

PRODUCCIÓN, CARACTERIZACIÓN Y
APLICACIÓN DE NANOFIBRAS PROCEDENTES
DE PULPAS DE ALTO RENDIMIENTO CON
ELEVADO CONTENIDO EN LIGNINA

Ferran Serra Parareda

Per citar o enllaçar aquest document:
Para citar o enlazar este documento:
Use this url to cite or link to this publication:

<http://hdl.handle.net/10803/675753>



<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/deed.ca>

Aquesta obra està subjecta a una llicència Creative Commons Reconeixement-
NoComercial-CompartirIgual

Esta obra está bajo una licencia Creative Commons Reconocimiento-NoComercial-
CompartirIgual

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial-
ShareAlike licence



Tesis doctoral

Producción, caracterización y
aplicación de nanofibras procedentes
de pulpas de alto rendimiento con
elevado contenido en lignina

Ferran Serra Parareda
2022



Tesis doctoral

Producción, caracterización y
aplicación de nanofibras procedentes
de pulpas de alto rendimiento con
elevado contenido en lignina

Ferran Serra Parareda
2022

PROGRAMA DE DOCTORADO EN TECNOLOGÍA

Dirigida por: Dr. Marc Delgado Aguilar

Tutor: Dr. Pere Mutjé Pujol

Memoria presentada para optar al título de DOCTOR POR LA UNIVERSITAT DE GIRONA



El Dr. Pere Mutjé Pujol, catedrático del Departamento de Ingeniería Química, Agraria y Tecnología Alimentaria de la Universitat de Girona, y el Dr. Marc Delgado Aguilar, profesor lector del Departamento de Ingeniería Química, Agraria y Tecnología Alimentaria de la Universitat de Girona,

DECLARAMOS

Que el trabajo titulado “Producción, caracterización y aplicación de nanofibras procedentes de pulpas de alto rendimiento con elevado contenido en lignina”, que presenta el Sr. Ferran Serra Parareda para la obtención del título de doctor ha sido realizado bajo nuestra tutoría y dirección.

Y, para que así conste a los efectos oportunos, firmamos el presente documento.

Dr. Pere Mutjé Pujol
Tutor

Dr. Marc Delgado Aguilar
Director

"Believe and act as if it were impossible to fail"

Charles Kettering

AGRAÏMENTS

M'agradaria expressar el meu agraïment a totes les persones que han participat i m'han donat suport durant el transcurs de la present tesi doctoral. En primer lloc, expresso el meu agraïment al director de la present tesi doctoral, Dr. Marc Delgado, per la seva implicació i dedicació. Gràcies pel teu suport y recolzament, i per ajudar-me en el bon desenvolupament d'aquesta tesi doctoral. En segon lloc, m'agradaria agrair al meu tutor de tesi, Dr. Pere Mutjé, per la seva dedicació i professionalisme, i també entusiasme, que de ben segur m'han encoratjat per realitzar la present tesi. De la mateixa manera, m'agradaria agrair a tots els membres del grup LEPAMAP-PRODIS, sense excepció, pel suport i ajuda que m'han brindat en tot moment.

Voldria dedicar un especial agraïment a la meva parella, Mar, pel seu recolzament incondicional i la seva comprensió en tot moment. Gràcies de tot cor per estar sempre al meu costat, per escoltar-me, i per la teva paciència. M'agradaria també dedicar un agraïment als meus amics, amb ells m'he sentit recolzat en tot moment. Gràcies igualment a tots per comprendre la meva falta de temps durant l'elaboració d'aquesta tesi.

També voldria expressar al meu sentit agraïment a la meva mare, per ajudar-me i recolzar-me desde que era un nen. No hi ha suficients paraules per expressar tant d'agraïment. Per descomptat, al meu germà, que desde sempre ha estat al meu costat quan l'he necessitat. De la mateixa manera, agrair a tota la meva família per estar al meu costat. Finalment, vull donar les gràcies al meu pare, que per desgracia ja no està entre nosaltres. Una persona que mai em va fallar i que sempre portaré al cor. Et trobo molt a faltar. Per això i molt més, aquesta tesi doctoral va dedicada a tu.

COMPENDIO DE TRABAJOS PUBLICADOS

La tesis titulada “*Producción, caracterización y aplicación de nanofibras procedentes de pulpas de alto rendimiento con elevado contenido en lignina*” se presenta como un compendio de cinco artículos, cuatro de ellos publicados y otro en estado de revisión. Todos los trabajos han sido publicados en revistas indexadas en el *Journal Citation Reports* (JCR) e incluidas en el primer cuartil de la categoría.

Artículo 1

Serra-Parareda, F., Aguado, R., Tarrés, Q., Mutjé, P. and Delgado-Aguilar, M. (2021). “Chemical-free production of lignocellulosic micro- and nanofibers from high-yield pulps: Synergies, performance, and feasibility” *Journal of Cleaner Production*, vol. 313., num. 127914. **Artículo publicado.**

Factor de impacto 2020: 9,297, posición 3 de 44 en GREEN & SUSTAINABLE SCIENCE & TECHNOLOGY (1er cuartil).

Artículo 2

Serra-Parareda, F., Aguado, R., Tarrés, Q., Mutjé, P. and Delgado-Aguilar, M. (2021). “Potentiometric back titration as a robust and simple method for specific surface area estimation of lignocellulosic fibers” *Cellulose*, vol. 28, pp 10815 - 10825. **Artículo publicado.**

Factor de impacto 2020: 5,044, posición 1 de 22 en MATERIALS SCIENCE, PAPER & WOOD (1er cuartil).

Artículo 3

Serra-Parareda, F., Tarrés, Q., Pèlach, M. A., Mutjé, P., Balea, A., Monte, M. C., Negro, C. and Delgado-Aguilar, M. (2021). “Monitoring fibrillation in the mechanical production of lignocellulosic micro/nanofibers from bleached spruce thermomechanical pulp” *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 178, pp 354 - 362. **Artículo publicado.**

Factor de impacto 2020: 6,953, posición 9 de 74 en CHEMISTRY, APPLIED (1er cuartil).

Artículo 4

Serra-Parareda, F., Tarrés, Q., Mutjé, P., Balea, A., Campano, C., Sanchez-Salvador, J. L., Negro, C. and Delgado-Aguilar, M. (2021). “Correlation between rheological measurements and morphological features of lignocellulosic micro/nanofibers from different softwood sources” *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 187, pp 789 - 799. **Artículo publicado.**

Factor de impacto 2020: 6,953, posición 9 de 74 en CHEMISTRY, APPLIED (1er cuartil).

Artículo 5

Serra-Parareda, F., Aguado, R., Arfelis, S., Xifré, R., Fullana-i-Palmer, P. and Delgado-Aguilar, M. "Techno-economic and environmental evaluation of a market pulp reinforced with micro-/nanofibers as a strengthening agent in packaging paper" Journal of Cleaner Production. **Artículo en revisión.**

Factor de impacto 2020: 9,297, posición 3 de 44 en GREEN & SUSTAINABLE SCIENCE & TECHNOLOGY (1er cuartil).

El autor de la presente tesis contribuyó a los artículos anexos de la siguiente manera:

Artículo 1

Realizó la parte experimental del trabajo, analizó y evaluó los resultados obtenidos, y participó en la redacción del artículo y proceso de revisión.

Artículo 2

Realizó la parte experimental del trabajo y participó en la evaluación de los resultados. Ayudó en la redacción del trabajo y proceso de revisión.

Artículo 3

Realizó la parte experimental del trabajo y participó en la evaluación de los resultados. Condujo la redacción del artículo.

Artículo 4

Diseñó y realizó la parte experimental del trabajo con la ayuda de los coautores. Evaluó los resultados obtenidos y condujo la redacción del artículo.

Artículo 5

Realizó la parte experimental del trabajo. Participó en la evaluación de resultados y redacción del artículo.

ABREVIATURAS

NC	Nanocelulosa
CNC	Nanocristales de celulosa
CNF	Nanofibras de celulosa
BNC	Nanocelulosa bacteriana
HPH	Homogenización a alta presión
TEMPO	2,2,6,6-Tetrametilpiperidin-1-oxilo
NaBr	Bromuro de sodio
NaClO	Hipoclorito de sodio
MFC	Celulosa microfibrilada
CMNF	Micro-nanofibras celulósicas
LCMNF	Micro/nanofibras lignocelulósicas
LCNF	Nanofibras lignocelulósicas
MP	Pulpa mecánica
TMP	Pulpa termomecánica
CTMP	Pulpa quimicotertermomecánica
SGWP	Pulpa mecánica de piedra
RMP	Pulpa mecánica de refinado
BTMP	Pulpa termomecánica blanqueada
UV	Ultravioleta
PRNS	Pulpa reforzada no secada
PRS	Pulpa reforzada secada
°SR	Grado Schopper-Riegler
SEM	Microscopía electrónica de barrido
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
AFM	Microscopía de fuerza atómica
WRV	<i>Water Retention Value</i>
CD	Demanda catiónica
SSA	Superficie específica
PolyDADMAC	Cloruro de polidialildimetilamonio
Pes-Na	Polietileno sulfonato sódico
PVSK	Polivinilo sulfato potásico
CR	Rojo Congo
SSA _{PolyDADMAC}	Superficie específica determinada con PolyDADMAC
SSA _{CR}	Superficie específica determinada con Rojo Congo
CC	Contenido de grupos carboxilos

γ	Velocidad de cizallamiento
η	Viscosidad aparente
η_n	Rendimiento de nanofibrilación
N_i	Velocidad de giro (rpm)
k	Índice de consistencia
n	Índice de fluidez
l^F	Longitud media de las fibras
d^F	Diámetro medio de las fibras
f_l	Porcentaje de finos en longitud
f_p	Porcentaje de finos en peso
DP	Grado de polimerización
Núm.	Número
p. ej.	Por ejemplo
NaCl	Cloruro de sodio
T_{600nm}	Transmitancia a 600 nm de longitud de onda
MP	Molino PFI
PV	Pila Valley
CrI	índice de cristalinidad
UKSP	Pulpa <i>kraft</i> no blanqueada de pino
BKSP	Pulpa <i>kraft</i> blanqueada de pino
RTLTP	Pulpa reciclada <i>testliner</i>
RFP	Pulpa reciclada <i>fluting</i>
BKEP	Pulpa <i>kraft</i> blanqueada de eucalipto
LR	Longitud de ruptura
PFD	Diagrama de flujo de proceso
USD	Dólar estadounidense
AC	Almidón catiónico
NS	Nanosílice
CPAM	Poliacrilamida catiónica
PVA	Polivinilamina
CH	Chitosán
SEC	Consumo estándar de electricidad
GN	Gas natural
CO ₂	Dióxido de carbono

ÍNDICE DE CONTENIDOS

COMPENDIO DE TRABAJOS PUBLICADOS.....	III
ABREVIATURAS.....	VII
ÍNDICE DE CONTENIDOS.....	IX
ÍNDICE DE FIGURAS.....	XI
ÍNDICE DE TABLAS.....	XV
RESUMEN.....	XVII
RESUM.....	XIX
ABSTRACT.....	XXI
1. INTRODUCCIÓN Y ESTADO DEL ARTE.....	3
1.1 PRODUCCIÓN DE NANOCELULOSA.....	4
1.1.1 Nanocelulosa bacteriana “Bacterial nanocellulose (BNC)”.....	6
1.1.2 Nanocristales de celulosa “Cellulose nanocrystals (CNC)”.....	7
1.1.3 Nanofibras de celulosa “Cellulose nanofibers (CNF)”.....	8
1.1.4 Pretratamientos mecánicos.....	13
1.1.5 Oportunidades para pulpas de alto rendimiento.....	16
1.2 PROPIEDADES Y APLICACIONES DE LA NANOCELULOSA.....	21
1.2.1 Materiales nanocelulósicos en el sector del papel y cartón.....	23
1.2.2 Estrategia de masterbatch para la comercialización de las LCMNF.....	27
1.3 PARAMETRIZACIÓN Y MONITORIZACIÓN DE LOS PROCESOS DE FIBRILACIÓN.....	31
1.3.1 Demanda catiónica (CD) y superficie específica (SSA).....	34
1.3.2 Reología de las suspensiones de LCMNF/CMNF.....	37
2. OBJETIVO Y JUSTIFICACIÓN DE LA TESIS.....	45
2.1 JUSTIFICACIÓN.....	45
2.2 OBJETIVO GENERAL.....	46
2.3 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	46
3. RESULTADOS.....	51
3.1 ARTÍCULO I.....	51
3.2 ARTÍCULO II.....	87
3.3 ARTÍCULO III.....	99
3.4 ARTÍCULO IV.....	135
3.5 ARTÍCULO V.....	147
4. DISCUSIÓN GENERAL DE RESULTADOS.....	195
4.1 CARACTERIZACIÓN DE LA MATERIA PRIMA (ARTÍCULOS 2, 3 Y 4).....	195
4.2 PRETRATAMIENTO MECÁNICO.....	196

4.2.1	<i>Pretratamiento mecánico con pila Valley (artículos 3 y 4)</i>	196
4.2.2	<i>Pretratamiento mecánico con molino PFI (artículos 1 y 2)</i>	198
4.2.3	<i>Estimación de la SSA de las pulpas refinadas (artículo 2)</i>	200
4.3	HOMOGENIZACIÓN A ALTA PRESIÓN (HPH).....	205
4.3.1	<i>Producción de LCMNFs mediante pretratamiento con pila Valley (artículos 3 y 4)</i> ...	206
4.3.2	<i>Producción de LCMNFs mediante pretratamiento con molino PFI (artículo 1)</i>	218
4.4	ESTRATEGIA DE MASTERBATCH PARA LA COMERCIALIZACIÓN DE LAS LCMNFs Y SU INCORPORACIÓN EN PAPEL (ARTÍCULO 5)	224
4.4.1	<i>Evaluación técnica</i>	227
4.4.2	<i>Evaluación económica y medioambiental</i>	230
5.	CONCLUSIONES	237
6.	BIBLIOGRAFÍA	241

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Número de publicaciones según la base de datos <i>Web of Science</i> desde el año 2006 hasta el año 2020. Criterio de búsqueda: “nanocellulose”	3
Figura 2. Número de publicaciones según la base de datos <i>Web of Science</i> en función de las diferentes aplicaciones de la nanocelulosa, desde el año 2006 hasta el año 2020. Criterios de búsqueda: “nanocellulose; paper and board”, “nanocellulose; nanocomposites”, “nanocellulose; paints and coatings”, “nanocellulose; aerogels”, “nanocellulose; textiles”, “nanocellulose; electronic devices”, “nanocellulose; construction”, “nanocellulose; biofuels” y “nanocellulose; automotive”	4
Figura 3. Estructura molecular de la celulosa (a), hemicelulosa (b) y lignina (c) [12].....	5
Figura 4. Estructura jerárquica de las fibras lignocelulósicas [16]	6
Figura 5. Esquematación de los procesos productivos de CNCs y CNFs [50]	8
Figura 6. Esquematación del proceso de microfluidización (a) y <i>grinding</i> (b) [70]	9
Figura 7. Esquematación del proceso de HPH (a) y equipo de HPH (b) [73]	10
Figura 8. Mecanismo de oxidación catalítica de los grupos hidroxilos en el carbono 6 de la celulosa por el sistema TEMPO/NaBr/NaClO a pH 10 [85]	11
Figura 9. Equipos de refinado mecánico: a) Pila Valley, b) Molino PFI c) Refinador cónico, d) Refinador de discos	14
Figura 10. Esquema general de un proceso de fabricación de pulpas <i>kraft</i> con recuperación de reactivos [137].....	16
Figura 11. Modelo simplificado de la estructura de la pared celular vegetal (a), y composición química de la pared celular por capas (b) [145].....	18
Figura 12. Separación de las fibras en pulpas MP (a), TMP (b) y CTMP (c).....	19
Figura 13. Demanda de materiales nanocelulósicos (a) y previsión de demanda en el sector papelerero hasta el año 2030 (b). Datos actualizados según el informe de <i>Future Market, Inc.</i> [6]	23
Figura 14. Cartón corrugado compuesto por dos capas externas de <i>testliner</i> y una interna ondulada de <i>fluting</i> [215].....	26
Figura 15. Propuesta de adición de LCMNFs mediante la propuesta de <i>masterbatch</i> en una pulpa reciclada	29
Figura 16. Estructura del monómero de PolyDADMAC, distancias interatómicas, y ángulos de enlaces aproximados. La distancia “a” es 5,43 Å, mientras la “b” es 4,85 Å [281].....	35
Figura 17. Intercambio iónico (1) y fuerzas de Van der Waals (2) entre el PolyDADMAC y los grupos aniónicos en la superficie de la fibra [281]	35
Figura 18. Reómetro de <i>Couette</i> y ecuación para conocer la velocidad de cizallamiento. N_i = velocidad de giro (rpm)	38
Figura 19. Comportamiento reológico en función de la velocidad de cizallamiento (a) y tiempo (b)	39
Figura 20. Distribución por rango de longitudes en las muestras pretratadas con molino PFI 198	

Figura 21. Evolución de la SSA_{CR} con la CD para las pulpas refinadas con molino PFI y pila Valley	199
Figura 22. Evolución del WRV con la diferencia entre la SSA_{CR} y $SSA_{PolyDADMAC}$	202
Figura 23. Superficie específica de las fibras (a) y finos (b)	202
Figura 24. Esquema representativa y simplificada de la difusión del CR y PolyDADMAC a través de la estructura de fibras (a) y finos (b) [281].....	203
Figura 25. Influencia del pH (a) y concentración de NaCl (b) en la CD de la pulpa BTMP	204
Figura 26. imágenes SEM de las LCMNFs en el primer y último estadio de HPH	207
Figura 27. Evolución de los parámetros de CD y WRV con el rendimiento de nanofibrilación (a y c, respectivamente) y SSA (b y d, respectivamente).....	208
Figura 28. Difracción de Rayos X de la pulpa BTMP inicial, pulpa pretratada y suspensiones homogenizadas	210
Figura 29. Microscopia óptica de las pulpas de BTMP, TMP, UKSP y BKSP iniciales y pretratadas con pila Valley 60 min	212
Figura 30. Comportamiento reológico de las muestras homogenizadas de BTMP (a), TMP (b), UKSP (c) y BKSP (d). Valores k, n y R^2 obtenidos según la relación <i>Ostwald-de Waele</i>	213
Figura 31. Relación de aspecto de las muestras homogenizadas de BTMP, TMP, UKSP y BKSP	215
Figura 32. Imágenes TEM de las suspensiones homogenizadas de BTMP, TMP, UKSP y BKSP	215
Figura 33. Evolución del WRV (a) y CD (b) con el índice de fluidez (n) de las muestras homogenizadas de BTMP, TMP, UKSP y BKSP	218
Figura 34. Evolución del rendimiento de nanofibrilación (a), CD (b), WRV (c) y SSA (d) con el proceso de HPH, en función del pretratamiento aplicado.....	219
Figura 35. Proceso de producción de papel reforzado con LCMNF	220
Figura 36. Consumos energéticos de producción de las LCMNFs. La línea discontinua indica el consumo durante la etapa de refinado con PFI	222
Figura 37. Evolución de la capacidad de refuerzo de las LCMNFs con el coste energético de producción	223
Figura 38. PFD para la aplicación de LCMNFs en papel. La opción de transporte (línea discontinua) se ignora en caso de producción <i>in situ</i>	224
Figura 39. Etapa 1 de la propuesta. PFD para la producción de pulpas BTMP con elevados contenidos de LCMNF (<i>masterbatch</i>)	225
Figura 40. Etapa 2 de la propuesta. PFD para la aplicación de la PRNS (a) y PRS (b) en una pulpa reciclada.	226
Figura 41. Incremento de la LR de las hojas de papel reforzadas con LCMNF, respecto las no reforzadas, en función del contenido de AC	227
Figura 42. PRNS (a) y PRS (b) de la pulpa BTMP cargada con un 40% de LCMNFs	228
Figura 43. Evolución de la LR (a) y °SR (b) de las pulpas PRNS, PRS y referencia.....	228
Figura 44. Porcentaje de reducción en el consumo de agua, emisiones de CO ₂ , costes de producción, y costes de transporte mediante la estrategia de <i>masterbatch</i> . Representación en	

Producción, caracterización y aplicación de nanofibras procedentes de pulpas de alto rendimiento con elevado contenido en lignina

función del contenido de LCMNF en pulpas PRNS (a) y PRS (b), y en función de la relación PRS/PRNS en las pulpas reforzadas con un 40% de LCMNF (c) y 50 % de LCMNF..... 233

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Composición química de la pulpa BTMP	195
Tabla 2. Propiedades morfológicas y físicas de la pulpa BTMP.....	196
Tabla 3. Efecto del pretratamiento con pila Valley sobre la pulpa BTMP.....	197
Tabla 4. Efecto del pretratamiento con molino PFI sobre la pulpa BTMP	198
Tabla 5. Superficie específica de las fibras (SSA) calculada mediante la adsorción con Rojo Congo (SSA _{CR}) y PolyDADMAC (SSA _{PolyDADMAC}).....	201
Tabla 6. Nomenclatura utilizada para la designación de las LCMNF.....	206
Tabla 7. Propiedades de las LCMNFs (pretratamiento con pila Valley)	207
Tabla 8. Índice de cristalinidad (CrI) y contenido de lignina <i>Klason</i> de la pulpa BTMP inicial, la pulpa pretratada y suspensiones homogenizadas.....	210
Tabla 9. Morfología de las pulpa BTMP, TMP, UKSP y BKSP iniciales y pretratadas con pila Valley 60 min.....	211
Tabla 10. Nomenclatura de las suspensiones homogenizadas de BTMP, TMP, UKSP y BKSP ..	212
Tabla 11. Composición química de las pulpas BTMP, TMP, UKSP y BKSP	216
Tabla 12. Propiedades de las LCMNFs (pretratamiento con molino PFI)	218
Tabla 13. Capacidad de refuerzo (LR) y de drenaje (°SR) de las pulpas BKEP, RFP y RTLP reforzadas con un 3% de LCMNF	221
Tabla 14. Costes energéticos de producción de las LCMNF.....	223
Tabla 15. Capacidad de refuerzo de las pulpas PRNS y PRS al ser aplicadas como <i>masterbatch</i> sobre una pulpa reciclada. 3% de LCMNFs en la composición final.	229
Tabla 16. Cantidad necesaria de PRNS y PRS para alcanzar una LR de 4017 m (+ 57 %).....	230
Tabla 17. Aportaciones de agua, pulpa reciclada, energía mecánica, electricidad y calor para la producción de una tona de <i>packaging</i> reforzado, según un caso convencional y la propuesta de <i>masterbatch</i>	231
Tabla 18. Evaluación económica y medioambiental, según un caso convencional y la propuesta de <i>masterbatch</i>	231

RESUMEN

La nanocelulosa es un nanomaterial sostenible con excelentes prestaciones físico-mecánicas, lo cual le otorga un alto potencial en sectores como el papelero, nanocompuestos, aerogeles selectivos de disolventes, hidrogeles de liberación controlada de sustancias, sustratos para impresión de dispositivos electrónicos y modificadores reológicos, entre otros. La producción de nanocelulosa se ha basado tradicionalmente en el uso de fibras celulósicas deslignificadas mediante procesos de pulpeado químico. Estos tratamientos eliminan la mayor parte de la lignina y reducen también el contenido de hemicelulosa, logrando rendimientos máxicos cercanos al 50%. Por lo contrario, los procesos de pulpeado termomecánicos, en los cuales se evita el uso de agentes químicos, permiten preservar la composición química de la materia prima, alcanzando así rendimientos superiores al 95%. En este contexto, y con el objetivo de mantener el sector de la nanocelulosa lo más sostenible posible, las pulpas termomecánicas son consideradas una opción económica y medioambientalmente más atractiva que aquellas fibras altamente deslignificadas. Además, la elevada presencia de lignina podría favorecer la desestructuración mecánica de las fibras, confiriendo propiedades adicionales al nanomaterial resultante debido el carácter parcialmente hidrofóbico de la lignina.

La producción de nanocelulosa a partir de fibras termomecánicas con alto contenido de lignina vislumbra la posibilidad de una cadena de producción enteramente mecánica, libre de agentes químicos u otros aditivos como enzimas, la aplicación de los cuales se adecúa más a fibras deslignificadas. En este contexto, uno de los objetivos de la presente tesis es evaluar la viabilidad de una línea de producción mecánica *low-cost* y respetuosa con el medio ambiente, a partir de una pulpa de alto rendimiento de abeto, para la obtención de micro/nanofibras lignocelulósicas. Adicionalmente, se realiza un estudio energético para optimizar las condiciones del pretratamiento y tratamiento.

Si bien la nanocelulosa dispone de una carta de presentación convincente, su plena explotación industrial y comercialización está limitada por varios factores. La transición industrial requiere de un sistema de monitorización efectivo, rápido y económico, que permita mantener un seguimiento sobre el proceso de producción. En la presente tesis se propone el parámetro de caracterización de demanda catiónica, y el comportamiento reológico de las suspensiones, como herramientas para monitorizar el proceso productivo. En líneas generales, se demuestra que la demanda catiónica puede representar adecuadamente el grado de fibrilación del nanomaterial tanto en la etapa de pretratamiento como tratamiento. Adicionalmente, la demanda catiónica puede emplearse para estimar, numéricamente, la superficie específica de las fibras a través de la cantidad de polielectrolito catiónico consumido durante el análisis. Por otro lado, el comportamiento reológico evaluado mediante la relación *Ostwald-de Waele* proporciona información útil sobre el estado morfológico y de fibrilación de las micro/nanofibras. Además, la determinación del comportamiento reológico presenta la

ventaja de ser una herramienta de caracterización fácilmente implementada en línea con el proceso de producción (*in-line monitoring*).

La industria papelera es la mayor consumidora de materiales nanocelulósicos en la actualidad, un sector en el cual la demanda de fibras recicladas va en aumento para paliar el consumo de recursos naturales. Dichas fibras recicladas, muchas de las cuales aplicadas en productos de *packaging* como el cartón corrugado, pierden gradualmente sus propiedades debido las sucesivas etapas de reciclado, haciendo necesario reforzarlas para mantener, o mejorar, sus prestaciones. En este contexto, se evalúa el potencial de las micro/nanofibras lignocelulósicas como agente de refuerzo para productos reciclados de *packaging* de papel. En paralelo, se propone una metodología de comercialización de las micro/nanofibras integradas en la misma pulpa de alto rendimiento. Esta metodología se basa en el concepto de *masterbatch* y establece que al combinar estas pulpas con elevados contenidos de micro/nanofibras (10 – 50%) con una pulpa reciclada, en las proporciones adecuadas, estas actuarán como un efectivo agente de refuerzo. La propuesta planteada, además de ser técnicamente viable, consigue reducir los costes de transporte y emisiones de dióxido de carbono.

La presente tesis doctoral se plantea como un compendio de 5 artículos con el objetivo de explorar nuevas materias primas para la producción de nanocelulosa, así como impulsar el desarrollo industrial del nanomaterial. Más concretamente, los artículos publicados intentan afrontar algunos de los desafíos que actualmente obstaculizan el escalado industrial de la nanocelulosa, proponiendo métodos de producción más sostenibles y económicos, evaluando sistemas de parametrización y monitorización más efectivos, optimizando los procesos productivos en base parámetros energéticos y técnicos, y proponiendo vías de comercialización económica y medioambientalmente más atractivas.

RESUM

La nanocel·lulosa és un nanomaterial sostenible amb excel·lents prestacions físicomecàniques, la qual cosa li concedeix un alt potencial en sectors com el paperer, nanocompostos, aerogels selectius de dissolvents, hidrogels d'alliberament controlat de substàncies, substrats per a impressió de dispositius electrònics i modificadors reològics, entre d'altres. La producció de nanocel·lulosa s'ha basat tradicionalment en l'ús de fibres cel·lulòsiques deslignificades mitjançant processos de pulpejat químic. Aquests tractaments eliminen la major part de la lignina i redueixen també el contingut d'hemicel·lulosa, aconseguint rendiments màssics propers al 50%. Per contra, els processos de pulpejat termomecànics, en els quals s'evita l'ús d'agents químics, permeten preservar la composició química de la matèria primera, aconseguint així rendiments superiors al 95%. En aquest context, i amb l'objectiu de mantenir el sector de la nanocel·lulosa el més sostenible possible, les fibres termomecàniques són considerades una opció econòmica i mediambientalment més atractiva que aquelles fibres altament deslignificades. A més, l'elevada presència de lignina podria afavorir la desestructuració mecànica de les fibres, i conferir propietats addicionals al nanomaterial resultant degut al caràcter parcialment hidrofòbic de la lignina.

