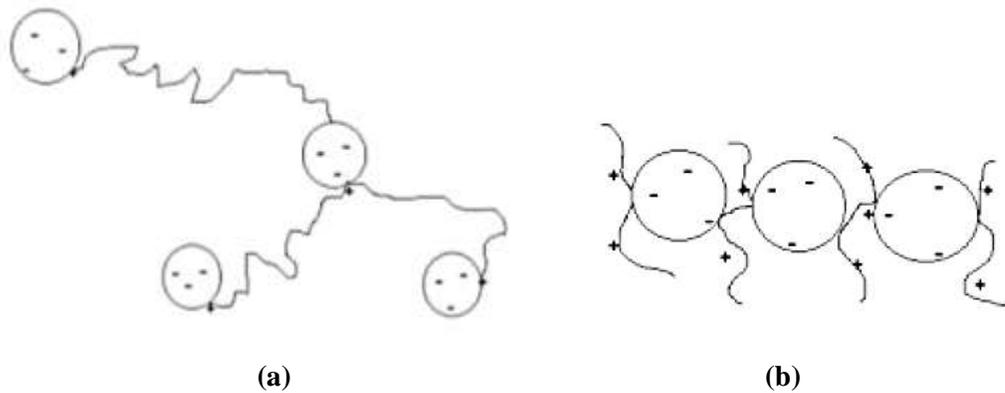


Figura 10 (a) Mecanismo de floculación por efecto de puente; (b) Mecanismo de floculación por efecto de malla (Fardim, 2002).

2.2 Emulsiones

Las emulsiones son una de las categorías más genéricas de los coloides, ya que son mezclas de dos líquidos inmiscibles y un emulsificante, donde uno de los líquidos se encuentra como fase dispersa (gotas) y el otro como fase continua y en los cuales son estabilizados por el emulsificante, por ejemplo aceite en agua (O/W) o agua en aceite (W/O) como se puede ver la en la Figura 11. Dado que las emulsiones son mezclas de dos líquidos inmiscibles, la tensión superficial juega un rol preponderante en la estabilidad de esta, ya que las gotas al encontrarse en un medio totalmente diferente en naturaleza, poseen una gran energía superficial provocando que las gotas se vayan uniendo para ser termodinámicamente más estables (Evans, 1999).

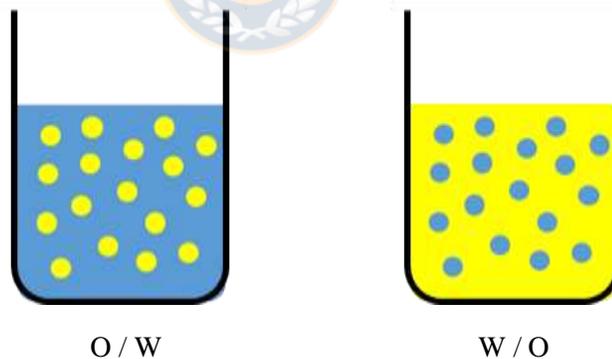


Figura 11 Gotas de una emulsión de aceite (O) en agua (W) y de agua en aceite.

Las mezclas que son termodinámicamente estables y son siempre estabilizadas por un surfactante se les llaman microemulsiones, en cambio, las mezclas que llegan a un equilibrio meta estable se le llama macroemulsiones y pueden ser estabilizadas por un surfactante, polímeros o partículas (Evans, 1999).

2.2.1 Macroemulsiones

Las macroemulsiones son dispersiones termodinámicamente inestables que contienen dos líquidos inmiscibles con un emulsificante. Debido a que las macroemulsiones son inestables termodinámicamente, es que requieren una preparación especial, la cual consiste en llegar al estado metaestable termodinámico, que contenga las gotas de aceite en agua (O/W) o de agua en aceite

(W/O) (Evans, 1999). La estabilidad de una emulsión exige que se mantenga tanto la forma y el tamaño de las gotas intactas durante el mayor tiempo posible, es por eso, que el destino final de una emulsión al lograr su inestabilidad es claro: separación en dos o más fases de equilibrio.

Para formar una emulsión se pueden usar dos mecanismos. El primero es a través de requerimientos mecánicos, es decir, usar energía mecánica para mezclar los líquidos y así formar las gotas de la emulsión, la otra manera estudiada es usar la energía química que estos traen y liberarla al momento que se encuentren en contacto (Evans, 1999). La energía libre ΔG_{em} necesaria para dispersar un líquido de volumen V para un radio medio de gota R en un solvente, está dada por la ecuación 2.1 (Evans, 1999).

$$\Delta G_{em} = \gamma \frac{3V}{R} \quad (2.1)$$

Donde γ representa la tensión superficial. Desde un punto de vista químico, este modelo predice la cantidad de energía necesaria para generar una emulsión. Por lo tanto, al hacer las gotas más grandes y reduciendo la tensión superficial, a través de un surfactante, la energía necesaria se reduce de manera significativa. Sin embargo, en la práctica se debe usar mucha más energía que la predicha por la ecuación (2.1) para generar la dispersión de las gotas en la emulsión, ya que al momento de generar y aplicar la energía para formar las gotas, también se pierde mucha energía mecánica en forma de calor y disipación viscosa (Evans, 1999). Caso similar ocurre cuando se parte desde un no equilibrio químico, ya que para generar la emulsión se deben vencer energías de barrera en contra de la coalescencia y perturbaciones externas.

El radio promedio de las gotas de una emulsión varía en general con la energía aplicada durante el proceso de emulsificación. Es por ello, que a medida que el proceso sea más severo, el radio promedio de las gotas disminuirá de acuerdo a la ecuación 2.2.

$$\bar{R} \sim P_v^{-x} \quad (2.2)$$

Donde P_v es la potencia utilizada por unidad de volumen y x es un parámetro que depende del equipo utilizado para realizar la emulsión, los cuales en la *Encyclopedia of Emulsion Technology*, se definieron de acuerdo a un gráfico, es por ello que al utilizar un Ultrasonic Transducer o un Ultra-Turrax Stirrer el parámetro x vale 0.4 mientras que para un homogeneizador el parámetro cambia a 0.6 (Walstra, 1983).

2.2.2 Mecanismos que afectan la estabilidad de una macro emulsión

Una emulsión recién preparada cambia sus propiedades a escala microscópica a medida que avanza en el tiempo. Es por ello, que dependiendo de las características moleculares involucradas, esto puede conducir rápidamente a un estado de equilibrio general. Una emulsión es termodinámicamente inestable cuando las gotas, de gran energía superficial, no se unen por un tiempo prolongado, es decir, la emulsión alcanza una estabilidad coloidal. Por el contrario, una emulsión alcanza un estado termodinámico estable, cuando las gotas se fusionan rápidamente para generar la separación de fases de los constituyentes de la emulsión (o un estado metaestable), o sea, una inestabilidad coloidal de la emulsión. Ambos conceptos se contraponen por lo antes mencionado, ya que se habla de una emulsión estable, cuando es inestable termodinámicamente.

La base para la estabilidad de una emulsión en el tiempo está dada por la existencia de repulsiones entre las gotas formadas. Las gotas de una emulsión pueden fácilmente flocular o pueden coagular. Estos términos son muy parecidos, pero hacen más bien su distinción en el potencial de interacción

estático (Figura 8), es por ello, que cuando la asociación entre las dos gotas es reversible se hace hincapié en el término de floculación, en cambio cuando la interacción es irreversible, el término correcto a utilizar es el de coagulación (Evans, 1999).

Otra forma de inestabilidad de la emulsión es por migración de las gotas a la superficie o al fondo del vaso por la diferencia de densidades o por los campos gravitacionales. En este caso se dice que la emulsión está en un proceso de cremación o de sedimentación. Cremación en caso que las gotas se ubiquen en la superficie y sedimentación para cuando estén en el fondo (Evans, 1999).

Finalmente, la coalescencia es la etapa final del proceso de desestabilización de una emulsión, en el dos gotas se fusionan para formar una más grande. Esta última etapa requiere que la capa superficial de las gotas fusionadas, además de vencer barreras energéticas para su formación, se reorganice como una nueva estructura (Evans, 1999). La Figura 12 muestra la secuencia de desestabilización de una emulsión

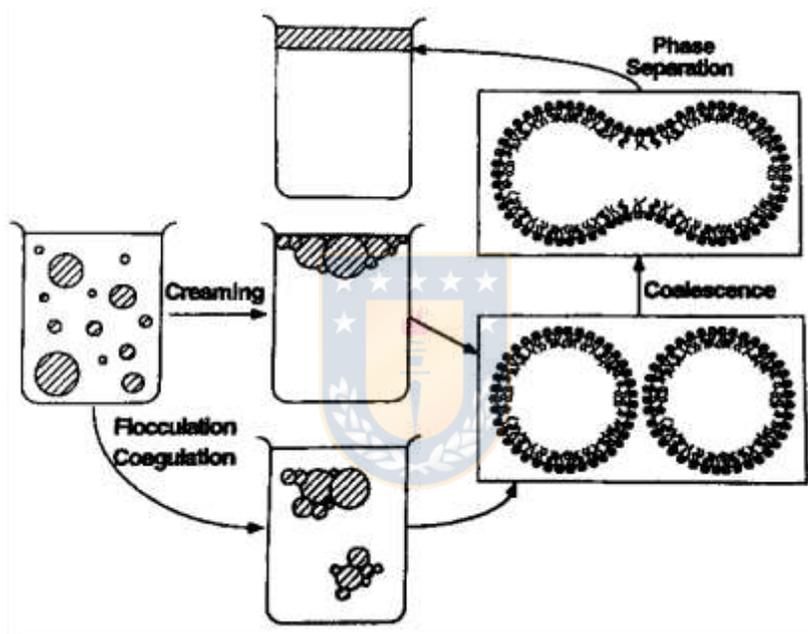


Figura 12 Esquema ilustrativo de los diferentes pasos en el desarrollo de una emulsión estable hasta la separación de fases final (Evans, 1999).

Otra manera en que las gotas terminen en la coalescencia es a través del fenómeno denominado maduración de Ostwald. En ella las gotas más pequeñas decrecen en tamaño por difusión molecular llevando a que la emulsión esté saturada de gotas pequeñas, provocando finalmente que estas se unan a gotas más grandes. En consecuencia, las gotas pequeñas se hacen más pequeñas y las gotas grandes se hacen más grandes (Evans, 1999). Esto ocurre porque las gotas más pequeñas son más inestables energéticamente y poseen una mayor tensión superficial que las gotas grandes, haciendo que las gotas pequeñas, que buscan su estabilidad energética se separen y emigren a gotas más grandes.

2.2.3 Estabilización de las gotas de una macro emulsión

Para estabilizar una emulsión, se debe evitar que las gotas, que constituyen la fase dispersa, logren alcanzarse molecularmente. En la práctica, hay tres diferentes estrategias para hacerlo: Una posibilidad de estabilizar las gotas de una emulsión es usando pequeñas partículas sólidas micrométricas o nanométricas, las cuales son usualmente activas en la superficie, logrando adsorberse

en la interfaz. Si el medio dispersado (gotas) no humedece a la partícula, es decir, la partícula prefiere la fase continua, saldrá de la superficie de la gota y evitará el contacto directo con otra gota (Evans, 1999). Cuando ocurre este fenómeno de estabilización con partículas, se les llama emulsiones de Pickering, en honor a la investigación realizada por Pickering el año 1906, donde agregó sulfato de cobre a una emulsión de parafina y agua, observando una clara mejoría en su calidad (Pickering, 1907). Gran parte de la investigación en los últimos años, en sistemas estabilizados por partículas, se ha centrado en el uso de partículas inorgánicas como la sílice, sin embargo, también se ha demostrado que el efecto de Pickering ocurre con partículas orgánicas y/o de origen biológico (Lam *et al.*, 2014).

Un segundo método es adicionando polímeros. Si la unidad monomérica es ligeramente activa superficialmente, el polímero se adsorberá en la interfaz de la gota. Para ser efectivo el estabilizador, el polímero debe preferir el medio continuo, ya que la mayor parte de la cadena generará la repulsión entre las gotas (Evans, 1999).

Finalmente, el método más común para obtener repulsión entre las gotas de una emulsión es a través de surfactantes. Los surfactantes, que son moléculas anfifílicas hechas con segmentos hidrofílicos e hidrofóbicos, que se adsorben fácilmente en las superficies de los fluidos, disminuyendo la tensión superficial y confiriendo propiedades de estabilidad y reológicas a la superficie (Langevin, 2014). Típicamente ellos forman una monocapa en la interfaz polar-apolar el cual previene el contacto entre las gotas que se encuentran en el medio continuo. Friberg *et al.* (1976) demostraron que es fácil preparar y tener una emulsión estable si la capa de surfactante se considera como otro estado de equilibrio, es decir, se tendrá un medio donde interactúan agua, aceite y el surfactante que se considera como de cristal líquido, construyendo así un diagrama trifásico con el surfactante como si fuera una fase de equilibrio. Claramente al considerar no solo ahora una monocapa de surfactante, sino que una multicapa, la protección de las gotas de emulsión será mayor y por ende serán más estable en el sistema, sin embargo, el diagrama de equilibrio será mucho más complejo de construir y analizar (Evans, 1999). La Figura 13 muestra las tres formas antes descritas para poder estabilizar una gota de una emulsión mientras se encuentre en el medio continuo.

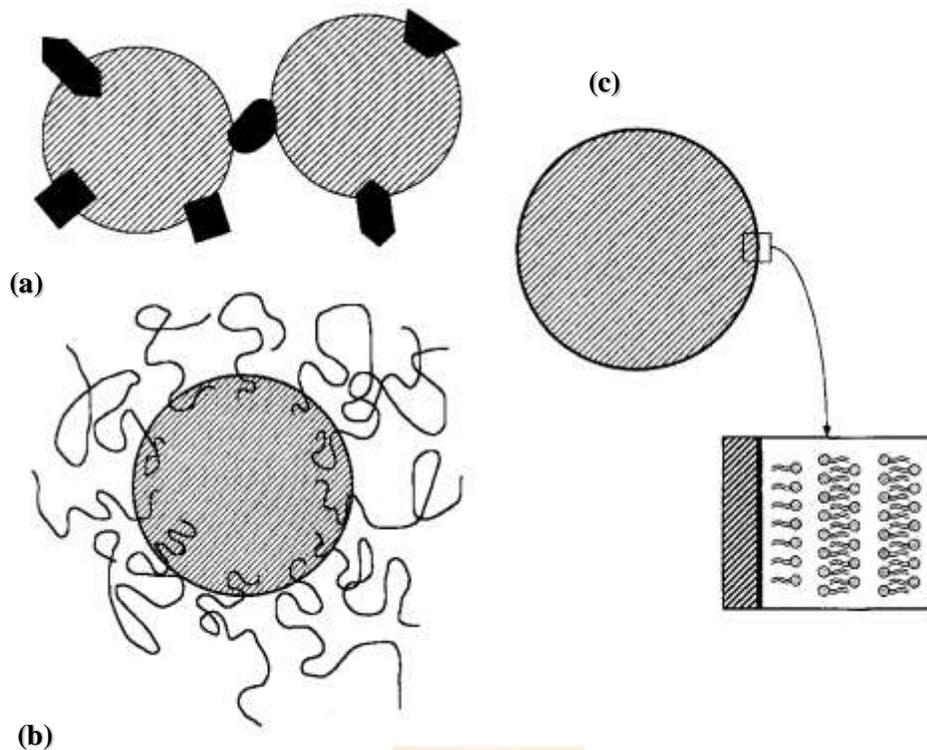


Figura 13 (a) Gotas estabilizadas por la adsorción de partículas en la interfaz; (b) Estabilización de una emulsión a través de polímeros; (c) Gota de una emulsión estabilizada por una capa de surfactante en la interfaz polar-apolar (Evans, 1999).

2.3 Fenómenos de superficie

Los fenómenos de superficie son todos aquellos sucesos que ocurren en la superficie de un cuerpo, ya sea sólido o líquido, entre los que se destacan la tensión superficial, capilaridad, mojabilidad, adsorción, entre otros. Todos estos fenómenos se relacionan y se basan en un desequilibrio energético que existe en la última capa molecular de la superficie de un material. Desde un punto de vista mecánico, la energía superficial tiene relación con la tensión superficial o interfacial, dado que la tensión superficial es un tensor que actúa perpendicular a la superficie y es una fuerza por unidad de longitud, mientras que la energía superficial es un escalar y representa la energía por unidad de superficie en la interfaz, lo que hace que tenga unidades idénticas (N/m), pero en realidad, los conceptos no hacen referencia a la misma magnitud física. Sin embargo, ambos se emplean como sinónimos en la literatura (Montes Ruiz-Cabello, 2009) pero, que en el presente informe se diferenciarán con los símbolos σ y γ como energía superficial y tensión superficial, respectivamente.

Estos dos conceptos son claves a la hora de poder determinar el fenómeno superficial dominante en un sistema. Es por ello que, a continuación se profundizará con el concepto de mojabilidad de una superficie, dado que está relacionado de manera muy cercana con las superficies hidrofílicas e hidrofóbicas.

2.3.1 Mojabilidad

Es evidente que una gota de mercurio moja diferente que una gota de agua sobre una hoja de papel, esto porque que los líquidos no mojan de igual manera a un sólido y los sólidos se mojan de diferentes formas para distintos líquidos. Esto depende principalmente de la afinidad de los líquidos sobre el

sólido, la cual se representa por el mojado o mojabilidad. La mojabilidad (μ) se define como un sistema termodinámico en el cual hay tres fases, una fase fluida (líquido o vapor), fase líquida y fase sólida, el cual entra en la categoría de fenómeno superficial. En ella se identifica una región de separación entre la fase líquida y fluida con la fase sólida, la cual es llamada interfase, que por simplicidad se considera como una superficie, pese a que es una región de un espesor de varias moléculas. Este parámetro depende de las fuerzas intermoleculares de los materiales en contacto: las fuerzas de adhesión en el sistema sólido-líquido, que provocan que el líquido se extienda, y las fuerzas de cohesión que hacen que este se abulte y tienda a evitar su esparcimiento. La mojabilidad y las fuerzas de superficies son responsables de otros efectos como la capilaridad también.

En sistemas de tres fases, se distinguen dos posibilidades: mojabilidad total o parcial, dependiendo de las fuerzas superficiales (tensiones interfasiales sólido-fluido (γ_{SF}), sólido-líquido (γ_{SL}) y líquido-fluido (γ_{LF})) que se dan en las diferentes interfases. La magnitud física que se puede medir experimentalmente y la cual se relaciona con la mojabilidad, es el ángulo de contacto, que está determinado por la resultante de las fuerzas de adhesión y cohesión, y por el ángulo que forma la tangente entre la interfaz líquido-fluido con la superficie sólida en el punto de contacto de las tres fases hacia el lado del líquido, como se observa en la Figura 14.

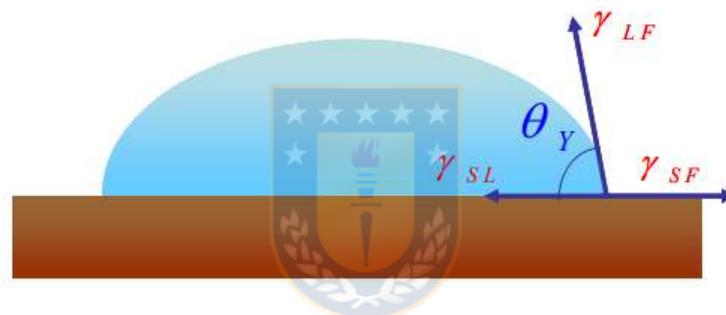


Figura 14 Ángulo de contacto y tensión superficial en una gota sobre una superficie sólida (Montes Ruiz-Cabello, 2009).

2.3.2 Tipos de mojabilidad

Dependiendo de la magnitud que tenga el ángulo de contacto medido sobre la superficie, es que indicará que tipo de superficie es, ya sea hidrofílica o hidrofóbica. Para ello, la ecuación de Young relaciona la magnitud de este ángulo con las tensiones interfasiales del sistema y por ende, con la mojabilidad que presenta, de acuerdo a la expresión que entrega la ecuación 2.3, donde el ángulo de contacto indica mojabilidad total si $\theta_Y = 0$, (el líquido se esparce totalmente con el objetivo de minimizar la energía superficial), mojabilidad parcial si $\theta > 0$ (la gota no se esparce sino una vez que está en el equilibrio para forma una capa esférica la cual reside sobre la superficie del sólido formando el ángulo) y mojabilidad nula $\theta_Y = \pi$.

$$\cos(\theta_Y) = \frac{\gamma_{SF} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LF}} = \mu \quad (2.3)$$

En términos de mojabilidad, se dice que el líquido no moja la superficie si $\mu < 0$, es decir, la superficie tiene carácter hidrofóbica para el líquido analizado. En cambio, si $\mu > 0$, la superficie es hidrofílica. La Figura 15 muestra como el ángulo de contacto varía dependiendo de lo abultada de la gota sobre la superficie.



Figura 15 Variación del ángulo de contacto, dependiendo de la atracción del líquido con el sólido (González, 2014).

La Tabla 1 muestra un resumen de los regímenes de mojabilidad presentes y las fuerzas dominantes que interactúan en el sistema.

Tabla 1 Regímenes de mojabilidad y fuerzas dominantes.

Ángulo de contacto	Mojabilidad	Fuerza de:	
		Interacción sólido/líquido	Interacción líquido/fluido
$\theta_Y = 0$	Total	Fuerte	Débil
$0 < \theta_Y < \pi/2$	Alta	Fuerte	Fuerte
$\pi/2 < \theta_Y < \pi$	Baja	Débil	Débil
$\theta_Y = \pi$	Nula	Débil	Fuerte

2.4 Anhídrido alquenil succínico (ASA)

Como se mencionó, el anhídrido alquenil succínico también conocido como ASA es un agente encolante con características hidrofóbicas que se utiliza en un medio de pH alcalino, ya que cuando el encolado se realiza en un medio básico, la velocidad de reacción del ASA con la celulosa aumenta (Merisalo, 2009). El ASA se desarrolló en 1974 y se usó ampliamente en 1980 particularmente en los Estados Unidos. La producción de ASA se lleva a cabo haciendo reaccionar el anhídrido maleico con una mezcla isomerizada de alquenos que contienen entre 14 a 20 átomos de carbono (Bergvall, 2013).

El orden de magnitud de la cantidad de emulsión de ASA sobre fibras secas es alrededor de 0.1%, lo cual provoca que los métodos de caracterización superficiales sean ultrasensibles por la baja cantidad, es decir, espectrometría de masas de ionización superficial o espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (Hubbe, 2007). La alta reactividad se le ha atribuido a la gran tensión del anillo dentro del grupo cíclico anhídrido que tiene el ASA (Hubbe, 2007) lo que permite hidrofobizar el papel. La reacción del ASA con la celulosa es la encargada de hidrofobizar la superficie donde es aplicado, ya que los enlaces éster que se forman al unirse a la celulosa hacen que la cola hidrofóbica del ASA se oriente en sentido contrario a la superficie. Los enlaces éster de ASA-celulosa son estables para soluciones alcalinas donde está presente el carbonato de calcio, CaCO_3 (Seppänen, 2007). Sin embargo, es a menudo recomendado usar alumbre o alguna otra fuente de aluminio en vez de una sal con calcio, ya que el calcio forma sales pegajosas con el ASA hidrolizado, es decir, el enlace éster de la estructura reactiva del ASA, reacciona con agua formando un ácido dicarboxílico, la que afecta la capacidad de funcionamiento de la máquina papelera. Por lo tanto, usar compuestos de aluminio previene el hidrolizado y además promueve la formación de sales de aluminio, las cuales no son pegajosas. Además, el ácido dicarboxílico formado de la hidrólisis puede desecar las fibras, ya que este está ligeramente unido a las fibras y puede anular el contacto con el agua, por lo que se ha

comprobado que el efecto positivo que tiene añadir compuestos con aluminios se atribuye al hecho que el aluminio puede unirse con el ácido dicarboxílico, evitando que la unión ASA-celulosa se deshaga. En general es recomendado añadir 0.5% de alumbre en función de pulpa seca cuando se trabaja con ASA (Bergvall, 2013). La Figura 16 muestra la reacción del ASA deseada y no deseada (hidrolizada).

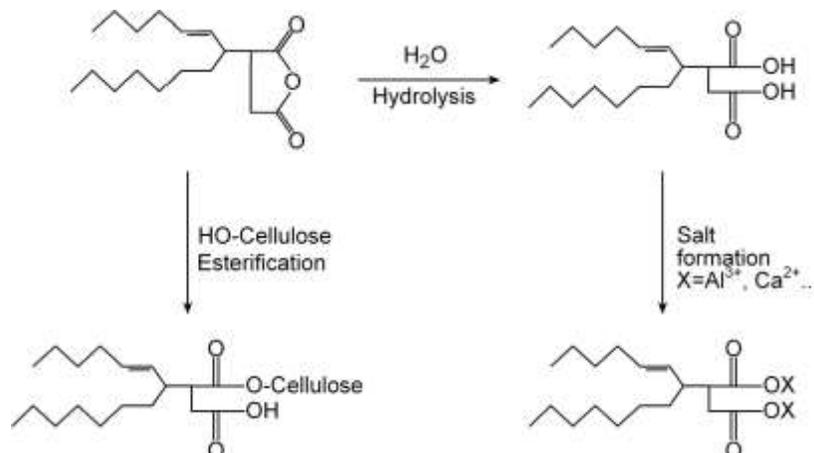


Figura 16 Reacciones del anhídrido alquenal succínico (Seppänen, 2007).

Para que el ASA sea aplicado en las fibras celulósicas, este debe estar en forma de emulsión, ya que como las fibras se encuentran en soluciones acuosas y el agente encolante tiene características hidrofóbicas, debe generarse una mezcla de dos líquidos inmiscibles de una manera más o menos homogénea.

2.4.1 Emulsión de ASA

El ASA a diferencia del AKD encola más rápido en las maquinarias papeleras. Sin embargo, su aplicación solo se realiza en forma de emulsión, la cual tiene una vida útil aproximadamente de 30 minutos antes de que reaccione con el agua y mantenga la eficiencia de encolado. Es por ello que, la emulsión se prepara en el mismo lugar y momento de su aplicación. La emulsión se prepara con equipos de alto cizallamiento utilizando almidón o polímeros catiónicos los cuales estabilizan estéricamente, eléctricamente y por estabilización de partículas el ASA (Merisalo, 2009), a través de la unión de las gotas de dispersión a los componentes cargados negativamente, como se ve en la Figura 17. Posteriormente las gotas permanecen depositadas hasta el secado, donde se rompen y propagan para que reaccionen con las fibras de celulosa (Bergvall, 2013). A este último fenómeno se le conoce como heterocoagulación, ya que permite la retención o unión de partículas cargadas positivamente con superficies cargadas negativamente (Hubbe, 2007).

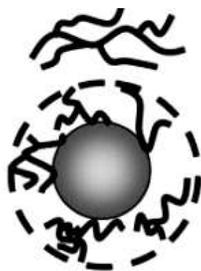


Figura 17 Método del almidón catiónico para estabilizar la gota de ASA dentro de la emulsión (Martorana *et al.*, 2008).

