



Trabajo Fin de Grado

Evaluación de derivados de residuos agrícolas como materiales de refuerzo en la producción de papel para embalaje a partir de fibras secundarias.

English title:

Evaluation of agricultural residues derivatives as reinforcement materials in the production of packaging paper from secondary fibres.

Autor

María Francés Gómez

Director

Pablo González Miguel
Alberto Gonzalo Callejo

Titulación del autor

Grado en Ingeniería de Tecnologías Industriales

Escuela de Ingeniería y Arquitectura / Universidad de Zaragoza
2022



DECLARACIÓN DE AUTORÍA Y ORIGINALIDAD

(Este documento debe remitirse a seceina@unizar.es dentro del plazo de depósito)

D./Dª. María Francés Gómez

en aplicación de lo dispuesto en el art. 14 (Derechos de autor) del Acuerdo de
11 de septiembre de 2014, del Consejo de Gobierno, por el que se
aprueba el Reglamento de los TFG y TFM de la Universidad de Zaragoza,

Declaro que el presente Trabajo de Fin de Estudios de la titulación de
Grado en Ingeniería de Tecnologías Industriales

(Título del Trabajo)

"Evaluación de derivados de residuos agrícolas como materiales de refuerzo en
la producción de papel para embalaje a partir de fibras secundarias."

es de mi autoría y es original, no habiéndose utilizado fuente sin ser
citada debidamente.

Zaragoza, 26 de enero de 2022

A handwritten signature in black ink, appearing to read "M. Francés Gómez".

Fdo: María Francés Gómez

EVALUACIÓN DE DERIVADOS DE RESIDUOS AGRÍCOLAS COMO MATERIALES DE REFUERZO EN LA PRODUCCIÓN DE PAPEL PARA EMBALAJE A PARTIR DE FIBRAS SECUNDARIAS.

RESUMEN.

La fibra reciclada de papel recuperado presenta peor comportamiento en algunas características si se compara con la fibra virgen procedente de madera. Para mejorar esas características de estos materiales reciclados, se suelen introducir en la producción industrial fibra virgen de madera y otros aditivos, siendo el más habitual el almidón, un producto de competencia con el sector alimentario. En este trabajo se va a estudiar la posible sustitución de este producto, por materiales obtenidos de dos residuos agrícolas, en concreto por pasta obtenida a partir de paja de trigo y de paja de arroz. Para ello se ha fabricado celulosa y nanocelulosa a partir de paja de ambos cereales, residuos agrícolas sin apenas alternativas de uso de valor añadido. Se emplearon distintos tratamientos solos, o combinados entre ellos, para elaborar, en mezclas con fibras secundarias, distintos tipos de papeles: deslignificación semiquímica con sosa, refinado, obtención de nanocelulosa y tratamiento de cizalladura. Los residuos agrícolas ya tratados se adicionaron a pasta húmeda de papel recuperado en distintos porcentajes (10% o 20% para celulosa y 3.5% o 7% para nanocelulosa) para la fabricación de papel. Posteriormente, se caracterizaron estos papeles fabricados para estudiar la eficacia del proceso. Se confirmó que los papeles realizados con incorporación de pasta de residuos sin deslignificar presentaban características peores que el papel recuperado sin mezcla (blanco). Se encontró que la mejora más importante de las propiedades se daba con la adición del 7% de nanocelulosa al papel recuperado, en concreto de arroz, llegando a alcanzarse aumentos de hasta casi un 40% en alguna de las propiedades mecánicas. Se observó también que, junto con la mejora de estas propiedades mecánicas, se producía el empeoramiento de otras propiedades como la velocidad de desgote, que influye en la capacidad de producción de papel en fábricas. En todo caso, este efecto de reducción de la capacidad de drenar agua de una pasta es común a todos los agentes de refuerzo comerciales.

Tabla de contenido

1.	Introducción y objetivos.....	10
2.	Antecedentes	14
3.	Materiales y métodos.....	19
3.1.	Materias primas.....	19
3.2.	Descripción de los equipos experimentales y de análisis.	19
3.3.	Procedimientos experimentales.	19
3.3.1.	Procesado de las materias primas (paja).	19
3.3.2.	Elaboración de la pasta de fibra secundaria.....	22
3.3.3.	Elaboración de la disolución de retentivo.	23
3.3.4.	Elaboración de hojas de ensayo (formetas).	23
3.4.	Bloques experimentales.....	25
3.5.	Ensayos.....	26
3.5.1.	Schopper-Riegler.....	26
3.5.2.	Espesor.	27
3.5.3.	Gramaje.....	28
3.5.4.	Densidad.	28
3.5.5.	Permeancia al aire Gurley.	29
3.5.6.	Tracción.....	30
3.5.7.	Compresión SCT.	31
3.5.8.	Compresión CMT.	32
3.5.9.	Estallido.....	33
3.5.10.	Rasgado.....	34
3.5.11.	Fractura.....	35
3.5.12.	COBB 60".	35
3.5.13.	Microscopio electrónico de barrido.....	36
4.	Resultados	37
4.1.	Schopper-Riegler	40
4.2.	Densidad.....	41

4.3. Permeancia al aire Gurley.....	43
4.4. Resistencia a la tracción	44
4.5. Compresión SCT.....	48
4.6. Compresión CMT	49
4.7. Resistencia al estallido.....	51
4.8. Resistencia al rasgado	53
4.9. Tenacidad a la fractura	54
4.10. COBB 60”	55
5. Conclusiones	57
6. Bibliografía	60
7. Anexos	63
7.1. ANEXO I. Tipos y usos del papel.....	63
7.2. ANEXO II. Descripción de los equipos experimentales y de análisis.	65
7.2.1. Pulper	65
7.2.2. Equipo de dispersión de alta intensidad (Dispermat)	66
7.2.3. Formador	67
7.2.4. Secador	67
7.2.5. Equipo de molienda ultrafina	68
7.2.6. Digestor “batch”	69
7.3. ANEXO III. Aspecto hojas de ensayo.....	70
7.4. ANEXO IV. Pesos en la fabricación de las hojas de ensayo.....	74
7.5. ANEXO V. SEM.	77

Índice de figuras

Figura 1. Diagrama de bloques de trabajo	11
Figura 2. Objetivos 8, 12 y 15 de desarrollo sostenible de la ONU [1].	13
Figura 3. Modelo economía lineal vs economía circular [6].....	16
Figura 4. Pasta húmeda de papel recuperado en el pulper con un 10% de fibra.....	22
Figura 5. Equipo Schopper-Riegler	27
Figura 6. Comparador mecánico.....	28
Figura 7. Porosímetro Gurley	29
Figura 8. Máquina universal de ensayos Zwick Z005.....	30
Figura 9. Utillaje ensayos de tracción.....	30
Figura 10. Utillaje ensayos SCT.....	31
Figura 11. Compresómetro.	32
Figura 12. Acanaladora.	32
Figura 13. Equipo estallido Mullen.	33
Figura 14. Probeta de ensayo de rasgado.	34
Figura 15. Equipo ensayo COBB.	36
Figura 16. Resultados. Schopper-Riegler.	41
Figura 17. Resultados. Densidad.	42
Figura 18. Resultados. Permeancia al aire Gurley.....	43
Figura 19. Resultados. Módulo de Young.	45
Figura 20. Resultados. Alargamiento.	46
Figura 21. Resultados. Índice de resistencia a la tracción.	47
Figura 22. Resultados. Índice de resistencia a la compresión.	48
Figura 23. Resultados. Índice de resistencia al aplastamiento en plano.....	50
Figura 24. Resultados. Índice de resistencia al estallido.	52
Figura 25. Resultados. Índice de rasgado.	53
Figura 26. Resultados. Tenacidad a la fractura.....	54
Figura 27. Resultados. COBB 60".	56
Figura 28. Producción por tipo de papel en España (datos del año 2015) [19].....	64
Figura 29. Pulper.....	65
Figura 30. Dispermát.....	66
Figura 31. Formador.....	67
Figura 32. Secador.....	68
Figura 33. Masuko Supermasscolloider.	69
Figura 34. Hoja de ensayo grupo 1.....	70
Figura 35. Hoja de ensayo grupo 2.	70
Figura 36. Hoja de ensayo grupo 3.	70
Figura 37. Hoja de ensayo grupo 4.	70

Figura 38. Hoja de ensayo grupo 5	71
Figura 39. Hoja de ensayo grupo 6	71
Figura 40. Hoja de ensayo grupo 7	71
Figura 41. Hoja de ensayo grupo 8	71
Figura 42. Hoja de ensayo grupo 9	72
Figura 43. Hoja de ensayo grupo 10	72
Figura 44. Hoja de ensayo grupo 11	72
Figura 45. Hoja de ensayo grupo 12	72
Figura 46. Hoja de ensayo grupo 13	73
Figura 47. Hoja de ensayo grupo 14	73
Figura 48. Hoja de ensayo grupo 15	73
Figura 49. Grupo 1 (x100).....	77
Figura 50. Grupo 1 (x500).....	77
Figura 51. Grupo 2 (x1000).....	77
Figura 52. Grupo 2 (x100).....	77
Figura 53. Grupo 2 (x500).....	78
Figura 54. Grupo 2 (x1000).....	78
Figura 55. Grupo 3 (x100).....	78
Figura 56. Grupo 3 (x500).....	78
Figura 57. Grupo 3 (x1000).....	78
Figura 58. Grupo 4 (x100).....	78
Figura 59. Grupo 4 (x500).....	79
Figura 60. Grupo 4 (x1000).....	79
Figura 61. Grupo 5 (x100).....	79
Figura 62. Grupo 5 (x500).....	79
Figura 63. Grupo 5 (x1000).....	79
Figura 64. Grupo 6 (x100).....	79
Figura 65. Grupo 6 (x500).....	80
Figura 66. Grupo 6 (x1000).....	80
Figura 67. Grupo 7 (x100).....	80
Figura 68. Grupo 7 (x500).....	80
Figura 69. Grupo 7 (x1000).....	80
Figura 70. Grupo 8 (x100).....	80
Figura 71. Grupo 8 (x500).....	81
Figura 72. Grupo 8 (x1000).....	81
Figura 73. Grupo 9 (x100).....	81
Figura 74. Grupo 9 (x500).....	81
Figura 75. Grupo 9 (x1000).....	81
Figura 76. Grupo 10 (x100).....	81

Figura 77. Grupo 10 (x500).....	82
Figura 78. Grupo 10 (x1000).....	82
Figura 79. Grupo 11 (x100).....	82
Figura 80. Grupo 11 (x500).....	82
Figura 81. Grupo 11 (x1000).....	82
Figura 82. Grupo 12 (x100).....	82
Figura 83. Grupo 12 (x500).....	83
Figura 84. Grupo 12 (x1000).....	83
Figura 85. Grupo 13 (x100).....	83
Figura 86. Grupo 13 (x500).....	83
Figura 87. Grupo 13 (x1000).....	83
Figura 88. Grupo 14 (x100).....	83
Figura 89. Grupo 14 (x500).....	84
Figura 90. Grupo 14 (x1000).....	84
Figura 91. Grupo 14 (x5000).....	84
Figura 92. Grupo 14 (x20000).....	84
Figura 93. Grupo 15 (x100).....	84
Figura 94. Grupo 15 (x500).....	84
Figura 95. Grupo 15 (x1000).....	85
Figura 96. Grupo 15 (x5000).....	85
Figura 97. Grupo 15 (x20000).....	85

Índice de tablas

Tabla 1. Condiciones de operación del tratamiento enzimático.	21
Tabla 2. Ciclos de trabajo en el fomador.....	24
Tabla 3. Resultados I.	37
Tabla 4. Resultados II.	38
Tabla 5. Resultados III.	38
Tabla 6. Datos de las hojas de ensayo del grupo 1.	74
Tabla 7. Datos de las hojas de ensayo del grupo 2.	74
Tabla 8. Datos de las hojas de ensayo del grupo 3.	75
Tabla 9. Datos de las hojas de ensayo del grupo 4.	75
Tabla 10. Datos de las hojas de ensayo del grupo 5.	75
Tabla 11. Datos de las hojas de ensayo del grupo 6.	75
Tabla 12. Datos de las hojas de ensayo del grupo 7.	75
Tabla 13. Datos de las hojas de ensayo del grupo 8.	75
Tabla 14. Datos de las hojas de ensayo del grupo 9.	75
Tabla 15. Datos de las hojas de ensayo del grupo 10.	76
Tabla 16. Datos de las hojas de ensayo del grupo 11.	76
Tabla 17. Datos de las hojas de ensayo del grupo 12.	76
Tabla 18. Datos de las hojas de ensayo del grupo 13.	76
Tabla 19. Datos de las hojas de ensayo del grupo 14.	76
Tabla 20. Datos de las hojas de ensayo del grupo 15.	76

1. Introducción y objetivos

El presente trabajo, titulado “Evaluación de derivados de residuos agrícolas como materiales de refuerzo en la producción de papel para embalaje a partir de fibras secundarias”, ha sido desarrollado en el departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente de la Universidad de Zaragoza en colaboración con el Instituto Tecnológico de Aragón (ITAINNOVA).

El papel recuperado supone actualmente más del 50% de la materia prima que se emplea en el sector de la pasta y el papel. Si bien la utilización de estos materiales aumenta la sostenibilidad de este sector industrial, las fibras recicladas de papel recuperado tienen peor comportamiento en ciertas características que las obtenidas a partir de madera. Para mejorar las características de estos materiales reciclados, se suelen introducir en la producción cantidades de almidón; aunque el almidón usado es de grado industrial, en el terreno donde se ha cultivado maíz de uso industrial, podría haberse cultivado maíz u otro cultivo para uso alimentario. En este trabajo se va a estudiar la posible sustitución de este producto, por materiales obtenidos de un residuo agrícola, en concreto por pasta de paja de trigo y pasta de paja de arroz.

Los experimentos se dividieron en dos líneas de trabajo. Por un lado, a una parte de los residuos se les realizó un proceso de deslignificación. Una vez obtenida la pasta deslignificada, se subdividió en dos. Una parte fue usada para mezclarla con fibras recuperadas (fibras secundarias) directamente y otra parte para obtener nanofibras de celulosa (NFC), también denominadas bajo el nombre más genérico de nanocelulosa, y después mezclar esta con las fibras recuperadas. La idea de realizar estos bloques de experimentación es estudiar el efecto de incorporar la fibra virgen o la nanocelulosa procedente de los residuos y analizar la posible mejora en las propiedades del papel que pudiera sustituir el almidón por estos materiales. En la segunda línea de trabajo se utilizaron directamente los residuos, sin haber sido tratados mediante ningún proceso de deslignificación previo. La mitad de estos

residuos sufrieron además un tratamiento de cizalladura. De nuevo, se mezclaron estos residuos con las fibras recuperadas para obtener papel. El primer bloque experimental se llevó a cabo tanto con paja de trigo como de arroz, mientras que el segundo solo con una de ellas (trigo). En la *Figura 1* se puede observar un diagrama de bloques resumen del trabajo total.

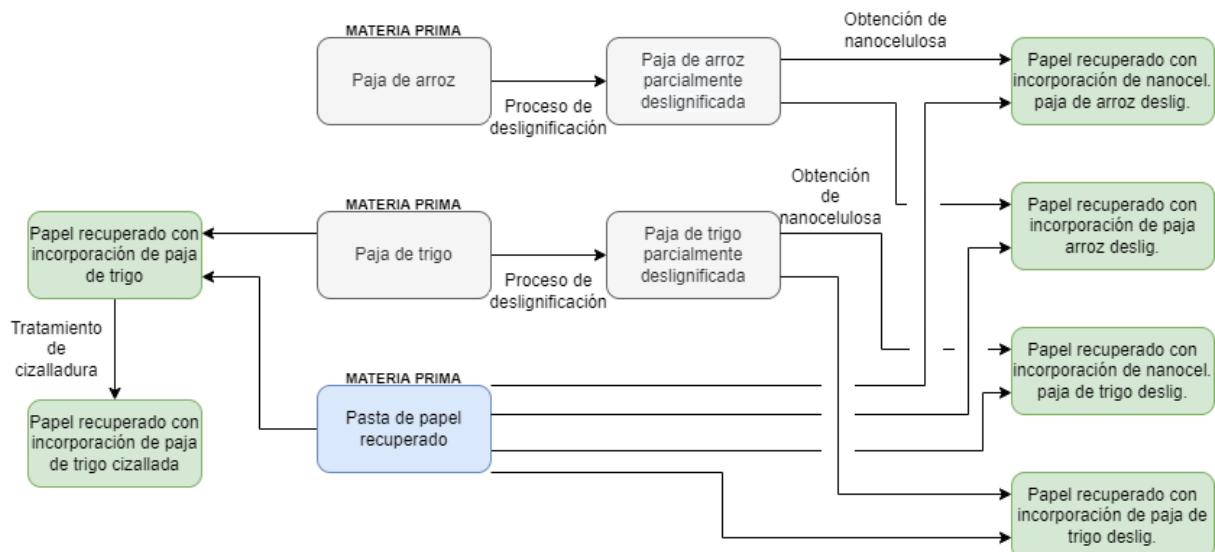


Figura 1. Diagrama de bloques de trabajo.

Una vez obtenidas las hojas de papel a partir de las mezclas de papel recuperado y residuos de paja tratados según los distintos procesos comentados, estas fueron sometidas a diferentes ensayos para caracterizarlas y ser comparadas con papel producido exclusivamente a partir de fibras secundarias.

En los diversos ensayos realizados se han evaluado las propiedades más importantes para los papeles para embalaje (industria del cartonaje). Para caracterizar las propiedades mecánicas se realizaron los siguientes ensayos: tracción (relacionada con la rotura de las cajas por fuerzas axiales de las cajas de cartón), compresión SCT (relacionada con la resistencia al apilamiento de los embalajes de cartón), compresión CMT (relacionada con la resistencia al aplastamiento del relleno ondulado de los embalajes), estallido (relacionada con la resistencia en caso de golpes), rasgado (relacionada con la rotura del embalaje

cuento se ha producido un desgarro en el mismo), tenacidad a la fractura (relacionada con la condición crítica de fractura súbita) y COBB 60" (relacionada con la capacidad de absorción de agua a través de la superficie del papel). Además, se realizaron otros ensayos para valorar otras propiedades como: grado de refino Schopper-Riegler o permeancia al aire Gurley, relacionadas con la capacidad de producción de las fábricas de papel; espesor, gramaje y densidad para caracterizar el resultado final del papel; y la observación de la hoja de ensayo con un microscopio electrónico de barrido para poder observar los detalles microscópicos del papel formado ya que el resto de ensayos son todos a nivel macroscópico.

Las principales aportaciones de este trabajo respecto de los otros estudios previamente realizados son:

- El uso de paja de arroz como residuo agrícola aplicado a la producción de papel.
- La extracción de nanocelulosa de los residuos agrícolas para su posterior uso, ya que no existe demasiada bibliografía al respecto. Con el uso de nanocelulosa se espera necesitar un porcentaje de adición mucho menor que con celulosa para la obtención de papeles con las mismas propiedades.
- Adicionar un residuo que no ha sufrido un proceso de deslignificación. Lo más interesante de esta parte es que durante este proceso de deslignificación se produce un residuo (licor negro), por lo que se evitaría su producción. El mayor problema es que la lignina puede impedir los enlaces de nanocelulosa y celulosa con otras moléculas, dificultando la creación de papel.

El principal objetivo de este trabajo es llevar a cabo un estudio preliminar sobre el efecto de la introducción de algunos residuos agrícolas, como son la paja de trigo y la paja de arroz, recogidos y pretratados, al proceso de producción de papel a partir de fibras secundarias. De esta forma, se llevaría a cabo un proceso más sostenible

al darle un nuevo uso a residuos agrícolas y se sustituiría parcialmente el uso de otros productos como el almidón que tiene competencia alimenticia por otro que no puede ser usado para otro fin. Además, con la mejora de las propiedades del papel reciclado, se conseguiría una menor dependencia de fibras de alta calidad (obtenidas directamente de la madera de los árboles), que son más necesarias para otros usos de mayor valor añadido.

Otro gran objetivo de este trabajo es establecer una primera aproximación sobre la adición de pasta sin deslignificar. Esta línea de trabajo tiene una gran incertidumbre sobre los resultados ya que no hay bibliografía previa. La mayor ventaja de esta técnica es que al evitar realizar el proceso de deslignificación, se eliminaría la producción de residuos y subproductos como el licor negro. Otro beneficio añadido podría ser la disminución del precio del papel ya que el papel recuperado tiene un alto coste mientras que la utilización de materias residuales, cuyo coste es mucho menor, podría contribuir en la fabricación de papel más barato incluso si no hubiera mejoras en el mismo, y se mantuvieran sus prestaciones.

De esta forma, este trabajo se alinea con los Objetivos de Desarrollo Sostenible de Naciones Unidas [1] número 8, 12 y 15, mostrados en la *Figura 2*.



Figura 2. Objetivos 8, 12 y 15 de desarrollo sostenible de la ONU [1].

2. Antecedentes

La industria papelera española es uno de los grandes productores europeos de papel y celulosa. En concreto, España es el quinto productor europeo de celulosa junto con Francia. Se trata de un importante sector de la economía española que produce 6,27 millones de toneladas de papel y 1,65 millones de toneladas de celulosa anualmente (datos del año 2020) [2].

La madera para fabricar papel en España procede en un 97% de plantaciones locales de eucalipto y pino, dedicadas a la producción de madera. A continuación, se fabrica la pasta de celulosa y papel, y el proceso finaliza con la transformación del papel en diversos productos. Tras su consumo, estos productos son reciclados en otras fábricas papeleras que producen a partir de estas fibras secundarias. En España, más del 70% del papel utilizado se recoge para su reciclaje, posicionando la industria papelera española como la segunda más recicladora de Europa en volumen después de la alemana (datos del año 2018) [3].

Además, este sector cuenta con una gran capacidad de innovación. Actualmente, cuenta con una amplia gama de productos (más de 500 variedades de papel), de los cuales el 30% no existía hace unos 30 años. Del mismo modo, se estima que, en 2030, el 40% de la producción del sector serán nuevos productos con nuevas prestaciones, incluyendo bioproductos aliados de las nuevas tecnologías, aún no disponibles en el mercado. En el *Anexo I* se amplía la información sobre tipos de papel y su uso.