La producció de nanocel·lulosa a partir de fibres termomecàniques amb alt contingut de lignina albira la possibilitat d'una cadena de producció completament mecànica, lliure d'agents químics o altres additius com enzims, l'aplicació dels quals s'adequa més a fibres deslignificades. En aquest context, un dels objectius de la present tesis és avaluar la viabilitat d'una línia de producció mecànica *low-cost* i respectuosa amb el medi ambient, a partir de fibres termomecàniques d'aves, per a l'obtenció de micro/nanofibras lignocel·lulòsiques. Addicionalment, es realitza un estudi energètic per optimitzar les condicions del pretractament i tractament.

Si bé la nanocel·lulosa disposa d'una carta de presentació convincent, la seva plena explotació industrial i comercialització està limitada per diversos factors. La transició industrial requereix un sistema de monitoratge efectiu, ràpid i econòmic, que permeti mantenir un seguiment sobre el procés de producció. En aquesta tesis es proposa el paràmetre de caracterització de demanda catiònica, i el comportament reològic de les suspensions, com a eines per monitoritzar el procés de producció. En línies generals, es demostra que la demanda catiònica pot representar adequadament el nivell de fibril·lació del nanomaterial tant a l'etapa de pretractament com la de tractament. Addicionalment, la demanda catiònica es pot emprar per estimar, numèricament, la superfície específica de les fibres a través de la quantitat de polielectròlit catiònic consumit durant l'anàlisi. D'altra banda, el comportament reològic avaluat mitjançant la relació de *Ostwald-de Waele* proveeix informació útil sobre la morfologia i l'estat de fibril·lació de les micro/nanofibras. A més, la determinació del comportament reològic presenta l'avantatge de ser una eina de caracterització fàcilment implementada en línia amb el procés de producció (*in-line monitoring*).

A títol d'aplicació, la indústria paperera es la major consumidora de materials nanocel·lulòsics en l'actualitat, un sector en el qual la demanda de fibres reciclades va en augment per pal·liar el consum de recursos naturals. Aquestes fibres reciclades, moltes de les quals aplicades en productes de *packaging* com el cartró corrugat, perden gradualment les propietats degut a les etapes de reciclatge, essent necessari reforçar-les per mantenir, o millorar, les seves prestacions. En aquest context, s'avalua el potencial de les micro/nanofibres lignocel·lulòsiques com agent de reforç per a productes reciclats de *packaging* de paper. En paral·lel, es proposa una metodologia de comercialització de les micro/nanofibres integrades a la mateixa pasta d'alt rendiment. Aquesta metodologia es basa en el concepte de *masterbatch* i estableix que al combinar la pasta amb elevat contingut de micro/nanofibres (10 – 50%), amb una pasta reciclada, en les proporcions adequades, aquesta actuarà com un efectiu agent de reforç. La proposta plantejada, a més de ser tècnicament viable, aconsegueix reduir els costos de transport i emissions de diòxid de carboni.

La present tesis doctoral es planteja com un compendi de 5 articles amb l'objectiu d'explorar noves matèries primes per a la producció de nanocel·lulosa, així com impulsar el desenvolupament industrial del nanomaterial. Més concretament, els articles publicats intenten afrontar alguns dels desafiaments que actualment obstaculitzen l'escalat industrial de la nanocel·lulosa, proposant mètodes de producció més sostenibles i econòmics, avaluant sistemes de parametrització i monitorització més efectius, optimitzant els processos productius en base a paràmetres energètics i tècnics, i proposant vies de comercialització econòmicament i mediambientalment més atractives.

ABSTRACT

Nanocellulose is a sustainable nanomaterial with outstanding physico-mechanical properties, a fact that confers the nanomaterial a huge potential in sectors such as the papermaking, nanocomposites, aerogels for selective solvent removal, hydrogels for controlled drug delivery, substrates for printed electronics and rheological modifiers, among others. The production of nanocellulose has traditionally been based on the use of cellulosic fibers delignified by chemical pulping processes. These treatments remove most of the lignin and also reduce the hemicellulose content, achieving mass yields close to 50%. On the contrary, thermomechanical pulping processes, in which the use of chemical agents is avoided, preserve the chemical composition of the raw material, thus reaching yields greater than 95%. In this context, and with the aim of keeping the nanocellulose sector as sustainable as possible, thermomechanical fibers are considered a more economical and environmentally friendly option than highly delignified fibers. Furthermore, the elevated presence of lignin could boost the mechanical destructuring of the fibers and confer additional properties to the resulting nanomaterial due to the partially hydrophobic nature of lignin.

The production of nanocellulose from thermomechanical fibers with high lignin content alludes to the possibility of an entirely mechanical production line, free of chemical reagents or other additives such as enzymes, the application of which suits better to delignified fibers. In this context, one of the objectives of the present thesis is to assess the viability of a low-cost and environmentally respectful mechanical production line, from spruce thermomechanical fibers to lignocellulosic micro/nanofibers. Additionally, an energetic study is projected to optimize the conditions of the mechanical pretreatment and treatment.

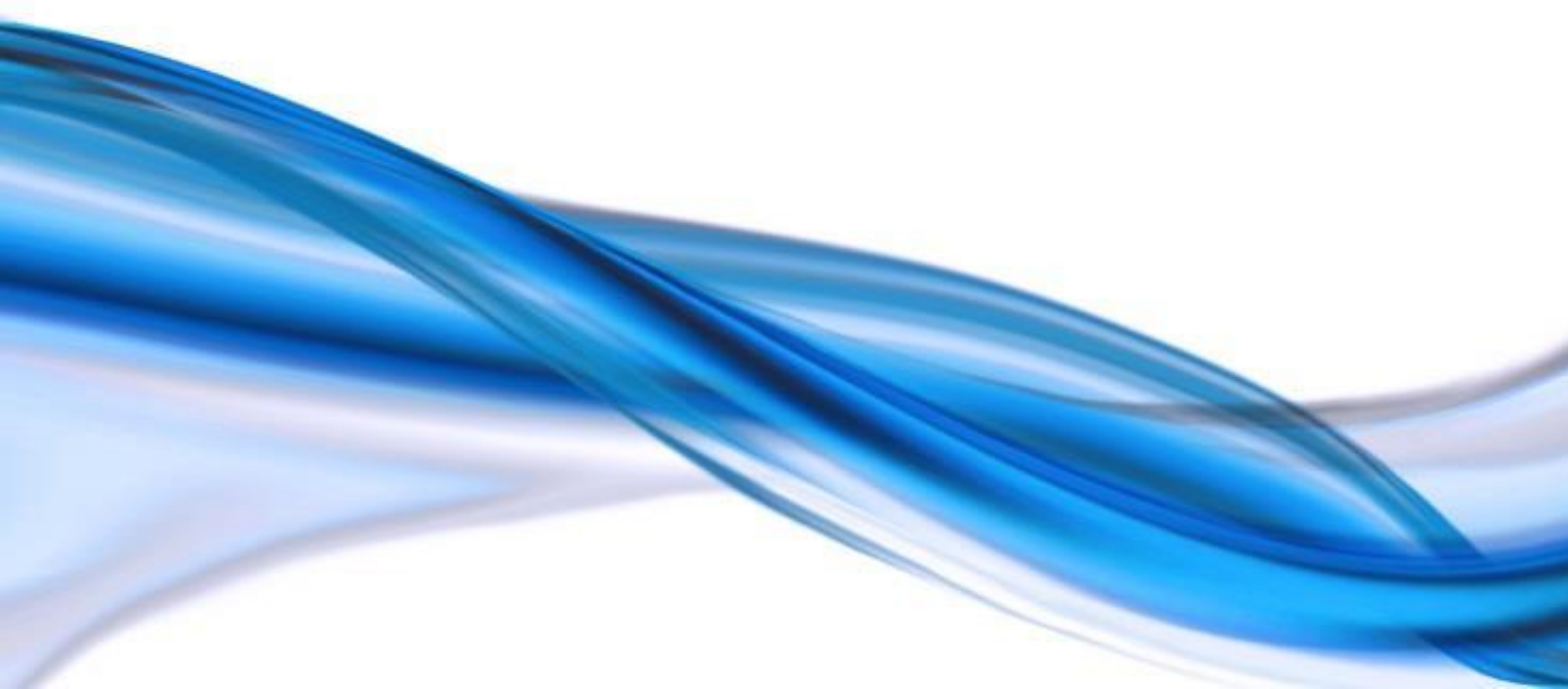
Despite the numerous benefits associated with the use of nanocellulose, the full deployment and commercialization of the nanomaterial is limited by several factors. The transition from laboratory to industrial scale requires an effective, fast, and economical monitoring system to maintain quality control along the production system. In this thesis, the cationic demand parameter and the rheological behaviour of the suspensions are proposed as monitoring tools of the production process. It is demonstrated that the cationic demand parameter can effectively represent the degree of fibrillation of the fibers and nanomaterial both in the pretreatment and treatment stages. Additionally, the cationic demand can be used to estimate, numerically, the specific surface area of the fibers through the amount of cationic polyelectrolyte consumed during the analysis. On the other hand, the rheological behaviour evaluated by means of the *Ostwald-de Waele* relationship provides useful information on the morphology and fibrillation state of the micro/nanofibers. Furthermore, the determination of the rheological behaviour has the advantage of being an easily implemented characterization tool with the production process.

The papermaking sector is the largest consumer of nanocellulosic materials nowadays, a sector in which the demand for recycled fibers is progressively increasing year to year to relieve

the consumption of natural resources. Such recycled fibers, most of which are destined to produce packaging items such as corrugated cardboard, gradually lose their properties due to the recycling stages, making necessary to reinforce them to maintain, or even improve, their performance. In this context, the lignocellulosic micro/nanofibers are evaluated as a reinforcing agent for recycled packaging products. In parallel, a micro/nanofiber-reinforced market pulps based on the integration of the micro/nanofibers in the same high-yield pulp is proposed. This methodology is based on the “masterbatch” concept and suggests that by combining such micro/nanofiber-enriched pulps (10 - 50%) with a recycled pulp, at the appropriate percentages, they will act as an effective reinforcing agent. The main objective of this proposal is to reduce transport costs and carbon dioxide emissions, without excessively compromising the reinforcement capacity of the LCMNFs.

This doctoral thesis is presented as a compendium of 5 articles, with the objective of exploring novel raw materials for the production of nanocellulose, as well as boosting the industrial deployment of the nanomaterial. More specifically, the published articles attempt to overcome some of the challenges that currently hinder the up-scaling of nanocellulose, proposing more sustainable and economical production methods, evaluating more effective parameterization and monitoring systems, optimizing production processes based on energy and technical parameters, and suggesting more economically and environmentally attractive commercialization strategies.

Introducción y Estado del Arte



1. Introducción y estado del arte

La implementación de un nuevo modelo económico basado en la circularidad de los recursos, junto a una sociedad cada vez más concienciada con la necesidad de proteger el medioambiente, han contribuido al interés de la comunidad científica y tecnológica por materiales más sostenibles y respetuosos con el medio ambiente [1,2]. En este contexto, los materiales lignocelulósicos son considerados una fuente de recursos altamente sostenible debido a su carácter biobasado, biodegradable, renovable y reciclable, además de encontrarse de forma abundante y fácilmente accesible en la naturaleza [3]. La desestructuración de los materiales lignocelulósicos hasta dimensiones nanométricas puede dar lugar a nanomateriales de altas prestaciones físico-mecánicas y, a su vez, siguen siendo considerados como materiales sostenibles. Generalmente, los materiales lignocelulósicos en su forma nanoestructurada se engloban bajo la denominación de “nanocelulosa (NC)”. Estos nanomateriales ofrecen un elevado potencial en diversos campos de aplicación y, de hecho, se encuentran ya disponibles en ciertos sectores comerciales de bajo volumen. No obstante, la NC está todavía en un estadio muy prematuro de desarrollo industrial, pues existen varios desafíos y dificultades, principalmente económicos y técnicos, que deben afrontarse.

Aunque las primeras investigaciones en el campo de la NC aparecieron a principios de los años 80, el interés en su producción y aplicación ha crecido considerablemente en los últimos años [4,5]. Se habla de un incremento exponencial año tras año en el número de publicaciones científicas, alcanzando las 5830 publicaciones en el año 2020. La Figura 1 muestra la evolución en el número de publicaciones de acuerdo con la fuente de datos *Web of Science* utilizando como criterio de búsqueda el término “*nanocellulose*”.

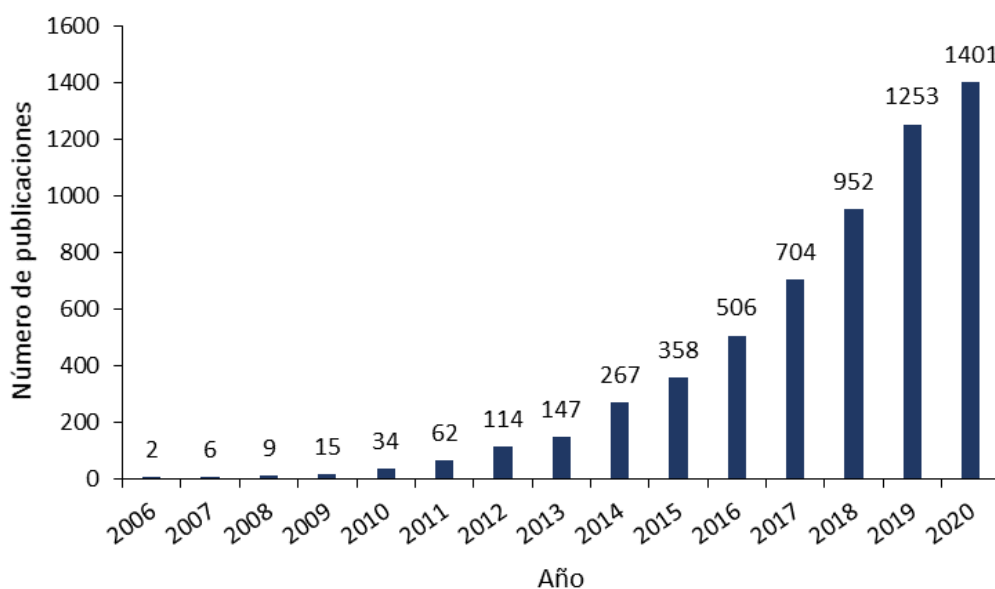


Figura 1. Número de publicaciones según la base de datos *Web of Science* desde el año 2006 hasta el año 2020. Criterio de búsqueda: “*nanocellulose*”

Como se ha comentado, la NC es un nanomaterial novedoso y versátil, con un amplio abanico de posibilidades en diferentes áreas de investigación y sectores industriales. La Figura 2 representa cronológicamente la evolución en el número de publicaciones en el campo de la NC en función del sector de aplicación.

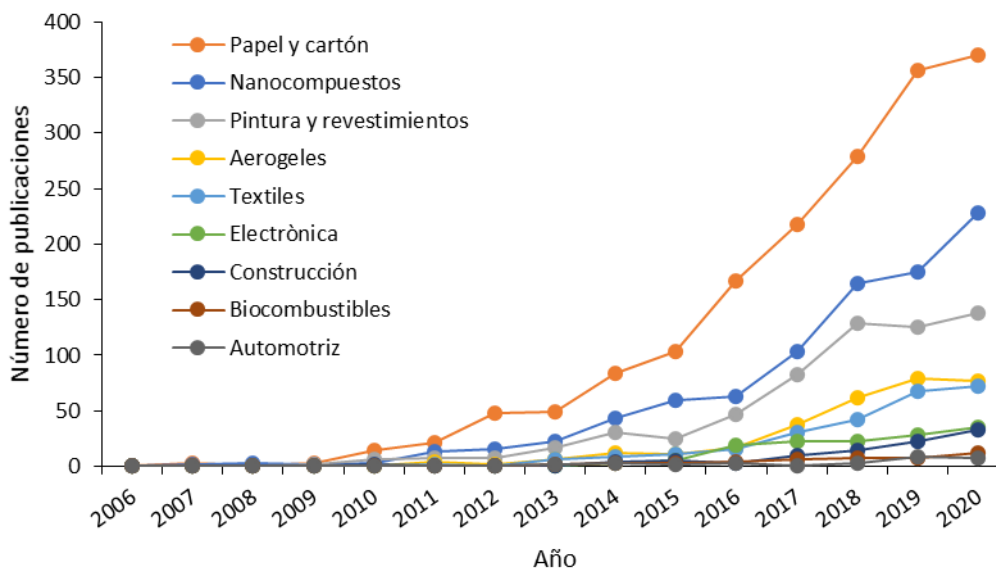


Figura 2. Número de publicaciones según la base de datos *Web of Science* en función de las diferentes aplicaciones de la nanocelulosa, desde el año 2006 hasta el año 2020. Criterios de búsqueda: “nanocellulose; paper and board”, “nanocellulose; nanocomposites”, “nanocellulose; paints and coatings”, “nanocellulose; aerogels”, “nanocellulose; textiles”, “nanocellulose; electronic devices”, “nanocellulose; construction”, “nanocellulose; biofuels” y “nanocellulose; automotive”

Se observa que el interés académico en la aplicación de la NC creció notablemente a partir del año 2010, un interés que en los últimos años se ha focalizado mayoritariamente en sectores como el papeler, nanocompuestos, y pintura y revestimientos. Otros sectores de aplicación menos representativos a nivel académico son el de los aerogeles y el textil. Asimismo, la aplicación de la NC en sectores como la electrónica, construcción, biocombustibles y automotriz está todavía poco explotada. Es importante mencionar que las relaciones observadas a nivel académico entre los diferentes sectores de aplicación no necesariamente deben corresponderse a la demanda industrial actual de estos nanomateriales. A título de ejemplo, sectores como el automotriz y construcción generan una mayor demanda de NC que, por ejemplo, el de los aerogeles [6].

1.1 Producción de nanocelulosa

La celulosa y la lignina son los dos biopolímeros más abundantes en la naturaleza, hecho que realza el carácter sostenible de los materiales lignocelulósicos [7,8]. La celulosa constituye la mayor parte de la estructura de las plantas, y se compone exclusivamente por moléculas de glucosa (β – glucosa) unidas entre si mediante enlaces glucosídicos β 1-4, desde cientos hasta varios miles de unidades, tratándose pues de un homopolisacárido. La celulosa es considerada,

debido a su organización molecular, el componente más cristalino en la pared celular de las plantas, mientras que la región amorfa se compone principalmente por hemicelulosa y lignina. Podría considerarse que los materiales lignocelulósicos son compuestos conformados por una matriz amorfa de lignina y hemicelulosa, reforzada con fibras de celulosa. A grandes rasgos, la hemicelulosa es un heteropolisacárido de cadena lineal ramificada, con un grado de polimerización significativamente menor al de la celulosa [9]. Por otro lado, la lignina es un polímero polifenólico formado por compuestos aromáticos [10]. La lignina desempeña un rol fundamental en proveer estabilidad dimensional a las plantas, manteniendo unidas las fibras unas con las otras. Adicionalmente, la lignina reduce la permeabilidad al agua y juega un papel muy relevante en la prevención de la degradación biológica [11]. La Figura 3 muestra la estructura molecular de la celulosa y la hemicelulosa, así como una propuesta simplificada de la lignina pues, en la actualidad, no se ha podido determinar la estructura completa de este polímero. Cabe mencionar que, adicionalmente, los materiales lignocelulósicos presentan cantidades menores de compuestos no estructurales, tales como minerales y extractivos.

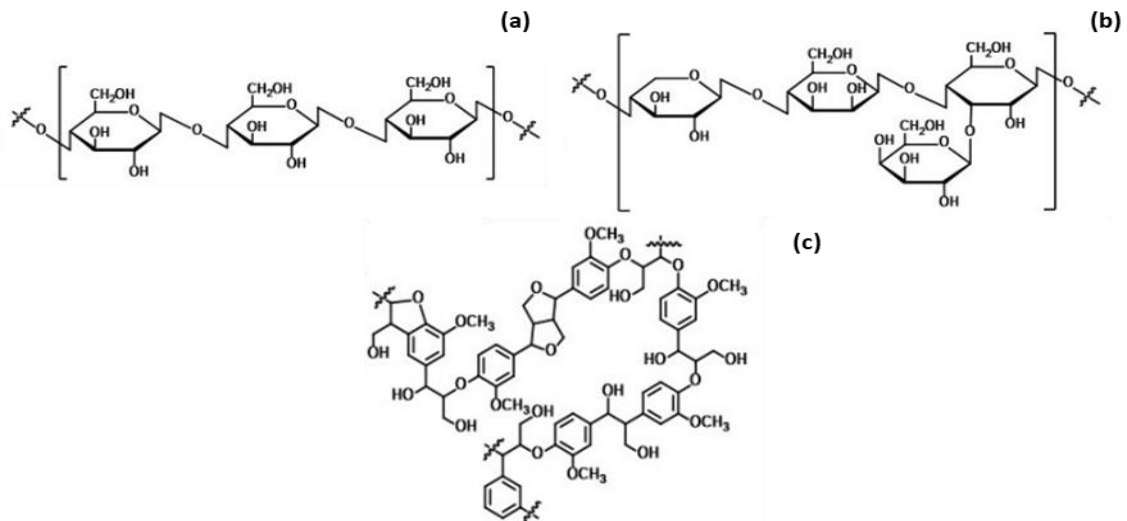


Figura 3. Estructura molecular de la celulosa (a), hemicelulosa (b) y lignina (c) [12]

Debido al alto contenido de grupos hidroxilos, que dan lugar a fuertes enlaces de hidrógeno y fuerzas de carácter iónico, las fibrillas más elementales (diámetros entre 3 y 5 nm) se agregan entre sí formando microfibras, que a su vez se unen para formar paquetes de microfibras, también denominadas macrofibras. A nivel estructural, estas macrofibras se vuelven a ensamblar para formar fibras lignocelulósicas [13]. Por ello, se entiende que las fibras lignocelulósicas poseen una estructura jerárquica de acuerdo con el esquema mostrado en la Figura 4.

La producción de NC depende de la tipología de materia prima que se utilice, dando lugar a dos grandes grupos de metodologías: *top-down* y *bottom-up*. En el primer caso, la obtención de NC consiste en la desestructuración jerárquica de las fibras lignocelulósicas, alcanzando partículas que contengan al menos una dimensión en el intervalo de nanómetros (1 – 100 nm). En función del método de producción y propiedades del nanomaterial, la NC puede clasificarse

en dos subcategorías: nanocrisales de celulosa (CNC) y nanofibras de celulosa (CNF). Por lo que respecta a los métodos de producción *bottom-up*, como su nombre indica, no se aprovecha la estructura jerárquica de las fibras lignocelulósicas, sino que la NC se obtiene a partir de bacterias, dando lugar a nanocelulosa bacteriana (BNC) [14,15].

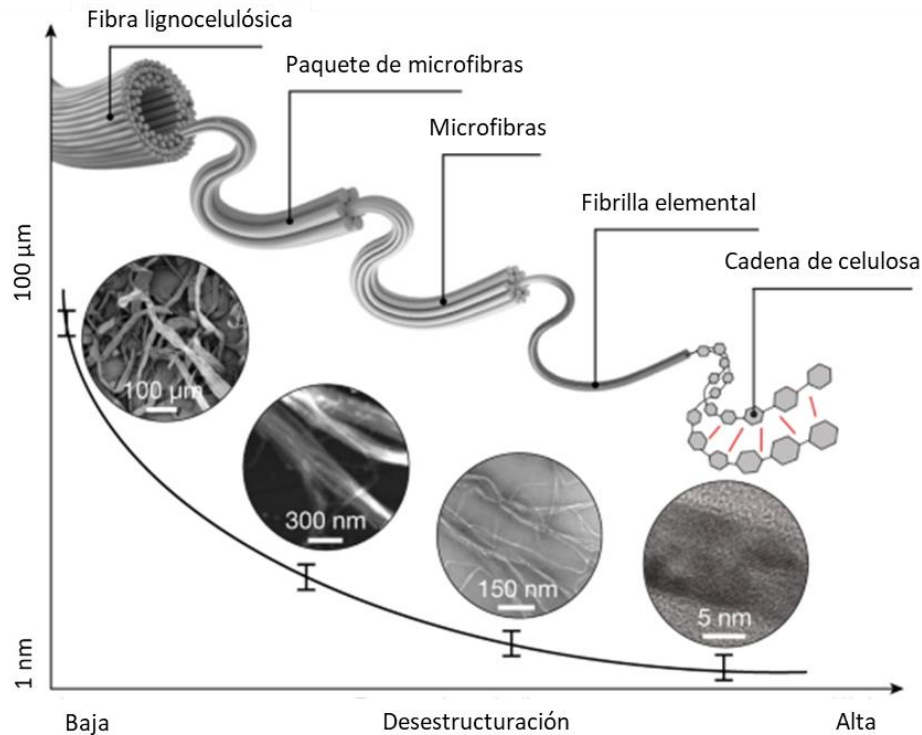


Figura 4. Estructura jerárquica de las fibras lignocelulósicas [16]

1.1.1 Nanocelulosa bacteriana “*Bacterial nanocellulose (BNC)*”

La nanocelulosa bacteriana (BNC) puede ser sintetizada por bacterias del género *Gluconacetobacter*, *Agrobacterium* y *Sarcina*, entre otros, en forma de una membrana húmeda (aproximadamente 99% de agua) generada en la interfase aire/medio de cultivo [17,18]. A diferencia de la celulosa vegetal, la BNC ofrece una composición química pura en celulosa, desprovista de lignina, hemicelulosa, extractivos u otros componentes presentes en las plantas. Esto la hace especialmente atractiva, pues no son necesarias etapas de pulpeado químico y/o blanqueo para incrementar la proporción de celulosa de la materia prima [19]. En términos estructurales, se espera que las nanofibrillas de BNC posean relaciones de aspecto altas, con diámetros entre 20 y 100 nm, y elevadas superficies específicas, lo cual combinado con la hidrofiliidad de la celulosa, confiere a la BNC una destacada capacidad de absorción de agua [20].

En efecto, la elevada capacidad de retención de agua de la BNC, junto con su excelente biocompatibilidad, confieren a este nanomaterial un punto distintivo respecto los CNCs y CNFs (tipología *top-down*) [21]. Adicionalmente, las membranas de BNC sintetizadas por las bacterias presentan una elevada elasticidad, resistencia en húmedo y conformabilidad [22]. El conjunto

de estas propiedades hacen de la BNC un nanomaterial con elevado potencial y especial atractivo en el campo de la biomedicina y biotecnología [23]. Por ejemplo, algunos estudios han indagado en el potencial de la BNC para la cicatrización de heridas [24], regeneración de tejidos [25], e incluso la administración de fármacos [26]. No obstante, los elevados costes de producción de la BNC limitan su viabilidad industrial y comercialización [27]. Principalmente debido a la necesidad de encontrar alternativas más económicas de producción de NC, y la vasta disponibilidad de los materiales lignocelulósicos como fuente de recursos, la BNC queda fuera del alcance de la presente tesis doctoral.

1.1.2 Nanocristales de celulosa “*Cellulose nanocrystals* (CNC)”

Los nanocristales de celulosa (CNC) se obtienen mediante la hidrólisis ácida de las fibras celulósicas. Normalmente se emplean ácidos fuertes como el sulfúrico o clorhídrico, los cuales hidrolizan las regiones amorfas de las fibras, manteniendo intactas las cristalinas [28,29]. Por lo que respecta al proceso productivo, la utilización de ácidos fuertes suele requerir de una etapa posterior de centrifugación o diálisis para eliminar el exceso de reactivo [30], lo cual encarece e introduce un nivel más de complejidad al proceso productivo de CNCs en comparación, por ejemplo, al de CNFs [31,32]. Recientemente, otros ácidos orgánicos e inorgánicos han sido estudiados para la producción de CNCs [33,34]. Otras vías de obtención de CNCs incluyen la hidrólisis enzimática [35,36], tratamiento con líquidos iónicos [37,38], e incluso procesos combinados entre los mencionados [39,40]. Al hidrolizar las regiones amorfas de las fibras es posible aislar nanocristales de celulosa, los cuales poseen un alto grado de cristalinidad, y una apariencia rectangular rígida [41,42]. Las dimensiones de los nanocristales pueden variar en función del método de producción y materia prima utilizada, aunque de forma general, se podría esperar que los CNCs se encontraran en un rango de longitud entre 50 y 400 nm, y diámetro entre 3 y 35 nm [29,43,44].