Como se mencionó, el almidón catiónico es el estabilizador de la emulsión de ASA utilizado por defecto. En general, tiene sus concentraciones en la emulsión alrededor de 1-2% p/p y las proporciones respecto a la molécula de ASA en general varían de 0.1 a 1 (Martorana *et al.*, 2008), ya que a muy bajas concentraciones de almidón se genera una rápida hidrólisis, lo cual se traduce en un tamaño de gota muy grande y a altas concentraciones, el coloide de protección es demasiado alto y por ende, el ASA se vuelve difícil de emulsionar. En la literatura se sugiere que una relación entre 20-50% de almidón catiónico con la cantidad de ASA es un óptimo, ya que un aumento adicional, solo traería pequeñas mejoras (Martorana *et al.*, 2008). Los tipos de almidones utilizados comúnmente son los derivados de la papa, tapioca, maíz, etc. También existen varios coestabilizadores de almidón, los cuales fueron modificados para aumentar el efecto estabilizador, reduciendo la cantidad que se usa. Otros estabilizadores comunes de ASA son las poliacrilamidas catiónicas y aniónicas (C-PAM's y A-PAM's) (Merisalo, 2009).

La hidrólisis del ASA no solo ocurre cuando el tiempo de almacenamiento de la emulsión es prolongado, sino que también depende y se acelera a un alto pH y temperatura, especialmente a pHs superiores a 10 y temperaturas sobre los 60°C (Merisalo, 2009), ya que a cualquiera de estas dos condiciones se comienzan a aglomerar fuertemente las partículas de ASA hidrolizado, provocando una mayor tasa de hidrólisis y un aumento del tamaño de las gotas (Martorana *et al.*, 2008). Es por ello que la literatura sugiere un pH óptimo entre 6.5-7.5 y temperaturas cercanas a 20°C (Martorana *et al.*, 2008).

La emulsión de ASA encolará de mejor manera al controlar dos parámetros relevantes: el tamaño de las gotas y su estabilidad.

- Con el aumento del tamaño de las gotas, el área superficial específica del ASA disminuye causando una reducción del grado de encolado, que generalmente se mide a través de la dispersión de luz con distribuciones de tamaño de gota del 50% por debajo de 1µm y el 90% por debajo de 2.5µm.
- La estabilidad puede entenderse como estabilidad del tamaño de las gotas y con respecto a la hidrólisis. A esto último también se le conoce como reversión del tamaño de gota y se determina a través del enlace éster covalente entre la molécula encolante y el grupo hidroxilo de celulosa. Una pérdida del enlace éster a lo largo del tiempo y los materiales básicos que permanecen en el papel o cartón terminado, aceleran la ruptura del enlace éster, lo que permite la reorientación del agente encolante y por ende, la repelencia con el líquido (Merisalo, 2009). La estabilidad de la hidrólisis va muy a menudo de la mano con la estabilidad de la emulsión, ya que una hidrólisis más rápida causa una aglomeración de las gotas, por la combinación con iones calcio (Ca^{+2}) presentes en el agua, exacerbándose esta tendencia al aumentar el pH o la temperatura (Martorana *et al.*, 2008).

2.4.2 Procesos de estabilización de la emulsión de ASA

Se han realizados grandes esfuerzos para estabilizar la emulsión de ASA en agua, evitando la pérdida del efecto encolante en el tiempo. Las formas de estabilizar una emulsión ya se discutieron anteriormente, sin embargo, no todas son ventajosas a la hora de estabilizar la emulsión de ASA. Las estrategias más usadas son: cambiar el tipo de emulsificante y el uso de partículas para generar una emulsión de Pickering. Los sistemas estabilizados con surfactantes no ofrecen ventajas en comparación a los anteriores, ya que estos aumentan la formación de espuma, trayendo consigo mejoras mínimas ante el proceso de coalescencia (Gong *et al.*, 2017; Wang *et al.*, 2013).

2.4.2.1 *Estabilización mediante el efecto Pickering*

Las emulsiones estabilizadas por partículas, conocidas como emulsiones de Pickering, generalmente muestran la formación de una capa protectora que se adsorbe en la superficie de la gota, la cual la protege de la coalescencia (Binks, 2002). En los últimos años, se ha hecho una gran cantidad de estudios relacionados a la estabilización de la emulsión de ASA con partículas. Li *et al.* (2013) estudiaron el efecto de la tensión superficial de las gotas de ASA con sulfato de polialuminio (PAS) a diferentes basicidades con nanopartículas de TiO₂, logrando estabilizar la emulsión con gotas tanto esféricas como deformes a diferentes concentraciones de nanopartículas. Sin embargo, el grado de encolado de estas emulsiones no está reportado, por lo que el uso de este tipo de coloide protector aún es desconocido. Bajo esta misma lógica, Lu *et al.* (2013) usaron otra nanopartícula: la montmorillonita como polímero protector del ASA en conjunto con quitosano modificado con amonía; demostrando que las distribuciones de diámetros de gota disminuyen y además que los grados de encolado se mantienen estables durante 40 minutos al adicionar quitosano a la emulsión con montmorillonita. Sin embargo, el grado de encolado de la emulsión que tenía quitosano modificada con amonía fue la más baja en comparación a la montmorillonita sola y la montmorillonita con quitosano sin modificar, lo cual sugiere que la introducción de la amonía para encolar no es beneficioso. Es por esto que, se probó otra nanopartícula similar a la montmorillonita en estructura y composición, pero mucho más pequeña en tamaño, que es la laponita. Esta nanopartícula tiene una forma de disco con un diámetro de aproximadamente 25nm a diferencia de la montmorillonita que tiene un diámetro entre 200-300nm (Wang *et al.*, 2013). Debido a esto, múltiples grupos de investigación se han interesado en esta nanopartícula para estabilizar la emulsión de ASA en el tiempo. Sin embargo, esta nanopartícula es demasiado hidrófila para actuar como un emulsionante de Pickering, por lo que debe modificarse químicamente para asegurar su uso como estabilizante (Quian *et al.*, 2013).

Isogai *et al.* (1996) no encontraron evidencia de la formación del enlace éster durante el encolado sugiriendo que el verdadero responsable de la hidrofobización de los papeles era el ASA hidrolizado (Figura 18a) (Nishiyama *et al.*, 1996; Isogai *et al.*, 1996). Bajo esta premisa, Ding *et al.* (2011) estudiaron el rol de emulsiones de ASA parcialmente hidrolizadas con la adición de laponita modificada con aminas cortas, tales como etilamina, n-propilamina y n-butilamina, y concluyendo que la laponita modificada sí estabiliza la emulsión de ASA parcialmente hidrolizada, además de mejorar el grado de encolado con las aminas cortas de más átomos de carbono (Figura 18b), debido a que estos son más hidrofóbicos. Además, mostraron que el grado de encolado de la emulsión de ASA parcialmente hidrolizada y estabilizada con aminas cortas, está dentro del mismo orden de magnitud de los presentados por Isogai al minuto cero (Figura 18a (0.2% ASA, 0.04% PAE y 1.0% Alum) y 18c) (Nishiyama *et al.*, 1996; Isogai *et al.*, 1996). Sin embargo, es bajo en comparación a los estudios de emulsiones de ASA estabilizados con montmorillonita que es el símil de nanopartícula (Figura 18d) (Lu *et al.*, 2013). Esto último confirma lo atribuido por muchos autores: los trabajos de Isogai y colaboradores tuvieron problemas de sensibilidad al momento de encolar (Merisalo, 2009) y

por ende, el ASA hidrolizado no contribuyó finalmente a la hidrofobización en el encolado.

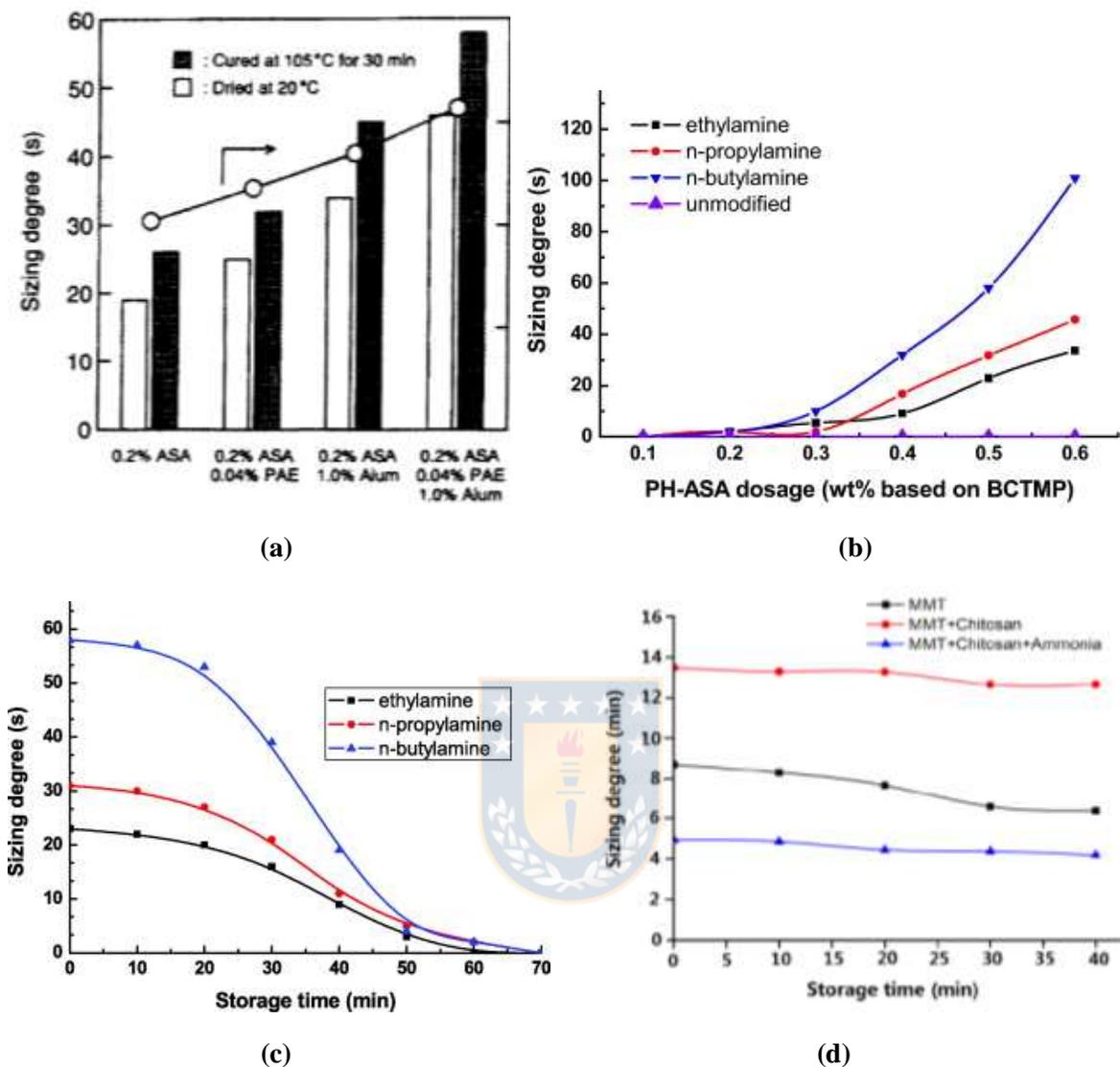


Figura 18 (a) Grado de encolado a tiempo 0s (Isogai *et al.*, 1996); (b) Efecto del tiempo en el grado de encolado de emulsiones con ASA parcialmente hidrolizado estabilizadas por laponita con aminas cortas (Ding *et al.*, 2011); (c) Grado de encolado de las emulsiones de ASA parcialmente hidrolizadas al agregar aminas cortas (Ding *et al.*, 2011); (d) Efecto del tiempo en emulsiones de ASA estabilizadas con montmorillonita y quitosano modificado con amonía (Lu *et al.*, 2013).

Dado que la nanopartícula de laponita modificada químicamente, sí podía estabilizar la emulsión de ASA en agua, varios otros grupos de investigación se interesaron en esta nanopartícula. Quian *et al.* (2013) modificaron la superficie de la laponita con urea, obteniendo emulsiones de ASA con una distribución de diámetro de gota más pequeños y estable por cerca de 60 minutos (Figura 19) y además de lograr mantener el grado de encolado estable por cerca de 2 horas. Asimismo, Quian y colaboradores también analizaron la cantidad de ASA que se hidrolizaba en el tiempo (ya que como se observó en los trabajos previos el ASA hidrolizado afecta de manera negativa la eficiencia de encolado), por lo que hicieron análisis de espectroscopía infrarroja (FTIR), con la adsorción del grupo carboxilo del ASA hidrolizado en 1711 cm^{-1} . En ello observaron que, al adicionar laponita modificada

con urea, el pick aumentaba más lentamente en el tiempo, a diferencia de la que no estaba modificada (Figura 20). Concluyendo que, el injerto no solo mejoró el grado de encolado de la emulsión de ASA, sino que también la cantidad de hidrolizado disminuyó en el tiempo (Quian *et al.*, 2013). Resultados muy parecidos a los anteriores, fueron obtenidos por Wang *et al.* (2013) y Tan *et al.* (2014) al modificar la laponita con alanina a diferentes concentraciones y con cloruro de tetrametilamonio (TMAC), respectivamente.

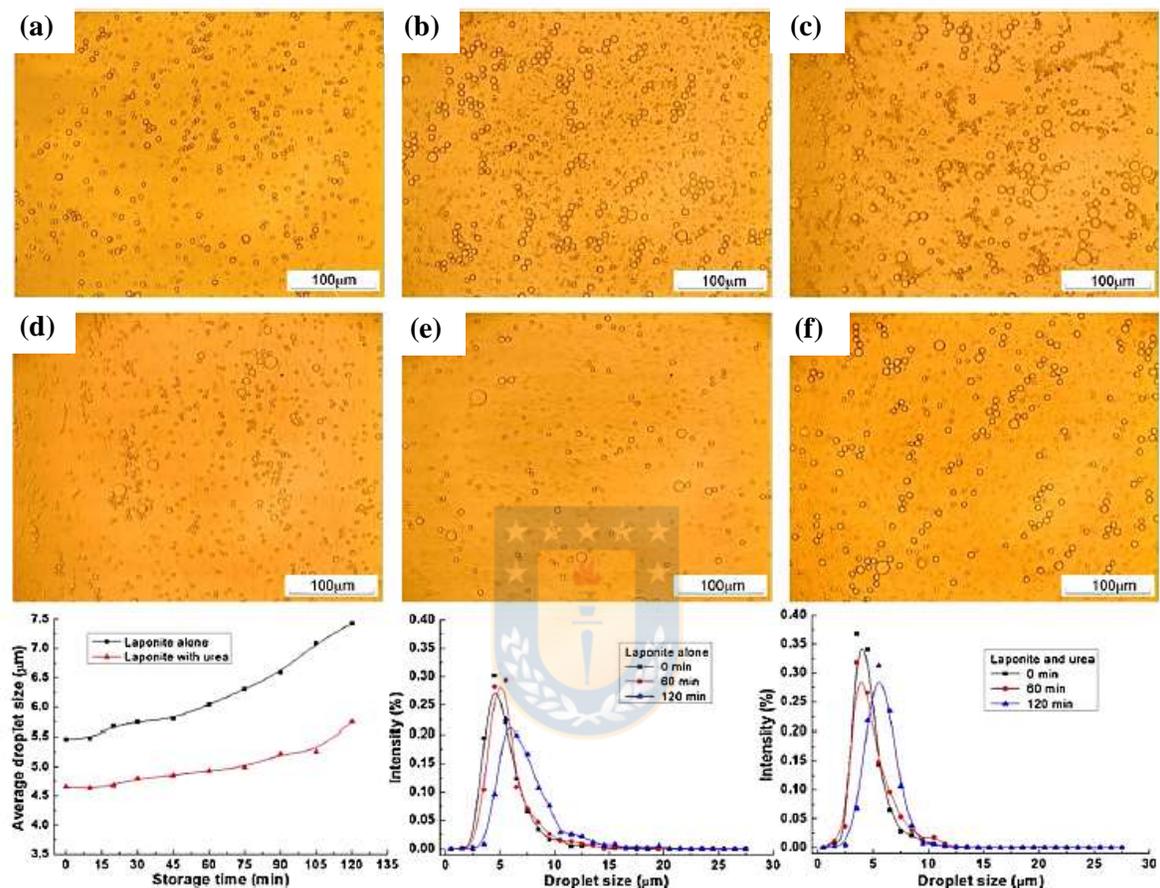


Figura 19 Microscopía óptica, diámetros promedio y distribución de tamaño de gota de la emulsión de ASA estabilizada por laponita sola y laponita modificada con urea. (a), (b) y (c) son las imágenes de la emulsión estabilizada por laponita sola en los tiempo 0, 50 y 120min, respectivamente; (d), (e) y (f) son las imágenes de la emulsión estabilizada por laponita modificada con urea en los tiempo 0, 50 y 120min, respectivamente (Quian *et al.*, 2013).

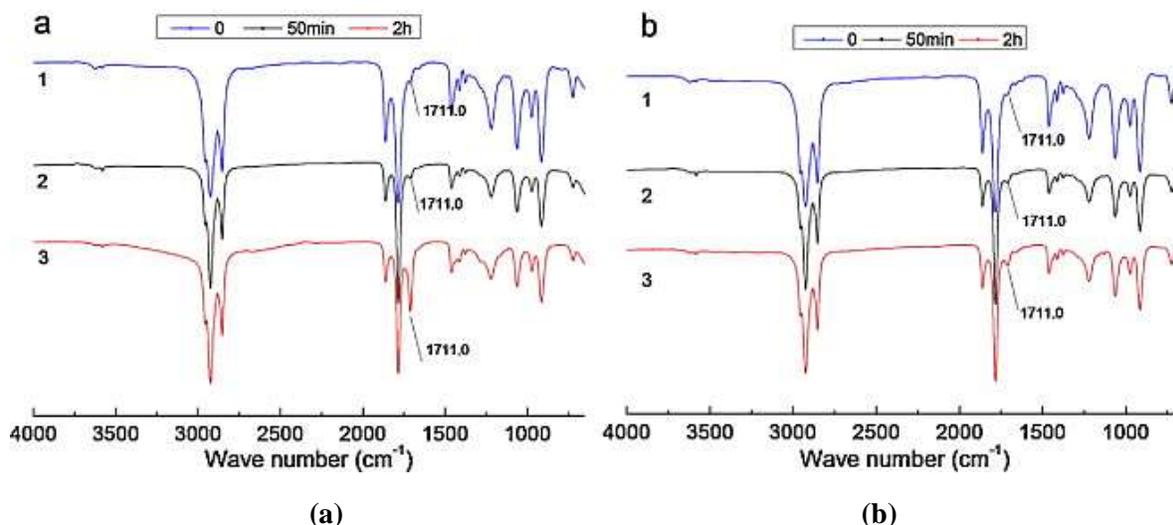


Figura 20 Espectro infrarrojo de la emulsión de ASA estabilizada por (a) 0.5% peso de laponita; (b) 0.5% peso de laponita con un 50% peso de urea basado en la cantidad de laponita a diferentes tiempos (Quian *et al.*, 2013).

Parámetros como la conductividad, pH y viscosidad se relacionan con la variación de la eficiencia de encolado de la emulsión de ASA. Es por ello que, Li *et al.* (2013) usaron laponita modificada con sulfato de polialuminio (PAS) para estabilizar la emulsión de ASA en agua estudiando sus propiedades reológicas en función del tiempo de almacenamiento. Li y colaboradores observaron una reducción del pH y un aumento de la conductividad, causado principalmente por la hidrólisis de ASA. Esto porque, el producto de hidrolizado de ASA es ácido, y por ende, genera una disociación de iones H^+ en la emulsión. En la Figura 21 se observa también que tanto la conductividad como el pH de las emulsiones de laponita con PAS, cambian lentamente en el tiempo respecto a las de laponita sola. Esto porque, la laponita modificada muestra una mayor resistencia a la hidrólisis, por sus propiedades de barrera sobre las gotitas de ASA, que la laponita sin modificar. Asimismo, la variación de la viscosidad de la emulsión en el tiempo también es producto del ASA hidrolizado, ya que esta genera una variación en la morfología de las gotas de la emulsión, provocando un aumento en la viscosidad.

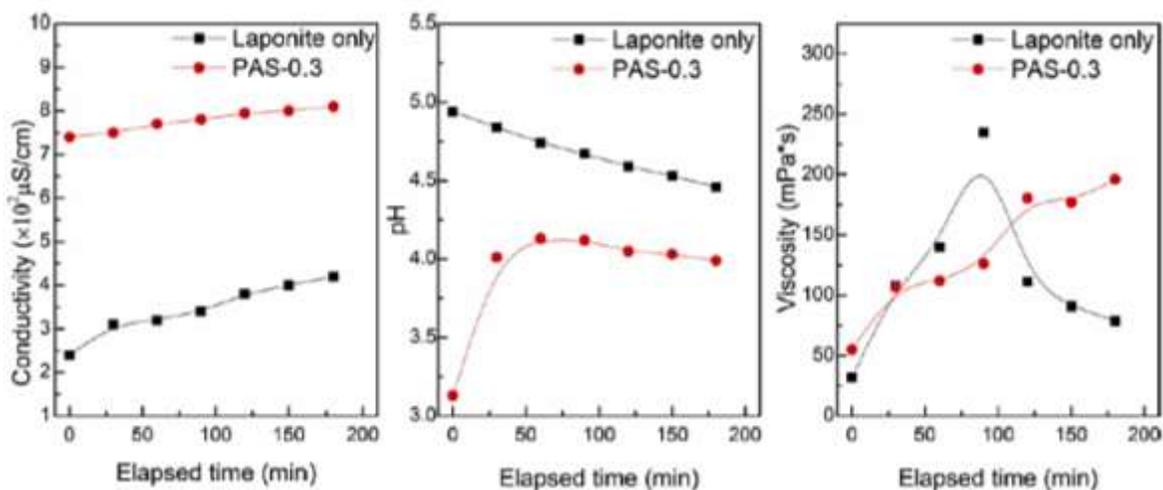


Figura 21 Conductividad, pH y viscosidad de la emulsión de ASA estabilizada por laponita sola y con sulfato de polialuminio (PAS) en función del tiempo (Li *et al.*, 2013).

El esquema general de cada una de las modificaciones realizadas a la laponita y la forma de estabilización es la que se presenta en la Figura 22.



Figura 22 Esquema general de la modificación de la laponita para estabilizar la emulsión de ASA en agua realizada para el cloruro de tetrametilamonio (Tan *et al.*, 2014).

2.4.2.2 Estabilización mediante emulsificantes

Martorana *et al.* (2008) probaron una serie de emulsificantes de diferentes tamaños, masas moleculares y carga superficial a diferentes concentraciones, pHs, velocidades de cizalle, temperaturas y iones presentes en el proceso de emulsificación para estabilizar la emulsión de ASA en agua, concluyendo que la temperatura, el pH y la concentración de iones Ca²⁺ son parámetros que impactan negativamente cuando son altos. Procedimiento parecido fue el realizado por Kumar *et al.* (2018) que utilizaron moléculas de polivinilamina catiónicas y aniónicas para estabilizar la emulsión de ASA, observando que a bajas cargas de estos polímeros la emulsión de ASA era estable hasta aproximadamente 4 horas y que el rendimiento de encolado era mejor con emulsiones estabilizadas con moléculas de polivinilamina catiónica que aniónica, debido principalmente a que el ASA al ser una molécula aniónica su interacción es mucho más fuerte con polímeros catiónicos que aniónicos. Gong *et al.* (2017) bajo la misma premisa anterior usaron como emulsificante a los nanocristales de almidón (SNC) observando que tanto el ASA como el agua se separaban de la emulsión después de 1 hora de tiempo de mantenimiento, resultado que indica que no se logró la estabilidad en el tiempo, debido a que las SNC no podían unirse completamente a la interfaz ASA-agua, por lo que tuvieron que introducir puntos de carbono (CD) que son nanopartículas de carbono casi esféricas fluorescentes con diámetro de 2 a 10nm, observando una clara mejoría de la estabilidad, hasta con 6 horas de mantenimiento.

La combinación de un estabilizador y un surfactante con el fin de aumentar la cantidad de coloide protector, siempre aumenta la estabilidad de una emulsión en el tiempo (Martorana *et al.*, 2008). Es por esto que Sun *et al.* (2014) reforzaron el emulsificante de almidón catiónico que mantiene protegida a la gota de ASA, introduciendo otro agente catiónico como son los nanocristales de celulosa (CNC) modificados cationicamente (Figura 23), observando que tanto el diámetro de gota como el grado de encolado mejoraban con el refuerzo de CNC e inclusive las propiedades mecánicas de los papeles en los cuales eran aplicados en estas emulsiones aumentaban. Sin embargo, la velocidad de decaimiento tanto del grado de encolado como del ángulo de contacto de las emulsiones con CNC eran muy parecidas a las sin CNC, por lo que la adición de las CNC no ayudó a la estabilización del encolante.

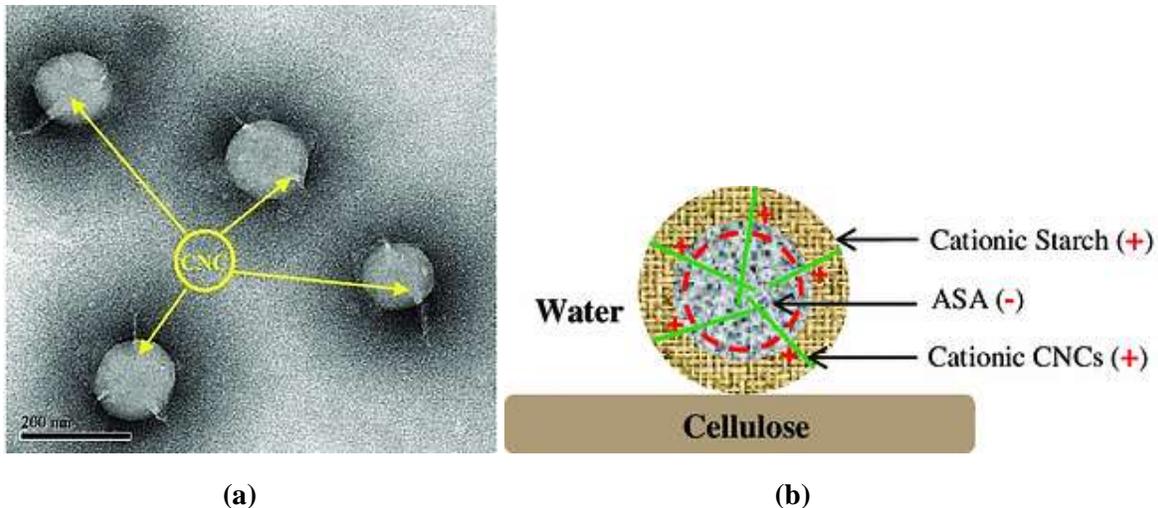


Figura 23 (a) Imagen TEM de la emulsión de ASA con CNC catiónicas; (b) Esquema de protección del ASA por los CNC catiónicas (Sun *et al.*, 2014).