Como se ha comentado previamente, en España, más del 70% del papel utilizado se recoge para su reciclaje. Aunque se pueda pensar que es posible reciclar todo tipo de papel, no es así. Esto se debe a que lo que realmente se recicla es la celulosa, principal material que conforma el papel. Entre los papeles que se puede reciclar están [4]:

- Periódicos y revistas
- Cajas y cartones (siempre que estén limpios)
- Folletos publicitarios
- Papel escrito y fotocopias

El reciclaje de cartón y papel aporta grandes beneficios para el medio ambiente, tanto económicos como sostenibles. Gracias al uso del papel reciclado se evitan:

- Emisiones de CO₂ durante su elaboración. ECODES señala que “por cada tonelada de papel que se recoge y se recicla se ahorran dos metros cúbicos de vertedero, 140 litros de petróleo, 50.000 litros de agua y la emisión de 900 kilos de dióxido de carbono (CO₂)”. De hecho, gracias al 71% de reciclaje de papel y cartón realizado en España, se consigue un ahorro de las emisiones en vertedero de más de 4,1 millones de toneladas de CO₂. [5]
- El excesivo consumo de energía. La fabricación de papel a partir de este material reciclado y no de celulosa puede llegar a reducir el coste energético hasta en un 60%.
- La generación de nuevos residuos, por lo que se fomenta la economía circular, dejando atrás el clásico modelo de producción lineal. En la *Figura 3* se puede ver una comparativa de cómo funciona el modelo de economía lineal frente al modelo de economía circular.



Figura 3. Modelo economía lineal vs economía circular [6].

A pesar de todas estas ventajas, el papel reciclado presenta un problema importante: no puede ser reciclado infinitas veces. A diferencia de otros materiales como el aluminio, 100% reciclabl e y que no pierde sus características en el proceso de reciclaje, pudiendo ser reciclado infinitamente sin perder calidad; el papel va perdiendo progresivamente sus características con cada reincorporación al proceso productivo. Se estima que, aproximadamente, la fibra de celulosa del papel puede volver a utilizarse al menos 25 veces sin perder apenas propiedades mecánicas [7].

La utilización de fibra reciclada disminuye la resistencia de la hoja final, debido a los múltiples procesos a los que ha sido sometida de forma previa. Por ejemplo, el aumento de la rigidez de las fibras producido durante las etapas de secado del papel reduce la capacidad de unión interfibrilar, cada vez que el papel es reciclado. Por otro lado, las sucesivas desintegraciones de papel recuperado provocan la acumulación de fibras cortas y finas, ya que los procedimientos mecánicos empleados producen cortes que reducen la longitud promedio de las fibras. Durante el reciclado se produce también la acumulación de cargas (caolín, pigmentos) que aumentan el gramaje, pero no la resistencia. En conclusión, debido al ciclo de reciclado se debilita la flexibilidad de las fibras, disminuye la capacidad de unión interfibrilar y se produce una pérdida de propiedades [8].

Debido a esta degradación de las fibras y por consiguiente del papel reciclado, el proceso productivo de papel a partir de fibras recicladas requiere la adición de un porcentaje de fibras vírgenes u otros aditivos que mejoren las propiedades mecánicas. Se denomina “fibra virgen” a aquella pasta de celulosa que se obtiene a partir de la madera de los árboles, sin sufrir ningún proceso de reutilización [9]. Uno de los aditivos más empleados en la producción de papel es el almidón, que actúa reforzando las uniones interfibrilares del papel, incrementando su resistencia. El problema de este aditivo es que se trata de un producto de competencia con el sector alimentario.

Actualmente, se están realizando muchos estudios para sustituir este producto, por otro tipo de materias primas no competitivas con la alimentación, como residuos agrícolas, o derivados de la lignina. También se han realizado estudios sobre la adición de nanofibras de celulosa (NFC) y las propiedades adicionales que confiere gracias a su gran rigidez y fuerza, unido a un bajo peso [10]. Las NFC pueden mejorar la calidad del papel y se ha comprobado en algunos estudios que la adición de pasta en suspensión aumenta las propiedades mecánicas del papel reciclado. Aun así, esta tecnología aún está en proceso de investigación y la producción a nivel industrial de NFC es muy limitada. El mayor inconveniente que presenta es el alto coste de producción debido a la gran cantidad de energía necesaria, la dificultad de producir nanocelulosa de tamaño homogéneo y los problemas asociados tanto al drenado del agua en la fabricación del papel, como al bombeo [11].

Otra razón por la que usar aditivos o materiales producidos a partir de residuos agrícolas al fabricar pasta a partir de papel recuperado es el elevado coste del mismo, llegando a ser de hasta más de 300 €/tonelada [12], que es superior al de la madera destinada a fabricar papel (menos de 50 €/tonelada) [13]. El problema del uso de madera radica en que, además de ser un recurso limitado, es más cara de procesar que las fibras recicladas y tiene un menor rendimiento. Por esta razón, el precio de la pasta de fibra de virgen aumenta considerablemente respecto al de la madera, llegando a costar 700-1200 €/tonelada. De esta forma, la utilización de

algún tipo de material residual como aditivo, un producto con un coste muy inferior, podría abaratar los costes de la producción del papel haciéndolo más rentable, incluso si no se llegaran a producir mejoras en la calidad del mismo.

Cabe mencionar que la obtención de celulosa y/o nanocelulosa de residuos agrícolas ya ha sido estudiada en algunos trabajos con residuos diferentes. En Brasil, Tibolla et al. estudiaron la obtención de NFC a partir de pieles de plátano [14] mediante tanto un tratamiento químico como uno enzimático, concluyendo que ambos son válidos para la obtención de NFC de este tipo de residuo. En Malasia, Lani et al. realizaron un estudio sobre el aislamiento, caracterización y aplicación de nanocelulosa procedente de residuos agrícolas proveniente de la industria de producción del aceite de palma (EFB) [15].

Este trabajo se va a centrar en el estudio del uso de residuos agrícolas como materiales que permitan incorporar fibra virgen al papel, y su posible uso como agentes reforzantes para la mejora de las propiedades del papel, en sustitución del almidón. En concreto, se usará paja de trigo y de arroz.

3. Materiales y métodos

3.1. Materias primas.

Las materias primas principales utilizadas para la realización de este trabajo son tres: paja de trigo, paja de arroz y fibras secundarias (cartón recuperado).

La paja de trigo procede de la localidad de Sobás (Huesca) y la paja de arroz fue cedida por Arroces Brazal (Zaragoza). Como materia prima para la preparación de la pasta de papel a partir de fibras secundarias, se utilizaron cajas de cartón ondulado de calidad 1.05.01 (según la norma UNE-EN 643:2014).

Por último, en la preparación de las hojas de papel, se utilizó como agente retentivo poliacrilamida catiónica (PAM-c) de nombre comercial Fennopol K 6330 T de KEMIRA.

3.2. Descripción de los equipos experimentales y de análisis.

Para la realización de este trabajo se utilizaron diversos equipos y analizadores. Algunos más específicos para la realización de papel son los siguientes: pulper, equipo de dispersión de alta intensidad (Dispermat), formador, secador, equipo de molienda ultrafina (Masuko Supermasscolloider) y digestor Batch. La descripción detallada de cada equipo se encuentra en el *Anexo II*.

3.3. Procedimientos experimentales.

3.3.1. Procesado de las materias primas (paja).

Como se puede observar en la *Figura 1*, los experimentos se dividieron en dos líneas de trabajo, por lo que el acondicionamiento de las materias primas de cada bloque fue distinto.

Siendo que el tamaño de las materias primas era demasiado grande para procesos que se realizarían posteriormente, inicialmente fue necesario llevar a cabo una reducción de su tamaño. Para ello se utilizó un equipo de corte.

A continuación, a parte de los residuos se les realizó un proceso de deslignificación. Para el tratamiento de deslignificación se usó como reactivo NaOH de Sigma-Aldrich de pureza 98%. La deslignificación se llevó a cabo en un digestor "batch" de acero inoxidable con aplicación de calor externo. Para ello, se mezcló 1.5 kg de paja, 43.5 kg de agua y 135 g de NaOH (9% de paja en peso) y se dejó reaccionar durante 3 horas a una temperatura de $98\pm1^{\circ}\text{C}$ y a presión atmosférica. Posteriormente, se separó el sólido (paja deslignificada) del líquido (licor negro) por gravedad y se lavó la paja con agua. Finalmente, se dejó secar la paja parcialmente deslignificada a temperatura ambiente. Este proceso se realizó para los dos materiales: arroz y trigo.

A continuación, para ambos materiales se llevó a cabo un tratamiento enzimático. En primer lugar, se adicionó agua caliente al pulper, debido a que la temperatura óptima del tratamiento se encuentra entre los $45\text{-}50^{\circ}\text{C}$. Después, se añadió este resto de la paja parcialmente deslignificada y se agitó hasta que toda ella estuvo completamente empapada. A continuación, se adicionó cierta cantidad (ver *Tabla 1*) de enzima S44 de Sertec20, una combinación de endo 1,4- β -D-glucanasa y endo 1,4-xilanasa, con una micropipeta. Finalmente, la mezcla se dejó reaccionar durante dos horas y media con una temperatura aproximada de 45°C y una agitación constante de 750 rpm.

Tabla 1. Condiciones de operación del tratamiento enzimático.

	Paja de trigo	Paja de arroz
Consistencia (%)	9	8.5
Dosis enzima (kg/t)	2	2
Volumen enzima (μL)	1504	1200
Tiempo de reacción (h)	2.5	2.5
Temperatura (°C)	40-47	40-44

Para el tratamiento de refino en diferentes intensidades, la pasta obtenida del tratamiento enzimático fue procesada en el equipo “Masuko Supermasscolloider”. Puesto que el equipo debía operar en continuo se diluyó la pasta hasta una consistencia (contenido en sólidos) del 0,6% aproximadamente, asegurando así un flujo de pasta suficiente para el buen funcionamiento de la instalación. El modo de trabajo fue el siguiente: se introdujo la pasta por la parte superior del equipo y se hizo pasar por el espacio existente entre dos muelas. Con el objetivo de realizar un refino que permita obtener fibras para la correcta formación de papel, se realizó una primera pasada a baja intensidad (mayor separación de muelas y menor tiempo de operación). La pasta procesada hasta este momento es la denominada “pasta parcialmente deslignificada”.

Posteriormente, esta pasta fue tratada de manera completa, con una separación de muelas mucho menor, para obtener NFC. En la operación se utilizaron dos tipos de muelas cerámicas. Inicialmente se usaron las muelas de grano grueso, ya que el tamaño de las fibras era mayor. Cuando se observó que las fibras habían reducido suficientemente su tamaño, se procedió a cambiar las muelas de grano más fino. El producto obtenido de este tratamiento constituyó la denominada en este trabajo como “nanocelulosa”.

Por su parte, la otra parte de la paja que no se deslignificó previamente se sometió a otro proceso diferente. Primero se trituró (500g de paja de trigo con un 7% de humedad), añadiéndose posteriormente y junto con 5312.5 ml de agua caliente a 65°C y 885.71 μ l de enzima S44 (dosis de 2 kg/T) al pulper, consiguiendo una

consistencia de trabajo del 8%, donde permaneció a 750 rpm y unos 45°C durante 2h y media. Transcurrido ese tiempo, se pasó a cocer a 100°C en el reactor calefactado para desactivar la enzima. Posteriormente, parte de esa pasta fue sometida a un tratamiento de cizalladura intenso a alta temperatura en el equipo de dispersión de alta intensidad Dispermat durante 5 min a 700 rpm. A partir de este proceso se obtuvo la denominada como “pasta de paja no deslignificada”. Como se ha comentado previamente, este tipo de procesado solo se llevó a cabo con uno de los dos materiales, la pasta de trigo, dada la incertidumbre existente sobre su resultado.

3.3.2. Elaboración de la pasta de fibra secundaria.

Para elaborar la pasta húmeda de papel reciclado, que sirviera de base para mezclar con los materiales obtenidos a partir de la paja, únicamente se utilizaron dos elementos: cartón recuperado previamente troceado y agua. Se pesaron ambas materias para tener una concentración del 10% de sólido en masa en la mezcla. Es importante tener en cuenta que el cartón, tiene aproximadamente un 6.5% de humedad para estar en equilibrio con el ambiente. A continuación, se introdujo todo en el pulper y se dejó durante 25 min a revoluciones máximas (750 rpm) obteniéndose al final, un producto con una apariencia homogénea (*Figura 4*).



Figura 4. Pasta húmeda de papel recuperado en el pulper con un 10% de fibra.

3.3.3. Elaboración de la disolución de retentivo.

Para la realización de las hojas de ensayo es necesario utilizar un producto denominado retentivo. La misión del retentivo es hacer flocular las fibras pequeñas y cargas inorgánicas con las fibras más grandes de forma que se queden todas retenidas en la malla a la hora de realizar la hoja de ensayo en el formador y no se pierdan al eliminar el agua. Este es un producto de uso común en la fabricación industrial de papel.

La disolución del retentivo se realizó en dos pasos. En primer lugar, se añadió el polvo de retentivo con agua ultra pura, en relación 1:1000, en un recipiente agitado (Modelo Agimatic-E de la marca J.P. Selecta) en una agitación vigorosa (700 rpm), permaneciendo 20-25 min en agitación. Una vez transcurrido este tiempo se llevó la disolución a un baño de ultrasonidos, a 20°C durante 2-3 min, para eliminar las burbujas. En segundo lugar, se volvió a diluir esta solución en relación 1:10. Para homogeneizar se utilizó el Dispermat con hélice donde permaneció 5 min a 550 rpm.

3.3.4. Elaboración de hojas de ensayo (formetas).

Para elaborar las hojas de ensayo, se pesó la cantidad necesaria de pasta húmeda de fibra secundaria y de pasta de residuo agrícola correspondiente según el tipo de papel a elaborar. Para determinar con exactitud la humedad de la pasta de paja, se tomó una muestra de unos 5 gramos del mismo y se analizó en el analizador de humedad (Modelo HG63 de la marca Mettler Toledo). Una vez obtenido este dato se pueden realizar los cálculos exactos para obtener la cantidad de residuo necesaria para obtener los papeles con una composición determinada.

Como la pasta húmeda de papel recuperado estaba en una disolución al 10% en masa, para facilitar la posterior integración del residuo agrícola y la elaboración de hojas de ensayo se diluyó más, hasta un 1% en masa. Se mezcló la pasta húmeda al 1% con el residuo agrícola y se homogeneizó en la Dispermat durante 5 min a 270 rpm. A continuación, se pesó la cantidad de mezcla necesaria para la

realización de cada formeta, a la cual se le añadió la disolución de retentivo (20 ml/formeta) y se volvió a homogeneizar en el Dispermat, a 250-300 rpm durante 5 min.

Seguidamente, se vertió la mezcla en el formador. El ciclo de trabajo del mismo se varió en función del tipo de papel producido (ver *Tabla 2*). Tras este ciclo, cada formeta húmeda producida en el formador se trasladó al secador, donde permaneció 5 min a 94°C, para secarla. Seguidamente, se inspeccionó la hoja de ensayo a trasluz en busca de zonas irregulares y/o defectos, se marcó y se introdujo en la estufa (Modelo Hotbox Oven with fan de la marca Gallenkamp), a 105°C durante 5 min, para el secado final.

Para los grupos 14 y 15 (hojas producidas exclusivamente con nanocelulosa), el proceso de realización de las hojas de ensayo cambia ligeramente ya que no se utilizó retentivo. En el formador, se colocó sobre la malla en la que se depositan las fibras una membrana de filtración (MCE membrane de la marca Dorsan) para evitar que se filtre la nanocelulosa a través de la malla.

Tabla 2. Ciclos de trabajo en el formador.

Grupo	Llenado (s)	Agitación (s)	Reposo (s)	Succión a vacío (min)	Drenado (s)
1-13	18	7	5,00	0,25	5
14	5	10	5	10	5
15	4	10	5	40	5

Por último, las formetas se pesaron y se guardaron para realizar los posteriores ensayos de caracterización. Al terminar la fabricación de cada grupo, las formetas se introdujeron 10 minutos más en la estufa a 105°C para eliminar toda la humedad y se llevaron a una sala con ambiente controlado, donde se dejaron acondicionar siguiendo la norma UNE-EN 20187 (a 23°C y 50% de humedad relativa durante al menos 4 horas) antes de comenzar su caracterización.

3.4. Bloques experimentales.

Para llevar a cabo los estudios planteados se produjeron los siguientes tipos de papel:

1. Grupo 1: Papel blanco o de referencia. Papel reciclado producido únicamente con la pasta de fibra secundaria, sin aditivos.
2. Grupo 2: Papel reciclado con un 10% en masa de pasta de trigo deslignificada.
3. Grupo 3: Papel reciclado con un 20% en masa de pasta de trigo deslignificada.
4. Grupo 4: Papel reciclado con un 10% en masa de pasta de arroz deslignificada.
5. Grupo 5: Papel reciclado con un 20% en masa de pasta de arroz deslignificada.
6. Grupo 6: Papel reciclado con un 3.5% en masa de NFC de pasta de trigo deslignificada.
7. Grupo 7: Papel reciclado con un 7% en masa de NFC de pasta de trigo deslignificada.
8. Grupo 8: Papel reciclado con un 3.5% en masa de NFC de pasta de arroz deslignificada.
9. Grupo 9: Papel reciclado con un 7% en masa de NFC de pasta de arroz deslignificada.
10. Grupo 10: Papel reciclado con un 10% en masa de pasta de trigo sin deslignificar.
11. Grupo 11: Papel reciclado con un 20% en masa de pasta de trigo sin deslignificar.
12. Grupo 12: Papel reciclado con un 10% en masa de pasta de trigo sin deslignificar con tratamiento de cizalladura.
13. Grupo 13: Papel reciclado con un 20% en masa de pasta de trigo sin deslignificar con tratamiento de cizalladura.

14. Grupo 14: Papel con un 100% de NFC de pasta de trigo deslignificada.

15. Grupo 15: Papel con un 100% de NFC de pasta de arroz deslignificada.

Se produjeron un total de 14 hojas de ensayo por cada grupo (a excepción de los grupos 14 y 15 donde solo se realizaron 7, ya que fueron sometidos a menos ensayos) para llevar a cabo la caracterización de los productos finales. Así, el total de hojas producidas fue de 196. En el *Anexo III* se pueden ver imágenes de las hojas de ensayo de cada grupo. Además, en el *Anexo IV* se pueden ver las tablas con los pesos de cada formeta realizada en cada grupo.

3.5. Ensayos.

Tras la fabricación de las hojas de papel de cada grupo experimental, se procedió a realizar los ensayos de caracterización de estas, que se explican a continuación. En cada ensayo se realizaron 10 medidas por grupo a no ser que se especifique lo contrario.

3.5.1. Schopper-Riegler.

Para comenzar con la caracterización se realizó un ensayo sobre la pasta del papel siguiendo la norma ISO 5267/1. El ensayo Schopper-Riegler sirve para la determinación del grado de refino y de la velocidad de drenaje de las fibras papeleras. Este ensayo está relacionado con la capacidad de producción de las máquinas de papel industriales con cada tipo de pasta. Valores mayores de este parámetro indican mayor dificultad de retirar agua en ese tipo de pasta y por lo tanto menor velocidad de producción en un equipo industrial.

Para la realización de este ensayo se utilizó el modelo 025.SR. de la marca I.S.P. (*Figura 5*). Este equipo consta de una cámara de desgote provista de una malla metálica, cono de cierre y un embudo colocado en un soporte con dos orificios, uno lateral y otro en el fondo. El procedimiento del ensayo consiste en hacer pasar 1000

ml de una suspensión de fibras al 0,2% de consistencia a través del embudo, recogiendo el líquido descargado por el orificio lateral en un recipiente de 1 L.

Cuando no hay agua descargada en este recipiente, el índice °SR toma un valor de 100 e indica que es difícil separar el agua de las fibras, y si el volumen descargado son los 1000 ml, el índice °SR es 0.



Figura 5. Equipo Schopper-Rieglér.

3.5.2. Espesor.

Una vez obtenidas las hojas de ensayo, se comenzó la caracterización de las mismas determinando su espesor, siguiendo la norma UNE-EN ISO 534. Para ello, se utilizó un soporte con comparador mecánico de la marca Sylvac (*Figura 6*). En este equipo, la hoja de papel se localiza entre dos mordazas y da como resultado la distancia entre ambas caras del papel.



Figura 6. Comparador mecánico.

3.5.3. Gramaje.

A continuación, se calculó el gramaje de las formetas. El gramaje se define como el peso de un metro cuadrado y se mide en g/m². Para establecer el gramaje se pesaron 5 hojas de ensayos en una balanza analítica (Precisa 180A) y posteriormente se calculó su gramaje siguiendo la *Ecuación 1*, siendo la superficie de cada formeta de 0,0314 m².

$$\text{Gramaje } \left(\frac{g}{m^2} \right) = \frac{\text{Peso de las 5 formetas (g)}}{5 * \text{Superficie de 1 formeta (m}^2\text{)}} \quad [\text{Ecuación 1}]$$

3.5.4. Densidad.

El cálculo de la densidad se realizó a partir de los resultados de espesor y gramaje de las hojas de ensayo según la *Ecuación 2*.

$$\text{Densidad } \left(\frac{kg}{m^3} \right) = \frac{\text{Gramaje } \left(\frac{g}{m^2} \right)}{1000 * \text{Espesor}(m)} \quad [\text{Ecuación 2}]$$

3.5.5. Permeancia al aire Gurley.

Este método de ensayo se realizó siguiendo la norma ISO 5636-5. Este ensayo determina la resistencia que ofrece el papel al paso del aire a su través, y fue realizado con un porosímetro Gurley Metrotect 4110N de la marca GPT (*Figura 7*). Este equipo consta de un cilindro interior con aire y un cilindro intermedio que, al descender, hace pasar 100 cm³ de aire a través del papel y midiendo el tiempo que tarda en pasar este caudal de aire se obtiene la permeancia del papel, expresada en segundos. Este ensayo está relacionado también con la capacidad de perder agua de la pasta a partir de la que se produce la hoja y con la imprimabilidad de la hoja. Altas permeancias hacen que el papel se pueda imprimir de forma más fácil.