Principalmente debido a su elevada cristalinidad, los CNCs poseen propiedades mecánicas muy interesantes. Algunos estudios informan que la resistencia teórica de los CNCs se situaría alrededor de 7,5 y 7,7GPa [29]. Por otro lado, el módulo elástico de los CNCs se pudo determinar experimentalmente mediante AFM, obteniendo un valor cercano a 150GPa [45]. Las elevadas prestaciones mecánicas de los CNCs le otorgan un alto potencial como agente de refuerzo en el sector de los nanocompuestos, más concretamente para reforzar matrices poliméricas [46,47]. No obstante, la capacidad de refuerzo de los CNCs en nanocompuestos se ve frecuentemente limitada debido la falta de compatibilidad y adhesión interfacial entre la matriz, generalmente hidrofóbica, y el nanomaterial. Esto repercute negativamente en la transferencia de esfuerzos entre matriz y refuerzo, provocando incrementos insuficientes o indeseados en las propiedades mecánicas del nanocompuesto [48].

1.1.3 Nanofibras de celulosa “Cellulose nanofibers (CNF)”

La producción de nanofibras de celulosa (CNF) requiere la desestructuración jerárquica de las fibras lignocelulósicas a través de métodos mecánicos intensivos. Se observa pues que la producción de CNCs y CNFs se fundamenta en distintos mecanismos. No solamente esto, sino que los mismos procesos productivos de CNCs y CNFs admiten modificaciones con el propósito de regular o ajustar las características finales del nanomaterial. Es precisamente esta capacidad de ajuste de propiedades y características finales en función de las condiciones de obtención lo que confiere a la NC una gran versatilidad [49]. Una diferencia característica entre las CNFs y los CNCs se encuentra en la viscosidad de sus respectivas suspensiones. En este sentido, las CNFs tienden a entrelazarse unas con otras más fácilmente debido sus altas relaciones de aspecto (longitud/diámetro) y mayor flexibilidad, contribuyendo de esta manera a la viscosidad de la suspensión. Asimismo, los CNCs son partículas más rígidas y con relaciones de aspecto más bajas, lo cual limita su capacidad de entrelazarse y da lugar a suspensiones menos viscosas. Las diferencias entre los procesos productivos de CNCs y CNFs se esquematizan en la Figura 5.

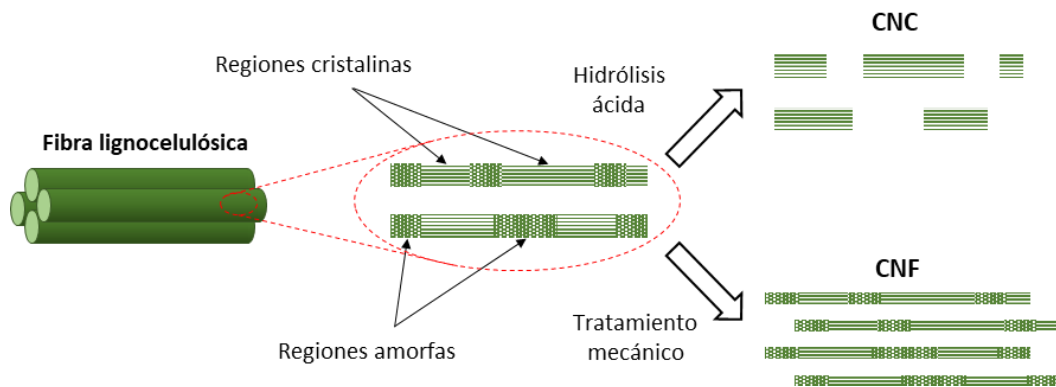


Figura 5. Esquematación de los procesos productivos de CNCs y CNFs [50]

Entre los tratamientos de fibrilación más reconocidos y estudiados a nivel académico se encuentran los procesos de homogenización a alta presión (HPH) [51–53], microfluidización [54–56], y *grinding* [57–59]. El proceso de fibrilación mediante *grinding* fue inicialmente desarrollado y comercializado por la empresa Masuko® (Tokio, Japón). Este tratamiento se basa en un concepto similar al del refinado de piedra convencional usado en la industria de la pulpa y papel (un disco de piedra estático en la parte superior, y otro rotatorio en la inferior), aunque con la particularidad que en este caso la presión aplicada sobre la suspensión de fibras es significativamente superior [30]. A diferencia de otros procesos de fibrilación, el *grinding* imparte daños estructurales severos en la pared celular de las fibrillas, destruyendo parte de la celulosa amorfa, y afectando a las propiedades mecánicas del nanomaterial [60].

La Figura 6.b esquematiza el proceso de fibrilación mediante *grinding*. Según se observa, la suspensión de fibras es introducida y dispersada dentro del equipo con la ayuda de la fuerza centrífuga provocada por el disco rotatorio (normalmente entre 1400 y 3000rpm). Seguidamente, se ajusta la distancia entre ambos discos, el estático y el rotatorio, consiguiendo fuerzas de compresión, cizalla y fricción sobre la suspensión de fibras [61]. En este contexto,

algunos estudios constatan que tras 15 pasadas a través del *grinder* es posible alcanzar CNFs de diámetro uniforme entre 20 y 50nm [62]. En otros trabajos, se observa que aplicando un tratamiento de *grinding* de 2 h (25 pasadas), y distancia entre discos de 100 μ m, es posible aislar CNFs de diámetros comprendidos entre 15 y 40 nm [63].

Al contrario que el proceso de *grinding*, la microfluidización requiere de una bomba de alta presión para forzar la suspensión de fibras a través de una cambra, dentro de la cual hay canales/microcanales de geometría no lineal. Esto provoca una sucesión de colisiones entre las propias fibras, y las fibras y el canal, dando lugar a elevadas fuerzas de impacto y cizalla [64]. Generalmente se emplean canales de geometría tipo “Z”, como el mostrado en la Figura 6.a, aunque también los hay en forma de “Y”. Dentro del canal se pueden alcanzar presiones relativamente elevadas cercanas a 2500bar, sin embargo, es necesario pasar la suspensión varias veces a través del equipo para lograr situarse en el dominio nanométrico [65]. Por ejemplo, Lee et al. [66] produjeron CNFs de entre 28 y 100nm de diámetro tras pasar una suspensión de fibras entre 5 y 10 veces por un microfluidizador. Incluso es posible la obtención de diámetros menores de entre 5 y 14nm tras aplicar un proceso combinado de hidrólisis enzimática y microfluidización (40 pasadas por el equipo) [67]. En el supuesto de aplicar un pretratamiento de oxidación catalizado con TEMPO, tres pasadas por el microfluidizador sería suficiente para alcanzar diámetros inferiores a 5 nm [68]. Asimismo, a pesar de la influencia de parámetros como la presión y número de pasadas, algunos autores defienden el tamaño y geometría del canal como parámetros predominantes sobre el nivel de desestructuración, y otras propiedades como el comportamiento reológico de la suspensión [69].

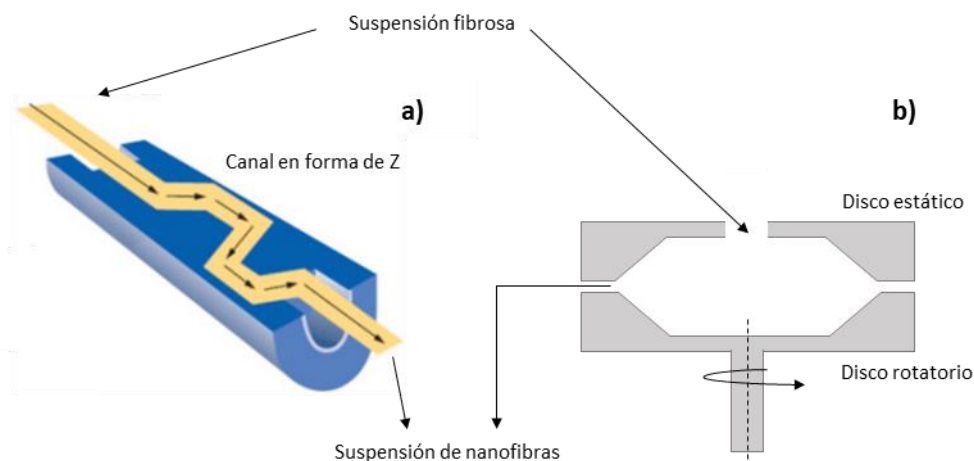


Figura 6. Esquematización del proceso de microfluidización (a) y *grinding* (b) [70]

Basado en un principio similar al de la microfluidización, la HPH es uno de los procesos de fibrilación más reconocidos y estudiados a nivel académico. La HPH ha sido tradicionalmente usada en el sector alimentario para, por ejemplo, producir mermeladas, leche, y jugos de fruta, entre otros. En este sector, la HPH se aplica para uniformar o equalizar la muestra, y/o reducir el tamaño de las partículas presentes.

Para la producción de CNFs mediante HPH, las fibras lignocelulósicas se dispersan en agua hasta consistencias cercanas al 0,5 - 2% en peso. Seguidamente, la suspensión de fibras es forzada a alta presión a través de una estrecha válvula, según muestra de forma esquematizada la Figura 7. El homogeneizador de alta presión aplica fuerzas de fricción y cizalla sobre las fibras lignocelulósicas, consiguiendo desestructurarlas hasta sus nanofibras constitutivas. Dichas fuerzas pueden también romper los enlaces de hidrógeno entre nanofibras, separándolas así de la microfibra original [71,72].

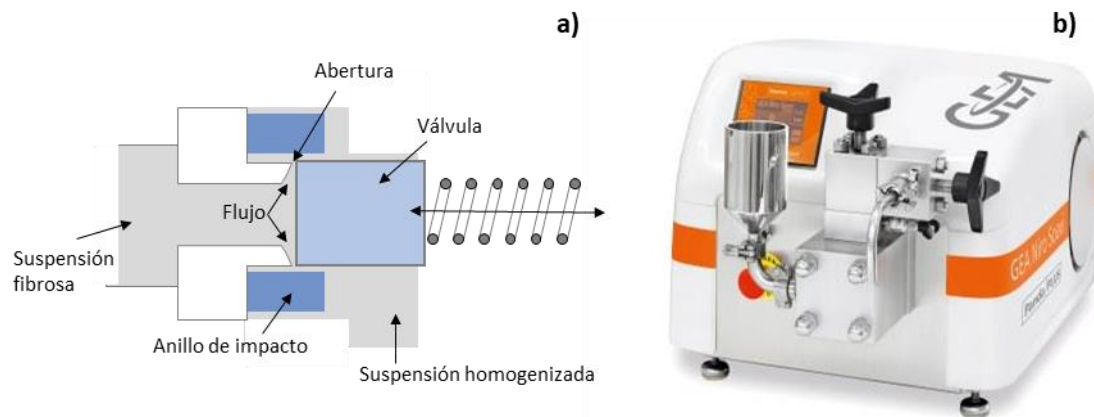


Figura 7. Esquematización del proceso de HPH (a) y equipo de HPH (b) [73]

Los primeros investigadores en describir el proceso de homogenización para fibras celulósicas fueron Turbak, Snyder y Sandberg en el año 1983 [5]. En este pionero estudio, los autores trataron varias suspensiones de fibras designificadas a una consistencia del 2% en peso aplicando una secuencia de HPH de 12 pasadas a 55 MPa (550 bar) de presión. Uno de los problemas que los autores identificaron al tratar las suspensiones de fibras fue la tendencia de obturación de las cámaras de presión del homogeneizador. Por este motivo, los autores consideraron oportuno incorporar un tratamiento previo al proceso de HPH, referido como pretratamiento, para reducir el tamaño de las fibras iniciales y evitar así la obturación del equipo. Finalmente, los autores concluyeron que tras reducir la longitud de las fibras hasta 0,6 – 0,7 mm, estas pudieron ser correctamente homogenizadas.

La necesidad de incorporar una etapa de pretratamiento previa al proceso de HPH ha sido ampliamente descrita en la literatura [72]. Los pretratamientos pueden clasificarse en químicos, enzimáticos y mecánicos. Estos pretratamientos imparten distintos efectos sobre las fibras, tales como fibrilación interna y externa, reducción del tamaño, y debilitación de los enlaces intermoleculares, lo cual facilita y favorece la posterior desestructuración mecánica de las fibras. Estos pretratamientos, además de prevenir obturaciones en el equipo, logran reducir considerablemente la demanda energética del proceso [74–76]. De acuerdo con la literatura, los consumos energéticos en la etapa de HPH de fibras sin pretratar pueden oscilar entre 30,000 kWh/t [77] y 70,000 kWh/t [78], mientras que, con la incorporación de un pretratamiento, el consumo energético puede reducirse hasta 500 - 2,000 kWh/t [74–76].

Uno de los pretratamientos químicos mejor establecidos y más utilizados es la oxidación catalizada por 2,2,6,6-Tetrametilpiperidin-1-oxilo (TEMPO) [79]. El proceso consiste en la introducción de grupos carboxilos en la superficie de las fibras mediante la oxidación selectiva del alcohol primario de la cadena de celulosa. Durante la reacción, el carbono 6 es oxidado por un sistema TEMPO/NaBr/NaClO en agua a pH 10, aunque también se han llevado a cabo oxidaciones a otros pH [62,80,81]. El proceso de oxidación puede realizarse a distintas intensidades, reguladas por la dosificación inicial de agente oxidante (NaClO). Esto dará lugar a características diferenciadas entre fibras oxidadas, lo que tendrá efectos sobre la demanda energética del proceso de HPH [82]. El mecanismo de la oxidación TEMPO de la celulosa se esquematiza brevemente en la Figura 8 [83,84].

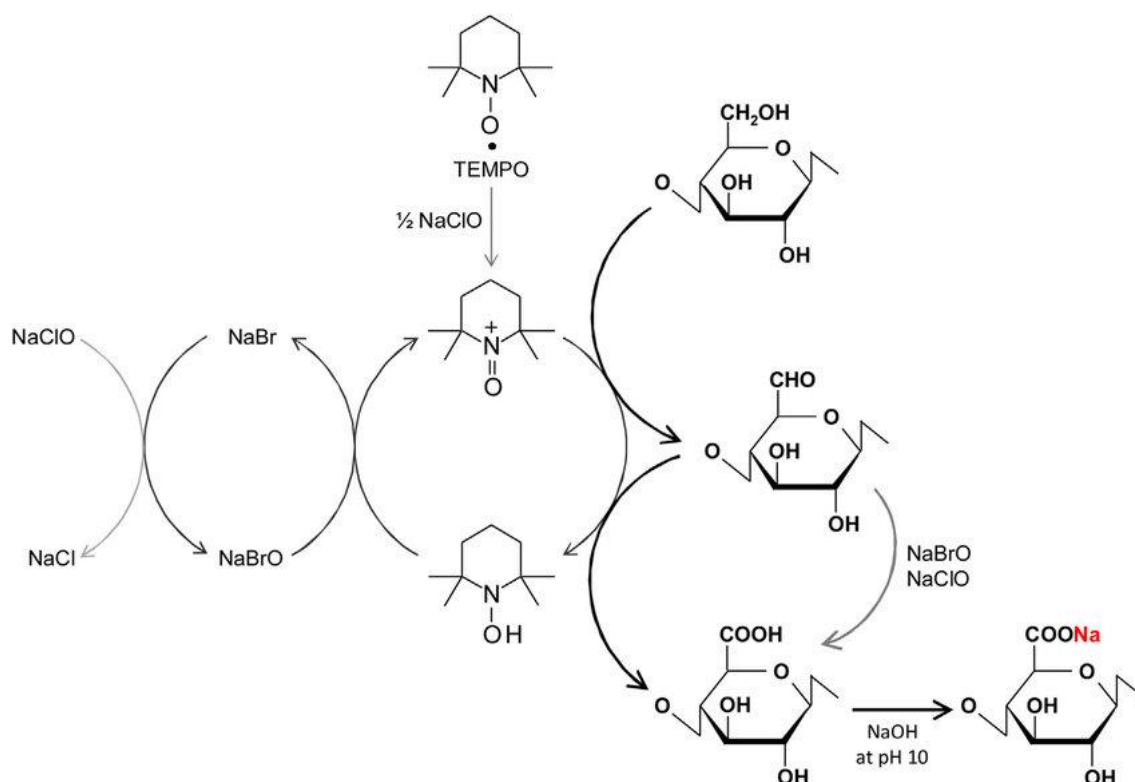


Figura 8. Mecanismo de oxidación catalítica de los grupos hidroxilos en el carbono 6 de la celulosa por el sistema TEMPO/NaBr/NaClO a pH 10 [85]

De acuerdo con la Figura 8, el catalizador TEMPO es oxidado por el compuesto NaClO, consiguiendo así la formación de TEMPO⁺. Seguidamente, el TEMPO⁺ oxida el alcohol primario de la cadena de celulosa introduciendo un grupo carboxilo en ella. Al producirse esta oxidación, el compuesto TEMPO⁺ se reduce formando 4-hidroxi-TEMPO. En paralelo, el hipobromito de sodio (NaBrO) se forma a partir del NaClO y NaBr. El NaBrO, a diferencia del NaClO, es capaz de oxidar el compuesto 4-hidroxi-TEMPO de vuelta al compuesto TEMPO⁺ [86,87]. Se observa pues que los reactivos TEMPO y NaBr no se consumen, y por lo tanto actúan como catalizadores, mientras el NaClO se consume gradualmente. Cabe también la posibilidad de que parte de los alcoholes primarios sean oxidados directamente por los compuestos NaBrO y NaClO, sin ayuda de los catalizadores. Durante la reacción, la formación de grupos carboxilos en la celulosa tiende

a acidificar la suspensión, por lo cual es necesaria la adición de hidróxido de sodio para mantener el pH constante, generalmente a pH 10 [85,88].

La presencia de grupos carboxilos en la cadena de celulosa da lugar a superficies altamente cargadas negativamente, que ejercen fuerzas de repulsión electrostática entre las fibrillas oxidadas, superando las fuerzas de unión producidas por los enlaces de hidrógeno. Asimismo, el mayor volumen de estos grupos frente a los alcoholes primarios originales, contribuyen a dicha fibrilación. Consecuentemente, un proceso de HPH de baja intensidad suele conducir a una liberación de las CNFs. Otros posibles pretratamientos químicos son la hidrólisis ácida suave [55], carboximetilación [89–91], sulfonación [92] y cuaternización [93].

Aunque los pretratamientos químicos consiguen reducir exitosamente el consumo energético en la posterior etapa de fibrilación, su elevado coste económico hace inviable su escalado industrial [82]. Este coste se debe básicamente a los reactivos empleados, así como la falta de procesos optimizados a gran escala. Por ejemplo, el catalizador TEMPO presenta unos costes de adquisición elevados [94] y, además, su recuperación y reutilización se describe en la literatura como un proceso complejo y no siempre efectivo [95,96]. Además, estos reactivos conllevan riesgos medioambientales, además de comprometer la salud humana en algunos casos [97]. Otra desventaja de los pretratamientos químicos es la excesiva despolimerización que sufren los componentes de la fibra. Esto contribuye a la inestabilidad térmica de las fibras y comporta dificultades en posibles procesos de reciclaje y regeneración de las CNFs [98]. Por otro lado, el pretratamiento TEMPO emplea agentes oxidantes halogenados que preferiblemente deberían evitarse en circuitos industriales [99,100]. Asimismo, la diversidad de materias primas para la producción de CNFs, así como el mecanismo heterogéneo de reacción catalítica que gobierna la oxidación catalizada por TEMPO de fibras de celulosa, dificultan el desarrollo de sistemas de monitorización y control en tiempo real, dando lugar a procesos poco optimizados.

Alternativamente, los pretratamientos enzimáticos son una opción más sostenible y económica que los pretratamientos químicos [101]. Generalmente, se acepta que la hidrólisis enzimática de la celulosa, llevada a cabo por la denominada clase de enzimas celulasas, es un proceso complejo que provoca efectos diversos tales como la fibrilación interna y externa de las fibras, siendo también común el efecto de corte. Las celulasas pueden subdividirse en tres categorías en función de la actividad que desarrollen: (i) las endoglucanasas hidrolizan las regiones amorfas de la celulosa y actúan principalmente sobre los enlaces glucosídicos, generando nuevos oligosacáridos de longitudes variables; (ii) las exoglucanasas actúan sobre los extremos de las cadenas celulósicas, tanto en regiones amorfas como cristalinas, para formar disacáridos (celobiosa) y tetrasacáridos, y (iii) las beta-glucosidasas hidrolizan los disacáridos y tetrasacáridos en glucosa [102,103]. La utilización de enzimas en fibras celulósicas no es algo novedoso, pues estas han sido tradicionalmente empleadas en la industria papelera con el objetivo de refinar y mejorar las prestaciones finales del papel [104]. No obstante, debido los efectos causados sobre las fibras, el uso de enzimas ha sido adoptado para los procesos productivos de CNFs. En la literatura figuran varios estudios sobre la producción de CNFs

aplicando pretratamientos enzimáticos, a veces combinados con procesos de refinado mecánico para incrementar la accesibilidad de las enzimas dentro de la estructura de la fibra [51,105,106].

Comparativamente, es de esperar que los pretratamientos enzimáticos deriven en una fibrilación más heterogénea que los pretratamientos químicos, dando lugar a distribuciones de diámetros mayores, tanto en el dominio micro como el nanométrico, con estructuras más ramificadas, y mayor fibrilación superficial [42,107]. Generalmente, estos grados de NC con tal heterogeneidad morfológica no se incluyen dentro de la categoría de CNF, siendo preferible el uso de otros términos como celulosa microfibrilada (MFC) o micro-nanofibras celulósicas (CMNF). Asimismo, existe cierta controversia al definir el límite entre MFC, CMNF y CNF, si bien es cierto que en algunos casos se evita el uso del prefijo “nano” por aspectos legales y normativos. A nivel académico, algunos autores han sugerido que la principal diferenciación entre CNF y CMNF recae en el proceso de producción y especialmente en el pretratamiento aplicado, y no tanto en la morfología del producto final [29]. En el supuesto que la pulpa inicial contenga lignina, como es el caso de pulpas de alto rendimiento e incluso pulpas *kraft* no blanqueadas, se emplearán preferiblemente los términos LCNF y LCMNF, en lugar de CNF y CMNF, respectivamente.

Aunque los pretratamientos enzimáticos hayan destacado por su carácter sostenible frente los pretratamiento químicos [105,108], dicha sostenibilidad queda en entredicho si se considera que el uso de reactivos químicos en pretratamientos enzimáticos no se evita por completo y, además, estos pretratamiento normalmente requieren elevadas aportaciones de calor y largos tiempos de residencia en el reactor [109]. Por otro lado, ambos pretratamientos, enzimáticos y químicos, añaden un coste económico notable al proceso productivo, muchas veces considerado inasumible desde una perspectiva industrial e injustificado en términos de ahorro energético en la etapa de fibrilación posterior.

1.1.4 Pretratamientos mecánicos

Los pretratamientos mecánicos permiten afrontar muchos de los desafíos económicos, técnicos y medioambientales planteados por los pretratamientos químicos y enzimáticos [82,110]. En un reciente trabajo, Kargupta et al. [111] aseguraron que los pretratamientos mecánicos son una opción simple, efectiva, respetuosa con el medioambiente, y con escalabilidad industrial, para los procesos productivos de CMNF/LCMNF. Los pretratamientos mecánicos se basan normalmente en procesos de refinado mecánico, siendo ésta una tecnología industrialmente disponible y de uso tradicional en el sector papelerero [5,71]. En este sector, el refinado mecánico se emplea sobre suspensiones fibrosas con el objetivo de mejorar las prestaciones del papel producido. La acción del refinado mecánico se basa en la aplicación de fuerzas de cizalla y corte sobre las fibras, provocando la fibrilación interna y externa, y reducción de la longitud de la fibras [112]. En este contexto, se ha demostrado que tales efectos ocasionados sobre las fibras podrían favorecer el posterior proceso de fibrilación [59,105].

A nivel académico, los equipos de refinado mecánico con mayor trascendencia han sido el molino PFI y la pila Valley [113]. Por lo contrario, a nivel industrial, destacan los refinados de discos y cónicos que, aunque funcionen en base distintos mecanismos, son representativos y producen efectos similares a las fibras que los refinadores de laboratorio [114–116]. Aunque la pila Valley se incluya dentro de la categoría de refinadores de laboratorio, existen todavía refinadores pila Valley industriales, sin embargo estos están cada vez más en desuso. En la Figura 9 se pueden observar los equipos de refinado mencionados.

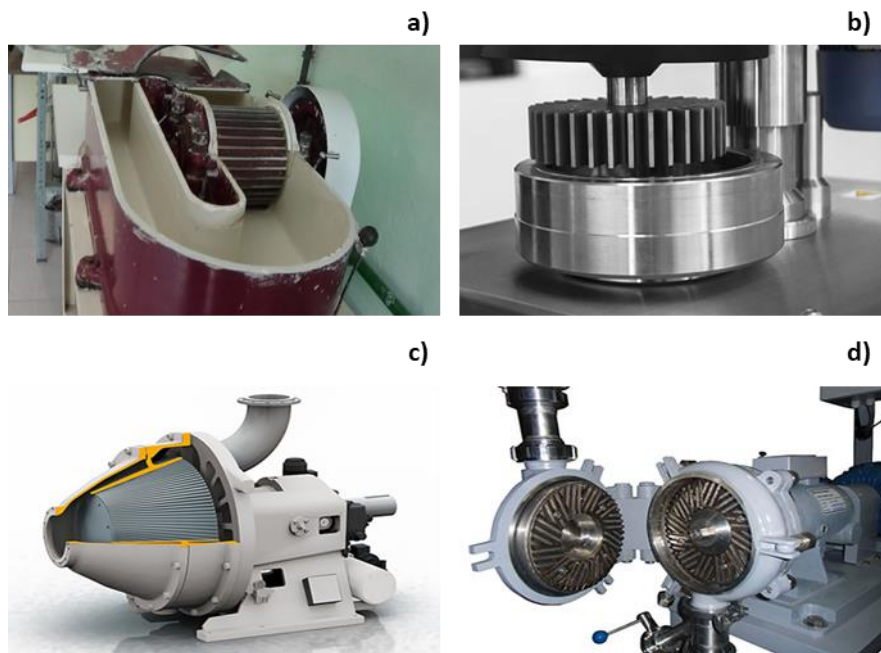


Figura 9. Equipos de refinado mecánico: a) Pila Valley, b) Molino PFI c) Refinador cónico, d) Refinador de discos

Durante el refinado con molino PFI (Figura 9.a), la pulpa se dispersa en agua hasta una consistencia del 10% y se coloca de forma uniforme en la pared del recipiente. Seguidamente, se introduce el molón refinador dentro del recipiente de tal modo que su eje quede descentrado respecto al del recipiente. Ambos elementos, recipiente y molón, rotan en la misma dirección, aunque a velocidades diferentes. Esto causa un combinado de fuerzas de fricción, rozamiento y compresión sobre las fibras, consiguiendo un alto grado de fibrilación interna e incrementando la capacidad de hidratación (*swelling*) y flexibilidad de las fibras. La intensidad del refinado mediante molino PFI generalmente se cuantifica en revoluciones. En este contexto, tras disponer las fibras a un refinado severo (10,000 – 30,000 revoluciones PFI), estas alcanzan niveles de refinado suficientes (grados *Schopper-Riegler* superiores a 80) para ser posteriormente sometidas a su desestructuración mecánica [117,118]. Varios autores han indagado en el uso del PFI como pretratamiento mecánico para la producción de CMNFs/LCMNFs usando como materia prima fibras de Lyocell [119], residuos agrícolas [120], hojas de plátano [121], serrín de eucalipto [122], y distintas pulpas deslignificadas de madera blanda [123] y madera dura [124].

La pila Valley (Figura 9.b) opera a una consistencia notablemente menor que el molino PFI. En este caso, la pulpa se dispersa en agua hasta un 1,57% de consistencia (según normativa ISO 5264-1) y se hace circular a través de un rodillo refinador. La presión del refinado es ajustable mediante la incorporación de pesos conectados con el rodillo refinador. En comparación con el molino PFI, la pila Valley produce un efecto de corte mayor sobre las fibras y consigue liberar más finos que el molino PFI [113]. En un trabajo reciente, Spence et al. [125] aplicaron un pretratamiento con pila Valley a varios tipos de pulpas, las cuales fueron sometidas posteriormente a un proceso de HPH. En este trabajo, el refinado con pila Valley se realizó a una consistencia del 2%, usando un peso de 0,5kg conectado con el rodillo refinador, y durante un periodo de 3h. Los autores destacaron la efectividad del pretratamiento en reducir la longitud de las fibras, habilitando así su posterior nanofibrilación. Adicionalmente, una de las conclusiones del estudio fue la mayor predisposición que presentó una pulpa de alto rendimiento, en comparación con unas pulpas *kraft*, al proceso de HPH. Esto se atribuyó a la elevada generación de finos y mayor efecto de corte ocasionado por la pila Valley sobre la pulpa de alto rendimiento. Brevemente, las pulpas *kraft* poseen altas proporciones de celulosa, mientras las pulpas de alto rendimiento son ricas en lignina y hemicelulosa. Tal y como se detallará más adelante, la elevada proporción de estos compuestos amorfos en pulpas de alto rendimiento podría proporcionar una desestructuración más eficiente de las fibras durante los procesos mecánicos.