2.5 Nanocelulosa

La nanocelulosa corresponde a partículas formadas por cadenas de moléculas de celulosa que tienen una forma alargada y que se rigen por una cierta relación de aspecto o relación longitud diámetro. La nanocelulosa se clasifica en tres tipos: celulosa microfibrilada (MFC) o actualmente llamada nanofibras de celulosa (CNF), la celulosa nanocristalina (CNC) y la celulosa bacteriana. La CNF corresponde a la nanocelulosa con partes amorfas y cristalinas que poseen diámetros entre 10 y 40nm con longitudes por sobre los 1000nm (MAURAT, 2014). La CNC o también llamado Whiskers de celulosa son básicamente una nanopartícula cristalina con diámetros entre 2 a 20nm y longitudes entre los 100 a los 600nm (MAURAT, 2014). La celulosa bacteriana es un tipo de nanocelulosa proveniente y sintetizada desde organismos del reino Fungi, Monera o animal y su pureza y cristalinidad destacan como una fuente alterna a la proveniente del reino vegetal (Chávez-Pacheco *et al.*, 2004).

2.5.1 Nanofibras de celulosa (CNF)

Las nanofibras de celulosa o microfibras de celulosa son términos que se refieren a lo mismo: un material compuesto por cadenas largas de moléculas de celulosa que poseen zonas amorfas y cristalinas. Sin embargo, el término CNF es el últimamente más utilizado, ya que actualmente se han obtenido nanofibras con diámetros menores a los reportados en los primeros estudios, tal como señala Herrick *et al.* (1983) obteniendo nanofibras entre 10 a 100nm. Sin embargo, desde el 2011 se propone que el diámetro de una nanofibrilla debe ser cercano a 35nm (Chinga-Carrasco, 2011).

Las CNF tal como se mencionó poseen una relación de aspecto muy grande, por lo que hace que tengan una muy baja capacidad de drenabilidad (Martínez, 2014) y por ende, puedan generar redes muy rígidas. Las CNF están compuestas por “fibrillas elementales” cuyos diámetros son aproximadamente de 3 a 3.5nm. Estas son las unidades estructurales esenciales de las nanofibras de celulosa, ya que se reportan estas en fibras obtenidas desde otras fuentes naturales además de la madera, como son el algodón, ramio, etc. (Chinga-Carrasco, 2011). La Figura 24 muestra un esquema general donde se muestran las fibrillas elementales en conjunto a las hemicelulosas y lignina.

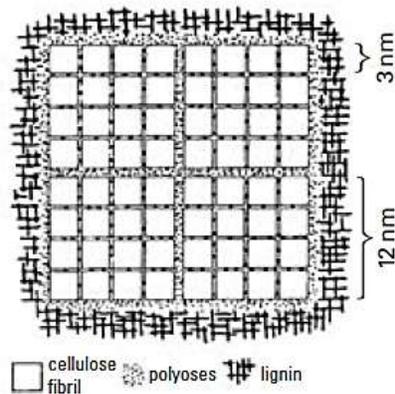


Figura 24 Fibrillas elementales que conforman una macrofibra, en conjunto a las hemicelulosas y lignina (Ek *et al.*, 2009).

2.5.2 Obtención de nanofibras de celulosa

Los métodos para producir las CNF fueron informados en la década de 1980 con las investigaciones de Herrick *et al.* (1983) y Turbak *et al.* (1983) donde hicieron pasar suspensiones de pulpa de celulosa y agua a través de un homogeneizador mecánico a alta presión (Siró & Plackett, 2010). El equipo utilizado en ese entonces alcanzaba presiones de hasta 8000psi donde se obtenía longitudes de fibra entre 0.6 a 0.7mm manteniendo la temperatura de operación del proceso de homogeneizado en un rango entre 70 a 80°C (Martínez, 2014) y una consistencia del 2% p/p. Hoy en día, la fabricación de nanofibras de celulosa generalmente se realiza con tratamiento mecánicos, químicos o enzimáticos previos al paso de homogeneización, ya que permiten el ahorro de energía y una mayor homogeneidad de diámetros en la obtención de este producto (Siró & Plackett, 2010).

El tratamiento mecánico consiste en el refinado de las pulpas utilizando generalmente un refinador de discos por el cual la suspensión de fibras se fuerza a pasar por un espacio entre el rotor y el disco estator. Estos discos tienen superficies que están equipadas con barras y ranuras contra las que se someten las fibras a repetidas tensiones cíclicas lo que produce un efecto irreversible en las fibras, modificando así su morfología y tamaño (Siró & Plackett, 2010). El refinado de las fibras provoca la generación de enlaces puentes hidrógeno entre las fibras y además el incremento del área superficial debido al efecto conocido como fibrilación externa, que consiste en la eliminación parcial de las paredes externas de las fibras provocando a su vez la penetración de agua en el interior de las mismas generando una fibrilación interna por la ruptura de enlaces intermoleculares celulosa-celulosa y celulosa-hemicelulosa sustituyéndolos por enlaces celulosa-agua-celulosa (Martínez, 2014). La Figura 25 muestra como una fibra se va desfibrilando internamente con el incremento del refinado.

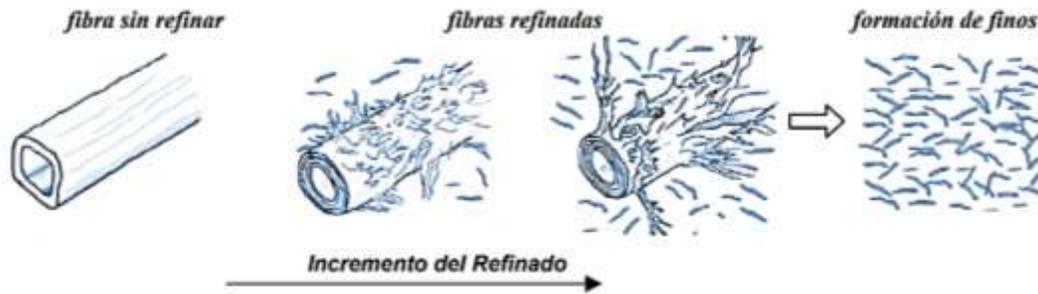


Figura 25 Efecto de la intensidad del refinado mecánico de una fibra en una suspensión (Cadena Chamorro, 2009).

Otro pretratamiento realizado que puede complementar o sustituir el pretratamiento mecánico es el tratamiento enzimático, el cual permite reducir significativamente el consumo de energía con relación a un proceso que no utiliza este pretratamiento. El tratamiento enzimático genera una hidrólisis enzimática, particularmente con la celulosa cristalina ligada al hidrogeno. Este mecanismo es ampliamente aceptado y sugiere que tres tipos diferentes de enzimas que funcionan sinérgicamente en un sistema complejo de celulasas (Dufresne, 2017). En función de las propiedades estructurales, estas celulasas se dividen en tres grupos:

- 1) Endoglucanasas o β -1,4-endoglucanasas, que hidrolizan aleatoriamente enlaces β -1,4-glucosídicos, generando oligosacáridos de varias longitudes y por consiguiente nuevos extremos de cadena (Zhang *et al.*, 2006).
- 2) Exoglucanasa (celobiohidrolasas) que actúan sobre extremos de las cadenas para liberar celobiosa soluble (celobiohidrolasa) o glucosa (glucanohidrolasa) como producto principal (Zhang *et al.*, 2006).
- 3) β -glucosidasas que hidrolizan la celobiosa o glucosa para eliminar la inhibición de la celobiosa (Zhang *et al.*, 2006).

Además de los pretratamientos mecánicos y enzimáticos también están pretratamientos químicos en los cuales se introduce o se cambia algún grupo funcional como son la carboximetilación y la oxidación (TEMPO). El primero de estos consiste en la sustitución de los grupos hidroxilo de los monómeros de glucopiranososa que conforman la celulosa, por grupos carboximetilo (CH₂, COOH) utilizando el ácido monocloroacético en presencia de hidróxido de sodio con dos pasos consecutivos de reacciones: una basificación y una esterificación. El segundo pretratamiento u oxidación TEMPO es el método químico más común para generar nanofibras de celulosa, para ello el reactivo 2, 2, 6, 6-tetrametilpiridin-1-il oxilo (TEMPO), oxida las fibras mediante una serie de etapas (las cuales no se detallarán) (Dufresne, 2017).

2.5.3 Aplicaciones de nanofibras de celulosa

Debido a que las nanofibras de celulosa tienen superficies específicas extremadamente grandes, es que han provocado en la academia y en la industria su promoción para su uso en el campo de la nanotecnología. Las aplicaciones potenciales de las nanofibras incluyen catalizadores eficientes, películas electro-ópticas, compuestos reforzados con nanofibras, microelectrónica, películas barrera de gases, cosméticos y una serie de otros materiales de alta tecnología y rendimiento (Isogai *et al.*, 2011).

Las propiedades y estabilidad de las emulsiones de aceites en agua son uno de los temas con grandes potenciales para el uso de las nanofibras de celulosa, ya que estas van perdiendo propiedades reológicas, ópticas, etc., a medida que se va desestabilizando en el tiempo. Es por ello, que grupos de investigación han estado estudiando la estabilidad de emulsiones combinadas con nanofibras de celulosa, trayendo consigo resultados exitosos en el tiempo y causando un enorme interés en la industria en general. Por lo demás, la adición de nanofibras de celulosa como reforzante en papelería corresponde a otro potencial uso, debido a que se ha demostrado que con bajas cantidades de CNFs, se pueden obtener mejoras en las propiedades mecánicas y de barrera de los papeles donde se es aplicado. A continuación se muestran algunos de estos estudios realizados con nanofibras de celulosa para estos dos ámbitos de interés.

2.5.3.1 Estabilización de emulsiones con CNF

Las gotas de una emulsión pueden estabilizarse a través de surfactantes o por medio de partículas sólidas. A este último se le conoce como el efecto de Pickering, proveniente del trabajo original de Pickering (1907) y el cual fue explicado en la sección 2.2.3. Dado que la nanocelulosa no es una molécula tensoactiva, entonces al momento de usarla como estabilizante de emulsiones caería dentro de la categoría de estabilización por medio del mecanismo Pickering.

Winuprasith & Suphantharika (2013) estudiaron y analizaron la estabilidad de emulsiones de aceite de soja en agua mezclada con nanofibrillas de celulosa (CNF) extraídas de la cáscara del mangostán a diferentes número de pasadas por el homogeneizador, demostrando que las emulsiones con nanocelulosa a un mayor número de pasadas (20) tenían gotas más pequeñas, estructuras de red tridimensionales más fuertes y eran más estables a la cremación que las CNFs producidas con un menor número de pasadas (0), esto debido a que los aspectos estructurales dados por la relación de aspecto, afectan significativamente las propiedades de las emulsiones, ya que provocan que se forme una red tridimensional de CNFs mas fuerte entre las gotas en la fase continua (Winuprasith & Suphantharika, 2013). Bajo estas consideraciones, el mismo grupo de investigación en el año 2015 analizó el efecto de la adición de CNFs de cáscara de mangostán con 20 pasadas en el homogeneizador en la emulsión de aceite de soja en agua, concluyendo que un aumento en la concentración de CNF condujo a gotas más grandes, más oscuras y con una mayor estabilidad a la formación de crema. Sin embargo, en todas las emulsiones, independientes de la concentración utilizada, se veía una estabilidad de almacenamiento a largo plazo contra la fusión de las gotas, debido principalmente a que la adsorción de las CNF en la interfaz proporcionó una barrera estérica contra la coalescencia por el mecanismo de Pickering, la cual aumentaba a mayores concentraciones de CNFs (Winuprasith & Suphantharika, 2015).

Bai *et al.* (2018) estudió el comportamiento de emulsiones de aceite en agua con la adsorción de CNC en la interfaz de las gotas reforzados con la adición de nanofibras de celulosa, mostrando que a concentraciones mayores a la concentración críticas de las CNFs, los procesos de cremación y floculación se hacen mínimos e independiente de la cantidad aplicada. Esto debido a que la emulsión se satura y genera redes interfibrilares que impiden estéricamente la coalescencia de las gotas. Sin embargo, a concentraciones menores a la concentración crítica, la cantidad de CNFs si es relevante para evitar los procesos de coalescencia, ya que aún son insuficientes en cantidad para generar redes tridimensionales (Bai *et al.*, 2018).

Costa *et al.* (2018) analizó el efecto Pickering en emulsiones de aceite de girasol con nanofibras de celulosa de cáscara de plátano a través de dos métodos de producción: ultrasonido y homogeneización a alta presión, observando que para ambos casos se presentaba el fenómeno de cremación, pero menos pronunciado para el caso de homogeneización a alta presión. Esto debido a que las CNFs se acortaban

menos en este proceso, lo que generaba mayores longitudes y relaciones de aspecto, los cuales son parámetros importantes para generar el efecto Pickering. Pese a esto, el uso de ultrasonido también logró evitar el fenómeno de coalescencia y cremación por tiempos extensos, ya que al ser más cortas estas CNFs, permitió la formación de suficientes partículas que se adsorban en la interfaz de la gota de aceite (Costa *et al.*, 2018).

Además de actuar como estabilizadores de emulsiones a través del efecto de Pickering, las CNFs también pueden reforzar las propiedades mecánicas al momento del secado de la emulsión, como es el caso de Svagan *et al.* (2014) que utilizó CNFs cortas ($<1\mu\text{m}$) mezcladas con CNC en una emulsión de hexadecano en agua (O/W) formando un tipo de capsula de núcleo líquido a través de la adsorción en la interfaz de la mezcla CNF/CNC. En ella se mostró en primera instancia que, la emulsión se estabilizó por el mecanismo Pickering contra la coalescencia. Además, se mejoraron en 6 veces más los módulos elásticos efectivos de las cápsulas reforzadas con la mezcla de CNF/CNC en comparación con los de un material de poliurea aromático y en 3 órdenes de magnitud más a las cápsulas formadas con celulosa disuelta. Asimismo, Zhang *et al.* (2017) prepararon emulsiones de PLA en CH_2Cl_2 en agua a diferentes concentraciones de CNFs con el fin de fabricar compuestos de PLA reforzados homogéneamente con CNFs bajo el enfoque de emulsión Pickering, mostrando que la emulsión se mantuvo estable en el tiempo, sin la necesidad de usar surfactantes ni la modificación química de las CNFs, y además se aumentó el módulo de almacenamiento 32 veces más que la del PLA puro (Zhang *et al.*, 2017).

2.5.3.2 Encolado con nanofibras de celulosa

Un enfoque utilizado para generar mayores propiedades de barrera a materiales hidrofóbicos es a través de la adición de CNFs sin modificar en la matriz hidrofóbica. Bajo esta premisa Arbatan *et al.* (2012) informaron sobre la preparación de papeles superhidrofóbicos a través de un método de dos pasos: recubrir por inmersión el papel en una suspensión acuosa con pigmentos de precipitado de CaCO_3 (PCC) con CNF a diferentes concentraciones, para luego tratarlos con AKD. En ella se concluyó que, a bajas razones de CNFs con PCC (razones de 0 a 0.05) se es capaz de dar adhesión suficiente para la unión de las moléculas de PCC con el papel y generar superficies rugosas con mediciones de ángulo de contacto por sobre los 100° que complementado con la adición del AKD, que es un agente hidrofobizante, se lograron ángulos de contacto de hasta 160° (Arbatan *et al.*, 2012).

Garay (2018) generó papeles hidrofóbicos con ASA y CNFs enzimáticas, observando que a medida que aumentaba la dosificación de CNF en los papeles, el ángulo de contacto aumentaba hasta un 64% respecto a un papel con solo ASA. Esto debido a que las CNFs son capaces de rellenar los espacios interfibrilares, evitando así por efectos estéricos que la gota penetre el papel. Además, la adición de CNFs también trajo consigo el aumento de las propiedades mecánicas, destacándose el índice de rasgado que fue el que más aumento (27% respecto a sin CNF) con la dosificación de un 3% de nanofibrillas (Garay, 2018).

Una de las maneras más estudiadas para generar propiedades de barrera hidrofóbicas en materiales hidrofílicos, es a través de la modificación química de las CNFs por su naturaleza hidrofílica (Binks, 2002). Es por ello que, Andresen *et al.* (2006) modificó hidrofóbicamente por sililación superficial con clorodimetil isopropilsilano (CDMIPS) nanofibras de celulosa, observando que a medida que aumentaba el grado de sustitución en las CNFs con CDMIPS, las películas formadas aumentaban su ángulo de contacto con el agua en un rango de 117° a 146° (Andresen *et al.*, 2006). Baidya *et al.* (2017) también modificó químicamente las nanofibras de celulosa con grupos funcionales. En ello, utilizó fluoralquilos en medio acuoso para generar películas de CNFs modificadas, capaces de formar ángulos de contactos de 160° y con un rodado fácil de las gotas. Además, estas películas también

presentaron una excelente durabilidad ante daños mecánicos y una gran resistencia microbiana, lo cual permitió ampliar su uso (Baidya *et al.*, 2017). De igual manera a los dos antes mencionados, Yuan & Wen (2018) generaron películas de CNFs modificadas con AKD, observando que al adicionar más injertos de AKD sobre la nanocelulosa, el ángulo de contacto aumentaba manteniéndose estable por largos periodos de tiempo (Yuan & Wen, 2018).



3 Hipótesis

El uso de nanofibras de celulosa en emulsiones de anhídrido alquénil succínico (ASA) aumentará su estabilidad en el tiempo mediante el efecto de Pickering, lo cual favorecerá el control y la eficiencia del proceso de encolado de papeles. Al mismo tiempo el uso de CNF en conjunto con ASA reducirá la pérdida de resistencia mecánica de los papeles producidos.

4 Objetivos

4.1 Objetivo general

Aumentar la estabilidad en el tiempo de emulsiones de anhídrido alquénil succínico (ASA) en agua mediante el uso de celulosa nanofibrilada para mejorar la eficiencia y el control de su encolado, disminuyendo las pérdidas de resistencia mecánica de papeles empleados para empaque y embalaje.

4.2 Objetivos Específicos

1. Determinar el efecto sobre la estabilidad de la emulsión de anhídrido alquénil succínico (ASA) en agua a diferentes dosificaciones de celulosa nanofibrilada.
2. Analizar la química superficial de los papeles hidrofobizados a diferentes dosificaciones de ASA-nanofibras de celulosa.
3. Determinar el efecto del uso del encolado interno con la adición de nanofibras de celulosa sobre las propiedades mecánicas de los papeles hidrofobizados mediante ASA.
4. Extender los resultados en pulpa Kraft tipo no blanqueada Linerboard (KLB) de FPC Papeles y comparar con los resultados obtenidos con pulpa blanqueada.



5 Materiales y metodología

En este capítulo se detalla el procedimiento y los materiales utilizados para alcanzar los objetivos propuestos y dar respuesta a la hipótesis planteada. La Figura 26 muestra un esquema general del trabajo realizado en este estudio, el cual puede dividirse en tres etapas:

- 1) Estabilización de emulsiones usando CNF
- 2) Aplicación de las emulsiones estabilizadas con CNF en pulpa blanqueada (80% BEKP y 20% BSKP)
- 3) Aplicación de la emulsión estabilizada con CNF en pulpa Kraft Linerboard (KLB).

Uno de los objetivos de este trabajo es estabilizar por un mayor tiempo la emulsión de anhídrido alquénico succínico (ASA) optimizando la cantidad de celulosa nanofibrilada (CNF) y almidón catiónico. Para ello, se prepararon emulsiones al 1% v/v de ASA a razones volumétricas entre el ASA y el almidón catiónico de 1:1, 1:0.5 y 1:0.3 y a razones másicas con las CNFs de 1:0.05, 1:0.01 y 1:0, a pH y temperatura fija usando agua de proceso, midiendo la distribución de tamaño de gota de los percentiles 90 y 50, cantidad de ASA hidrolizada en el tiempo y el porcentaje volumétrico de la emulsión. Luego, se optimizaron ambas razones a través del programa computacional STATGRAPHICS Centurion XVIII con las siguientes restricciones: mínima cantidad de ASA hidrolizado en el tiempo, mínimo diámetro y pendiente de crecimiento del tamaño de gota para los percentiles 90 ($< 2.5\mu\text{m}$) y 50 ($< 1\mu\text{m}$), además de maximizar el porcentaje de la fase no espumosa de la emulsión al cuarto día, ya que esta va de la mano con la cantidad de ASA hidrolizada. La Tabla 2 muestra el diseño de experimento utilizado para estabilizar la emulsión. Se determinó la influencia de los iones metálicos y la temperatura sobre la dosificación óptima de CNF en la emulsión de ASA, midiendo la cantidad de ASA hidrolizada en el tiempo y la distribución de tamaño de gota del percentil 90 y 50. Además, se encolaron papeles de pulpa blanqueada a diferentes tiempos de almacenamiento de la emulsión de razón óptima de CNFs y almidón catiónico, para registrar sus propiedades mecánicas, ángulo de contacto y ensayo Cobb¹⁵. La Tabla 3 muestra el diseño de experimento para el análisis de los parámetros relevantes de la emulsión óptima.

El otro objetivo de esta investigación fue analizar la física y la química de los papeles hidrofobizados. Se hicieron papeles de pulpa blanqueada a dosificaciones de nanofibras de celulosa de 1 y 2% de g de CNF/ g de pulpa, encolándolos con la emulsión de dosificación óptima a cantidades desde 0 hasta 0.30% g ASA/g pulpa, midiéndoles la absorción de agua a través del ensayo Cobb y las propiedades mecánicas como tensión, explosión y porosidad Gurley. Además, se hicieron papeles de pulpa blanqueada sin nanocelulosa, pero usando la emulsión con la dosificación óptima de almidón catiónico y con la dosificación óptima de CNFs y almidón catiónico, encolándolos al mismo rango de medición anterior.

Finalmente, se replicaron las pruebas anteriores utilizando pulpa KLB de FPC Papeles, midiendo las mismas propiedades mencionadas. Las Tablas 4 y 5 muestran el diseño de experimento seguido para el análisis de los papeles tanto para la pulpa blanqueada (80% BEKP y 20% BSKP) como para la pulpa KLB.

Tabla 2 Diseño de experimento utilizado para determinar la estabilidad de la emulsión.

Anhídrido alquenil succínico (ASA)	Almidón catiónico	Nanofibras de celulosa (CNF)
1	1	0
1	0.5	0
1	0.3	0
1	1	0.01
1	0.5	0.01
1	0.3	0.01
1	1	0.05
1	0.5	0.05
1	0.3	0.05

Tabla 3 Diseño de experimento utilizado para determinar los parámetros relevantes en la emulsión óptima.

Emulsión óptima	
Parámetros a variar	Respuesta
<ul style="list-style-type: none"> • Temperatura a 30°C y 40°C • Cambio de utilización de agua 	<ul style="list-style-type: none"> • ASA hidrolizada • Distribución de tamaño de gota
<ul style="list-style-type: none"> • Encolado a diferentes tiempos de almacenamiento de la emulsión de ASA 	<ul style="list-style-type: none"> • Ensayo Cobb15 • Ángulo de contacto • Propiedades mecánicas

Tabla 4 Diseño de experimento para el análisis de los papeles de pulpa blanqueada y KLB hidrofobizados sin CNF y con dosificación óptima de CNF.

Nanofibras de celulosa, CNF (%)	Anhídrido alquenil succínico, ASA (%)
0	0
0	0.05
0	0.10
0	0.15
0	0.20
0	0.25
0	0.30
dosificación óptima	0
dosificación óptima	0.05
dosificación óptima	0.10
dosificación óptima	0.15
dosificación óptima	0.20
dosificación óptima	0.25
dosificación óptima	0.30

Tabla 5 Diseño de experimento para el análisis de los papeles de pulpa blanqueada y KLB hidrofobizados con emulsión de dosificación óptima y con un total de 1% y 2% de CNF.

Nanofibras de celulosa, CNF (%)	Anhídrido alquenil succínico, ASA (%)
dosificación óptima – 1% CNF	0
dosificación óptima – 1% CNF	0.05
dosificación óptima – 1% CNF	0.10
dosificación óptima – 1% CNF	0.15
dosificación óptima – 1% CNF	0.20
dosificación óptima – 1% CNF	0.25
dosificación óptima – 1% CNF	0.30
dosificación óptima – 2% CNF	0
dosificación óptima – 2% CNF	0.05
dosificación óptima – 2% CNF	0.10
dosificación óptima – 2% CNF	0.15
dosificación óptima – 2% CNF	0.20
dosificación óptima – 2% CNF	0.25
dosificación óptima – 2% CNF	0.30

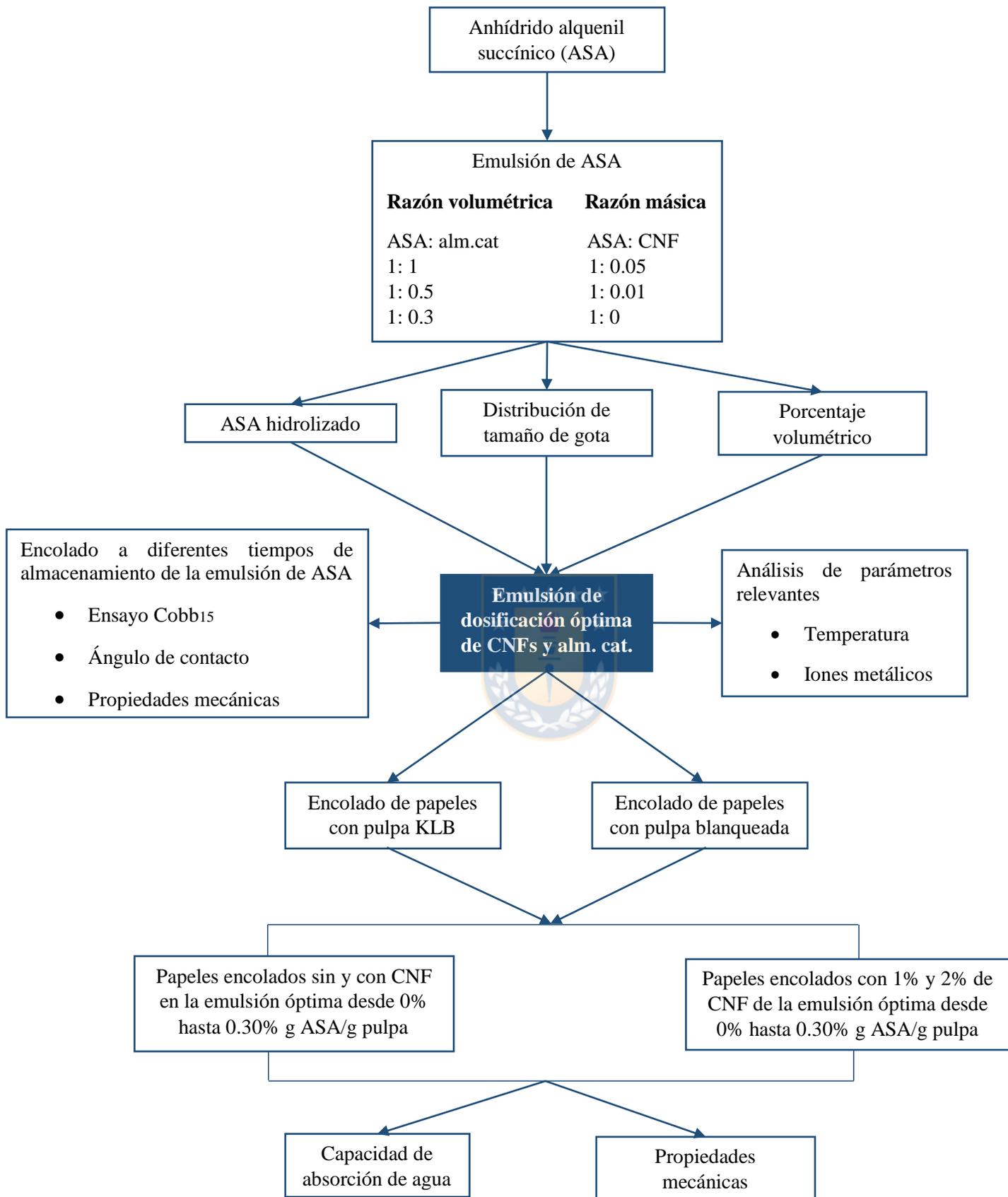


Figura 26 Esquema general seguido para la realización de la investigación.

