



---

**Estudio sobre la mejora de las propiedades de un biomaterial a base  
de fibras derivadas de residuos agrícolas para su posicionamiento en  
el mercado de consumo masivo**

---

Proyecto Final de Carrera

Departamento de Bioingeniería

*Alumna:* Ana Zajd

*Tutor:* Ing. Marcelo Novaresi

## Resumen

Los envases plásticos de un solo uso representan el 40 % de los plásticos producidos anualmente y, a su vez, la industria del *packaging* es la que genera mayor cantidad de plásticos y residuos en un mismo año. El contexto de crisis ambiental actual, ha incentivado la investigación para el desarrollo de productos sostenibles que resulten competitivos en el mercado. En este sentido, la empresa growPack ha desarrollado un biomaterial compostable basado en fibras lignocelulósicas para la contención de alimentos (material gP), aprovechando residuos del cultivo de maíz mediante un proceso productivo mecánico, evitando el uso de químicos nocivos. Sin embargo, para asegurar la óptima preservación de los alimentos es necesario mejorar ciertas propiedades del material gP, logrando así ampliar su campo de aplicación y posicionarlo en el mercado de consumo masivo.

Seguidamente, este proyecto pretende comprobar experimentalmente el efecto del agregado de un agente encolante y un agente de resistencia en húmedo en la resistencia física del material expuesto a condiciones extremas de humedad. Se elaboraron empastes utilizando fibras de residuos agrícolas en combinación con distintos dosajes del agente encolante AKD New Size 54 y del agente de resistencia en húmedo RH 9325 para formar hojas de laboratorio. Se verificó el efecto del agregado de los aditivos mediante ensayos de tracción en condiciones secas y húmedas para determinar la factibilidad de la conservación de la resistencia física en condiciones extremas de humedad.

Con el fin de comprobar la retención de las propiedades de tracción, en este trabajo se estableció como requerimiento que el material evaluado retenga las propiedades, en un nivel del 10 % o más, luego de estar sumergido en agua durante 24 hs. Los resultados obtenidos dejaron en evidencia que es necesario combinar dosis de ambos agentes para obtener porcentajes de retención de las propiedades físicas a los niveles deseados. Quedó demostrado que es factible combinar los aditivos propuestos en dosajes usuales y obtener propiedades dentro de las expectativas esperadas, incluso aunque la exigencia planteada supere ampliamente lo esperado para productos celulósicos biodegradables. El máximo porcentaje de retención (16,7 %) se logra con dosajes que se encuentran dentro de los rangos comúnmente utilizados en la industria. Este trabajo evidencia que es posible asegurar que el material gP presente una mayor resistencia a la tracción en ambientes húmedos y pueda competir con las opciones tradicionales para el envasado de alimentos.

Para asegurar la óptima preservación de los alimentos durante períodos prolongados de tiempo, es pertinente maximizar tanto la resistencia como las propiedades de barrera del material. Por lo tanto, en este trabajo se discute la hipótesis de que es posible mejorar dichas características mediante el agregado de suspensiones de nanocelulosa. El estudio de diversas publicaciones científicas disponibles permite concluir que es conveniente realizar experimentos para evaluar el efecto de la incorporación de nanocelulosa al material gP, siendo probable alcanzar las propiedades necesarias.

## Índice de figuras

1.	Producción primaria y generación de residuos de plástico por sector industrial, a nivel global en 2015, medidas en toneladas métricas. Adaptado de [1]. . . . .	2
2.	Muestras de las bandejas desarrolladas por la empresa growPack para la contención de alimentos. . . . .	9
3.	Emisiones de CO <sub>2</sub> equivalente a nivel global debido a la quema de residuos derivados del cultivo de maíz en el período 1990-2018. Fuente: [2]. . . . .	11
4.	Comparación de las emisiones de CO <sub>2</sub> equivalente (kg/kg) de materiales utilizados en la industria del packaging. . . . .	12
5.	Estructura química básica de la celulosa que muestra la unidad repetitiva, la celobiosa. . . . .	17
6.	Estructura jerárquica de las fibras de celulosa. . . . .	18
7.	Estructura química del dímero de alquil ceteno (AKD). . . . .	27
8.	Reacción química del AKD con la celulosa y con el agua. Adaptado de [3]. . . . .	28
9.	Estructura química simplificada de la PAAE. . . . .	30
10.	Índice de tracción en seco junto con su medida de dispersión (media ± error estándar). . . . .	37
11.	Índice de tracción en húmedo junto con su medida de dispersión (media ± error estándar). . . . .	37
12.	Porcentaje de retención del índice de tracción. . . . .	38
13.	Número de publicaciones en el área de la nanocelulosa. Análisis de datos tomados de SciFinder utilizando los términos "nanocellulose", "cellulose nanocrystals", "microfibrillated cellulose", "nanofibrillated cellulose". Fuente: [4]. . . . .	41

## Índice de tablas

1.	Comparación del Potencial de Cambio Climático según el método utilizado para el tratamiento de los residuos generados durante todo el ciclo de vida del producto gP. . . . .	13
2.	Combinación de dosajes a probar. . . . .	31
3.	Cantidad de reactivos por tonelada y por 30 gr de pasta seca. . . . .	33
4.	Resultados obtenidos para las distintas combinaciones de dosajes de los agentes reforzantes. La nomenclatura E1, E2, E3, ..., E12 corresponde al código asociado a cada muestra de empaste con la combinación correspondiente de AKD y RH, detalladas en la Tabla 2. . . . .	36
1.	Mediciones del índice de tracción en seco y datos estadísticos (media, desvío estándar y error estándar) obtenidos para las distintas combinaciones de dosajes de los agentes reforzantes. . . . .	58
2.	Mediciones del índice de tracción en húmedo y datos estadísticos (media, desvío estándar y error estándar) obtenidos para las distintas combinaciones de dosajes de los agentes reforzantes. . . . .	60

## Índice de abreviaturas

<b>ACV</b>	análisis del ciclo de vida
<b>AKD</b>	dímero de alquil ceteno ( <i>alkyl ketene dimer</i> )
<b>CH<sub>4</sub></b>	metano
<b>CMC</b>	celulosa microcristalina
<b>CMF</b>	celulosa microfibrilada
<b>CNC</b>	celulosa nanocristalina
<b>CNF</b>	celulosa nanofibrilada
<b>CO<sub>2</sub></b>	dióxido de carbono
<b>ESEM</b>	microscopía electrónica de barrido ambiental ( <i>environmental scanning electron microscope</i> )
<b>EVOH</b>	etilen-Vinil-Alcohol
<b>FESEM</b>	microscopio electrónico de barrido de emisión de campo ( <i>field emission scanning electron microscope</i> )
<b>GEI</b>	gases de efecto invernadero
<b>gP</b>	growPack
<b>HR</b>	humedad relativa
<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	ácido sulfúrico
<b>H<sub>3</sub>O<sup>+</sup></b>	iones hidronio
<b>IT</b>	índice de tracción
<b>MERCOSUR</b>	Mercado Común del Sur
<b>NaBr</b>	bromuro de sodio
<b>NC</b>	nanocelulosa
<b>NaClO</b>	hipoclorito de sodio
<b>NH<sub>3</sub></b>	amoníaco
<b>OCDE</b>	Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económicos
<b>OMS</b>	Organización Mundial de la Salud
<b>OTR</b>	tasa de transmisión del oxígeno
<b>PAAE</b>	poliamidoamina-epiclorhidrina

**PCG** potencial de calentamiento global

**PE** polietileno

**PET** polietileno tereftalato

**PLA** polilactatos

**RH 9325** agente de resistencia en húmedo 9325

**SEM** microscopio electrónico de barrido (*scanning electron microscope*)

**SGA** Sistema Globalmente Armonizado de Clasificación y Etiquetado de Productos Químicos

**TAPPI** Asociación Técnica de la Industria de Pulpa y Papel (*Technical Association of the Pulp and Paper Industry*)

**TEMPO** tetrametilpiperidinil-1-oxil

**TM** toneladas métricas

**UE** Unión Europea

$\sigma_R$  Resistencia a la tracción

# Índice

<b>Resumen</b>	<b>I</b>
<b>Índice de figuras</b>	<b>II</b>
<b>Índice de tablas</b>	<b>III</b>
<b>Índice de abreviaturas</b>	<b>IV</b>
<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. La crisis de los plásticos descartables . . . . .	1
1.2. Envasado de alimentos: el dilema entre la seguridad alimentaria y la contaminación del ambiente . . . . .	4
1.3. Una solución biobasada, sustentable y efectiva . . . . .	8
<b>2. Marco teórico</b>	<b>14</b>
2.1. Materiales lignocelulósicos . . . . .	14
2.1.1. Celulosa . . . . .	15
2.1.1.1. Nanocelulosa . . . . .	17
2.1.2. Hemicelulosa . . . . .	24
2.1.3. Lignina . . . . .	25
2.2. Agentes reforzantes . . . . .	25
2.2.1. Agente encolante . . . . .	26
2.2.2. Agente de resistencia en húmedo . . . . .	29
<b>3. Materiales y métodos</b>	<b>31</b>
<b>4. Resultados</b>	<b>35</b>
<b>5. Discusión</b>	<b>38</b>
<b>6. Conclusiones</b>	<b>48</b>
<b>Anexo</b>	<b>57</b>

# 1. Introducción

## 1.1. La crisis de los plásticos descartables

En los últimos años, el plástico ha captado la atención del mundo dada la preocupación que genera su acumulación como basura en la tierra y el océano, resultando ésta altamente nociva para el ambiente y la salud. *Plástico* es un término comúnmente utilizado para referirse a los polímeros elaborados por el hombre, es decir, sintéticos. Un polímero es una larga cadena de monómeros unidos covalentemente. Debido a su versatilidad y su costo relativamente bajo, los plásticos están presentes en nuestra vida diaria en innumerables formas y se utilizan ampliamente en todos los sectores industriales. Sin embargo, y aunque hoy nos resulte inimaginable un mundo sin plásticos, la producción y uso a gran escala solo se remonta a la década de 1950 [1]. Desde entonces, la industria del plástico ha crecido rápidamente, y se estima que casi la mitad del total de los plásticos producidos en la historia se ha fabricado entre el año 2000 y la actualidad [5].

La familia de los plásticos engloba un variado y creciente número de materiales, sin embargo, cuando hablamos de plásticos tradicionales nos referimos en esencia a aquellos cuyos monómeros son derivados de hidrocarburos fósiles. En el presente, la producción de plásticos está estrechamente ligada a la industria petroquímica y a los recursos fósiles: el 99 % de la producción corresponde a plásticos derivados de materias primas fósiles no renovables (en especial, petróleo y gas natural) [1, 6], que representan el 90 % de las materias primas utilizadas en toda la industria del plástico [7]. Alrededor de un 9 % del petróleo y gas producido a nivel mundial se destina a este área y se estima que alcanzará cerca de un 20 % del consumo para el 2050 [8]. En cuanto a la revalorización por reciclaje, se estima que el plástico reciclado solo aporta un 9 % de las materias primas utilizadas [9]. El uso continuo de recursos petrolíferos finitos implica una posible eventual disminución de la disponibilidad y, por lo tanto, un aumento de los costos. La dependencia de estos recursos es sin duda una de las mayores preocupaciones del sector, tanto desde un punto de vista económico como ambiental, lo que incentiva la investigación y la búsqueda de alternativas sostenibles.

Es importante notar que ninguno de los plásticos más extensamente utilizados es biodegradable en el sentido de que no se biodegradan en escalas de tiempo relevantes para su gestión al final de su vida útil, sino que persisten en el ambiente durante cientos de años antes de descomponerse, contaminando los ecosistemas. Por otro lado, las comodidades que éstos ofrecen han conducido a una cultura del descarte agravando la situación ambiental: los envases plásticos de un solo uso representan el 40 % de los plásticos producidos cada año [1]. Se estima que en 2015, aproximadamente 407 millones de toneladas métricas (TM) de plásticos primarios (manufacturados a partir de materiales vírgenes) entraron en la fase de uso, mientras que 302 millones TM se convirtieron en descartes [1]. Entre los distintos sectores industriales y tipos de plásticos, existen diferencias sustanciales en cuanto a la cantidad de plástico que entra en uso y en desuso en un mismo año. Tal como lo evidencia la Figura 1, la industria del packaging es la que genera mayor cantidad de plásticos y residuos en un mismo año.

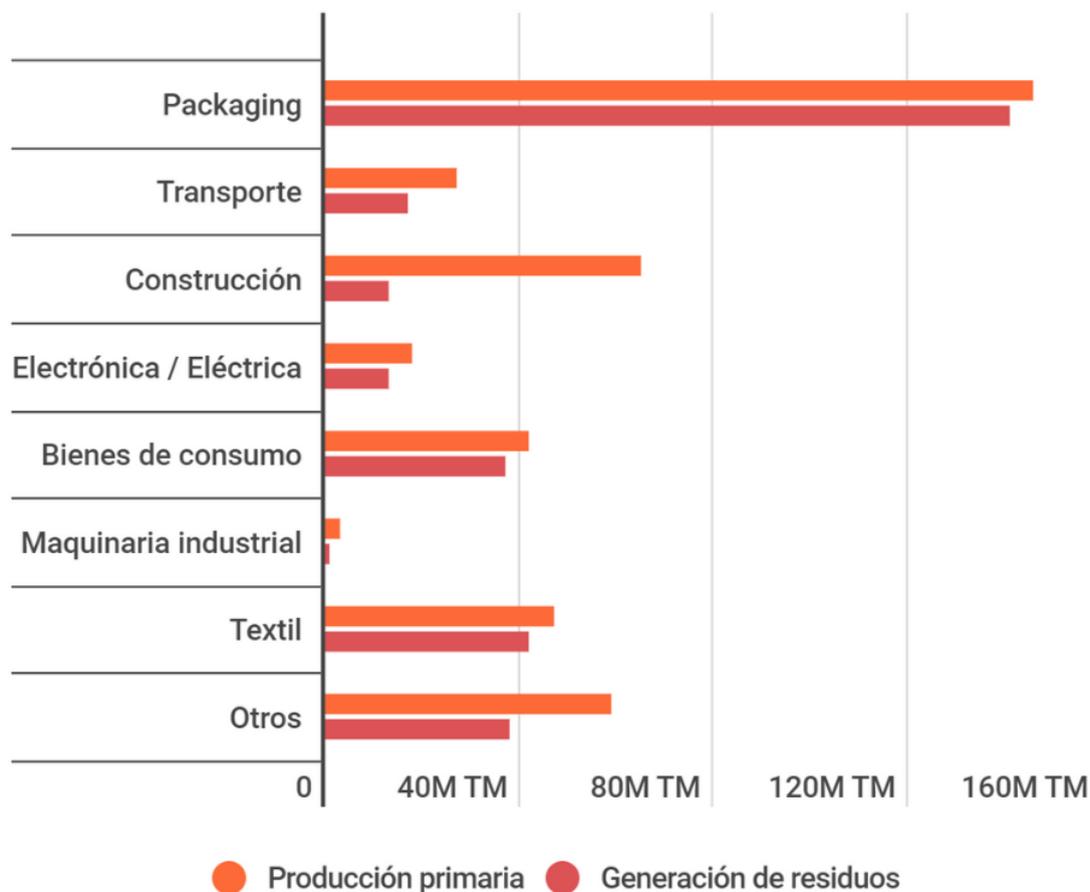


Figura 1: Producción primaria y generación de residuos de plástico por sector industrial, a nivel global en 2015, medidas en toneladas métricas. Adaptado de [1].

Si bien existen algunas formas para revalorizar los plásticos que entran en desuso, se presentan algunos inconvenientes. Los tratamientos térmicos, como la incineración o pirólisis, permiten disminuir hasta un 90 % el volumen de los desechos tratados y aprovechar la energía que se genera para recuperarla en forma de agua caliente, vapor o electricidad [10]. Sin embargo, estos procesos pueden generar gases de efecto invernadero (GEI) y emisiones tóxicas que representan una importante amenaza a la salud y al ambiente. Lo ideal para una gestión responsable de estos residuos sería reciclarlos en su totalidad y a un costo razonable, que si bien no los elimina, permite alargar su vida útil. Lamentablemente, por razones técnicas y/o financieras, sólo una pequeña porción de desechos plásticos son reciclados. Los sistemas de reciclaje actuales exigen un cierto grado de pureza y una alta precisión de clasificación y, además, los costos de recolección son relativamente elevados y el proceso de reciclaje impacta negativamente en la calidad de los materiales. Por otro lado, en cuanto a los productos destinados a estar en contacto con alimentos, durante el proceso de reciclaje deben tenerse consideraciones especiales que aumentan los costos. Las dificultades existentes limitan la valorización de estos materiales a través del reciclaje y se estima que actualmente la tasa promedio de dicha actividad a nivel mundial es menor al 20 % [5]. Los países de la Unión Europea (UE) son los que llevan a cabo el reciclaje con mayor efectividad, y aún así, sólo recolectan el 30 % de los residuos plásticos generados [7]. En general, la reutilización y reciclaje de los plásticos al final de su vida útil es muy baja, particularmente en comparación con otros materiales como papel, vidrio o metales. Entonces, el principal destino final de estos residuos es la acumulación y descomposición en suelos, océanos y vertederos. Para ilustrar la gravedad de la situación, se estima que hasta la fecha se han producido 8300 millones TM, de las cuales 4900 millones han terminado en vertederos o ambientes naturales. Solo en 2010, entre 4 y 12 millones TM de desechos plásticos generados en la tierra entraron en el ecosistema marino, acumulándose en las principales cuencas oceánicas [1]. La creciente contaminación plástica ha atraído rápidamente la atención de la sociedad y es uno de los grandes desafíos de nuestro tiempo.

En síntesis, la gran demanda de recursos fósiles finitos y la casi permanente contaminación plástica del ambiente se han convertido en uno de los problemas ambientales más acuciantes de la década, especialmente como consecuencia del creciente aumento en la fabricación de produc-

tos desechables que sobrecargan la capacidad del mundo para lidiar con ellos. En base a estas razones, resulta de gran interés reemplazar los plásticos convencionales descartables, comúnmente utilizados en la industria alimentaria, por otros materiales que generen menor contaminación e impacto ambiental y que permitan la independización de recursos no renovables.