Los refinadores de discos (Figura 9.c) y cónicos (Figura 9.d), aunque tratándose de una tecnología más orientada al uso industrial, también han sido estudiados como pretratamiento para producir CMNFs/LCMNFs [54,76,112,126]. Incluso es posible encontrar algún caso donde aplicando solamente varias etapas de refinado sucesivas, se han alcanzado niveles de desestructuración suficientes sin necesidad de una etapa posterior de HPH [127,128]. Por ejemplo, Karande et al. [129] prepararon CMNFs a partir de fibras de algodón tras 30 pasadas a través de un refinador de discos. No obstante, tales etapas de refinado sucesivas demandan una elevada aportación energética, razón por la cual se recomiendan los procesos mecánicos de refinado combinados con procesos posteriores de fibrilación más intensiva [64].

En cualquier caso, no existe una relación clara que describa el efecto que produce el refinado mecánico sobre las propiedades finales del nanomaterial y el consumo energético y, por ende, costes de producción [130]. A título de ejemplo, Ang et al. [131] variaron el número de revoluciones en un molino PFI (entre 10 y 50 mil revoluciones) para evaluar la influencia del pretratamiento sobre las propiedades de las CMNFs. No obstante, no se estableció una sistemática de fibrilación, lo cual imposibilita la evaluación y correlación directa de los efectos causados por el refinado con las propiedades resultantes de las CMNFs. En este contexto, evaluar la influencia del refinado mecánico sobre el proceso de producción podría ser útil para establecer un balance adecuado entre características y consumo energético. De hecho, uno de los mayores inconvenientes de los pretratamientos mecánicos respecto otros pretratamientos es la aportación energética que requiere la etapa de refinado, haciendo aún más necesario

ajustar las condiciones del pretratamiento y tratamiento para minimizar el consumo energético sin comprometer excesivamente las prestaciones del producto final.

1.1.5 Oportunidades para pulpas de alto rendimiento

Tradicionalmente, la producción de NC se ha basado en fibras deslignificadas mediante pulpeado químico [132]. Se entiende por pulpeado el proceso durante el cual las fibras constituyentes de los recursos lignocelulósicos (p. ej., abeto, pino, eucalipto, etc.) se extraen, ya sea en forma de astillas, tallos u otras partes de la planta, para obtener una masa fibrosa denominada pulpa. Durante el pulpeado químico, se emplean reactivos químicos para degradar y solubilizar la lignina, consiguiendo así liberar las fibras celulósicas. Opcionalmente, se puede incorporar una secuencia de blanqueo, generalmente en base cloro o peróxido de hidrogeno, para lograr un mayor grado de deslignificación e incrementar la blancura de la pulpa.

Entre los pulpeados químicos más reconocidos se encuentra el tratamiento *kraft*, el cual ha predominado históricamente por encima de otros procesos de pulpeado [133–135]. La superioridad del pulpeado *kraft* frente otros pulpeados químicos se debe principalmente a su capacidad de producir fibras altamente resistentes, lo cual es especialmente interesante para la producción de fibras papeleras [136]. Adicionalmente, el pulpeado *kraft* ofrece tiempos de residencia en el reactor relativamente bajos, y la posibilidad de recuperar parte de los productos e incluso revalorizarlos mediante la producción de calor. La Figura 10 presenta un esquema general de un proceso de fabricación estándar de pulpas *kraft*.

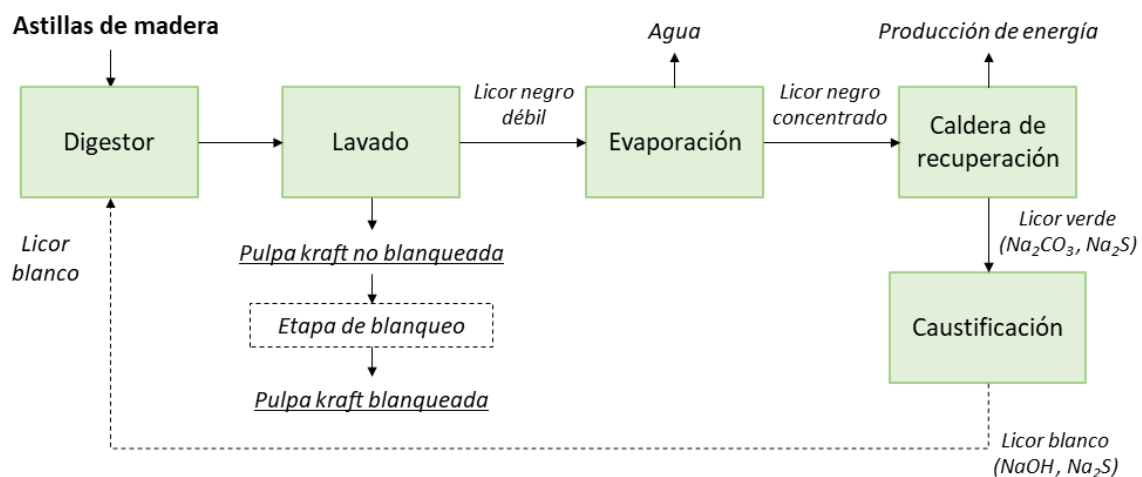


Figura 10. Esquema general de un proceso de fabricación de pulpas *kraft* con recuperación de reactivos [137]

El proceso *kraft* (Figura 10) somete las astillas de madera a elevadas presiones y temperatura, y en presencia de una disolución fuertemente alcalina, conocida como licor blanco, compuesta por sulfuro de sodio (Na_2S) e hidróxido de sodio (NaOH). El licor blanco es el encargado de disolver químicamente la lignina que cementa las fibras lignocelulósicas en la madera. Posteriormente, la pulpa lavada puede someterse a una etapa de blanqueo para lograr

niveles de deslignificación superiores. La etapa de lavado genera como subproductos los denominados licores negros débiles, los cuales contienen la lignina y parte de la hemicelulosa disuelta. Concentrados por evaporación, los licores negros se transfieren a una caldera de recuperación para la producción de energía, donde se queman los compuestos orgánicos. El subproducto obtenido en la etapa de recuperación recibe la denominación de licor verde, los cuales pueden regenerarse tras una etapa de caustificación para obtener nuevamente los licores blancos. En este caso, los licores blancos podrán ser recirculados al digestor [138].

El proceso *kraft* presenta ciertos inconvenientes que deben considerarse. En primer lugar, los rendimientos de manufacturación obtenidos son bajos, alrededor del 45 – 55%, lo cual significa que aproximadamente la mitad de la materia prima no puede aprovecharse. Actualmente, esto puede generar cierta controversia medioambiental considerando la necesidad cada vez mayor de conservación de los ecosistemas naturales. Adicionalmente, el proceso *kraft* contribuye a la contaminación del aire, ya sea durante el mismo pulpeado o el proceso de evaporación de los licores negros, emitiendo óxidos de azufre, óxidos de nitrógeno y compuestos orgánicos volátiles, y produciendo también un olor desagradable a la zona [139]. Igualmente, el proceso *kraft* requiere de elevadas cantidades de agua que a su vez se retornan a los ecosistemas con una carga considerable de contaminantes orgánicos e inorgánicos, causando un impacto ambiental sobre el medio ambiente.

En un contexto donde los procesos industriales respetuosos con el medio ambiente prevalecen, y con el objetivo de mantener el sector de la NC lo más sostenible posible, el uso de pulpas de alto rendimiento como materia prima ha aparecido como una sólida alternativa a las pulpas químicas, siendo más atractivas tanto medioambiental como económicamente [140]. Los procesos de pulpeado mecánicos, a veces combinados con tratamientos de vapor (termomecánicos) e incluso con ligeras cantidades de reactivos químicos (químico-termomecánicos), preservan en gran medida el recurso lignocelulósico inicial y minimizan la generación de residuos. De hecho, el rendimiento de estos procesos generalmente oscila entre el 85 y 99%, motivo por el cual suelen denominarse pulpas de alto rendimiento [141]. Debido los elevados rendimientos, la composición química de la pulpa no presenta diferencias significativas en comparación a la de la materia prima, si bien es cierto que estas ligeras modificaciones pueden favorecer los procesos posteriores. Por este motivo, es de esperar que las pulpas de alto rendimiento presenten contenidos elevados de lignina y hemicelulosa, siendo las pulpas químicas ricas en celulosa [142].

La categoría de pulpas de alto rendimiento agrupa las pulpas mecánicas (MP), pulpas termomecánicas (TMP) y pulpas quimicotermeomecánicas (CTMP). Las MP se obtienen mediante tratamientos puramente mecánicos, ya sea mediante la acción mecánica de una muela cilíndrica (Pulpa mecánica de piedra “SGWP”), o empleando desfibradores de discos (Pulpa mecánica de refinador “RMP”). En estos procesos no se altera significativamente la composición química de la materia prima, por lo cual se obtienen rendimientos máxicos cercanos al 100%. En el caso de las TMP, las astillas de madera son sometidas a un tratamiento previo con vapor antes del

desfibrado mecánico, cuyo objetivo es debilitar y ablandar la lignina, aunque sin eliminarla, para facilitar la liberación de las fibras. Comparativamente, el tratamiento con vapor en las TMP disminuye el consumo energético para producir la pulpa y proporciona una mejor separación de las fibras que en las MP. En los procesos termomecánicos el rendimiento másico puede oscilar entorno al 95% [143].

Las CTMP se obtienen mediante un tratamiento químico moderado en base a reactivos como el hidróxido de sodio, sulfato de sodio o carbonato de sodio. Las condiciones del tratamiento quimicotermodomecánico son mucho menos severas, en cuanto a temperatura, tiempo de residencia, y concentración de los reactivos, que las del pulpeado químico, pues el objetivo principal no es el de eliminar la lignina, sino debilitarla. En procesos quimicotermodomecánicos, el rendimiento másico se sitúa alrededor del 85 - 90% [144]. Para comprender el mecanismo de separación de las fibras lignocelulósicas durante la fabricación de pulpas MP, TMP y CTMP, es necesario conocer la distribución de los componentes químicos dentro de la pared celular. La Figura 11 presenta un modelo simplificado de la estructura de la pared celular y la distribución de los componentes de la fibra, principalmente celulosa, hemicelulosa y lignina.

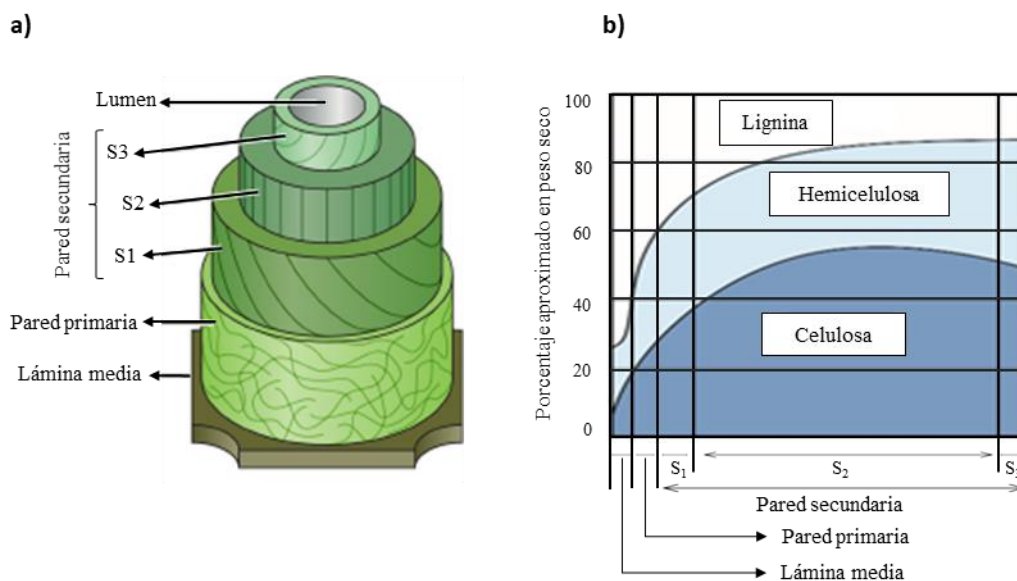


Figura 11. Modelo simplificado de la estructura de la pared celular vegetal (a), y composición química de la pared celular por capas (b) [145]

La lignina (Figura 11) se distribuye principalmente en la lámina media ($\approx 60 - 70\%$), y en menor medida a la pared primaria ($\approx 40 - 60\%$). Por lo contrario, la celulosa y hemicelulosa se ubican mayoritariamente en las distintas capas de la pared secundaria (S1, S2 y S3). En las capas más externas de la pared celular, la lignina mantiene unidas las fibras unas con otras, actuando así como el cemento de la estructura [146]. Cabe recalcar que la lignina, a diferencia de la celulosa y hemicelulosa, es un polímero altamente rígido y con pobre capacidad de hidratación e hinchamiento [10,147]. Consecuentemente, al tratar las astillas de madera con elevadas temperaturas o reactivos químicos, la lignina puede debilitarse y ablandarse, e incluso

desprenderse y/o solubilizarse en las aguas de proceso. Cuanto más se ablande o debilite la lignina, mejor será la separación de las fibras lignocelulósicas en el posterior desfibrado mecánico. En un escenario distinto, el pulpeado *kraft* aplica una carga de reactivos suficientemente elevada para solubilizar casi por completo la lignina, liberando las fibras celulósicas sin necesidad de un tratamiento mecánico posterior. La Figura 12 esquematiza la separación de las fibras lignocelulósicas durante los procesos MP, TMP y CTMP.

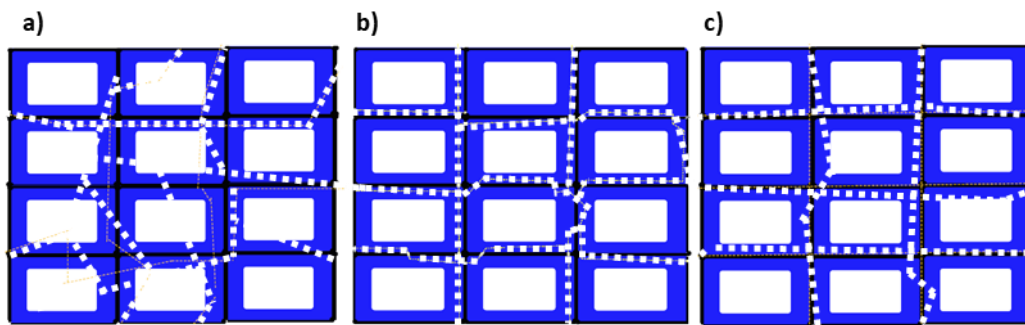


Figura 12. Separación de las fibras en pulpas MP (a), TMP (b) y CTMP (c)

Según muestra la Figura 12, el proceso MP ofrece una separación completamente aleatoria de las fibras, promoviendo su ruptura indistintamente en las diferentes regiones de la pared celular. Esto se debe a que no se aplica ningún tratamiento previo al desfibrado mecánico para debilitar o ablandar la lignina. Consecuentemente, las pulpas MP suelen presentar amplias distribuciones de longitud y diámetro, relaciones de aspecto bajas, y un contenido de finos elevado [148]. Por otro lado, el proceso productivo de pulpas TMP consigue ablandar la lignina mediante la acción del vapor de agua, por lo cual la separación de las fibras normalmente ocurre entre las capas S1 y S2, o entre la primaria y la S1. En el caso de las pulpas CTMP, las separaciones pueden tener lugar en la lámina media o dentro de la primaria. Debido a una mejor individualización de las fibras, las pulpas TMP y CTMP ofrecen contenidos de finos menores que las MP, relaciones de aspecto más elevadas, y distribuciones de longitud y diámetro más uniformes. Comparativamente, las TMP conservan todavía el elevado rendimiento de las MP y evitan el uso de agentes químicos, haciéndolas más atractivas desde una perspectiva medioambiental y económica que las CTMP [149].

Durante el pulpeado de alto rendimiento pueden generarse grupos cromóforos que oscurezcan la pulpa resultante. Por este motivo, es una práctica habitual que las pulpas comerciales de alto rendimiento se sometan a etapas de blanqueo para incrementar su grado de blancura. Cabe recalcar que, a diferencia de las pulpas químicas, el blanqueo en pulpas de alto rendimiento se realiza para destruir los grupos cromóforos sin disolver la lignina [150]. Asimismo, dicha etapa de blanqueo contribuye también a la eliminación de posibles impurezas superficiales, tales como pectinas e incluso cierta lignina residual depositada sobre las fibras [151,152]. La eliminación de las impurezas superficiales puede favorecer la exposición de las nanofibrillas en la superficie, lo cual es especialmente interesante para el posterior proceso de nanofibrilación [149]. La etapa de blanqueo también contribuye a las propiedades mecánicas de

las pulpas debido una mayor afloración de los grupos hidroxilos superficiales [153]. Entre los agentes blanqueantes más reconocidos para pulpas de alto rendimiento destacan el peróxido de hidrogeno [154] y el hidrosulfito de zinc [155].

Históricamente, la madera blanda ha sido la fuente de recursos más frecuente para la producción de pulpas de alto rendimiento. Más precisamente, en Europa, el abeto (*Picea abies*) es la materia prima más usada para producir pulpas TMP y CTMP, seguido en segundo lugar por el pino silvestre (*Pinus sylvestris*) [156]. La superioridad del abeto en este sector se explica en buena medida por su bajo contenido de extractivos. Por ejemplo, el contenido de extractivos en el abeto es aproximadamente 2,5 veces menor que en el pino, lo cual otorga a las respectivas pulpas de abeto mejores prestaciones mecánicas [157–159]. Otros trabajos constatan la idoneidad del abeto como materia prima para producir pulpas de alto rendimiento [160,161].

Las pulpas de alto rendimiento, y más concretamente las pulpas TMP, podrían ser una materia prima adecuada para los procesos productivos de LCMNF. No obstante, estas pulpas presentan ciertos inconvenientes al someterse a pretratamientos enzimáticos y químicos. Algunos estudios aseguran que la lignina inhibe la actividad de las enzimas a causa de las interacciones hidrofóbicas, electrostáticas, y puentes de hidrogeno que ocurren entre la lignina y las celulasas [162]. Algunas estrategias para minimizar o superar la inhibición de las enzimas incluyen la modificación química de la lignina o su completa eliminación, aunque en estos casos se estaría alterando notablemente el proceso productivo [163]. Incluso en pulpas *kraft* no blanqueadas pueden ocurrir tales interacciones entre la lignina y las enzimas, comprometiendo de esta manera el rendimiento de la hidrólisis enzimática [164]. Por ejemplo, en un trabajo reciente, se demostró que el rendimiento de la hidrólisis enzimática de una pulpa *kraft* no blanqueada (con un 2,3% de lignina) era aproximadamente un 4% inferior que en un pulpa *kraft* blanqueada [165].

Por otro lado, durante procesos químicos de oxidación, como el pretratamiento TEMPO, la lignina puede reaccionar con los agentes oxidantes, consumiéndolos así de forma selectiva y perdiendo su función principal [166]. Ma et al. [167] aplicaron un pretratamiento TEMPO (5 mmol NaClO/g) sobre una pulpa TMP, observando una reducción del contenido de lignina del 15%. Una reducción más severa en el contenido de lignina, desde un 27% hasta un 12%, se describió tras someter unas fibras de palmera a un tratamiento de oxidación catalizado con TEMPO [168]. En esta misma línea, una TMP de abeto experimentó una disminución en el contenido de lignina desde el 33% hasta el 20% tras un proceso de oxidación TEMPO (8 mmol NaClO/g) [169]. Wen et al. [170] estudiaron el rendimiento másico global de un proceso de oxidación TEMPO más HPH para una pulpa de alto rendimiento y una pulpa *kraft* blanqueada, obteniendo valores cercanos al 85 y 95%, respectivamente. Los diferentes rendimientos fueron atribuidos al consumo no deseado de la lignina por los agentes oxidantes. En general, se asume que la lignina debe eliminarse previamente el proceso de oxidación para no comprometer la función principal del pretratamiento [133].

Debido a la problemática que genera la lignina en procesos enzimáticos y oxidativos, los pretratamientos mecánicos podrían ser una opción más adecuada en pulpas de alto rendimiento. Por ejemplo, se ha reportado que la naturaleza parcialmente fibrilada, con elevados contenidos de finos y estructuras irregulares, de las fibras termomecánicas podría favorecer su desestructuración mecánica [131]. Adicionalmente, un trabajo reciente manifestó que por un tiempo de refinado constante, la aportación energética era menor en pulpas de alto rendimiento que en pulpas *kraft* [171]. Esta diferencia se atribuyó a un mayor contenido de finos y fibrilación superficial en la pulpa de alto rendimiento. En un trabajo desarrollado por Spence et al. [125], se concretó la mayor predisposición de una pulpa TMP, respecto a otras pulpas *kraft*, a ser pretratada con pila Valley y tratada con homogeneizador de alta presión. Además de aspectos morfológicos, la composición química también juega un rol importante durante pretratamientos y tratamientos mecánicos [172]. Algunos autores subrayan el papel de la lignina inhibiendo la agregación de las fibrillas [173,174]. Además, la lignina confiere una mayor rigidez a las fibras y las hace más susceptibles al efecto de corte durante los pretratamientos. La hemicelulosa, componente también abundante en pulpas de alto rendimiento, podría actuar como inhibidor de la aglomeración de las fibrillas, contribuyendo así al proceso de desestructuración mecánica [175,176]. Chaker et al. [177] indicaron que contenidos de hemicelulosa alrededor del 25% eran óptimos para maximizar la eficiencia de los tratamientos mecánicos, mientras que en pulpas con contenidos de hemicelulosa cercanos al 12%, dicha efectividad podía reducirse hasta la mitad. Adicionalmente, la hemicelulosa podría contribuir a la adhesión entre fibrillas durante la producción de nanopapeles, logrando un incremento en la estabilidad térmica y propiedades mecánicas [171]. Se concluye que, al menos en términos de composición química y morfología, las pulpas de alto rendimiento pueden ser una materia prima adecuada para la obtención de LCMNF.

1.2 Propiedades y aplicaciones de la nanocelulosa

El interés por los materiales nanocelulósicos se debe principalmente a su baja densidad, elevada superficie específica, excelentes propiedades mecánicas, propiedades barrera, y bajo coeficiente de expansión térmica, además de su carácter sostenible y biocompatible [178]. El conjunto de estas propiedades ha hecho de la NC un nanomaterial con un valioso potencial en sectores como el papelería [179], producción de aerogeles [180], dispositivos electrónicos [181], dispositivos médicos [182], nanocomposites [76], aditivos alimentarios [183] y dispositivos de almacenamiento de energía [184], entre otros.

En pulpas de alto rendimiento, la elevada presencia de lignina puede otorgar propiedades adicionales al nanomaterial. Por ejemplo, la lignina puede conferir estabilidad térmica, propiedades antioxidantes, y propiedades barrera a la luz UV [185]. Li et al. [186] propusieron la fabricación de films de LCMNF (28,6 % de lignina) con propiedades barrera contra la luz UV e ignífugas mejoradas. Wang et al. [187] destacaron el rol de la lignina en la adhesión interfacial y dispersión de unas LCNFs en una matriz plástica de ácido poliláctico, mejorando de esta forma

las propiedades mecánicas del material compuesto. Otros investigadores han infundido en el rol fundamental de la lignina en proveer una mejor compatibilidad con la matriz plástica en nanocompuestos [188]. En otro estudio, Zhang et al. [189] concluyeron que la elevada presencia de lignina en films de almidón termoplástico reforzados con LCNFs (30,6% de lignina *Klason*) proporcionaba un incremento en las propiedades barrera al agua y vapor de agua. Igualmente, Nair et al. [190] demostraron que la lignina proporcionaba una mayor estabilidad térmica a las respectivas LCNFs, en comparación con unas CNFs altamente deslignificadas. En este mismo trabajo, los autores indicaron que los films de LCNFs mostraron unas mejores propiedades mecánicas en condiciones húmedas que las CNFs, debido el carácter parcialmente hidrofóbico de la lignina. En cualquier caso, la lignina, lejos de ser un inconveniente, puede otorgar propiedades interesantes al nanomaterial.

A pesar del amplio abanico posibilidades en múltiples sectores, el sector papelerero se sitúa de forma destacada como el principal consumidor de estos nanomateriales en la actualidad. Según indica un reciente informe de *Future Market, Inc.* [6], el sector papelerero representa el 72% de la demanda actual de materiales nanocelulósicos, con un consumo aproximado de 6998 toneladas por año. Lejos del sector papelerero, se sitúan en segundo y tercero lugar el sector de los nanocomposites (12%) y modificadores reológicos (11%), respectivamente. No solamente esto, sino que además se espera que la demanda de CNFs/CMNFs en el sector papelerero crezca exponencialmente en los próximos años, alcanzado una demanda cercana a las 39000 toneladas en el año 2030, lo cual correspondería a un incremento del 452% respecto el año 2020. La Figura 13 muestra, según datos actualizados del informe de *Future Market Inc.*, los sectores con mayor demanda de materiales nanocelulósicos, y la previsión de la demanda en el sector papelerero en los próximos años.

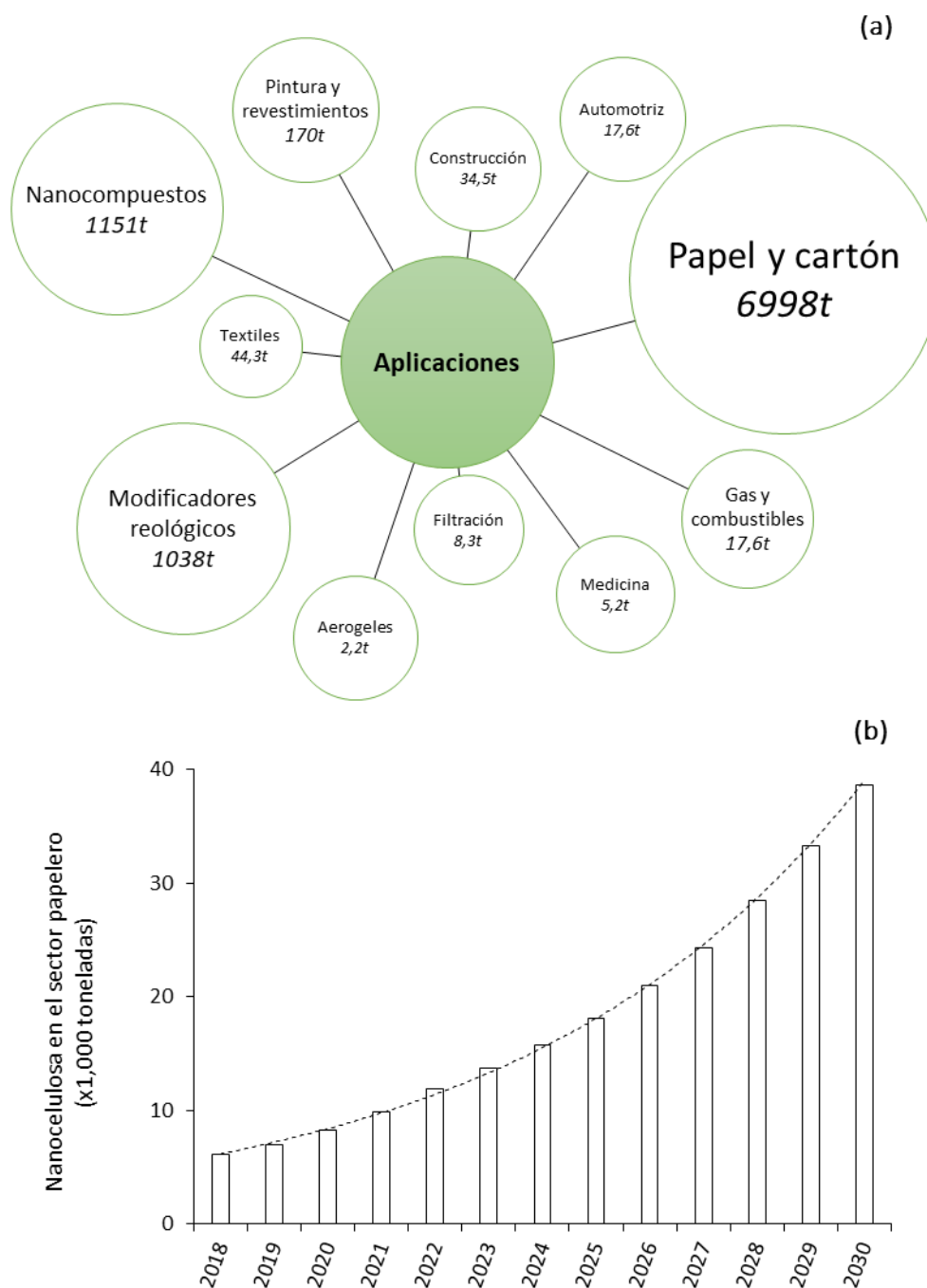


Figura 13. Demanda de materiales nanocelulósicos (a) y previsión de demanda en el sector papelero hasta el año 2030 (b). Datos actualizados según el informe de *Future Market, Inc.* [6]

1.2.1 Materiales nanocelulósicos en el sector del papel y cartón

Tradicionalmente, el desarrollo y mejora de las propiedades del papel se ha conseguido mediante procesos de refinado mecánico [191]. Anteriormente se ha comentado que el refinado mecánico incrementa la superficie disponible y flexibilidad de las fibras, otorgándoles una mayor capacidad de enlace. En cierto modo, el refinado mecánico favorece la formación de un entramado fibroso más resistente y cohesionado [192]. Asimismo, el refinado mecánico

presenta ciertas desventajas, pues disminuye la capacidad de drenaje de la suspensión, aumenta el consumo energético del proceso productivo, y disminuye la resistencia al desgarro [193]. Adicionalmente, el refinado deteriora físicamente las fibras, lo cual provoca que estas no puedan desarrollar por completo sus propiedades en los futuros ciclos de reciclado [194]. Otras metodologías habituales para mejorar las prestaciones del papel se basan en la adición de agentes de resistencia en seco [195], entre los cuales destacan polímeros naturales como el almidón catiónico (AC) y polímeros sintéticos como la poliacrilamida catiónica (CPAM) [196] y la polivinilamina (PVA) [197].