5.1 Materias primas

El anhídrido alquenil succínico (ASA) cuyo nombre comercial es Basoplast® 689, el almidón catiónico cuyo nombre comercial es Luderur® 30, el agente de retención cuyo nombre comercial es Percol® 3035, sulfato de aluminio, agua de proceso, la enzima Quimizyme B para el pretratamiento enzimático de las CNFs y la pulpa KLB fueron productos otorgados por FPC Papeles. La pulpa blanqueada (80% BEKP y 20% BSKP) para los papeles y la formación de las CNFs fue provista por la empresa CMPC Celulosa, Planta Santa Fe.

5.2 Producción de nanofibras de celulosa

Para la obtención de nanofibras de celulosa se siguió el siguiente orden cronológico de actividades:

1. Tratamiento enzimático
2. Refinación PFI
3. Homogeneización a alta presión

A continuación se detallan cada una de las actividades.

1. Tratamiento enzimático

Con el objetivo de reducir costos energéticos y facilitar el proceso de homogeneización para obtener nanofibras, se realizó un pretratamiento enzimático con la enzima Quimizyme B, que corresponde a un tipo de celulasas, la cual es un tipo de enzima especializada en procesos papeleros, tales como hemicelulasas, xilanasas, lacasa, etc.

El procedimiento que se siguió es el instaurado por el Laboratorio de productos forestales, para ello se tomaron 30 gramos de pulpa en base seca llevándola a una consistencia del 5% y agregando agua destilada a 40°C. Luego la muestra se dejó en un baño térmico a 50°C hasta alcanzar una temperatura óptima de 47 a 48°C. Se agregó la enzima a 0.05% respecto al peso seco de la pulpa y se dejó agitando constantemente con un Stirrer type BS por 70 minutos, manteniendo un pH cercano a 6. Pasados los 70 minutos se desnaturalizó la enzima por 30 minutos a una temperatura de 80°C.

2. Refinación PFI

El propósito de la refinación por medio del molino PFI es aumentar el área superficial de las fibras al momento de la homogeneización y con ello facilitar la desfibrilación. Se siguió el protocolo de refinación de pulpa de la norma TAPPI T 248 sp-00 con 50,000 revoluciones. La Figura 27 muestra el molino PFI del Laboratorio de Productos Forestales.



Figura 27 Molino PFI del Laboratorio de productos forestales

3. Homogeneización a alta presión

Finalmente, a la pulpa enzimática y refinada se le dio 10 pasadas por el homogeneizador GEA PandaPlus 2000 del Laboratorio de Productos Forestales a una consistencia del 1% p/p a 800bar.



Figura 28 Homogeneizador GEA PandaPlus 2000 del Laboratorio de Productos Forestales

5.2.1 Caracterización de las nanofibras de celulosa

Las nanofibras de celulosa obtenidas se caracterizaron por:

- Determinación de diámetros de CNFs
- Determinación de largos de CNFs

- Grado de polimerización
- Transmitancia
- Potencial Zeta

5.2.1.1 Determinación de diámetros de CNFs

Los diámetros de las CNFs se midieron mediante imágenes de Microscopía Electrónica de Trasmisión (TEM) en el Centro de Espectroscopía y Microscopía Electrónica (CESMI), donde se depositó una suspensión de CNFs al 0.1% p/p en una rejilla de cobre, dejándola secar por 10 minutos a temperatura ambiente. Se tomaron imágenes a diferentes escalas y se determinó un promedio de 250 mediciones de diámetro con el software ImageJ.

5.2.1.1 Determinación de largos de CNFs

La determinación de los largos de las CNFs se realizó en un equipo Microtrac - Model S3500 – Particle Size Analyzer del Laboratorio ASIF del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Concepción, donde se prepararon suspensiones de CNFs al 0.05% p/v con una sonicación previa de 60 segundos a potencia 125, para asegurar que no se formaran enredos al momento de la medición. El índice de refracción de las CNFs usado fue de 1.54 (Hinestroza y Netravali, 2014) y el del agua de 1.33.

5.2.1.2 Grado de polimerización

La determinación del grado de polimerización de las nanofibras de celulosa se realizó mediante la medición de la viscosidad intrínseca en una solución de celulosa en cuproetilendiamina (CED), usando un viscosímetro capilar (basado en Chakraborty *et al.*, 2006). Para más detalles ver Anexo A.1.

5.2.1.3 Transmitancia

La determinación de la transmitancia, que refleja el rendimiento porcentual aproximado de fibras que se encuentran en la escala nanométrica, se realizó a suspensiones de CNFs al 0.1 % p/p mediante un espectrofotómetro Milton Roy Spectronic Genesys 5 (basado en Delgado Aguilar, 2015).

5.2.1.1 Potencial Zeta

El potencial Zeta se le realizó a una suspensión de CNF de 0.05 % p/p en un equipo Stabino Particle Charge Mapping del Laboratorio ASIF del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Concepción y calibrándolo con una solución estándar de Al₂O₃ (50mV).

5.3 Preparación de la emulsión de anhídrido alquénil succínico (ASA)

La emulsión del encolante ASA, consta de dos componentes principalmente: Basoplast 689, que en su mayoría es anhídrido octadecenil succínico o ASA C-18, y Luredur® 30, que es un carrier o emulsificador de almidón catiónico. Desde este momento cada vez que nos refiramos a ASA, será Basoplast® 689, al igual que almidón catiónico con Luredur® 30. Se prepararon emulsiones de ASA al 1% v/v a una temperatura de 20°C, con un pH entre 3.5 y 4.0 controlado mediante la adición de sulfato de aluminio y agua de proceso (pH: 7.4 ± 0.2 ; $s: 173.9 \pm 7\mu\text{S}$). Las razones volumétricas entre el ASA y el almidón catiónico fueron de 1:1, 1:0.5 y 1:0.3 y las razones másicas entre el ASA y las CNFs fueron de 1:0.05, 1:0.01 y 1:0. Se verificó que las concentraciones de CNFs en la emulsión estuvieran por debajo de la crítica, para lo cual se usó la ecuación de Albornoz-Palma (Albornoz-Palma *et al.*, 2020), que relaciona las características morfológicas de las CNFs y esta variable.

La formación de la emulsión consta de dos partes: una primera etapa de mezclado del ASA con el almidón catiónico y el agua de proceso (aproximadamente 45mL), agitándolo durante 2 minutos a 20,000 rpm en el Homogeneizador Omni Macro-ES provisto por la Fundación Leitat. Una segunda

etapa de formación de la emulsión, donde en agitación constante, se agrega más agua de proceso hasta completar 250mL, regulando el pH con sulfato de aluminio entre 3.5 a 4.0. La preparación de la emulsión de ASA con CNFs varía en la segunda etapa, donde el agua se mezcló previamente con las CNFs a la razón másica establecida por el diseño experimental. La Figura 29 muestra el Homogeneizador Omni Macro-ES que se utilizó para la preparación de las emulsiones.

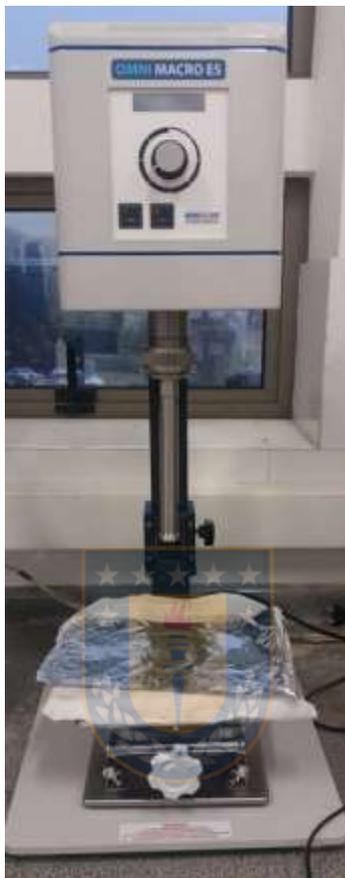


Figura 29 Homogeneizador Omni Macro ES de la Fundación Leitat.

Cada emulsión se evalúa utilizando tres parámetros: 1) Tamaño de gota, ya que al aumentar el tamaño de gota, el grado de encolado disminuye. Una distribución de tamaño de gota del 50% por debajo de $1\mu\text{m}$ y el 90% por debajo de $2.5\mu\text{m}$ (Martorana *et al.*, 2008) es aceptada como estable; 2) Hidrólisis de ASA, que está asociada con la estabilidad de la emulsión, ya que una mayor cantidad de ASA hidrolizada hace que se pierda la eficiencia de encolado (Merisalo, 2009) y también produzca aglomerados (Martorana *et al.*, 2008); 3) Descomposición de la emulsión de ASA a través de su aspecto físico y fase espumosa (ASA hidrolizada), porque una emulsión es termodinámicamente estable cuando las gotas no se fusionan para generar la separación de fases de los componentes de la emulsión (Evans, 1999). Una señal que indica lo anterior es que la emulsión mantiene su color característico (blanco). Además, la fase espumosa es representativa de la cantidad de ASA hidrolizada, por lo que sería un indicador complementario al punto (2).

5.3.1 Distribución de tamaño de gota

La medición de la distribución del tamaño de gota para obtener los percentiles 90 y 50 de las emulsiones de ASA formadas, se realizó en un equipo Microtrac – Model S3500 – Particle Size

Analyzer del Laboratorio ASIF del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Concepción. Se utilizó un índice de refracción para ASA de 1.52 (Martorana *et al.*, 2008) y para el agua de 1.33. La Figura 30 muestra el Microtrac – Model S3500 – Particle Size Analyzer del Laboratorio ASIF del Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Concepción.



Figura 30 Microtrac - Model S3500 – Particle Size Analyzer del Laboratorio ASIF.

5.3.2 Determinación de ASA hidrolizada

Una emulsión de ASA al 1% v/v se llevó a pH 8 con una solución de soda caustica 0.1M a un tiempo determinado de emulsificado registrándose su consumo (Martorana *et al.*, 2008). Para más detalle ver Anexo B.1.

5.3.3 Determinación de la descomposición de la emulsión de ASA y su fase espumosa

Se prepararon emulsiones de ASA de 50mL al 1% v/v, pH inicial entre 3.5 a 4.0 y temperatura de 20°C, dejándolas reposar durante 4 días a temperatura ambiente, para luego compararlas en color con las emulsiones preparadas inicialmente. Además, se midió métricamente el cambio inicial y final de la fase no espumosa de las emulsiones de ASA, para complementar los resultados obtenidos para la cantidad de ASA hidrolizada.

5.4 Optimización del diseño de experimento para la emulsión de ASA

La combinación óptima de razón ASA: almidón catiónico: CNF se obtuvo a través del software STATGRAPHICS Centurion XVIII con el uso de la metodología de superficie de respuesta con las siguientes funciones objetivos: mínimo diámetro de gota y pendiente de las curvas para el percentil 90 ($< 2.5\mu\text{m}$) y 50 ($< 1\mu\text{m}$) en el tiempo, mínima cantidad de ASA hidrolizada en el tiempo y máxima cantidad de fase no espumosa al cuarto día. Finalmente, el óptimo determinado se verificó experimentalmente a través de la distribución de tamaño de gota de los percentiles 90 y 50 y cantidad de ASA hidrolizado.

5.5 Efecto de la temperatura sobre la emulsión de ASA

Las emulsiones se hicieron al 1% v/v de ASA a la razón fija de almidón catiónico y CNFs obtenidos de la sección 5.4, con un pH entre 3.5 a 4.0, agua de proceso y temperaturas de 30°C y 40°C. Se

caracterizaron estas dos emulsiones mediante la distribución de tamaño de gota de los percentiles 90 y 50 y la cantidad de ASA hidrolizada a lo largo del tiempo, descritas en las secciones 5.3.1 y 5.3.2.

5.6 Efecto de los iones metálicos sobre la emulsión de ASA

Las emulsiones se prepararon al 1% v/v de ASA a una temperatura de 20°C, pH entre 3.5 a 4.0 y agua destilada o de proceso, a una razón fija de almidón catiónico y CNFs obtenido de la sección 5.4. La caracterización de la emulsión con agua destilada y de proceso fue mediante distribución de tamaño de gota de los percentiles 90 y 50 y cantidad de ASA hidrolizada, que se describieron en las secciones 5.3.1 y 5.3.2.

5.6.1 Determinación de iones metálicos en el agua

El análisis de iones metálicos presentes en el agua de proceso como en el agua destilada para la preparación de la emulsión, se realizó a través de espectroscopía de fluorescencia de rayos X de reflexión total (TXRF) en el S4 T-STAR del Departamento de Análisis Instrumental de la Facultad de Farmacia de la Universidad de Concepción. Para más detalles ver Anexo B.2.

5.7 Formación de papeles encolados con ASA a diferentes tiempos de almacenamiento

Se hicieron hojas de pulpa blanqueada para evaluar el efecto del tiempo de almacenamiento de la emulsión de ASA optimizada sobre su grado de encolado. Para esto, se prepararon dos emulsiones al 1% v/v de ASA, una usando la razón óptima de almidón catiónico y CNFs, y la otra solo a la razón óptima de almidón catiónico, luego se usaron en el encolado de papeles hechos en el laboratorio con una dosis equivalente a 0.25% p/p de ASA respecto a la cantidad de pulpa seca de cada hoja. Se realizaron papeles encolados a diferentes tiempos de almacenamiento de ambas emulsiones. Los papeles con ambas emulsiones siguieron la metodología de la norma TAPPI T 205 om-88 y la caracterización realizada a ellos fue: ángulo de contacto, ensayo Cobb₁₅ de absorción de agua y propiedades mecánicas, tales como índice tensión y explosión.

5.7.1 Ángulo de contacto

La medición de ángulo de contacto de los papeles hidrofobizados se hizo en un equipo Drop Shape Analyzer - DSA25 – KRÜSS GmbH del Laboratorio de Materiales Híbridos y Polímeros del Departamento de Ingeniería de Materiales (DIMAT) de la Universidad de Concepción. Para más detalles ver Anexo C.3.

5.7.2 Ensayo Cobb

El ensayo Cobb se basó en la norma TAPPI T-441 om-09 con un tiempo de espera de 15 segundos y hojas previamente climatizadas en una sala a $23 \pm 1^\circ\text{C}$ y una humedad del $50 \pm 2\%$ por un mínimo de 4 horas. Para más detalles ver Anexo C.2.

5.7.3 Medición de propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas que se midieron son:

- a) Índice de Tensión, en un dinamómetro Alwetron TH-1 bajo la norma TAPPI T 494 om-01
- b) Índice de Explosión, en un BF Perkins/Mullen Hydrostatic Tester bajo la norma TAPPI T 403 om-02

Para la medición se dejaron las hojas a una humedad del $50 \pm 2\%$ y una temperatura de $23 \pm 1^\circ\text{C}$ por un mínimo de 4 horas. Para más detalles ver Anexos C.5 y C.6.

5.8 Formación de hojas reforzadas con y sin CNFs

La formación de hojas de pulpa blanqueada y pulpa KLB siguió la metodología entregada por la norma TAPPI T 205 om-88.

Para las hojas reforzadas con CNF se modificó la norma TAPPI T 205 om-88 al momento de agregar la pulpa al desintegrador, ya que en ese momento se agregó la cantidad de CNF con el agente de retención Percol® 3035, para tener una demanda catiónica entre 0meq/L y -30meq/L.

5.9 Formación de hojas con y sin encolante ASA

La formación de hoja sin encolante siguió el procedimiento indicado en la norma TAPPI T 205 om-88.

Las hojas encoladas con la emulsión de ASA siguió el procedimiento de la norma TAPPI T 205 om-88, donde el encolante se agregó en la etapa de homogeneización de la pulpa papelerera. La cantidad de emulsión agregada a la pulpa fue de acuerdo a una relación entre la cantidad de ASA en la emulsión y la cantidad de fibras secas que tenía el papel, es decir, una dosis del 0.1% p/p se refiere a gramos de ASA/ gramos de fibra seca.

5.10 Análisis de pulpa y papeles

A la pulpa blanqueada y KLB con las diferentes dosificaciones de CNFs y emulsión de ASA se les realizó un análisis de grado de refinación a través del ensayo Canadian Standard Freeness-CSF de la norma TAPPI T 227 om-99 en el equipo XELL Canadian Freeness Tester de FPC Papeles (Anexo C.1). Además, a los papeles formados se les realizó mediciones de ensayos Cobb y propiedades mecánicas.

El ensayo Cobb para papeles de pulpa blanqueada siguió el mismo procedimiento de la sección 5.7.2 con un tiempo de espera de 15 segundos, en cambio para los formados con pulpa KLB fue de 120 segundos. Las propiedades mecánicas tales como índice de tensión y explosión siguieron el procedimiento mencionado en la sección 5.7.3. Además, se consideró la porosidad Gurley de los papeles formados con ambas pulpas. La porosidad Gurley se rigió bajo la norma TAPPI T 460 om-02 en un Gurley 4190 S-P-S Tester Softness Porosity del Laboratorio de Productos Forestales. Para más detalles ver Anexo C.4.

6 Resultados y discusión

Para comprender la influencia que tienen las nanofibras de celulosa sobre la emulsión de ASA y sobre el proceso de encolado de papeles, es que se realizó una serie de experimentaciones que abarcaron desde la caracterización morfológica y química de las CNFs hasta los análisis finales sobre papelería.

A continuación se presentan los resultados y discusiones del estudio realizado de estabilización del encolado del papel con anhídrido alquenil succínico (ASA) usando nanofibras de celulosa para su aplicación en papelería

6.1 Características de las CNFs

Las imágenes de Microscopía de Transmisión de Electrones (TEM) de las CNFs usadas por esta investigación son presentadas en la Figura 31.

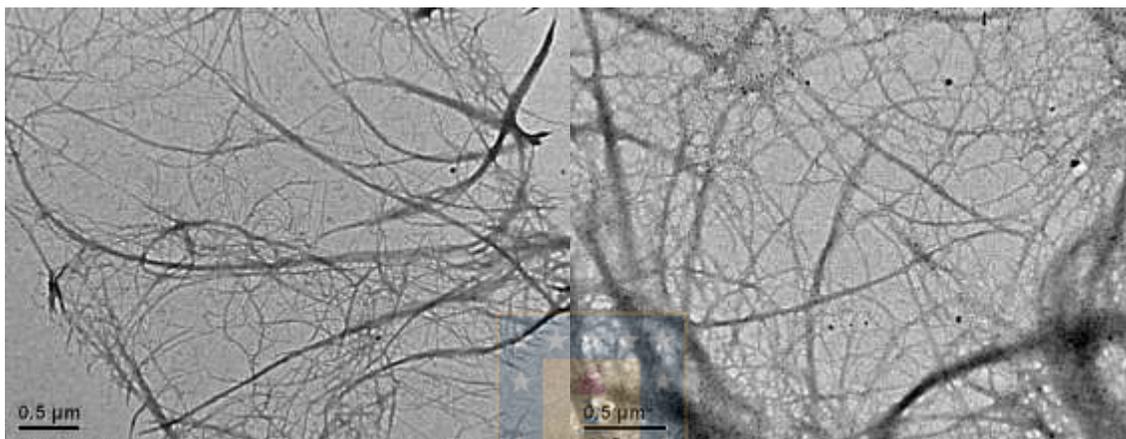


Figura 31 Imágenes TEM de las CNFs enzimáticas.

El diámetro y largo promedio de las CNFs fueron de 28.1nm y 4.9μm, lo que resulto en una relación de aspecto de 174.4. Las CNFs usadas en esta investigación se encontraron dentro del orden nanométrico y el rango de nanofibrillas reportados por la literatura (Chinga-Carrasco, 2011) y las dimensiones de longitud promedio fueron similares a las obtenidas por Albornoiz-Palma (2020) para CNFs de 10 pasadas a través del homogeneizador. En la Tabla 6 se muestran las características generales de las CNFs. El potencial Zeta confirmó que las CNFs utilizadas eran de naturaleza aniónicas debido a los grupos OH presentes en la celulosa, además de ser bastante similar a lo reportado en literatura para nanofibrillas de celulosa enzimáticas (Hu *et al.*, 2018) y usadas para estabilizar emulsiones a través del efecto Pickering (Costa *et al.*, 2018).

Tabla 6 Características de las CNFs.

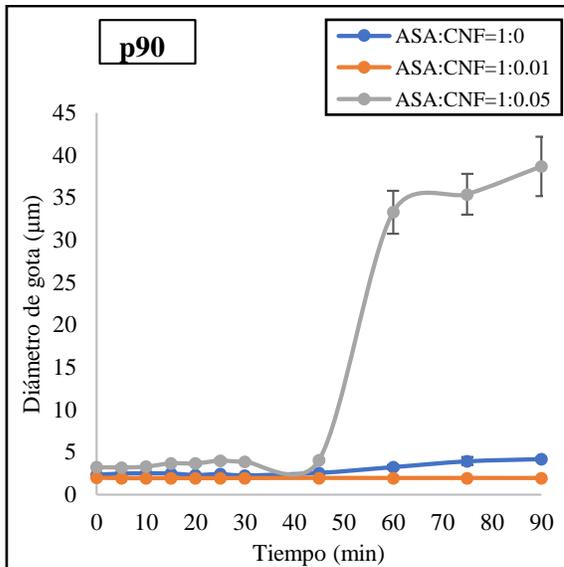
Parámetros	Características de las CNFs
Diámetro promedio (nm)	28.1 ± 6.7
Largo promedio (μm)	4.9 ± 0.2
Relación de aspecto	174.4
Viscosidad intrínseca (mg/L)	466
Grado de polimerización	885.7
Transmitancia (%)	57.9 ± 0.4
Potencial Zeta (mV)	-63.4 ± 0.2

6.2 Estabilización de la emulsión de ASA con CNFs

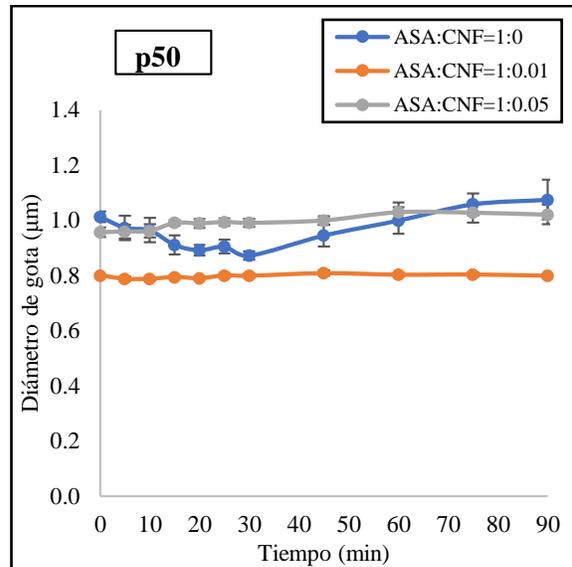
Las Figuras 32 muestran el efecto de la adición de CNFs en la emulsión de ASA a las diferentes razones entre el ASA y el almidón catiónico sobre el tamaño de gota de los percentiles 90 y 50. Se observa en la Figura 32a, que la emulsión sin CNFs a medida que avanza el tiempo, se vuelve más inestable. Esto se refleja en el aumento del diámetro de las gotas en los percentiles 90 y 50, lo que es consistente con lo que se ha informado en la literatura (Martorana *et al.*, 2008; Sun *et al.*, 2014). Con la adición de un 1% de nanofibrillas de celulosa con respecto a la cantidad de ASA en la emulsión, se observó una estabilidad en el tiempo de los percentiles 90 y 50, ya que los diámetros no superaron las 2 μ m y 0.9 μ m, respectivamente. Esto sugiere que las nanofibrillas se adsorbieron en la interfaz entre el almidón catiónico y el agua, impidiendo, por efectos estéricos, que las gotas de ASA se fusionen, provocando el efecto Pickering (Pickering, 1907). Sin embargo, al aumentar la cantidad de nanofibrillas en un 5%, se observó un efecto negativo sobre la estabilidad de la emulsión, ya que el percentil 90 aumentó rápidamente a partir de los 45 minutos en adelante (Figura 32a). La tendencia descrita anteriormente se debe al hecho de que las CNFs enzimáticas son partículas aniónicas que compiten fuertemente con el ASA por el almidón catiónico en la emulsión, reduciendo su efecto de coloide protector en el ASA, lo que generaría gotas de ASA menos protegidas y, por lo tanto, más propensas a la coalescencia. Esto también se observó a una razón de 1:0.3 entre el ASA y el almidón catiónico (Figura 32e), ya que una pequeña cantidad de almidón en la emulsión, genera fuerzas electrostática más altas con el ASA, lo que haría que las CNFs se adsorban más fácilmente en la superficie de las gotas con almidón, a que compitan por este con el ASA. Se observó un efecto opuesto a una razón de 1:0.5 entre el ASA y el almidón catiónico, ya que con una mínima cantidad de CNFs en la emulsión (1:0.01) se generó un aumento del tamaño de gota (Figura 32c), ya que las fuerzas electrostáticas débiles en el almidón catiónico más superficial de las gotas causa poca adherencia e inestabilidad en su tamaño.

Para el caso del percentil 50, a una razón de 1:1 entre el ASA y el almidón catiónico, se observó que el tamaño de gota siempre se mantuvo cercano o menor a 1 μ m en el tiempo (Figura 32b). Esto se debe principalmente a que las gotas pequeñas son más inestables energéticamente que las gotas grandes, lo que hace que emigren a estas primero, generando un aumento progresivo de los percentiles mayores hacia los menores (Evans, 1999). Lo mismo se observó por sobre el percentil 50 al disminuir la cantidad de almidón catiónico de 0.5 a 0.3 en la emulsión de ASA (Figuras 32d y 32f).