Figura 7. Porosímetro Gurley.

3.5.6. Tracción.

El ensayo de tracción consiste en aplicar un esfuerzo axial a una probeta hasta su rotura. Para la realización del mismo se siguió la norma UNE-ISO 1924-3 y se utilizaron probetas de 140 mm de largo y 15 mm de ancho, que fueron cortadas con ayuda de un plotter (Silhouette Portrait 2). Con el ensayo de tracción se obtiene información sobre la rigidez, el módulo de Young, la resistencia a la tracción, la elongación y la absorción de energía de la probeta.

Para realizar este ensayo se utilizó una máquina universal de ensayos Zwick Z005 (*Figura 8*) con una célula de carga de 5 kN, junto con un utilaje específico para ensayos de tracción de papel, el cual consta de dos mordazas de cierre neumático (*Figura 9*) separadas entre sí 100 mm, que sujetan y estiran el papel con velocidad constante de 100 mm/min hasta su rotura.

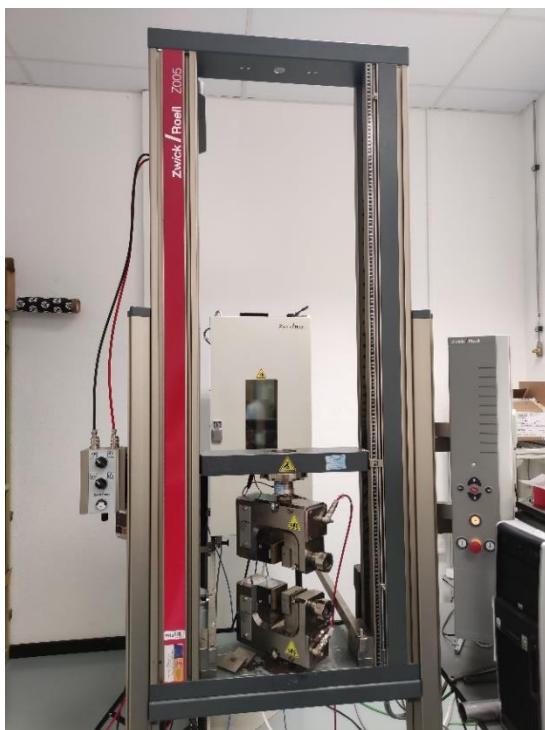


Figura 8. Máquina universal de ensayos Zwick Z005.

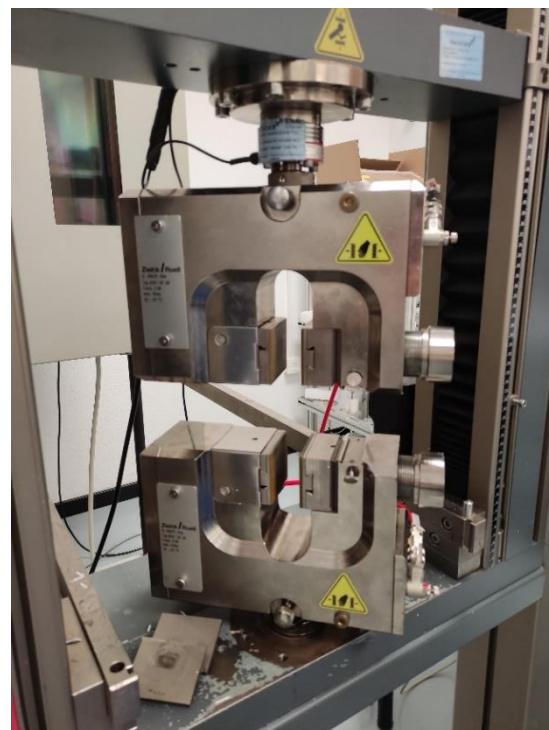


Figura 9. Utilaje ensayos de tracción.

3.5.7. Compresión SCT.

El SCT (Short Compression Test) indica la resistencia a la compresión interna de las fibras de papel, y está relacionado con la resistencia al apilamiento de los embalajes de cartón. Para la realización de este ensayo se utilizó el mismo equipo que para el de tracción, pero en este caso con un utilaje específico para ensayos SCT (*Figura 10*). Este acoplamiento consta de dos mordazas separadas entre sí 0,7 mm que se aproximan y que ejercen una fuerza constante para comprimir el papel a una velocidad de ensayo de 3 mm/min.

El ensayo se realizó sobre probetas de 80 mm de largo y 15 mm de ancho, siguiendo el método de ensayo según la norma ISO 9895.

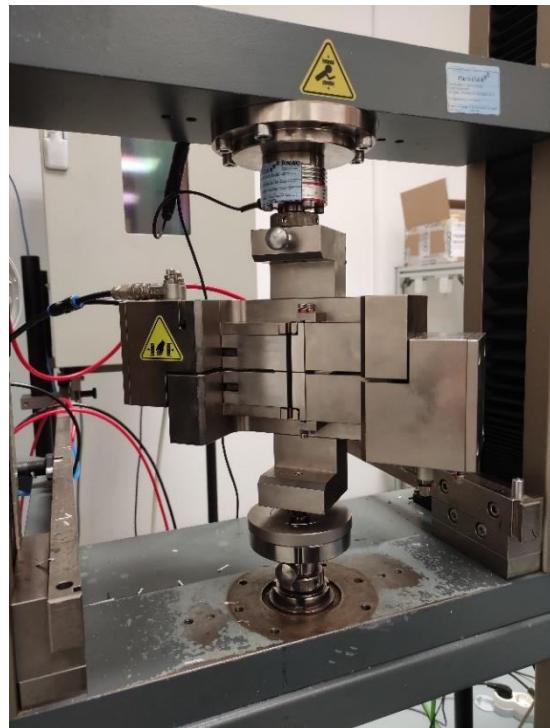


Figura 10. Utilaje ensayos SCT.

3.5.8. Compresión CMT.

El CMT (Corrugating Medium Test) mide la resistencia al aplastamiento en plano de los papeles para ondular, y se realiza sobre probetas onduladas. Para la realización de este ensayo se utilizó un compresómetro CDM 01/5 de la marca Metrotex con una célula de carga de 5 kN, con un utilaje específico para ensayos CMT. El sistema experimental se muestra en la *Figura 11*. En este equipo, el plato inferior es móvil y la fuerza de compresión es captada por una célula de carga de precisión, acoplada al plato superior; los platos se aproximan entre sí hasta que se produce un descenso en la fuerza aplicada de un 10%, entonces se registra la fuerza máxima aceptada, expresada en Newtons. Para poder realizar este ensayo es necesario ondular la probeta previamente, para lo cual se utilizó acanaladora tipo Concora de la marca Metrotex (*Figura 12*) a 176°C.



Figura 11. Compresómetro.



Figura 12. Acanaladora.

El ensayo se realizó sobre probetas de 140 mm de largo y 12.7 mm de ancho, siguiendo el método de ensayo según la norma ISO 7263.

3.5.9. Estallido

El ensayo de estallido mide la resistencia que oponen los papeles a una presión ejercida perpendicularmente a su superficie por una membrana hasta que estallan o revientan. Este ensayo está relacionado con la resistencia a los golpes frontales de los embalajes de cartón. Para realizar este ensayo se utilizó un equipo de estallido Mullen modelo BT-10 de la marca Metrotec (*Figura 13*), y se siguió la norma UNE-EN ISO 2758.

El ensayo se efectúa fijando una probeta a una membrana por medio de un anillo de sujeción. Una presión creciente de fluido es aplicada sobre la parte inferior de la membrana que se va hinchando. El volumen de fluido va aumentando a velocidad constante hasta el estallido de la probeta.



Figura 13. Equipo estallido Mullen.

3.5.10. Rasgado.

La resistencia al rasgado es la fuerza necesaria para desgarrar una sola capa de papel una vez iniciado el desgarramiento. Esta propiedad es un indicativo de la facilidad para romperse un embalaje cuando se produce un desgarro en el mismo. Para realizar este ensayo se utilizó el mismo equipo y utilaje que para el ensayo de tracción (máquina universal de ensayos Zwick Z005), y se siguió el método de ensayo de rasgado descrito por Yamauchi et al. [16]

El ensayo se realizó sobre probetas tipo pantalón (*Figura 14*). A la hora de realizar el ensayo se dobla la parte larga y se sujeta cada extremo de la probeta con las mordazas. La distancia inicial entre mordazas es de 50 mm, una vez comenzado el ensayo, las mordazas se separan y estiran la probeta con velocidad constante de 500 mm/min durante 60 mm.

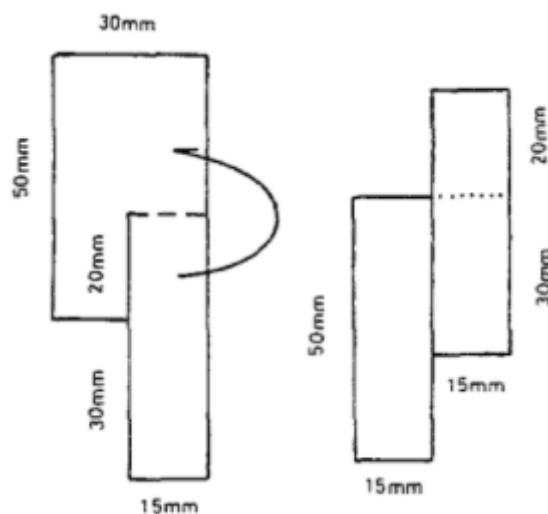


Figura 14. Probeta de ensayo de rasgado.

3.5.11. Fractura.

El ensayo de fractura tiene por objetivo determinar las condiciones críticas que permiten la fractura súbita de una probeta que se somete a tensiones uniaxiales. Para realizar este ensayo se utilizó el mismo equipo y utilaje que para el ensayo de tracción (máquina universal de ensayos Zwick Z005), y se siguió la norma SCAN-P 77:95.

El ensayo se realizó sobre probetas de 160 mm de largo y 50 mm de ancho con una entalla horizontal centrada de 20 mm. Para la realización de este ensayo, se sujetó la probeta por los extremos con una distancia inicial entre las mordazas de 100 mm, de modo que al comenzar el ensayo las mordazas se separan y estiran la probeta con velocidad constante de 500 mm/min propagando la grieta por la entalla de la misma.

3.5.12. COBB 60”.

Este ensayo mide la cantidad de agua que puede ser absorbida por un papel en 60 segundos y el resultado se expresa en gramos de agua por m^2 de papel. Esta prueba indica la resistencia del papel a la humedad y es importante para embalajes de cartón que se almacenan en cámaras frigoríficas, como es el caso de frutas y verduras. El método de ensayo se llevó a cabo según la norma EN ISO 535, se calculó la diferencia de pesada de una probeta antes y después de ser expuesta a 100 mL de agua en una superficie de 100 cm^2 durante 60 segundos.

Para realizar el ensayo se vertió el agua sobre el papel colocado en el fondo de un soporte y se dejó reposar durante 45 segundos. Inmediatamente transcurrido este tiempo se vierte el agua en otro recipiente y se coloca la probeta sobre papel secante. Transcurridos 60 segundos desde el inicio se colocó otro papel secante sobre la probeta y se pasó dos veces un rodillo, de dimensiones y peso normalizados, sin aplicar presión para eliminar el exceso de agua. Todo el instrumental utilizado se puede ver en la *Figura 15*.

El ensayo se realizó sobre 2 probetas de cada tipo de papel.



Figura 15. Equipo ensayo COBB.

3.5.13. Microscopio electrónico de barrido.

Para finalizar la caracterización de los grupos de ensayo se observaron las muestras con un microscopio electrónico de barrido SEM EDX Hitachi S-3400 N de presión variable hasta 270 Pa con analizador EDX Röntec XFlash de Si(Li). El equipo cuenta con un dispositivo (filamento) que genera un haz de electrones para iluminar la muestra y con diferentes detectores se recogen después los electrones generados de la interacción con la superficie de la misma para crear una imagen que refleja las características superficiales de la misma, pudiendo proporcionar información de las formas, texturas y composición química de sus constituyentes. Las micrografías obtenidas se pueden ver en el Anexo V.

4. Resultados

Los resultados más importantes obtenidos en la caracterización de las formetas se muestran en las *Tablas 3-5*. Los intervalos de confianza que se presentan son del 90%, en todos los casos, excepto para el ensayo COBB, como especifica la norma se expresa como desviación estándar.

Tabla 3. Resultados I.

	Humedad (%)	Schopper (ºSR)	Gramaje (g/m ²)	Espesor (μm)	Densidad (kg/m ³)	Permeancia al aire Gurley (s)
Grupo 1	6,06	42	130,59	195±2	671±6	23,6±0,7
Grupo 2	6,62	37	130,56	199±4	655±9	32±2
Grupo 3	6,17	35	128,55	195±3	661±8	35,8±0,4
Grupo 4	6,11	35	131,35	193±3	680±9	37,2±0,7
Grupo 5	6,12	41	127,2	184±3	690±10	45,7±0,9
Grupo 6	5,94	57	128,3	191±3	670±10	51±1
Grupo 7	6,16	63	126,76	186±4	680±10	101±3
Grupo 8	6,41	41	131,12	192±3	682±9	48±1
Grupo 9	5,96	48	131,56	192±6	690±20	85±2
Grupo 10	6,88	30	130,7	315±10	430±10	16,2±0,7
Grupo 11	7,39	32	130,15	330±30	394±7	10,0±0,5
Grupo 12	6,68	24	129,82	288±7	470±50	23,9±0,9
Grupo 13	6,96	30	130,31	330±10	400±50	18,2±0,6
Grupo 14	5,61	-	120,11	111±6	1020±10	-
Grupo 15	6,01	-	125,41	130±7	950±20	-

Tabla 4. Resultados II.

	Módulo de Young (MPa)	Alargamiento (%)	iTracción (N.m/g)	iSCT (N.m/g)	iCMT (N.m ² /g)
Grupo 1	2700±100	1,7±0,2	34±2	18,9±0,9	1,22±0,04
Grupo 2	2910±50	1,8±0,2	37±1	22±1	1,44±0,06
Grupo 3	2710±60	1,6±0,1	34±1	20±1	1,33±0,03
Grupo 4	2990±50	1,9±0,2	38±2	21±1	1,50±0,03
Grupo 5	2880±50	1,8±0,2	36±1	20,1±0,6	1,45±0,04
Grupo 6	2710±80	1,7±0,2	34±2	19,6±1	1,41±0,03
Grupo 7	3060±70	1,6±0,2	37±2	21,8±0,9	1,56±0,04
Grupo 8	2800±40	2,0±0,3	36±1	20,4±0,5	1,42±0,03
Grupo 9	3140±40	1,7±0,3	38±2	22,1±0,4	1,66±0,07
Grupo 10	1130±30	0,8±0,1	16±2	15±1	0,86±0,05
Grupo 11	680±80	0,9±0,1	13±1	15±3	0,78±0,04
Grupo 12	1540±80	1,4±0,2	26±3	16,6±0,7	1,08±0,02
Grupo 13	1050±50	1,1±0,2	20±2	14±1	0,94±0,04
Grupo 14	7500±100	1,3±0,3	72±7	46±5	0,85±0,04
Grupo 15	5900±200	1,5±0,3	69±5	40±1	0,77±0,05

Tabla 5. Resultados III.

	iEstallido (kPa.m ² /g)	iRasgado (kN.m ² /g)	Tenacidad fractura (Jm/kg)	COBB 60'' (g/m ²)
Grupo 1	1,77±0,05	9,5±0,3	5,0±0,4	233±3
Grupo 2	1,99±0,07	9,9±0,4	5,6±0,2	244±7
Grupo 3	1,68±0,07	8,9±0,2	5,3±0,4	207±3
Grupo 4	1,87±0,08	9,1±0,2	6,2±0,3	215±3
Grupo 5	2,14±0,05	9,4±0,2	4,4±0,3	186±3
Grupo 6	1,90±0,07	9,7±0,4	5,6±0,3	183±1
Grupo 7	1,80±0,07	10±0,3	6,4±0,2	167±4
Grupo 8	2,00±0,08	9,9±0,4	6,7±0,5	214±4
Grupo 9	2,1±0,1	10,2±0,3	6,8±0,4	214±7
Grupo 10	0,97±0,06	8,6±0,3	4,3±0,5	308±4
Grupo 11	0,76±0,05	8,1±0,4	2,1±0,5	360±20
Grupo 12	1,25±0,07	8,8±0,2	5,8±0,3	243±5
Grupo 13	1,10±0,04	8,3±0,4	2,9±0,6	306±4
Grupo 14	2,5±0,4	-	-	-
Grupo 15	2,26±0,05	-	-	-

Cabe destacar que, debido a la naturaleza de las materias primas (sólidos heterogéneos, materiales reciclados...) y por el tipo de equipamiento utilizado (sistemas complejos y macroscópicos), las propiedades del papel fabricado tienen una variabilidad relativamente alta (dependiendo de la calidad de la materia prima, de la formación de las hojas de papel...). De esta forma, los resultados obtenidos en la mayoría de los ensayos poseen una elevada dispersión, tal y como sucede industrialmente.

Es preciso mencionar también que los grupos 14 y 15, al ser 100% nanocelulosa, serán usados como comparativas de las propiedades límite que pueden obtenerse con la adición de nanocelulosa a fibras secundarias y no como un tipo de papel viable para realizar cajas de cartón, por lo que estos grupos no fueron incluidos en algunos ensayos

Para un mejor análisis visual de los resultados, se muestran gráficas de los resultados obtenidos en cada ensayo. En ellas se incluyen barras de error que representan un intervalo de confianza del 90%, y se agrupan los resultados por distintos colores:

- Gris: papel blanco (1).
- Azul claro: papel con paja de trigo deslignificada (2, 3).
- Azul oscuro: papel con paja de arroz deslignificada (4, 5).
- Verde claro: papel con NFC de trigo deslignificada (6, 7).
- Verde oscuro: papel con NFC de arroz deslignificada (8, 9).
- Rojo: papel con paja de trigo sin deslignificar (10-13).
- Amarillo: 100% nanocelulosa (14, 15).

Antes de pasar a comentar los resultados numéricos, analizaremos los aspectos visuales de los papeles realizados. A nivel macroscópico, en los grupos 10-13 (*Figuras 44-47, Anexo III*), correspondientes a las hojas de ensayo con la paja sin deslignificar, el material residual no se incorpora de forma homogénea en el papel, apreciándose fragmentos macroscópicos del material, lo que podría explicar el mal

comportamiento de los mismos en algunas propiedades. A nivel microscópico, en las micrografías mostradas en el Anexo V (*Figuras 49-51 y 88-97*), se observa la diferencia de tamaño de las fibras recicladas comparado con las de nanocelulosa y lo compactas que son las hojas formadas por 100% nanocelulosa. Además, se midió la humedad contenida en las hojas de ensayo de cada grupo y se puede observar que los papeles absorben la misma (o muy parecida) humedad en equilibrio en las condiciones de humedad relativa de la sala.

4.1. Schopper-Riegler

Tras realizar el ensayo Schopper-Riegler se han obtenido valores de las pastas de papel de los diferentes grupos experimentales que varían entre 24 y 63 °SR. Cabe mencionar que este ensayo no se realizó en los grupos de 100% nanocelulosa debido a que la velocidad de drenaje de los mismos es muy pequeña.

El papel blanco (la referencia) toma un valor de 42 °SR. Los grupos de pasta que incorporan la paja sin deslignificar (grupos 10-13) presentan los valores más bajos, esto indica que pierden agua más rápidamente. Este resultado era esperable ya que, al no haberse retirado la lignina de la materia prima residual, esta se encuentra rodeando a la celulosa y hemicelulosa, de modo que estas fibras no pueden retener el agua como lo hacen en otras pastas.

Por otro lado, debido al comportamiento de la nanocelulosa pura, los grupos con su incorporación presentan los mayores valores, tomando el máximo el grupo 7 (papel con 7% NFC trigo). Los grupos 2-5 (papel con adición de pasta deslignificada) presentan valores similares ligeramente inferiores al papel de referencia. De este modo, la incorporación de la pasta deslignificada no supone un aumento del tiempo requerido para la eliminación de agua de la pasta, con lo que es de esperar que no se produjese una pérdida de producción utilizando pasta en condiciones similares a las ensayadas. Sin embargo, la adición de pequeños porcentajes de nanocelulosa, que es una pasta mucho más refinada, sí que produce un pequeño efecto sobre la

capacidad de la pasta para desgotar ya que se crea una estructura mucho más compacta.

Estos resultados se pueden ver representados en la *Figura 16*.

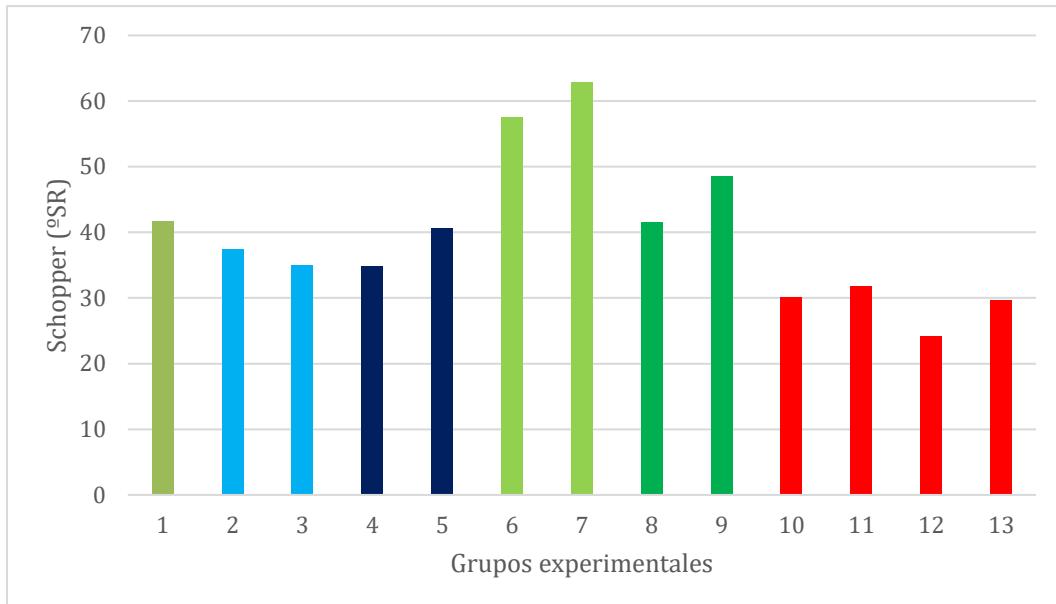


Figura 16. Resultados. Schopper-Riegler.