## **1.2. Envasado de alimentos: el dilema entre la seguridad alimentaria y la contaminación del ambiente**

El envasado de los alimentos es uno de los procesos más importantes de la producción alimentaria, dado que su correcta aplicación permite mantener la calidad de los productos para su almacenamiento, transporte y uso final. Los envases deben, esencialmente, contener los alimentos y asegurar la preservación de su calidad y seguridad, protegiéndolos de la contaminación por microorganismos y del daño por exposición a humedad, gases atmosféricos y la luz durante períodos prolongados de tiempo. De esta manera, funcionan como una barrera contra el ambiente, que alarga la vida útil del producto y evita el desperdicio por deterioro biológico, químico y físico. Para asegurar que el envasado cumpla sus funciones de manera óptima, es primordial la correcta selección del material. Además de las propiedades de barrera, a la hora de elegir el material es importante tener en cuenta factores como la procesabilidad, las propiedades mecánicas, la interacción material-alimento y, especialmente hoy en día, el impacto ambiental. Las características del alimento que será envasado así como las condiciones ambientales (temperatura, humedad relativa, intensidad de luz) a las que el producto se ve expuesto durante el almacenamiento y la distribución también deben tenerse presentes. Por otro lado, el envase debe poder proveer información pertinente para los consumidores, como la fecha de elaboración y caducidad, ingredientes, información nutricional y el modo de conservación del producto. En pocas palabras, el envasado debe garantizar la seguridad alimentaria pero también debe ser rentable y de mínimo impacto ambiental, satisfaciendo los requisitos de la industria y los deseos de los consumidores.

Entre los materiales tradicionalmente elegidos para usar en la industria del empaquetado de alimentos se encuentran una amplia variedad de vidrios, metales, papeles, cartones y plásticos.

Cada una de las alternativas ofrece ventajas y desventajas únicas que deben ser consideradas al momento de elegir cuál es la adecuada para un determinado alimento. No obstante, son los plásticos, sin duda, los más empleados para dicha aplicación y su creciente uso puede explicarse por la versatilidad y practicidad que ofrecen, las robustas propiedades mecánicas y excelentes características de barrera que exhiben, y la disponibilidad a gran escala a bajo costo. Si bien se han empleado más de 30 tipos de plásticos como materiales de packaging, los más comunes son las poliolefinas, como el polipropileno (PP) y el polietileno (PE), y los poliésteres, como el polietileno tereftalato (PET) [11].

Sin embargo, el contexto de emergencia ambiental actual ha despertado el interés de la sociedad por consumir productos de menor impacto ambiental, lo que ha fomentado la investigación para el desarrollo de materiales sostenibles que resulten competitivos en el mercado. Un producto sostenible debe ser elaborado con materiales responsables y de manera ética, tener un ciclo de vida eficiente y poder ser desechado con impacto mínimo, asegurando beneficios ambientales, sociales y económicos. El concepto de *desarrollo sostenible* está estrechamente ligado con el de *economía circular* -sistema que se presenta en oposición a la economía lineal- cuyo objetivo es el de “cerrar el ciclo de vida de los bienes”, alargando su vida útil y minimizando la generación de residuos a través de su recuperación y revalorización. Estos conceptos a su vez son elementos claves para el funcionamiento de la *bioeconomía*, basada en el uso de recursos biológicos renovables para producir comida, materiales y energía. En este sentido, surge como una de las alternativas más prometedoras la de los materiales biobasados o biomateriales, que son producidos a partir de recursos naturales, como el almidón, la celulosa, el quitosano y diversas proteínas de origen vegetal y animal, especialmente interesantes por ser abundantes, renovables, económicos, biodegradables y biocompatibles, a diferencia de los recursos fósiles. Existen los materiales basados en polímeros naturales que son directamente extraídos de la biomasa, por ejemplo los polisacáridos, como el almidón y la celulosa, y también los obtenidos a través de procesos de síntesis química, como los polilactatos (PLA) polimerizados a partir de monómeros de ácido láctico. Es pertinente mencionar también a los conocidos bioplásticos *drop-ins*, materiales biobasados o parcialmente biobasados de características similares a los plásticos tradicionales. Además, han surgido nuevos productos a partir de la combinación de los distintos

biopolímeros o del tratamiento de éstos con plásticos para lograr mejores características. Un ejemplo son los conocidos vasos desechables de polipapel, es decir, vasos de papel con una cobertura de PLA o PP que le otorga propiedades impermeables. De todos modos, en la actualidad los envases fabricados con materias primas de origen biológico sólo representan alrededor del 2 % del mercado, excluyendo los productos a base de fibra tradicionales (como papel o cartón) [12].

La principal ventaja que ofrecen los biomateriales es la posibilidad de independizarnos de los hidrocarburos como fuente de materia prima. Aún más, en algunos casos, también permiten desarrollar productos compostables, lo que implica no sólo la rápida degradación sino también la conversión en abono, proveyendo aún mayores beneficios desde el punto de vista ambiental en comparación con las opciones convencionales. En particular, estas propiedades resultan importantes dado que hacen posible cerrar el ciclo de vida del producto: los residuos se convierten en recursos para obtener nueva materia prima. De esta manera, se abordan las principales problemáticas asociadas al packaging de alimentos: el uso de recursos fósiles no renovables y la acumulación de residuos en el ambiente. Sin embargo, no todos los biomateriales son biodegradables -como es el caso de los plásticos *drop-ins*- ni todos los materiales biodegradables son compostables. El término “bio” hace referencia a materiales cuya materia prima es de origen biológico, que son biodegradables, o que cumplen con ambas condiciones. La biodegradación es un proceso químico durante el cual microorganismos biológicos, como bacterias y hongos, por acción enzimática descomponen materiales en sustancias naturales como agua, dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) y amoníaco ( $\text{NH}_3$ ). Por otro lado, el compostaje consiste en la biodegradación acelerada de materia orgánica heterogénea que es llevada a cabo por microorganismos aeróbicos bajo condiciones de humedad, temperatura y aireación controladas. Como resultado de este proceso se obtiene compost, un valioso abono natural para el suelo, y también se produce agua,  $\text{CO}_2$  y  $\text{NH}_3$  [13]. Para que un envase biodegradable sea compostable debe cumplir con los requisitos de la norma EN 13432 del Comité Europeo, en la que se destaca que, como mínimo, un 90 % del material debe biodegradarse convirtiéndose en  $\text{CO}_2$  por acción de microorganismos aerobios, en seis meses; no puede contener metales pesados o toxinas; y, debe permitir el crecimiento de plantas [14]. La compostabilidad sólo se garantiza mediante la correcta dispo-

sición final de estos materiales, que implica un sistema de separación y recolección de residuos efectivo para su posterior tratamiento en una planta de compostaje o, en algunos casos, para el compostaje doméstico. Muchas veces, por ineficientes sistemas de gestión de residuos o simple falta de información, productos compostables terminan en vertederos donde no existen las condiciones adecuadas para su descomposición y transformación en abono. En el relleno sanitario, un ambiente sin oxígeno, estos materiales se comportan como residuos orgánicos que al descomponerse generan metano, un GEI muy potente, produciendo el mismo daño que cualquier otro material no compostable. En este sentido, la introducción al mercado de este tipo de soluciones biobasadas compostables debe hacerse en el marco de una campaña de difusión masiva para explicar la importancia de estos productos y de cerrar su ciclo de vida correctamente.

En la actualidad, los biomateriales a base de fibras de celulosa, especialmente las tradicionales derivadas de la madera, como el papel y el cartón, se utilizan con gran frecuencia para empaquetar alimentos. En general, las fibras se reducen a pulpa, se blanquean y se tratan con agentes químicos para obtener el producto final. Desde el punto de vista ambiental, la posibilidad de derivar en productos biodegradables, compostables y fácilmente reciclables, gracias a su origen completamente biológico, los convierten en opciones atractivas. Sin embargo, siendo que la madera es la principal materia prima de fibras de celulosa, representando más del 90 % de la producción, debe considerarse el impacto ambiental debido a la explotación de bosques primarios y la sustitución de éstos por plantaciones de madera industrial como eucalipto y pino. Además, el proceso productivo implica un gran consumo de agua, energía y químicos contaminantes. Si bien una gran parte de los químicos industriales pueden ser reemplazados por sus contrapartes de origen biológico, los derivados fósiles todavía dominan el mercado debido a los procesos optimizados y menores costos. Por lo tanto, lograr productos en su totalidad biobasados y sostenibles a precios competitivos resulta especialmente desafiante. Los costos de fabricación y precios finales también son afectados en gran medida por la biomasa utilizada como fuente de la materia prima. Por ejemplo, cuando la biomasa deriva de cultivos energéticos, los costos superan ampliamente a los de los que provienen de biomasa maderera o de recursos no renovables. Sin dudas, es esperable que la situación general evolucione dependiendo principalmente de los precios futuros del petróleo crudo y de las diversas fuentes de biomasa, así

como de la innovación en las tecnologías de producción, y se estima que en los próximos años los costos se equilibren.

Por otro lado, en el último tiempo ha ganado popularidad el uso de fibras derivadas de biomasa vegetal comestible, como la caña de azúcar y el almidón de maíz, yuca o papa, para el desarrollo de biomateriales. Sin embargo, existen ciertos cuestionamientos a esta alternativa. En primer lugar, porque su fabricación requiere el uso de extensas tierras fértiles y abundantes cantidades de agua dulce para el cultivo de la materia prima, lo que se traduce en un fuerte impacto ambiental. Pero la principal crítica reside en el uso de estos recursos finitos y de gran valor con el único fin de hacer productos no comestibles en el contexto mundial de crisis alimentaria y escasez de agua que se agudiza cada año. La competencia por fuentes alimentarias podría agravar estas crisis, por ejemplo, provocando un aumento en el precio de los alimentos a raíz de ello. Debido a esto, resulta de gran importancia incluir la competencia por la tierra en el análisis del ciclo de vida (ACV) de estos materiales para entender su verdadero impacto en el ambiente.

Por último, cabe destacar que las características propias de los productos a base de fibras derivadas de diversas biomásas generalmente dificultan la aplicación específica en la industria alimentaria. Las pobres propiedades mecánicas y de barrera y la alta sensibilidad a la humedad limitan su uso para empaquetar alimentos dado que no es posible asegurar la conservación de la calidad de éstos durante períodos prologados de tiempo y condiciones ambientales cambiantes. En definitiva, el desafío radica en desarrollar productos derivados de materias primas renovables que al final de su vida útil puedan ser transformados mediante el compostaje y que cumplan con los criterios técnicos necesarios para competir con los de los envases de alimentos comercializados hoy en día. Para ello, es indispensable idear un proceso productivo basado en los principios del desarrollo sostenible y economía circular.

### **1.3. Una solución biobasada, sustentable y efectiva**

Sobre la base de las consideraciones anteriores, el presente proyecto persigue la finalidad de mejorar ciertas propiedades de un novedoso biomaterial lignocelulósico desarrollado y patentado por la empresa growPack (en adelante, “material gP”) para la contención de alimentos en

forma de bandejas (Figura 2). El objetivo es ampliar su campo de aplicación y lograr posicionarlo como una alternativa efectiva a los materiales tradicionalmente utilizados para envasado en la industria de alimentos y bebidas. Durante el desarrollo del material gP se priorizó lograr un producto funcional cuyo impacto ambiental fuera mínimo durante todo su ciclo de vida ("de la cuna a la tumba") y, a la hora de mejorarlo, es fundamental seguir esta misma premisa. A este respecto, el ACV del producto es una técnica que permite evaluar todos los aspectos ambientales asociados a un producto mediante un análisis de la contribución de todas las etapas de su ciclo de vida a la carga ambiental general. El método toma en cuenta todas las actividades desde la fase de producción y extracción de la materia prima, el proceso de fabricación y luego las etapas de envasado, distribución, uso y descarte del producto. De esta manera, es posible identificar posibles mejoras en los procesos y realizar comparaciones entre diferentes productos.



Figura 2: Muestras de las bandejas desarrolladas por la empresa growPack para la contención de alimentos.

Sobre el material gP, en primer lugar, es preciso señalar que la materia prima utilizada para la fabricación de las bandejas es de origen renovable y se obtiene a partir de residuos de la producción agropecuaria de maíz. Cada año, se generan millones de toneladas de residuos agrícolas y se estima que para el final del 2030 el número se multiplicará como consecuencia de un aumento en la producción de cultivos para satisfacer las necesidades de una población en constante

crecimiento [15]. De esta manera, se evitan las desventajas ya mencionadas asociadas al uso de madera, cultivos energéticos y/o cultivos alimenticios como fuentes de materia prima. Además, actualmente la mala gestión de los residuos agrícolas supone un importante problema ambiental y pone en riesgo la salud de las personas y de los animales. La combustión por la quema indiscriminada de residuos de cultivos, una práctica muy habitual, provoca la emisión de gases tóxicos al ambiente, afecta negativamente el balance de nutrientes en el suelo y contamina la tierra y el agua a escala local y regional. Específicamente, las emisiones de GEI consisten en gases de metano ( $\text{CH}_4$ ) y de óxido nitroso ( $\text{N}_2\text{O}$ ). La Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO, por sus siglas en inglés) estima las emisiones debido a la combustión de residuos agrícolas por país, regiones o a escala global, y por cultivo (maíz, arroz, caña de azúcar y trigo). A modo de ejemplo, la Figura 3 expone las emisiones de  $\text{CO}_2$  equivalente a nivel global por la quema in-situ de residuos del cultivo de maíz [2]. El abandono de los restos en el campo también supone un riesgo de propagación de plagas y enfermedades [16]. En este sentido, la transformación y uso de los residuos agrícolas lignocelulósicos con el fin de desarrollar envases de alimentos se presenta como una posible solución rentable y ecológica para reducir la contaminación generada por su acumulación en el ambiente y la huella de carbono debido a la quema de rastrojos. Aún más, en el ACV del producto, las materias primas no se consideran consumos sino “residuos valorizados”, lo que permite reducir el costo ambiental y también el económico.

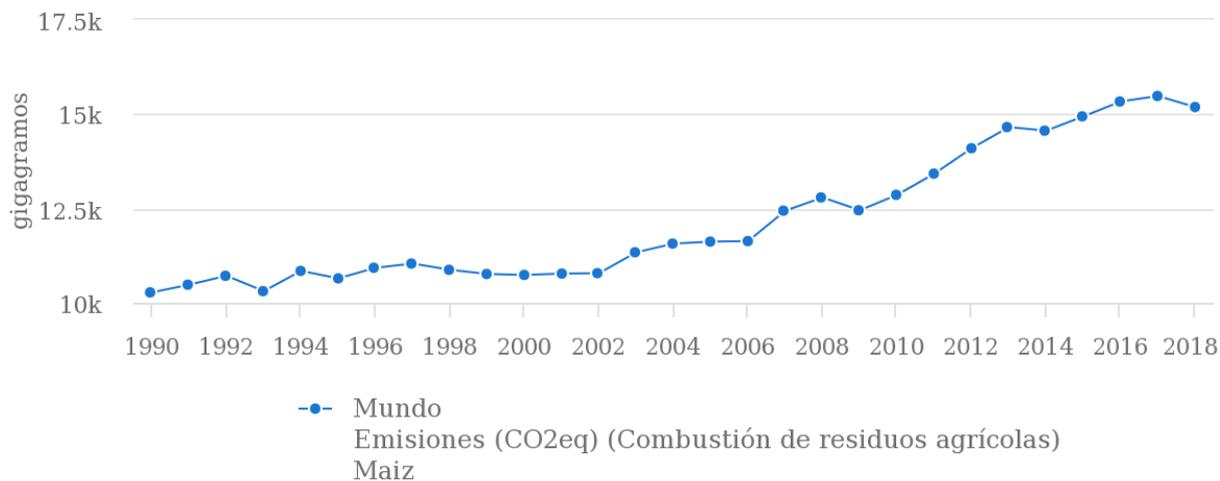


Figura 3: Emisiones de CO<sub>2</sub> equivalente a nivel global debido a la quema de residuos derivados del cultivo de maíz en el período 1990-2018. Fuente: [2].

En segundo lugar, el proceso desarrollado por growPack para la fabricación de los contenedores es mecánico y la producción de la pulpa es libre de tratamientos con químicos corrosivos para deslignificar. En consecuencia, se consume hasta un 80 % menos de agua que en el proceso tradicional de pulpado químico y se evitan importantes niveles de contaminación. Asimismo, el proceso prevé la recirculación total del agua, renovando un 20 % del volumen cada una semana. Las principales diferencias con el pulpado químico son que éste utiliza aproximadamente diez productos químicos sintéticos en concentraciones del 10 % al 20 %, sucesivas etapas de lavado y vapor de agua para procesar la materia vegetal, mientras que en el proceso de pulpado mecánico no se realizan etapas de lavado y los aditivos químicos se encuentran en una proporción menor al 1 %. Aún más, la baja intensidad en el uso de aditivos químicos y servicios auxiliares como el vapor, favorece a que el proceso genere menores emisiones de CO<sub>2</sub> equivalente que los procesos químicos, o que los procesos de formación de otros materiales como el poliestireno. La Figura 4 permite apreciar comparativamente las emisiones de CO<sub>2</sub> equivalente de productos utilizados con fines similares, obtenidas de sus ACVs.

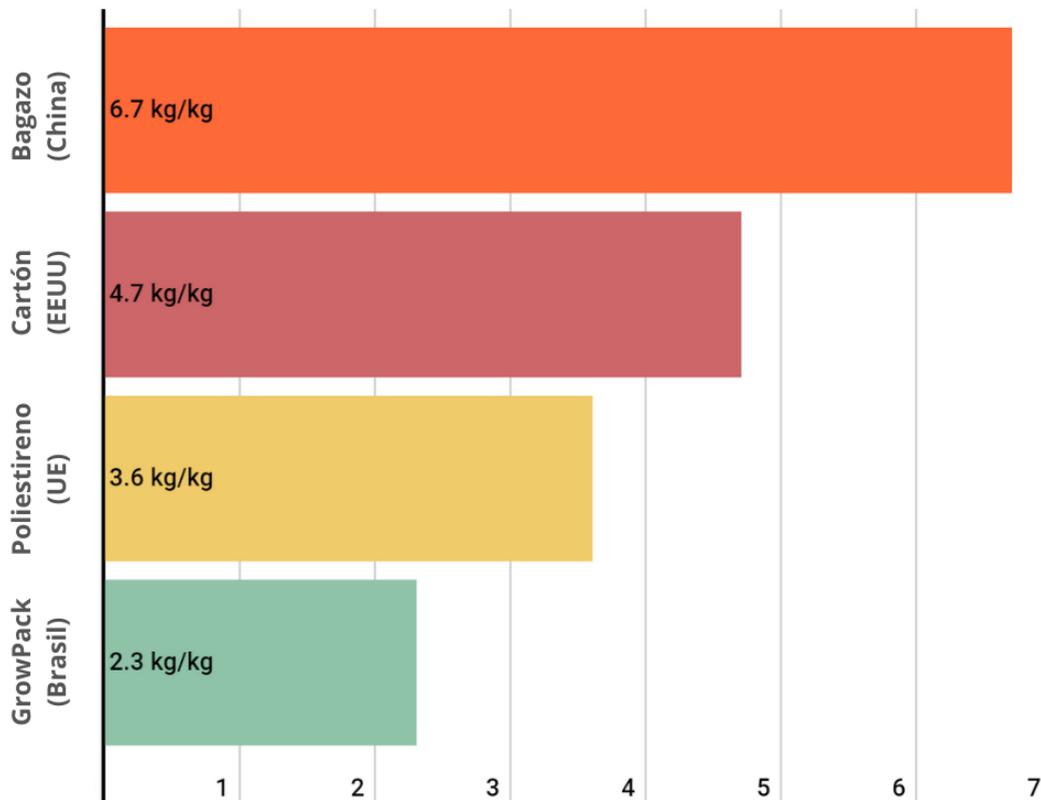


Figura 4: Comparación de las emisiones de CO<sub>2</sub> equivalente (kg/kg) de materiales utilizados en la industria del packaging.