ASA : almidón catiónico= 1:1

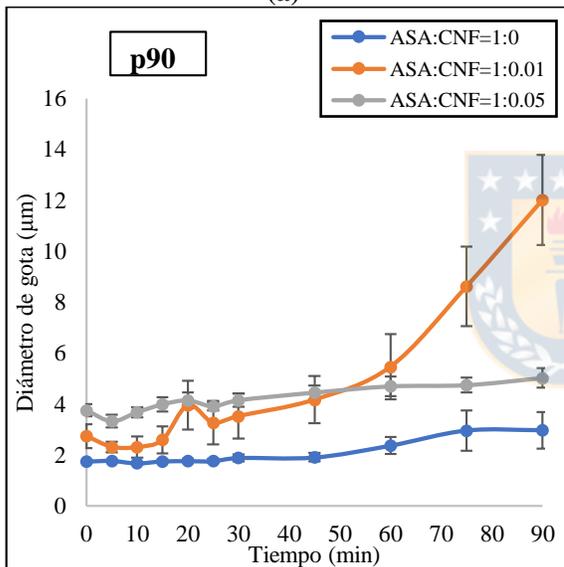


(a)

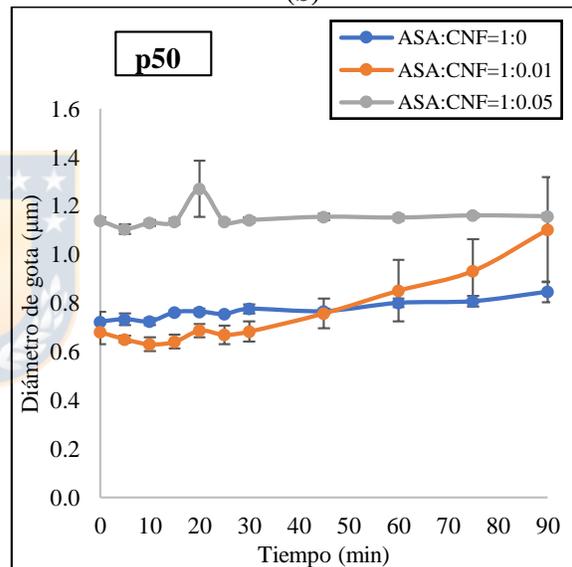


(b)

ASA : almidón catiónico= 1:0.5



(c)



(d)

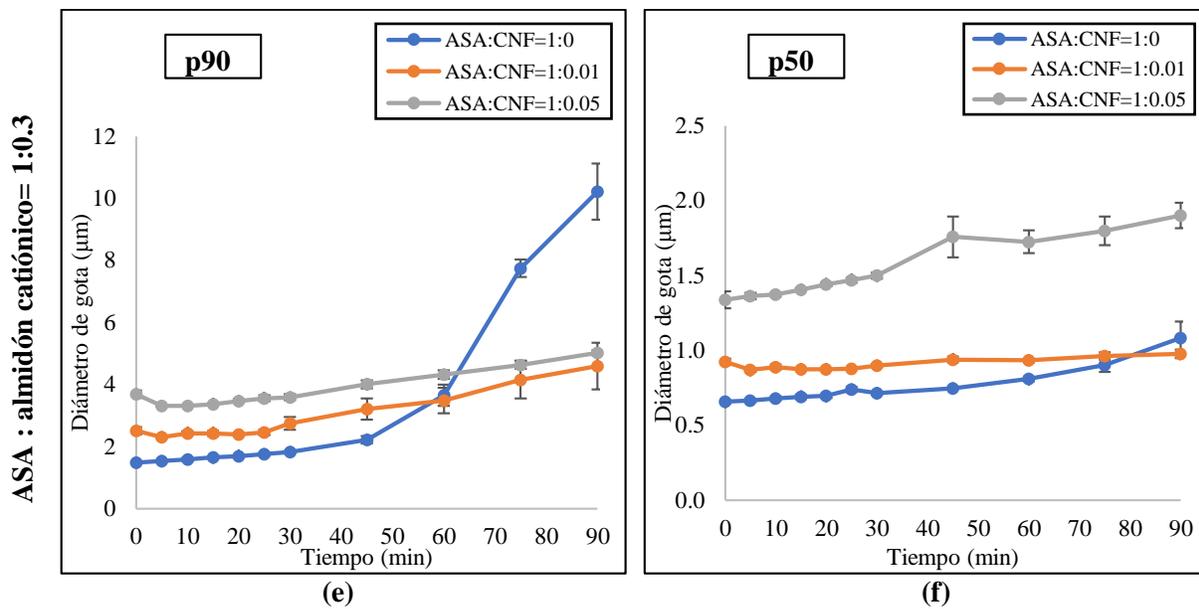


Figura 32 (a) Efecto del tiempo sobre el tamaño de gota de la emulsión de ASA (a) del percentil 90 y (b) 50, a razón entre el ASA y el almidón catiónico de 1:1; Efecto del tiempo sobre el tamaño de gota de la emulsión de ASA (c) del percentil 90 y (d) 50, a razón entre el ASA y el almidón catiónico de 1:0.5; Efecto del tiempo sobre el tamaño de gota de la emulsión de ASA (e) del percentil 90 y (f) 50 a razón entre el ASA y el almidón catiónico de 1:0.3.

El efecto de las CNFs sobre la cantidad de ASA hidrolizada a lo largo del tiempo se muestra en la Figura 33. A diferencia de los tamaños de gota de los percentiles 90 y 50 que se muestran en las Figura 32a y 32b, se observó que un incremento de la cantidad de CNFs sobre la emulsión de ASA a la razón 1:1, genera un óptimo en la cantidad de ASA hidrolizada en el tiempo (Figura 33a). Se puede observar que un aumento del 0% al 1% en la cantidad de nanofibrillas con respecto al ASA en la emulsión provocó que la reacción del ASA con el agua se acelerara, a diferencia de lo ocurrido entre un 1% y un 5%, donde se retardo la hidrólisis. Este fenómeno se debe a que las nanofibrillas al ser unas partículas aniónicas, compiten con el ASA, también aniónico, por el almidón catiónico de la emulsión. Por lo tanto, provoca una extracción del coloide protector de las gotas, dejándolas más propensas a reaccionar con el medio, ya sea con el agua o con las CNFs no adsorbidas. Dado que al cambiar la razón de 1:0 a 1:0.01 ASA/CNFs acelera la reacción de hidrólisis, se deduce que hubo un exceso de CNFs en la emulsión. El efecto Pickering se logra sólo en algunas gotas, debido a la adsorción de las nanofibras en la interfaz (como se explicó con los percentiles 90 y 50 de las Figura 32a y 32b), pero no en otras, debido a la ausencia del coloide protector (almidón), lo que hace que estas últimas sean más propensas a reaccionar con el medio acuoso. Por el contrario, si la cantidad de CNFs en la emulsión continúa aumentando (razón 1:0.05 entre el ASA y las CNFs), la hidrólisis de ASA disminuye con el tiempo (tal como se observa en la Figura 33a). Esto se puede explicar a que un exceso de nanofibrillas en el medio, lo que provocaría que un mayor número de gotas estén menos protegidas, y por lo tanto, sean más propensas a reaccionar tanto con el agua como con las CNFs que no están adsorbidas de la emulsión (exceso). Esto último causaría que la medición de la cantidad de ASA hidrolizada sea menor, puesto que parte de ella estaría químicamente unida a las CNFs y no sea cuantificable mediante el método utilizado. Se observaron tendencias similares a las descritas anteriormente a razones menores entre el almidón catiónico y el ASA (1:0.5 y 1:0.3) con el aumento de la cantidad de CNFs en la emulsión (Figuras 33b y 33c).

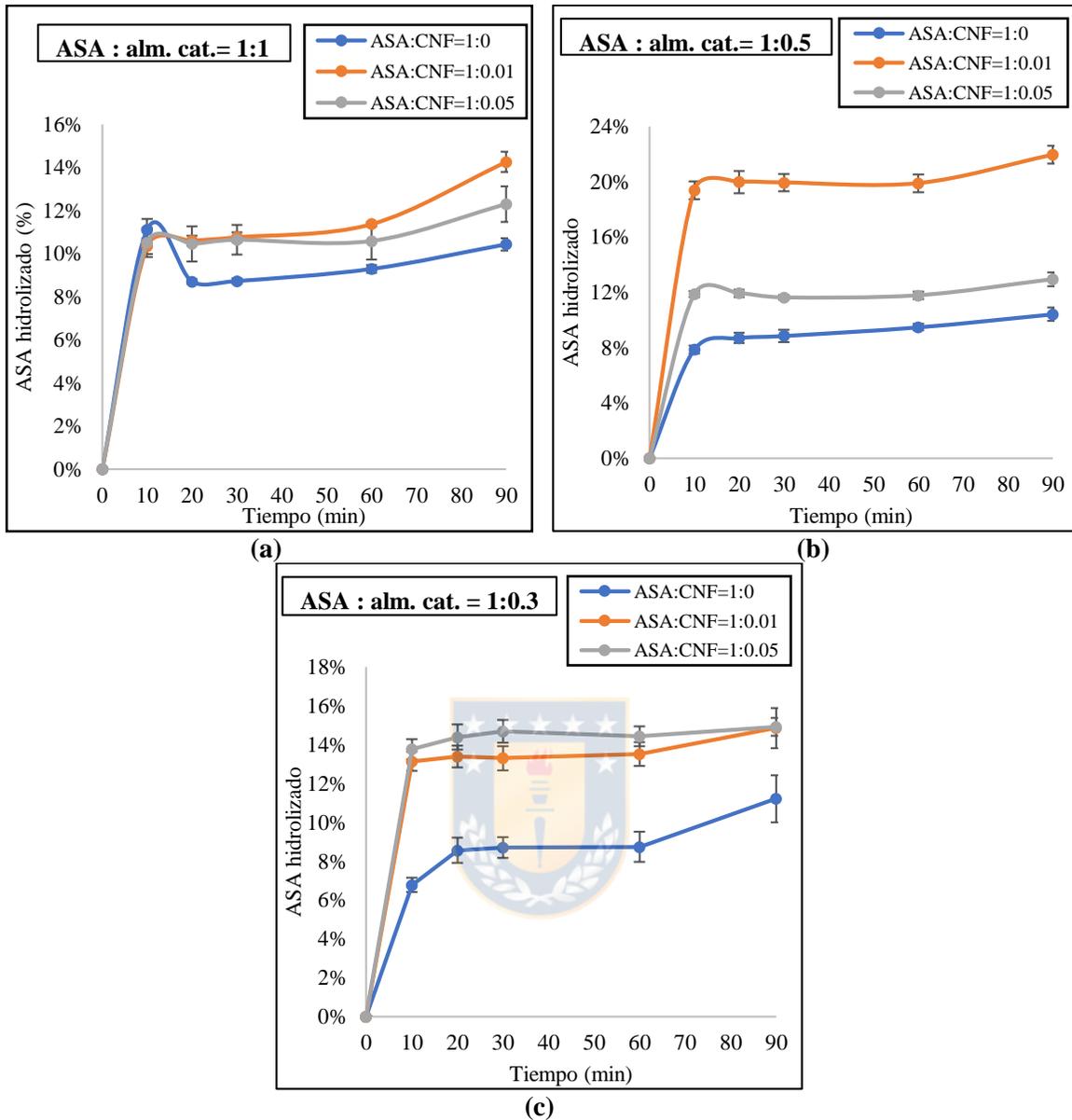


Figura 33 Efecto del tiempo sobre la cantidad de ASA hidrolizada en la emulsión a razón entre el ASA y el almidón catiónico de (a) 1:1; (b) 1:0.5 y (c) 1:0.3.

La Figura 34 muestra el aspecto inicial y final (cuarto día) de la emulsión de ASA a la razón ASA: almidón: CNF de 1:1:0. Se observa que el blanco característico inicial de la emulsión de ASA se ha perdido al cuarto día, por lo que las propiedades encolantes y reológicas de la emulsión han ido disminuyendo con el tiempo, una señal de que casi todas las gotas se han fusionado para generar la separación de fases final en la emulsión (Evans, 1999). Esto último confirma lo que han mencionado varios autores sobre el proceso de emulsificación del ASA, donde la preparación y el uso deben ser in situ sobre el proceso papellero, para evitar la pérdida de eficiencia al encolar (Hubbe, 2007; Molina Tirado, 2007, Merisalo, 2009). Además, también se observa que la fase volumétrica de la emulsión al cuarto día disminuyó en comparación con la fase inicial (a un 90.43%), lo que provocó un aumento de la fase espumosa (ASA hidrolizada). Esto último se debe a que, para que ocurra el proceso de coalescencia en una emulsión, el emulsificante debe estar perdiendo su fuerza protectora. Dado que al cuarto día, se observa un color más pálido de la emulsión (signo de coalescencia), entonces el ASA

se encuentra expuesto al agua en casi su totalidad, causando que la reacción de hidrólisis sea mucho más directa y fácil y, por ende, que la fase espumosa crezca con el tiempo. Los porcentajes volumétricos al cuarto día de las diferentes emulsiones se encuentran en la Tabla 7.

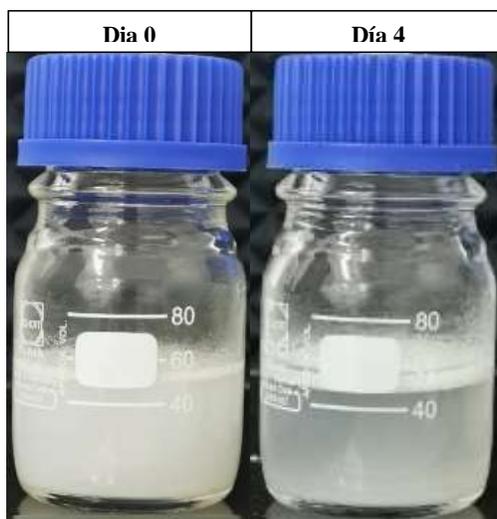


Figura 34 Efecto del tiempo sobre el porcentaje volumétrico de la emulsión de ASA: almidón catiónico: CNF de 1:1:0.

Tabla 7 Porcentaje volumétrico de la emulsión de ASA en el tiempo.

Razón ASA: almidón catiónico 1:...	Razón ASA: CNF 1:...	Porcentaje volumétrico (4 día)
1	0	90.43
0.5	0	90.43
0.3	0	86.95
1	0.01	90.43
0.5	0.01	86.95
0.3	0.01	90.43
1	0.05	90.43
0.5	0.05	86.95
0.3	0.05	85.21

6.3 Optimización de la cantidad de CNF y almidón catiónico

Usando el programa estadístico STATGRAPHICS se determinó la relación óptima de CNFs y almidón catiónico considerando las siguientes restricciones: minimización de la distribución de tamaño de gota de los percentiles 50 y 90, es decir, pendientes de las curvas y diámetros de gotas a los 90 minutos; minimización de la hidrólisis de ASA en el tiempo y que el porcentaje volumétrico de la fase no espumosa sea máximo al cuarto día de formada la emulsión. Bajo estas condiciones, se determinó que la relación óptima de ASA a CNFs y ASA a almidón catiónico en la emulsión fueran de 1:0.0033 p/p y 1:1 v/v, respectivamente, con la superficie de respuesta que se observa en la Figura 35. El valor óptimo cumplió con una deseabilidad de un 85.4%, es decir, el máximo valor que el programa estadístico pudo obtener, bajo los requerimientos entregados para las variables de respuesta que fueron optimizadas.

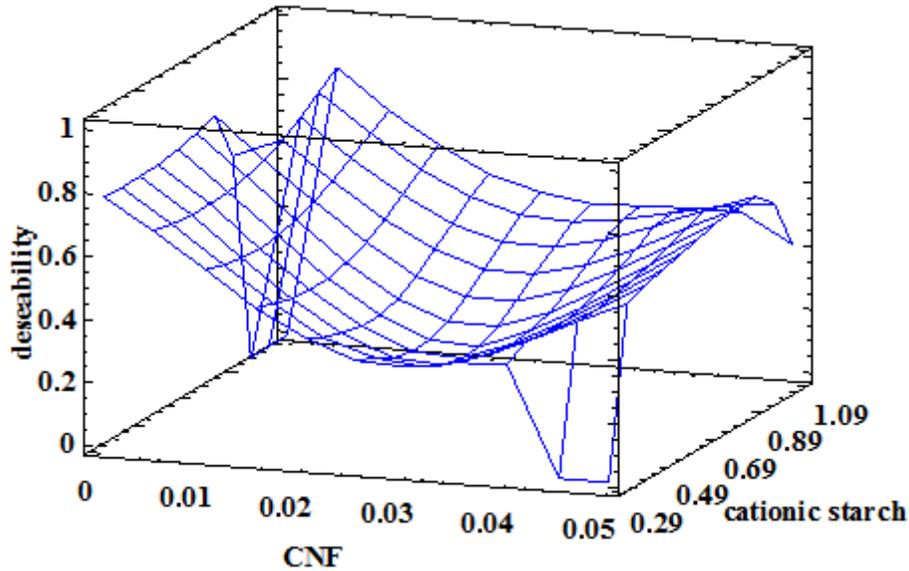


Figura 35 Superficie de respuesta estimada.

La razón ASA: almidón catiónico encontrada garantiza la máxima protección que se puede dar a las gotas de ASA en la emulsión, lo que también es consistente con los resultados de la literatura informados por Martorana *et al.* (2008). Además, la razón másica obtenida por el software entre el ASA y las CNFs sugiere que estas se adsorban en la interfaz entre el agua y el almidón catiónico, lo que provoca el efecto Pickering. También se evita con esto tener un exceso de CNFs que cause competencia por el almidón catiónico presente en la emulsión, manteniendo una cantidad mínima de hidrolizado con el tiempo. Sin embargo, si se consideran los errores experimentales en conjunto con la cantidad limitada de experimentación (datos que no son cuantificables), pareciera ser que una aproximación más real a esta optimización sería el no uso de las CNFs en la emulsión de ASA. Pese a esto, consideraremos este valor encontrado por el software estadístico como óptimo, ya que como se mencionó, estos errores no son cuantificables.

Para corroborar la predicción realizada por el software STATGRAPHICS, se realizaron pruebas experimentales de acuerdo con las razones de carga sugeridas. La predicción hecha por el software en comparación con las pruebas experimentales se muestra en la Figura 36.

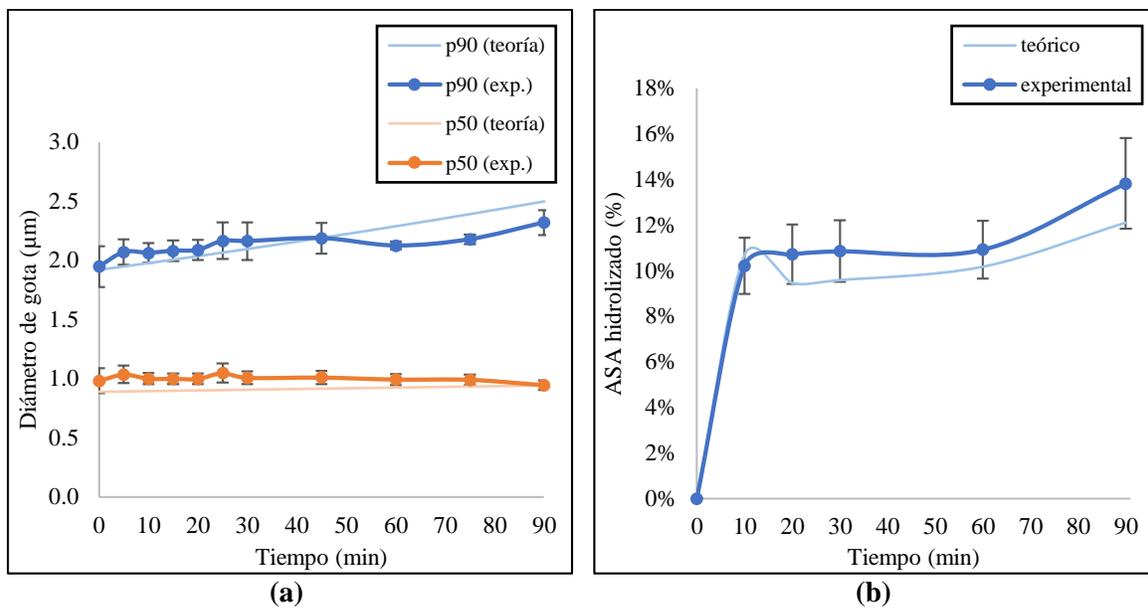


Figura 36 (a) Estabilidad del tamaño de gota de la emulsión del percentil 90 y 50 en el tiempo de la predicción teórica (STATGRAPHICS Centurion XVIII) y experimental en la emulsión de ASA usando la razón óptima ASA: almidón: CNF; **(b)** ASA hidrolizado en función del tiempo para la mezcla ASA: almidón: CNF teórica (STATGRAPHICS Centurion XVIII) y experimental de la emulsión de ASA.

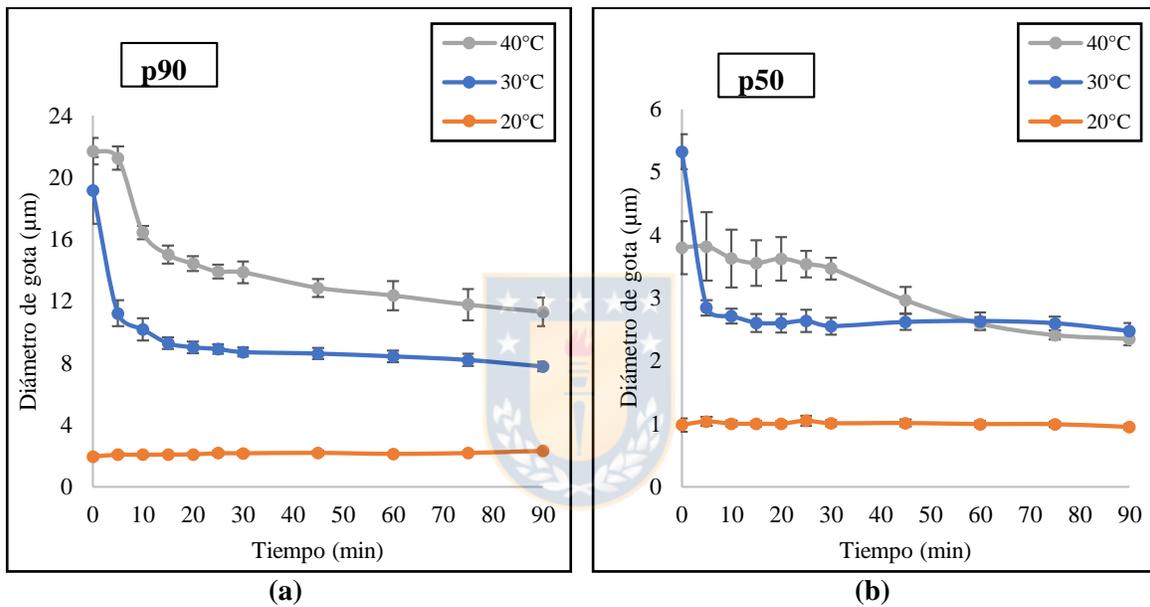
El análisis estadístico t de Student determinado con un 95% de confianza, mostró que no existieron diferencias estadísticamente significativas entre los valores teóricos y experimentales de las Figura 36a y 36b. El error relativo máximo de los valores promedios de las curvas del percentil 90 y 50 y cantidad de ASA hidrolizada fue de 9.8%, 13.9% y 12.5% respectivamente. Dado que los valores teóricos y experimentales son estadísticamente iguales y que los errores relativos están por debajo del 15%, creemos que el modelo estadístico determinado en esta investigación es confiable para el rango de estudio de las variables. No obstante, cabe reiterar lo mencionado anteriormente sobre los errores experimentales, el número limitado de medidas y las variables tomadas en este estudio, donde pareciera ser que el software escogiera la formulación sin CNFs, debido justamente a la baja cantidad predicha. Por lo que se sugiere considerar algunas variables críticas en un futuro trabajo, como son la variación de la temperatura en la coalescencia y además los efectos hidrodinámicos del proceso de flujo sobre el tamaño de las gotas, con el fin de refinar y tal vez, confirmar el óptimo encontrado por este estudio.

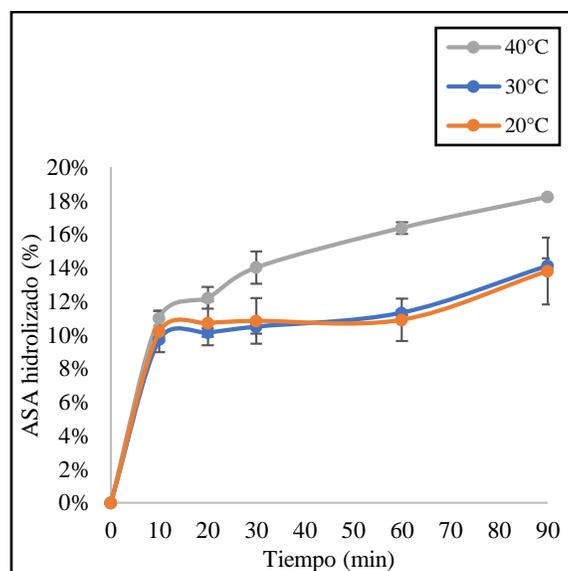
6.3.1 Efecto de la temperatura sobre la emulsión de ASA óptima

La Figura 37 presenta el percentil 90 y 50 de la distribución de tamaño de gota y la cantidad de ASA hidrolizada a lo largo del tiempo a medida que aumenta la temperatura de la emulsión de ASA usando la dosificación óptima de CNFs. Se observó que con el aumento de la temperatura, el tamaño medio de las gotas de los percentiles 90 y 50 también aumentó (Figura 37a y 37b). Esto es causado por el comportamiento del almidón catiónico con la temperatura, ya que como es un polímero con un alto grado de polimerización, sus macromoléculas se unen formando agregados. Con el incremento de temperatura, los agregados se desintegran en fragmentos más pequeños e incluso se separan de los más grandes. Simultáneamente, la hidratación del almidón disminuye con el aumento de la temperatura, por lo tanto, se difunde más fácilmente hacia la superficie de las nanofibrillas, promoviendo su adsorción (Nedelcheva y Stoilkov, 1978). De esta manera, se forma una gota menos protegida en el proceso de emulsificación, debido a los espacios que deja el almidón catiónico que se

desintegró, haciendo posible la fusión entre ellos y, por lo tanto, gotas de gran tamaño con el aumento de la temperatura. Sin embargo, la unión de las gotas durante este período de tiempo es limitada, ya que el almidón catiónico que no se descompone puede reorganizarse en la gran gota formada, cubriéndola en su totalidad y evitando así que el proceso de coalescencia continúe.