La NC representa una alternativa atractiva a los métodos convencionales para seguir manteniendo, incluso mejorando, los estándares de calidad en el papel. El interés en la utilización de la NC en el sector papelero recae principalmente en su capacidad de refuerzo [132], aunque también es posible mejorar las propiedades barrera, lo cual es especialmente interesante para productos de *packaging* alimentario [78]. Los beneficios que puede aportar la NC en este sector se atribuyen principalmente a su elevada superficie específica, lo cual le otorga un alto potencial de enlace con las fibras papeleras y por lo tanto explica su capacidad de refuerzo [198]. Adicionalmente, debido a la naturaleza nanométrica de la NC, esta es capaz de ocupar las porosidades del papel y por lo tanto puede ejercer de barrera contra el aire, oxígeno, vapor de agua, e incluso agua [199]. Cabe recalcar que los beneficios que pueden aportar estos nanomateriales en términos de propiedades barrera se consiguen normalmente aplicándolas superficialmente sobre el papel en forma de *coating*, en lugar de aplicándolas en masa [179].

Numerosos estudios han constatado el potencial de la NC para mejorar las propiedades mecánicas y barrera del papel [200,201]. Por ejemplo, Petroudy et al. [202] describieron un incremento significativo en la resistencia de un papel basado en fibras de bagazo tras la adición de un 1% de CMNF, junto con un 0,1% de CPAM (actuando como agente de retención). En otro estudio desarrollado por Su et al. [203], los autores constataron que la adición de CMNFs en un papel *kraft* contribuía más a las propiedades mecánicas y barrera del mismo que los procesos de refinado mecánico convencionales. La capacidad de refuerzo de la NC también ha sido probada en pulpas de alto rendimiento. Eriksen et al. [78] obtuvieron incrementos de hasta el 34% en la resistencia de un papel de TMP tras la adición de un 4% de CMNFs. En este mismo estudio, los autores indicaron que el proceso de fibrilación *grinding* producía CMNFs con un 13% menos de capacidad de refuerzo que unas CMNFs homogenizadas a alta presión. Como se ha mencionado, el proceso *grinding* daña la pared celular de las fibrillas de forma más contundente que otros procesos de fibrilación, lo cual repercute en la capacidad de refuerzo del nanomaterial.

En lugar de aumentar la resistencia del papel, la NC también puede ser aplicada con el objetivo de reducir el gramaje del papel sin comprometer sus prestaciones mecánicas, lo cual es especialmente interesante desde una perspectiva económica [204]. En este contexto, las fibras papeleras suelen representar alrededor del 60% del coste total del proceso productivo del papel, de modo que reduciendo el gramaje del papel se estaría contribuyendo a la economía del proceso [205]. Esta estrategia también podría proporcionar una versión más ligera de los

productos de papel comerciales. En esta línea, Zambrano et al. [206] apuntaron en un reciente informe que la adición de CMNFs en papel podría reducir hasta un 20% el coste de producción (equivalente a 149USD por tona de papel producido), sin afectar negativamente a las prestaciones del papel. En cualquier caso, reducir el consumo de fibras naturales es una tendencia creciente en el sector papelero durante los últimos años [207].

Es importante recalcar que, si bien la producción de CMNFs/LCMNFs a través de procesos puramente mecánicos genera una cantidad menor de nanofibrilación que otros grados de NC (p. ej. CNFs-TEMPO, CNF-enz.), esto no necesariamente limita su capacidad de refuerzo en el papel. Por ejemplo, en un trabajo reciente se indicó que un 3% de CMNFs con un rendimiento de nanofibrilación del 21 %, incorporadas sobre hoja de papel *kraft*, producían un incremento en la resistencia del papel del 71% [82]. En otro estudio, unas LCMNFs (22% de lignina *Klason*) producidas mecánicamente exhibieron una capacidad de refuerzo en el mismo orden que unas CNFs-TEMPO y unas CNFs-enz. [117]. En la misma línea, unas CMNFs producidas mediante refinado mecánico y HPH, con un rendimiento de nanofibrilación del 5,6%, presentaron una capacidad de refuerzo superior que unas CNFs-TEMPO al ser aplicadas sobre una pulpa reciclada. Aunque aquellos grados de NC de “menor calidad” y con bajos contenidos de nanofibrilación no estén aparentemente limitados por su capacidad de refuerzo, si lo están aquellos que contienen lignina (LCNF/LCMNF) debido al cambio de color que generan sobre el papel. Tarrés et al. [176] informaron que tras añadir un 3% de LCMNFs (8,42% de lignina *Klason*) sobre una pulpa *kraft* blanqueada de eucalipto, el grado de blancura disminuía desde 87 hasta aproximadamente 76-77%. El efecto producido por la lignina sobre el color del papel normalmente limita o simplifica el uso de las LCNFs/LCMNFs a grados de papel de línea marrón, entre los cuales se encuentran las fibras recicladas, fibras *kraft* no blanqueadas, e incluso fibras de alto rendimiento.

A parte del potencial como agente de refuerzo, la NC también permite mejorar la calidad del proceso de impresión mediante el control del *linting* [208]. El *linting* se define como la tendencia de un papel a que se desprendan o separen parte de sus componentes al entrar en contacto con la tinta durante el proceso de impresión. Song et al. [209] demostraron que la adición de CMNFs en un papel de TMP reducía la tendencia al *linting*, además de mejorar sus prestaciones mecánicas. La capacidad de la NC para atenuar el fenómeno del *linting* también se ha descrito en papeles reciclados. De hecho, el control del *linting* en papeles reciclados es particularmente interesante, pues estos suelen presentar elevados contenidos de cargas minerales, las cuales acentúan la tendencia de *linting* [210]. Cabe mencionar que el uso de cargas minerales en papeles reciclados es una técnica recurrente en el sector papelero para reducir los costes de producción y mejorar propiedades como la opacidad [211].

A parte de los beneficios técnicos, es importante resaltar las ventajas medioambientales que puede aportar la NC en la industria papelera. El principal beneficio medioambiental derivado de la aplicación de la NC nace de su carácter biobasado, renovable, biodegradable y reciclable, lo cual contribuye a un sistema de producción más sostenible y circular [212]. En este

sentido, la NC sería una alternativa atractiva a los agentes de resistencia sintéticos como las poliacrilamidas. Adicionalmente, su aplicación en forma de *coating* podría servir para sustituir polímeros sintéticos actualmente empleados como agentes barrera. Esto contribuiría a la producción de *packaging* más sostenible, simplificando también los procesos de reciclaje de los productos papeleros [213].

Históricamente, incluso no considerando la NC como aditivo, la industria papelera ha gozado de una buena reputación en cuanto a circularidad de los recursos, un sector en el cual reciclar ha devenido una práctica creciente y cada vez más instaurada durante los últimos años [214]. Por ejemplo, en Europa, la tasa de reciclaje de los productos de papel ha incrementado notablemente en los últimos años, desde un 51,8% en el año 2000, hasta un 73,9% en el año 2020. Esta tendencia ha provocado que en Europa, las fibras recicladas representen aproximadamente el 50% de las composiciones fibrosas en la industria de papel. Aproximadamente el 78% de estas fibras recicladas se destinan a productos de *packaging*, un ejemplo representativo del cual sería el cartón corrugado. El cartón corrugado se compone por dos láminas externas lisas de papel *testliner*, y una capa interna ondulada de papel *fluting*, según muestra la Figura 14.

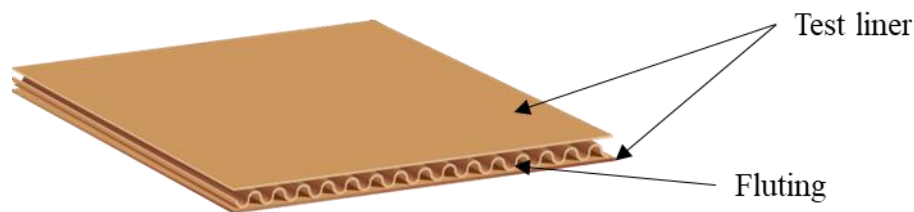


Figura 14. Cartón corrugado compuesto por dos capas externas de *testliner* y una interna ondulada de *fluting* [215]

Uno de los factores que obstaculiza una mayor tasa de reciclaje es el deterioro gradual que sufren las fibras tras las sucesivas etapas de reciclaje, finalmente traducido en una disminución de las propiedades físico-mecánicas del papel [216]. Es por este motivo que uno de los retos pendientes en el sector papelerero es el de la mejora de la calidad de los productos reciclados. Tradicionalmente, este deterioro se ha remediado mediante la combinación de las fibras recicladas con fibras de mayor calidad (*kraft*), procesos de refinado mecánico, adición de agentes de resistencia en seco, o tratamientos de biorefinado [216]. Asimismo, la adición de NC en los productos reciclados se vislumbra como una opción interesante para mantener, incluso mejorar, las propiedades del papel reciclado.

Como contrapunto, la NC, debido a su naturaleza nanométrica y aniónica, suele presentar problemas de retención durante los procesos de filtrado [217]. Por este motivo, se recomienda el uso de agentes de retención para promover las interacciones entre la NC y las fibras papeleras, consiguiendo así retener el nanomaterial en la estructura del papel durante el filtrado [218]. No obstante, un único agente de retención puede no ser suficientemente efectivo. Por ejemplo, en el caso que la dosificación de agente de retención sea baja, es posible que no se retenga el nanomaterial. Por lo contrario, altas dosificaciones del agente de retención pueden ocasionar la

formación de flóculos en el papel y afectar a su uniformidad [219]. Por este motivo, se recomiendan los sistemas de retención duales, generalmente basados en polielectrolitos catiónicos y micro/nano partículas aniónicas, con el objetivo de controlar la floculación, la velocidad de drenaje, optimizar la retención, y mantener una buena formación [208]. Entre los polielectrolitos catiónicos más frecuentes se encuentran el AC, la CPAM, la PVA, y el chitosán (CH), mientras que las micro/nano partículas aniónicas más comunes son la bentonita y la nanosílice (NS) aniónica. El sistema de retención dual ha resultado satisfactorio en varios estudios [208]. Merayo et al. [218] utilizaron un sistema dual basado en CPAM y bentonita aniónica, junto con un 1,5% de CNFs, obteniendo un incremento del 31% en la resistencia del papel, y una disminución del 25% en la velocidad de drenaje. No obstante, hasta el momento, el sistema de retención dual que podría definirse como el más efectivo concierne la combinación de AC y NS [220]. Yousefhashemi et al. [220] explicaron que la combinación AC-NC, en presencia de un 3% de LCNF (15,8% de lignina, diámetros entre 10 y 80 nm), proporcionaba un incremento del 57% en la resistencia del papel, sin comprometer la drenabilidad de la suspensión. Tarrés et al. [108] aplicaron un 0,5% de AC y 0,8% de NS, en un papel reciclado reforzado con un 1,5% de CNFs-TEMPO, constatando un incremento del 41% en la resistencia y sin graves efectos sobre la capacidad de drenaje.

1.2.2 Estrategia de *masterbatch* para la comercialización de las LCMNF

El pleno desarrollo industrial de la NC debe afrontar el desafío de los elevados costes de transporte de unas suspensiones acuosas altamente diluidas. Para reducir el volumen de agua transportado, los procesos de secado y redispersión se han descrito como claves para que la comercialización de estos nanomateriales sea económicamente viable [221]. No obstante, durante los procesos de secado los materiales nanocelulósicos tienden a agregarse irreversiblemente, provocando que durante la posterior etapa de redispersión en medio acuoso estos no sean capaces de recuperar su estado morfológico inicial. Dicha agregación irreversible de las fibrillas repercute en sus propiedades físicas y mecánicas, disminuyendo igualmente su capacidad de refuerzo. Cabe destacar que la agregación de las fibrillas puede ser aún más acentuada en los grados de NC altamente deslignificados debido una mayor exposición de los grupos hidroxilos presentes en la celulosa. Además, los grados de CNF altamente nanofibrilados poseen una mayor superficie específica y, por lo tanto, tienden a agregarse más fácilmente durante los procesos de secado [222]. Consecuentemente, uno podría esperar que el fenómeno de agregación fuera menos contundente en grados de LCMNF con altos contenidos de lignina y bajos rendimientos de nanofibrilación.

Algunos estudios dan a conocer posibles estrategias para la recuperación de las propiedades originales de la NC tras procesos de secado-redispersión. Por lo general, estos métodos procuran la interrupción u obstaculización de los puentes de hidrogeno formados entre fibrillas tras el proceso de secado, de tal modo que la agregación producida pueda revertirse al redispersar el nanomaterial en medio acuoso [222]. Para conseguirlo, se suele modificar superficialmente las

fibrillas [223], o también incorporar cargas aniónicas solubles en la suspensión [224]. Por ejemplo, Butchosa et al. [225] consiguieron unas CNFs completamente redispersables en agua a través de la adsorción superficial de un 2,3% de carboximetilcelulosa, seguido por una etapa de incubación a 121 °C. Fairman et al. [226] incorporaron un surfactante catiónico (Bromuro de hexadeciltrimetilamonio “CTAB”) a la suspensión de CNFs para mejorar la redispersión del nanomaterial. El aditivo contribuyó a la redispersión, aunque fue imposible recuperar por completo la morfología inicial del nanomaterial. Jiang et al. [227] evaluaron la redispersión de unas CNFs-TEMPO mediante la sustitución de un 10% del medio acuoso por una disolución de tert-butanol (t-BuOH). Los autores destacaron la utilidad del t-BuOH para interferir en la formación de enlaces de hidrogeno entre fibrillas e incrementar la distancia entre superficies. De un modo más simple, Missium et al. [228] añadieron cloruro de sodio (NaCl) a una concentración de 10 mM a una suspensión de CNFs. El estudio demostró la efectividad de los iones procedentes del NaCl para debilitar los enlaces de hidrogeno entre fibrillas y mejorar la etapa de redispersión. Por otro lado, la adición de un 0,5% de polivinilo de alcohol fue estudiado por Velasquez-Cock et al. [229] con el objetivo de obstaculizar la agregación entre fibrillas. Los autores concluyeron que mediante la adición de polivinilo de alcohol, la superficie específica de las CNFs no variaba ostensiblemente tras el proceso de secado-redispersión. De forma más elaborada, Eyholzer et al. [223] produjeron unas CNFs en forma de polvo completamente redispersables mediante un proceso de microfluidización más carboximetilación, seguido por un cambio de solvente (hacia isopropanol/etanol), y un proceso de liofilización.

Cabe recalcar que, aunque muchos de los estudios citados ofrezcan una alternativa técnicamente sólida y efectiva para recuperar completamente, o casi por completo, la morfología inicial del nanomaterial, la mayoría de estos procesos son económicamente inviables desde una perspectiva industrial [222]. Además, estos procesos añaden una capa de complejidad al proceso productivo, y en algunos casos permanece la duda de si el aditivo en cuestión ha podido ser eliminado de la suspensión. Debido las dificultades planteadas, algunos autores apuestan por un sistema de producción y aplicación *in situ*, evitando así la etapa de transporte y todas las dificultades que conlleva [205]. Por ejemplo, Balea et al. [230] evaluaron un sistema de producción *in situ* de CNFs-TEMPO para su aplicación directa sobre una pulpa reciclada, concluyendo que el proceso era técnica y económicamente viable. Otros productores de papel, por ejemplo, *Nippon Paper* y *Stora Enso*, también optan por un sistema de producción y aplicación *in situ* de CNFs/CMNFs [205]. Aunque esta sea una visión entendible, al menos a corto plazo, es necesario buscar alternativas que permitan una comercialización efectiva de estos nanomateriales.

Una alternativa innovadora a los procesos de secado-redispersión, y procesos de producción y aplicación *in situ*, es la que se detalla a continuación. La propuesta planteada se fundamenta en dos pilares. En primer lugar, se introduce el concepto de *masterbatch*, un término ampliamente reconocido en el sector del plástico. Un *masterbatch* se define como una mezcla concentrada y/o portadora de algún aditivo. El *masterbatch*, al combinarse con otros materiales, genera un producto con una concentración menor del aditivo en cuestión. En el

sector del plástico, los *masterbatches* se emplean como un método fácil y efectivo de agregar color o impartir otras propiedades a un plástico. La calidad de un *masterbatch* normalmente se evalúa por la capacidad de dicho aditivo a ser dispersado correctamente a través del material de soporte (*carrier*). Por este motivo, se considera crucial que el *carrier* sea afino al aditivo para proporcionar una buena compatibilidad entre ambos, y así el *masterbatch* pueda desempeñar adecuadamente su función.

El segundo concepto de la propuesta planteada se basa en la combinación de distintas pulpas durante la producción de papel. Como se ha mencionado anteriormente, la combinación de diferentes pulpas es una técnica recurrente durante la producción de papel para modificar/mejorar las prestaciones del producto final. Por ejemplo, se pueden mezclar pulpas de madera dura con pulpas de madera blanda [231], o una pulpa reciclada con una virgen [232], o pulpas de madera con pulpas de otras plantas [233], e incluso pulpas de alto rendimiento con pulpas químicas [234].

Considerando los conceptos de *masterbatch*, y combinación de diferentes pulpas durante el proceso productivo de papel, se podría desarrollar una metodología dividida en dos etapas. La propuesta se ilustra en la Figura 15.

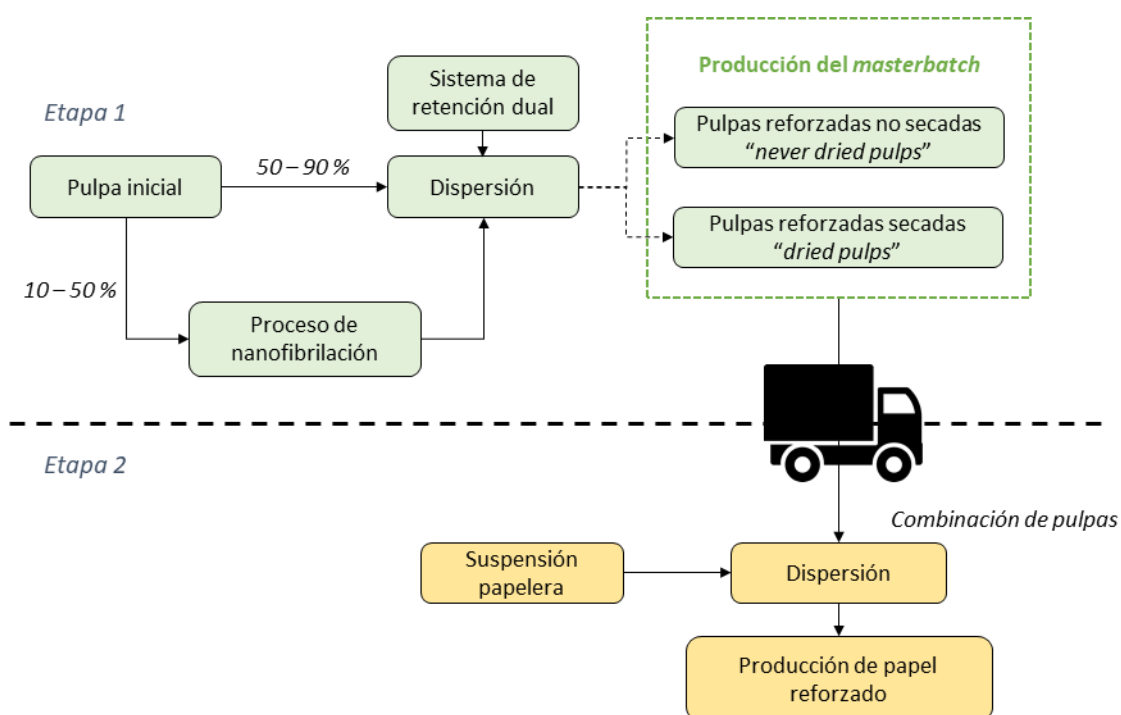


Figura 15. Propuesta de adición de LCMNFs mediante la propuesta de *masterbatch* en una pulpa reciclada

En la etapa 1, una fracción de la pulpa inicial, entre el 10 y 50%, se destina a la producción de NC (pretratamiento más desintegración mecánica). La fracción (micro)nanofibrilada se devuelve a la línea principal y se dispersa con la pulpa restante, junto con un sistema de retención dual, preferiblemente basado en AC y NS. La mezcla resultante se destina a un proceso de filtración más prensado, alcanzando consistencias cercanas al 40-50% (pulpas reforzadas no

secadas “PRNS”), y opcionalmente a una etapa de secado, para lograr consistencias superiores al 90% (pulpas reforzadas secadas “PRS”). Mediante la producción de pulpas PRNS se pretende, en la medida de lo posible, reproducir las pulpas de mercado *never-dry pulps*, con consistencias alrededor del 45%, mientras las PRS reproducirían las *dried pulps*, donde las consistencias son superiores al 85%. Los PRNS/PRS actuarán como *masterbatch* y podrán ser comercializadas y transportadas hasta el punto de aplicación (etapa 2), de la misma manera que las pulpas de mercado *never-dried* y *dried*.

Desde una perspectiva técnica, el uso de pulpas *never-dried* es recomendable ante las *dried*. Esto es debido al fenómeno de hornificación que sufren las fibras lignocelulósicas tras procesos de secado intensivos (hasta contenidos de humedad del 5 y 10%), lo cual atañe principalmente a las *dried pulps* [235]. El fenómeno de hornificación fue inicialmente introducido y explicado en el año 1944 por Jayme, G. [236]. En este estudio, el autor declaró que la hornificación de las fibras papeleras provocaba una reducción en la disponibilidad de los grupos hidroxilos de las fibras, una menor capacidad de absorción de agua (*swelling*), y una disminución en la flexibilidad de las fibras, lo cual globalmente se traducía en una pérdida en las propiedades físico-mecánicas. De acuerdo con Brancato et al. [237], el fenómeno de hornificación se explicaría por el cierre irreversible de los poros y la agregación irreversible entre (micro)fibras, las cuales se encuentran antes del secado formando puentes de hidrogeno con las moléculas de agua. El fenómeno de hornificación es más acentuado en las pulpas químicas que en las de alto rendimiento. Este se debe a que la deslignificación durante el pulpeado químico genera una mayor porosidad en las fibras. Adicionalmente, la elevada presencia de celulosa en pulpas químicas contribuye a la exposición de los grupos hidroxilos, y por lo tanto incrementa la tendencia de agregación entre fibras [238]. Por otro lado, en pulpas de alto rendimiento, la lignina y hemicelulosa podrían actuar como inhibidores de la coalescencia entre fibras. En este sentido, Oksanen et al. [239] constataron que la presencia de hemicelulosa reducía notablemente los efectos de la hornificación en las *dried pulps*. En esta misma dirección, algunos estudios declaran que la hornificación en pulpas de alto rendimiento, con elevados contenidos de lignina y hemicelulosa, no es tan contundente como en pulpas químicas [238,240].

Aparentemente, la producción de pulpas PRNS (*never-dried pulps*) sería una opción técnicamente más atractiva que las PRS (*dried pulps*). No obstante, la producción de *dried pulps* ofrece la posibilidad de prevenir el crecimiento biológico típico en *never-dried pulps*, reducir los costes de transporte (menor cantidad de agua transportada), y afrontar mejor los retos de almacenamiento en las empresas [241]. Igualmente, desde una perspectiva medioambiental, la menor cantidad de agua transportada contribuiría a la reducción en las emisiones contaminantes. En cualquier caso, sería necesario realizar un balance técnico-económico-medioambiental para discernir entre el uso de pulpas PRS y PRNS.

En la etapa 2 de la Figura 15, las PRNS/PRS altamente cargadas con el nanomaterial, actuarán como *masterbatch* y se combinarán, en las proporciones adecuadas, con una suspensión papelera durante el proceso productivo de papel. En estudios anteriores se ha demostrado que la adición en masa de un 3% de NC incrementa sustancialmente las

propiedades mecánicas del papel, sin comprometer excesivamente la drenabilidad de la suspensión [242,243]. A título de ejemplo, mediante la estrategia de *masterbatch*, sería necesaria la combinación de un 6% (en base seca) de las pulpas PRNS/PRS cargadas con un 50% del nanomaterial, con un 94% de la pulpa papelera. En cierto modo, el objetivo es que el nanomaterial contenido en el *masterbatch* se diluya en la suspensión papelera. La propuesta planteada se construye sobre las siguientes hipótesis:

- El *masterbatch*, al combinarse en las proporciones adecuadas con una suspensión papelera, actuará como un eficiente agente de refuerzo. El *carrier* y nanomaterial presentarán una buena afinidad química debido a su misma procedencia. El empleo de pulpas de alto rendimiento contribuirá a atenuar los efectos causados por la hornificación en las pulpas PRS. Los procesos de fibrilación enteramente mecánicos que den lugar a una cantidad baja de nanofibrilación en el nanomaterial, contribuirán a la dispersión de este dentro del *masterbatch*.
- La propuesta planteada tendrá un impacto positivo en términos económicos y medioambientales, especialmente sobre la etapa de transporte, mientras que en términos técnicos se espera una respuesta similar o ligeramente inferior a la que se podría obtener mediante la adición directa del nanomaterial en la suspensión papelera.

1.3 Parametrización y monitorización de los procesos de fibrilación

A pesar de las excelentes prestaciones físico-mecánicas y el gran potencial en múltiples sectores, todavía existen varios factores que limitan el desarrollo industrial de los procesos de producción de materiales nanocelulósicos. Entre estos factores, como se ha discutido en el apartado anterior, existen las dificultades en el transporte de unas suspensiones altamente diluidas, además de los procesos ineficientes de secado. Otro factor que debe tenerse en consideración es la falta de un sistema de caracterización rápido, eficaz, y económico capaz de monitorizar o mantener un seguimiento global sobre el proceso productivo, durante la etapa de pretratamiento (mecánico, enzimático o químico) y fibrilación.

Algunos pretratamientos permiten ser monitorizados de forma relativamente eficaz mediante parámetros de caracterización. Por ejemplo, el pretratamiento TEMPO se puede monitorizar evaluando la cantidad de grupos carboxilos formados [244]. En este sentido, Levanic et al. [245] lograron mantener un control sobre el proceso de oxidación TEMPO a través de la cantidad de grupos carboxilos formados en la celulosa. Otros estudios revelan la posibilidad de monitorizar el nivel de oxidación durante la reacción TEMPO a través de la cantidad consumida de NaClO (agente oxidante), la cual se podría determinar mediante iodometría o espectroscopia UV-vis [246]. Incluso sería posible monitorizar el proceso de oxidación TEMPO a través de la cantidad de NaOH requerida para mantener el pH en un valor constante de 10 [247]. Como se ha comentado, la adición de NaOH durante la oxidación TEMPO es necesaria debido a

formación de grupos carboxilos, los cuales acidifican la suspensión. Otros pretratamientos químicos, como por ejemplo los de cationización, permiten ser monitorizados a través del grado de sustitución. Saini et al. [248] controlaron una reacción de cuaternización (cationización mediante amonios cuaternarios) en unas fibras, antes de ser procesadas mediante *grinding*, a través del grado de sustitución.