4.2. Densidad

Los diferentes grupos experimentales presentan densidades de valores muy dispares, que se podrían agrupar en tres conjuntos. Estos resultados se pueden ver representados en la *Figura 17*.

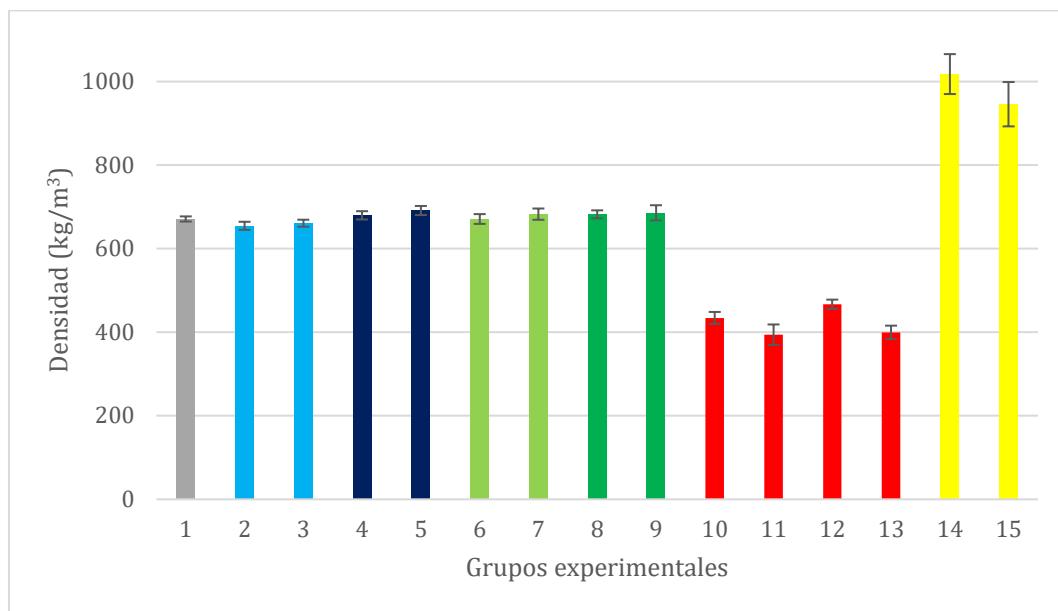


Figura 17. Resultados. Densidad.

En los grupos 1-9, que corresponden al blanco y a las adiciones de pasta deslignificada de los residuos y nanocelulosa, la densidad es parecida y varía entre 655 y 690 kg/m³, presentando valores ligeramente superiores los tipos de papel con incorporación de arroz que con los que incorporan trigo, aunque no son diferencias significativas.

Por otro lado, se encuentran los grupos 14 y 15, formados por nanocelulosa pura, en los cuales la densidad es de 1020 y 950 kg/m³ respectivamente, casi el doble que en los grupos previamente mencionados. Esto es debido a las fuerzas de enlace entre las fibras que las CNF ejercen y al menor tamaño de las cadenas de celulosa, conduciendo a una mayor compactación de la hoja de papel. [17]

Finalmente, los grupos 10-13 presentan valores de densidad mucho menores que los de los otros grupos, varían entre 394 y 470 kg/m³. Esta diferencia tan pronunciada es debido a estos son los tipos de papel que incorporan paja sin deslignificar, al seguir conteniendo lignina se dificultan los enlaces entre fibras, obteniéndose un material más poroso. Además, como se pueden observar en las imágenes del Anexo III, al ser las fibras más grandes, con menor densidad, se

incorporan con más dificultad al papel, no observándose un aspecto homogéneo. Además, se está midiendo el espesor como distancia entre las protuberancias del papel. Si se hiciera un análisis de rugosidad y una determinación del espesor de manera adecuada y promediada, saldrían densidades algo más parecidas al blanco.

4.3. Permeancia al aire Gurley

Como se ha mencionado anteriormente, el valor de la permeancia afecta a la velocidad de eliminación de agua del papel (y por tanto a la productividad de una máquina papelera) y a otras propiedades como la retención de colas para el pegado de etiquetas o la imprimibilidad del papel. Este parámetro se representa en la *Figura 18*. Este ensayo no se realizó en los grupos 14 y 15 (grupos con 100% de nanocelulosa) ya que su porosidad es muy pequeña y el paso de aire es mínimo.

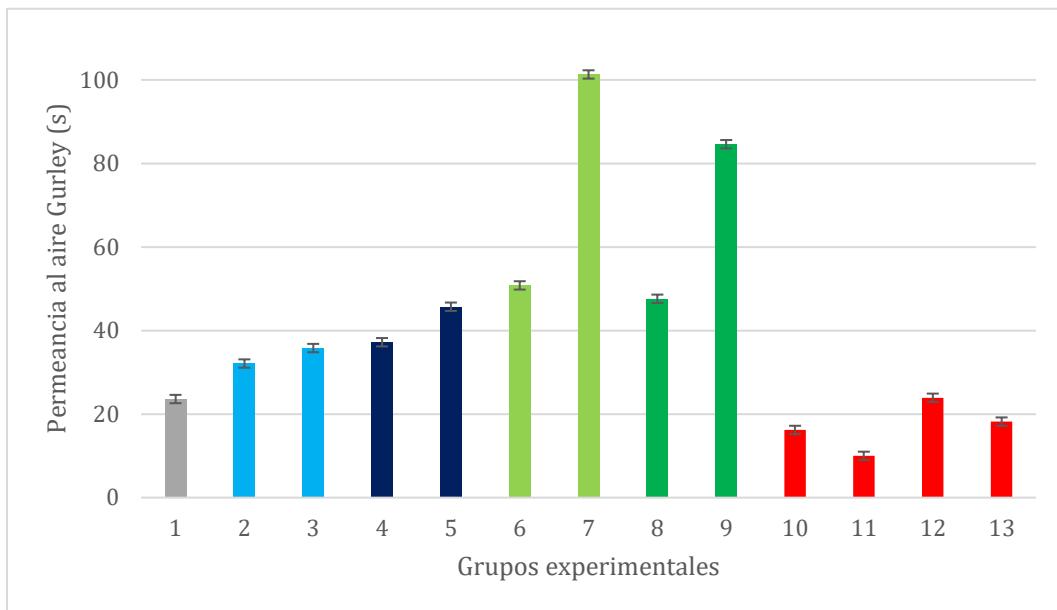


Figura 18. Resultados. Permeancia al aire Gurley.

Los resultados obtenidos varían entre los 10 y los 101 s. Para los grupos de papeles del 1 al 9 se observan disminuciones de la porosidad (aumentos del tiempo) crecientes con el porcentaje de incorporación de material residual, con un salto cualitativo con la incorporación de los porcentajes mayores de nanocelulosa. Esto

se debe a que las nanofibras rellenan los huecos entre fibras y bloquean los poros. El valor para papel blanco es de 23.6 s mientras que el papel formado por 7% nanocelulosa deslignificada trigo es más de un 400% superior y 350% superior en el caso del de arroz. Esto dificultaría la producción de papel a gran escala ya que aumentaría bastante el tiempo de producción del papel.

En todos los casos de incorporación de paja deslignificada el valor aumenta a mayor adición de la misma, aunque de forma moderada. Se puede observar cómo esta propiedad, de forma general, empeora al incorporar estos aditivos que mejoran las propiedades mecánicas del papel (módulo de Young, índice de resistencia a la tracción, iSCT...), ya que ocupan los huecos dejados por la fibra reciclada. Cabe mencionar, que esto ya sucede actualmente en la industria con la adición de almidón que mejora las propiedades de los papeles a costa de afectar a la porosidad del mismo.

4.4. Resistencia a la tracción

Tras realizar el ensayo de resistencia a la tracción, se han analizado tres parámetros de los resultados obtenidos: módulo de Young, alargamiento e índice de resistencia a la tracción; que se pueden ver representados en las *Figuras 19-21*.

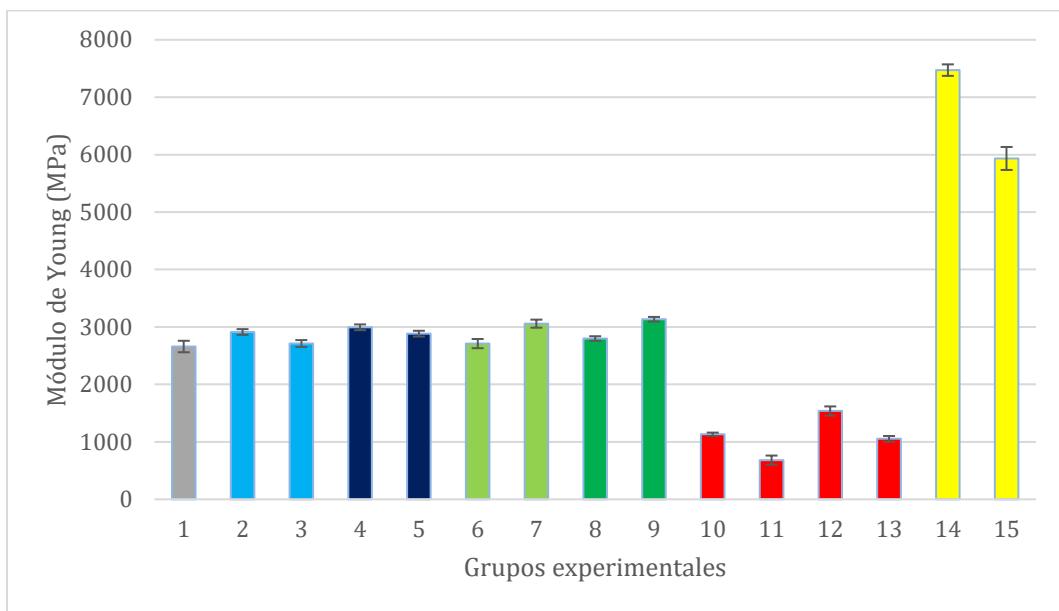


Figura 19. Resultados. Módulo de Young.

El módulo de Young es un parámetro que caracteriza el comportamiento de un material elástico. Cuanto más alto sea el módulo de Young, mayor tensión será necesaria aplicar para llegar a sufrir la misma deformación. Los resultados del módulo de Young varían entre 680 y 7500 MPa, siendo la referencia 2700 MPa (papel blanco).

Se puede observar como con la adición de celulosa o nanocelulosa desligada tanto de trigo como de arroz aumenta el módulo de Young (grupos 2-9). En los casos de adición de pasta desligada, se obtiene mayor beneficio con la adición del 10% de la misma. Sin embargo, para la nanocelulosa, la adición de un 3.5% supone un ligero aumento del módulo, pero una adición del 7% supone una mejora considerable en las propiedades, con un aumento de la propiedad de un 15% en el caso del trigo y del 18% en el del arroz.

Si se comparan ahora los resultados con los obtenidos para las formetas de NFC al 100% (grupos 14 y 15), se encuentra que el módulo de elasticidad llega a duplicar su valor respecto a las realizadas con adición de pasta desligada, en concreto, toma valores de 7500 y 5900 MPa respectivamente, siendo máximo el resultado

para la nanocelulosa de trigo deslignificada. Esto indica que la nanocelulosa podría ejercer un valor importante de aumento de la propiedad con el incremento del porcentaje en la hoja.

Por otro lado, las hojas de papel realizadas con incorporación de paja de trigo sin deslignificar presentan valores inferiores o similares al 50% del papel blanco, siendo ligeramente superiores en el caso de haber sufrido el tratamiento de cizalladura.

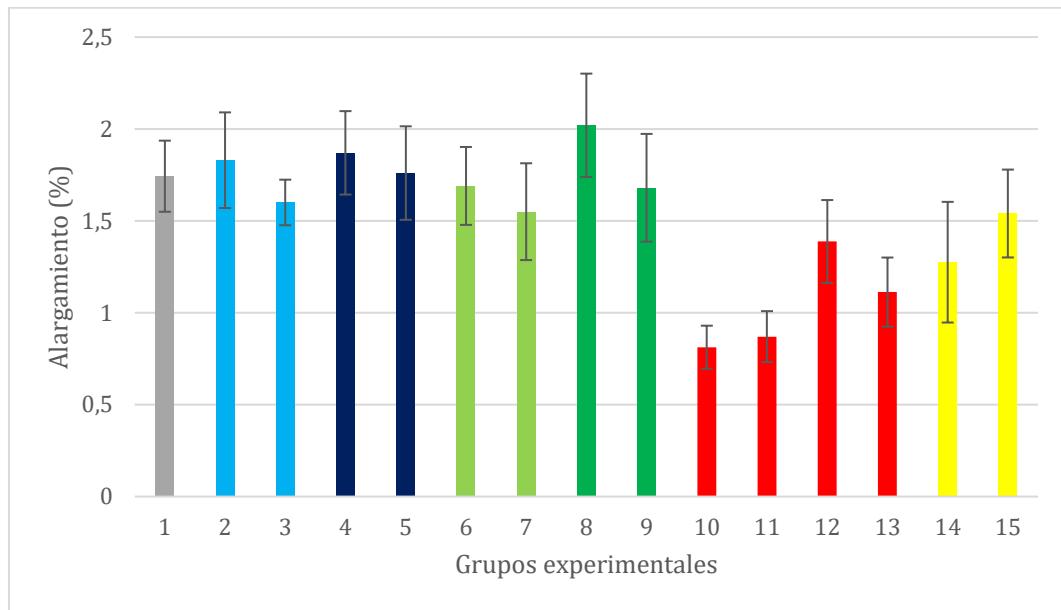


Figura 20. Resultados. Alargamiento.

El alargamiento es el incremento en la longitud que se produce en una probeta hasta el momento de su rotura. En los grupos 10-13 (con paja sin deslignificar), el valor disminuye llegando a ser hasta un 50% menor, posiblemente debido a la presencia de fragmentos macroscópicos de residuo, menos elásticos. En los demás casos, el alargamiento se encuentra entre 1.5 y 2% a excepción de los grupos formados únicamente por nanocelulosa, donde es 1.5% en la de arroz y 1.3% en la de trigo. En este caso las variaciones por grupos no son significativas por lo que no se pueden establecer relaciones claras.

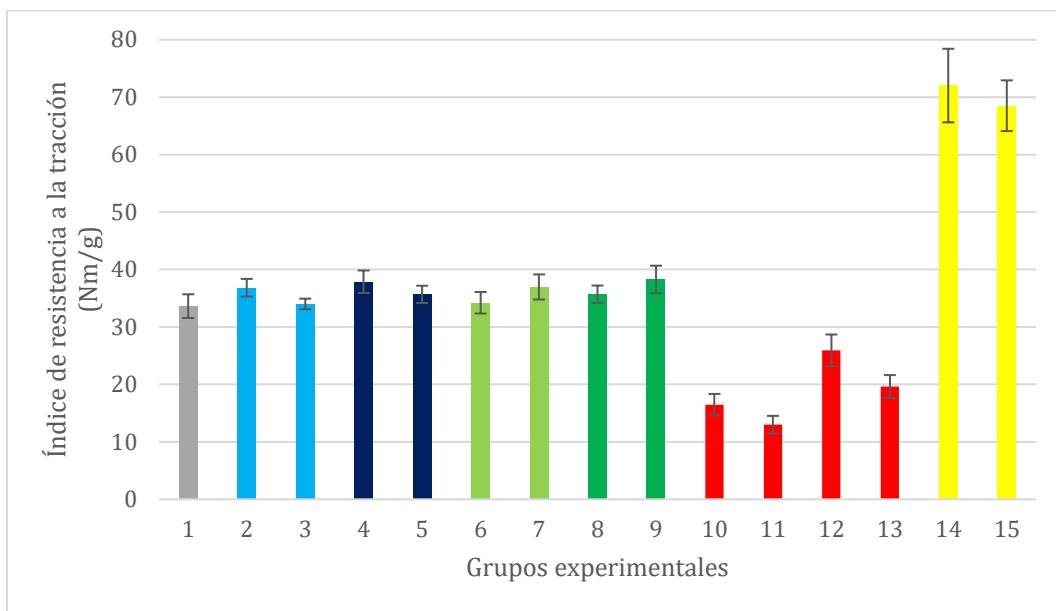


Figura 21. Resultados. Índice de resistencia a la tracción.

El índice de resistencia a la tracción (iTrazcción) es un parámetro que se obtiene dividiendo el valor de la carga de rotura entre el gramaje, siendo la carga de rotura la fuerza máxima por unidad de anchura que soporta una probeta de papel antes de romperse. Al dividir la fuerza entre el gramaje de cada tipo de papel, se pueden llegar a comparar los resultados con los de otros autores que hayan fabricado formetas de diferente gramaje.

La distribución de los resultados es similar a la del módulo de Young. Los valores de los grupos 1-9 son similares, con un máximo de 38 y un mínimo de 34 Nm/g, aumentando siempre con la adición de residuos agrícolas respecto al papel blanco. Los mayores incrementos de esta propiedad se producen con adición del 10% de paja de arroz deslignificada y 7% de nanocelulosa. Para estos dos casos, el incremento es significativo y es del 12% y del 14% respectivamente. En el resto de los casos, las diferencias no son significativas dados los intervalos de confianza de las medidas. Por otro lado, los grupos 14 y 15 de nanocelulosa pura duplican el valor del papel blanco y los grupos con adición de pasta de trigo sin deslignificar presentan valores menores al del papel blanco, entre un 60% y un 20% inferiores.

Estos resultados se deben a que, con la adición de NFC, se mejoran la interacción de las fibras de celulosa al llenar los espacios vacíos entre las fibras durante la formación de la hoja de papel, lo que ayuda a aumentar el área de adhesión entre las fibras. Mientras que con la adición de pasta sin deslignificar ocurre lo contrario, aumentan los espacios vacíos.

4.5. Compresión SCT

A partir de los resultados obtenidos en este ensayo, se calculó el índice de resistencia a la compresión en corto (iSCT). El índice de resistencia a la compresión en corto se calcula dividiendo el parámetro SCT entre el gramaje, y se representa en las *Figura 22*.

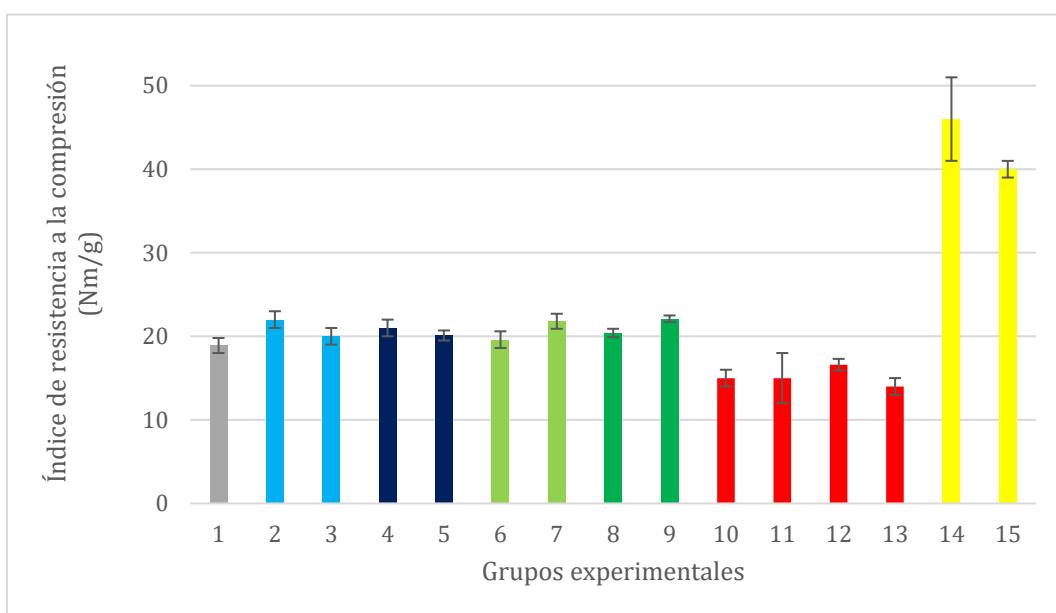


Figura 22. Resultados. Índice de resistencia a la compresión.

El valor del iSCT varía entre 14 y 46 N.m/g. Los grupos compuestos por nanocelulosa pura presentan los mayores valores con diferencia, siendo ambos más del doble del valor de papel blanco, aunque el de trigo es el mayor. Como se ha comentado, esto indicaría que esta propiedad podría aumentar con porcentajes crecientes de la nanofibra.

Al igual que en los resultados de tracción, los grupos con incorporación de paja de trigo sin deslignificar presentan valores inferiores a los del grupo de referencia, siendo de media un 16% menor.

Respecto a los resultados de los grupos 2-9, la adición de paja deslignificada tanto de trigo como de arroz presenta una mejora, del 18% en la propiedad, al añadir un 10% de pasta de paja de trigo. Resulta interesante reseñar que en esta propiedad igual que en alguna de las comentadas anteriormente, el aumento de la adición de la pasta residual por encima del 10% reduce el incremento que se produce en la misma. En los grupos de incorporación de nanocelulosa, en ambos materiales se percibe un mayor aumento de esta propiedad con una mayor adición de la misma, llegando a un aumento de la propiedad del 17%. La diferencia entre adición del 10% de pasta deslignificada y del 7% de nanocelulosa es pequeña, sobre todo teniendo en cuenta que se solapan los intervalos de confianza.

4.6. Compresión CMT

A partir de los resultados obtenidos en este ensayo, se calculó el índice de resistencia al aplastamiento en plano (iCMT). El índice de resistencia al aplastamiento en plano se calcula dividiendo la fuerza máxima registrada (obtenida en el ensayo de CMT) entre el gramaje, y se representa en la *Figura 23*.