Se observó un fenómeno singular en las Figuras 37a y 37b durante los primeros minutos, en la cual el tamaño de gota del percentil 90 y 50 de la emulsión a 30 y 40°C disminuye. La descomposición del almidón catiónico con el aumento de la temperatura en pequeños agregados moleculares durante un corto período de tiempo, puede ser la causante de esta observación. Esto significa que se dejan espacios sin cubrir en la gota ASA durante la generación de la emulsión cuyo fenómeno es observado en este lapso de tiempo inicial. Los espacios descubiertos se llenan con nanofibrillas o con agua que reacciona con ASA. Lo que da como resultado una reducción del tamaño de la gota hasta que el almidón disponible pueda cubrir y proteger a la gota completamente.





(c)

Figura 37 (a) Efecto de la temperatura sobre el tamaño de gota en el percentil 90 de la emulsión de ASA óptima en el tiempo; **(b)** Efecto de la temperatura sobre el tamaño de gota en el percentil 50 de la emulsión de ASA óptima en el tiempo; **(c)** Efecto de la temperatura sobre la cantidad de ASA hidrolizada en la emulsión óptima en el tiempo.

La Figura 37c muestra un resultado interesante, causado principalmente por dos razones: 1) la presencia de nanofibrillas en la emulsión, ya que aumentan su movilidad en el medio con el aumento de la temperatura (Iotti *et al.*, 2011), lo que provoca una disminución en el efecto de Pickering en la emulsión ASA (menor adsorción de las nanofibrillas en la interfaz de las gotas), que haría que las gotas fueran más propensas a reaccionar con su medio, que puede ser agua o nanofibrillas y 2) el aumento de temperatura acelera el proceso de descomposición del almidón catiónico, lo que genera gotas menos protegidas por la desintegración de las macromoléculas que constituyen el almidón, lo que hace que los pequeños fragmentos que se desprenden del almidón se adsorban en la superficie de la celulosa, cubriendo los espacios potenciales disponibles para reaccionar con el ASA.

Estos dos efectos antes mencionados son los responsables principales de controlar la hidrólisis de ASA con el aumento de la temperatura de la Figura 37c, porque las curvas de 20 y 30°C en la emulsión óptima de ASA, proporcionan cantidades estadísticamente iguales de ASA hidrolizado a lo largo del tiempo (con un 95% nivel de confianza). Esto sugiere que existe una compensación entre las moléculas de ASA que se hidrolizan con las que reaccionan en los sitios activos de las nanofibrillas. Resultando en un control de la cantidad de ASA hidrolizada a lo largo del tiempo a 30°C. Sin embargo, cuando la temperatura aumenta a 40°C, la cantidad de ASA hidrolizado se acelera con el tiempo. Esto último ocurre porque aumenta el nivel de desintegración de almidón catiónico (y por ende, de pequeñas moléculas que se adsorben en la superficie de las CNFs) y de difusión de las CNFs desde la interfaz de las gotas hacia el seno de la emulsión, provocando que las moléculas de ASA estén menos protegidas (sin formar el efecto Pickering) y más propensas a reaccionar con el agua del medio, porque hay una menor cantidad de sitios activos de celulosa donde puedan reaccionar, que con las nanofibrillas no adsorbidas.

Finalmente, este aumento de la cantidad de ASA hidrolizada al aumentar la temperatura en la emulsión con CNFs es un resultado especialmente importante y confirma lo reportado en la literatura por Neimo (1999) sobre el aumento de la hidrólisis de ASA con el aumento de la temperatura, pero

que con la presencia de las CNFs hace que este aumento sea menor en el tiempo, causado principalmente por este control que ejercen las nanofibrillas de celulosa que no se adsorbieron en la interfaz de las gotas de ASA y que no están cubiertas por el almidón catiónico desagregado.

6.3.2 Efecto de los iones metálicos sobre la emulsión de ASA óptima

Dado que el agua de proceso utilizada en la fabricación de papel siempre contiene grandes cantidades de iones metálicos, se realizó un estudio para cuantificar sus efectos sobre la estabilidad del ASA usando CNFs. Como se informó anteriormente, se usó agua de proceso de la fábrica FPC Papeles y como referencia de comparación se utilizó agua destilada. Se determinó la presencia de los iones metálicos que se encuentran en ambas aguas indicando que, los iones de mayor concentración son el Ca^{2+} , K^+ y S^{2-} , donde este último solo se registró en el agua de proceso. En investigaciones anteriores se determinó la influencia de ciertos iones en la aglomeración de las gotas de ASA, destacándose que los cationes univalentes y los diferentes aniones, como el caso del potasio y el sulfuro, respectivamente; causan aglomeraciones leves e insignificantes frente a la presencia de los cationes bivalentes, como es el calcio (Martorana *et al.*, 2008). Es por esto último que solo se tendrá en consideración el ion calcio frente a la estabilidad de la emulsión de ASA. Sin embargo, el espectro general de los iones presentes en el agua destilada y de procesos se puede encontrar en la Tabla B.1 del Anexo B.2.

La Figura 38 muestra la estabilidad del tamaño de gotas de las emulsiones en el percentil 90 y 50 en el tiempo (Figuras 38a y 38b) y la hidrólisis de ASA (Figura 38c) preparadas con agua destilada y de proceso. Se puede observar que el tamaño de las gotas de ASA en el agua de proceso es mayor en comparación a las gotas de la emulsión con agua destilada (Figura 38a). Estos resultados coinciden con lo reportado en la literatura (Martorana *et al.*, 2008), donde la presencia de iones calcio (Ca^{2+}) fomentan la generación de aglomerados con ASA debido a su baja solubilidad. Dado que el agua de proceso tiene aproximadamente 20 veces más iones calcio que el agua destilada (agua de proceso, 14.2 ppm; agua destilada, 0.73 ppm), se explica en este caso que los tamaños de gota de los percentiles 50 y 90 de la emulsión con agua de proceso sean más grandes que con agua destilada (Figuras 38a y 38b).

Además de la tendencia a formar aglomerados y gotas más grandes, las emulsiones hechas a partir de agua de proceso aceleran la hidrólisis del ASA, como se muestra en la Figura 38c. El exceso de iones calcio también promueve la reacción de hidrólisis con agua, ya que el ASA ácido se une consigo mismo para formar un complejo más estable (Seppänen, 2007). Esta tendencia está de acuerdo a lo informado por Martorana *et al.* (2008), donde a medida que aumentaba la dureza del agua, la cantidad de ASA que se hidrolizaba con el tiempo era mayor. En la fabricación de papel, este es un efecto no deseado, porque a menudo la interacción entre el ASA hidrolizado y el ion calcio (o incluso magnesio) genera sales que no solo no contribuyen al encolado del papel, sino que también forman depósitos pegajosos en las máquinas de papel (Hubbe, 2007).

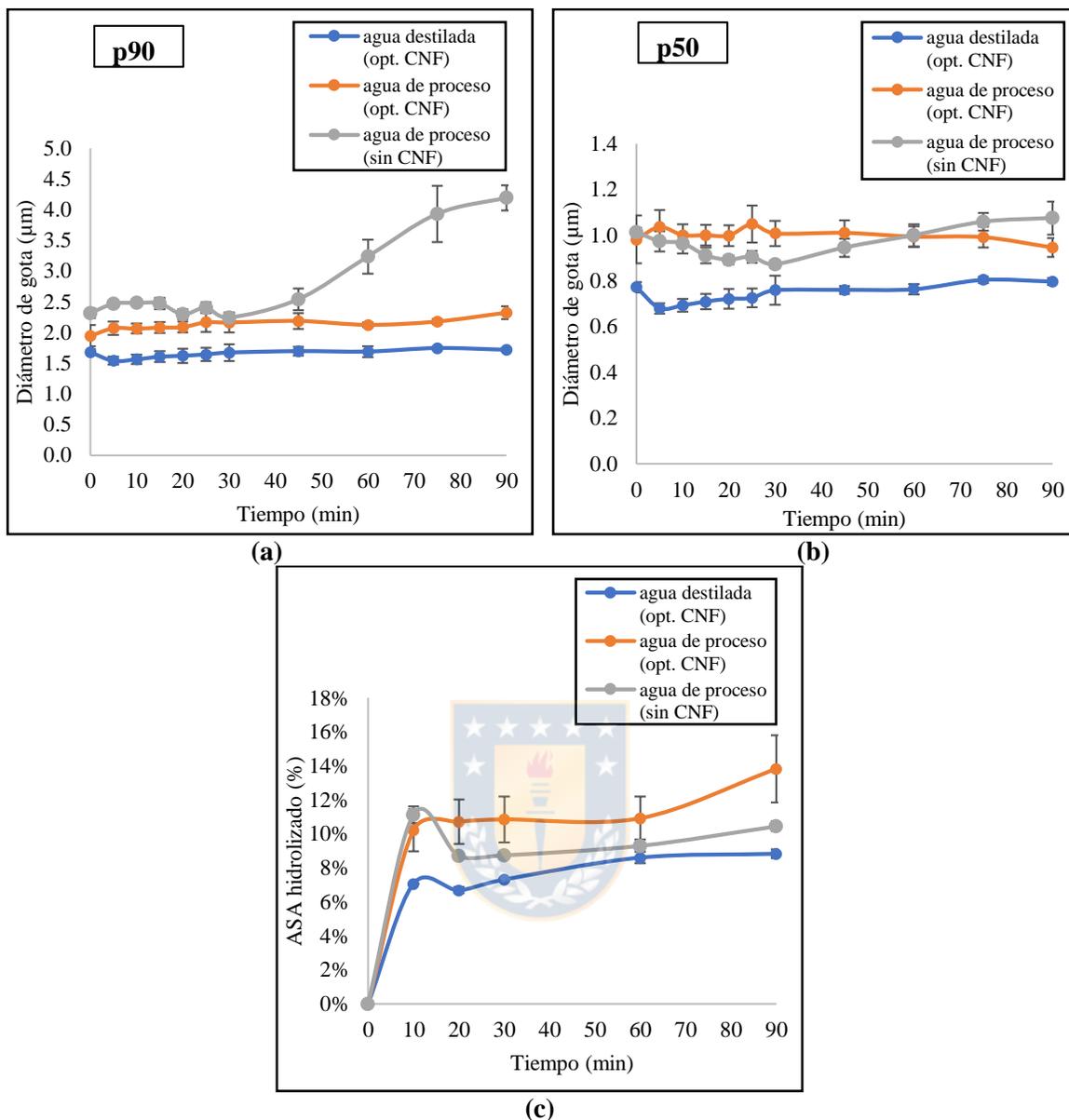


Figura 38 Efecto de los iones calcio sobre el tamaño de gota de la emulsión de ASA óptima en el (a) percentil 90, (b) percentil 50 y (c) cantidad de ASA hidrolizada en el tiempo (Propiedades del agua de procesos usada pH: 7.40 ± 0.25 ; s: $173.0 \pm 6\mu\text{S}$. Propiedades del agua destilada usada pH: 5.65; s: $0.3\mu\text{S}$).

Aunque, las nanofibrillas de celulosa no impiden la formación de aglomerados y la aceleración de la reacción del ASA hidrolizado por la presencia del ion calcio, si logran reducir su efecto, porque estas son capaces de adsorber los iones metálicos como el calcio y el magnesio presentes en las aguas duras (Muqet *et al.*, 2018), que en este caso es el agua de proceso. Esto último se ve reflejado en los percentiles 90 y 50 (especialmente en el 90, Figura 38a), ya que ahí se muestra como las CNFs dosificadas en la emulsión, impiden el ascenso rápido del tamaño de gota a medida que avanza el tiempo. Por otra parte, esto también se ve reflejado en la cantidad de ASA hidrolizada, pero solamente antes de los 60 minutos, ya que es ahí donde la reacción de hidrólisis ocurre a la misma velocidad independientemente de la presencia o no de las nanofibrillas en la emulsión (con un nivel de confianza del 95%). Después de los 60 minutos, el efecto que tienen los iones calcio sobre el ASA es mayor

que el efecto Pickering de las CNFs. Esto ocurre porque, tal como se mencionó en la sección 2.4, el ion calcio promueve la formación del ASA hidrolizado, para generar sales pegajosas estables. Dado que las CNFs también compiten con el almidón catiónico en la emulsión, hacen que el efecto Pickering vaya perdiendo su relevancia. Por lo que a medida que avanza el tiempo, esta estabilidad entregada por las CNFs va en disminución, mientras que la promovida por los iones calcio va en ascenso.

6.3.3 Grado de encolado de la emulsión de ASA óptima

La pérdida de grado de encolado a medida que avanza el tiempo de almacenamiento de la emulsión de ASA con almidón catiónico es una tendencia reportada y vista en la literatura, tanto para el ensayo Cobb como para el ángulo de contacto de papeles de pulpa blanqueada (Sun *et al.*; 2014; Kumar *et al.*; 2018; Ashish *et al.*, 2019). Es por ello que a continuación se muestra el efecto que tiene el almacenamiento de la emulsión de ASA a la razón óptima de CNFs sobre el grado de encolado.

La Figura 39 muestra como el grado de encolado en las hojas de papel (ensayo Cobb₁₅) y el ángulo de contacto cambian a diferentes tiempos de espera de aplicación de la emulsión con y sin CNFs aplicada a la razón óptima encontrada. Al comparar los resultados de Cobb₁₅ obtenidos con una prueba de múltiples rangos bajo el método de Duncan para las muestras, se concluyó que para todas las hojas con y sin CNFs existen diferencias estadísticamente significativas (nivel de confianza del 95%) en los diferentes tiempos de encolado, con la excepción de la muestra a 0 minutos. Sin embargo, al aumentar el tiempo de almacenamiento, se observa un aumento del ensayo Cobb₁₅ para la emulsión sin CNFs. En contra parte, la emulsión en la que se dosificó CNFs, se observa una mayor estabilidad en el desempeño de encolado, dado que la cantidad de agua absorbida por el papel a los 15 segundos (Cobb₁₅) permaneció constante en el tiempo, lo que fue confirmado por una prueba de múltiples rangos con una confianza del 95%. Dentro de esta misma lógica, los resultados de ángulo de contacto obtenidos en las hojas de papel indicaron las mismas tendencias reportadas por el ensayo Cobb₁₅, ya que a medida que aumentaba el tiempo de almacenamiento de una emulsión sin CNFs, el grado de encolado se iba perdiendo. Esto se refleja en una disminución en el ángulo de contacto, en contraste con las hojas de papel encoladas con una emulsión de ASA con CNFs, donde el ángulo de contacto se mantuvo estable durante los 90 minutos. Estos resultados son bastante significativos, pero a la vez medidos, ya que efectivamente se observa una pérdida de la hidrofobicidad en el tiempo para los papeles que no fueron encolados con la emulsión de ASA y CNFs, pero que no es lo suficiente como para aseverar que el papel cambio su energía superficial, ya que los ángulos de contactos siempre se mantienen por sobre los 90°, o sea, sigue siendo una superficie hidrofóbica.

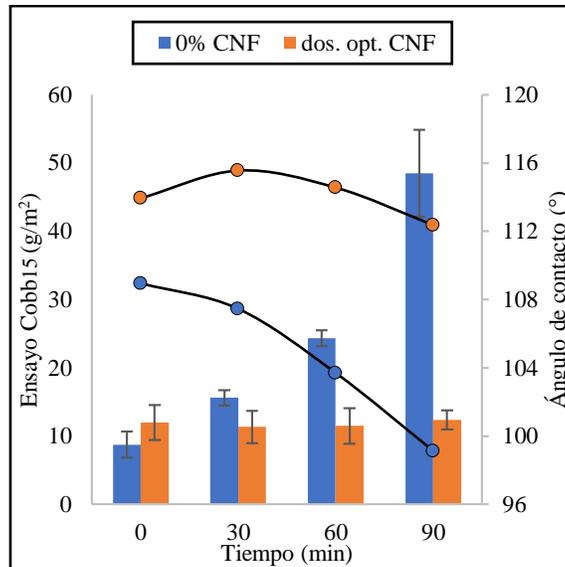


Figura 39 Efecto del tiempo de almacenamiento de la emulsión sobre el ensayo Cobb₁₅ (barra) y el ángulo de contacto (o) (gramaje: 88g/m²; dosificación de ASA: 0.25% g ASA/g pulpa seca).

Con el estudio de las mediciones del ángulo de contacto y ensayo Cobb₁₅ sobre las hojas de papel de pulpa blanqueada, se puede concluir que el modelo estadístico obtenido por el diseño experimental para estabilizar la emulsión de ASA con CNFs para el rango de tiempo estudiado, no solo garantiza un mínimo diámetro medio de gota y mínima cantidad de ASA hidrolizada, sino que también que el grado de encolado al momento de la aplicación se mantenga hasta 90 minutos después de que se forma la emulsión.

Evidentemente, la hidrofobicidad es una característica importante para los papeles industriales utilizados en ambientes húmedos. Sin embargo, también es importante comprender el impacto que tiene la emulsión en las propiedades mecánicas del papel. La Figura 40 muestra los resultados del índice de tensión y explosión en papeles encolados con emulsiones almacenadas durante diferentes lapsos de tiempo.

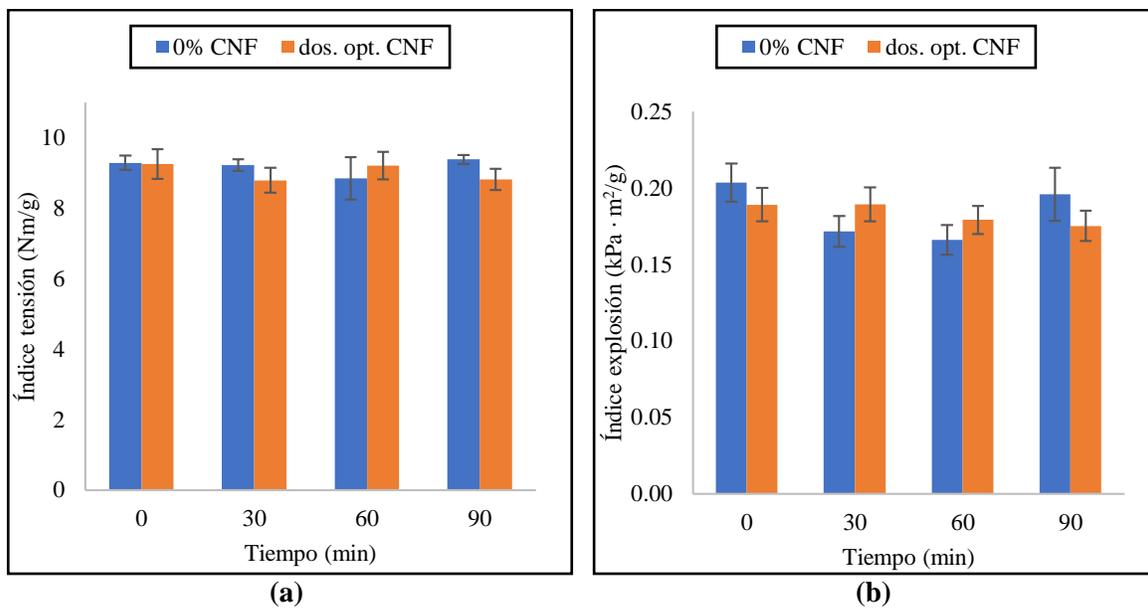


Figura 40 Efecto de las propiedades mecánicas en el tiempo de papeles encolados con ASA (gramaje: 88g/m²; dosificación de ASA: 0.25% g ASA/g pulpa seca).

Realizando un análisis de prueba de múltiples rangos al índice de tensión y de explosión a los diferentes tiempos de almacenamiento tanto para la emulsión de ASA sin CNFs como con la dosis óptima, se concluyó que el tiempo de almacenamiento en ambos casos no afectó significativamente las propiedades mecánicas estudiadas, ya que no se observaron diferencias estadísticamente significativas entre los diferentes tiempos de uso, con un nivel de confianza de 95%. Esto último es consistente con los informes de la literatura, ya que al mismo nivel de dosificación de ASA en hojas de papel de pulpa blanqueada, no se observaron diferencias en el tiempo de uso con respecto a las propiedades mecánicas (Sun *et al.*, 2014). Además, se observó que la adición de CNFs a la emulsión ASA no afectaba en gran medida las propiedades mecánicas estudiadas en las hojas de papel. Esto se debió principalmente al hecho de que esas propiedades en general aumentan cuando las dosis de nanofibrillas son superiores al 1% p/p (Boufi *et al.*, 2016) y dado que la cantidad de CNFs añadidas a la emulsión de ASA fue cercana al 0.025% p/p, se esperaba que las propiedades mecánicas no aumentaran significativamente. Sin embargo, el orden de magnitud de ambas propiedades fue mucho más bajo que el informado en la literatura (Sun *et al.*, 2014), ya que la pulpa utilizada para la fabricación de las hojas de papel de esta investigación no fueron previamente refinadas, proceso que provoca el aumento considerable de las propiedades mecánicas (García *et al.*, 2002).

6.4 Encolado de papeles de pulpa blanqueada

En las siguientes secciones se analiza el efecto de la adición de CNFs en papeles de pulpa blanqueada encolados con la emulsión de ASA óptima sobre las propiedades de absorción de agua y las propiedades mecánicas. Esto con el objeto de comprobar si la adición de nanofibrillas en la matriz papelera, tienen la capacidad de aumentar la flexibilidad del encolado con ASA.

6.4.1 Efecto de las CNFs sobre la capacidad de absorción de agua

Tanto la porosidad Gurley como el ensayo Cobb son indicadores de la capacidad de absorción de agua de un papel. Es por ello que en esta sección se analizará el efecto de ambos factores sobre los papeles encolados con ASA en conjunto con la adición de nanofibras de celulosa sobre la pulpa papelera. La Figura 41 muestra el efecto que tiene el encolado con ASA a diferentes niveles de dosificación de CNFs sobre la porosidad Gurley de los papeles de pulpa blanqueada.

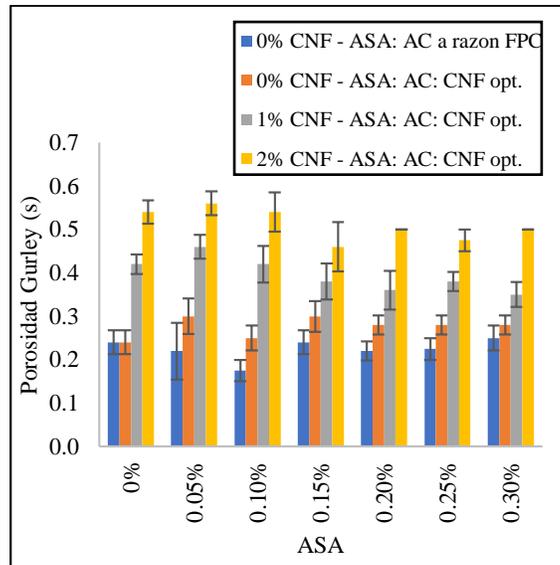


Figura 41 Efecto de la dosificación de ASA sobre la porosidad Gurley papeles de pulpa blanqueada.

Se observó que la porosidad Gurley aumentó considerablemente con la adición de nanofibras de celulosa independiente del grado de encolado estudiado, puesto que estas nanopartículas son capaces de cubrir los poros o huecos presentes en el papel, dificultando así el paso del aire a través de él y requiriendo períodos de medición más largos (González *et al.*, 2012). Además, se realizó un análisis estadístico de prueba de múltiples rangos bajo el método de Duncan con un nivel de confianza del 95% a los papeles con el mismo nivel de dosificación de CNFs, concluyendo que no se observan diferencias estadísticamente significativas sobre la porosidad Gurley. Esto reafirma lo postulado en la literatura al mencionar al encolado como una técnica que solo modifica la constitución química de las fibras y no la morfología y el empaquetamiento molecular que tendrán sobre el papel (Merisalo, 2009).

Como se ha mencionado en reiteradas ocasiones en este estudio, el ASA imparte propiedades hidrofóbicas a los productos fabricados por la industria del papel. Sin embargo, la poca flexibilidad al aplicarlo, debido a que es un producto dosificado internamente sobre la pulpa papelera, genera poco control del grado de encolado e hidrofobicidad sobre ellos. Es por esto que, en la Figura 42a se muestra el efecto del grado de encolado con ASA sobre papeles de pulpa blanqueada a cuatro niveles de dosificación de CNF, donde se observa la hidrofobización de los papeles blancos al aumentar el grado de encolado, tal como se reporta en literatura (Merisalo, 2009; Sharma *et al.*, 2012; Sridach & Paladsongkhram, 2013), además del gran salto de hidrofobización que se produce entre 0.20 y 0.30% sobre los papeles sin CNFs.

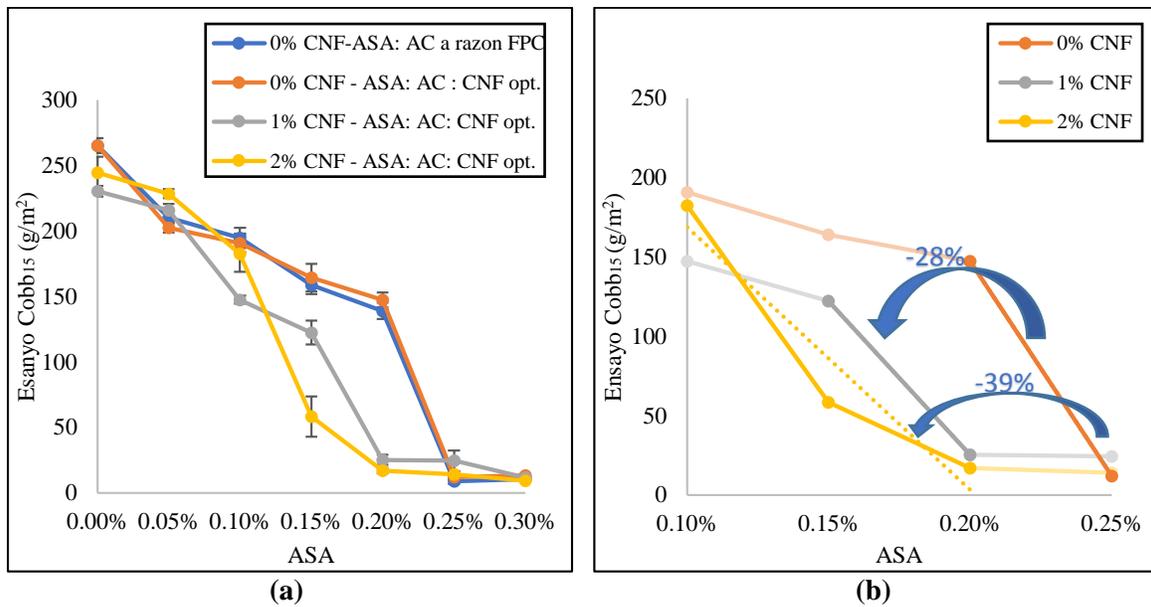


Figura 42 (a) Efecto de la dosificación de ASA a diferentes niveles de CNFs sobre el ensayo Cobb15 y **(b)** sus líneas de tendencia ante la poca flexibilidad al encolar en los papeles de pulpa blanqueada.