Para monitorizar o controlar los pretratamientos de refinado mecánico, generalmente se opta por parámetros medidores de la velocidad de drenaje de la suspensión como, por ejemplo, el grado *Schopper-Riegler* (°SR) o *Canadian Standard Freeness* (CSF) [249]. Ambos parámetros pueden ser fácilmente determinados e incluso convertidos entre ellos. De hecho, en la industria papelera, los procesos de refinado han podido ser tradicionalmente monitorizados mediante los parámetros °SR y CSF [250]. Otra forma de monitorizar el refinado mecánico sería a partir del parámetro *Water Retention Value* (WRV), el cual evalúa la cantidad de agua retenida químicamente por las fibras. Las relaciones establecidas entre el nivel de refinado, la velocidad de drenaje, y el WRV fueron estudiadas por Banavath et al. [251]. A diferencia de los pretratamientos mecánicos y químicos, los enzimáticos pueden ser más complicados de monitorizar debido a la compleja actividad de las enzimas, y la diversidad de enzimas disponibles en el mercado.

No obstante, el reto es aún mayor al intentar establecer un sistema de monitorización durante el proceso de fibrilación mecánico, por ejemplo, en el HPH. Estas dificultades se deben principalmente a la elevada heterogeneidad morfológica de los materiales nanocelulósicos, los cuales presentan elevados índices de polidispersidad (PDI). El PDI es un parámetro utilizado para cuantificar la heterogeneidad en el tamaño de las partículas, siendo los valores más cercanos a 0 indicadores de una distribución más uniforme en los tamaños [39]. En ciertos casos, los materiales nanocelulósicos presentan valores de PDI cercanos a 0,2, lo cual revelaría una distribución uniforme de tamaños [252]. No obstante, estos PDIs generalmente son propios de CNCs [39], o de CNFs modificadas químicamente y tras sucesivas etapas de HPH [253]. Asimismo, los procesos de fibrilación enteramente mecánicos conllevan PDIs más elevados, con distribuciones de diámetro y longitud más amplias [254]. No solamente esto sino que durante los procesos de fibrilación mecánicos coexisten cambios estructurales y morfológicos variados y difíciles de predecir. Debido a esto, los procesos de fibrilación pueden ser complicados de monitorizar, motivo por el cual normalmente se opta, al menos a escala de laboratorio, por la caracterización del nanomaterial mediante procesos multiparamétricos [255]. Estos procesos permiten obtener un *roster* completo de propiedades en base a parámetros como el rendimiento de nanofibrilación, *Water Retention Value*, transmitancia y técnicas de microscopía electrónica, entre otros [256]. Incluso es posible la obtención de un único indicador de calidad a través de estos procesos multiparámetros. Por ejemplo, Desmaisons et al. [257] elaboraron una metodología para obtener un indicador de calidad de unas CMNFs mediante un proceso de caracterización basado en 4 parámetros distintos. Uno de los parámetros utilizados por el autor requería la producción de nanopapeles para determinar posteriormente sus propiedades

mecánicas. Si bien es cierto que el trabajo es consistente, la producción de nanopapeles requiere tiempo y, además, los resultados pueden verse afectados por el factor humano.

Otra posibilidad sería la caracterización del nanomaterial a partir de un único parámetro, lo cual permitiría un método de monitorización más rápido. Algunos autores proponen el uso de técnicas de observación microscópica, principalmente microscopía electrónica (Barrido "SEM" y Transmisión "TEM") y de fuerza atómica (AFM), con el objetivo de determinar el grado de fibrilación y dimensiones de las nanofibras [258]. No obstante, el análisis de nanofibras mediante técnicas de microscopía puede ser un proceso lento, tedioso y costoso. Alternativamente, se podría implementar un sistema automático de adquisición y análisis de imágenes, pero existiera el riesgo de omitir ciertas estructuras relevantes, particularmente las fracciones de menores dimensiones [259,260].

De una forma más simple, Gu et al. [261] propusieron el WRV como parámetro de monitorización del grado de fibrilación para unas CMNFs (tratadas mediante refinado mecánico más *grinding*). Como se ha mencionado, el WRV ha sido tradicionalmente usado en el sector papelerero para controlar los procesos de refinado mecánico en fibras micrométricas. En este estudio, los autores dan un paso más y sugieren la capacidad del WRV como parámetro de monitorización del grado de fibrilación durante la producción de CMNFs. Los autores sostienen que la evaluación del grado de fibrilación mediante el parámetro WRV es consistente con las imágenes SEM proporcionadas de las CMNFs. Adicionalmente, los autores presentan una metodología más fiable de determinación del WRV mediante el uso de una membrana de 0,1 μ m de poro, y una centrifugación más moderada de 3000g durante 15min. Esta propuesta se debe a que aplicando el equipamiento y metodología usual de determinación del WRV, existe el riesgo de perder las nanopartículas a través de la membrana [262]. Este riesgo se acentúa en grados de NC altamente nanofibrilados, lo cual provoca que el WRV pueda carecer de fiabilidad y reproducibilidad, y que sea necesario adecuar o modificar las condiciones del ensayo para materiales nanocelulósicos [263]. Por otro lado, como se describe en la presente tesis doctoral, la elevada sensibilidad del WRV a variaciones en la composición química podría simplificar su uso como parámetro de monitorización a pulpas químicas, siendo no aplicable en pulpas de alto rendimiento [264]. Además, la determinación del WRV requiere de una gravimetría a posteriori para determinar el peso seco del nanomaterial retenido en la malla, lo cual demora el proceso de caracterización.

Hasta el momento, el método de monitorización con mayor potencial se ha basado en la determinación de la transmitancia de la suspensión [255]. Brevemente, aquellas partículas por debajo de un cierto tamaño se opondrán menos el paso de la luz, resultando en valores de transmitancia más elevados. Por este motivo, algunos autores relacionan el grado de fibrilación en materiales nanocelulósicos con su transmitancia [258]. La transmitancia se puede medir en films [175] o sobre la misma suspensión [259]. En este último caso, la suspensión se diluye hasta el 0,1% y se introduce en cubetas de cuarzo, donde se mide la transmitancia mediante espectrofotometría UV-Vis en el rango de longitud de onda comprendido entre 400 y 800nm

[108]. Cabe recalcar que los valores de transmitancia pueden variar ostensiblemente en función del contenido de lignina [265]. En este sentido, Li et al. [266] informaron que la lignina era capaz de absorber la luz a través de sus grupos cromóforos, por lo tanto reduciendo la transmitancia. La turbidez también se podría emplear, como método espectroscópico, para evaluar el grado de fibrilación. Tradicionalmente, la turbidez se ha aplicado al sector papelero para evaluar la calidad de las aguas residuales de proceso a través de la cantidad de partículas en suspensión [267]. En este sentido, la transmitancia y turbidez se fundamentan en principios similares, incluso es posible relacionarlas directamente entre ellas. Ambos parámetros, transmitancia y turbidez, fueron correlacionados con el rendimiento de nanofibrilación en un estudio desarrollado por Moser et al. [258]. Adicionalmente, Chinga-Carrasco [259] constató en un reciente estudio, en el cual revisaba distintos métodos ópticos de caracterización de la NC, el potencial de la transmitancia para monitorizar el grado de fibrilación.

En la presente tesis se proponen dos sistemas de monitorización para el proceso productivo de LCMNFs. El primero a través del parámetro de demanda catiónica para controlar el grado de fibrilación durante las etapas de refinado y HPH, permitiendo así un control global sobre el proceso productivo. En segundo lugar, se sugiere la evaluación del comportamiento reológico de las suspensiones homogenizadas como método de monitorización fácilmente adaptable al proceso de producción, y con la capacidad de proporcionar información útil sobre el estado morfológico del nanomaterial.

1.3.1 Demanda catiónica (CD) y superficie específica (SSA)

Los grupos aniónicos, hidroxilos y carboxilos, otorgan a las fibrillas una carga superficial negativa [268]. Históricamente, la carga superficial ha desempeñado un papel importante en el sector papelero para controlar la retención de partículas coloidales, tales como finos y cargas minerales, mejorar los procesos de drenaje y optimizar la adición de agentes de resistencia en seco y en húmedo [269]. Igualmente, la carga superficial puede afectar a la flexibilidad de las fibrillas y al desarrollo de las propiedades del papel [270]. Otros estudio indican que fenómenos como la hidrofiliidad y capacidad de hidratación (*swelling*) de las fibras, están en parte gobernados por la carga superficial [271]. El interés en la carga superficial de las fibras también se observa durante los procesos de refinado mecánico, durante los cuales se generan elevadas cantidades de finos, y la superficie de las fibras aumenta, afectando así a la carga superficial [272,273].

Con el objetivo de determinar la carga superficial, también conocida como demanda catiónica (CD), la valoración potenciométrica con polielectrolitos es uno de los métodos más empleados [269]. Esta valoración suele realizarse por retroceso, es decir, se añade una cantidad en exceso y conocida de polielectrolito catiónico en la suspensión, el exceso del cual es valorado con un polielectrolito aniónico mediante un detector de carga de partículas [274]. También es posible la utilización de un indicador en lugar de un detector de cargas, para indicar la neutralización del exceso de polielectrolito catiónico [275]. Para la valoración, es preferible utilizar polielectrolitos de alto peso molecular. Por ejemplo, en anteriores estudios, Winter et

al. [276] y Wågberg et al. [277] emplearon cloruro de polidialildimetilamonio (PolyDADMAC) de alto peso molecular como polielectrolito catiónico, aunque también son frecuentes polielectrolitos como el bromuro de hexadimetrina, el 3,6-ionene, y el metil glicol quitosano [278]. El exceso de PolyDADMAC resultante de la valoración puede determinarse mediante polielectrolitos aniónicos tales como polivinilo sulfato potásico (PVSK) [279] o polietileno sulfonato sódico (Pes-Na) [280]. Brevemente, la estructura del monómero de PolyDADMAC se detalla en la Figura 16, indicando también las distancias interatómicas y ángulos aproximados entre enlaces.

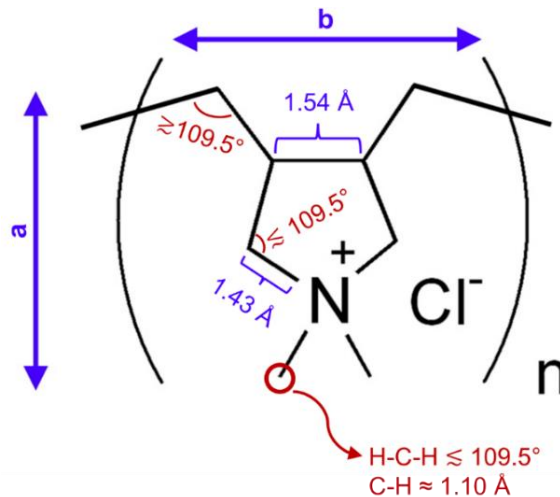


Figura 16. Estructura del monómero de PolyDADMAC, distancias interatómicas, y ángulos de enlaces aproximados. La distancia "a" es 5,43 Å, mientras la "b" es 4,85 Å [281]

El PolyDADMAC es un homopolímero lineal cuyos monómeros contienen un amonio cuaternario. Durante la valoración potenciométrica, el PolyDADMAC se adsorbe superficialmente sobre las fibrillas mediante fuerzas de Van der Waals con los grupos hidroxilos, y asimismo interacciona iónicamente (ion – dipolo) con los grupos carboxilos. Dichas interacciones entre el PolyDADMAC y los grupos aniónicos en la superficie de la fibra se ilustran en la Figura 17.

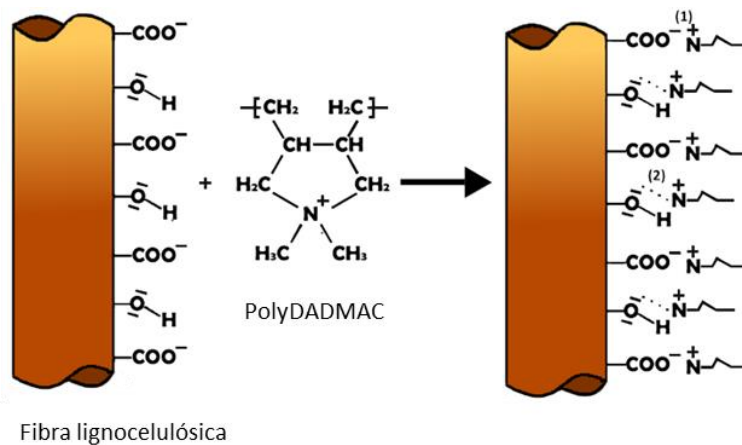


Figura 17. Intercambio iónico (1) y fuerzas de Van der Waals (2) entre el PolyDADMAC y los grupos aniónicos en la superficie de la fibra [281]

El interés en determinar la CD en suspensiones papeleras se ha trasladado, mediante un procedimiento similar, en el sector de los materiales nanocelulósicos como parámetro de caracterización [255]. Por ejemplo, Hassan et al. [282] determinó la carga superficial de unas CNFs pretratadas enzimáticamente mediante un detector de cargas Müttek, y una disolución de PolyDADMAC $2,97 \cdot 10^{-4} \text{M}$, obteniendo valores alrededor de $150 \mu\text{eq/g}$. La metodología también se ha aplicado a aquellos grados de NC más fibrilados. Por ejemplo, en unas CNFs pretratadas mediante oxidación TEMPO, la carga superficial determinada mediante valoración potenciométrica por retroceso, usando como polielectrolitos PolyDADMAC y Pes-Na, fue de unos $1000 \mu\text{eq/g}$. Cabe recalcar que en aquellos pretratamientos en los cuales se incorporen cargas superficiales (p. ej. grupos carboxilos durante oxidación TEMPO), la CD puede fluctuar significativamente. A título de ejemplo, se observó que para unas CNFs-TEMPO pretratadas a diferentes intensidades de 5, 10 y 15 mmol de NaClO/g, los valores de CD variaban desde 1174 hasta $2239 \mu\text{eq/g}$ [108]. Algo similar sucede en aquellas CNFs pretratadas mediante reacciones de cationización. Por ejemplo, unas CNFs sometidas a un pretratamiento de cuaternización y seguidamente HPH, resultaron en una carga superficial positiva [283]. Dicha influencia no se observa en pretratamientos enzimáticos o mecánicos, pues no se modifica químicamente la superficie de las fibras.

La carga superficial podría ser representativa de la superficie específica (SSA) del nanomaterial, y aparentemente de su nivel de desestructuración, lo cual sugiere la utilidad del parámetro de CD como parámetro de monitorización del proceso de fibrilación. Cabe mencionar que la CD no está estrechamente influenciada por el contenido de lignina de la muestra, como si lo están parámetros como el WRV y la transmitancia. Por ejemplo, Bhardwaj [280] informó que la CD de unas fibras lignocelulósicas (valoración por retroceso con PolyDADMAC y Pes-Na) no variaba significativamente, situándose alrededor de $50 \mu\text{eq/g}$ para un rango de número *Kappa* entre 40 a 105. Aunque el contenido de lignina no sea un factor predominante, hay otras variables que considerar durante el análisis de la CD. En primer lugar, se asume que el peso molecular del polielectrolito jugará un papel clave en su capacidad de difusión y penetración a través de las fibrillas lignocelulósicas [284,285]. Por ejemplo, Zhang et al. [286] indicaron que los PolyDADMAC de bajo peso molecular (entre 7,5 – 15 kDa) podían penetrar a través de la estructura interna mediante mecanismos de difusión, además de los poros de las fibras, más eficientemente que aquellos PolyDADMAC con pesos moleculares superiores ($> 100 \text{kDa}$), los cuales habitualmente se adsorben en la superficie de las fibras. En la misma línea, otro estudio concluyó que un PolyDADMAC de peso molecular bajo (8,75 kDa) podía alcanzar las superficies internas de la pared celular de las fibras, mientras dos PolyDADMAC de peso molecular medio (48 kDa) y alto (1200 kDa) solamente alcanzaban las superficies externas [287]. Consecuentemente, es de esperar un mayor consumo de polielectrolito catiónico, y por lo tanto valores de CD más elevados, a medida que el peso molecular de este disminuya. No obstante, se acepta que a partir de pesos moleculares superiores a 100 kDa, la influencia del peso molecular del polielectrolito disminuye drásticamente, pues este solamente es capaz de acceder a las cargas más superficiales de las fibras [288]. La adsorción únicamente superficial del

polielectrolito no necesariamente debe ser vista como un inconveniente, pues es posible una mejor representación de los grupos hidroxilos y carboxilos realmente accesibles y disponibles.

A parte del peso molecular, la fuerza iónica y pH del medio son factores que también pueden afectar al análisis de la CD. Ambos factores pueden fluctuar especialmente en circuitos industriales, pues a escala de laboratorio el análisis se realiza en condiciones controladas de pH neutro y medio desionizado. Generalmente se asume que los polielectrolitos en medio desionizado se comportan como polímeros rígidos debido las fuerzas de repulsión electrostáticas entre monómeros. No obstante, un incremento en la fuerza iónica del medio puede afectar a la rigidez del polielectrolito y provocar un cambio conformacional en el mismo, pasando de un estado de barra rígida al enrollamiento aleatorio [289]. Para cuantificar este fenómeno, generalmente se opta por el término de longitud de persistencia, el cual define la distancia a partir de la cual la cadena puede ser considerada como rígida [290]. En este sentido, al disminuir la longitud de persistencia también lo hace la superficie específica efectiva del polielectrolito, requiriendo una mayor cantidad de este para neutralizar las cargas superficiales de las fibras. En el caso particular del PolyDADMAC, Enarsson et al. [291] reportaron que a partir de un 0,1M de NaCl en el medio de análisis se podía observar una diferencia significativa en el consumo de polielectrolito. La alcalinidad del medio también puede afectar a la adsorción del polielectrolito, pues las fibras pueden expandirse o hincharse, promoviendo la difusión del polielectrolito a través de ellas. En cualquier caso, es importante conocer cómo puede variar el consumo de PolyDADMAC, y en definitiva los valores de CD, en función de la fuerza iónica y pH del medio [292].

La determinación de la CD permite estimar numéricamente la superficie específica (SSA) de las fibras lignocelulósicas y/o materiales nanocelulósicos, según se describe en recientes publicaciones del grupo de investigación LEPAMAP-PRODIS [108,293]. La determinación de la SSA a partir de los valores de CD ofrece ciertas ventajas respecto otras técnicas. Por ejemplo, en el sector papelerero, una de las primeras metodologías propuestas para determinar la SSA fue el test de permeabilidad Pulmac [294,295]. No obstante, este test, además de tratarse de una técnica compleja, carece de reproducibilidad y fiabilidad [296]. Otras técnicas para determinar la SSA de las fibras lignocelulósicas consisten en la adsorción de tintes, por ejemplo, azul de metileno o Rojo Congo [297]. Contrariamente, en materiales nanocelulósicos, generalmente se opta por el uso de isothermas de adsorción, preferiblemente siguiendo el modelo BET, y empleando nitrógeno como adsorbente (N_2) [298,299]. No obstante, este método requiere equipamiento muy específico y la producción de aerogeles mediante procesos de liofilización, lo cual dificulta y limita la reproducibilidad del ensayo [300].

1.3.2 Reología de las suspensiones de LCMNF/CMNF

Determinar el comportamiento reológico de las suspensiones de LCMNF/CMNF puede suponer, a diferencia de la CD, un método más rápido de monitorización, incluso adaptable en línea con el proceso de producción. De hecho, el uso de viscosímetros/reómetros en línea para

monitorizar el proceso de producción está extendido en sectores como el alimentario [301], producción de biodiesel [302], plásticos [303], y farmacéutico [304], entre otros. Los reómetros industriales funcionan en base un *spindle* que, rotando a una velocidad constante, provoca un esfuerzo cortante sobre la suspensión en cuestión. Se puede decir que a una determinada velocidad de cizallamiento ($\dot{\gamma}$), se mide la resistencia que opone el fluido a través de su viscosidad aparente (η) [301]. A escala de laboratorio, un equipo representativo para determinar el comportamiento reológico de las suspensiones son los reómetros de *Couette*, como el ilustrado en la Figura 18. La velocidad de cizallamiento se puede calcular a partir de las dimensiones del *spindle* y recipiente, y la velocidad de rotación en rpm.

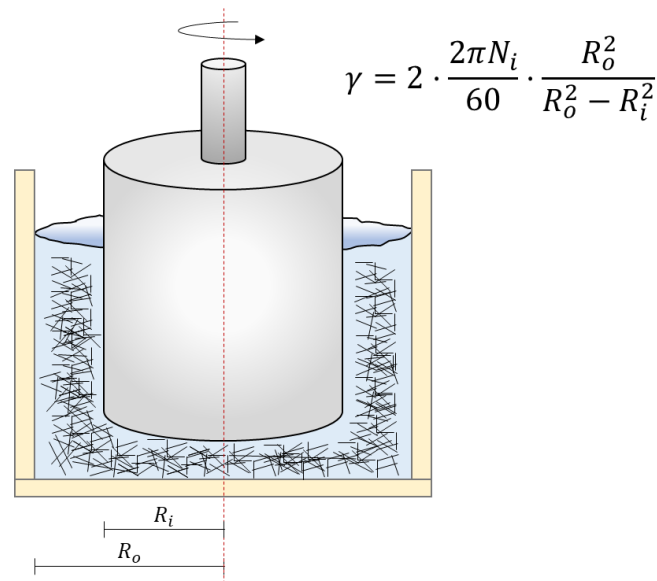


Figura 18. Reómetro de *Couette* y ecuación para conocer la velocidad de cizallamiento. N_i = velocidad de giro (rpm)

Los materiales nanocelulósicos, en suspensión acuosa, exhiben un comportamiento no Newtoniano pseudoplástico, y tixotrópico [305]. Brevemente, un fluido no Newtoniano es aquél cuya viscosidad varía en función de la velocidad de cizallamiento aplicada, mientras que en un fluido Newtoniano, la viscosidad aparente permanece constante. Los ejemplos más comunes de fluidos Newtonianos son el agua y el aire. Los fluidos no Newtonianos pueden subdividirse en dilatantes y pseudoplásticos. Los fluidos pseudoplásticos son aquellos cuya viscosidad aparente disminuye a medida que incrementa la velocidad de cizallamiento, un comportamiento propio de los materiales nanocelulósicos. La pseudoplasticidad de las suspensiones nanofibriladas se debe a que, en estático, o a velocidades de cizallamiento muy bajas, las fibrillas se encuentran en forma de red y entrelazadas unas con otras, con una movilidad muy limitada, lo cual se traduce en suspensiones viscosas que ofrecen una alta resistencia al movimiento. Al aplicar un esfuerzo sobre ellas, las fibrillas se desenredan y alinean en la dirección del flujo, disminuyendo así la viscosidad aparente de la suspensión [306]. Por lo contrario, la tixotropía es característica de fluidos cuya viscosidad aparente disminuye con el tiempo durante el cual se le aplica un régimen constante de velocidad de cizallamiento. Normalmente, la tixotropía ocurre en fluidos de reología pseudoplástica, en el sentido que la viscosidad aparente disminuye tanto al

augmentar la velocidad de cizallamiento, como al incrementar el tiempo de exposición del fluido a esta velocidad [307]. Las propiedades pseudoplásticas y tixotrópicas de las suspensiones nanofibriladas, expresadas como la evolución de la viscosidad aparente en función de la velocidad de cizallamiento y tiempo, respectivamente, se muestran de forma gráfica en la Figura 19.

El comportamiento descrito para suspensiones nanofibriladas puede ser modelado a través de la ley de la potencia, o la relación *Ostwald-de Waele*, expresada como: $\eta = k \cdot \gamma^n$ [306]. En esta ecuación, los parámetros k y n se denominan índice de consistencia e índice de fluidez, respectivamente. Comúnmente, los valores de k se emplean como medida indirecta de la viscosidad de la suspensión, mientras que los valores de n se utilizan para evaluar el grado de comportamiento no Newtoniano de la suspensión [308]. Expresado de otra forma, Tatsumi et al. [309] sugieren que el índice de consistencia k refleja rasgos individuales de las fibrillas, principalmente morfológicos, mientras el índice de fluidez n representa propiedades estructurales de la suspensión.

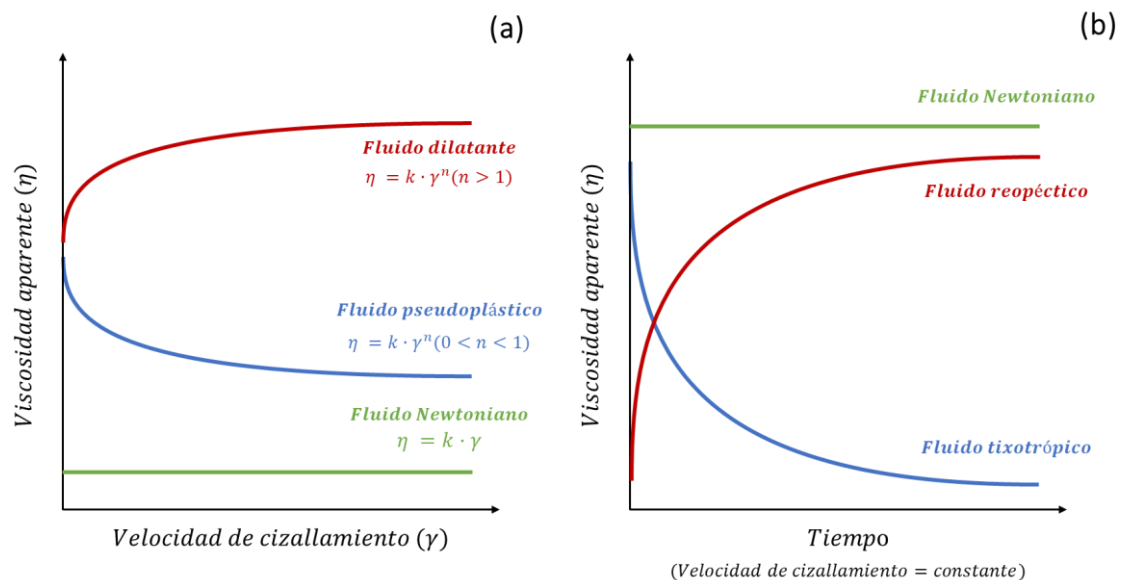


Figura 19. Comportamiento reológico en función de la velocidad de cizallamiento (a) y tiempo (b)

En un estudio reciente, Hubbe et al. [306] reunieron los parámetros más predominantes en el comportamiento reológico de las suspensiones nanofibriladas. Tales parámetros se podrían subdividir en dos categorías: (i) los referentes al medio y/o condiciones del ensayo, y (ii) los individuales/estructurales propios de la suspensión analizada. Entre los pertinentes al medio y/o condiciones del ensayo, la consistencia es posiblemente el factor más influyente, pues a medida que incrementa el porcentaje de sólidos también lo hace el número de contactos entre fibrillas. Brevemente, el número de contactos producidos ha sido descrito en varios estudios mediante el parámetro *crowding factor* [114]. Al aumentar el número de puntos de contacto, las fibrillas se entrelazan unas con otras con mayor asiduidad y facilidad, aumentando así la viscosidad aparente de la suspensión [310]. La consistencia también afecta al comportamiento Newtoniano

de la suspensión. En este sentido, Koponen [311] encontró una relación aplicable a CMNFs/LCMNFs (no modificadas químicamente) entre el índice de fluidez (n) y la consistencia (c), según se expresa a continuación: $n = 0,30 \cdot c^{-0,43}$.