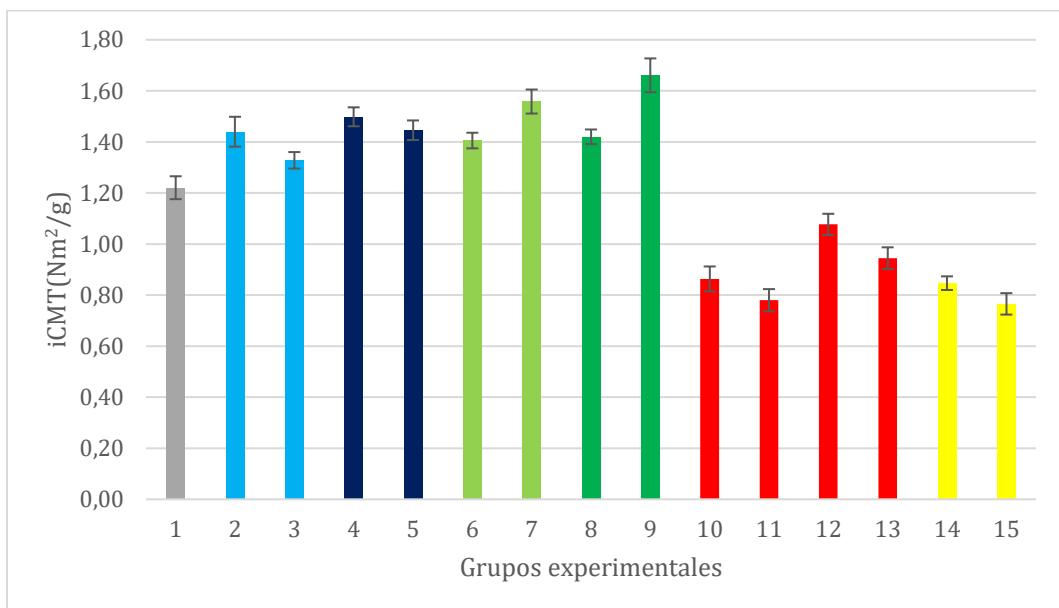


Figura 23. Resultados. Índice de resistencia al aplastamiento en plano.

Esta es una de las propiedades en la que se observa un mayor porcentaje de mejora con la incorporación de los materiales residuales. Así, el valor del iCMT varía entre 0.77 y 1.66 Nm²/g, aunque los grupos más interesantes a examinar son del 1 al 9, donde el iCMT varía entre 1.22 y 1.66 Nm²/g. Los grupos realizados con nanocelulosa pura y paja sin deslignificar presentan valores inferiores al del papel blanco, lo que indica que resisten peor el aplastamiento en plano. En el caso de la nanocelulosa, se ha observado que, aunque mejoran propiedades de tracción o compresión, los papeles obtenidos con 100% de este material son papeles más frágiles que no soportan bien el doblado, lo que disminuiría la resistencia al aplastamiento de papeles acanalados fabricados con estos materiales.

En relación, a los otros grupos, la adición de nanocelulosa o paja deslignificada mejora en todos los casos y de forma clara el valor del blanco. También para esta propiedad, la adición de 10% de paja deslignificada mejora más el valor medio que la adición del 20%, siendo del 18% la mejora para la pasta de paja de trigo y del 23% para la de arroz. Sin embargo, la adición del 7% de nanocelulosa deslignificada representa el mayor incremento de la propiedad, concretamente la de arroz, suponiendo un aumento del 36%.

Nuevamente se comprueba con mayor adición de nanocelulosa des lignificada de arroz se mejoran los valores, sin embargo, en este caso, las hojas de ensayo realizadas con 100% nanocelulosa presentan valores muy inferiores, de forma que sería esperable que la adición de nanocelulosa presentase un máximo para esta propiedad en algún porcentaje de incorporación. Esto se debe a que las fibrillas de la nanocelulosa se sitúan entre las fibras mucho más largas y flexibles de la celulosa produciendo un gran número de puentes de hidrógeno, que aumentan la resistencia y mantienen la flexibilidad del papel. En cambio, al hacer papel solo de nanocelulosa, son fibrillas muy cortas y rígidas que generan muchos enlaces hacen que algunas propiedades, que dependen solo de los enlaces como el SCT sean muy altas. Sin embargo, al ser tan cortas estas fibrillas no son flexibles y en propiedades como el CMT, para la que previamente se ha ondulado la probeta y que dependen de la flexibilidad, dan valores bajos.

4.7. Resistencia al estallido

A partir de los resultados obtenidos en este ensayo, se calculó el índice de resistencia al estallido (*iEstallido*), para ello se dividió la resistencia al estallido de cada grupo entre su gramaje y se representa en la *Figura 24*.

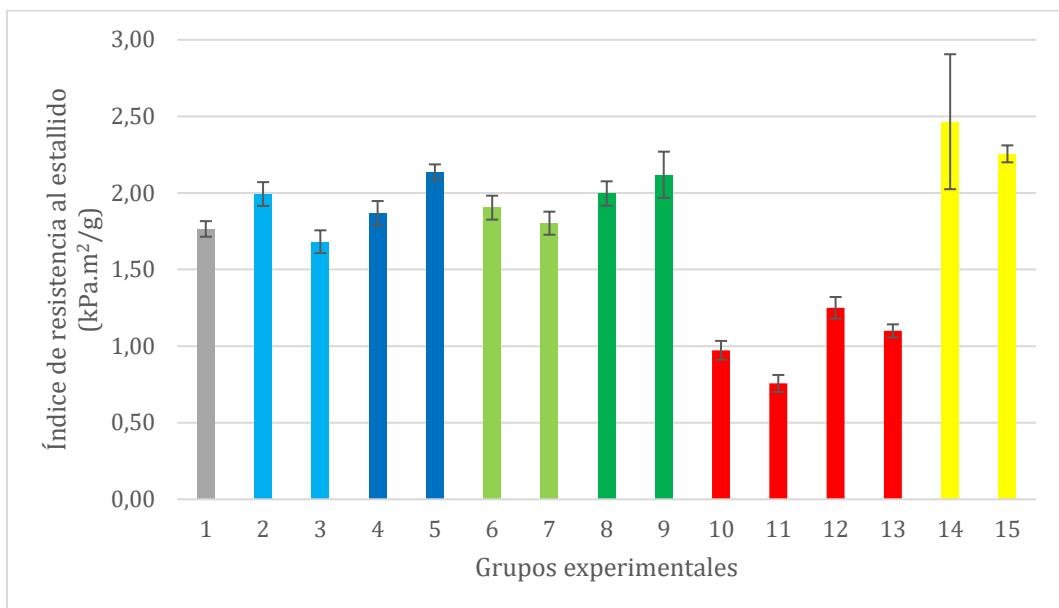


Figura 24. Resultados. Índice de resistencia al estallido.

Los valores de iEstallido varían entre 0.76 y 2.50 $\text{kPa.m}^2/\text{g}$, siendo notablemente inferior en los grupos 10-13 (grupos realizados con paja sin deslignificar) y tomando los mayores valores en los grupos de 100% nanocelulosa, aunque sin una diferencia tan grande como en otras propiedades, siendo un 40% superior en trigo y 28% en arroz.

Respecto a los demás grupos, a diferencia de otras propiedades mecánicas no se observan tan claras las tendencias con la incorporación de aditivos, aunque en algunos casos se obtienen mejoras importantes de hasta un 21% con la adición de un 20 % de pasta de arroz y un 20 % con la adición de un 7% de nanocelulosa de arroz. Esto se debe a que las fibras aportan mayor flexibilidad y resistencia al papel.

En los grupos con adición de pasta deslignificada, en el caso del trigo, al aumentar el porcentaje añadido disminuye la resistencia mientras que en el caso del arroz ocurre lo contrario. Este comportamiento se observa también en los grupos con adición de nanocelulosa.

4.8. Resistencia al rasgado

A partir de los resultados obtenidos en este ensayo, se calculó el índice de rasgado (iRasgado), para ello se dividió el trabajo de cada grupo entre su gramaje y entre 60 (separación final de las mordazas en el ensayo) y se representa en la *Figura 25*. Este parámetro está relacionado con la naturaleza de las fibras, con la unión entre ellas y con el tratamiento de refino al que han sido sometidas, siendo las fibras más largas las que habitualmente ofrecen mayores resistencias al rasgado.

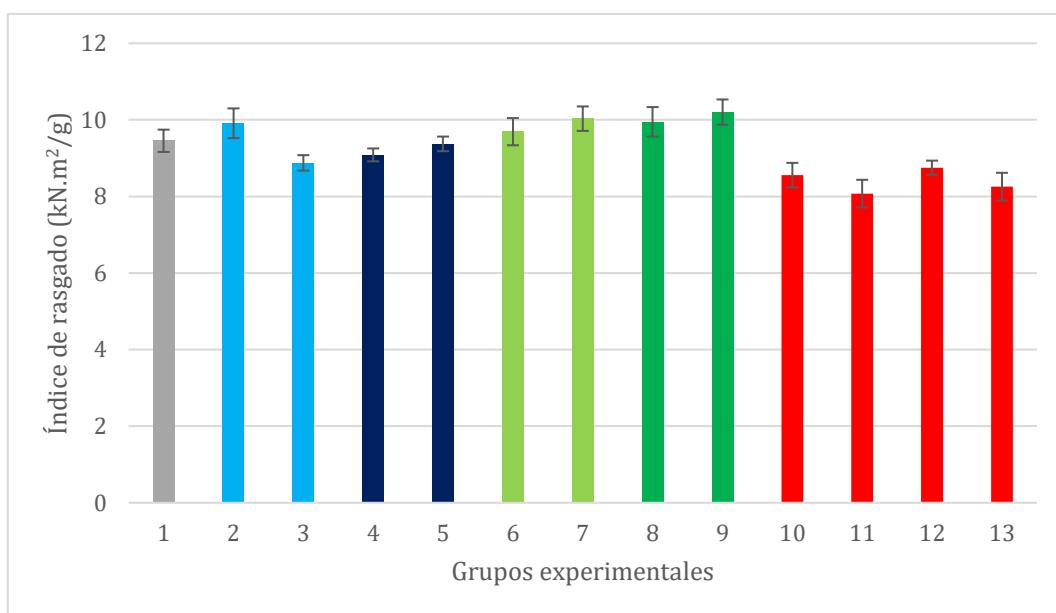


Figura 25. Resultados. Índice de rasgado.

El ensayo de resistencia al rasgado no se realizó en los grupos de 100% nanocelulosa. Los valores de iRasgado varían entre 8.1 y 10.2 kN.m²/g, esta propiedad no cambia apenas con la adición de ninguno de los materiales.

Los menores valores corresponden a los grupos 10-13 (realizados con paja sin deslignificar), debido a una peor unión entre fibras. El mejor valor corresponde al grupo 9 (adición del 7% de NFC de arroz), con una mejora del 8%. En el caso de los grupos con adición de nanocelulosa, un porcentaje de adición mayor de la misma aumenta ligeramente el índice de rasgado. En todo caso, y dado la dispersión de los

resultados no se pueden hacer afirmaciones categóricas sobre los resultados de esta propiedad.

4.9. Tenacidad a la fractura

La tenacidad a la fractura es una propiedad que mide la resistencia del material a la fractura cuando una grieta está presente. Para calcular este parámetro es necesario usar datos obtenidos del ensayo de tracción y fractura, el gramaje y el espesor de cada grupo, siguiendo el método descrito en la norma SCAN-P 77:95 [18], para obtener la tenacidad a la fractura que se representa en la *Figura 26*.

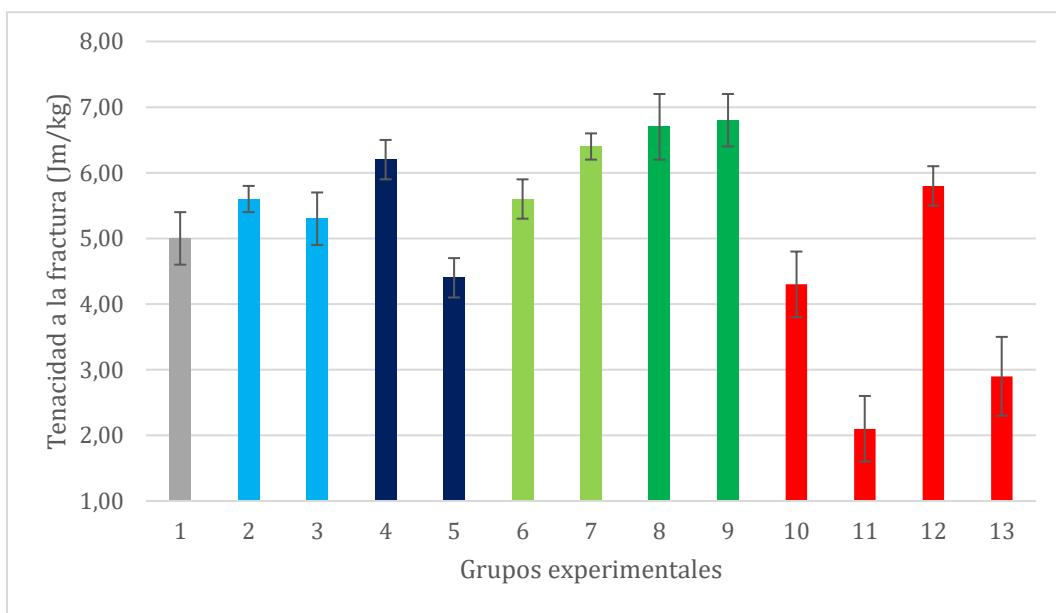


Figura 26. Resultados. Tenacidad a la fractura.

El ensayo de fractura no se realizó en los grupos de 100% nanocelulosa. Los valores de la tenacidad a la fractura varían entre 2.1 y 6.8 Jm/kg, siendo el valor del papel blanco 5 Jm/kg.

En los grupos con adición de pasta deslignificada (2-5) y no deslignificada (10-13), la adición del menor porcentaje de residuos supone mejores valores. En los grupos 10-13 esta diferencia es muy significativa, ya que el valor disminuye a la mitad con adición del 20% respecto al 10%. En los grupos con adición de nanocelulosa, en los

de trigo mejora más la propiedad con una mayor incorporación de la misma, mientras que en los de arroz es similar.

El mayor porcentaje de mejora se encuentra en los grupos 4 (papel con 10 %pasta arroz deslignificada), 7 (papel con 7% NFC trigo), 8 y 9 (papel con 3.5 y 7% NFC arroz, respectivamente), obteniéndose valores entre un 25-35% superiores respecto a la referencia. Esta propiedad consigue grandes mejoras con la adición de residuos ya que las fibras ofrecen gran resistencia en su dirección, dificultando la propagación de la grieta.

4.10. COBB 60”

Como se ha comentado, esta propiedad está relacionada con la capacidad de absorción de agua del papel. En general son deseables valores bajos de la misma, ya que una menor absorción de agua indica un mejor comportamiento en atmósferas donde se pueden dar condensaciones de humedad, como en el embalaje de ciertos vegetales y frutas. Los resultados obtenidos se representan en la *Figura 27*.

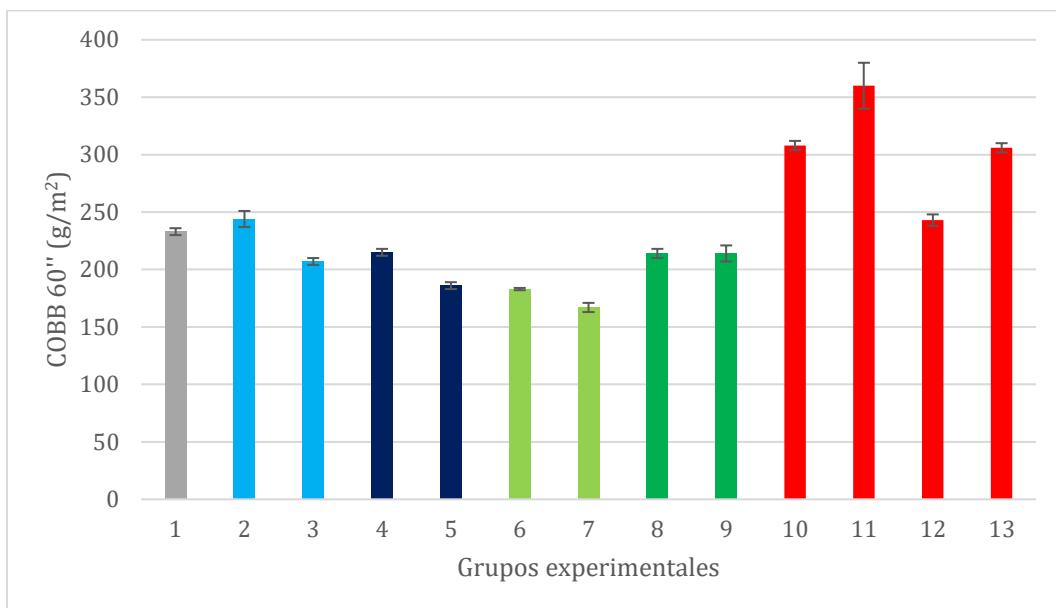


Figura 27. Resultados. COBB 60''.

Los valores obtenidos varían entre 167 y 360 g/m², tomando un valor de 233 g/m² para el grupo de referencia.

Los grupos con adición de pasta sin deslignificar presentan los mayores valores, lo que significa que absorben una mayor cantidad de agua. La razón de esto es que, al no integrarse la paja de forma homogénea con las fibras secundarias, los materiales siguen absorbiendo agua de forma separada.

Por otro lado, los grupos con adición de nanocelulosa de trigo, en concreto el del 7%, presentan el mejor comportamiento, siendo un 28% menor el valor de la propiedad. Cabe mencionar que, en los grupos con adición de arroz, los grupos 4, 8 y 9 presentan casi el mismo comportamiento, algo bastante interesante especialmente en el caso de la nanocelulosa, donde el aumento de adición de la misma apenas supone ningún cambio.

5. Conclusiones

En el presente Trabajo Fin de Grado, se ha estudiado el uso de derivados de residuos agrícolas como materiales de refuerzo en la producción de papel para embalaje a partir de fibras secundarias. Para ello, se utilizaron dos materias primas (paja de trigo y paja de arroz) y distintos tipos de tratamientos (proceso de deslignificación, fabricación de NFC y tratamiento de cizalladura); posteriormente, se fabricaron hojas de papel con adición de estos tipos de residuos agrícolas en distintas proporciones y se midieron las propiedades de los papeles fabricados. De esta manera, las principales conclusiones obtenidas son:

- La incorporación de nanocelulosa o paja de arroz o trigo deslignificada, de forma general, mejora las propiedades mecánicas en la mayor parte de los casos. Sin embargo, una mayor mejora de las propiedades mecánicas suele estar relacionada con el empeoramiento de otras características, como la permeancia al aire Gurley, relacionada con la productividad de las fábricas. En todo caso, y como se ha comentado, esto ya ocurre en las industrias con los aditivos comerciales (almidón). Los porcentajes de mejora de algunas propiedades con la incorporación de estos materiales superan en muchos casos el 10% llegando en algunos casos hasta valores superiores al 30%.
- Respecto a los grupos con incorporación de paja deslignificada, al añadir un 10% de la misma varias propiedades mejoran más que al añadir un 20%. Esto puede deberse a que, al añadir una menor cantidad se consigue integrar mejor y el material fabricado es más homogéneo. En los grupos con incorporación de nanocelulosa ocurre al contrario, la tendencia indica que una mayor incorporación de la misma se traduce en un mayor aumento de las propiedades. Esto se debe a que la nanocelulosa rellena los huecos vacíos existentes, por lo que se refuerza la misma y el resultado es mucho más homogéneo que en el caso de incorporación de fibras de mayor tamaño.
- Como se comentaba previamente, había mucha incertidumbre sobre la realización de hojas de ensayo con pasta de trigo sin deslignificar ya que no

hay bibliografía previa. Tras la realización de las mismas y los pertinentes ensayos se ha comprobado como la adición tanto en 10% como 20% de la misma, incluso si es sometida a un tratamiento de cizalladura, empeora las propiedades mecánicas de las hojas de ensayo. En todo caso, es posible que si se llegara a realizar una incorporación más homogénea de la misma, las propiedades podrían empeorar menos. De hecho, en este trabajo se comprueba que cuando han sido sometidos a un tratamiento de cizalladura, el empeoramiento es menor. De esta forma, se podría usar como aditivo para conseguir un papel más barato (menor coste de materia prima y de procesamiento).

- En relación a cómo se comportan los dos tipos de residuos, en los grupos equivalentes de cada tipo el comportamiento es muy similar. Aun así, los resultados en los grupos con adición de arroz son ligeramente superiores a los grupos con trigo, de media un 5%.
- Tras el análisis de los resultados de los ensayos de caracterización realizados a todas las hojas de ensayo, el grupo con mejor comportamiento general es el papel recuperado con incorporación del 7% de nanocelulosa de paja de arroz deslignificada (grupo 9). Las mejoras obtenidas en este caso han sido las siguientes: un 18% en el módulo de Young, un 14% en el índice a tracción, un 17% en el índice SCT, un 36% en el índice CMT, un 20% en el índice de estallido, un 8% en el índice de rasgado, un 37% en la tenacidad a fractura y un 7% en COBB.

Como actividades futuras o de continuación, se propone:

- Estudiar el porcentaje óptimo de adición de NFC para maximizar las propiedades mecánicas.
- Ampliar el estudio de fabricación de papel recuperado con incorporación de paja sin deslignificar como método para abaratar la materia prima, aplicando otros tratamientos para mejorar la integración de la pasta con las fibras secundarias.

- Realización de un análisis de costes de los diferentes procesos para valorar su posible aplicación industrial.