Otro aspecto favorable del material en cuestión es que puede compostarse por completo, contribuyendo a la reducción de las emisiones de CO<sub>2</sub> equivalente, en particular debido a que se reduce de manera significativa la generación de CH<sub>4</sub> durante el procesamiento aeróbico de los residuos. En relación al CO<sub>2</sub>, no se considera que las emisiones generadas por los procesos biológicos para la degradación de la materia orgánica contribuyan al calentamiento global dado que este carbono tiene origen biogénico, en otras palabras, este proceso es parte del ciclo natural del carbono. Por otro lado, en condiciones ideales, la digestión aeróbica no produce CH<sub>4</sub> debido a que las bacterias metanogénicas se encuentran inactivas ante la presencia de oxígeno. Sin embargo, la falta de oxígeno durante el proceso como consecuencia del manejo inadecuado de éste puede contribuir a la liberación CH<sub>4</sub> en pequeñas cantidades, lo que eventualmente resultaría en un gran aporte al calentamiento global debido a que este gas posee un Potencial de Calentamiento Global (PCG) 28 veces superior al del CO<sub>2</sub> en un horizonte temporal de 100 años [17]. En suma, existe un amplio margen para minimizar las emisiones de GEI producto del compostaje,

actualizando las instalaciones y mejorando el desempeño de las tecnologías de tratamiento, de modo que las prácticas que minimizan las condiciones anaeróbicas y maximizan las aeróbicas resultan las más efectivas para reducir las emisiones generadas por el tratamiento de desechos orgánicos. Aún más, el uso del abono obtenido del compostaje para la producción frutihortícola favorece la reincorporación del carbono orgánico al suelo consiguiendo cero emisiones netas. Mediante el ACV del material gP es posible comparar el impacto ambiental según la disposición final del material fuera en vertedero o mediante compostaje, utilizando el software SimaPro (v8) y el modelo WARM (v15). Este último fue desarrollado por la Agencia de Protección Ambiental de Estados Unidos para modelar las emisiones de GEI provenientes del tratamiento de residuos sólidos urbanos. Para el ACV se tuvieron en cuenta todos los desechos generados durante la vida del material incluyendo, además de las bandejas usadas, las pérdidas de material durante el proceso y las cajas de cartón y el film utilizados para transportar las bandejas. Los resultados obtenidos (Cuadro 1) demuestran que, en caso de realizar el compostaje, las emisiones de CO<sub>2</sub> equivalente se reducirían en casi un 63 %. Asimismo, si se considera la posterior utilización de compost como abono, se obtiene un resultado asimilable a emisiones netas negativas debido a la captura de CO<sub>2</sub>. Por estos motivos, es primordial acompañar la comercialización de este producto con información adecuada acerca de su descarte, para lograr de esta manera cerrar su ciclo de vida efectivamente y minimizar su impacto ambiental.

	Método de tratamiento de los residuos		
	Vertedero	Compostaje	Compostaje y aplicación del abono al suelo
<b>Emisiones de CO<sub>2</sub> equivalente (kg de CO<sub>2</sub> equivalente/kg de material procesado)</b>	0,86	0,54	-0,09

Tabla 1: Comparación del Potencial de Cambio Climático según el método utilizado para el tratamiento de los residuos generados durante todo el ciclo de vida del producto gP.

Por otro lado, es interesante destacar las ventajas económicas de gP frente a diversos materiales. Mientras que otros productos dependen de los precios fluctuantes de sus materias primas, como el del petróleo, gas, madera y biomasa vegetal, el material gP puede producirse con fibras provenientes de una gran variedad de descartes agrícolas, que se hallan en abundancia y que su

acumulación es un problema. Por tal motivo, los productores agrícolas los regalan o incluso pagan a terceros para que se encarguen de su gestión, lo que resulta sumamente costoso si se hace de la manera correcta. Luego, entender que los descartes son potenciales fuentes de valiosas materias primas y que su revalorización permite ahorrar el costo de adquisición de ésta, puede implicar beneficios económicos significativos, además de los ambientales ya mencionados.

En definitiva, lo expuesto deja en evidencia que el material gP se presenta como una alternativa atractiva para reemplazar los contenedores de alimentos descartables comúnmente utilizados en locales gastronómicos para viandas, delivery o take away, dado que ofrece ventajas ambientales, sociales y económicas. Por lo tanto, resulta interesante la posibilidad de mejorar ciertas propiedades específicas del material para que funcione de manera óptima como envase de productos frescos y de supermercado (como semillas, galletas, carnes, frutas y verduras) y contenedor de envases de líquidos, logrando así ampliar su campo de aplicación. Para materializar esta búsqueda, en este proyecto se estudiará el efecto de la incorporación de diferentes aditivos sobre la retención de las propiedades físicas del material gP en condiciones extremas de humedad, resguardando el proceso de mínimo impacto ambiental. A saber, se evaluará la incorporación de un agente encolante y un agente de resistencia en húmedo en hojas de laboratorio sometidas a ensayos de tracción en diferentes condiciones ambientales.

## 2. Marco teórico

### 2.1. Materiales lignocelulósicos

La biomasa lignocelulósica es el recurso renovable más abundante de la tierra [18], producido a partir de CO<sub>2</sub> atmosférico y agua utilizando la energía de la luz solar a través del proceso de fotosíntesis. Compuesta principalmente por celulosa (35-50 %), hemicelulosa (20-35 %) y lignina (10-15 %), se trata de una matriz espacial compleja en la que la celulosa se encuentra envuelta por una estructura densa formada por los restantes componentes principales. La fracción restante de la biomasa incluye cenizas y elementos generalmente denominados extractivos, como proteínas, aceites, terpenos, fenoles, taninos, minerales, entre otros. La composición química

específica de las fibras depende de la fuente de la cual procedan [19]. La gran importancia de esta biomasa radica en que se encuentra ampliamente disponible en la naturaleza y que, gracias a su origen renovable, a la biodegradabilidad de sus derivados y sus posibilidades de reciclaje, es una fuente idónea para producir energía, materiales poliméricos de interés industrial y productos químicos, entre otros.

En términos generales, la biomasa lignocelulósica puede clasificarse en biomasa virgen, biomasa residual y cultivos energéticos. La biomasa virgen incluye todas las plantas terrestres naturales, como árboles, arbustos y pasto, mientras que la biomasa residual abarca a todos los subproductos de bajo valor generados por actividades industriales como la agricultura y la silvicultura (descartes de aserraderos y fábricas de papel). Por otro lado, los cultivos energéticos son aquellos que se producen para proporcionar materias primas para la generación de biocombustibles. En particular, la biomasa residual agrícola incluye todo material vegetal derivado de las explotaciones agrícolas y está conformado por los productos secundarios generados durante los procesos de recolección y transformación de las cosechas, definidos como residuos agrícolas de cosecha y residuos agroindustriales. Incluye tallos, hojas, cáscaras, etc. Dada su abundancia y bajo costo, son una excelente materia prima alternativa a la biomasa virgen, que puede utilizarse para la obtención de productos biológicos y bioenergéticos de gran valor. Los residuos generados por el cultivo de maíz son uno de los principales desechos agrícolas a nivel mundial. En el caso de la chala, su descarte representa un gran problema dado los riesgos que significan para la salud y el ambiente su quema a cielo abierto, que es la práctica más común para la gestión de estos residuos. Por su composición principalmente celulósica (42 %) y su bajo contenido de lignina (13 %) y otros componentes, su aprovechamiento como fuente de celulosa para la formulación de biocompuestos podría significar una importante ventaja competitiva, económica y ecológica [15].

### 2.1.1. Celulosa

Siendo componente principal de los materiales lignocelulósicos, la celulosa es el polímero renovable más disponible de la naturaleza y representa aproximadamente un 50 % de la biomasa natural [20]. Se trata de un biopolímero semicristalino de alto peso molecular, mecánicamente

resistente e insoluble en agua, de estructura fibrilar que se auto-ensambla formando estructuras multifuncionales. Es el componente principal de las plantas y sus características son esenciales para el mantenimiento estructural de la pared de las células vegetales [21]. La proporción presente de celulosa varía según la especie vegetal; por ejemplo, el algodón está compuesto en un 85-90 % por celulosa y, de hecho, es la materia prima con mayor contenido de celulosa. Por otro lado, la biomasa forestal contiene aproximadamente un 40-50 % de celulosa, y los residuos agrícolas un 27-45 %. La celulosa también puede obtenerse de pequeños animales marinos (como los tunicados), algas, hongos, invertebrados y bacterias [21]. Además, dependiendo de varios factores, entre ellos las interacciones inter e intramoleculares y el método de aislamiento y tratamiento, la celulosa puede encontrarse como varios polimorfismos diferentes: I, II, III y IV. En la naturaleza se encuentra la celulosa I, cristalina o nativa, que se presenta en dos alomorfos,  $I_\alpha$  y  $I_\beta$  [20]. La estructura de la celulosa I es la que se desensambla con el fin de obtener nanopartículas de celulosa con una dimensión de entre 1 y 100 nm de las plantas.

La celulosa es un homopolisacárido lineal formado por unidades de  $\beta$ -D-glucopiranosas unidas mediante enlaces  $\beta$ -1,4-glicosídicos. Cada monómero de glucosa, anhidroglucosa (AGU), presenta una rotación de  $180^\circ$  respecto de los residuos contiguos [22]. La estructura repetitiva de la celulosa, un dímero denominado celobiosa de 1,3 nm de largo, consiste en dos anillos de AGU unidos a través de un oxígeno, que se enlaza covalentemente con el carbono C1 de un anillo de glucosa y con el C4 del anillo de glucosa adyacente, formando un enlace. Cada monómero presenta tres grupos hidroxilo cuya habilidad para formar fuertes enlaces de puente de hidrógeno le confiere a la celulosa sus características más distintivas. En particular, su estructura microfibrilada multiescala con organización jerárquica y de naturaleza altamente cohesiva (con una temperatura de transición vítrea superior a su temperatura de degradación), así como su elevada afinidad por el agua [23]. La fórmula general de la celulosa es  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , donde el grado de polimerización ( $n$ ) es determinado por el número de monómeros de glucosa que componen la cadena de celulosa que, dependiendo de la fuente de origen de la celulosa, puede variar entre 10.000 y 15.000 [24]. Tanto el grado de polimerización como el largo de la cadena polimérica definen las características más importantes de la celulosa [20].

Los grupos hidroxilo permiten que las largas cadenas poliméricas se asocien entre sí mediante

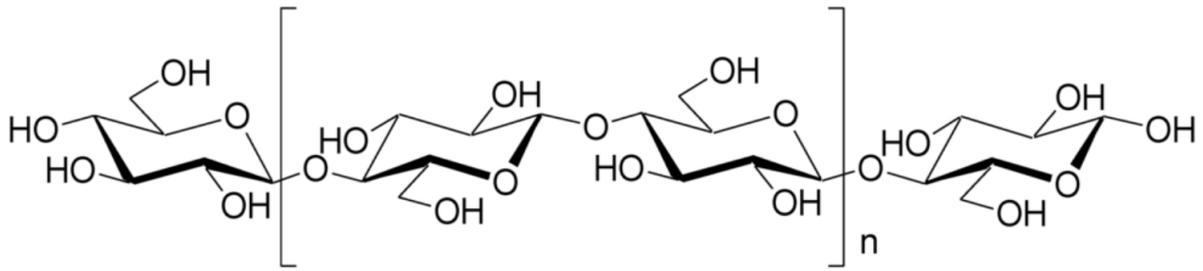


Figura 5: Estructura química básica de la celulosa que muestra la unidad repetitiva, la celobiosa.

puentes de hidrógeno y fuerzas Van der Waals para formar la unidad básica de las fibras de celulosa, denominadas fibras elementales o microfibrillas [25]. Más específicamente, entre 30 y 100 moléculas individuales de celulosa alineadas en paralelo se agregan para formar las microfibrillas [20], que tienen entre 2 y 5 nm de diámetro y unos pocos micrómetros de longitud [23]. Las fibras elementales de la celulosa nativa presentan regiones tanto cristalinas como amorfas. La compleja y fuerte red de enlaces hidrógeno entre los grupos hidroxilo estabiliza las moléculas de celulosa dando lugar a estructuras cristalinas altamente organizadas (fase cristalina), que se alternan con otras que no han logrado estabilizarse lateralmente y que se presentan de forma desordenada (fase amorfa). Los dominios amorfos se caracterizan por tener baja densidad en comparación con los cristalinos y se encuentran disponibles para reaccionar con otros grupos moleculares, incluida el agua, lo que explica la naturaleza hidrófila de la celulosa [20]. Las regiones cristalinas otorgan rigidez y resistencia, mientras que las amorfas dan flexibilidad [26]. La cristalinidad puede variar del 40 al 70 % dependiendo del origen natural así como del procedimiento de extracción. Las fibras elementales se organizan en unidades mayores formando haces con diámetro de entre 20 y 50 nm y varios micrómetros de longitud, que a su vez constituyen la fibra de celulosa [27].

#### 2.1.1.1 Nanocelulosa

Gracias a la estructura jerárquica y naturaleza semicristalina de la celulosa, es posible obtener nanomateriales de celulosa de gran potencial en diversos campos de aplicación. Se considera que los materiales celulósicos se encuentran dentro de la nanoescala, y podemos referirnos a ellos como nanocelulosa (NC), cuando los diámetros o anchos de las partículas de las fibras se

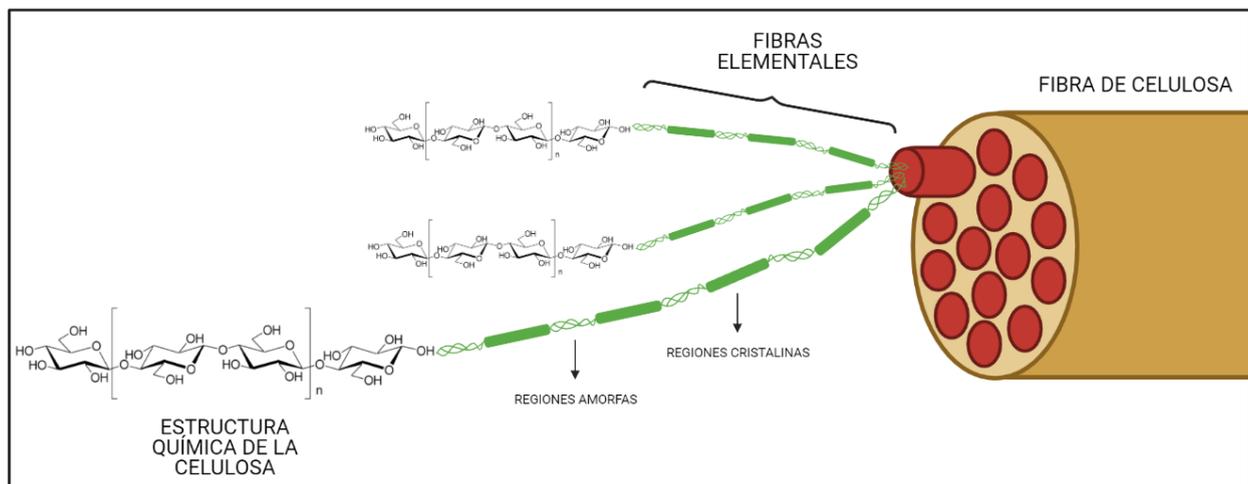


Figura 6: Estructura jerárquica de las fibras de celulosa.

encuentran entre 1 y 100 nm [20]. Existen numerosos tipos de nanocelulosas según su origen y método de extracción, y se utilizan diversas terminologías para referirse a cada uno de ellos, lo que suele conducir a ambigüedades y malentendidos. Las estrategias implementadas para la obtención de NC incluyen por un lado enfoques “de arriba hacia abajo” (*top-down approach*), que involucran la desfibrilación mecánica, química y/o enzimática de fibras de celulosa provenientes de diferentes fuentes como madera, vegetales o tunicados. Por otro lado, también es posible obtenerla mediante estrategias “de abajo hacia arriba” (*bottom-up approach*), en las que bacterias producen unidades de glucosa que se auto-ensamblan formando nanofibras [28]. Este último enfoque no se discutirá en este trabajo ya que centraremos nuestra atención en la NC producida a partir de biomasa residual.

En 2011, la Asociación Técnica de la Industria de Pulpa y Papel (TAPPI, por sus siglas en inglés) estableció la División Internacional de Nanotecnología de TAPPI (NanoDivision), conformada por científicos, profesionales técnicos, estudiantes y otras partes interesadas, dedicada a la investigación y desarrollo de nanomateriales renovables para ayudar a satisfacer necesidades relacionadas a los materiales existentes y a la sociedad en general. Esta división publicó la norma “ISO/TC 229 - TS 20477:2017: Standard terms and their definition for cellulose nanomaterial” con el objetivo de estandarizar las diferentes definiciones de nanomateriales de celulosa existentes [29]. Básicamente, la celulosa de escala nanométrica puede clasificarse en materiales nanoestructurados y nanofibras según el método de extracción utilizado. Los materiales nano-

estructurados a su vez pueden ser categorizados en celulosa microcristalina (CMC) y celulosa microfibrilada (CMF). Por otro lado, las nanofibras de celulosa se dividen en celulosa nanofibrilada (CNF) y celulosa nanocristalina (CNC) [20]. La principal diferencia entre las formas cristalinas y las fibriladas radica en la proporción de fase amorfa presente en el material. La producción de CNF y CMF se basa en procesos mecánicos; el cizallamiento mecánico intensivo de la pulpa de celulosa deslaminas las fibras para aislar las fibras de menor escala. Por otra parte, la CMC y la CNC se obtienen químicamente mediante hidrólisis ácida. Según la definición propuesta en el estándar TAPPI, la CMC consiste en el agregado de varios nanocristales y presentan un alto grado de cristalinidad. Este material nanoestructurado, con diámetros de entre 10 y 15  $\mu\text{m}$ , se produce por la despolimerización parcial de celulosa de alta pureza. Por otro lado, los nanocristales de celulosa, la CNC, se describen como partículas en forma de varillas, cortas y rígidas. Tienen un diámetro de entre 3 y 10 nm, con una relación de aspecto de 5 a 50. Por lo general, se producen por hidrólisis ácida fuerte bajo estrictas condiciones de temperatura, agitación y tiempo que escinde las fases amorfas de las cadenas de celulosa, lo que conduce a la formación de cristales unitarios de alta pureza. Con frecuencia estos nanocristales se utilizan como reforzantes en matrices poliméricas. Los términos CMF y CNF usualmente describen suspensiones de nanofibras de celulosa. La CMF está formada por el agregado de múltiples fibrillas elementales de celulosa con regiones cristalinas y amorfas. Las microfibras poseen una alta relación de aspecto con diámetro de entre 10 y 100 nm y largo de entre 0,5 y 10  $\mu\text{m}$ . Por su parte, la CNF se presenta en forma de nanofibras de celulosa alargadas y flexibles, también conteniendo regiones tanto amorfas como cristalinas y con diámetros de entre 5 y 30 nm, con una relación de aspecto mayor a 50. Cuando se seca, la CNF forma una estructura en red fuertemente conectada debido a un alto grado de enlaces de hidrógeno intermoleculares [30]. Cabe destacar que las características de los nanomateriales pueden variar dependiendo del método de obtención y origen de la celulosa.