La Figura 42a muestra el efecto de la dosificación de ASA sobre el encolado (ensayo Cobb₁₅) de papeles. Se observa que tanto para la emulsión sin CNFs como para la emulsión con CNFs óptima (línea naranja - dos. opt. CNF) se logra el mismo grado de encolado para la misma dosis de ASA aplicada. Esto último ocurrió porque, la influencia de las nanofibras de celulosa en la emulsión de ASA óptima fue muy poca para la cantidad de fibras donde fue aplicada, provocando nulos cambios en el ensayo Cobb₁₅ al igual que como ocurrió con la porosidad Gurley (Figura 41). Por otra parte, al aumentar el nivel de dosificación de CNFs en la matriz papelera, ya sea a 1 o 2% de CNFs, si se provocaron cambios sustantivos sobre el ensayo Cobb₁₅, principalmente disminuyéndolo más rápido al aumentar la dosis de ASA. Esto último permitió comprobar que las nanofibras de celulosa si lograron intensificar la capacidad de unión entre las fibras de la pulpa, ya que estas aumentaron significativamente la superficie específica interna de la matriz papelera, causando mayores cohesiones y refuerzo entre las fibras y cerrando así, físicamente la superficie del papel. Además, esto último sumado al efecto de la modificación química que provoca el ASA en el papel, hace que se genere una disminución más rápida en su hidrofobización. Resultados similares a los obtenidos en esta investigación fueron observados también en la literatura, ya que las propiedades de barrera generadas al aumentar el nivel de dosificación de CNFs, causó también una baja absorción de agua sobre los papeles de pulpa blanqueada encolados con ASA (Boufi *et al.*, 2016; Garay, 2018).

La rápida disminución del ensayo Cobb₁₅ al dosificar CNFs sobre la pulpa papelera, no solo provoca niveles de hidrofobización parecidos y aceptados por la industria (30g/m²) a menores dosificaciones de ASA, sino que también causa una disminución de la pendiente que se genera entre 0.20 y 0.25% de ASA y 0% de CNFs (Figura 42b), al punto de bajarla a un 28% y un 39% con dosificaciones de 1 y 2% de CNFs, respectivamente. Esta disminución en la pendiente de encolado permitiría un mayor control sobre el proceso, otorgando una mayor flexibilidad en la dosis de ASA, para alcanzar un nivel de encolado deseado.

6.4.2 Efecto del encolado con ASA y adición CNFs sobre las propiedades mecánicas de papeles

El uso y la durabilidad de un papel están dados por los atributos mecánicos que le permiten soportar los esfuerzos sometidos durante su proceso de formación y transformación en la industria. Para ello, se mide una serie de propiedades mecánicas básicas que determinan la resistencia del papel, como son el rasgado, rigidez, tensión y explosión, destacándose estas dos últimas por la precisión con las que pueden ser medidas. En la Figura 43 se muestra el efecto del encolado con ASA a diferentes niveles de dosificación y adición de CNFs sobre el índice de tensión y explosión de papeles de pulpa blanqueada.

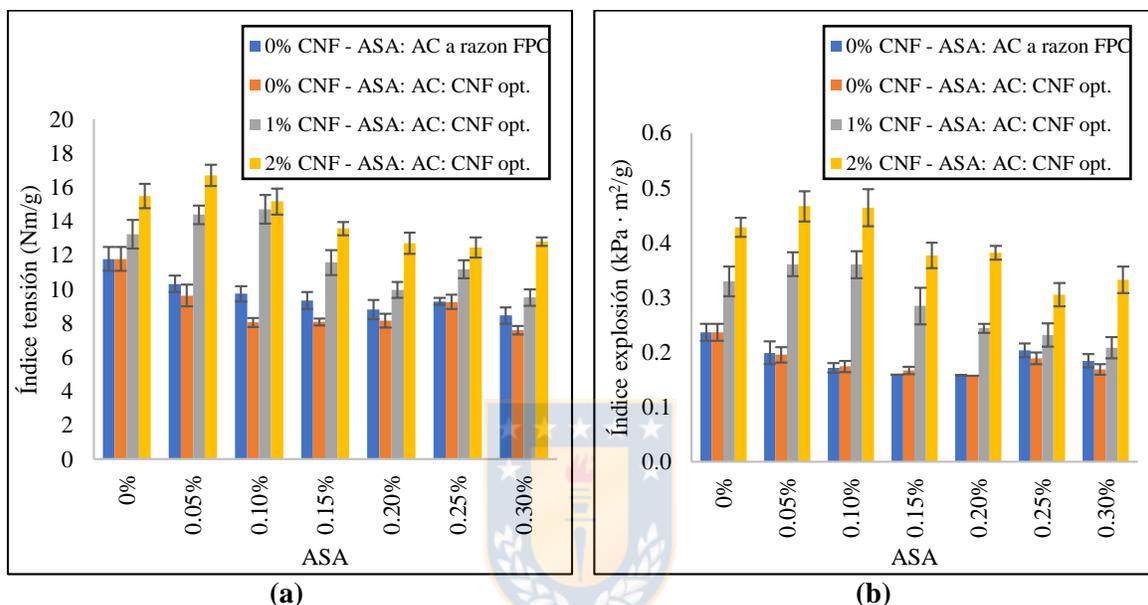


Figura 43 Efecto de la dosificación de ASA sobre la (a) resistencia a la tensión y (b) resistencia a la explosión sobre papeles de pulpa blanqueada.

Se realizó un análisis estadístico de prueba de múltiples rangos bajo el método de Duncan tanto al índice de tensión como de explosión a medida que aumenta el grado de encolado con ASA para los set de papeles a 0% de CNF (con y sin la dosificación óptima), concluyendo que solo se observaron diferencias estadísticamente significativas con un 95% de confianza entre los papeles sin encolar (0% ASA) y los encolados a las diferentes grados de dosificación de ASA, es decir, que a medida que el grado de encolado con ASA aumentó de 0.05% hasta 0.3%, las propiedades mecánicas se mantuvieron iguales y solo hubo cambios significativos al momento de aplicar la emulsión, es decir de 0% hasta 0.05% de ASA o superior. Dado que el ASA reacciona por medio de una esterificación con la celulosa, reduciendo los grupos OH disponibles responsables de generar enlaces puentes de hidrogeno con otras moléculas de celulosa y traer consigo refuerzo en el papel. Esta disminución de las propiedades mecánicas por el encolado de 12 y 17 % aproximadamente en el índice de tensión y explosión, respectivamente, son tendencias ya vistas y reportadas en la literatura (Garay, 2018; Gallardo, 2019). Asimismo, la nula caída (estadísticamente no significativa) en propiedades mecánicas del papel al aumentar la dosis de agente encolante ha sido reportada por Merisalo (2009), quien fundamenta los resultados en los grupos OH libres en la celulosa, ya que al aumentar la cantidad de ASA en el papel existirá un momento en el cual las moléculas coparán la máxima cantidad de grupos OH posible, causando que el aumento en la dosificación del agente encolante, no afecte más las propiedades mecánicas.

En los papeles fabricados con 1 y 2% de CNFs (Fig.43) se observa tendencias diferentes a la observada en los papeles a 0% CNFs, donde la disminución de las propiedades mecánicas a causa del agente encolante fue más tardía, es decir, que no se observaron diferencias estadísticamente significativas en el índice de tensión y explosión en los papeles sin encolar y los encolados a bajas dosificaciones de ASA (0 hasta 0.10% ASA), puesto que la nanocelulosa aportó una mayor cantidad de grupos OH por el aumento del área superficial de la matriz papelera, causando que los espacios ocupados por el enlace éster entre el ASA y la celulosa, no impidiera también la formación de redes interfibrilares que se generan a través de los enlaces puentes de hidrogeno entre las moléculas de celulosa. Como resultado de esto se desprende que, la nanocelulosa permitiría aumentar el rango de encolado con ASA, evitando así la disminución de las propiedades mecánicas de los papeles donde es dosificada.

Otro efecto que también se desprende desde la Figura 43 es la de la dosificación de CNFs sobre los papeles a los diferentes grados de encolados con ASA. Para ello se realizó un análisis de prueba de múltiples rangos para los diferentes grados de encolado con ASA concluyendo con un 95% de confianza que, en la gran mayoría de los niveles para el índice de tensión y en todos los niveles para el de explosión, la dosificación de CNFs aumentó considerablemente la fuerza de dichas propiedades (un 37% y 60% ponderado el índice de tensión y un 58% y 116% ponderado el índice de explosión a un 1 y 2% de CNFs, respectivamente). Este último resultado era esperado por la capacidad reforzante que tienen las CNFs en papelería por el aporte de área superficial efectiva que permite una mayor formación de enlaces entre fibras generado redes interfibrilar que aporta resistencia al papel formado (Kalia *et al.*, 2014) y también por los trabajos realizados por otros investigadores en papeles blancos, donde se observaron mejoras por sobre el 10% en las propiedades mecánicas respecto a los papeles sin nanocelulosa (González *et al.*, 2012; Delgado-Aguilar *et al.*, 2014; Garay, 2018; Park *et al.*, 2018).

6.5 Encolado de papeles de pulpa Kraft Linerboard (KLB)

Dado que en la sección anterior, se comprobó que la adición de nanofibrillas de celulosa sobre la matriz papelera de pulpa blanca aumentó la flexibilidad del encolado con ASA, además de aumentar las propiedades mecánicas considerablemente. Es que en las siguientes secciones se analizó si las mismas CNFs, pueden realizar el mismo efecto anterior, pero esta vez con pulpa industrial y no blanqueada, KLB.

6.5.1 Efecto de las CNFs sobre la capacidad de absorción de agua de papeles KLB

Al igual que con los papeles de pulpa blanqueada, se midió la capacidad de absorción de agua por medio de la porosidad Gurley y el ensayo Cobb (esta vez a 120 segundos, de acuerdo a lo establecido por FPC Papeles) de papeles con pulpa KLB, obteniendo los gráficos que se muestran en la Figura 46.

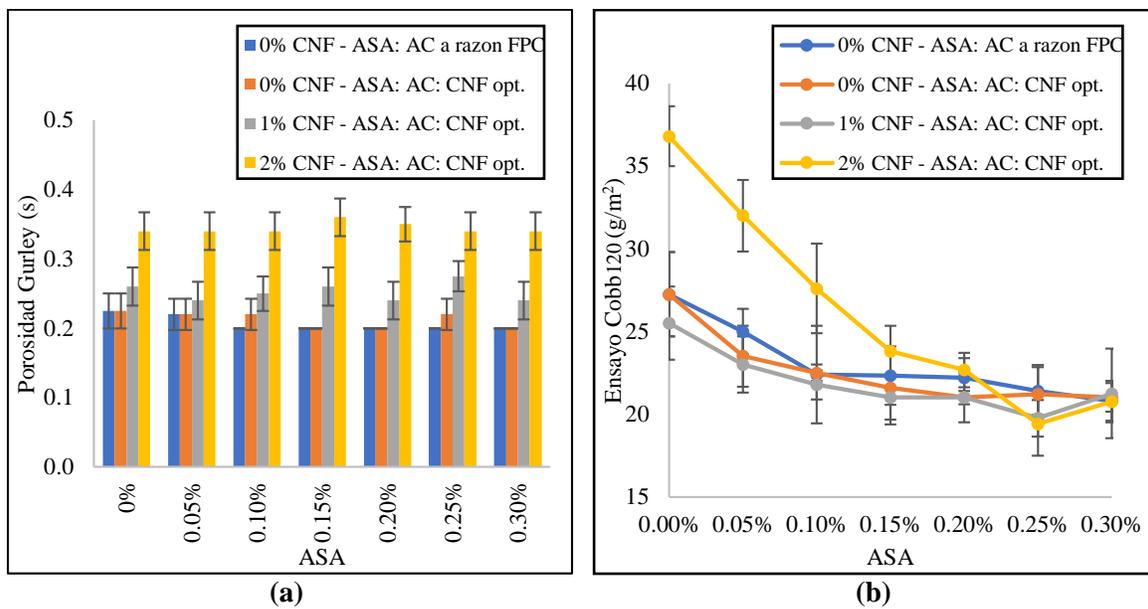


Figura 44 (a) Efecto de la dosificación de ASA sobre la porosidad Gurley y (b) ensayo Cobb120 de papeles de pulpa KLB.

Se observó que al igual que con los papeles de pulpa blanqueada, la porosidad Gurley aumentó al adicionar nanofibras de celulosa a los diferentes grados de encolado analizados (Figura 44a), esto porque las CNFs cubrieron los poros o huecos presentes en papel dificultando así el paso del aire a través de él (González *et al.*, 2012). Sin embargo, el efecto de la adición de nanofibras de celulosa sobre la porosidad Gurley en papeles KLB fue casi 3 veces menor que sobre los papeles de pulpa blanqueada. Esto último se debe porque las nanofibras de celulosa no pudieron generar enlaces con las fibras que contienen lignina, causando así solo una unión entre las mismas CNFs, haciendo que el cubrimiento de los poros de los papeles KLB sea poco efectivo con respecto a los papeles de pulpa blanqueada. Otra observación interesante que se observa en la Figura 44a es que no se encontraron diferencias estadísticamente significativas para los papeles encolados con ASA a los diferentes niveles de dosificación de nanofibras de celulosa sobre la matriz KLB a un 95% de confianza, lo cual reafirma aún más lo que se observó en los papeles de pulpa blanqueada y lo postulado en literatura, sobre que el encolado solamente modifica la constitución química de las fibras y no la morfología ni el empaquetamiento molecular que tendrán en el papel (Merisalo, 2009), con inclusive otro polímero incluido, como lo es la lignina.

La poca flexibilidad estudiada al encolar con ASA sobre los papeles de pulpa blanqueada y sin nanofibras de celulosa, son una tendencia que no se observó para los provenientes de pulpa KLB (Figura 44b), ya que este poco control del grado de encolado con ASA generado por el paso de papeles muy poco hidrofóbicos a excesivamente hidrofóbicos, se debe principalmente a los altos valores iniciales de absorción de agua (indicados por el ensayo Cobb120) de una matriz papelera que en su totalidad es hidrofílica. Dado que en la matriz de pulpa KLB se tiene en su amplia mayoría fibras unidas a un polímero hidrofóbico (lignina), se provoca que el encolado sea mucho más moderado al ir aumentando la dosificación de ASA sobre estos, haciendo que la lignina actué como una especie de controlador del grado de encolado en los papeles e inclusive inhibiendo el efecto encolante que genera el ASA, ya que a valores superiores de 0.05%, no se encuentran diferencias estadísticamente significativas para el ensayo Cobb120 de los papeles KLB con un 95% de confianza.

Una tendencia similar a lo descrito anteriormente se apreció al adicionar un 1% de CNFs sobre la matriz papelera, ya que no se encontraron diferencias estadísticamente significativas con las curvas a 0% CNFs. Sin embargo, al aumentar la dosificación de CNFs a un 2%, se observó un aumento de hasta un 40% en la absorción de agua sobre los papeles a bajas dosificaciones de ASA (0%). Esto último ocurrió porque, las CNFs utilizadas son hidrofílicas, por lo que el aumento en la absorción de agua de los papeles, se debió a que las mismas CNFs están reteniéndola, perjudicando así el ensayo Cobb tal como se mencionó anteriormente. Es por ello que bajo esta misma premisa, el aumento de la hidrofobicidad (disminución del ensayo Cobb) al aumentar la dosificación de ASA en los papeles a 2% de CNF, se debió solamente a que el ASA estuvo reaccionando con las nanofibras presentes cambiando su carácter hidrofílico a hidrofóbico (por la reacción de esterificación).

6.5.2 Efecto del encolado con ASA y CNFs sobre las propiedades mecánicas de papeles KLB

Tal como con los papeles de pulpa blanqueada, se midieron las propiedades mecánicas de índice de tensión y explosión, pero en papeles provenientes de pulpa KLB, registrándose ambos resultados en la Figura 45a y 45b.

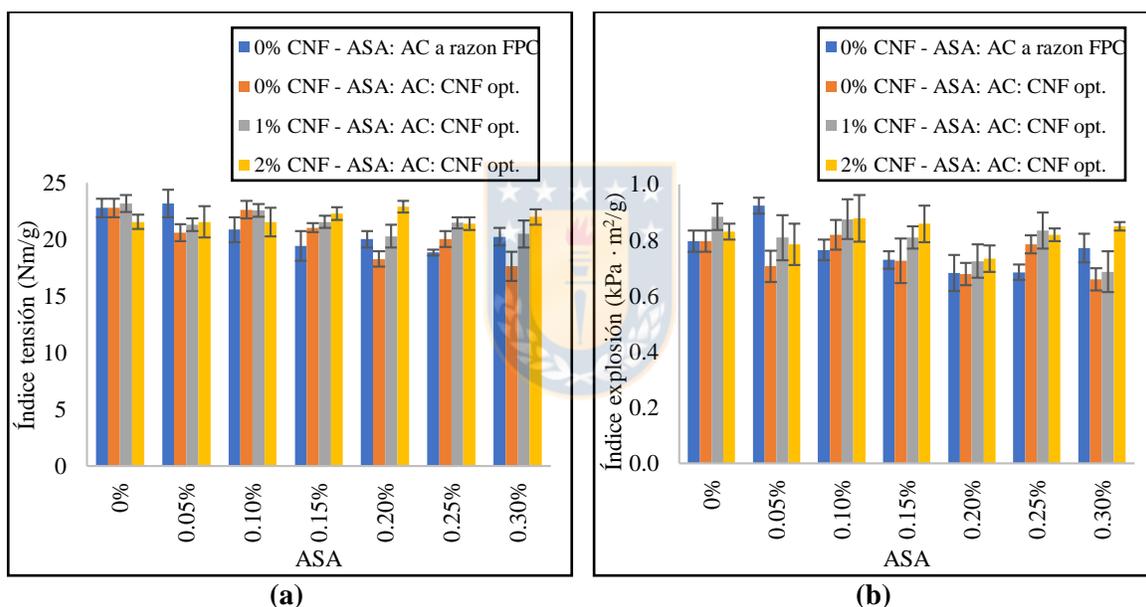


Figura 45 Efecto de la dosificación de ASA sobre la (a) resistencia a la tensión y (b) resistencia a la explosión de papeles de pulpa KLB.

Se realizó un análisis estadístico de ANOVA simple al índice de tensión y de explosión para determinar a través de una prueba de múltiples rangos, que datos son estadísticamente iguales para cada nivel de dosificación de CNFs y grado de encolado estudiado, indicando que no se pudo concluir sobre si hay datos que son o no estadísticamente iguales para ambas propiedades mecánicas, ya que los supuestos estadísticos para la realización del ANOVA simple no se cumplen, lo cual imposibilita afirmar sobre la igualdad estadística de los datos. Esta imposibilidad de poder determinar si el encolado con ASA o la dosificación de CNFs afectó las propiedades mecánicas del papel KLB, se atribuye principalmente al bajo grado de refinado que tenía la pulpa (Anexo C Figura C.1b). Esto porque una baja refinación de la pulpa repercute en una baja cantidad de enlaces entre fibras y nanofibras que podrían formarse para reforzar el papel. Además, sumado a que las fibras contienen lignina, la cual actúa como polímero protector que impide la formación de enlaces puentes de hidrogeno, hace que la nanofibras estén presentes en la matriz papelera (como se observó en la Figura 44a de porosidad

Gurley), pero sin cumplir ninguna función reforzante. Esta conclusión obtenida además es ratificada por estudios observados en literatura, donde se muestra que al aumentar el grado de refinación de las pulpas no blanqueadas con nanofibras de celulosa, si se es capaz de reforzar las propiedades mecánicas de los papeles formados (Fica, 2015; Vallejos *et al.*, 2016; Guan *et al.*, 2018).



7 Conclusiones

El tiempo de almacenamiento de la emulsión de ASA usada para encolar papeles se mantuvo mediante la adición de nanofibrillas de celulosa (CNFs). Para esto, se requirió de una cantidad muy baja de CNF (ASA: CNF=1:0.0033), ya que si es mayor, se produce una competencia por el estabilizador de la emulsión, almidón catiónico. No obstante, cabe señalar que errores experimentales y limitantes de experimentación, eventualmente se deberían considerar en futuro trabajos, para afinar y confirmar el óptimo encontrado. El efecto negativo de iones metálicos positivos presentes en el agua empleada para la emulsión, tales como el calcio, y el aumento de la temperatura de la emulsión, especialmente sobre los 40°C, fue levemente disminuido por el uso de CNFs en la producción de la emulsión.

La adición de CNFs sobre la matriz papelera permitió que la capacidad de absorción de agua de los papeles blancos se vea disminuida, debido a la capacidad que tuvieron de formar redes interfibrilares con las fibras, disminuyendo así la permeabilidad del líquido entregada por la porosidad Gurley. Esto último permitió un mayor grado de control y flexibilidad a la hora de encolar con ASA, tal como se observó con el ensayo Cobb₁₅.

El encolado con ASA generó una disminución de las propiedades mecánicas estudiadas, pero que con el uso de las CNFs sobre la matriz papelera, se logró mantener por un mayor rango a la hora de encolar. De este mismo modo, el uso de las CNFs también causó un aumento ponderado de dichas propiedades al dosificar CNFs sobre la matriz papelera, aumentando el refuerzo en hasta un 60% y un 116% el índice de tensión y explosión, respectivamente.

Finalmente, el uso de las nanofibras de celulosa sobre la pulpa Kraft Linerboard (KLB) perjudicó las propiedades de absorción de agua, porque causó un aumento del ensayo Cobb₁₂₀ de los papeles encolados, debido a que las CNFs únicamente interactuaron con el agua logrando la retención de esta sobre el papel. Asimismo, este desacople entre las CNFs y las fibras de pulpa KLB, también se vio reflejado sobre las propiedades mecánicas, ya que la adición de estas no provocaron ninguno efecto sobre los papeles formados, debido a que no pudieron formar redes interfibrilares con las fibras no blanqueadas.

8 Bibliografía

Abril, A., & Mogollón, G. (2012). Química del papel. *Zanuttini M. organizador. Reciclado celulósico. Santa Fé: Argentina Riadycip*, 303-19.

Albornoz-Palma, G., Betancourt, F., Mendonça, R. T., Chinga-Carrasco, G., Pereira, M. (2020). Relationship between rheological and morphological characteristics of cellulose nanofibrils in dilute dispersions. *Carbohydrate Polymers*, 115588.

Andresen, M., Johansson, L. S., Tanem, B. S., & Stenius, P. (2006). Properties and characterization of hydrophobized microfibrillated cellulose. *Cellulose*, 13(6), 665-677.

Arbatan, T., Zhang, L., Fang, X., Shen, W. (2012). Cellulose nanofibers as binder for fabrication of superhydrophobic paper. *Chemical engineering journal*, 210, 74-79.

Ashish, K., Bhardwaj, N. K., Singh, S. P. (2019). Cationic starch and polyacrylamides for alkenyl succinic anhydride (ASA) emulsification for sizing of cellulosic fibers. *Cellulose*, 26(18), 9901-9915.

Bai, L., Huan, S., Xiang, W., & Rojas, O. J. (2018). Pickering emulsions by combining cellulose nanofibrils and nanocrystals: Phase behavior and depletion stabilization. *Green chemistry*, 20(7), 1571-1582.

Baidya, A., Ganayee, M. A., Jakka Ravindran, S., Tam, K. C., Das, S. K., Ras, R. H., & Pradeep, T. (2017). Organic solvent-free fabrication of durable and multifunctional superhydrophobic paper from waterborne fluorinated cellulose nanofiber building blocks. *Acs Nano*, 11(11), 11091-11099.

Bergvall, N. (2013). Optimizing the cost efficiency for internal sizing of kraftliner paper grades.

Bindra, H., & Jones, B. G. (2010). Criticality Concept of Uranium-Based Colloidal Assembly. *Transactions of the American Nuclear Society*, 103, 264-266.

Binks, B. P. (2002). Particles as surfactants-similarities and differences. *Current opinion in colloid & interface science*, 7(1-2), 21-41.

Boufi, S., González, I., Delgado-Aguilar, M., Tarrès, Q., Pèlach, M. À., & Mutjé, P. (2016). Nanofibrillated cellulose as an additive in papermaking process: A review. *Carbohydrate polymers*, 154, 151-166.

Cadena Chamorro, E. M. (2009). *Estudio del refinado de pastas de papel utilizando métodos biotecnológicos (enzimas)*. Universitat Politècnica de Catalunya.

Chakraborty, A., Sain, M., & Kortschot, M. (2006). Reinforcing potential of wood pulp-derived microfibrils in a PVA matrix. *Holzforschung*, 60(1), 53-58.

Chávez-Pacheco, J. L., Yee, S., Zentella, M. C., & Marván, E. E. (2004). Celulosa bacteriana en *gluconacetobacter xylinum*: biosíntesis y aplicaciones. *Tip Revista Especializada en Ciencias Químico-Biológicas*, 7(1), 18-25.

Chinga-Carrasco, G. (2011). Cellulose fibres, nanofibrils and microfibrils: the morphological sequence of MFC components from a plant physiology and fibre technology point of view. *Nanoscale research letters*, 6(1), 417.

Costa, A. L. R., Gomes, A., Tibolla, H., Menegalli, F. C., & Cunha, R. L. (2018). Cellulose nanofibers from banana peels as a Pickering emulsifier: High-energy emulsification processes. *Carbohydrate polymers*, 194, 122-131.

de Lera Santín, A. (2011). *Aplicaciones enzimáticas en procesos de conservación y restauración de obras de arte. Consolidación de celulosa*. Servicio Editorial de la Universidad del País Vasco/ Euskal Herriko Unibertsitatearen Argitalpen Zerbitzua.

Débia, E. (2018). Éxito total: Más de 5 mil personas asistieron a expo Latinpack Chile 2018. *Revista del Envase y Embalaje de Chile*, Edición 01, pp. 50-52.

Delgado-Aguilar, M., Gonzalez, I., Pèlach, M. A., De la Fuente, E., Negro, C., & Mutjé, P. (2015). Improvement of deinked old newspaper/old magazine pulp suspensions by means of nanofibrillated cellulose addition. *Cellulose*, 22(1), 789-802.

Delgado-Aguilar, M., Recas, E., Puig, J., Arbat, G., Pereira, M., Vilaseca, F., & Mutje, P. (2015). Addition of nanofibrillated cellulose to the Stone groundwood suspensions and on surface: a good alternative to classic beating process. *Maderas: Ciencia y Tecnologia*, 17(2), 293-304.

Delgado Aguilar, M. (2015). Nanotecnología en el sector papelerero: mejoras en calidad y permanencia de las fibras de alto rendimiento y secundarias en una economía circular mediante el uso de nanofibras y el refino enzimático.

Ding, P., Liu, W., & Zhao, Z. (2011). Roles of short amine in preparation and sizing performance of partly hydrolyzed ASA emulsion stabilized by Laponite particles. *Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 384(1-3), 150-156.

Dostie, D. R., & Nowicki, R. J. (2002). *U.S. Patent No. 6,346,554*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.

Dufresne, A. (2017). *Nanocellulose from nature to high performance tailored materials*. Walter de Gruyter GmbH & Co KG.

Ek, M., Gellerstedt, G., & Henriksson, G. (Eds.). (2009). *Wood chemistry and biotechnology* (Vol. 1). Walter de Gruyter.