6. Bibliografía

- [1] Naciones Unidas. *Objetivos de desarrollo sostenible de las Naciones Unidas*. Recuperado el 8 de enero de 2022, de <https://www.un.org/sustainabledevelopment/es/sustainable-development-goals/>
- [2] Redacción Interempresas. (19 de julio de 2021). *La industria papelera mantiene el nivel de actividad y el empleo*. Recuperado el 7 de noviembre de 2021, de <https://www.interempresas.net/Graficas/Articulos/356927-La-industria-papelera-mantiene-el-nivel-de-actividad-y-el-empleo.html>
- [3] ASPAPEL y Gobierno de España. (marzo de 2018). *Agenda Sectorial Industria Papelera*. Recuperado el 9 de noviembre de 2021, de <https://industria.gob.es/es-es/Servicios/AgendasSectoriales/Agenda%20sectorial%20de%20la%20industria%20papelera/agenda-sectorial-Industria-papelera.pdf>
- [4] Blanco, T. A. (29 de marzo de 2021). *¿Qué es el papel reciclado y cuál es el proceso para reciclarlo?* Recuperado el 12 de noviembre de 2021, de <https://www.bbva.com/es/sostenibilidad/que-es-el-papel-reciclado-y-cual-es-el-proceso-para-reciclarlo/>
- [5] Redes, L. (20 de octubre de 2019). *¿Cómo es el proceso de reciclaje del papel y cartón?* Recuperado el 12 de noviembre de 2021, de <https://www.leonardo-gr.com/es/blog/como-es-el-proceso-de-reciclaje-del-papel-y-carton>
- [6] Atria Innovation. (5 de mayo de 2020). *Economía circular*. Recuperado el 15 de noviembre de 2021, de <https://www.atriainnovation.com/economia-circular/>
- [7] Technische Universität Graz, & Eckhart, R. E. (diciembre de 2021). *Recyclability of cartonboard and carton*. Recuperado el 19 de enero de 2022, de <https://www.procarton.com/wp-content/uploads/2022/01/25-Loops-Study-English-v3.pdf>
- [8] Mutjé, P. (2005). *El reciclado: limitaciones y perspectivas*. Recuperado el 16 de noviembre de 2021, de https://www.eucalyptus.com.br/artigos/RIADICYP_Mutje_Valdivia_Reciclado.pdf

- [9] PAPELMATIC. (29 de enero de 2021). *Papel reciclado o fibra virgen: ¿Qué es mejor?* Recuperado el 16 de noviembre de 2021, de <https://papematic.com/papel-reciclado-o-fibra-virgen-que-es-mejor/>
- [10] Balea, A.; Sanchez-Salvador, J.L.; Monte, M.C.; Merayo, N.; Negro, C.; Blanco, A. *In Situ Production and Application of Cellulose Nanofibers to Improve Recycled Paper Production.* *Molecules* 2019, 24, 1800. <https://doi.org/10.3390/molecules24091800>
- [11] Balea, A., Merayo, N., Fuente, E. et al. *Cellulose nanofibers from residues to improve linting and mechanical properties of recycled paper.* *Cellulose* 25, 1339–1351 (2018). <https://doi.org/10.1007/s10570-017-1618-x>
- [12] Universidad Complutense de Madrid. (2021). *Observatorio de precios históricos de venta en origen de papel y cartón recuperado.* Recuperado el 13 de enero de 2022, de <http://www.repacar.org/wp-content/uploads/2021/10/Plantilla-PRECIOS-3-trim-2021.pdf>
- [13] Campo Galego. (22 de octubre de 2019). *Estabilidad en los precios del pino, bajada en el eucalipto.* Recuperado el 13 de enero de 2022, de <https://www.campogalego.es/estabilidad-en-los-precios-del-pino-bajada-en-el-eucalipto>
- [14] Tibolla, H., Pelissari, F.M, Menegalli, F.C. *Cellulose nanofibers produced from banana peel by chemical and enzymatic treatment,* LWT - Food Science and Technology, Volume 59, Issue 2, Part 2, 2014, 1311-1318, <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2014.04.011>.
- [15] Lani, N., Ngadi, N., Johari, A., & Jusoh, M. (2014). *Isolation, Characterization, and Application of Nanocellulose from Oil Palm Empty Fruit Bunch Fiber as Nanocomposites.* Journal of Nanomaterials. 2014. 1-9. [10.1155/2014/702538](https://doi.org/10.1155/2014/702538).
- [16] T. Yamauchi y A. Tanaka, «*Tearing test for paper using a tensile tester*», *J Wood Sci*, vol. 48, n.º 6, Art. n.º 6, dic. 2002, doi: 10.1007/BF00766652
- [17] Delgado Aguilar, M. (2015) *Nanotecnología en el sector papelero: 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 engimático.* [Tesis de Doctorado, Universitat de Girona]. <http://hdl.handle.net/10803/326743>
- [18] Scandinavian Pulp, Paper and Board Testing Committee. (1995). *Fracture toughness* (SCAN-P 77:95). Stockholm, Sweden: Scandinavian Pulp, Paper and Board Testing Committee.
- [19] ASPAPEL. (junio de 2015). *Memoria de sostenibilidad*. Recuperado el 9 de noviembre de 2021, de http://www.aspapel.es/sites/default/files/publicaciones/doc_364.pdf

7. Anexos

7.1. ANEXO I. Tipos y usos del papel.

Debido a esta amplia variedad de productos, los papeles tienen un extenso campo de aplicación y, dependiendo de su función, variará su forma de fabricación y las propiedades que precisan (suavidad, resistencia, dureza...). De forma general, el papel se puede clasificar en los siguientes grupos:

- Papeles para escribir y de imprenta. Son papeles resistentes con una superficie fina y buena imprimabilidad.
- Papeles de embalaje. Son papeles de producción elevada que se fabrican en máquinas de anchos superiores y gran velocidad. Existen diferentes tipos que van desde el muy fino (papel seda) hasta el grueso y consistente papel Kraft, o los papeles para la producción de cartón.
- Papeles tisú. Papeles finos de fibras largas, flexibles, poco colados, no abrasivos. El uso más frecuente es como papel sanitario, higiénico y pañuelos.
- Papeles especiales. Papeles con características muy específicas como el papel pergamino, el papel moneda o el papel secante.

El uso y fabricación de cada tipo ha variado a lo largo del tiempo. Así, la producción de cartón y otro tipo de productos papeleros destinados al embalaje no ha dejado de crecer en los últimos años. Por el contrario, la producción de papel de escritura y prensa se ha visto mermada considerablemente. Esto es debido, principalmente, al crecimiento del comercio electrónico y sustitución de embalajes plásticos por cartón. En la *Figura 28* puede verse la distribución de la producción por tipo de papel en España, correspondiente al año 2015. En ella se observa cómo casi la mitad del papel producido es papel para cartón ondulado. El segundo tipo más producido es el papel de prensa e impresión y escritura, constituyendo casi un cuarto del volumen

total. El otro cuarto restante está conformado por papeles higiénicos y sanitarios, embalajes, papeles especiales, cartón estucado y otros papeles.



Figura 28. Producción por tipo de papel en España (datos del año 2015) [19].

7.2. ANEXO II. Descripción de los equipos experimentales y de análisis.

Para la realización de este trabajo se utilizaron los siguientes equipos y analizadores.

7.2.1. Pulper

El pulper es un recipiente con un rotor helicoidal en su parte inferior en el que se mezclan fibras secundarias y agua para la creación de la pasta de papel. En este equipo se produce el desfibrado del cartón utilizado como fibra secundaria base para la producción del papel. En la *Figura 29* se puede ver el equipo usado (pulper de rotor helicoidal de laboratorio de la marca Licar).



Figura 29. Pulper

7.2.2. Equipo de dispersión de alta intensidad (Dispermat)

Se trata de un dispositivo que se utiliza para homogeneizar y disolver productos de alta viscosidad mediante el uso de sistemas de molienda y dispersión adaptables. En la *Figura 30* se puede observar el modelo utilizado (modelo GMBH de la marca VMA). El equipo consta de un agitador que permite alcanzar hasta 20000 rpm y en el cual se pueden montar distintos discos según la tarea a realizar (discos de dispersión, hélices...).

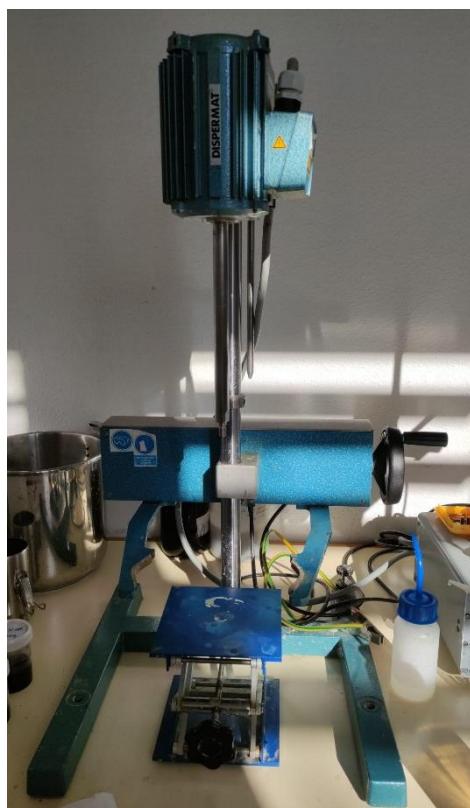


Figura 30. Dispermat

7.2.3. Formador

El formador es un equipo para la producción de hojas de papel estandarizadas para ensayo (formetas), de 205 mm de diámetro. En la *Figura 31* se puede observar el modelo utilizado, Rapid-Köthen de la marca PTI.

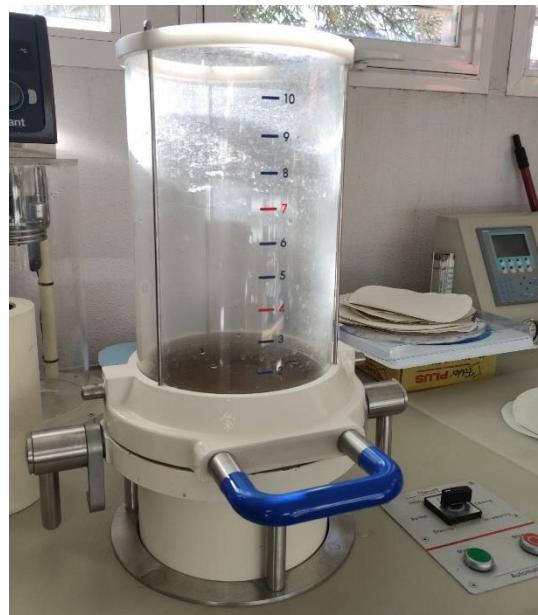


Figura 31. Formador.

7.2.4. Secador

El secador es un equipo que permite el secado de las hojas de ensayo mediante la aplicación de temperatura y vacío. En la *Figura 32* se puede observar el modelo utilizado, Rapid-Köthen de la marca PTI.



Figura 32. Secador.

7.2.5. Equipo de molienda ultrafina

Este equipo muele por fricción produciendo partículas ultrafinas que parecen una pasta. Consta de dos muelas cerámicas no porosas, ajustables a diferentes alturas. Una de las muelas es fija y la otra gira a una determinada velocidad angular fijada por el usuario. El uso de muelas cerámicas permite la producción de partículas con forma más redondeada y más finas con un tamaño de grano más uniforme que con otros métodos de molienda. En la *Figura 33* se puede observar el modelo utilizado, Masuko Supermasscolloider MKZA10-15JIV.



Figura 33. Masuko Supermasscolloider.

7.2.6. Digestor “batch”

Este equipo permite realizar la digestión de residuos agrícolas para producir un producto homogéneo, retirando parcialmente la lignina. El método consiste en el intercambio de calor que se produce por el contacto entre el producto y las superficies calentadas del interior del equipo. Adicionalmente, a la disolución se le alimenta una cantidad de NaOH que permite disolver una parte de la lignina. El equipo utilizado tiene una capacidad máxima de 60 l.

7.3. ANEXO III. Aspecto hojas de ensayo.

En las siguientes figuras (*Figura 34-48*) se pueden observar hojas de ensayo representativas de cada grupo. Cada hoja de ensayo fue realizada siguiendo el procedimiento explicado previamente.

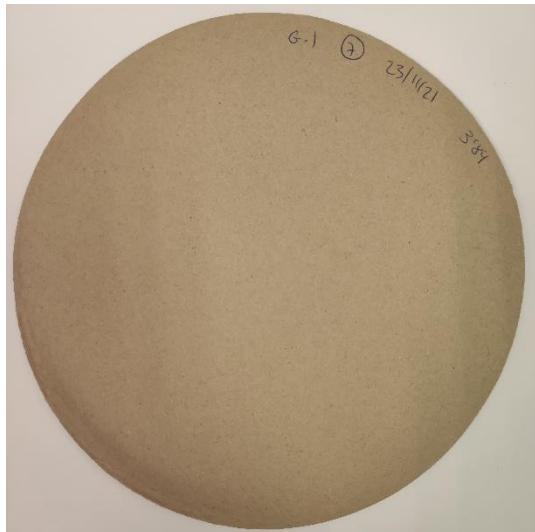


Figura 34. Hoja de ensayo grupo 1.

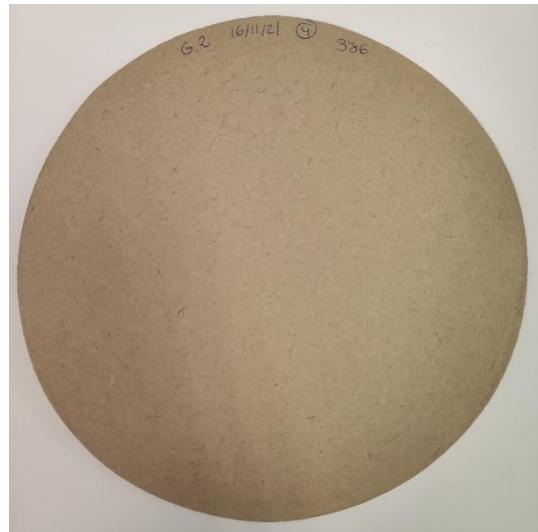


Figura 35. Hoja de ensayo grupo 2.

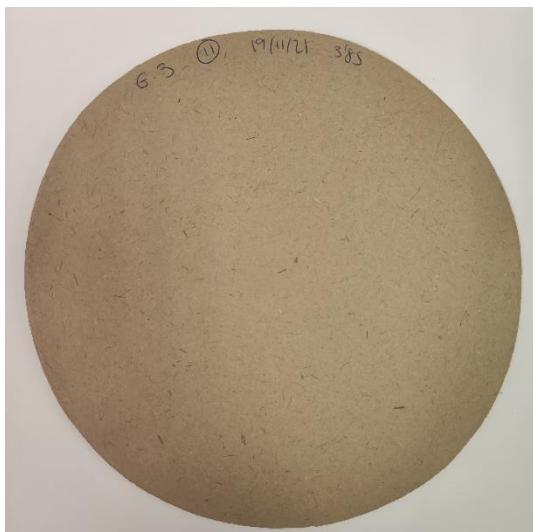


Figura 36. Hoja de ensayo grupo 3.



Figura 37. Hoja de ensayo grupo 4.



Figura 38. Hoja de ensayo grupo 5.



Figura 39. Hoja de ensayo grupo 6.

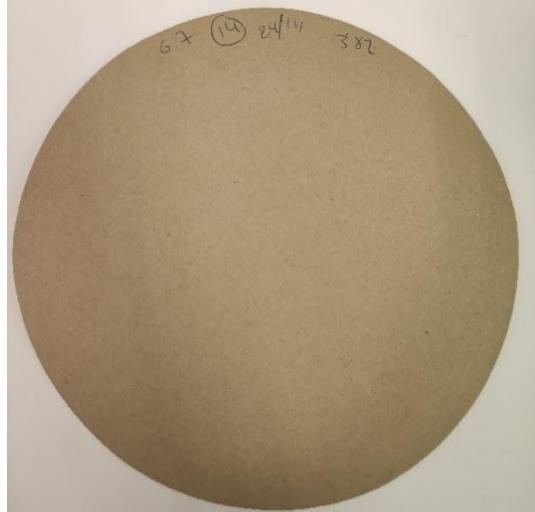


Figura 40. Hoja de ensayo grupo 7.

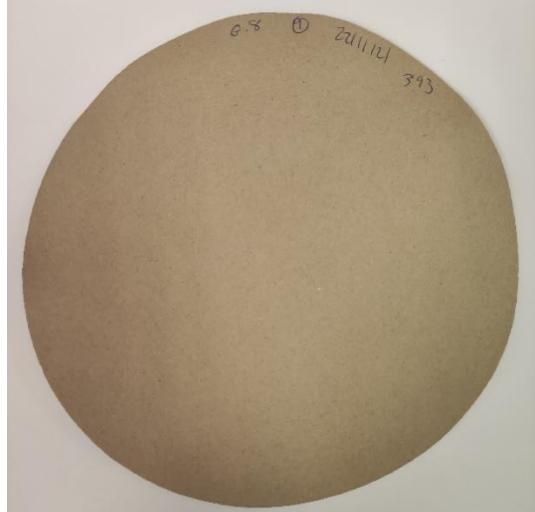


Figura 41. Hoja de ensayo grupo 8.

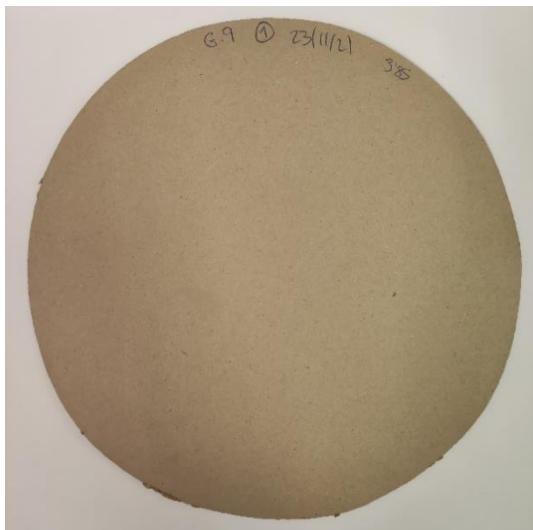


Figura 42. Hoja de ensayo grupo 9.

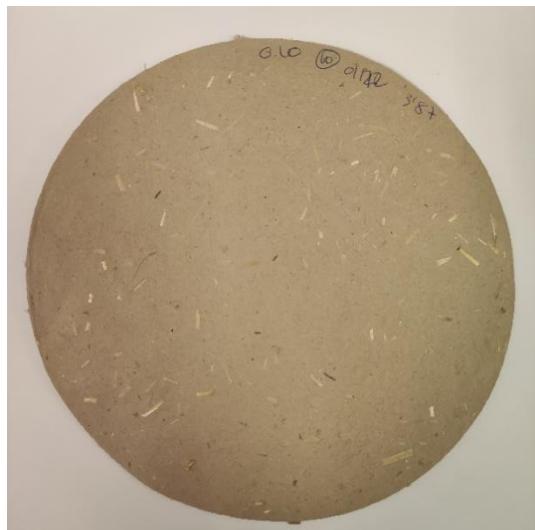


Figura 43. Hoja de ensayo grupo 10.



Figura 44. Hoja de ensayo grupo 11.

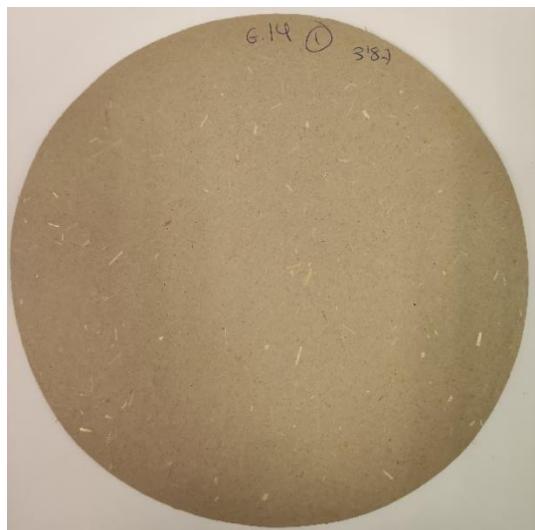


Figura 45. Hoja de ensayo grupo 12.



Figura 46. Hoja de ensayo grupo 13.

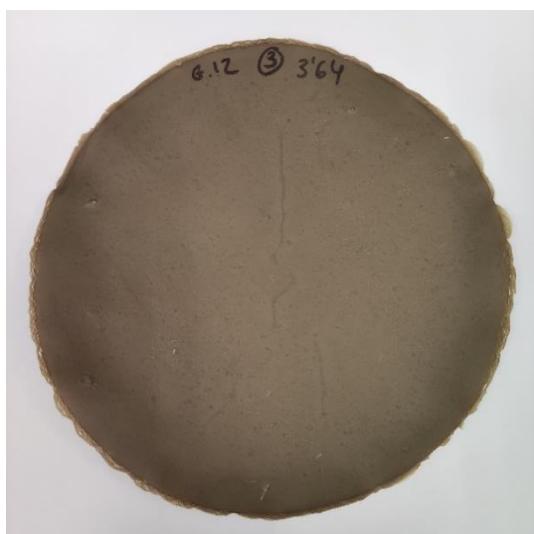


Figura 47. Hoja de ensayo grupo 14.

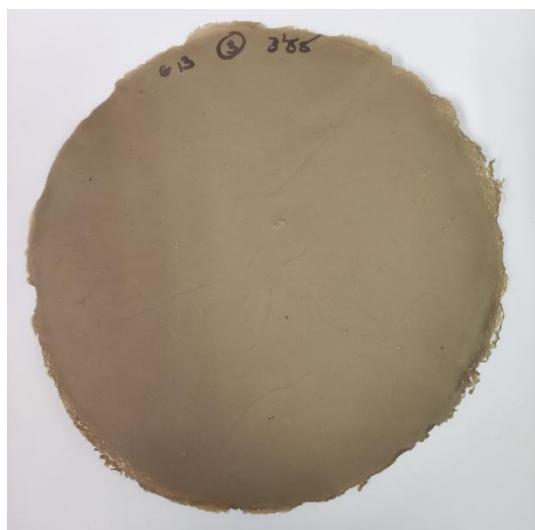


Figura 48. Hoja de ensayo grupo 15.

7.4. ANEXO IV. Pesos en la fabricación de las hojas de ensayo.

Para la realización de las hojas de ensayo se mezcla una disolución de fibras secundarias, una disolución del residuo agrícola correspondiente y retentivo si corresponde. Todos ellos se mezclan añadiendo la cantidad necesaria para satisfacer la descripción del grupo de estudio. Las disoluciones usadas fueron las siguientes:

- 1% en masa de pasta húmeda realizada a partir de fibras secundarias.
- 0.6% en masa de pasta arroz deslignificada.
- 0.6% en masa de pasta trigo deslignificada.
- 0.5% en masa de NFC de pasta trigo deslignificada.
- 1.64% en masa de NFC de pasta arroz deslignificada.
- 0.7% en masa de pasta trigo.
- 2.6% en masa de pasta trigo cizallada.