La preparación de cristales de celulosa (CNC o CMC) consiste en disolver las regiones amorfas de la celulosa mediante un ácido fuerte, resultando en la formación de estructuras puramente cristalinas. El proceso implica básicamente cuatro pasos: (1) reducción mecánica del tamaño de las fibras; (2) purificación mediante tratamientos alcalinos y blanqueadores, (3) tratamiento

químico controlado, predominantemente por hidrólisis ácida, destinado a disolver las regiones amorfas de las cadenas de celulosa y liberar los dominios cristalinos, y (4) tratamiento mecánico o ultrasónico, para obtener los cristales como una suspensión uniforme estable. La hidrólisis ácida se puede llevar a cabo utilizando diferentes ácidos, sin embargo, el más utilizado es el ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) [26]. Durante la hidrólisis ácida, los iones hidronio ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) penetran en la cadena de celulosa hidrolizando los enlaces glucosídicos de las regiones amorfas liberando las regiones cristalinas individuales. Uno de los principales inconvenientes de la hidrólisis de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  es que los grupos sulfato introducidos aceleran la degradación de la celulosa, lo que da como resultado una estabilidad térmica limitada. Esto repercute negativamente en diversas aplicaciones tales como el refuerzo en nanocompuestos. Además, si bien los procedimientos de hidrólisis ácida son simples, existen otros inconvenientes que incluyen el uso de grandes cantidades de agua, equipamiento resistente a la corrosión y la generación de abundantes residuos contaminantes [30, 10].

Sobre la producción de CNF y CMF la bibliografía es extensa y se han realizado numerosos estudios sobre los diferentes métodos de aislamiento. Las estrategias de producción se basan principalmente en tratamientos mecánicos y los enfoques más utilizados son la homogenización a alta presión y la microfluidización. Además, en la literatura se describen otras tantas técnicas prometedoras como molienda por fricción, crío-triturado, extrusión y ultrasonicación de alta intensidad. Cabe destacar que, en un esfuerzo por diseñar rutas de producción más económicamente eficientes y ecológicas, en los últimos años se han realizado numerosas investigaciones para el desarrollo de novedosas técnicas. A continuación se proporciona una breve revisión de los métodos de preparación más comunes [30].

#### ■ **Homogeneización a alta presión**

Es uno de los primeros métodos reportados para la obtención de CMF y hoy en día uno de los más utilizados para su producción a gran escala. Durante el proceso de homogeneización, se bombea una suspensión de fibras de celulosa a alta presión a través de una boquilla pequeña y se alimenta a través de una válvula accionada por un resorte. La válvula, al abrir y cerrarse sucesivamente, expone a las fibras a una gran caída de presión y a fuerzas de cizallamiento e impacto. Esta combinación de fuerzas conduce a un alto grado

de fibrilación, que dependerá del número de ciclos de homogeneización y de la presión aplicada. Uno de los problemas asociados a este método es la obstrucción debido al pequeño tamaño del orificio de alimentación, por lo que es importante reducir el tamaño de las fibras previo al proceso mediante un proceso de refinación mecánica, por ejemplo.

- **Microfluidización**

Se utiliza como alternativa a los homogeneizadores para la producción de CNF. A diferencia de los homogeneizadores, que funcionan a presión constante, el microfluidizador funciona a una velocidad de cizallamiento constante. La pulpa de celulosa se pasa a través de una bomba intensificadora que aumenta la presión hasta 276 MPa (2700 bar), seguida de una cámara de interacción que desestructura las fibras en sus componentes más elementales por fuerzas de corte e impactos contra las paredes del canal y las corrientes de colisión. Al igual que en el caso del homogeneizador, deben realizarse varios ciclos de cizallamiento para lograr un producto homogéneo y de menores tamaños.

- **Molienda por fricción**

Se emplean dos discos de cerámica ranurados, uno de los cuales es estático y el otro gira a unas 1500 rpm. Por las altas fuerzas de compresión y cizallamiento, se rompen los enlaces de hidrógeno y la estructura de la pared celular se descompone, lo que da como resultado la producción de fibras individuales nanométricas. La extensión de la fibrilación depende de la distancia entre los discos, la morfología de los canales del disco y el número de pasadas a través del molinillo.

- **Crío-triturado**

Las fibras de celulosa se congelan utilizando nitrógeno líquido y luego se someten a fuerzas de cizallamiento fuertes. Los cristales de hielo ejercen presión sobre las paredes celulares, provocando su ruptura y dando lugar a la formación de fibrillas de menores dimensiones.

- **Extrusión**

La extrusión de doble tornillo es un método físico-químico en el cual la pulpa de celulosa es sometida a calor, compresión y fuerzas de cizallamiento. La relación de aspecto y la

porosidad del producto final dependen de los parámetros de extrusión, como la temperatura, la velocidad del tornillo y la humedad. En comparación con otras formas de producción, este es un proceso altamente productivo que se puede completar en un corto período de tiempo y utiliza el agua de manera eficiente. Sin embargo, también existen algunas desventajas, entre otras el uso de temperaturas altas.

#### ■ **Ultrasonicación de alta intensidad**

Este proceso involucra la combinación de tratamientos químicos y la ultrasonicación de alta intensidad. Debido al impacto de las ondas ultrasónicas, las fibras de celulosa previamente sometidas a pre-tratamientos químicos se desintegran en fibras de tamaño nanométrico. El generador de ultrasonido opera a una frecuencia de 20-25 kHz durante 30 minutos para obtener una mezcla de micro y nanofibras, resultando en un material final de gran heterogeneidad. Este proceso solo es adecuado para escala de laboratorio.

La posibilidad de obtener productos de gran potencial sin utilizar grandes cantidades de químicos contaminantes y evitar otros inconvenientes asociados a los tratamientos químicos son algunas de las principales ventajas que ofrece el enfoque mecánico. Sin embargo, el alto consumo energético involucrado para la desintegración mecánica de las fibras constituye una limitación importante. Para disminuir el consumo de energía y facilitar la desintegración de la pared celular, la aplicación de pre-tratamientos - enzimáticos, mecánicos o químicos - se ha convertido en la solución predilecta, dado que ayuda a reducir la energía consumida de aproximadamente 25000 kWh/ton a 1000 kWh/ton [31]. A continuación se detallan los pre-tratamientos más utilizados.

#### ■ **Pre-tratamiento mecánico**

El refinado mecánico como pre-tratamiento se utiliza ampliamente para mejorar la accesibilidad de la fibra y la eficiencia del tratamiento mecánico posterior. De hecho, los primeros intentos para producir nano y microfibras de celulosa estaban basados únicamente en procesos mecánicos [32]. El pre-tratamiento mecánico consiste en sucesivas e intensas etapas de refinado mecánico con un refinador, lo que permite incrementar tanto la superficie específica de las fibras, como su capacidad de absorción de agua, que, en

última instancia, será beneficioso para la desestructuración de las mismas en las etapas posteriores.

#### ■ **Pre-tratamiento químico**

El pre-tratamiento químico es otra de las estrategias más populares para facilitar la ruptura de las fibras mediante la generación de grupos iónicos o ionizables dentro de la estructura interna de las fibras. La modificación química de la superficie de la celulosa mediante reacciones de carboxilación o carboximetilación le confieren una densidad de carga negativa a la superficie de las fibras, resultando en la repulsión electrostática entre ellas. En consecuencia, se habilita el ingreso de agua en la pared celular, lo que favorece la escisión de las cadenas en las zonas amorfas facilitando la deslaminación mecánica. La oxidación selectiva mediada por TEMPO, tetrametilpiperidinil-1-oxil, es uno de los métodos más elegidos y estudiados; consiste en la oxidación del carbono 6 de la cadena de celulosa, por acción en conjunto de TEMPO, hipoclorito de sodio (NaClO) y bromuro de sodio (NaBr). La conversión de los grupos hidroxilos primarios de la celulosa en grupos carboxilos provoca fuerzas interfibrilares repulsivas, facilitando la ruptura de las fibras en nano y microfibrillas y, de esta manera, reduciendo significativamente la energía necesaria durante la desintegración mecánica [30]. Sin embargo, este método además de ser costoso no es para nada amigable con el ambiente. El compuesto químico TEMPO resulta muy tóxico para los organismos vivos acuáticos por lo que no puede verterse a los efluentes líquidos luego de la oxidación y, en consecuencia, se acumula en el ambiente [33].

#### ■ **Pre-tratamiento enzimático**

El pre-tratamiento enzimático es una alternativa más respetuosa con el ambiente que también permite reducir el consumo energético durante el tratamiento mecánico. De esta manera, la combinación de estos dos métodos resulta uno de los enfoques más sustentables y económicos para la obtención de nano y microfibras. La enzima celulasa es capaz de promover la fibrilación de la celulosa, lo que aumenta en gran medida el efecto y la eficiencia de los tratamientos mecánicos. Las celulasas son enzimas especializadas en descomponer la celulosa en polímeros de cadena más corta, hidrolizando los enlaces  $\beta$ -(1-4) glicosídicos. Para la hidrólisis de la celulosa se necesita la acción un grupo de ce-

lulasas que actúan de forma sinérgica. Según su acción catalítica, las enzimas del sistema pueden clasificarse en tres grupos: endoglucanasas, celobiohidrolasas o exoglucanasas y  $\beta$ -glucosidasas. Las endoglucanasas atacan aleatoriamente las regiones amorfas de las cadenas de celulosa produciendo oligosacáridos de diferentes longitudes y creando nuevos extremos de cadena para que actúen las exoglucanasas. Estas últimas hidrolizan la cadena de celulosa desde los extremos produciendo celobiosas. Luego, la  $\beta$ -glucosidasa hidroliza las celobiosas para formar unidades de glucosa [34].

Debido a su carácter natural y renovable, así como a sus elevadas prestaciones y capacidad de funcionalización, estos tipos de nanomateriales despiertan un gran interés y las posibles aplicaciones de la NC son extensamente estudiadas por investigadores de distintas áreas. Sus características más sobresalientes incluyen abundancia, bajo costo, gran relación superficie-volumen, alta resistencia y rigidez, alta relación de aspecto y biodegradabilidad, entre otras. Por estas razones, la NC presenta un sinfín de oportunidades en diversos sectores productivos por su potencial aplicación en productos farmacéuticos, cosméticos, implantes médicos, electrónica, envases y construcción, entre muchos otros. Una de las aplicaciones más estudiadas, y que resulta de especial interés en este trabajo, es la de su uso para desarrollar materiales bionanocompuestos dado que, cualquiera sea el tipo de NC, se ha probado que influye en las propiedades mecánicas, térmicas y de barrera de los materiales.

### 2.1.2. Hemicelulosa

La hemicelulosa, a diferencia de la celulosa, presenta una estructura aleatoria y amorfa. Su composición también varía dependiendo del origen de la biomasa e incluye diversos heteropolímeros como xilano, galactomanano, glucuronoxilano, arabinoxilano, glucomanano y xiloglucano. Estos heteropolímeros están compuestos por diferentes unidades de monosacáridos de 5 y 6 carbonos: pentosas (xilosa, arabinosa), hexosas (manosa, glucosa, galactosa) y, en menor medida azúcares acetilados. En las plantas, la hemicelulosa se encuentra incrustada en la pared de las células vegetales y se une a la celulosa mediante puentes de hidrógeno inter e intramoleculares y la lignina mediante enlaces éster y éter, formando una compleja red de enlaces que otorga

resistencia estructural [35].

### 2.1.3. Lignina

La lignina funciona como un pegamento celular que mantiene unidas las fibrillas de celulosa, proveyendo resistencia mecánica al tejido vegetal y a las fibras, rigidez a la pared celular y protección frente a insectos y patógenos. Está formada por unidades de fenilpropanos organizadas en una estructura tridimensional compleja, dando lugar a un material química y físicamente heterogéneo. Son tres tipos de fenilpropanos diferentes, monolignoles, los que constituyen la estructura de la lignina: alcohol p-cumarílico, alcohol coniferílico y alcohol sinapílico, identificadas como hidroxifenilo (H), guaiacilo (G) y siringilo (S), respectivamente. La lignina se une mediante polisacáridos a la celulosa y a la hemicelulosa y actúa como agente reforzante e hidrofóbico, protegiendo a la biomasa de la degradación [35].

## 2.2. Agentes reforzantes

Por su composición principalmente celulósica, el material gP es un gran absorbente de agua, lo que representa una desventaja para el empaquetado de alimentos. Una de las propiedades indispensables de los materiales diseñados con este fin es que sean resistentes a la humedad por diferentes líquidos, especialmente agua. Si bien en seco el material gP presenta una gran resistencia a la tracción que proviene de los numerosos puentes de hidrógeno que enlazan las fibras de celulosa, cuando se humedece las moléculas de agua se interponen entre las fibras y los puentes entre fibras son reemplazados por puentes fibra-agua. De esta manera, el material pierde en gran medida su resistencia. Luego, para preservar la resistencia del papel al saturarlo con agua las estrategias deben basarse en evitar que los puentes de hidrógeno entre fibras se rompan por acción del agua, añadir enlaces que no se vean afectados por la presencia de agua y/o generar una estructura que enrede las fibras.

### 2.2.1. Agente encolante

En la industria papelera, se utiliza ampliamente el tratamiento de encolado para mejorar la resistencia del papel ante la exposición a líquidos, además de su estabilidad dimensional y la calidad de la superficie. Generalmente, se acepta que la resistencia a la penetración del agua requiere la reducción de la energía libre de la superficie del papel. El encolado puede concebirse como una forma de transformar la superficie del papel de un estado de energía relativamente alta, rico en grupos capaces de formar puentes de hidrógeno y, por lo tanto, susceptible a la penetración de agua, a un estado modificado en el que se reduce la energía libre de la superficie [36]. De esta manera, el agente encolante actúa obstaculizando la penetración y dispersión de los líquidos a través de la estructura fibrosa, confiriéndole características hidrofóbicas y aumentando la resistencia en condiciones de humedad.

En particular, con el objetivo de evitar la disminución de la resistencia mecánica del material gP ante condiciones cambiantes de humedad, se estudió el agregado de dímero de alquil ceteno (AKD) a la pulpa, un agente encolante ecológico, rentable y comúnmente utilizado, esperando que las fibras se tornen parcialmente hidrófobas para modificar de manera eficiente su humectabilidad. Dado que el componente principal del material en estudio y del papel es la celulosa, es posible hipotetizar que el encolado funcionará de manera análoga.

El AKD es un agente encolante ceroso, insoluble en agua, que forma enlaces covalentes con la celulosa a pH neutro o alcalino (pH entre 6 y 9) y es ampliamente utilizado en la fabricación de papel bajo estas condiciones para proveer de cierto nivel de hidrofobicidad a las fibras celulósicas, como se mencionó anteriormente. Su estructura química contiene moléculas reactivas y grupos hidrofóbicos; consta de un anillo lactona central con dos grupos alquilos, tetradecano (C14) o hexadecano (C16), representados por R1 y R2 en la Figura 7. Comercialmente, se encuentra como una emulsión estabilizada por dispersión en un polímero catiónico (generalmente almidón catiónico), con un porcentaje de sólidos de entre 10 y 30 %, de los cuales el 80 % es AKD. Generalmente, la dosificación recomendada de la emulsión en el empaste es de 1 a 2 % base pulpa seca, que es equivalente a 0,05-0,1 % de AKD puro base pulpa seca [37].

El mecanismo de encolado con AKD para la fabricación de papel se ha discutido extensamente

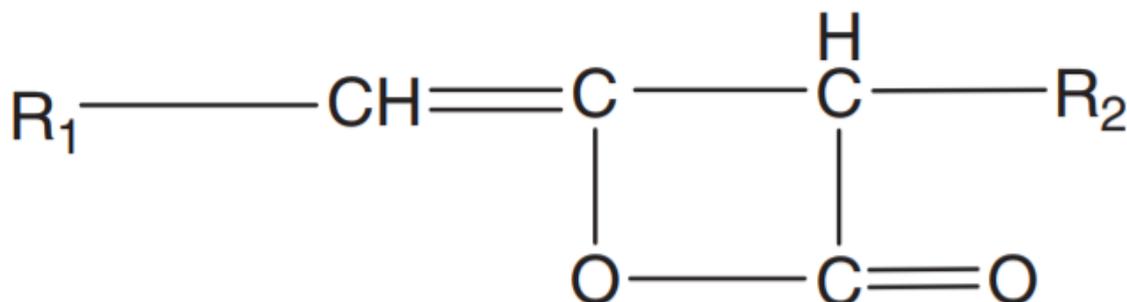


Figura 7: Estructura química del dímero de alquil ceteno (AKD).

en la literatura [37, 3, 38] y en general pueden diferenciarse tres etapas diferentes, incluyendo:

1. La retención de las partículas de AKD en las fibras de la pulpa.
2. El esparcimiento del encolante ceroso sobre la superficie de las fibras durante el secado.
3. La unión de las moléculas de AKD a la celulosa mediante enlaces beta-cetoésteres y la alteración de la orientación de la cadena alquilo que da como resultado una superficie hidrófoba de menor energía.

La retención ocurre mediante heterocoagulación: las partículas de AKD catiónicas se depositan sobre la superficie de la fibra cargada negativamente por atracción electrostática. La retención, es decir, la cantidad de moléculas de AKD ligadas a la celulosa dividido por la dosis agregada, es generalmente baja, entre un 30 y un 50 % [39]. Al comienzo de la etapa de secado, el encolante ceroso retenido comienza a distribuirse sobre la superficie de las fibras en forma de una monocapa fina; en la literatura se encuentran diferentes opiniones respecto del mecanismo de esparcimiento del AKD, sobre el cual no considero pertinente ahondar en este trabajo. Finalmente, la reacción química constituye la etapa determinante del proceso, aunque es necesario aclarar que se considera de importancia fundamental una buena retención del agente para un encolado eficiente. Parte del AKD interacciona químicamente con la celulosa al reaccionar los enlaces lactona con los grupos hidroxilo en la superficie de las fibras para formar beta-ceto ésteres (Figura 8), proveyendo de un alquilo hidrofóbico a la superficie fibrilar y, de esta manera, confiriendo resistencia a la humedad al material. Una porción del AKD puede sufrir hidrólisis en

agua para formar un beta-ceto ácido inestable, que se descarboxila espontáneamente formando la correspondiente cetona (Figura 8) [3].