Es importante también considerar otras variables referentes al medio como, por ejemplo, la temperatura, pH y conductividad. Entre los primeros investigadores que evaluaron el efecto de la temperatura sobre el comportamiento reológico de las suspensiones de NC destacan Herrick et al. [4]. En este pionero estudio, los autores constataron que al incrementar la temperatura, la viscosidad de una suspensión de CMNFs disminuía ligeramente. Una tendencia similar fue corroborada más tarde por Iotti et al. [305]. El efecto de la temperatura sobre la reología de la suspensión se atribuyó principalmente a una disminución en la viscosidad del agua. Asimismo, en grados de CNF altamente nanofibrilados, el efecto de la temperatura puede ser significativamente menor, incluso menos apreciable a veces. Recientemente, Naderi et al. [312] concluyeron que el efecto de la temperatura (entre 5 y 50 °C) era mínimo sobre la viscosidad de una suspensión de CNFs preparadas mediante carboximetilación más microfluidización. La influencia del pH en el comportamiento reológico también ha sido tema de interés académico. Pääkkö et al. [54] constataron una disminución de la viscosidad aparente al incrementar el pH desde 2 hasta 10. Esta tendencia se atribuyó a la disociación de los ácidos carboxilos al aumentar el pH, generando un mayor estado de repulsión entre fibrillas, y disminuyendo el número de puntos de contacto entre ellas. Asimismo, ciertos estudios aseguran que la influencia del pH (entre 4,5 y 9) sobre el comportamiento reológico es mínima, especialmente en aquellos grados de CMNF/LCMNF con bajos contenidos de carga superficial [313]. Otra variable que considerar es la conductividad o fuerza iónica del medio. Fukuzumi et al. [314] investigaron la viscosidad de una suspensión de CNFs-TEMPO en función de la concentración de NaCl. Se observó que la viscosidad de la suspensión aumentaba hasta una concentración de 50mM de NaCl, aunque por encima de esta concentración la viscosidad disminuía progresivamente debido a la formación de agregados. Comportamientos reológicos similares debido a la conductividad han sido descritos en otros estudios [315]. Los parámetros mencionados referentes a las condiciones del ensayo (consistencia, temperatura, pH y conductividad) pueden ser controlados o monitorizados de forma relativamente fácil y eficaz con el objetivo de comparar o caracterizar el propio nanomaterial.

A continuación se discuten aquellos parámetros individuales y/o estructurales propios del nanomaterial y la suspensión, que pueden afectar al comportamiento reológico. En este contexto, y de acuerdo con Nechyporchuk et al. [316], se podrían definir dos categorías de NC en función del comportamiento reológico que presenten en medio acuoso. La primera categoría contemplaría aquellos grados modificados superficialmente (p. ej., CNCs, CNFs-TEMPO, CNFs-carboximetilación, CNFs-cationización, etc.) [307]. En esta categoría, las fuerzas de repulsión entre nanofibras son altas, lo cual deriva en suspensiones coloidales estables y altamente viscosas. La segunda categoría agruparía los grados de NC no modificados químicamente (p. ej., pretratamientos mecánicos y/o enzimáticos). En esta categoría, las micro y nanofibras tienden a entrelazarse unas con otras, proporcionando un aspecto floculante a la suspensión [308]. De

modo general, la principal diferencia entre ambas categorías sería la carga superficial de los nanomateriales. Por ejemplo, la carga superficial de unas CNFs-TEMPO puede alcanzar valores entre 1000 – 1500 $\mu\text{eq/g}$, dependiendo de la severidad de la oxidación, mientras en unas CMNFs mecánicas la carga superficial puede situarse alrededor de 150 – 300 $\mu\text{eq/g}$ [82]. Es importante diferenciar entre estas dos categorías, pues las relaciones reológicas que se establezcan para una categoría pueden no ser transferibles a la otra [316]. El comportamiento reológico de las muestras estudiadas en la presente tesis se identificaría con la segunda categoría, pues no ha sido aplicada ninguna modificación química.

Los rasgos morfológicos son clave para comprender el comportamiento reológico de las suspensiones de CMNF/LCMNF [317]. En este contexto, los nanomateriales experimentan cambios morfológicos variados durante el proceso de fibrilación, los cuales se ven reflejados en una variación en el comportamiento reológico. Por ejemplo, Schenker et al. [318] expusieron que la viscosidad aparente de unas CMNFs aumentaba progresivamente con el grado de fibrilación. Los autores atribuyeron esta tendencia a un combinado de cambios morfológicos, entre los cuales destacaba un incremento en la relación de aspecto y disminución en el diámetro de las fibrillas. Otros autores han destacado la influencia de parámetros morfológicos, como por ejemplo, el diámetro, longitud, y relación de aspecto, en la capacidad de las fibrillas para formar estructuras entrelazadas, y de esto modo contribuir a la viscosidad de las suspensiones [317]. Incluso hay autores que relacionan directamente el *crowding factor* con la relación de aspecto, y la concentración de las suspensiones [319], aunque probablemente estas relaciones se adecuen mejor a grados de NC químicamente modificados [320].

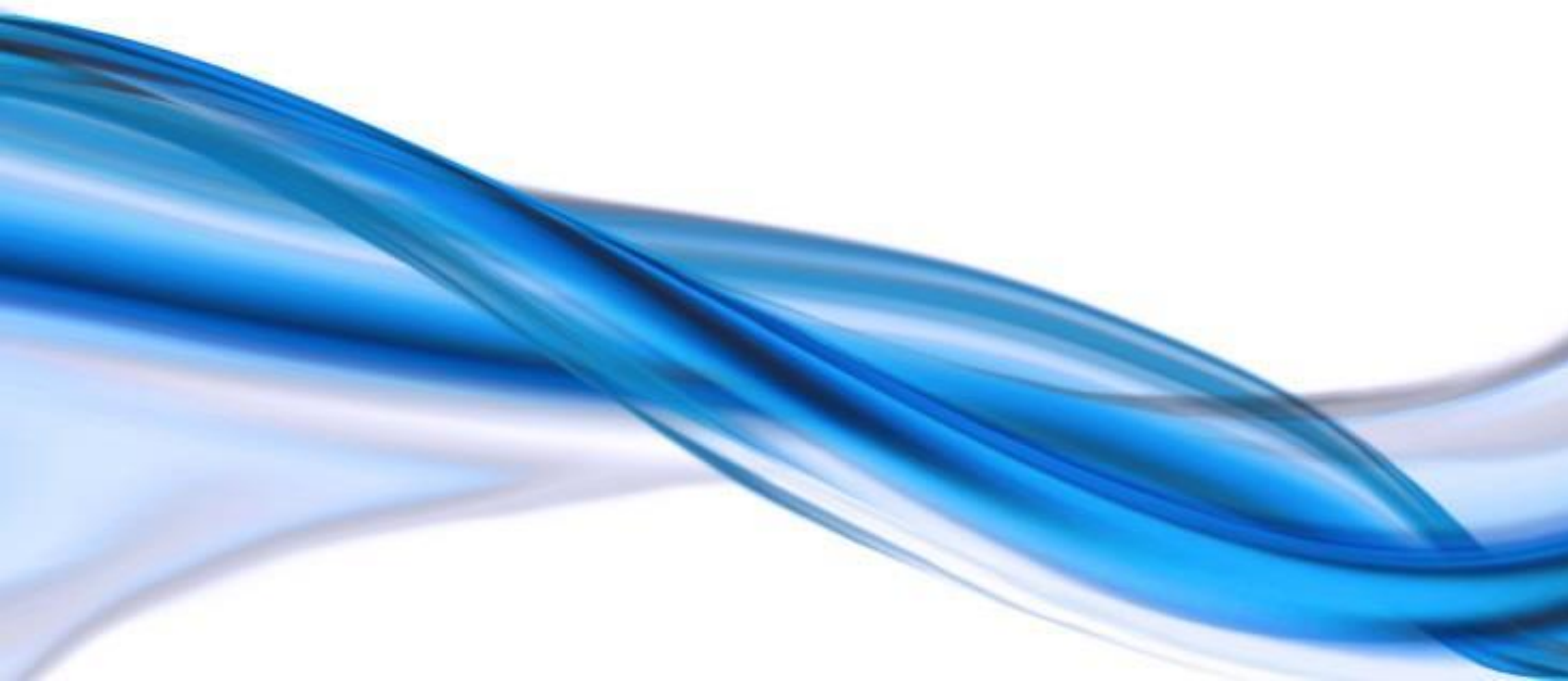
Cabe resaltar que, independientemente de los parámetros morfológicos, la flexibilidad de las fibrillas juega un papel preponderante en su capacidad de entrelazamiento, especialmente al comparar pulpas de alto rendimiento con pulpas *kraft*. El elevado contenido de lignina en pulpas de alto rendimiento rigidiza la estructura de la fibrilla y la hace menos deformable, mientras en pulpas *kraft* las fibrillas son más flexibles y pueden entrelazarse unas con otras más fácilmente. Consecuentemente, se espera que las muestras procedentes de pulpas de alto rendimiento sean menos viscosas [321]. En segundo lugar, las fibrillas con menores diámetros serán más flexibles que aquellas más gruesas [318]. La carga superficial también puede afectar al comportamiento reológico de las suspensiones, aunque dicha influencia puede ser mayor en grados de NC modificados químicamente (primera categoría) [308]. En este sentido, un incremento en la carga superficial podría reducir los puntos de interacción entre fibrillas (*crowding factor*) debido un mayor estado de repulsión [322].

Se observa que las etapas sucesivas de fibrilación pueden producir ciertos cambios en las LCMNF/CMNF, los cuales pueden afectar, incluso de forma opuesta, al comportamiento reológico de la suspensión. Adicionalmente, los efectos producidos pueden variar en función del tratamiento mecánico aplicado. Por ejemplo, Sneck et al. [323] determinaron que los valores de viscosidad incrementaban con el grado de fibrilación para unas CMNFs tratadas con homogeneizador de alta presión. Contrariamente, en otro estudio, Kangas et al. [256]

concluyeron que la viscosidad aparente de las suspensiones disminuía a medida que aumentaba el grado de fibrilación. Estas discrepancias pueden atribuirse a los distintos efectos morfológicos que ocasionan los tratamientos mecánicos. Por ejemplo, el equipo *grinder* produce un efecto de corte mayor sobre las fibrillas que el homogeneizador a alta presión, derivando en relaciones de aspecto inferiores [324].

En resumen, los materiales nanocelulósicos presentan un comportamiento reológico complejo y sujeto a múltiples variables, de proceso y del propio nanomaterial, lo cual ha limitado el potencial de la reología como parámetro de monitorización para materiales nanocelulósicos. En este sentido, la presente tesis intenta dilucidar las posibles relaciones reológicas en grados de CMNF/LCMNF producidos mediante métodos mecánicos.

Objetivo y Justificación de la Tesis



2. Objetivo y justificación de la tesis

2.1 Justificación

La presente tesis doctoral se fundamenta en la necesidad de explorar nuevas materias primas para la producción de nanofibras de celulosa, así como contribuir al desarrollo de sistemas de monitorización de los procesos de fibrilación y de aplicación en el sector papelero. En este sentido, los trabajos que conforman esta tesis doctoral por compendio de artículos han contribuido y contribuirán de forma significativa al despliegue industrial de procesos de producción de micro/nanofibras lignocelulósicas más económicos, respetuosos con el medio ambiente y viables desde un punto de vista técnico. Todo ello se ha ejemplificado mediante la producción, caracterización y aplicación de LCMNFs utilizando como materia prima una pulpa de alto rendimiento de abeto con alto contenido en lignina, poniendo de manifiesto la viabilidad de obtener nanomateriales de elevadas prestaciones y de origen renovable, además de producirlos generando el menor residuo mediante procesos de alto rendimiento.

El artículo 1 (*Chemical-free production of lignocellulosic micro- and nanofibers from high-yield pulps: Synergies, performance, and feasibility*) de la presente tesis doctoral se planteó como un estudio introductorio en el cual se argumentaron los beneficios de una línea de producción mecánica de LCMNFs a partir de una pulpa de alto rendimiento, determinando experimentalmente la viabilidad técnica y económica del proceso productivo. Adicionalmente, se estudió el potencial de las LCMNFs como agente de refuerzo de papel reciclado.

Uno de los parámetros de caracterización empleados en el artículo 1 es la demanda catiónica (CD). La CD constituye uno de los pilares de la presente tesis, tomando un papel preponderante en los artículos 2 y 3. En el artículo 2, (*Potentiometric back titration as a robust and simple method for specific surface area estimation of lignocellulosic fibers*) se propuso la CD como parámetro para estimar numéricamente la superficie específica (SSA) de las fibras lignocelulósicas. Adicionalmente, el método propuesto se comparó con otra técnica de análisis más reconocida como es la adsorción con Rojo Congo (CR). Por otro lado, se proporcionó un estudio sobre los mecanismos de interacción polielectrolito-fibra en función de si la adsorción ocurre sobre fibras o finos, y de las condiciones del medio, considerando pH y conductividad. El interés de este trabajo se justifica en base a la importancia de determinar la SSA de las fibras lignocelulósicas de una forma simple, efectiva y reproducible en circuitos industriales, particularmente en procesos químicos del *wet-end* del proceso de producción de papel.

El artículo 3 (*Monitoring fibrillation in the mechanical production of lignocellulosic micro/nanofibers from bleached spruce thermomechanical pulp*) y artículo 4 (*Correlation between rheological measurements and morphological features of lignocellulosic micro/nanofibers from different softwood sources*) se fundamentan en la necesidad de encontrar parámetros de monitorización adecuados que permitan un control de calidad en

tiempo real sobre el proceso productivo de LCMNF. Se entiende por parámetros de monitorización adecuados aquellos capaces de proporcionar de forma fiable información sobre el grado de fibrilación, u otras propiedades representativas de las características, de las LCMNFs. En el artículo 3 se propuso la CD para controlar el grado de fibrilación de las muestras durante las etapas de refinado mecánico y HPH. Por lo contrario, en el artículo 4 se estudió el comportamiento reológico como herramienta de monitorización del proceso de fibrilación debido su correlación con propiedades morfológicas y estructurales de las LCMNF. El artículo 4 se justifica en la medida en que, a diferencia de la demanda catiónica (artículo 3), los reómetros pueden adaptarse más fácilmente, incluso en línea (*in-line monitoring*), con al proceso productivo. No obstante, la determinación de la CD permite un sistema de monitorización global del grado de fibrilación. En este sentido, ambas técnicas de monitorización pretenden proporcionar información complementaria, y conllevan ciertas limitaciones que podrían sugerir el uso de una técnica u otra en función del contexto de producción, así como el desarrollo de una solución combinada.

En el artículo 1 de la presente tesis se demostró el potencial de las LCMNFs como agente de refuerzo para producto de papel reciclado. En este contexto, y con el objetivo de impulsar el desarrollo industrial de estos nanomateriales en el sector papelerero, el artículo 5 (*Technical, economic and environmental evaluación of a micro-/nanofiber-reinforced market pulp to be distributed as an efficient strengthening agent for packaging paper*) describe una metodología innovadora de comercialización de LCMNFs basada en los conceptos de *masterbatch*, y combinación de diferentes pulpas durante la producción de papel. Este trabajo se justifica por el interés en encontrar vías de comercialización económicas y respetuosas con el medio ambiente, ofreciendo así una alternativa al transporte de suspensiones altamente diluidas, y a los sistemas de producción y aplicación *in situ*.

2.2 Objetivo general

El objetivo principal de la presente tesis doctoral es evaluar la viabilidad de un sistema de producción enteramente mecánico de micro-nanofibras lignocelulósicas (LCMNF) a partir de una pulpa de abeto de alto rendimiento con alto contenido de lignina, con el propósito de impulsar el desarrollo industrial del nanomaterial desde una perspectiva técnica, económica y medioambiental.

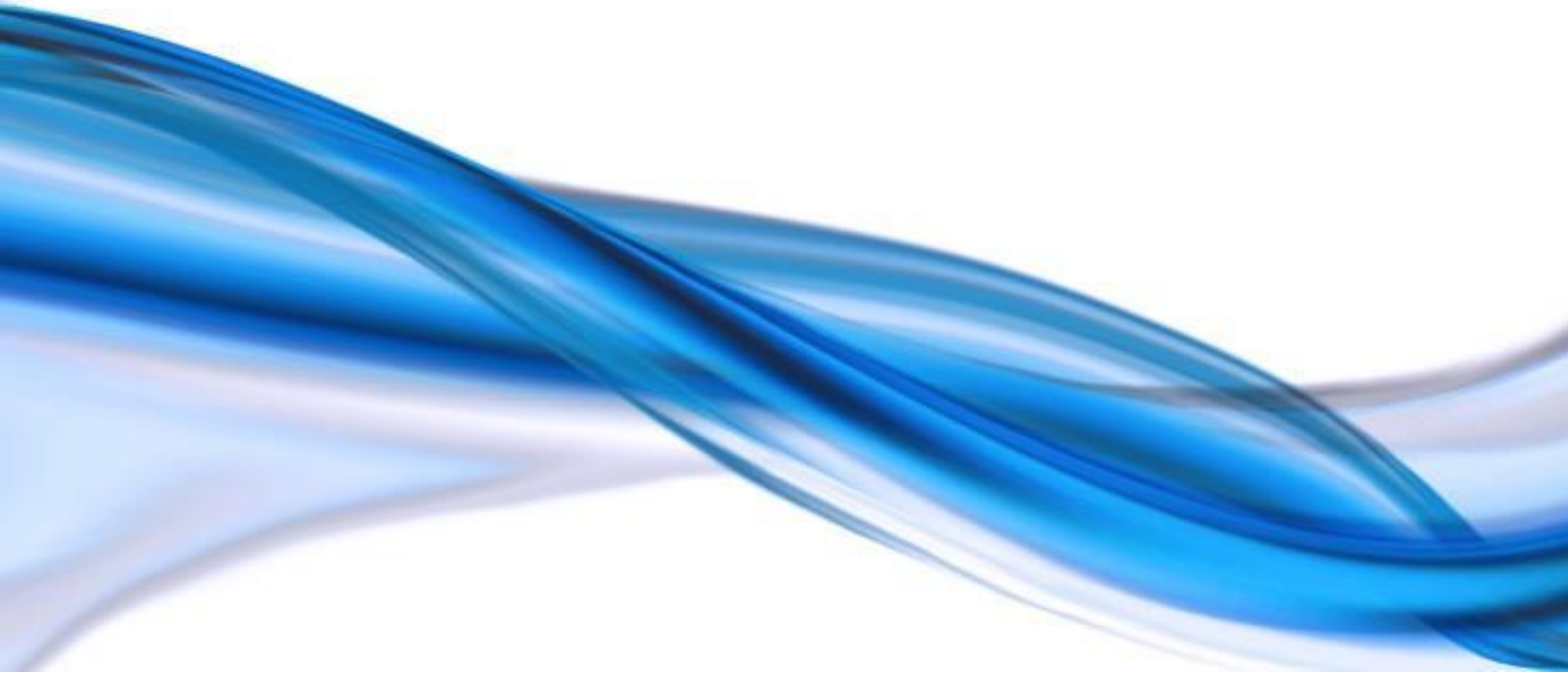
2.3 Objetivos específicos

Para alcanzar el objetivo principal de la presente tesis doctoral, se han planteado una serie de objetivos específicos, que se detallan a continuación:

1. Evaluar técnicamente el proceso productivo de micro/nanofibras lignocelulósicas empleando como materia prima una pulpa termomecánica de abeto con alto contenido en lignina (artículo 1).

2. Determinar el potencial de las LCMNFs como agente de refuerzo en papel reciclado (artículo 1 y artículo 5).
3. Establecer una secuencia de refinado mecánico y homogenización que permita minimizar el coste energético sin comprometer excesivamente las propiedades y prestaciones del nanomaterial (artículo 1).
4. Determinar de forma efectiva la SSA de las fibras lignocelulósicas mediante el parámetro de caracterización de CD e indagar en las relaciones polielectrolito-fibra (artículo 2).
5. Evaluar la influencia del pretratamiento mecánico (equipo e intensidad) sobre las LCMNFs obtenidas (artículo 1, artículo 2, artículo 3 y artículo 4).
6. Determinar la viabilidad del uso de la CD como sistema de monitorización efectiva del grado de fibrilación de las LCMNFs durante el proceso de producción (artículo 3).
7. Dilucidar las posibles dependencias y correlaciones reológicas de las suspensiones de micro/nanofibras, para su uso como parámetro de monitorización (artículo 4).
8. Determinar la viabilidad económica, técnica y medioambiental de la propuesta de comercialización de LCMNFs basada en el concepto de *masterbatch*, para su uso específico en el sector papelerero (artículo 5).

Resultados



3. Resultados

3.1 Artículo I

Journal of Cleaner Production

Chemical-free production of lignocellulosic micro- and nanofibers from high-yield pulps: synergies, performance, and feasibility --Manuscript Draft--

Manuscript Number:	JCLEPRO-D-21-06082R2
Article Type:	Original article
Keywords:	cellulose; high-yield pulping; Lignin; lignocellulosic micro- and nanofibers; mechanical refining; pulp and paper
Corresponding Author:	Ferran Serra-Parareda SPAIN
First Author:	Ferran Serra-Parareda
Order of Authors:	Ferran Serra-Parareda Roberto Aguado Quim Tarrés Pere Mutjé Marc Delgado-Aguilar
Abstract:	Far from being devoid of improvement, mechanical fibrillation benefits from high-yield pulping and refining to produce lignocellulosic micro- and nanofibers (LCMNFs). Spruce thermomechanical pulp was pretreated in a PFI mill to 10,000–30,000 revolutions and then passed, from 3 to 12 times and at 300–900 bar, through a high-pressure homogenizer. Mainly depending on those variables, the yield of nanofibrillation (in weight) ranged from 3% to 23%. The successive passes in the homogenizer significantly increased the specific surface area of the LCMNFs, hereby determined by Congo Red (from 115 to 164 m ² /g) and poly(diallyldimethylammonium chloride) (from 54 to 89 m ² /g) adsorption and contributed to higher cationic demands and water retention values, reaching values up to 229 µeq/g and 2.53 g/g, respectively. The performance of LCMNFs as a strengthening additive in papermaking was assessed, addressing the feasibility of the process. For instance, LCMNFs that had undergone 20,000 PFI revolutions and 6 passes through the homogenizer produced a 73% relative increase in breaking length of a virgin pulp, with an energy input of 19.2 kWh/kg (implying ~1.3 \$/kg). Considering the synergic effects between mechanical treatments, a high fines content and the presence of lignin and hemicellulose, this can be a step towards waste minimization and reduction of hazardous chemicals, including sulfur and chlorine compounds.

Ferran Serra-Parareda
Departament d'Enginyeria Química,
Agrària i Tecnologia Agroalimentària.
EPS I – Universitat de Girona
C/ Maria Aurèlia Capmany, 61
17003 – Girona
Spain



Chief Editor, Journal of Cleaner Production

June 1st, 2021

Subject: Submission of a revised manuscript

Dear Prof.,

We are glad to submit the revised version of our manuscript “**Chemical-free production of lignocellulosic micro- and nanofibers from high-yield pulps: synergies, performance, and feasibility**” to **Journal of Cleaner Production**.

We would like to thank the reviewers for their time and useful comments. We are convinced that after modifying the manuscript accordingly, its quality has been overall improved.

As I declared, this study is original, unpublished, and is not under consideration for publication in another journal at the time of submission. All authors have seen and approved the submission of the revised manuscript.

Yours faithfully,

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Ferran Serra-Parareda', with a stylized flourish underneath.

Mr. Ferran Serra-Parareda

On behalf of the authors

Chemical-free production of lignocellulosic micro- and nanofibers from high-yield pulps: synergies, performance, and feasibility

Ferran Serra-Parareda^{1,*}, Roberto Aguado², Quim Tarrés¹, Pere Mutjé¹ and Marc Delgado-Aguilar¹

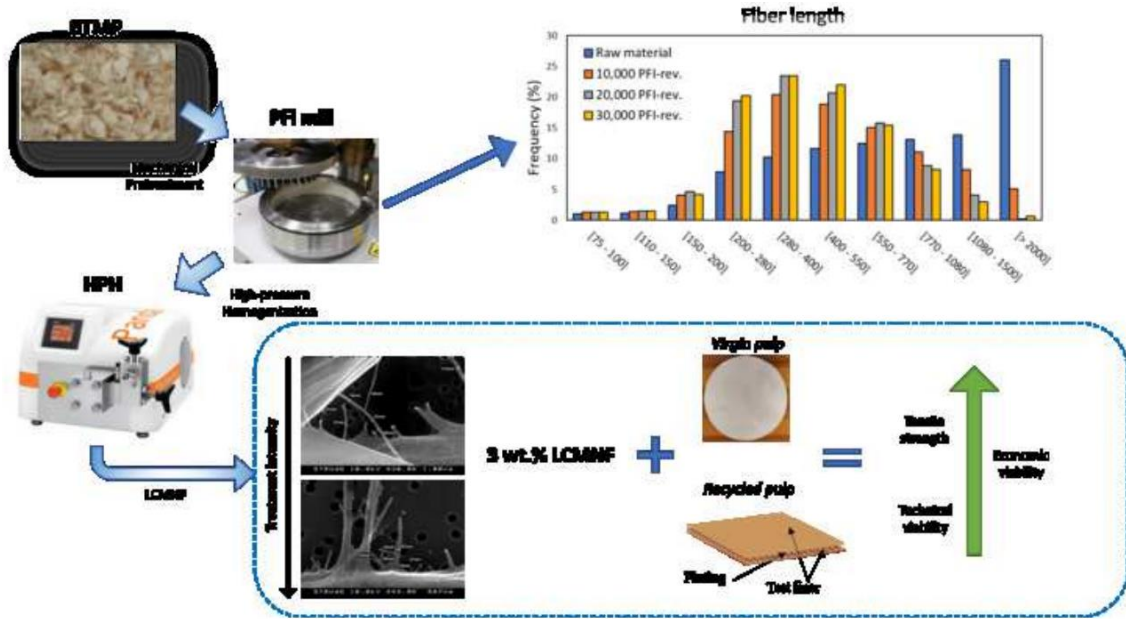
¹ LEPAMAP-PRODIS Research Group, University of Girona. C/ Maria Aurèlia Capmany, 61 – 17003 Girona (Spain)

² CQC and Department of Chemistry, University of Coimbra, Rua Larga, 3004-535 Coimbra (Portugal)

*Corresponding author: ferran.serrap@udg.edu

- Green production of LCMNF: high-yield pulping, refining and homogenization.
- Refining of a bleached thermomechanical pulp eased the subsequent fibrillation.
- Up to 30,000 PFI revolutions and up to 12 passes through the homogenizer were tested.
- High enhancement of paper strength for both virgin (93%) and recycled (63%) pulps.
- Recommended conditions imply a total energy consumption of 19.2 kWh/kg.

Producción, caracterización y aplicación de nanofibras procedentes de pulpas de alto rendimiento con elevado contenido en lignina



1 **Chemical-free production of lignocellulosic micro- and**
2 **nanofibers from high-yield pulps: synergies, performance, and**
3 **feasibility**

4 Ferran Serra-Parareda^{1,*}, Roberto Aguado², Quim Tarrés¹, Pere Mutjé¹ and Marc Delgado-
5 Aguilar¹

6 ¹ LEPAMAP-PRODIS Research Group, University of Girona. C/ Maria Aurèlia Capmany, 61 –
7 17003 Girona (Spain)

8 ² CQC and Department of Chemistry, University of Coimbra, Rua Larga, 3004-535 Coimbra
9 (Portugal)

10
11 *Corresponding author: ferran.serrap@udg.edu

12 Abbreviations¹

13

¹ Non-standard abbreviations:
BEKP: bleached eucalyptus kraft pulp
BL: breaking length
CC: carboxyl content
CD: cationic demand
CR: congo red
d^F: average fiber diameter
HPH: high-pressure homogenizer
FRP: fluting recycled pulp
LCMNFs: lignocellulosic micro- and nanofibers
l_w^F: average fiber length (weighted in length)
TI: tensile index
TLRP: test liner recycled pulp

14 **Abstract**

1
2 15 Far from being devoid of improvement, mechanical fibrillation benefits from high-yield pulping
3
4 16 and refining to produce lignocellulosic micro- and nanofibers (LCMNFs). Spruce
5
6 17 thermomechanical pulp was pretreated in a PFI mill to 10,000–30,000 revolutions and then
7
8 18 passed, from 3 to 12 times and at 300–900 bar, through a high-pressure homogenizer. Mainly
9
10 19 depending on those variables, the yield of nanofibrillation (in weight) ranged from 3% to 23%.
11
12 20 The successive passes in the homogenizer significantly increased the specific surface area of the
13
14 21 LCMNFs, hereby determined by Congo Red (from 115 to 164 m²/g) and
15
16 22 poly(diallyldimethylammonium chloride) (from 54 to 89 m²/g) adsorption and contributed to
17
18 23 higher cationic demands and water retention values, reaching values up to 229 µeq/g and 2.53
19
20 24 g/g, respectively. The performance of LCMNFs as a strengthening additive in papermaking was
21
22 25 assessed, addressing the feasibility of the process. For instance, LCMNFs that had undergone
23
24 26 20,000 PFI revolutions and 6 passes through the homogenizer produced a 73% relative increase
25
26 27 in breaking length of a virgin pulp, with an energy input of 19.2 kWh/kg (implying ~1.3 \$/kg).
27
28 28 Considering the synergic effects between mechanical treatments, a high fines content and the
29
30 29 presence of lignin and hemicellulose, this can be a step towards waste minimization and reduction
31
32 30 of hazardous chemicals, including sulfur and chlorine compounds.
33
34
35
36
37
38
39

40 32 **Keywords**

41
42 33 *cellulose, high-yield pulping, lignin, lignocellulosic micro- and nanofibers, mechanical refining,*
43
44 34 *pulp and paper*
45

50 36 **1. Introduction**

51
52 37 Recent reports on market perspectives, up-to-date reviews of the scientific literature and techno-
53
54 38 economic studies (de Assis et al., 2018) leave little doubt about the growing, albeit already high,
55
56 39 interest in nanocellulose and potential applications (Klemm et al., 2011). More precisely, we talk
57
58 40 about an exponential year-by-year increase in the number of publications on cellulose micro- and
59
60
61
62
63
64
65

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

nanofibers (CMNFs), over 3,000 as of today (Pennells et al., 2020), whereas the nanocellulose market is expected to grow at an annual rate of 21.3% until 2025 (Balea et al., 2020). That such interest comes from researchers and manufacturers alike raises no surprise, taking into account the biodegradability, renewability, strength and stiffness (Tarrés et al., 2020), large specific surface area, low thermal expansion coefficient, and excellent gas barrier properties of CMNFs (Boufi et al., 2016).