A continuación, se muestran los pesos tanto de la disolución depositada en el formador, denominado como “húmedo” como del peso final de la hoja de ensayo seca, denominado como “seca”. Estos datos están recogidos en las *Tablas 6-20*, en ellas, los valores de todos los pesos están en gramos.

Tabla 6. Datos de las hojas de ensayo del grupo 1.

Muestra	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Húmedo	410	409,50	409,92	409,1	409,50	409,05	409,25	409,22	409,4	409,25	409,36	408,44	409,82	409,50
Seco	3,87	3,92	3,85	3,92	3,89	3,91	3,84	3,80	3,82	3,92	3,95	3,96	3,98	4,04

Tabla 7. Datos de las hojas de ensayo del grupo 2.

Muestra	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Húmedo	430	459,20	460,3	458,2	458,61	455	458	456,77	458,79	458,34	458,96	453,29	453,62
Seco	3,57	4,09	4,22	3,86	3,86	3,74	4,08	4,08	4,15	4,26	4,17	4,06	4,11

Tabla 8. Datos de las hojas de ensayo del grupo 3.

Muestra	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Húmedo	430,66	491,23	495,7	494,9	492,60	496,14	494,66	495,05	494,3	494,7	494,57	495,02	494,54	494,03
Seco	3,32	3,78	3,91	3,8	3,83	3,86	3,84	3,85	3,84	3,85	3,85	3,85	3,87	3,9

Tabla 9. Datos de las hojas de ensayo del grupo 4.

Muestra	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Húmedo	428,46	427,12	427,6	427,87	427,89	428,23	426,15	426,70	426,84	427,13	426,84	427,1	426,79	427,20	426,96
Seco	3,97	4,00	4,01	4,04	4,01	3,96	3,9	3,95	3,99	3,97	4,07	4,03	4,17	4,08	4,13

Tabla 10. Datos de las hojas de ensayo del grupo 5.

Muestra	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Húmedo	427,4	487,76	486,7	487	487,02	488,78	487,58	487,73	488,17	489,3	489,00	489,25	488,84	489
Seco	3,34	3,79	3,8	3,78	3,78	3,79	3,7	3,74	3,81	3,84	3,84	3,89	3,79	3,84

Tabla 11. Datos de las hojas de ensayo del grupo 6.

Muestra	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Húmedo	421,3	423,45	422,41	422,66	422,03	421,7	421,77	422,08	422,22	422,2	421,77	421,65	422,3	422,70
Seco	3,76	3,84	3,84	3,82	3,84	3,82	3,71	3,80	3,78	3,78	3,86	3,83	3,89	3,93

Tabla 12. Datos de las hojas de ensayo del grupo 7.

Muestra	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Húmedo	43,66	434,17	433,66	433,4	433,30	433,09	432,93	434,20	433,5	433,56	433,44	433,88	433,4	433,7
Seco	3,72	3,75	3,77	3,76	3,72	3,7	3,72	3,72	3,77	3,77	3,79	3,82	3,8	3,82

Tabla 13. Datos de las hojas de ensayo del grupo 8.

Muestra	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Húmedo	415,11	416,07	417,03	416,26	416,25	416,3	415,41	415,47	415,6	415,65	414,98	414,6	414,43	415,08
Seco	3,76	3,97	3,95	3,94	3,98	4,09	3,93	4,01	3,93	3,97	4,00	3,98	3,99	4,11

Tabla 14. Datos de las hojas de ensayo del grupo 9.

Muestra	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Húmedo	424,9	437,70	437,3	437,99	436,58	436,9	437,28	437,07	437,4	437,35	437,25	436,3	436,6	436,2
Seco	3,85	3,90	4,03	3,95	4,05	3,92	4	3,98	4,04	4,05	4,03	4,1	4,13	4,1

Tabla 15. Datos de las hojas de ensayo del grupo 10.

Muestra	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Húmedo	422,68	428,90	426,55	427,3	427,44	427,07	426,58	428,47	427,3	427,36	427,73	428,2	428,6	428,5
Seco	3,72	3,78	3,69	3,75	3,65	3,77	3,73	3,76	3,68	3,87	3,85	3,89	3,82	3,9

Tabla 16. Datos de las hojas de ensayo del grupo 11.

Muestra	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Húmedo	445,7	448,58	447,61	448,06	447,30	447,3	446,6	447,30	446,95	447,2	446,70	446,46	446,02	446,34
Seco	3,73	3,80	3,83	3,83	3,87	3,8	3,98	3,91	3,9	3,88	3,89	3,84	3,95	3,88

Tabla 17. Datos de las hojas de ensayo del grupo 12.

Muestra	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Húmedo	304	303,15	303,95	303,47	303,54	303,24	304,7	304,17	304,46	303,01	304,05
Seco	3,87	3,71	3,75	3,82	3,96	3,96	3,92	3,99	4,03	3,96	4,07

Tabla 18. Datos de las hojas de ensayo del grupo 13.

Muestra	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Húmedo	360,95	415,00	418,8	420,25	420,02	420,55	419,95	419,94	420,75	420,37	419,95	421	420,6
Seco	3,33	3,74	3,83	3,78	3,83	3,88	3,9	3,80	3,82	3,94	3,89	3,93	3,82

Tabla 19. Datos de las hojas de ensayo del grupo 14.

Muestra	1	2	3	4	5	6	7
Húmedo	860,36	895,30	892,44	895,1	900,90	899,21	901,9
Seco	2,97	2,08	3,64	3,61	3,57	3,62	3,64

Tabla 20. Datos de las hojas de ensayo del grupo 15.

Muestra	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Húmedo	425,1	424,88	424,63	424,65	424,22		364,71	366,50	365,34	364,92
Seco	3,95	4,20	3,88	3,85	3,82		3,67	3,82	3,7	3,69

7.5. ANEXO V. SEM.

En las siguientes figuras (*Figura 50 -98*) se pueden observar las micrografías obtenidas por SEM de cada grupo a distintos aumentos. Todas las hojas de ensayo se observaron a tres aumentos diferentes a excepción de las hojas realizadas exclusivamente con nanocelulosa (grupos 14 y 15) que fueron observadas a cinco aumentos debido a su diminuto tamaño.

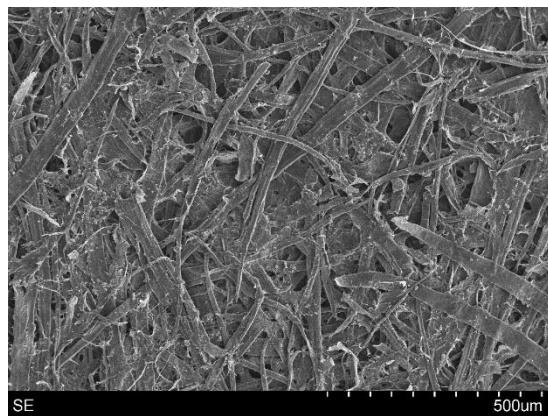


Figura 49. Grupo 1 (x100).

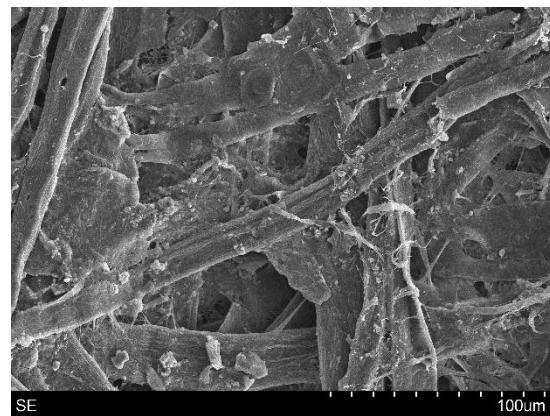


Figura 50. Grupo 1 (x500).

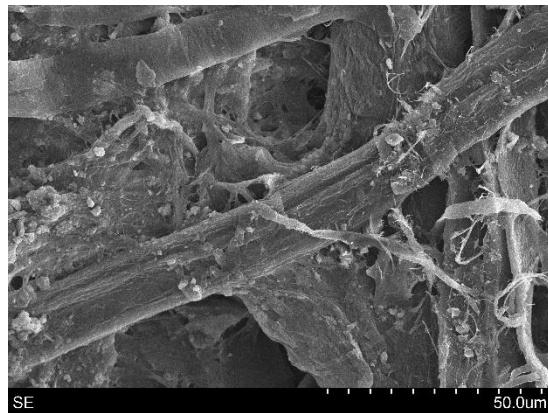


Figura 51. Grupo 2 (x1000).

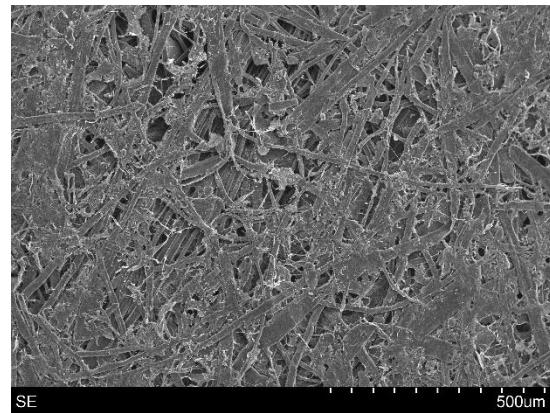


Figura 52. Grupo 2 (x100).

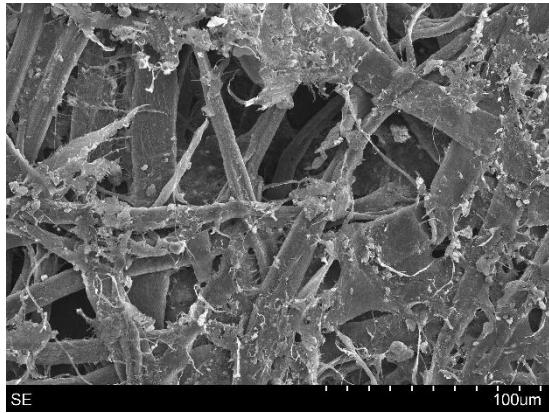


Figura 53. Grupo 2 (x500).

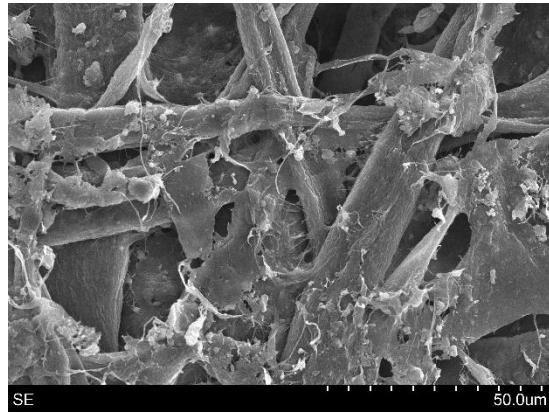


Figura 54. Grupo 2 (x1000).

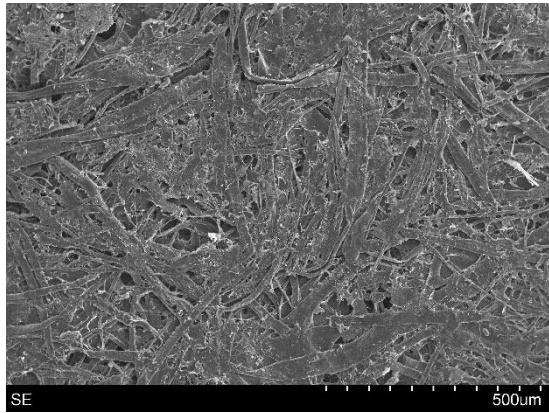


Figura 55. Grupo 3 (x100).

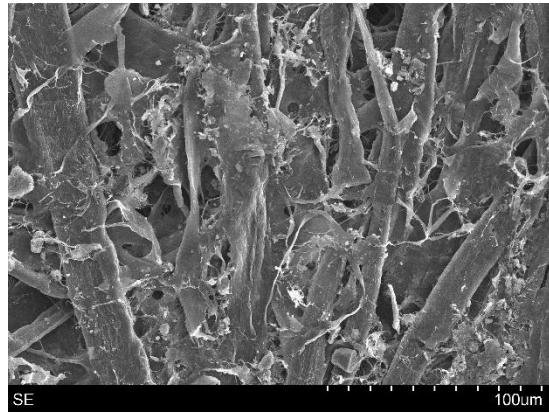


Figura 56. Grupo 3 (x500).

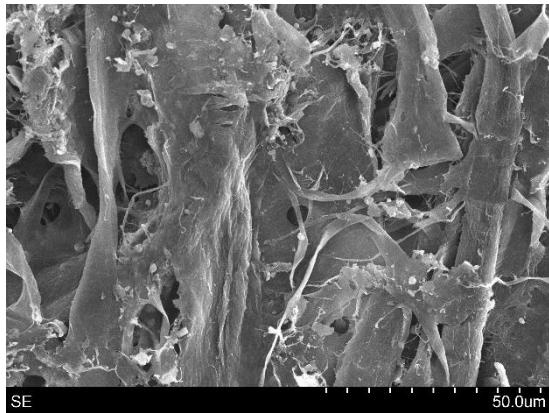


Figura 57. Grupo 3 (x1000).

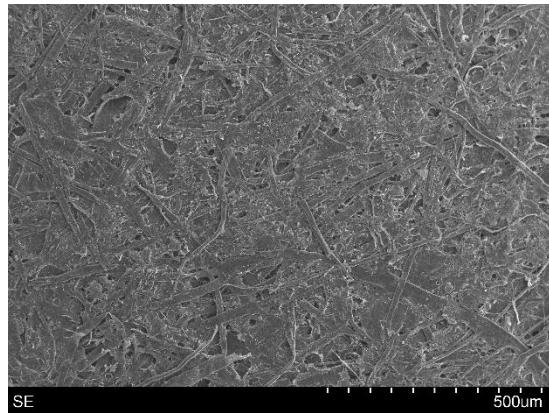


Figura 58. Grupo 4 (x100).

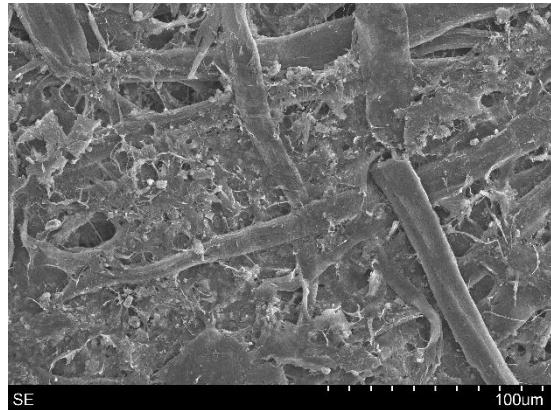


Figura 59. Grupo 4 (x500).

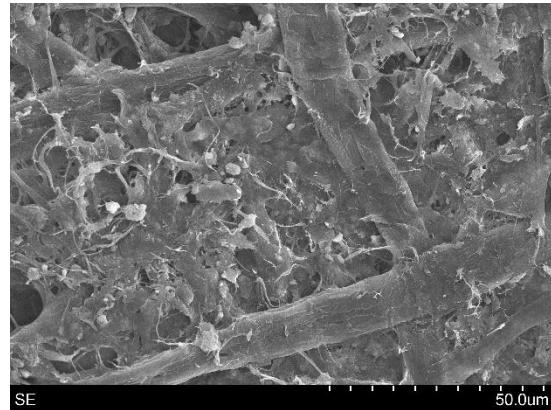


Figura 60. Grupo 4 (x1000).

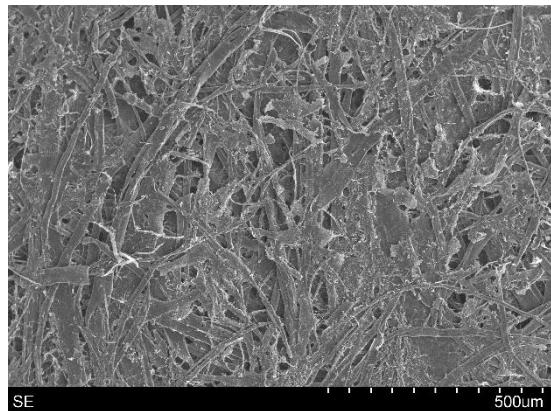


Figura 61. Grupo 5 (x100).

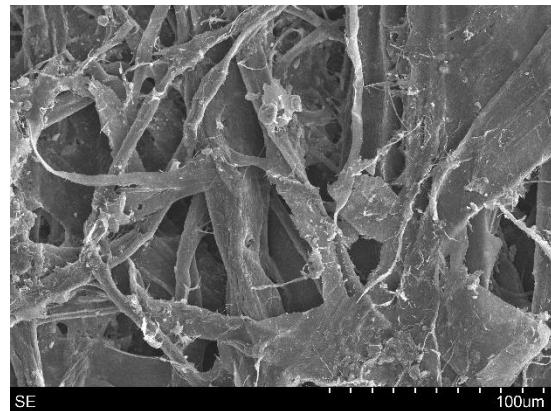


Figura 62. Grupo 5 (x500).

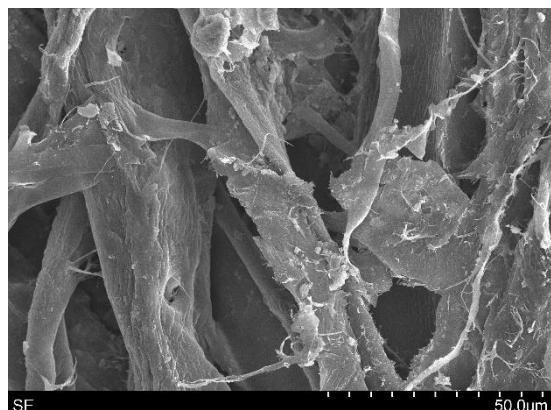


Figura 63. Grupo 5 (x1000).

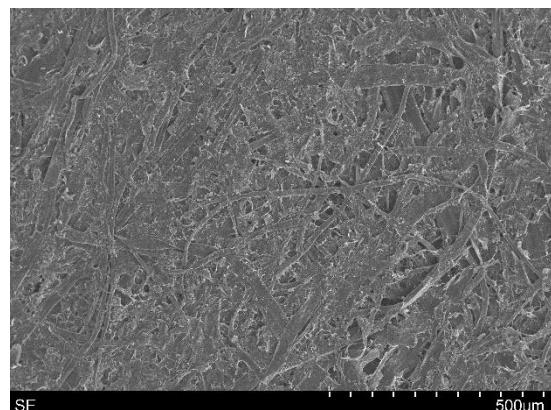


Figura 64. Grupo 6 (x100).

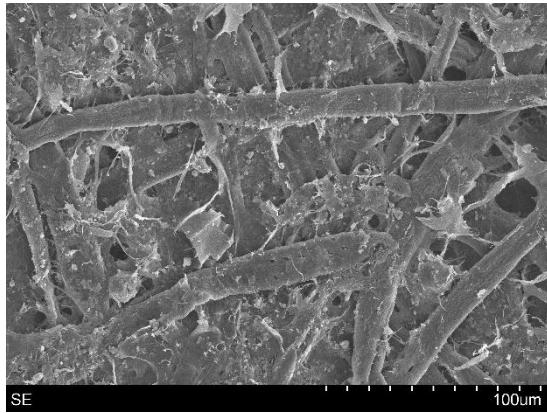


Figura 65. Grupo 6 (x500).

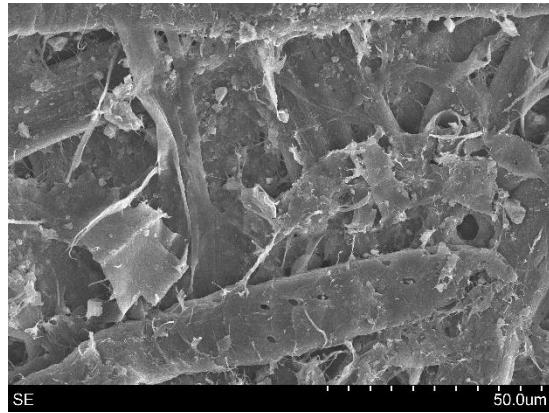


Figura 66. Grupo 6 (x1000).

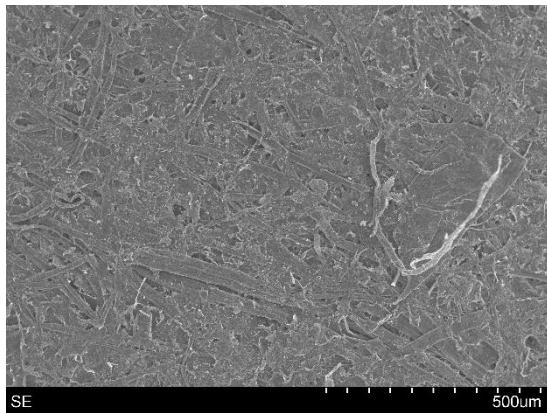


Figura 67. Grupo 7 (x100).

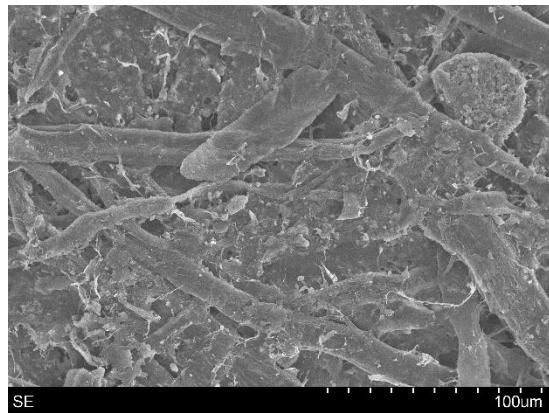


Figura 68. Grupo 7 (x500).

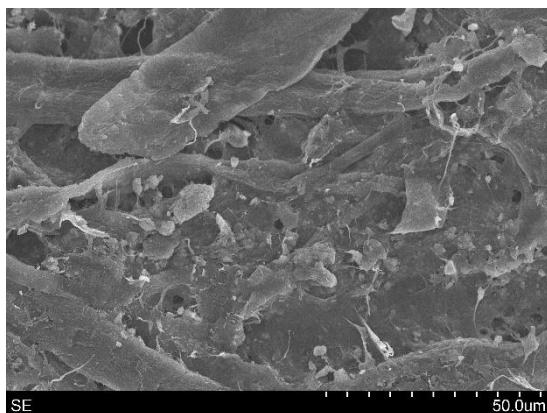


Figura 69. Grupo 7 (x1000).