Generalmente, se ha planteado que el efecto de encolado depende principalmente de la cantidad de AKD que se une a las fibras, mientras que el rol de la parte que sufre hidrólisis todavía no está claro [40]. La cantidad requerida de AKD para el encolado de una pulpa dada depende de un gran número de factores y está asociado con los parámetros y condiciones de la producción. Un dosaje excesivo de AKD puede interactuar negativamente con el papel y dañar la capacidad de funcionamiento de la máquina fabricadora. La dosis utilizada de AKD también se relaciona con el costo del encolado. Hacer pruebas de dosaje es importante para utilizar la cantidad de AKD óptima.

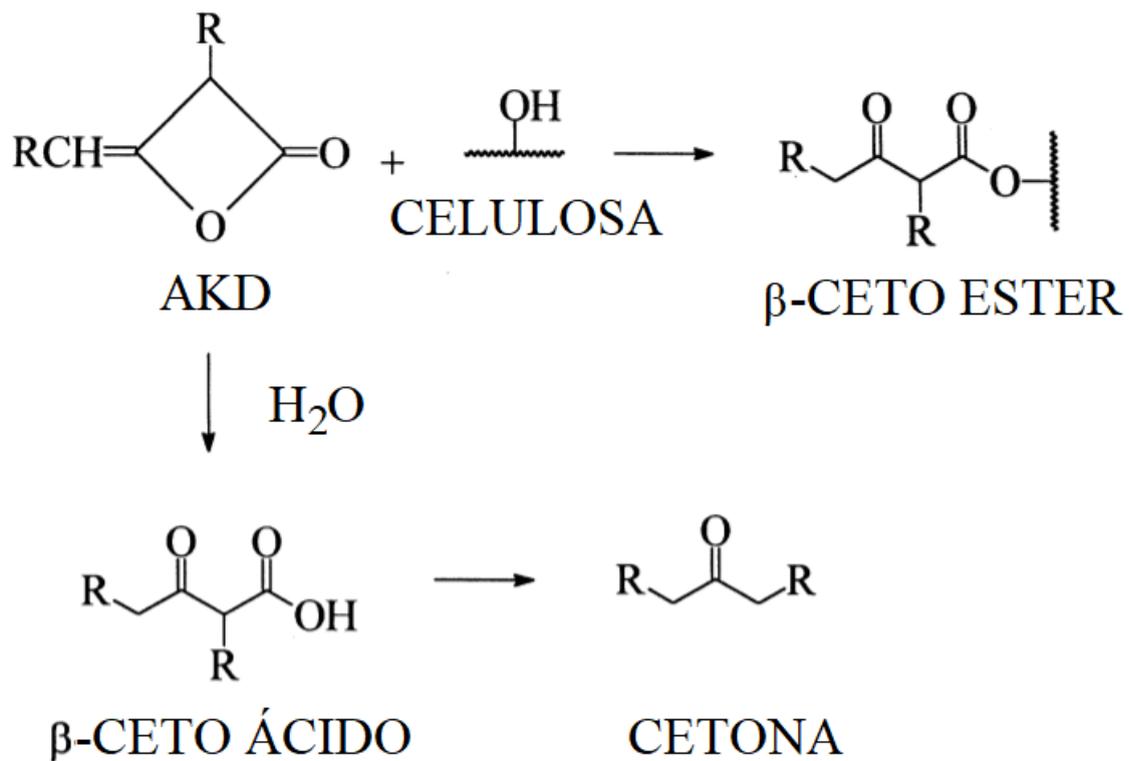


Figura 8: Reacción química del AKD con la celulosa y con el agua. Adaptado de [3].

### 2.2.2. Agente de resistencia en húmedo

Otra forma de preservar la resistencia del papel al saturarse con agua es utilizar resinas de resistencia en húmedo, cuyas características permiten abordar todas las estrategias anteriormente mencionadas. Se trata de un grupo de aditivos químicos que se emplean con frecuencia para la fabricación de una amplia variedad de papeles especiales, como toallas de mano, bolsas de papel, etiquetas y papel para billetes, entre otros, en los que se requiere que el material presente cierto nivel de resistencia al ser humedecido.

Hoy en día, las resinas de resistencia en húmedo más comunes pertenecen a dos grupos principales: resinas de formaldehído y resinas de poliamidoamina-epiclorhidrina (PAAE). Están compuestas principalmente por formaldehído, urea, melamina, ácido adípico, dietilentriamina y epiclorhidrina, sustancias económicas y fácilmente disponibles. Las resinas basadas en formaldehído presentan varias desventajas, como una mayor tasa de deterioro debido a su empleo en pH ácido, y además existen preocupaciones ambientales y de salud por los riesgos que este compuesto implica. El predominio de la fabricación de productos celulósicos en medio neutro ha posicionado a las resinas del tipo PAAE como las más utilizadas [41]. La estructura principal de estas resinas es una poliamida derivada de la condensación del ácido adípico con dietilentriamina. Por reacción con epiclorhidrina, algunas de las aminas secundarias se convierten posteriormente en grupos azetidina. En la Figura 9 se muestra una estructura simplificada de la resina PAAE. Los grupos azetidina catiónicos y los grupos amino secundarios protonados promueven la adsorción de la resina sobre las superficies de las fibras de celulosa cargadas negativamente. Durante la etapa de calentamiento y secado, los grupos azetidina se unen de manera covalente con los grupos carboxilo de las fibras. Este proceso de curado conduce a la formación de una malla polimérica que envuelve a las fibras de celulosa y las entrelazan para que no se separen. De esta manera, el agua no puede entrar para romper los puentes de hidrógeno entre las fibras [42]. La resistencia en húmedo alcanza su máximo luego del curado durante 7-10 días, dependiendo de las condiciones de almacenamiento. Las altas temperaturas de secado aceleran este proceso. Para obtener buenos resultados es necesario garantizar un tiempo de contacto lo suficientemente prolongado como para conseguir una buena adsorción sobre la fibra y también una

distribución uniforme de la resina en la pasta. Esto último se consigue añadiendo el producto en un punto con buena agitación y previamente diluido en agua. Todas las resinas de resistencia en húmedo aumentan la resistencia en seco, en particular las PAAE generan un aumento de entre un 10 y un 30 %. Además, estas resinas mejoran la retención del AKD [41].

No obstante, resulta importante aclarar que el uso de estas resinas tiene sentido siempre y cuando el material pueda ser fácilmente repulpado y reciclado así como también compostado. Dado que las dosis aplicadas son relativamente bajas, no es esperable que su agregado afecte a estas propiedades. Estas observaciones ya se han abordado tanto en la literatura científica como en la de patentes [43, 42, 44]. Asimismo, se han publicado diversos estudios que presentan cambios en estas resinas para volverlas más sustentables. Es el caso de las de Yang et al. (2017) y Yang et al. (2019), en las cuales se presentan nuevos enfoques basados en el uso de soportes de microgeles para mejorar el potencial de reciclaje y compostaje de los productos celulósicos reforzados con resinas del tipo PAAE [44, 42]. Por otro lado, también se han planteado alternativas que además permiten independizarse de los hidrocarburos fósiles. Gui et al. (2013) estudiaron la síntesis de resinas PAAE biobasadas para mejorar la función de los agentes de resistencia en húmedo a base de harina de soja [45].

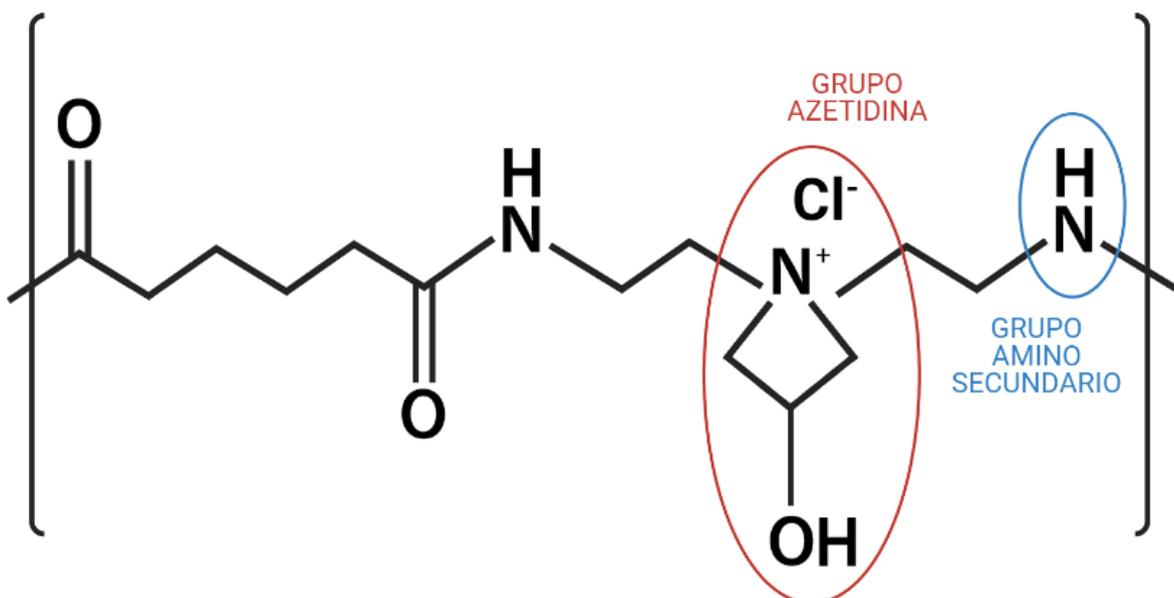


Figura 9: Estructura química simplificada de la PAAE.

### 3. Materiales y métodos

En este trabajo, la investigación se llevó a cabo mediante la elaboración de empastes utilizando fibras de residuos agrícolas y plantas anuales en combinación con distintas dosis del agente encolante AKD New Size 54 y del agente de resistencia en húmedo RH 9325 T, ambos de la empresa Propel S.A., para determinar la factibilidad de la retención de la resistencia física en condiciones de humedad. Con dicho objetivo, se evaluó el agregado de los aditivos mediante ensayos de tracción en condiciones secas y húmedas de probetas obtenidas a partir de hojas de laboratorio elaboradas con las fibras previamente mencionadas. Teniendo en cuenta las exigencias del mercado, se fijaron condiciones extremas para los ensayos en húmedo y se estableció como mínimo deseado la retención del 10 % de las propiedades físicas. El procedimiento de ensayo se realizó siguiendo la norma IRAM NM ISO 1924-02 para determinación del índice de tracción. El dosaje de aditivos a las hojas se realizó en las combinaciones descritas en el Cuadro 2, establecidos teniendo en cuenta que, según la información brindada por Propel S.A., los dosajes industriales normalmente utilizados en productos como la pulpa moldeada se encuentran en los siguientes niveles:

- Agente encolante: rango de trabajo entre 20 kg/tn hasta 40 kg/tn.
- Agente de resistencia en húmedo: rango de trabajo entre 0,7 kg/tn hasta 40 kg/tn.

	RH 9325 0 kg/tn	RH 9325 15 kg/tn	RH 9325 25 kg/tn	RH 9325 35 kg/tn
AKD 0 kg/tn	E1	E2	E3	E4
AKD 20 kg/tn	E5	E6	E7	E8
AKD 40 kg/tn	E9	E10	E11	E12

Tabla 2: Combinación de dosajes a probar.

El agente NEW SIZE 54 es un encolante catiónico a base de una emulsión de AKD con mayor contenido de sólidos activos y alta densidad de carga catiónica. Se utiliza ampliamente en la industria papelera para el encolado de papeles y cartones bajo condiciones neutras o ligeramente

alcalinas, en circuitos cerrados y con alta cantidad de residuos aniónicos. El producto se provee listo para ser usado. Cabe destacar que este aditivo es rápidamente biodegradable (OECD 301B) y que los datos de toxicidad acuática indican CL50 (96 h, golden orfe) >1000 mg/l, por lo que no es necesario clasificar la mezcla en las categorías de toxicidad aguda. Asimismo, el agente NEW SIZE 54 cumple con los requisitos para su uso en papeles en contacto con alimentos de acuerdo con las regulaciones de la Administración de Alimentos y Drogas (FDA, por sus siglas en inglés) de Estados Unidos y el Instituto Federal para la Protección de la Salud de los Consumidores y Medicina Veterinaria de Berlín [46].

El agente RH 9325 es una resina del tipo PAAE que proporciona resistencia en húmedo para aplicaciones en la industria de todo tipo de papeles. Específicamente, se trata de una mezcla de resinas de poliaminas, poliamidas y epíclorhidrina catiónica, soluble en agua, que puede reaccionar con grupos carboxílicos, hidroxilos y grupos funcionales amino. Durante el secado, el agente aplicado a la pulpa forma entrecruzamientos en red en la interfase de la fibra mejorando la resistencia en húmedo del papel. Para asegurar su efectividad, se recomienda que el pH de la pasta se encuentre en un rango de 5 a 11. Además, una breve exposición del papel a una temperatura de 100°C al final del proceso de secado es necesaria para efectuar un completo curado de la resina. El producto cumple con la Norma 21 CFR 176.170 de la FDA, lo que habilita su uso en papeles y cartones en contacto con sustancias alimenticias. También cumple con la lista positiva para Envases y Equipamientos celulósicos en contacto con alimentos – Resoluciones N° 91/93 y 19/94 del Grupo Mercado Común (MERCOSUR) Resolución MERCOSUR/GMC/RES 56/97 [47]. Según los criterios de Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económicos (OCDE, en inglés), es un producto de fácil degradación biológica. Según el anexo 9 del documento del Sistema Globalmente Armonizado de Clasificación y Etiquetado de Productos Químicos (SGA) publicado por las Naciones Unidas [48]: "la biodegradabilidad fácil se define en la Directriz 301 de la OCDE (OCDE, 1992). Todas las sustancias orgánicas que se degraden en un nivel superior al del punto umbral en un ensayo de biodegradabilidad fácil normalizado con arreglo a las pautas de la OCDE o en un ensayo similar deberían considerarse susceptibles de degradación biológica fácil y, por lo tanto, también degradables rápidamente".

Teniendo en cuenta que se utilizan 30 gr secos de pasta por cada hoja de laboratorio, la cantidad

de reactivos se describe en el Cuadro 3.

Reactivo	Peso del reactivo por tn de pasta seca	Peso del reactivo a agregar al empaste
AKD	0 kg/tn	0 gr/30 gr pasta seca
	20 kg/tn	0,6 gr/30 gr pasta seca
	40 kg/tn	1,2 gr/30 gr pasta seca
RH 9325	0 kg/tn	0 gr/30 gr pasta seca
	15 kg/tn	0,45 gr/30 gr pasta seca
	25 kg/tn	0,75 gr/30 gr pasta seca
	35 kg/tn	1,05 gr/30 gr pasta seca

Tabla 3: Cantidad de reactivos por tonelada y por 30 gr de pasta seca.

Los empastes se elaboraron mediante la combinación de fibras de chala (70 %) y fibras secundarias (30 %) provenientes de residuos agrícolas. Para la realización de las hojas de laboratorio según la norma TAPPI 225 sp-02 se colocaron 30 gr secos en un desintegrador para pulpa, donde la pasta desfibrada y refinada se desintegró durante 10 minutos para eliminar grumos. Se comprobó que el pH se encontrase dentro del rango de trabajo, entre 6,5 y 10. Luego, se colocó en un balde con agitación y se diluyó en agua hasta alcanzar los 7,5 L. Seguidamente, se agregó la dosis de AKD correspondiente según lo estipulado en el Cuadro 2, previa dilución a 20 ml, y se mezcló el empaste durante 1 minuto mediante un agitador con propela de 4 aspas de 5 cm de diámetro a 400 rpm. A continuación, se repitió el mismo procedimiento para el agregado de la dosis correspondiente de RH 9325. Del empaste obtenido se extrajeron 2000 ml que se vertieron en el formador de hojas manual TAPPI, un sistema tradicional rápido y fiable que permite la realización de hojas bajo condiciones similares. Se llenó el recipiente hasta el enrase y mediante el uso de un agitador perforado se procedió a agitar de arriba hacia abajo, 5 veces durante 6 segundos. Luego de una pausa de 5 segundos, al abrir la válvula de evacuación de agua, se formó la hoja mediante la liberación del drenaje. Utilizando una balanza analítica Mettler AE200 con precisión de 0,1 mg, se determinó el gramaje seco de las hojas obtenidas, que resultó en el orden de los 400 g/m<sup>2</sup>. Seguidamente se colocó la pila de hojas entre las placas metálicas de una prensa TAPPI (US Gauge): primero se coloca un papel secante en la placa inferior de la prensa, sobre este la hoja húmeda ubicada en el centro y finalmente una placa de secado con su lado pulido hacia

abajo. Este proceso se repite apilando todas las hojas que se desea prensar. La prensa se puso en funcionamiento durante un período de 30 segundos hasta alcanzar una presión de aproximadamente 345 kPa. Dicha presión se mantuvo durante 5 minutos, y transcurridos los mismos, se liberó la presión y se retiró la pila de hojas. Después de este primer prensado, las hojas quedan adheridas a la placa pulida. A continuación, se realizó un segundo prensado, en el que se invirtió el orden de las hojas de laboratorio y se reemplazaron todos los papeles secantes. Se colocó la tapa de la prensa, se elevó la presión a 345 kPa y se mantuvo durante 2 minutos. Finalizado el prensado, se extrajeron las hojas y se colocaron entre mallas metálicas de 40 mesh, o 40 orificios por pulgada lineal, donde se desgotearon durante 2 minutos. El secado de las hojas se realizó en una plancha a 170°C con peso adicional de 13,1 kg durante 1 minuto. La temperatura de secado es muy importante para el curado del AKD y del agente de resistencia en húmedo.