Evans, D. F., & Wennerström, H. (1999). *Colloidal domain*. Wiley-Vch.

Fardim, P. (2002). Papel e Quimica de Superficie-Parte I-A Superficie da Fibra e a Quimica da Parte Úmida” *O Papel, São Paulo*, (4), 97-107.

Fica, A. (2015). Obtención de celulosa nanofibrilada (CNF) a partir de los finos generados durante el reciclado de papel.

Friberg, S., Jansson, P. O., & Cederberg, E. (1976). Surfactant association structure and emulsion stability. *Journal of Colloid and Interface Science*, 55(3), 614-623.

Gallardo, P. (2019). Recubrimiento de papeles con nanofibrillas de celulosa modificadas para aumentar la hidrofobicidad superficial.

Garay, M. (2018). Efecto de la adición de Anhídrido Alquenil Succínico (ASA) sobre nanofibras de celulosa (CNF): de hidrófilas a hidrófobas.

- García, O., Torres, A. L., Colom, J. F., Pastor, F. I. J., Díaz, P., & Vidal, T. (2002). Effect of cellulose-assisted refining on the properties of dried and never-dried eucalyptus pulp. *Cellulose*, 9(2), 115-125.
- Gigac, J., Kuna, V., & Schwartz J. (1995). Effects of fibers and fillers on the optical and mechanical characteristics of paper. *Tappi Journal*, 78, 162-162.
- Goi, Y., Fujisawa, S., Saito, T., Yamane, K., Kuroda, K., & Isogai, A. (2019). Dual Functions of TEMPO-Oxidized Cellulose Nanofibers in Oil-in-Water Emulsions: A Pickering Emulsifier and a Unique Dispersion Stabilizer. *Langmuir*, 35(33), 10920-10926.
- Gong, B., Liu, W., Chen, X., Tan, H., Zhang, X., Wang, H., ... & Song, Z. (2017). Stabilizing alkenyl succinic anhydride (ASA) emulsions with starch nanocrystals and fluorescent carbon dots. *Carbohydrate polymers*, 165, 13-21.
- González, C. (2014). Mojabilidad: medición del ángulo de contacto por el método de la gota cautiva.
- González, I., Boufi, S., Pèlach, M. A., Alcalà, M., Vilaseca, F., & Mutjé, P. (2012). Nanofibrillated cellulose as paper additive in eucalyptus pulps. *BioResources*, 7(4), 5167-5180.
- Guan, M., An, X., & Liu, H. (2019). Cellulose nanofiber (CNF) as a versatile filler for the preparation of bamboo pulp tissue paper handsheets. *Cellulose*, 26(4), 2613-2624.
- Haslach, H. W. (2000). The moisture and rate-dependent mechanical properties of paper: a review. *Mechanics of time-dependent materials*, 4(3), 169-210.
- Hinestroza, J., & Netravali, A. N. (Eds.). (2014). *Cellulose based composites: new green nanomaterials*. John Wiley & Sons.
- Hu, J., Tian, D., Renneckar, S., & Saddler, J. N. (2018). Enzyme mediated nanofibrillation of cellulose by the synergistic actions of an endoglucanase, lytic polysaccharide monoxygenase (LPMO) and xylanase. *Scientific reports*, 8(1), 1-8.
- Hubbe, M. A. (2007). Paper's resistance to wetting- A review of internal sizing chemicals and their effects. *BioResources*, 2(1), 106-145.
- Instituto Forestal. (2019). Anuario Forestal 2019. Recuperado de: <https://wef.infor.cl/>.
- Iotti, M., Gregersen, Ø. W., Moe, S., Lenes, M., (2011). Rheological studies of microfibrillar cellulose water dispersions. *Journal of Polymers and the Environment*, 19(1), 137-145.
- Isogai, A., Nishiyama, M., & Onabe, F. (1996). Mechanism of retention of alkenyl succinic anhydride (ASA) on pulp fibers at wet-end of papermaking. *Sen i Gakkaishi*, 52(4), 195-201.
- Izogai, A., Saito, T., & Fukuzumi, H. (2011). TEMPO-oxidized cellulose nanofibers. *nanoscale*, 3(1), 71-85.
- Kajanto, I., & Kosonen, M. (2012). The potential use of micro-and nanofibrillated cellulose as a reinforcing element in paper. *Journal of Science & Technology for Forest Products and Processes*, 2(6), 42-48.
- Kalashnikova, I., Bizot, H., Cathala, B., & Capron, I. (2011). New Pickering emulsions stabilized by bacterial cellulose nanocrystals. *Langmuir*, 27(12), 7471-7479.

- Kalia, S., Boufi, S., Celli, A., & Kango, S. (2014). Nanofibrillated cellulose: surface modification and potential applications. *Colloid and Polymer Science*, 292(1), 5-31.
- Katz, G., House, L. W., Alexander Sr, D. E., Sowers, S. L., & Marton, J. (2003) *U.S. Patent No. 6,540,877*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- Khoshkava, V. K. M. R., & Kamal, M. R. (2013). Effect of surface energy on dispersion and mechanical properties of polymer/nanocrystalline cellulose nanocomposites. *Biomacromolecules*, 14(9), 3155-3163.
- Kumar, A., Bhardwaj, N. K., & Singh, S. P. (2018). Sizing performance of alkenyl succinic anhydride (ASA) emulsion stabilized by polyvinylamine macromolecules. *Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 539, 132-139.
- Lam, S., Velikov, K. P., & Velev, O. D. (2014). Pickering stabilization of foams and emulsions with particles of biological origin. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 19(5), 490-500.
- Langevin, D. (2014). Rheology of adsorbed surfactant monolayers at fluid surfaces. *Annual review of fluid mechanics*, 46, 47-65.
- Li, H., Liu, W., Zhang, W., Qian, K., & Wang, H. (2013). Laponite and PAS costabilized ASA emulsion with high hydrolysis resistance and sizing efficiency. *Journal of Applied Polymer Science*, 129 (6), 3209-3218.
- Li, H., Liu, W., Zhang, W., Yin, G., Wang, H., & Wang, Z. (2013). Formation of particle coated fusiform droplets via lowering interphase tension with polyaluminum sulfate. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 34(10), 1316-1323.
- Lu, P., Liu, W., Wang, H., & Wang, Z. (2013). Using chitosan as sizing promoter of ASA emulsion stabilized by montmorillonite. *BioResources*, 8(4), 4923-4936.
- Martínez, B. (2014). Obtención de nano-fibras de celulosa a partir de corteza de Eucalyptus Globulus. *Memoria de título, Universidad de Concepción, Chile*.
- Martorana, E., Fischer, S., Kleemann, S. (2008). Control of particle size, stability and hydrolysis of ASA emulsions. *Wochenblatt fur Papierfabrikation*, 136(8), 392-+.
- Merisalo, J. P. (2009). Optimization of ASA emulsification in internal sizing of paper and board.
- Mokhothu, T. H., & John, M. J. (2015). Review on hygroscopic aging of cellulose fibres and their biocomposites. *Carbohydrate polymers*, 131, 337-354.
- Molina Tirado, L. B. (2007). Encolado interno del papel: breve reseña de la física y química de los agentes encolantes más relevantes en la actualidad. *Instituto nacional de tecnología industrial, Centro de Investigación para el Estudio de la Celulosa y el Papel*.
- Molina Tirado, L. B., Area, M. C., Velez, H. E. (2006). Estudio de tratamiento de encolado alcalino en pasta de fibra de bagazo de caña de azúcar respecto de los ciclos de uso. *IV Congreso Iberoamericano de Investigación en celulosa y papel, Santiago-Valdivia, Chile*.
- Montes Ruiz-Cabello, F. J. (2009). Efecto de la rugosidad y heterogeneidad superficial en fenómenos de mojado.

- Moutinho, I. M., Ferreira, P. J., & Figueiredo, M. L. (2007). Impact of surface sizing on inkjet printing quality. *Industrial & engineering chemistry research*, 46(19), 6183-6188.
- Muqet, M., Khalique, A., Qureshi, U. A., Mahar, R. B., Ahmed, F., Khatri, Z., ... & Brohi, K. M. (2018). Aqueous hardness removal by anionic functionalized electrospun cellulose nanofibers. *Cellulose*, 25(10), 5985-5997.
- MAURAT, D. E. C. (2014). Aprovechamiento de los Residuos Agrícolas provenientes del cultivo de Banano para obtener Nanocelulosa. *J. Chem. Inf. Model*, 77.
- Nedelcheva, M. P., & Stoilkov, G. V. (1978). Cationic starch adsorption by cellulose: I. *Journal of Colloid and Interface Science*, 66(3), 475-482.
- Neimo, L. (1999). Papermaking chemistry (Book 4). *Papermaking science and technology*.
- Nishiyama, M., Isogai, A., & Onabe, F. (1996). Structure of alkenyl succinic anhydride (ASA) components in ASA-sized papersheet. *Sen'i Gakkaishi*, 52(4), 180-188.
- Nishiyama, M., Isogai, A., & Onabe, F. (1996). Roles of reactive alkenyl succinic anhydride (ASA) in paper sizing. *Sen'i Gakkaishi*, 52(4), 189-194.
- Park, T. U., Lee, J. Y., Jo, H. M., & Kim, K. M. (2018). Utilization of cellulose micro/nanofibrils as paper additive for the manufacturing of security paper. *BioResources*, 13(4), 7780-7791.
- Pickering, S. U. (1907). Cxcvi.-emulsions. *Journal of the Chemical Society, Transactions*, 91, 2001-2021.
- Quian, K., Liu, W., Zhang, J., Li, H., Wang, H., & Wang, Z. (2013). Using urea to improve stability, sizing performance and hydrolysis resistance of ASA emulsion stabilized by Laponite. *Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 421, 125-134.
- Roberts, J. C. (Ed.). (1991). *Paper chemistry* (pp. 97-113). Glasgow and London: Blackie.
- Sáenz, M. A. R. C. O., Castro-Barquero, L., & Gonzalez-Calvo, J. (1991). Efecto del empaque y la temperatura de almacenamiento sobre la vida poscosecha y la calidad de los frutos de maracuyá amarillo (*Passiflora edulis* var. *flavicarpa*). *Agronomía costarricense*, 15(1/2), 79-83.
- Sandermann, H. W. (1968). Las industrias químicas de la madera y economía de estas industrias en América Latina, HW Sandermann. *Publicación miscelánea*. 59.
- Sato, A., Kabusaki, D., Okumura, H., Nakatani, T., Nabatsubo, F., & Yano, H. (2016). Surface modification of cellulose nanofibers with alkenyl succinic anhydride for high-density polyethylene reinforcement. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 83, 72-79.
- Seppänen, R. (2007). *On the internal sizing mechanisms of paper with AKD and ASA related to surface chemistry, wettability and friction*. (Doctoral dissertation, KTH).
- Sharma, A., Kakkar, S., Chauhan, V. S., Chakrabarti, S. K., & Varadhan, R. (2012). Efficacy of ASA sizing with agro-residue and recycled pulps using different fillers. *IPPTA Quart J Ind Pulp Paper Tech Assoc*, 24(3), 93-98.
- Shi, Y., Xiong, D., Chen, Y., Wang, H., & Wang, J. (2019). CO₂-responsive Pickering emulsions stabilized by in-situ generated ionic liquids and silica nanoparticles. *Journal of Molecular Liquids*, 274, 239-245.

Siró, I., & Plackett, D. (2010). Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review. *Cellulose*, 17(3), 459-494.

Sjöström, E., & Alén, R. (Eds.). (2013). *Analytical methods in Wood chemistry, pulping, and papermaking*. Springer Science & Business Media.

Spence, K. L., Venditti, R. A., Rojas, O. J., Habibi, 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.

Sridach, W., & Paladsongkhram, R. (2014). IMPROVEMENT OF HARDWOOD KRAFT PAPER WITH NARROW-LEAVED CATTAIL FIBER, CATIONIC STARCH AND ASA. *Cellulose Chemistry and Technology*, 48(3-4), 375-383.

Sun, B., Hou, Q., Liu, Z., He, Z., & Ni, Y. (2014). Stability and efficiency improvement of ASA in internal sizing of cellulosic paper by using cationically modified cellulose nanocrystals. *Cellulose*, 21(4), 2879-2887.

Svagan, A. J., Musyanovych, A., Kappl, M., Bernhardt, M., Glasser, G., Wohnhaas, C., ... & Landfester, K. (2014). Cellulose nanofiber/nanocrystal reinforced capsules: A fast and facile approach toward assembly of liquid-core capsules with high mechanical stability. *Biomacromolecules*, 15(5), 1852-1859.

TAPPI. (2000) T248 sp-00: *Laboratory beating of pulp (PFI mil method)*.

TAPPI. (2001) T494 om-01: *Tensile properties of paper and paperboard*.

TAPPI. (2002) T205 om-88: *Forming handsheets for physical test of pulp*.

TAPPI. (2002) T403 om-02: *Bursting strength of paper*.

TAPPI. (2002) T460 om-02: *Air resistance of paper (Gurley method)*.

TAPPI, T. 441 om-04, 2004, “. *Water absorptiveness of sized (non-bibulous) paper, paperboard, and corrugated fiberboard (Cobb test)*,” *Technical Association of Pulp and Paper Industry, Norcross, GA*.

Tan, H., Liu, W., Yu, D., Li, H., Hubbe, M. A., Gong, B., ... & Li, G. (2014). ASA-in-water emulsions stabilized by laponite nanoparticles modified with tetramethylammonium chloride. *Chemical Engineering Science*, 116, 682-693.

Tominaga, Y., & Shibahara, Y. (1978). *U.S. Patent No. 4,115,331*. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.

Vallejos, M. E., Felissia, F. E., Area, M. C., Ehman, N. V., Tarrés, Q., & Mutjé, P. (2016). Nanofibrillated cellulose (CNF) from eucalyptus sawdust as a dry strength agent of unrefined eucalyptus handsheets. *Carbohydrate polymers*, 139, 99-105.

Walstra, P. (1983). *Encyclopedia of emulsion technology*. Marcel Dekker, New York, 1, 57.

Wang, F., Wu, Z., & Tanaka, H. (1999). Preparation and sizing mechanisms of neutral rosin size II: functions of rosin derivatives on sizing efficiency. *Journal of wood science*, 45(6), 475-480.

Wang, H., Liu, W., Zhou, X., Li, H., & Qian, K. (2013). Stabilization of ASA-in-water emulsions by Laponite modified with alanine. *Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 436, 294-301.

Winuprasith, T., & 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.

Winuprasith, T., & Suphantharika, M. (2015). Properties and stability of oil-in-water emulsions stabilized by microfibrillated cellulose from mangosteen rind. *Food Hydrocolloids*, 43, 690-699.

Yuan, Z., & Wen, Y. (2018). Enhancement of hydrophobicity of nanofibrillated cellulose through grafting of alkyl ketene dimer. *Cellulose*, 25(12), 6863-6871.

Zanuttini, M. (2012). *Reciclado celulósico* (1a ed.). Red Iberoamericana para la Revalorización del Reciclado Celulósico.

Zhang, H., Kannangara, D., Hilder, M., Ettl, R., & Shen, W. (2007). The role of vapour deposition in the hydrophobization treatment of cellulose fibres using alkyl ketene dimers and alkenyl succinic acid anhydrides. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 297(1-3), 203-210.

Zhang, Y. H. P., Himmel, M. E., & Mielenz, J. R. (2006). Outlook for cellulose improvement: screening and selection strategies. *Biotechnology advances*, 24(5), 452-481.

Zhang, Y., Wu, J., Wang, B., Sui, X., Zhong, Y., Zhang, L., ... & Xu, H. (2017). Cellulose nanofibrils-reinforced biodegradable polymer composites obtained via a Pickering emulsion approach. *Cellulose*, 24(8), 3313-3322.



9 Anexo

Anexo A Metodología detallada para la caracterización de las CNFs

A.1 Viscosidad intrínseca en cuproetilendiamina (CED)

La viscosidad intrínseca de las nanofibras de celulosa se determina gráficamente a través de dos parámetros: la viscosidad inherente y reducida. Estas últimas se relacionan por medio de la concentración c y de los tiempos de flujo requerido para que el volumen determinado de disolución pase a través del tubo capilar del viscosímetro el cual se compara con un tiempo de flujo t_0 correspondiente a un solvente (Martínez, 2014). Las ecuaciones A.1, A.2, A.3 y A.4 son las utilizadas para calcular la viscosidad relativa, específica, reducida e inherente respectivamente.

$$\eta_{rel} = \frac{t}{t_0} \quad (A.1)$$

$$\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1 \quad (A.2)$$

$$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{c} \quad (A.3)$$

$$\eta_{inh} = \frac{\ln(\eta_{red})}{c} \quad (A.4)$$

Al realizar un gráfico de viscosidad inherente en función de la concentración de la muestra con una línea de tendencia lineal, la exponencial del intercepto corresponderá a la viscosidad intrínseca, la cual se relaciona con el grado de polimerización al multiplicarla por 190. El grado de polimerización se relaciona con el largo de cadena, de acuerdo a la longitud de una molécula de glucosa. Sin embargo, se sabe que la celobiosa (dos moléculas de glucosa) mide alrededor de 1.03nm, por lo que el grado de polimerización al multiplicarlo por la longitud de una molécula de glucosa daría el largo de cadena. La Figura A.1 muestra la viscosidad inherente en función de la concentración de las CNFs.

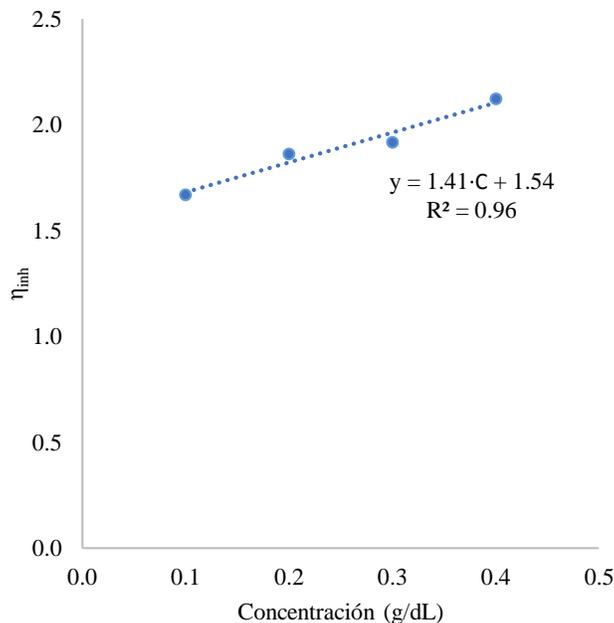


Figura A. 1 Efecto de la viscosidad inherente de las CNFs a medida que aumenta su concentración.

Anexo B Metodología detallada para la caracterización de la emulsión óptima

B.1 Cantidad de ASA hidrolizada

Una emulsión de ASA al 1% v/v se lleva a pH 8 con una solución de soda caustica 0.1 M a un tiempo determinado de emulsificado, registrándose este consumo. Dado que para la neutralización de 1 mol de ácido Alquenil succínico (ASA hidrolizado) se necesitan 2 moles de NaOH, la proporción de ASA hidrolizado se puede calcular a partir de la concentración y el volumen de hidróxido de sodio consumido y el peso molecular del ASA. Para la investigación, se utilizó Basoplast® 689, el cual tiene un peso molecular de 350.54g/mol de acuerdo lo entregado por la ficha técnica de seguridad. Las ecuaciones B.1 y B.2 detallan lo antes mencionado.

$$n_{ASA \text{ ácido}}(mol) = \frac{V_{NaOH}(mL) \cdot c_{NaOH}(mol/L)}{2000} \quad (B.1)$$

$$ASA \text{ hidrolizado } (\%) = \frac{n_{ASA \text{ ácido}}}{n_{ASA \text{ total}}} \quad (B.2)$$

B.2 Iones de agua de proceso y destilada

Se depositaron 10µL de una solución de silicona en isopropanol al 10% p/p sobre un disco de cuarzo y se dejó secando por 5 minutos con una lámpara de IR. Se midió 1mL de muestra y se le agregó 10µL de una solución estándar interno de Galio de 50mg/L. Finalmente se depositaron 10µL de la muestra sobre el disco siliconizado, se secó en la lámpara de IR por 5 minutos y se midió a través de espectroscopía de fluorescencia de rayos X de reflexión total (TXRF) por 2000 segundos.



Figura B. 1 Equipo TXRF S4 T-STAR del Departamento de Análisis Instrumental de la Facultad de Farmacia.

Los iones metálicos que más significativos en cuanto a cantidad, son los que se muestran en la Tabla B.1.

Tabla B. 1 Iones metálicos presentes en el agua destilada y agua de proceso.

Metal ions	Distilled water (ppm)	Process water (ppm)
S ²⁻	0	18.28
Ca ²⁺	0.73	14.17
K ⁺	0.28	3.60
Fe ²⁺	0.25	0.22
Ni ²⁺	0.14	0.14
Ag ⁺	0.10	0.05
Mn ²⁺	0.01	0.04

Anexo C Metodología detallada sobre la papelería

C.1 Drenabilidad de pulpas

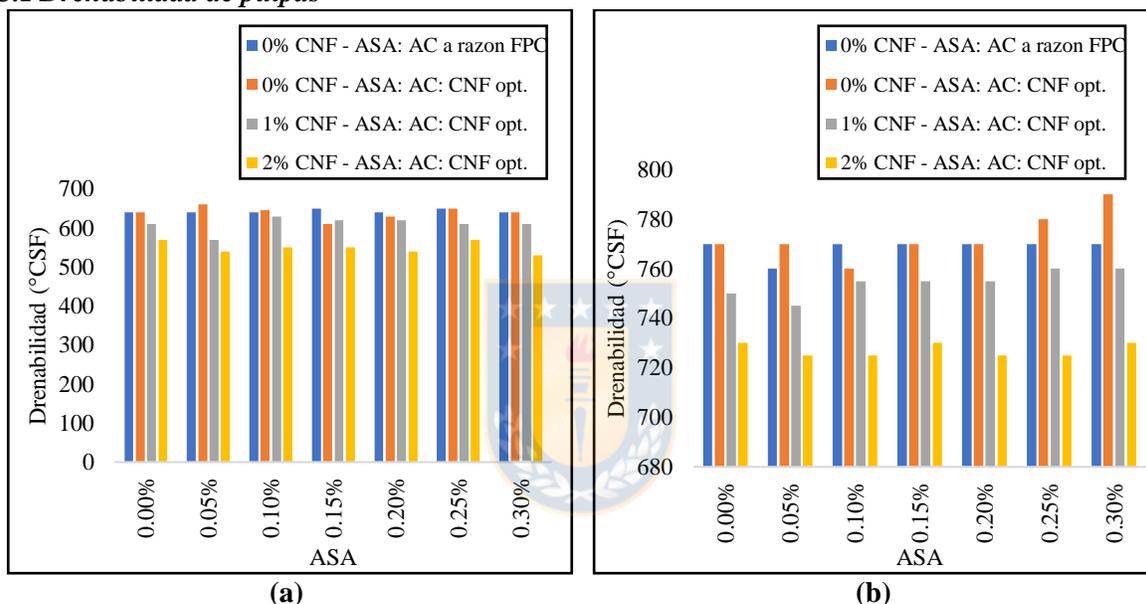


Figura C. 1 Efecto de la dosificación de ASA sobre la drenabilidad de la pulpa (a) blanqueada y (b) KLB.

C.2 Ensayo Cobb

El ensayo Cobb consiste en preparar la hoja de tamaño adecuado y dejarla por un tiempo mínimo de 4 horas climatizando (H: $50 \pm 2\%$, T: $23 \pm 1^\circ\text{C}$). Pasadas las 4 horas, estas se pesan en una balanza de precisión de 1mg, para luego colocarlas en la placa base del dispositivo que se muestra en la Figura C.2.



Figura C. 2 Instrumentos de medición para los ensayos Cobb del Laboratorio de Productos Forestales.

El papel se deja en la parte inferior del anillo. Se aprieta el anillo para sujetar la hoja sobre una porción de papel de 100cm², para luego verter 100mL de agua sobre el anillo que tiene la hoja de papel. Se espera un tiempo determinado, dependiendo del tipo de muestra analizada, es decir, para la prueba Cobb₆₀, el tiempo máximo de duración será de 60 segundos a diferencia de la prueba Cobb₁₈₀₀ donde son 1800 segundos. Cuando falten 15 segundos para que termine la prueba, se retira el agua y se suelta el anillo rápidamente. El papel se coloca sobre un papel secante con la el lado de prueba apuntando hacia arriba. Pasados el tiempo de medición máximo, se coloca otro papel absorbente, pero esta vez sobre la hoja de papel y se elimina el exceso de agua utilizando un rodillo de mano específico con una superficie de metal suave y un peso de 10kg. Se usan dos rodamientos (adelante y atrás) sin ninguna presión sobre la hoja. Finalmente el papel se vuelve a pesar y la absorción de agua se calcula como la diferencia de peso de antes y después de la prueba.

C.3 Ángulo de contacto

La medición del ángulo de contacto se hizo en el equipo Drop Shape Analyzer - DSA25 – KRÜSS GmbH. Una gota de 1mL ± 0.1µL se dejó caer sobre el papel con un tiempo de reposo de 8 segundos, período en el cual se tomaron fotografías con una cámara de alta resolución y por medio del software del equipo se midió el ángulo de contacto promedio visto. A cada papel se hizo le una repetición de tres veces.



Figura C. 3 Equipo Drop Shape Analyzer - DSA25 – KRÜSS GmbH del Laboratorio de Materiales Híbridos y Polímeros del DIMAT.

C.4 Porosidad Gurley

La porosidad es el grado de permeabilidad al paso del aire correspondiente al volumen de los poros que podrían ser llenados con un fluido. Estos poros pueden comunicarse entre ambas caras o por un solo lado. La porosidad Gurley determina el tiempo que demora en pasar un volumen de determinado de aire (100cm^3) a través de una determinada superficie de papel. La porosidad Gurley se hizo en un Gurley 4190 S-P-S Tester Softness Porosity con 5 muestras.



Figura C.4 Gurley 4190 S-P-S Tester Softness Porosity del Laboratorio de Productos Forestales.

C.5 Índice de tensión

La medición del índice de tensión se hizo en un dinamómetro Alwetron TH-1. Se hicieron probetas de 15mm de ancho para colocarlas entre las mordazas del equipo con una separación de 10cm. Se llamó al programa del equipo ajustando distintos parámetros de tal forma que la ruptura se realice en un tiempo de 5 a 15 segundos. Cada medición constó de 10 lecturas de probetas.



Figura C. 5 Dinamómetro Alwetron TH-1 del Laboratorio de Productos Forestales.

C.6 Índice de explosión

La medición del índice de explosión se hizo en el equipo BF Perkins/Mullen Hydrostatic Tester. Se ajustó la hoja en el equipo de tal manera que el lado brillante de la hoja este mirando hacia la membrana. Cada ensayo consto de 10 lecturas, de las cuales se obtuvo el promedio de cada una.



Figura C. 6 BF Perkins/Mullen Hydrostatic Tester del Laboratorio de Productos Forestales.