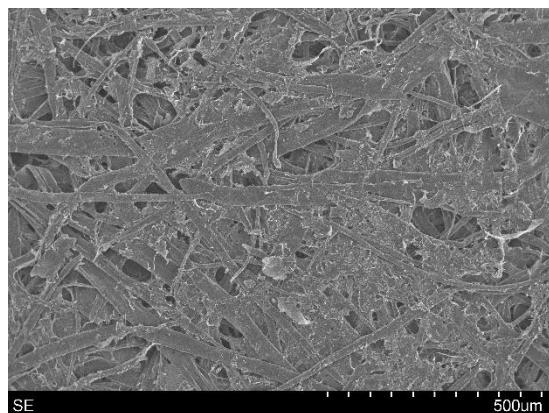


Figura 70. Grupo 8 (x100).

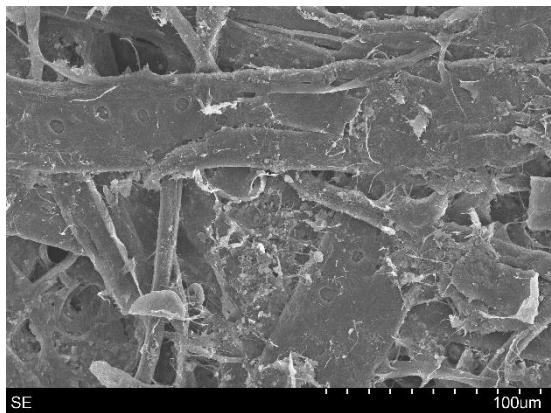


Figura 71. Grupo 8 (x500).

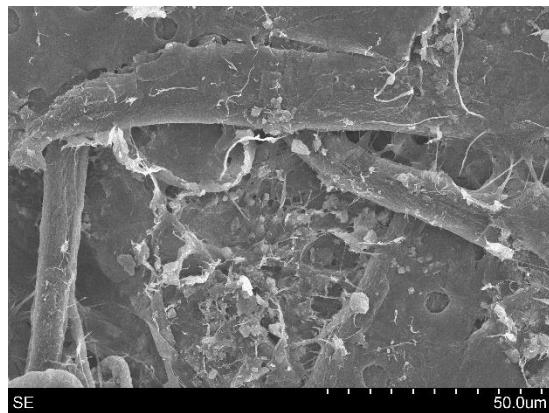


Figura 72. Grupo 8 (x1000).

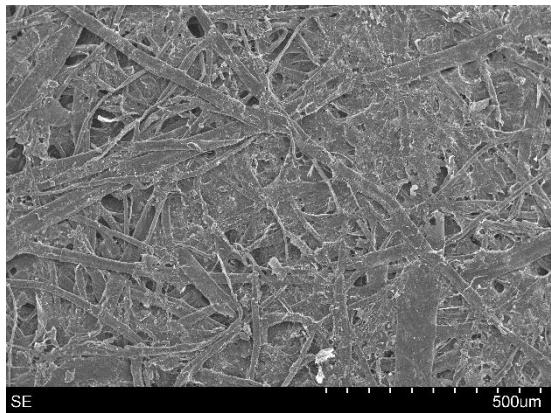


Figura 73. Grupo 9 (x100).

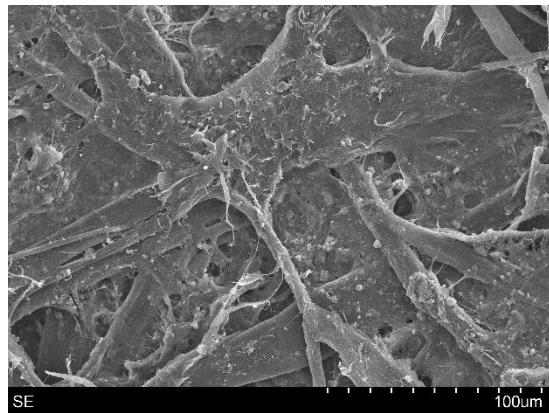


Figura 74. Grupo 9 (x500).

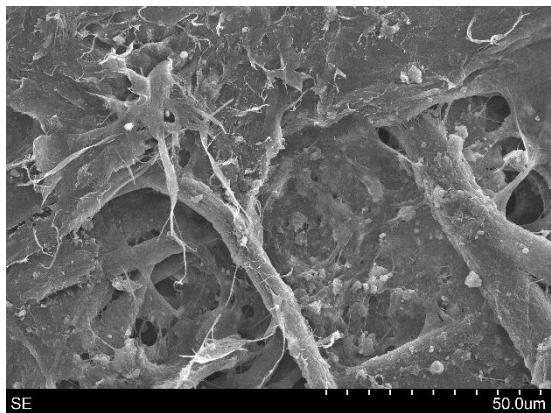


Figura 75. Grupo 9 (x1000).

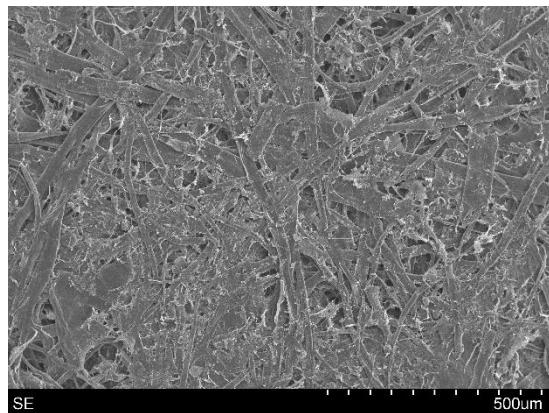


Figura 76. Grupo 10 (x100).

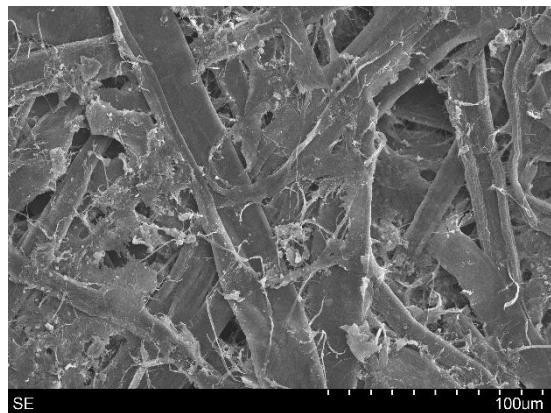


Figura 77. Grupo 10 (x500).

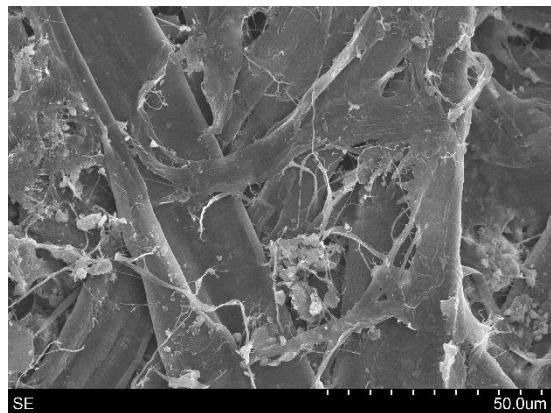


Figura 78. Grupo 10 (x1000).

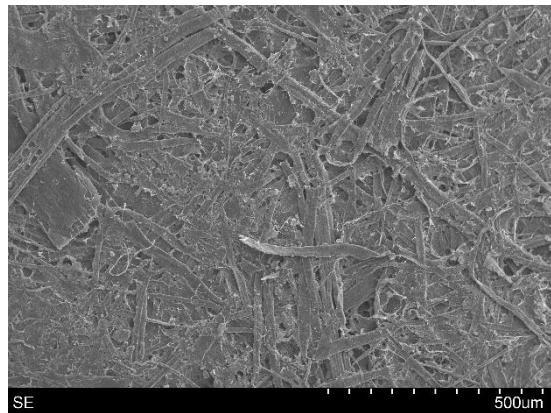


Figura 79. Grupo 11 (x100).

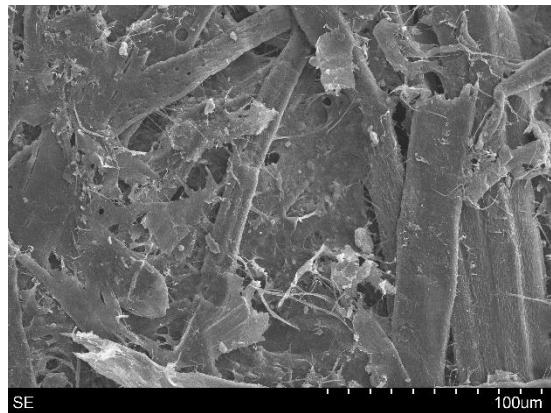


Figura 80. Grupo 11 (x500).

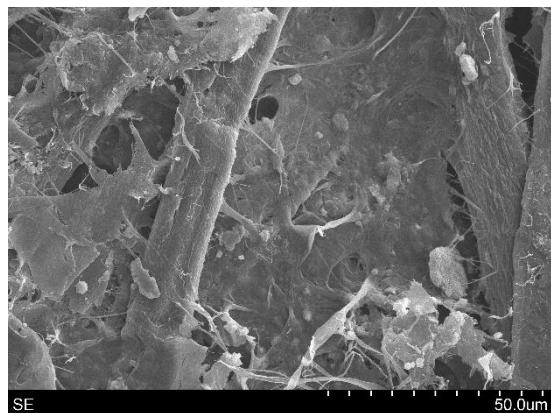


Figura 81. Grupo 11 (x1000).

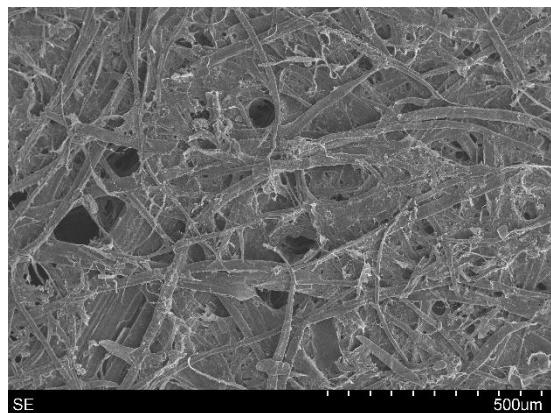


Figura 82. Grupo 12 (x100).

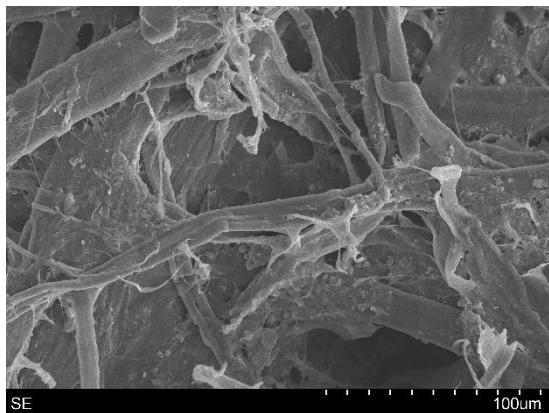


Figura 83. Grupo 12 (x500).

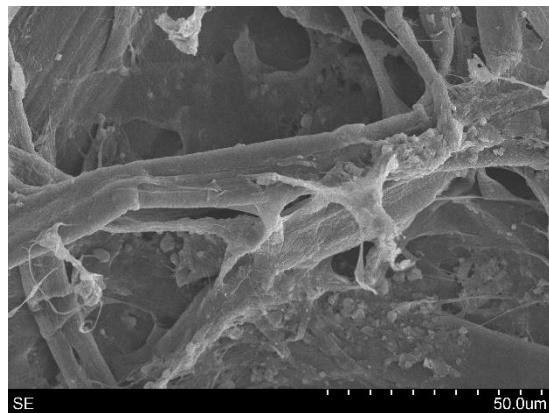


Figura 84. Grupo 12 (x1000).

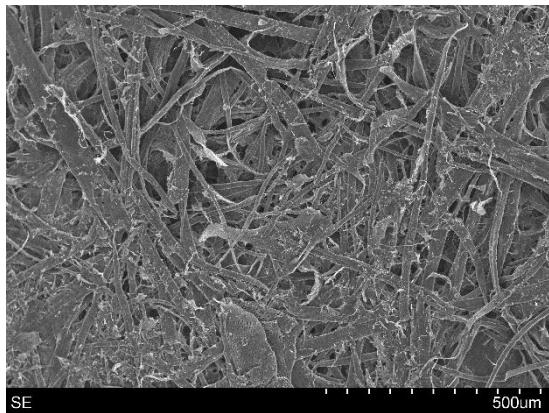


Figura 85. Grupo 13 (x100).

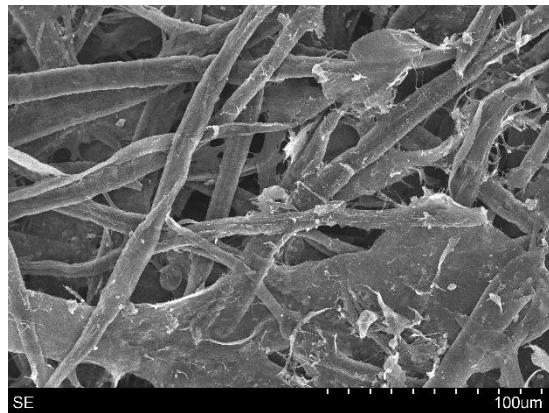


Figura 86. Grupo 13 (x500).

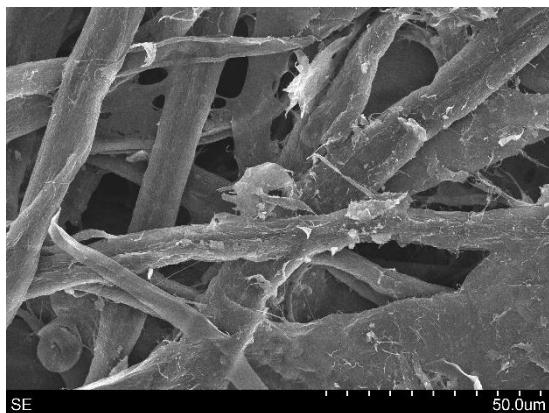


Figura 87. Grupo 13 (x1000).

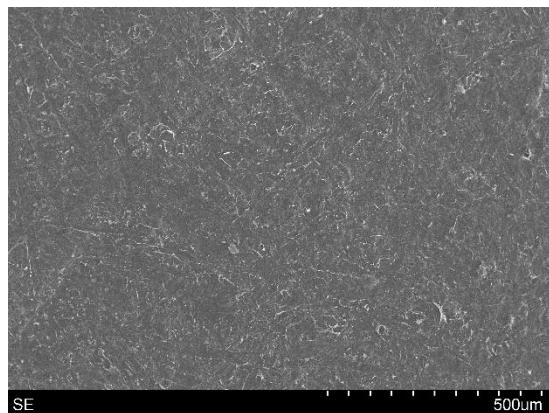


Figura 88. Grupo 14 (x100).

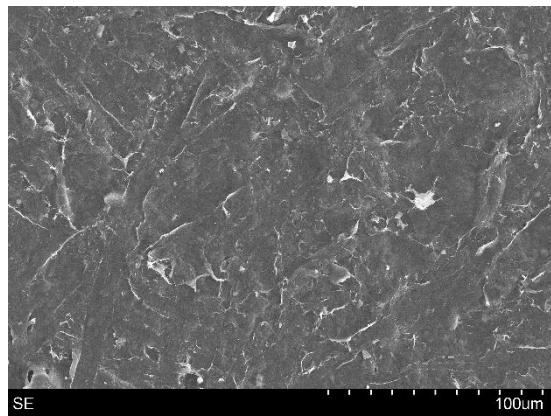


Figura 89. Grupo 14 (x500).

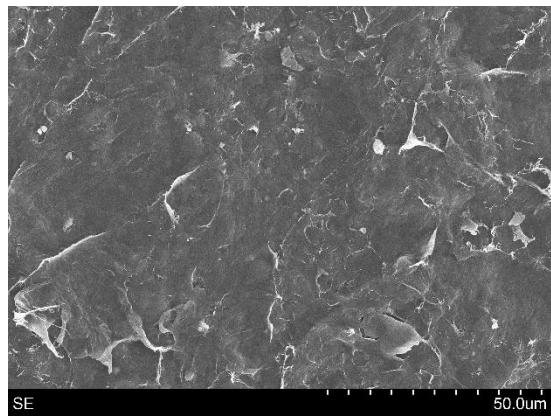


Figura 90. Grupo 14 (x1000).

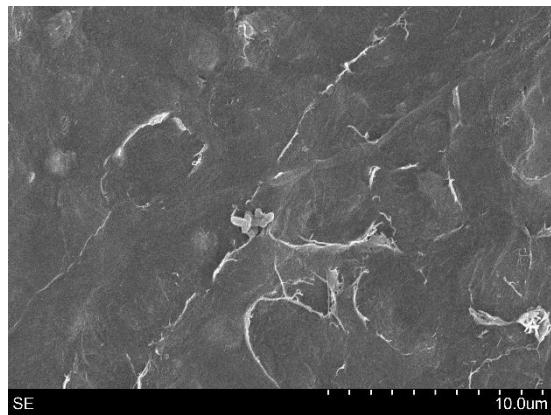


Figura 91. Grupo 14 (x5000).

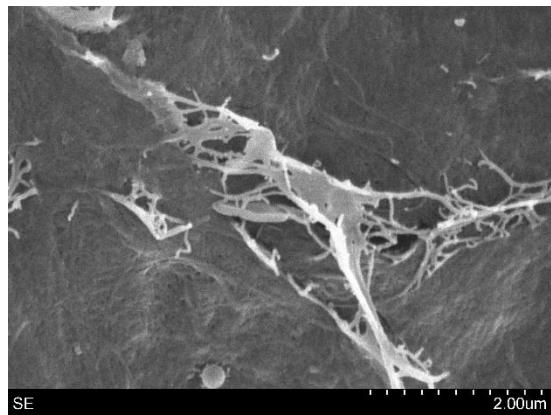


Figura 92. Grupo 14 (x20000).

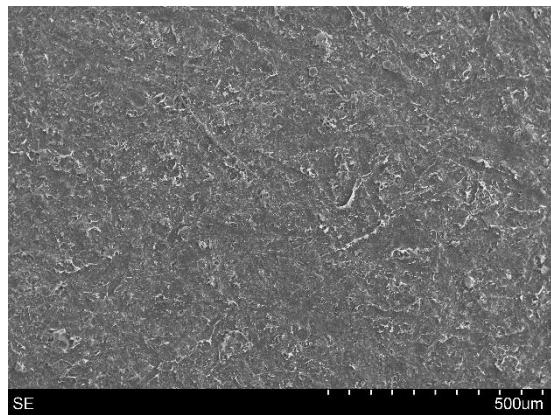


Figura 93. Grupo 15 (x100).

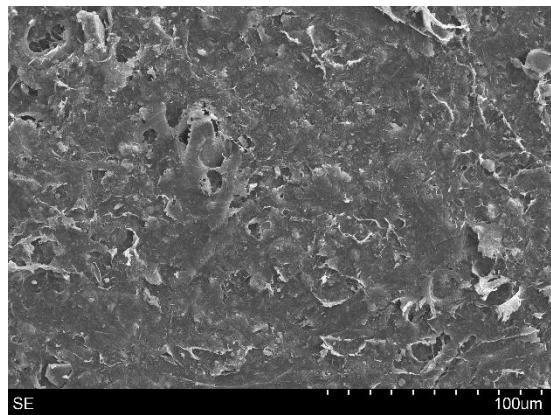


Figura 94. Grupo 15 (x500).

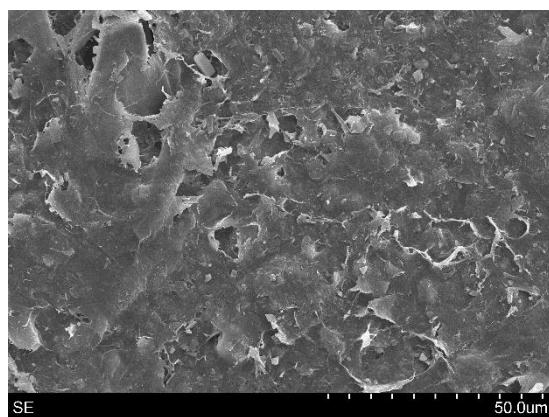


Figura 95. Grupo 15 (x1000).

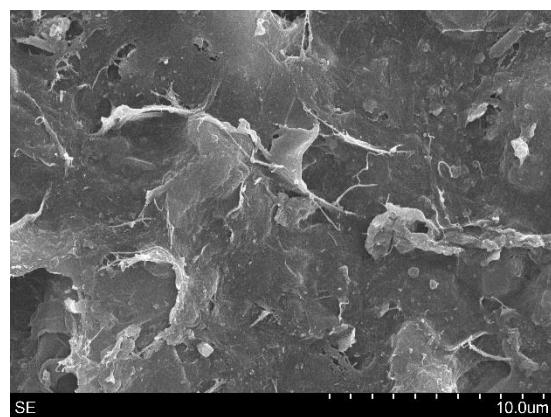


Figura 96. Grupo 15 (x5000).

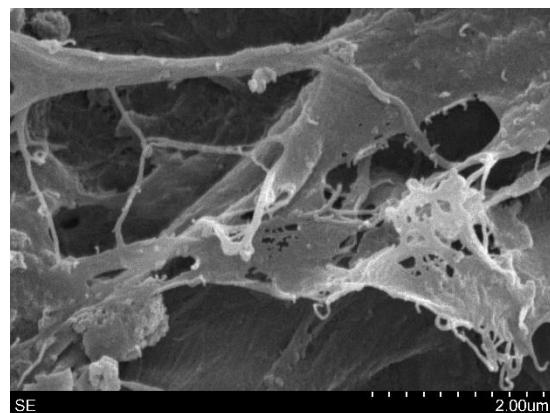


Figura 97. Grupo 15 (x20000).