Una vez listas las hojas de laboratorio, se obtuvieron probetas para realizar el testeado de los empastes mediante la determinación de la resistencia a la rotura por tracción (Índice de tracción IRAM NM ISO 1924-02). Se procedió a la ejecución de los ensayos utilizando un equipo para ensayos de resistencia a la tracción horizontal marca TMI a una velocidad de expansión constante de 20 mm/min, hasta alcanzar un total de tres repeticiones por ensayo de forma tal de garantizar resultados representativos. El ensayo de tracción consiste en someter una probeta a un esfuerzo de tracción creciente, generalmente hasta la rotura, con el fin de determinar una o más características mecánicas del material. Las probetas se obtuvieron cortando las hojas de laboratorio en tiras de 25 mm de ancho con un largo mínimo de 10cm y se sujetaron con las mordazas del equipo colocadas a 100 mm de distancia entre ellas. Las pruebas se realizaron en condiciones secas y húmedas. En cada caso, el acondicionamiento se realizó según el siguiente detalle: las probetas en seco se acondicionaron a 23°C y 50 % HR y, las probetas en condiciones húmedas, sumergidas en agua con hielo y colocadas en la heladera a -5°C durante 24 hs. Se determinaron las condiciones ambientales durante los ensayos, siendo las mismas una temperatura de 22-24°C y una humedad relativa del 48-52 %.

Durante el ensayo, la carga aplicada a velocidad constante es medida por la celda de carga, mientras el extensómetro mide el alargamiento. En consecuencia, con los datos obtenidos es posible determinar la resistencia a la tracción ( $\sigma_R$ ), siendo esta, el esfuerzo de tracción mecá-

nico máximo al que puede someterse la probeta en el ensayo bajo las condiciones prescritas. Si se supera este valor, se produce la rotura del material. Se trata de un parámetro de importancia que es indicativo de la utilidad de diversos papeles, como envoltorios, bolsas y cintas adhesivas, que se encuentran sujetos a fuerzas de tracción directas. En el caso del papel, la  $\sigma_R$  se calcula como el cociente entre la fuerza aplicada y el ancho de la probeta, expresada en kN/m. Esta práctica difiere de la adoptada en otros campos de la ingeniería de los materiales, donde se define la resistencia a la tracción como la fuerza de rotura por unidad de área de sección transversal. También es posible calcular el índice de tracción (IT) del material dividiendo la  $\sigma_R$ , expresada en N/m, por el gramaje, en g/m<sup>2</sup>.

$$\sigma_R = \frac{FUERZA (kN)}{ANCHOS (m)}$$

$$IT = \frac{\sigma_R (Nm)}{GRAMAJE (g)}$$

## 4. Resultados

Con el objetivo de evaluar la capacidad de retención de la resistencia física en condiciones de humedad, se realizaron pruebas de tracción en seco y en húmedo, lo que permite comparar el índice de tracción en ambos estados y calcular el porcentaje de retención de las propiedades de tensión. Los resultados de los ensayos se volcaron en la Tabla 4. En la Tablas 1 y 2 del Anexo se pueden apreciar los valores de cada medición y los datos estadísticos en detalle. Para una mejor comprensión, se procedió a realizar gráficos representativos de los resultados obtenidos (Figuras 10, 11, 12).

Empaste	AKD (kg/tn)	RH 9325 (kg/tn)	Índice de tracción en seco (Nm/g)	Índice de tracción en húmedo (Nm/g)	Porcentaje de retención (%)
E1	0	0	13,5	0,52	3,9
E2		15	12,5	0,98	7,8
E3		25	14,8	1,56	10,5
E4		35	14,1	1,47	10,4
E5	20	0	10,7	0,7	6,5
E6		15	11,7	0,95	8,1
E7		25	12,7	1,26	9,9
E8		35	12,1	1,51	12,5
E9	40	0	9,4	0,74	7,9
E10		15	10,5	1,38	13,1
E11		25	10,6	1,77	16,7
E12		35	11,5	1,64	14,3

Tabla 4: Resultados obtenidos para las distintas combinaciones de dosajes de los agentes reforzantes. La nomenclatura E1, E2, E3, ..., E12 corresponde al código asociado a cada muestra de empaste con la combinación correspondiente de AKD y RH, detalladas en la Tabla 2.

Observando los gráficos expuestos, es posible comprobar, en primer lugar, que es necesario combinar ambos agentes para obtener porcentajes de retención a los niveles deseados (10 % o más de retención de la tensión). El agregado de AKD por sí solo a cualquier dosis no es suficiente para lograr el objetivo planteado. La combinación de los aditivos y el agregado de dosis de AKD hasta 20 kg/tn permite aumentar el porcentaje de retención y, en algunos casos, obtener niveles deseables (retención mayor o igual al 10 %). Los resultados obtenidos para todos los niveles de agente de retención en húmedo en combinación con el dosaje máximo de AKD, exhiben mejoras en la retención de las propiedades a niveles que superan el límite esperado. El máximo porcentaje de retención (16,7 %), se logra al combinar 40 kg/tn de AKD y 25 kg/tn de RH 9325, dosajes que se encuentran dentro de los rangos comúnmente utilizados en la industria.

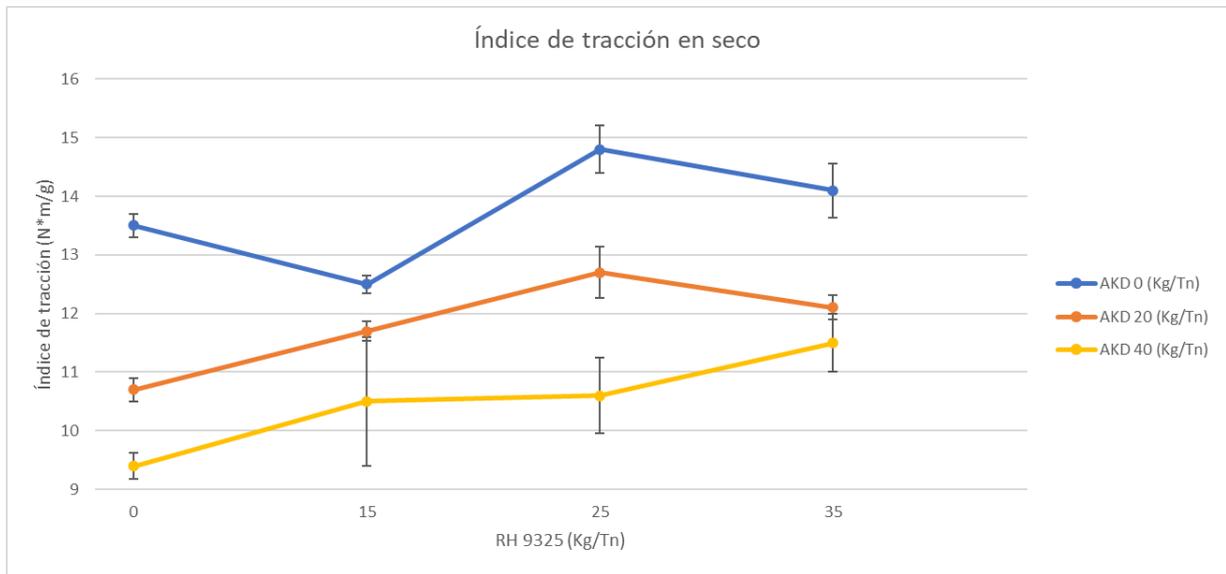


Figura 10: Índice de tracción en seco junto con su medida de dispersión (media  $\pm$  error estándar).

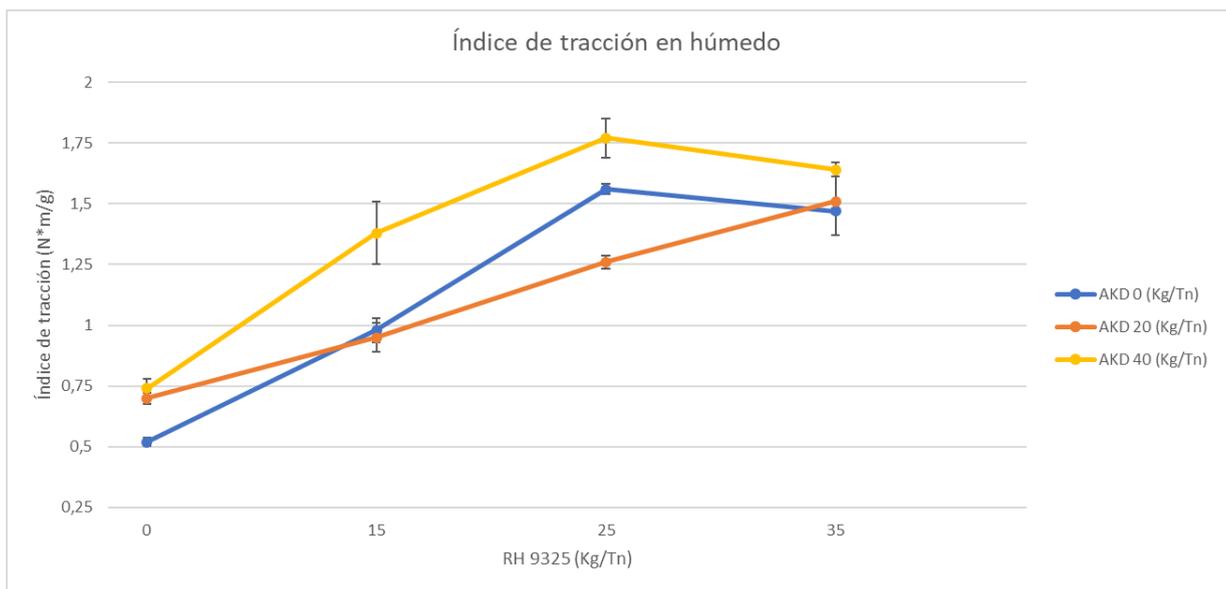


Figura 11: Índice de tracción en húmedo junto con su medida de dispersión (media  $\pm$  error estándar).

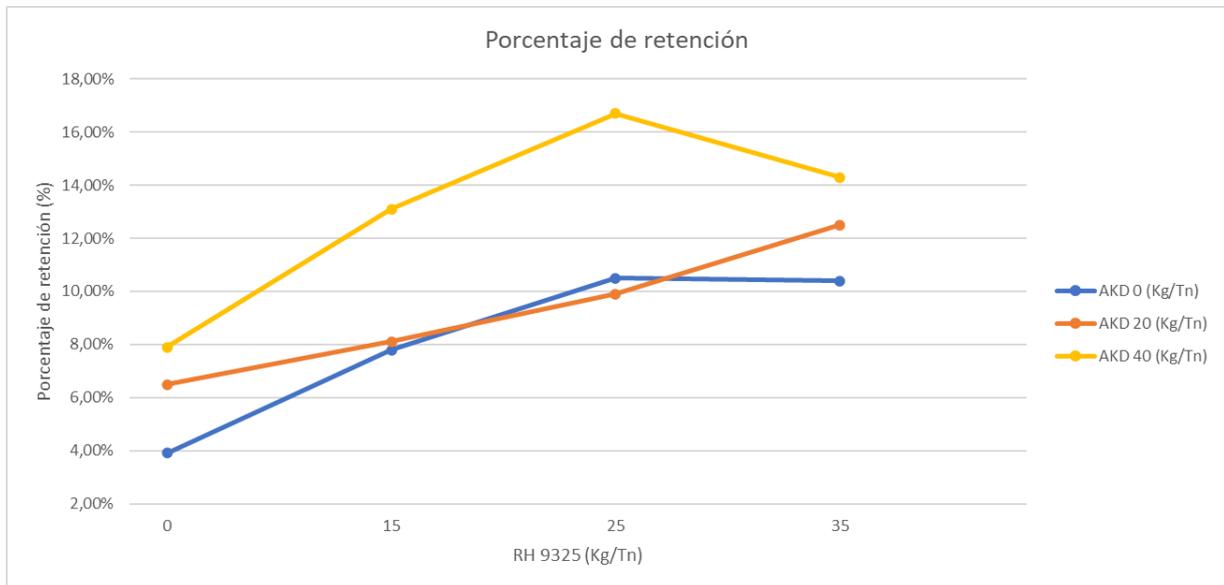


Figura 12: Porcentaje de retención del índice de tracción.

## 5. Discusión

Dadas las condiciones necesarias para preservar alimentos durante largos períodos de tiempo, para su transporte o almacenamiento, resulta crucial maximizar las propiedades de barrera del material. La presencia de oxígeno, por ejemplo, conduce a la oxidación de los alimentos lo que puede provocar cambios de color, sabor y olor, así como eliminar nutrientes y facilitar el crecimiento de bacterias aeróbicas, moho e insectos. Por lo tanto, las propiedades de barrera y la capacidad de conservar en buen estado los alimentos dependen en gran medida de la permeabilidad del material del envase a gases y vapores. Con motivo de garantizar la óptima conservación de los alimentos también es conveniente extremar la resistencia física del material, evitando roturas que rompan la barrera ambiente-alimento. Las soluciones convencionales para los materiales celulósicos incluyen la impregnación con cera de parafina o el revestimiento de superficies con películas poliméricas. Con frecuencia, en diversos materiales basados en fibras se utiliza PE como barrera de líquido y vapor, y Etilen-Vinil-Alcohol (EVOH) como barrera al oxígeno, y se obtienen propiedades de barrera muy eficientes. Otro método conocido consiste en agregar una capa de aluminio [49]. Sin embargo, estas estrategias alteran las características de reciclabilidad y/o biodegradabilidad del material, siendo necesario encontrar nuevas formas

de mejorar las propiedades de barrera de los materiales celulósicos que resulten más amigables con el ambiente y que sean económicamente redituables.

El uso de NC con este fin es una idea emergente que desde hace un tiempo atrae la atención de diversos sectores. Al respecto, en este proyecto se plantea la siguiente hipótesis: es posible contribuir positivamente a las propiedades de barrera y de resistencia física del material mediante la incorporación de NC, conservando las características que hacen al material lignocelulósico desarrollado por growPack una opción sustentable y sin alterar de manera significativa el procedimiento de fabricación ya establecido. En particular, se propone la posibilidad de utilizar suspensiones de fibras de NC (CNF o CMF) extraída mediante el refinamiento mecánico de fibras provenientes de residuos agropecuarios. La desintegración mecánica de las fibras provoca la fibrilación o delaminación parcial de la pared celular, lo que permite aislar las fibras de menor escala. Cuando se aplican tratamientos mecánicos más suaves a la biomasa lignocelulósica, es difícil hacer una distinción clara de la clasificación del producto entre CNF o CMF dado que la distribución de la morfología de la fibra del producto puede extenderse a micro y nano escala.

Los beneficios y posibles aplicaciones de la celulosa son muchos y ya se han discutido. Sin embargo, es sorprendente que éstos pueden extenderse aún más gracias a que, como se mencionó, su estructura jerárquica hace posible descomponer la pared celular para obtener NC. Utilizando diferentes métodos y a partir de diversas fuentes de celulosa, es posible producir varias formas de NC. La morfología, el tamaño y otras particularidades de cada tipo van a depender del origen de la celulosa, las condiciones de aislamiento y procesamiento, así como de los posibles tratamientos previos o posteriores. La oportunidad de producir NC con diversas características despierta gran interés que puede promover la búsqueda de biomásas inexploradas y el desarrollo de materiales novedosos. De hecho, en las últimas décadas, los nanomateriales de celulosa se han estudiado extensamente y el interés hacia ellos ha ido creciendo debido a sus propiedades únicas, producto de tener dimensiones nanométricas (por ejemplo, alta área superficial, liviandad, rigidez, alta resistencia a la tracción) y cualidades inherentes de la celulosa (como ser biodegradable, renovable, sustentable y altamente disponible cuando se produce de fuentes naturales). Además, al tener una superficie específica muy elevada y gran densidad de grupos hidroxilo reactivos, la NC tiene gran capacidad de interacción con el medio circundante en el

que se encuentran y es muy adecuada para la modificación de superficies [28]. El interés se hace explícito al reparar en el crecimiento exponencial del número de publicaciones científicas en el área de la NC, como muestra la Figura 13 [4]. Numerosos estudios han demostrado el gran potencial de aplicación en diversos sectores industriales y áreas de investigación. Según Markets and Markets, se prevé que el mercado de la NC alcance los 783 millones de dólares en 2025 [50]. Hoy en día, ya se encuentra presente en nuestra vida diaria, constituyendo productos biomédicos, plantillas para componentes electrónicos, baterías, fibras textiles, membranas de barrera, películas antimicrobianas, productos de papel, cosméticos, cementos y muchos más usos emergentes [12]. En cuanto a su uso para el desarrollo de bionanocomposites, o bionanocompuestos, lignocelulósicos, la capacidad de generar una fuerte red que provee excepcional rigidez, resistencia y propiedades de barrera ponen a la NC como uno de los agentes de refuerzo más prometedores del área.

En el marco de este proyecto, se realizó un trabajo de investigación de la literatura existente para responder la hipótesis planteada respecto al uso de CNF o CMF como reforzante de materiales lignocelulósicos. Si bien el número de investigaciones relacionadas a la CNF y la CMF es cada vez mayor, solo un número pequeño se centra en las aplicaciones de revestimiento de papel, cartón u otros materiales similares basados en fibras vegetales. Sin embargo, sus dimensiones de escala nanométrica, alta superficie específica y capacidad de formar fuertes enlaces de hidrógeno, permite presumir la utilidad de estos materiales para reforzar y mejorar propiedades de sustratos lignocelulósicos. El desarrollo de bionanocompuestos sostenibles debe abordar las preocupaciones ambientales relacionadas a los productos convencionales como la acumulación de basura y las prácticas de producción poco sostenibles y nocivas para el ambiente. Además, es importante que estos materiales proporcionen una funcionalidad equivalente a un costo competitivo.

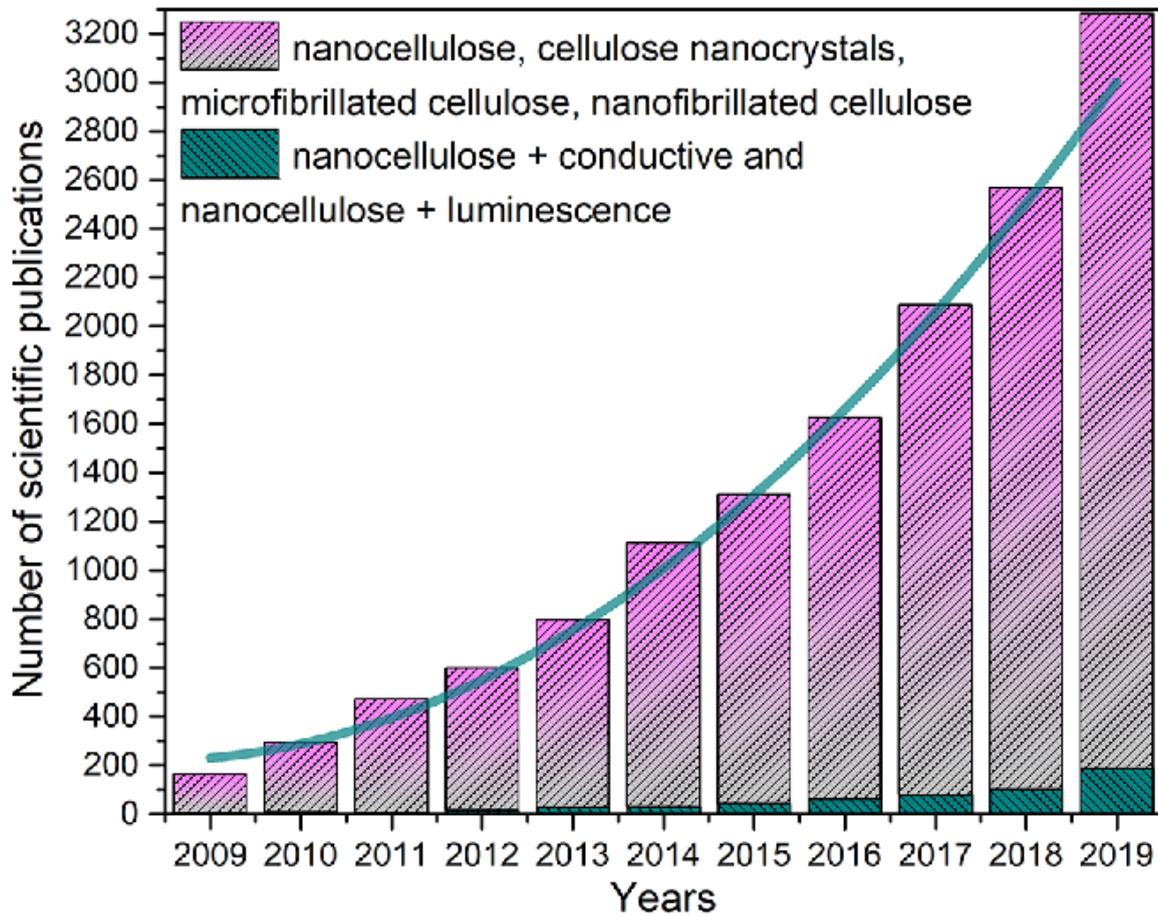


Figura 13: Número de publicaciones en el área de la nanocelulosa. Análisis de datos tomados de Sci-Finder utilizando los términos "nanocellulose", "cellulose nanocrystals", "microfibrillated cellulose", "nanofibrillated cellulose". Fuente: [4].

Varias publicaciones analizan el uso de residuos agrícolas como fuente de NC y, en particular, las distintas fuentes de la biomasa [51, 52, 53]. El empleo de NC derivada de fibras vegetales presenta diversos beneficios en comparación con aquella proveniente de fibra de madera. Teniendo en cuenta las propiedades de los productos, la biomasa agrícola ofrece un rendimiento similar al de la madera, mientras que además permite mejorar la sostenibilidad del proceso desde múltiples ángulos. Desde un punto de vista técnico, la biomasa agrícola puede mejorar la eficiencia del procesamiento de la NC debido a su menor contenido de lignina y mayor contenido de hemicelulosa en comparación con las fuentes de madera, lo que reduce el consumo químico y energético durante el pulpado y la fibrilación. Además, como ya se ha comentado, la revalorización de residuos agrícolas para obtener potenciales productos de alto valor trae aparejado

beneficios tanto económicos como ambientales. Para la producción de NC se han investigado los principales cultivos agroindustriales como el trigo, el arroz, la caña de azúcar, la palma, el banano y el bambú, que poseen diversas composiciones. La cantidad de celulosa en la fibra afecta a las propiedades, la rentabilidad de la producción y la utilidad de ésta. Por ejemplo, las fibras con mayor contenido de celulosa son más útiles en aplicaciones textiles y de papel, mientras que un mayor contenido de hemicelulosa es más preferible para la producción de etanol [54]. El algodón ha sido la fuente no maderera más investigada, con un total de 136 publicaciones de investigación hasta el 2019. Además de las fibras de algodón en bruto, los desechos de la producción de algodón constituyen una importante fuente alternativa. Solo en 2015 se produjeron aproximadamente 24 millones de toneladas métricas de desechos de algodón, lo que contribuyó significativamente al volumen de material enviado para incineración o vertedero. Algunos estudios han señalado que la mayor cristalinidad y contenido de celulosa del algodón conduce a una mayor posibilidad de enlaces puente hidrógeno, que aumenta el grado de agregación de las nanopartículas después de la fibrilación [51].

En cuanto a la aplicación de micro y nanofibras de celulosa como reforzante de materiales lignocelulósicos, si bien la investigación es reciente y aún se encuentra en la fase inicial de exploración, existe evidencia que permite respaldar la hipótesis planteada. Varias publicaciones investigan la adición de CNF y/o CMF para reforzar y mejorar ciertas características de materiales como el papel y el cartón debido a su capacidad de formar puentes de hidrógeno adicionales que aumentan la resistencia y mejoran las propiedades de barrera. Esto puede explicarse por el hecho de que las fibras de dimensiones nanométricas presentan un área específica muy alta y una buena capacidad para formar enlaces de hidrógeno, lo que se traduce en una red muy densa de enlaces. Además, dado que la relación entre la longitud y el diámetro de las fibras es alta, tienen una mayor capacidad de formar una estructura rígida y homogénea con menor porosidad y, en consecuencia, mejores propiedades mecánicas y de barrera.

Las primeras evidencias sobre las prometedoras aplicaciones de CMF para potenciar las propiedades del papel, sin comprometer la renovabilidad, reciclabilidad y la compostabilidad de los materiales, fueron los trabajos de investigación desarrollados por Syverud et al. (2008) y Aulin et al. (2010) [55, 56]. Syverud et al. (2008) demostraron el uso de CMF como revestimiento de

papel para mejorar sus propiedades de barrera y aumentar su resistencia. Para formar las hojas de laboratorio se depositó una suspensión de 1 % en peso de CMF en la parte superior del papel base húmedo en un formador de hojas dinámico. El recubrimiento de CMF y el papel base se combinaron de esta manera, húmedo sobre húmedo. Mediante este proceso se logró obtener capas de MFC cuyo peso base varió entre 2 a 8 gr/m<sup>2</sup>, siempre manteniendo el peso base total de las hojas en 90 gr/m<sup>2</sup>. Cubriendo el papel con una capa con menos del 10 % de CMF, se informó un aumento en el índice de tracción y una disminución drástica de la permeabilidad al aire (de 6,5x10<sup>4</sup> a 360 nm Pa<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>). Las imágenes obtenidas mediante un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM, por sus siglas en inglés) mostraron que la capa de CMF redujo la porosidad del papel, dando como resultado una estructura de mayor densidad con propiedades de barrera superiores. La permeabilidad al aire se evaluó de acuerdo a la ISO 5636-5:2003 y se demostró que la permeabilidad se reducía a medida que aumentaba el espesor de la capa de CMF. El índice de tracción y la elongación de las hojas con CMF también aumentaron cuando el grosor de la capa de CMF aumentó. En esta investigación también se evaluaron hojas recubiertas con CMF cargada positivamente y CMF cargada negativamente, pero no se reportaron diferencias significativas entre los resultados para CMF nativa y CMF modificada. Por lo tanto, los enlaces de hidrógeno interfibrilares parecen tener una importancia predominante independientemente de la carga superficial adicional.

Utilizando también un formador de hojas dinámico, Hult et al. (2010) [57] aplicaron una suspensión de 0,1 % en peso de CMF sobre hojas de papel logrando disminuir la permeabilidad al aire un 98 % (de 49 a 0,752 nm Pa<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>). Sin embargo, al evaluar la tasa de transmisión del oxígeno (OTR), los valores resultaron demasiado altos evidenciando que no lograron alcanzar una buena barrera al oxígeno, probablemente debido a que no se lograron tapar por completo los poros de la superficie del papel. Las imágenes obtenidas con un microscopio electrónico de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) mostraron inhomogeneidades que explicarían los resultados. Los autores explican que, incluso aunque las dimensiones de esas inhomogeneidades son de 5 μm o inferiores, las moléculas de oxígeno pueden penetrar los nanoporos, dado que el diámetro de Van der Waals de una molécula de O<sub>2</sub> es de 0,29 nm.

De manera similar, Aulin et al. (2010) [56] evaluaron las propiedades de barrera de papel re-

vestido superficialmente con una dispersión acuosa de CMF carboximetilada (0,85 % en peso) utilizando un rodillo de recubrimiento para hojas llegando a conclusiones similares a las obtenidas por los otros investigadores, a pesar de las diferencias experimentales. La aplicación de CMF modificada sobre el papel redujo considerablemente la permeabilidad al aire y mediante microscopía electrónica de barrido ambiental (ESEM, por sus siglas en inglés) quedó en evidencia que disminuyó la porosidad superficial del papel. Al aplicar una capa de CMF de 1,8 g/m<sup>2</sup> asegurando una cobertura superficial completa, se informó una permeabilidad al aire de 0,3 nm Pa<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>, significativamente menor a la del papel de referencia (69.000 nm Pa<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>). Pero además, se calcularon los tiempos de penetración de aceite de ricino y aceite de trementina y se demostró que cuando disminuyó la permeabilidad al aire, se observó muy buena resistencia al aceite, explicado por la formación de un film continuo y homogéneo sobre la superficie del papel. La muestra recubierta con la permeabilidad al aire más baja, 1 nm Pa<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>, exhibió la mayor resistencia al aceite (1.800 s para el aceite de ricino, en comparación con 1 s que tardó en penetrar la muestra sin CMF).

Por otro lado, los primeros en reportar los efectos del agregado de CMF sobre la superficie de cartones, sin el agregado de polímeros u otros aditivos, fueron Lavoine et al. (2013) [49]. Analizaron las propiedades mecánicas y de barrera de los cartones revestidos mediante un proceso de recubrimiento utilizando un rodillo Mayer esperando observar mejoras de las propiedades de barrera a los gases y al aceite. Sin embargo, a diferencia de los estudios previos sobre sustratos de papel, no se observaron mejoras en las propiedades de barrera del cartón. Se presume que puede deberse principalmente al alto gramaje del cartón en comparación con el del papel. La cantidad de CMF sobre cartón debe ser, en proporción, al menos la misma que la cantidad añadida sobre sustratos de papel. Desde esta perspectiva, la cantidad de CMF debe incrementarse ya sea aumentando el número de capas de revestimiento o haciendo que una suspensión de mayor concentración de CMF. Contrariamente a las propiedades de barrera, que no se modifican significativamente, las propiedades mecánicas se vieron más influenciadas por el tratamiento dado al cartón. Se observó que mejoró la resistencia contra la deformación por flexión, pero que se dañó la cohesión de la estructura y se debilitó la resistencia a la compresión. Desde entonces, se han desarrollado nuevos estudios y la evidencia a favor del agregado de NC en sus diferentes

formas a sustratos celulósicos ha aumentado.

Es el caso de Viana et al. (2018) [58] quienes estudiaron la influencia del agregado de diferentes porcentajes de CNF en las propiedades mecánicas y físicas del papel derivado de pulpas recicladas de papel de impresión, papel de diario y cartón. La investigación concluyó que la adición de CNF mejoró significativamente las propiedades de los papeles reciclados en comparación con los papeles convencionales. Para los tres tipos de pulpa reciclada con la adición de CNF hubo una reducción del espesor y la densidad aparente de los papeles aumentó de manera significativa, indicando que se trata de un papel más compacto. Se observó que la presencia de CNF incrementa las interacciones entre las fibras de celulosa y promueve una mejor disposición de las mismas, permitiendo llenar los espacios vacíos que se forman durante la producción del papel y proporcionando una estructura más uniforme y compacta. Esto explica la formación de papeles de menor espesor pero mayor densidad aparente para el mismo gramaje. La densidad está relacionada con el diámetro de las fibras: cuanto menores son las dimensiones de las fibras, mejor es su conformación, produciendo papeles más densos y de menor porosidad. Asimismo, se pudo observar que las propiedades mecánicas se vieron afectadas considerablemente tras la adición de la CNF, efecto que se acentúa a mayor porcentaje de CNF añadida. El agregado de CNF (10 % en peso) mostró una mejora general importante de las propiedades mecánicas de los papeles, que presentaron mayores resistencias a la tracción, al estallido y al desgarro en comparación con los papeles no tratados. De esta manera, queda en evidencia que el aumento de densidad y la consiguiente reducción de la porosidad debido al agregado de NC permite obtener materiales celulósicos más resistentes y de menor permeabilidad.

Otra investigación interesante es la de Barbash et al. (2020) [59], quienes estudiaron la obtención de pulpa organosoluble y NC a partir de materias primas vegetales no madereras, e investigaron la aplicación de la NC para mejorar las propiedades de diferentes tipos de papel y cartón. Analizaron las propiedades físicas y químicas del papel y el cartón modificados y plantearon posibles alternativas para su aplicación. Mediante tratamiento ultrasónico de la celulosa previamente hidrolizada obtuvieron una suspensión de NC que tomó la forma de una dispersión homogénea similar a un gel y que posteriormente se secaron a temperatura ambiente para obtener películas de NC. Se probaron diferentes alternativas para la incorporación de la suspensión de NC en

los materiales: recubrir la superficie del material utilizando un dispositivo mecánico especial o agregarla a la pulpa de celulosa. Los estudios demostraron que el agregado de NC mejora las propiedades físicas y mecánicas de los distintos materiales celulósicos analizados. El uso de 3 gr/m<sup>2</sup> de NC permite la producción de papel corrugado que supera los requerimientos estándar. La aplicación de 5 gr/m<sup>2</sup> aumenta la resistencia al aplastamiento en plano un 34 %, que es un 15 % mayor que el requerimiento estándar. Las partículas de NC se ubican en el espacio entre las fibras superficiales del papel y actúan como agente aglutinante, aumentando así el número de enlaces fibra-fibra y la fuerza de los enlaces de hidrógeno, logrando un papel más resistente. En el papel offset (sin revestimiento), el agregado de 5 kg de NC por tonelada de papel permite satisfacer los requisitos en términos del índice de longitud de rotura y superar significativamente aquellos en términos de resistencia al plegado, lo que puede explicarse por la formación de enlaces de hidrógeno adicionales entre las fibras del papel y la NC. El consumo de 0,2 gr/m<sup>2</sup> es suficiente para producir cartón reciclado con indicadores que superen la norma. De manera similar a estudios anteriores, las imágenes SEM muestran que el revestimiento de la superficie con una suspensión de NC contribuye a la reducción de la porosidad del cartón. La suspensión de NC aplicada en la superficie aumenta la densidad de la capa superficial del cartón, indicado a priori una mejora en las propiedades físico-mecánicas y de barrera de este material nanocompuesto. Por último, la aplicación de 3,5 gr/m<sup>2</sup> de NC permite producir cartón para la capa plana del corrugado con características que cumplen los estándares. En conclusión, el trabajo demostró que es posible mejorar ciertos indicadores de calidad de distintos tipos de productos celulósicos con un bajo consumo de NC derivada de biomasa vegetal no maderera.

Por otra parte, diversos investigadores analizaron la combinación de CMF con varios componentes para obtener mejores resultados. Hult et al. (2010) [57] informaron la combinación de CMF y goma laca para compensar la naturaleza hidrófila de la celulosa y mejorar las propiedades de barrera al agua del material. La goma laca es una resina natural secretada por un insecto y se destaca por ser hidrofóbica, biodegradable y renovable, características ideales para combinar con CMF. Se ha utilizado con frecuencia en materiales industriales, medicamentos y alimentos por sus propiedades deseables como termoplaticidad, resistencia al aceite, buena barrera a la humedad y naturaleza no tóxica. Los experimentos mostraron que el revestimiento de hojas con

CMF y goma laca provocó una reducción de la permeabilidad al aire, vapor de agua y oxígeno, en comparación con los valores obtenidos para hojas sin recubrimientos y hojas recubiertas únicamente con CMF. Se descubrió que una capa adicional de goma laca permite llenar los nanoporos presentes en la capa superficial de CMF, generando una barrera considerablemente mejor. Sin embargo, esta combinación también resultó en una disminución de la resistencia a la tracción del material, por lo que los autores sugieren experimentos adicionales para aumentar la compatibilidad de los componentes mediante la modificación de la superficie de la CMF. Balan et al. (2015) [60] y Hassan et al. (2016) [61] combinaron CMF y quitosano, un biopolímero natural que forma parte del exoesqueleto de los crustáceos, biodegradable y biocompatible. El quitosano tiene carga catiónica, presenta afinidad estructural por la celulosa y puede formar enlaces de hidrógeno, pero además se destaca su actividad antibacterial y antifúngica. Las investigaciones demostraron que la combinación NC y quitosano puede aumentar la resistencia a la tracción, disminuir la porosidad y la absorción de agua y mejorar algunas propiedades de barrera de sustratos celulósicos.

En definitiva, las publicaciones disponibles demuestran que el agregado de NC a diversos sustratos celulósicos puede mejorar algunas de sus propiedades. Es evidente que, debido a que existe una gran variedad de tipos de sustratos, tipos de NC y técnicas de aplicación, quedan muchos experimentos por probar. Teniendo en cuenta las características propias del material gP y los atributos deseables a incorporar, la evidencia existente demuestra que merece la pena realizar experimentos para probar el efecto de la incorporación de suspensiones de NC al material gP, con el objetivo de obtener mejores propiedades de barrera y mayor resistencia. En base a lo demostrado de forma teórica en este trabajo, existe un proyecto en proceso de desarrollo de la empresa growPack para preparar una suspensión de NC mediante refinamiento mecánico y posteriormente aplicar sobre el material de estudio para evaluar su efecto empíricamente. Para ello, se evaluarán dos alternativas distintas para la incorporación de la suspensión de NC a efectos de observar posibles variaciones en las propiedades. La primera de las alternativas consiste en revestir el biomaterial con la suspensión en forma de gel y la segunda se trata de su incorporación durante el preparado de la pasta en un pulper. Las muestras de prueba se analizarán examinando propiedades como el gramaje, el grosor y la densidad, y midiendo la resistencia a la

tracción y a la elongación. Las características de superficie se determinarán con un microscopio electrónico. Además, para probar los efectos sobre el material intervenido, se seguirán algunos de los protocolos de medición estandarizados que permiten definir las propiedades de barrera y compararlas entre sí. Por ejemplo, la permeabilidad al aire, definida como el flujo de aire que atraviesa el material por unidad de área y de tiempo, a una unidad de diferencia de presión bajo condiciones específicas, se puede medir siguiendo técnicas como la descrita en la norma ISO 5636-5:2013. La tasa de transmisión del vapor está definida como la cantidad de vapor de agua que se transmite a través del material por unidad de tiempo y unidad de área. Para su medición existen diferentes normas, como ASTM E96/E96M, TAPPI T 448 y TAPPI T 464. El ensayo de Cobb, según las normas ISO 535 o TAPPI T 441, permite revelar el grado de absorción de agua midiendo la cantidad de líquido que penetra el material durante un período de tiempo específico y bajo condiciones estandarizadas. Las pruebas para la determinación de la resistencia a la grasa, como TAPPI T 454 o T 559, se basan en el análisis de manchas por contacto con aceite u otras sustancias grasosas sobre la superficie del material. En resumen, mediante estos experimentos se espera probar que, gracias al agregado de los agentes reforzantes (AKD y RH) y la incorporación de NC, sumado al bajo costo e impacto ambiental, el producto gP se puede posicionar como una alternativa para diversas aplicaciones en la industria de envases y competir en el mercado con los materiales convencionales, protagonistas de la crisis ambiental que se vive en la actualidad.

## 6. Conclusiones

El trabajo en cuestión busca probar la retención de las propiedades de tracción en condiciones de extrema humedad dadas las exigencias del mercado en relación a los envases de alimentos. En este sentido, se planteó como situación límite la permanencia del material sumergido en agua por largos periodos de tiempo (24 hs) con la condición de retener en un nivel del 10 % o más las propiedades de tensión. Cabe señalar que las condiciones a las que se somete al material son exageradas y las exigencias superan ampliamente lo que normalmente se espera de un material celulósico ante éstas. Además, es preciso aclarar que este tipo de estudio muestra las tendencias

en el uso de aditivos, pero es de esperar que en los sistemas industriales los resultados mejoren debido a la recirculación de aguas de producción.

Por consiguiente, el estudio demostró que, pese a las extremas condiciones planteadas, es factible combinar los aditivos propuestos a dosajes usuales y obtener resultados dentro de las expectativas esperadas. Por lo tanto, es posible afirmar que la retención de las propiedades físicas en condiciones de extrema humedad de los materiales basados en fibras lignocelulósicas de residuos agrícolas los posiciona como una buena alternativa para la producción de productos de bajo impacto ecológico. Cabe destacar que, tal es la viabilidad de lo aquí desarrollado, que los productos con las mejoras incorporadas en breve saldrán al mercado con el apoyo de una empresa de consumo masivo. De esta manera, la empresa growPack escalará de laboratorio a su primera planta piloto, que se inaugurará en Brasil. No obstante, es innegable que realizar las mejoras planteadas en la discusión es necesario para perfeccionar el desempeño de este material lignocelulósico y que se convierta en la opción preferida para el envasado de todo tipo de alimentos, desplazando efectivamente a las otras opciones menos ecológicas.

## Referencias

- [1] Roland Geyer, Jenna R Jambeck, and Kara Lavender Law. Production, use, and fate of all plastics ever made. *Science advances*, 3(7):e1700782, 2017.
- [2] Food and Agriculture Organization of the United Nations. Crop residues.
- [3] G Garnier, J Wright, L Godbout, and L Yu. Wetting mechanism of alkyl ketene dimers on cellulose films. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 145(1-3):153–165, 1998.
- [4] Otavio Augusto Tilton Tilton Dias, Samir Konar, Alcides Lopes Leão, Weimin Yang, Jimi Tjong, and Mohini Sain. Current state of applications of nanocellulose in flexible energy and electronic devices. *Frontiers in Chemistry*, 8:420, 2020.
- [5] Trevor M Letcher. Introduction to plastic waste and recycling. In *Plastic Waste and Recycling*, pages 3–12. Elsevier, 2020.
- [6] Tobias D Nielsen, Jacob Hasselbalch, Karl Holmberg, and Johannes Stripple. Politics and the plastic crisis: A review throughout the plastic life cycle. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Energy and Environment*, 9(1):e360, 2020.
- [7] Ellen MacArthur Foundation. The new plastics economy: Rethinking the future of plastics, 2016.
- [8] Dele Raheem. Application of plastics and paper as food packaging materials-an overview. *Emirates Journal of Food and Agriculture*, pages 177–188, 2013.
- [9] Tim Barker Truffula Ltd. Comparison of carton and plastic packaging sustainability, 2018.
- [10] HPS Abdul Khalil, Y Davoudpour, Chaturbhuj K Saurabh, Md S Hossain, AS Adnan, R Durgani, MT Paridah, Md Z Islam Sarker, MR Nurul Fazita, MI Syakir, et al. A review on nanocellulosic fibres as new material for sustainable packaging: Process and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 64:823–836, 2016.

- [11] Kenneth Marsh and Betty Bugusu. Food packaging—roles, materials, and environmental issues. *Journal of food science*, 72(3):R39–R55, 2007.
- [12] Caisa Johansson, Julien Bras, Iñaki Mondragon, Petronela Nechita, David Plackett, Peter Simon, Diana Gregor Svetec, Sanna Virtanen, Marco Giacinti Baschetti, Chris Breen, et al. Renewable fibers and bio-based materials for packaging applications—a review of recent developments. *BioResources*, 7(2):2506–2552, 2012.
- [13] Nancy M Trautmann and Marianne E Krasny. *Composting in the classroom: Scientific inquiry for high school students*. Kendall/Hunt Publishing Company, 1998.
- [14] Comité Europeo de Normalización. Envases y embalajes. requisitos de los envases y embalajes valorizables mediante compostaje y biodegradación. programa de ensayo y criterios de evaluación para la aceptación final del envase o embalaje. (en13432), 2001.
- [15] Aastha Bhardwaj, Tanweer Alam, Vasudha Sharma, Mohammad Sarwar Alam, Hinna Hamid, and Gaurav Kr Deshwal. Lignocellulosic agricultural biomass as a biodegradable and eco-friendly alternative for polymer-based food packaging. *Journal of Packaging Technology and Research*, pages 1–12, 2020.
- [16] Isaac Oluseun Adejumo and Olufemi Adebukola Adebisi. Agricultural solid wastes: Causes, effects, and effective management. In *Solid Waste Management*. IntechOpen, 2020.
- [17] Gunnar Myhre, Drew Shindell, and Julia Pongratz. Anthropogenic and natural radiative forcing, 2014.
- [18] Abu Yousuf, Filomena Sannino, and Domenico Pirozzi. *Lignocellulosic biomass to liquid biofuels*. Academic Press, 2019.
- [19] Han Wei, Yan Yingting, Gu Jingjing, Yi Wenshi, and Tang Junhong. Lignocellulosic biomass valorization: Production of ethanol, 2017.
- [20] Djalal Trache, M Hazwan Hussin, MK Mohamad Haafiz, and Vijay Kumar Thakur. Recent progress in cellulose nanocrystals: sources and production. *Nanoscale*, 9(5):1763–1786, 2017.

- [21] Jean-Marie Raquez, Youssef Habibi, Marius Murariu, and Philippe Dubois. Polylactide (pla)-based nanocomposites. *Progress in Polymer Science*, 38(10-11):1504–1542, 2013.
- [22] Reginaldo A Festucci-Buselli, Wagner C Otoni, and Chandrashekhar P Joshi. Structure, organization, and functions of cellulose synthase complexes in higher plants. *Brazilian Journal of Plant Physiology*, 19:1–13, 2007.
- [23] Nathalie Lavoine, Isabelle Desloges, Alain Dufresne, and Julien Bras. Microfibrillated cellulose—its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review. *Carbohydrate polymers*, 90(2):735–764, 2012.
- [24] Karina Petersen, Per Væggemose Nielsen, Grete Bertelsen, Mark Lawther, Mette B Olsen, Nils H Nilsson, and Grith Mortensen. Potential of biobased materials for food packaging. *Trends in food science & technology*, 10(2):52–68, 1999.
- [25] Emanuel M Fernandes, Ricardo A Pires, João F Mano, and Rui L Reis. Bionanocomposites from lignocellulosic resources: Properties, applications and future trends for their use in the biomedical field. *Progress in polymer science*, 38(10-11):1415–1441, 2013.
- [26] L Brinchi, F Cotana, E Fortunati, and JM Kenny. Production of nanocrystalline cellulose from lignocellulosic biomass: technology and applications. *Carbohydrate polymers*, 94(1):154–169, 2013.
- [27] Djalal Trache, Ahmed Fouzi Tarchoun, Mehdi Derradji, Tuan Sherwyn Hamidon, Nanang Masruchin, Nicolas Brosse, and M Hazwan Hussin. Nanocellulose: From fundamentals to advanced applications. *Frontiers in Chemistry*, 8, 2020.
- [28] Carlos Negro, Ana Balea Martín, Jose Luis Sanchez-Salvador, Cristina Campano, Elena Fuente, M Concepcion Monte, and Angeles Blanco. Nanocellulose and its potential use for sustainable industrial applications. *Latin American Applied Research-An international journal*, 50(2):59–64, 2020.
- [29] TAPPI. Proposed new tappi standard: Standard terms and their definition for cellulose nanomaterial, 2012. Draft for review, WI 3021.

- [30] H. Kargarzadeh, M. Mariano, D. Gopakumar, I. Ahmad, S. Thomas, A. Dufresne, and N. Lin. Advances in cellulose nanomaterials. *Cellulose*, 25(4):2151–2189, 2018.
- [31] HPS Abdul Khalil, Y Davoudpour, Md Nazrul Islam, Asniza Mustapha, K Sudesh, Rudi Dungi, and M Jawaid. Production and modification of nanofibrillated cellulose using various mechanical processes: a review. *Carbohydrate polymers*, 99:649–665, 2014.
- [32] E Espinosa, Q Tarrés, M Delgado-Aguilar, I González, P Mutjé, and A Rodríguez. Suitability of wheat straw semichemical pulp for the fabrication of lignocellulosic nanofibres and their application to papermaking slurries. *Cellulose*, 23(1):837–852, 2016.
- [33] Saurabh C Patankar and Scott Renneckar. Greener synthesis of nanofibrillated cellulose using magnetically separable tempo nanocatalyst. *Green Chemistry*, 19(20):4792–4797, 2017.
- [34] Swati Suryamohan Rao. *Enzymatic hydrolysis of cellulosic fiber*. PhD thesis, Georgia Institute of Technology, 2009.
- [35] Shurong Wang, Gongxin Dai, Haiping Yang, and Zhongyang Luo. Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: a state-of-the-art review. *Progress in Energy and Combustion Science*, 62:33–86, 2017.
- [36] Martin A Hubbe. Paper’s resistance to wetting—a review of internal sizing chemicals and their effects. *BioResources*, 2(1):106–145, 2007.
- [37] Rosa Mattsson. *AKD sizing: dispersion colloidal stability, spreading and sizing with pre-flocculated dispersion*. PhD thesis, Luleå tekniska universitet, 2002.
- [38] Xiaoming Song, Fushan Chen, and Fusheng Liu. Study on the reaction of alkyl ketene dimer (akd) and cellulose fiber. *BioResources*, 7(1), 2012.
- [39] Wei Shen, Ian H Parker, Narelle Brack, and Paul J Pigram. Simplified approach to understanding the mechanism of akd sizing. In *54th Appita Annual Conference*, 2000.

- [40] Sunil Kumar, Vipul S Chauhan, and Swapan K Chakrabarti. Separation and analysis techniques for bound and unbound alkyl ketene dimer (akd) in paper: A review. *Arabian Journal of Chemistry*, 9:S1636–S1642, 2016.
- [41] F Linhart. The practical application of wet-strength resins. In *Applications of Wet-End Paper Chemistry*, pages 102–119. Springer, 1995.
- [42] Dong Yang, Alexander Sotra, and Robert H Pelton. Switching off pae wet strength. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 34(1):88–95, 2019.
- [43] O Kanie, H Tanaka, A Mayumi, Takuya Kitaoka, and Hiroyuki Wariishi. Composite sheets with biodegradable polymers and paper, the effect of paper strengthening agents on strength enhancement, and an evaluation of biodegradability. *Journal of applied polymer science*, 96(3):861–866, 2005.
- [44] Dong Yang and Robert H Pelton. Degradable microgel wet-strength adhesives: A route to enhanced paper recycling. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5(11):10544–10550, 2017.
- [45] Chengsheng Gui, Guyue Wang, Di Wu, Jin Zhu, and Xiaoqing Liu. Synthesis of a bio-based polyamidoamine-epichlorohydrin resin and its application for soy-based adhesives. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 44:237–242, 2013.
- [46] Propel S.A. Boletín técnico revisión: septiembre 2015 new size 54. Technical report, Propel S.A., 2015.
- [47] Propel S.A. Boletín técnico: febrero 2019 rh 9325. Technical report, Propel S.A., 2019.
- [48] Organización de Las Naciones Unidas. *Sistema globalmente armonizado de clasificación y etiquetado de productos químicos. Libro morado.*, volume 7ta ed. revisada. Ginebra y Nueva York, 2015.
- [49] Nathalie Lavoine, Julien Bras, and Isabelle Desloges. Mechanical and barrier properties of cardboard and 3d packaging coated with microfibrillated cellulose. *Journal of Applied Polymer Science*, 131(8), 2014.

- [50] Caroline CS Coelho, Michele Michelin, Miguel A Cerqueira, Catarina Gonçalves, Renata V Tonon, Lorenzo M Pastrana, Otniel Freitas-Silva, António A Vicente, Lourdes MC Cabral, and José A Teixeira. Cellulose nanocrystals from grape pomace: production, properties and cytotoxicity assessment. *Carbohydrate polymers*, 192:327–336, 2018.
- [51] Jordan Pennells, Ian D Godwin, Nasim Amiralian, and Darren J Martin. Trends in the production of cellulose nanofibers from non-wood sources. *Cellulose*, 27(2):575–593, 2020.
- [52] Araceli García, Alessandro Gandini, Jalel Labidi, Naceur Belgacem, and Julien Bras. Industrial and crop wastes: A new source for nanocellulose biorefinery. *Industrial Crops and Products*, 93:26–38, 2016.
- [53] Malladi Rajinipriya, Malladi Nagalakshmaiah, Mathieu Robert, and Saïd Elkoun. Importance of agricultural and industrial waste in the field of nanocellulose and recent industrial developments of wood based nanocellulose: a review. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 6(3):2807–2828, 2018.
- [54] Narendra Reddy and Yiqi Yang. Biofibers from agricultural byproducts for industrial applications. *TRENDS in Biotechnology*, 23(1):22–27, 2005.
- [55] Kristin Syverud and Per Stenius. Strength and barrier properties of mfc films. *Cellulose*, 16(1):75–85, 2009.
- [56] Christian Aulin, Mikael Gällstedt, and Tom Lindström. Oxygen and oil barrier properties of microfibrillated cellulose films and coatings. *Cellulose*, 17(3):559–574, 2010.
- [57] Eva-Lena Hult, Marco Iotti, and Marianne Lenes. Efficient approach to high barrier packaging using microfibrillar cellulose and shellac. *Cellulose*, 17(3):575–586, 2010.
- [58] Livia Cássia Viana, Daniele Cristina Potulski, Graciela Ines Bolzon de Muniz, Alan Sulato de Andrade, and Eliane Lopes da Silva. Nanofibrillated cellulose as an additive for recycled paper. *Cerne*, 24(2):140–148, 2018.
- [59] VA Barbash and OV Yashchenko. Preparation and application of nanocellulose from non-wood plants to improve the quality of paper and cardboard. *Applied Nanoscience*, 10(8):2705–2716, 2020.

- [60] Tudor Balan, CÉLINE Guezennec, RALUCA Nicu, FLORIN Ciolacu, and ELENA Bobu. Improving barrier and strength properties of paper by multi-layer coating with bio-based additives. *Cellul. Chem. Technol*, 49(8):607–615, 2015.
- [61] Enas A Hassan, Mohammad L Hassan, Ragab E Abou-Zeid, and Nahla A El-Wakil. Novel nanofibrillated cellulose/chitosan nanoparticles nanocomposites films and their use for paper coating. *Industrial Crops and Products*, 93:219–226, 2016.

# Anexo

Índice de tracción en seco (N*m/g)					
Nro medición por empaste	RH 9325 (Kg/Tn)	Medición	Media	Desvío estándar	Error estándar
AKD 0 (Kg/Tn)					
1 E1	0	13,9	13,5	0,346	0,1998
2 E1		13,3			
3 E1		13,3			
1 E2	15	12,6	12,5	0,265	0,1530
2 E2		12,2			
3 E2		12,7			
1 E3	25	15,5	14,8	0,700	0,4041
2 E3		14,1			
3 E3		14,8			
1 E4	35	13,3	14,1	0,800	0,4619
2 E4		14,9			
3 E4		14,1			
AKD 20 (Kg/Tn)					
1 E5	0	10,5	10,7	0,346	0,1998
2 E5		11,1			
3 E5		10,5			
1 E6	15	12	11,7	0,300	0,1732
2 E6		11,4			
3 E6		11,7			
1 E7	25	11,9	12,7	0,755	0,4359
2 E7		13,4			
3 E7		12,8			

1 E8		11,8			
2 E8	35	12,5	12,1	0,361	0,2084
3 E8		12			
AKD 40 (Kg/Tn)					
1 E9		9,03			
2 E9	0	9,79	9,4	0,380	0,2194
3 E9		9,38			
1 E10		9,34			
2 E10	15	12,7	10,5	1,906	1,1005
3 E10		9,46			
1 E11		11,7			
2 E11	25	9,45	10,6	1,126	0,6501
3 E11		19,65			
1 E12		12,3			
2 E12	35	10,6	11,5	0,854	0,4931
3 E12		11,6			

Tabla 1: Mediciones del índice de tracción en seco y datos estadísticos (media, desvío estándar y error estándar) obtenidos para las distintas combinaciones de dosajes de los agentes reforzantes.

Índice de tracción en húmedo (N*m/g)					
Nro medición por empaste	RH 9325 (Kg/Tn)	Medición	Media	Desvío estándar	Error estándar
AKD 0 (Kg/Tn)					
1 E1	0	0,52	0,52	0,030	0,0173
2 E1		0,49			
3 E1		0,55			
1 E2	15	0,92	0,98	0,087	0,0502
2 E2		0,94			
3 E2		1,08			
1 E3	25	1,59	1,56	0,036	0,0208
2 E3		1,52			
3 E3		1,57			
1 E4	35	1,47	1,47	0,020	0,0115
2 E4		1,45			
3 E4		1,49			
AKD 20 (Kg/Tn)					
1 E5	0	0,7	0,7	0,04	0,0231
2 E5		0,7			
3 E5		0,63			
1 E6	15	0,85	0,95	0,100	0,0577
2 E6		1,05			
3 E6		0,95			
1 E7	25	1,3	1,26	0,046	0,0266
2 E7		1,21			
3 E7		1,27			

1 E8		1,27			
2 E8	35	1,75	1,51	0,240	0,1386
3 E8		1,51			
AKD 40 (Kg/Tn)					
1 E9		0,74			
2 E9	0	0,81	0,74	0,070	0,0404
3 E9		0,67			
1 E10		1,6			
2 E10	15	1,16	1,38	0,220	0,1270
3 E10		1,38			
1 E11		1,63			
2 E11	25	1,91	1,77	0,140	0,0808
3 E11		1,77			
1 E12		1,59			
2 E12	35	1,69	1,64	0,050	0,0289
3 E12		1,64			

Tabla 2: Mediciones del índice de tracción en húmedo y datos estadísticos (media, desvío estándar y error estándar) obtenidos para las distintas combinaciones de dosajes de los agentes reforzantes.