An opportunity arises from the unbalance between the welcoming of CMNFs by manufacturing industries, encompassing a wide spectrum of applications from papermaking (Boufi et al., 2016) to printed electronics (Hoeng et al., 2016), and the uncertainty of how the production process should be implemented (Turk et al., 2020). Stating that fibrils are not something to be synthesized, as they are naturally found, but to be physically extracted, may be an obvious remark. And yet, in spite of this truism, the current scientific production on nanocellulose, as valuable as it is, usually focuses on the chemical modifications that ease the actual extraction (Li et al., 2021).

It is common to read that chemical pretreatments (i.e., TEMPO-mediated oxidation) (Isogai et al., 2011) or enzymatic pretreatments (Lindström et al., 2014), one of whose main goals is reducing the energy input for the subsequent mechanical stage, are necessary to attain feasible production processes (Zhang et al., 2012). This is an understandable view but, mainly due to our experience with lignocellulosic materials and both chemical and mechanical treatments (Delgado-Aguilar et al., 2016; Filipova et al., 2020), we are critical with it.

An objection can be expressed as follows: when trying to overcome the energy costs of homogenization with chemical pretreatments, these introduce new limitations that are often overlooked. The drawbacks of TEMPO-mediated oxidation, periodate oxidation and carboxymethylation may include excessive depolymerization (Coseri et al., 2013), poor retention of fillers with negatively-charged surfaces in papermaking (Ämmälä et al., 2013), presence of highly reactive functional groups (Ruan et al., 2017), and unaffordable scale-up (Delgado-Aguilar et al., 2015). As for the enzymatic hydrolysis, it is more environmentally friendly and allegedly more cost-effective (Nechyporchuk et al., 2016), but its implementation at a large scale faces though problems, including long reaction times and the challenge of turning an enzymatic batch

69 production into a feasible continuous process. Moreover, said environmental friendliness is
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65
70 under question when considering the large heating needs (Piccinno et al., 2018).
71 Then, along with this objection, some recent findings with mechanical pretreatments and certain
72 sources of CMNFs boost our confidence in the hypothesis of an entirely mechanical line of
73 production. Ang et al. (2020) have carried out an insightful study on the properties of the
74 nanofibers from virgin and recycled delignified pulps that had been refined in a PFI mill, where
75 the number of revolutions was as high as 50,000. Other authors have used PFI refining as a
76 pretreatment for the nanofibrillation of lyocell fiber (Long et al., 2018), carrots (Varanasi et al.,
77 2018), banana leaves (Espinosa et al., 2018), eucalyptus sawdust (Vallejos et al., 2016) and
78 general bleached chemical pulps either from softwood (Janardhnan and Sain, 2011) and hardwood
79 (Kumar et al., 2014). Nonetheless, to the extent of the authors' knowledge, the effect of the PFI
80 mill on the properties of the fibrillated suspensions is yet to be explored. Therefore, the present
81 work attempts to relate, in a universally useful way, the energy consumption in both the PFI mill
82 and the high-pressure homogenizer (HPH), the most widely used system to obtain micro- and
83 nanofibers, to the final properties of the fibrillated suspension.
84 Finally and consistently, our approach to dispose of chemical pretreatments in the production
85 process of CMNFs involves disposing of chemical pulping methods when processing wood chips.
86 Thermomechanical pulping offers good fiber properties in comparison to purely mechanical
87 pulps, while attaining a much higher yield (~90%) than chemical pulps (Moral et al., 2017). A
88 bleaching step may be added after the process to increase pulp brightness by targeting the
89 chromogenic groups of lignin and hemicelluloses, but keeping high amounts of these
90 macromolecules, obtaining the so-called bleached thermomechanical pulp (BTMP). Partly
91 because of its low extractives content and the morphology of its fibers, spruce wood has
92 traditionally been regarded as the benchmark wood species for thermomechanical pulping
93 (Fišerová et al., 2019). Consequently, the possibility of a fully mechanical production of
94 lignocellulosic micro- and nanofibers (LCMNFs) from spruce BTMP, involving the use of a
95 Valley beater, was explored in a previous work of ours (Serra-Parareda et al., 2021). Now, besides
96 introducing the hypothesis that the presence of lignin and amorphous carbohydrate polymers

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

97 boosts the advantages of PFI refining, we go beyond the production and characterization of
98 LCMNFs, evaluating their performance in papermaking and their feasibility.
99 In spite of the aforementioned works on purely mechanical fibrillation, chemical pulping and
100 chemical or enzymatic pretreatments still dominate the current production of nanoscale cellulosic
101 fibers (Balea et al., 2020). Understanding that the aspiration for an entirely mechanical line of
102 production requires further efforts, this paper aims to provide some new and thoughtful insights
103 on the influence of PFI refining as a pretreatment for softwood BTMP, on the usefulness of
104 LCMNFs as a strengthening additive in packaging and printing paper, and on the feasibility of
105 the suggested process for producing lignocellulosic nanomaterials. The study also stands as a
106 strategic market opportunity to valorise these low value-added pulps, as in the case of BTMP,
107 with respect to other pulp grades.
108 Such process fulfils two rules frequently associated with cleaner production: i) waste
109 minimization, by avoiding the need of an advanced treatment for a chemically polluted
110 wastewater stream, and ii) reduction of hazardous chemicals, such as sodium sulfide (pulping)
111 and sodium hypochlorite (oxidative pretreatments).

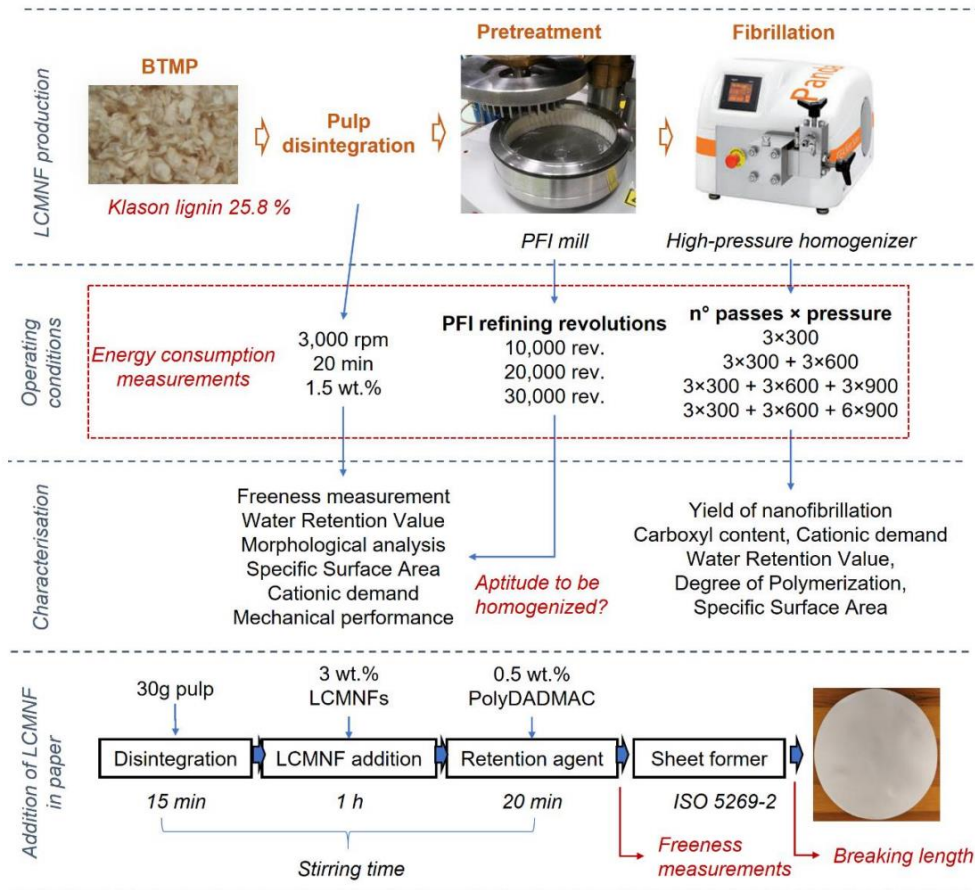
112

113 **2. Materials and methods**

114 **2.1 Pulps and chemicals**

115 BTMP from spruce, containing 48.35 wt.% cellulose, 25.40 wt.% hemicelluloses, 25.8 wt.%
116 Klason lignin, 0.25 wt.% extractives and 0.20 wt.% ashes, was kindly provided by Norske Skog
117 Saugbrugs (Halden, Norway). Some relevant characteristics of this pulp include: ISO brightness
118 57.3%, 21.5 Schopper-Riegler degrees ($^{\circ}$ SR), and an average fiber length (weighted in length) of
119 1.18 mm.
120 Bleached eucalyptus kraft pulp (BEKP) was provided by Ence-Celulosa y Energía S.A. (Navia,
121 Spain). Test liner recycled pulp (TLRP) and fluting recycled pulp (FRP) were kindly supplied by
122 Saica S.A. (Zaragoza, Spain). The pulps were used as substrate for the addition of LCMNFs as
123 strengthening additive. Polydiallyldimethylammonium chloride (polyDADMAC), kindly

124 supplied by L.C. Paper (Besalú, Spain), was used as retention agent to avoid losses of nanofibers
 125 during the formation of paper sheets. A sodium polyethylene sulfonate (PES-Na) aqueous
 126 solution was supplied by BTG Instruments. All other reagents employed in the present work for
 127 the complete characterization of samples were provided by Sigma-Aldrich and used as received.
 128 The general experimental procedure is schematized in Figure 1.



129
 130 **Figure 1.** Diagram of the production, characterization and assessment of refined pulps and
 131 LCMNFs.

132
 133 **2.2 Refining**

134 30 g of pulp (on the basis of dry pulp weight) were dispersed in a pulp disintegrator at a
 135 consistency of 1.5%, for 20 min at 3,000 rpm. The suspension was filtered so as to adjust its

136 consistency to 10 wt.%, and then refined in a PFI mill (NPFI 02, Metrotec S.A.) according to ISO
 137 5264-2:2002. Refining was performed at 10,000, 20,000, and 30,000 revolutions.
 138 Freeness of pulp was measured via a Schopper-Riegler tester (model 95587 PTI) according to the
 139 ISO standard 5267/1. The Canadian Standard Freeness was obtained from a freeness conversion
 140 table (González et al., 2012). The morphological analysis of fibers was performed using a MorFi
 141 Compact analyzer (TechPAP, Grenoble, France), working by means of an image analysis system
 142 involving the software MorFi v9.2. Besides, the content of fines in weight was measured by
 143 filtering the pulp suspension at a consistency of 1% through a 200-mesh screen. We define “fines”
 144 as those particles whose length lies below 75 µm.
 145 Paper sheets were prepared following the ISO 5269-2 standard in a laboratory sheet former (ISP,
 146 model 786 FH). Sheets were stored at 23±1 °C and a relative humidity of 50 % before testing.
 147 Tensile mechanical tests were performed in accordance with ISO 1924-2 by means of a universal
 148 testing machine Instron from Hounsfield.

149 **2.3 High pressure homogenization**

150 Refined pulps were diluted to a consistency of 2% and then passed through a high-pressure
 151 homogenizer (NS1001L PANDA 2000-GEA, GEA Niro Soavi, Italy). Different levels of
 152 destructuring were attained by progressively increasing the number of passes from 3 to 12 and
 153 the pressure from 300 to 900 bar.

154 **2.4 Determination of the yield of nanofibrillation**

155 The yield of nanofibrillation can be defined as the percentage of dispersed nanofibers in a
 156 suspension of both micro- and nanofibers. A suspension with a consistency of 0.2% was
 157 centrifuged in a Sigma Laborzentrifugen model 6K15 for 20 min at 4,500 rpm (1254 G-force) to
 158 separate the nanofibrillated portion, in the supernatant, from the non-fibrillated one, in the
 159 sediment. The sediment was recovered and oven-dried at 90 °C until constant weight. Thus, the
 160 yield can be calculated from a simple gravimetric method:

$$161 \text{ Yield} = \left(1 - \frac{W_{ds}}{W_s}\right) \cdot 100 \quad (1)$$

162 Where W_{ds} and W_s are the weights of dry sediment and initial dry sample, respectively.

163 Transmittance was also measured to assess the nanofibrillated content, taking advantage from the
164 Rayleigh scattering of nanocellulose dispersions. The value at a wavelength of 600 nm was
165 recorded by means of a UV-Vis spectrophotometer Shimadzu UV-160A, after adjusting the
166 consistency to 0.1%. Deionized water was used as reference.

167 **2.5 Anionic character of suspensions**

168 The content of carboxyl groups (CC) was analyzed via a conductimetric titration. 50 mg of
169 LCMNFs (on a dry basis) were suspended in 15 ml of HCl 0.01 M. This suspension was titrated
170 with NaOH 0.01 M, continuously monitoring and recording the conductivity values. A titration
171 curve was then plotted, revealing the presence of a strong acid (HCl) or a weak acid (glucuronic
172 acid units, -COOH). Then the carboxyl content (CC, in mmol per gram of dry sample) is
173 calculated as follows:

$$174 \quad CC = \frac{162 (V_2 - V_1)c}{W_s - 36 (V_2 - V_1)c} \quad (2)$$

175 Where V_1 and V_2 are the volumes of NaOH (mL) corresponding to the first inflection point of the
176 curve and the equivalence point, respectively, and c is the concentration of NaOH (mM).

177 The cationic demand was determined by a back potentiometric titration with a particle charge
178 detector Mütek PCD-04 from BTG Instruments. 0.1 g of sample (on a dry basis) were mixed with
179 a known excess of the cationic polyelectrolyte polyDADMAC (0.001 N). The mixture was then
180 centrifuged for 30 minutes at 10,000 rpm. Then, 10 mL from the supernatant were titrated with
181 the anionic polymer PES-Na until the isoelectric point (0 mV). The cationic demand (CD) is then
182 determined as:

$$183 \quad CD = \frac{(c_{PolyDADMAC} \cdot V_{PolyDADMAC}) - (c_{PES-Na} \cdot V_{PES-Na})}{W_s} \quad (3)$$

184 Where $c_{PolyDADMAC}$ and $V_{PolyDADMAC}$ are the normal concentration and excess volume of
185 polyDADMAC, respectively; likewise, c_{PES-Na} is the normal concentration of PES-Na, while
186 V_{PES-Na} is the titration volume.

187 **2.6 Degree of polymerization**

188 The degree of polymerization (DP) of cellulose was estimated from the intrinsic viscosity (η , dL
189 g⁻¹) of micro- and nanofibers dissolved in cupriethylenediamine at 25 °C, following the ISO

190 standard 5351. η and DP are related by a simple substitution of the average molecular weight by

191 DP in the Mark-Houwink-Sakurada equation:

$$192 \quad \eta = K \cdot (162 DP)^a \quad (4)$$

193 Where the value of 162 corresponds to the molar mass of an anhydroglucose unit (AGU), whilst

194 constants a and K have been previously estimated for cellulose as 0.76 and 2.28 (Henriksson et

195 al., 2007).

196 **2.7 Performance in sorption and retention**

197 The specific surface area (SSA) was calculated through two different methodologies. First, it was

198 theoretically estimated from the cationic demand and the carboxyl content parameters. For that

199 purpose, we assumed that: i) polyDADMAC is adsorbed onto fibers' surface as a monolayer, and

200 ii), polyDADMAC has a cylindrical structure with an elliptical cross section. Under the second

201 assumption, the total surface of polyDADMAC was estimated in a previous work as 0.4874

202 $\text{m}^2/\mu\text{eq}$ (Delgado-Aguilar et al., 2016).

203 Besides, polyDADMAC adheres to the fiber surface via Van der Waals forces with hydroxyl

204 groups and interacts with carboxyl groups via ionic exchange. Therefore, the quantity of

205 polyDADMAC adsorbed onto the surface of fibers is found by the difference between the cationic

206 demand and carboxyl content:

$$207 \quad SSA = (CD - CC) \cdot 0.4874 \quad (5)$$

208 The second technique is based on the adsorption mechanism of the dye Congo Red (CR) onto the

209 fiber surface (Cotoruelo et al., 2010). A calibration plot of CR was previously prepared by

210 measuring the absorbance at a wavelength of 488 nm for different concentrations. The

211 experiments were then conducted as reported in detail elsewhere (Inglesby and Zeronian, 2002).

212 Briefly, dilute suspensions of LCMNFs in phosphate buffer (0.1 M) at pH 6 were dyed with

213 varying amounts of CR, from 5 to 15 wt.%, then kept at 60 °C for 24 h. NaCl (0.004%, w/w) was

214 added and samples were centrifuged for 20 min. Finally, the supernatant was taken to determine

215 the quantity of non-adsorbed CR via UV-visible absorption at 488 nm. The maximum sorption

216 capacity of CR could be calculated by fitting to a Langmuir isotherm:

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

$$217 \quad \frac{c_{eq}}{q} = \frac{1}{K_{ad}q_{max}} + \frac{c_{eq}}{q_{max}} \quad (6)$$

218 Where q is the absorbed amount of CR (mg/g), c_{eq} is the concentration of CR at equilibrium
219 (mg/L), q_{max} is the maximum adsorption capacity, and K_{ad} is the equilibrium constant. The SSA
220 can then be determined using the following equation:

$$221 \quad SSA_2 = \frac{q_{max} \cdot N \cdot SA_{CR}}{MW_{CR} \cdot 10^{21}} \quad (7)$$

222 Where N is the Avogadro number, SA_{CR} is the surface area of a single dye molecule (1.73 nm²),
223 and MW_{CR} is the molecular weight of CR (696.7 g/mol).

224 The water retention value (WRV) was measured by gravimetry, following the TAPPI Useful
225 Method 256. Fiber suspensions were centrifuged (900g, 30 min) in containers fitted with a
226 nitrocellulose membrane (0.22 μm of pore size), which separates the non-bonded water. Then,
227 the filter cake was collected, weighted (W_w), and oven-dried at 105 °C until constant weight (W_d).
228 The WRV is then given by the relative difference between those weights:

$$229 \quad WRV = \frac{W_w - W_d}{W_d} \quad (8)$$

230 **2.8 Field Emission Scanning Electron Microscopy (FE-SEM)**

231 The morphology of the obtained LCMNF suspensions was evaluated qualitatively by means of
232 FE-SEM using a Hitachi S-3000 microscope (Hitachi Europe S.A., Barcelona, Spain) operating
233 at 10 kV of accelerating voltage.

234 **2.9 Technical-economical evaluation of LCMNFs**

235 In order to study the potential of LCMNFs for papermaking, these fibrils were incorporated by
236 bulk addition BEKP, TLRP, and FRP following a previous methodology (González et al., 2012).
237 Initially, the pulp was suspended in water at 1.5 wt.% consistency and disintegrated, adding the
238 LCMNFs and stirring the resulting slurry for 1 h. Then, polyDADMAC was added as a retention
239 agent at a concentration of 0.5 wt.% to prevent nanofibers loss during sheet forming. After stirring
240 for 20 min, paper sheets were prepared as aforementioned, following the ISO standard 5269-2.
241 We evaluated the effects of LCMNFs on paper strength, choosing the breaking length as key
242 parameter, and pulp freeness.

243 The production costs were based on the energy consumption of the equipment used during the
244 production of LCMNFs, estimating an energy cost of 0.07 \$/kWh. This energy input was
245 quantified by means of two devices: Circutor CVM-C10 (Circutor, Barcelona, Spain) and
246 Socomec Diris A20 (Grupo Socomec, Barcelona, Spain).

247 3. Results and Discussion

248 3.1 PFI refining of BTMP

249 As expected, mechanical refining clearly caused internal and external fibrillation, generation of
250 fines, and fiber shortening (Lecourt et al., 2010). The evolution of the indicative parameters of
251 such effects with the number of PFI revolutions is presented in Table 1.

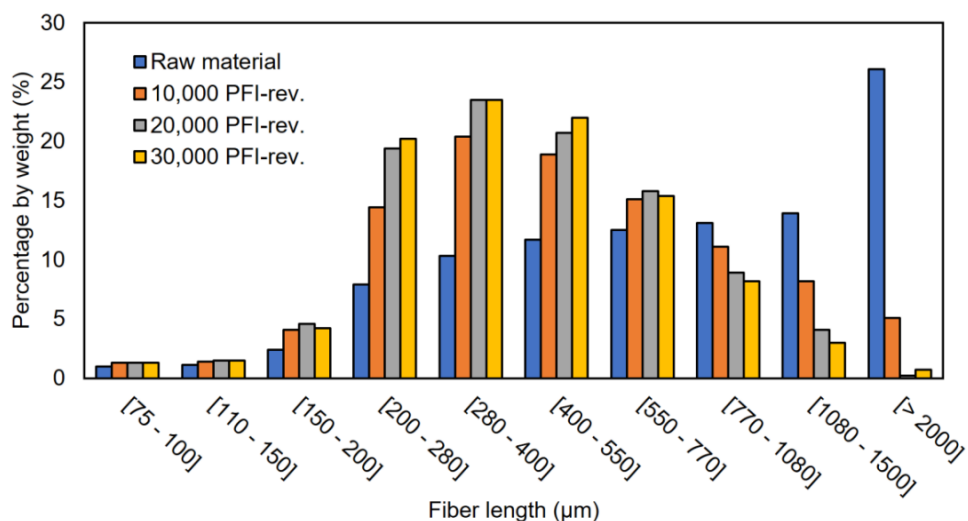
252 **Table 1.** Influence of pulp refining on drainability and morphology

PFI rev.	°SR (mL)	CSF (mL)	WRV (g/g)	l_w^F (μ m)	d^F (μ m)	Fines length* (%)	Fines weight* (%)
0	21.5	578	0.29	1,178±42	29.8±0.2	51.9±1.1	12.0±1.3
10,000	77.8	66	1.11	664±59	28.8±0.1	72.5±1.6	38.0±0.6
20,000	91.3	10	1.30	601±33	29.1±0.2	79.2±1.9	48.7±1.9
30,000	95.5	0.6	1.48	519±25	29.4±0.2	81.7±1.4	59.3±1.2

253 l_w^F : Average fiber length (weighted in length); d^F : Average fiber diameter.

254
255 The non-refined pulp showed a relatively high Schopper-Riegler value. This behavior is attributed
256 to the large content of fines produced during thermomechanical pulping. These fines move freely
257 between fibers, partially filling interfiber gaps and slowing the drainage rate (Hubbe et al., 2007).
258 Precisely, a correlation between freeness and the fines content displays a Pearson's r over 0.99.
259 Freeness decreased abruptly from 0 to to 10,000 refining revolutions, reaching 77.8 °SR or 66 mL
260 of CSF, and leveling off from 20,000 to 30,000 rev. As mentioned, the behavior of the °SR is
261 largely influenced by the content of fines.
262 This great generation of fines is mainly driven by external fibrillation and fiber shortening.
263 Normally, fiber shortening is considered an undesirable impact during refining but, in the context
264 of nanocellulose production. several authors have affirmed that precut fibers at a length range of
265 0.6 – 0.7 mm can enhance mechanical fibrillation in the homogenizer, reducing the energy
266 consumption and avoiding clogging issues (Osong et al., 2013). In that work, clogging was still

267 observed when passing a pulp refined to 5,000 rev. through the homogenizer, which is one of the
 268 reasons we decided to evaluate the effects of refining starting by 10,000 revolutions. The
 269 distribution of fiber length at each refining step is shown in Figure 2.



270

271 **Figure 2.** Distribution of fiber length at each refining step.

272

273 Figure 2 reflects the effect of mechanical refining on fibers shortening. The unrefined pulp
 274 contained a high percentage of fibers (> 25%) above the 2,000 µm length. After refining, the trend
 275 was moved towards lengths between 200 and 550 µm. The largest impact on fiber length was
 276 experimented from 0 to 10,000 rev., while, once again, slight differences were perceived between
 277 20,000 and 30,000 rev.

278 WRV increased with increasing refining revolutions because of internal fibrillation, resulting in
 279 higher swelling capacity. Retention increased similarly to the drainage capacity, as a linear trend
 280 was found between the Schopper-Riegler value ($^{\circ}$ SR) and WRV. Qualitatively speaking, the same
 281 linear trend is seen in the literature for chemical (delignified) softwood pulps (Gao et al., 2015).
 282 In quantitative terms, however, those WRVs were noticeably higher. In general, ultimately due to
 283 the chemical structures of the main wood components, the water holding capability increases in
 284 this order: cellulose > lignin > hemicelluloses. Thus, higher WRV can be expected in chemical

285 pulps, but our results show that refining to 10,000 or 20,000 PFI rev. can somehow overcome this
286 limitation of BTMPs.

287 The larger presence of fines and a highly pronounced external fibrillation incremented the SSA
288 of pulp, as shown in Table 2. Owing to the greater exposure of anionic functional groups, the
289 cationic demand was also increased.

290 In addition, Table 2 shows key mechanical properties of the paper sheets that were made with the
291 refined pulps. Paper strength is not only of interest by itself, but also to determine the hydrogen
292 bonding ability of the fibers with same surface chemistry. Apparently, those pulps with higher
293 cationic demand would present more hydroxyls available, and thus greater bonding potential. It
294 has been reported that both strength and stiffness in papers depend on the fiber-to-fiber bonding
295 capacity per unit of volume (Gustafsson et al., 2012). In this context, the high fines content
296 explains the enhancement of paper strength. Due to the larger specific surface of fines and their
297 ability to fill cavities and interspaces, the hydrogen bonding ability is increased, resulting in
298 higher strength. Owing to the more intertwined fiber network, sheets also attain a higher
299 deformation capability.

300 **Table 2.** Effects of refining on pulp properties.

PFI mill (rev.)	SSA ₂ [*] (m ² /g)	CD (μeq/g)	BL (m)	TI (N·m/g)	E (GPa)	ε (%)
0	2.9±0.1	56.3±1.6	2,311±133	22.7±1.3	1.49±0.66	1.33±0.07
10000	15.9±0.2	124.5±2.6	4,612±159	42.9±1.6	5.64±0.32	2.11±0.05
20000	19.4±0.5	140.9±1.4	5,275±97	49.7±0.9	6.44±0.10	2.22±0.06
30000	22.1±0.3	154.1±2.0	5,411±142	53.0±1.4	6.69±0.44	2.31±0.12

301 *Estimated by the CR adsorption method; BL: breaking length; TI: tensile index; E: Young's modulus; ε:
302 maximum deformation.

304 3.2 Production and characterization of LCMNFs

305 The characterization of the micro- and nanofibers, produced by high-pressure homogenization
306 with different fibrillation degrees, is presented in Table 3. There was a linear correlation between
307 yield of nanofibrillation and transmittance within each of the different fibrillation steps. Rayleigh
308 scattering, indicated by transmittance, is highly dependent on the particle size, besides the content
309 of nanofibers (Serra et al., 2017).

310 The highest increments of yield took place when increasing the operational pressure from 600 to
 311 900 bar. At 300 and 600 bar the yield was low, indicating low destructuring levels. It should be
 312 noted that the intensity of the refining pretreatment had a more severe impact at lower numbers
 313 of passes and pressure, whereas the differences decrease at higher nanofibrillation yields. For the
 314 sake of comparison, we observe that these yields are significantly lower than those of nanofibers
 315 obtained via enzymatic hydrolysis, with values ranging from 30 to 40 % (Tarrés et al., 2016), and
 316 TEMPO-mediated oxidation, where the content of nanofibers is above 95% (Delgado-Aguilar et
 317 al., 2015).

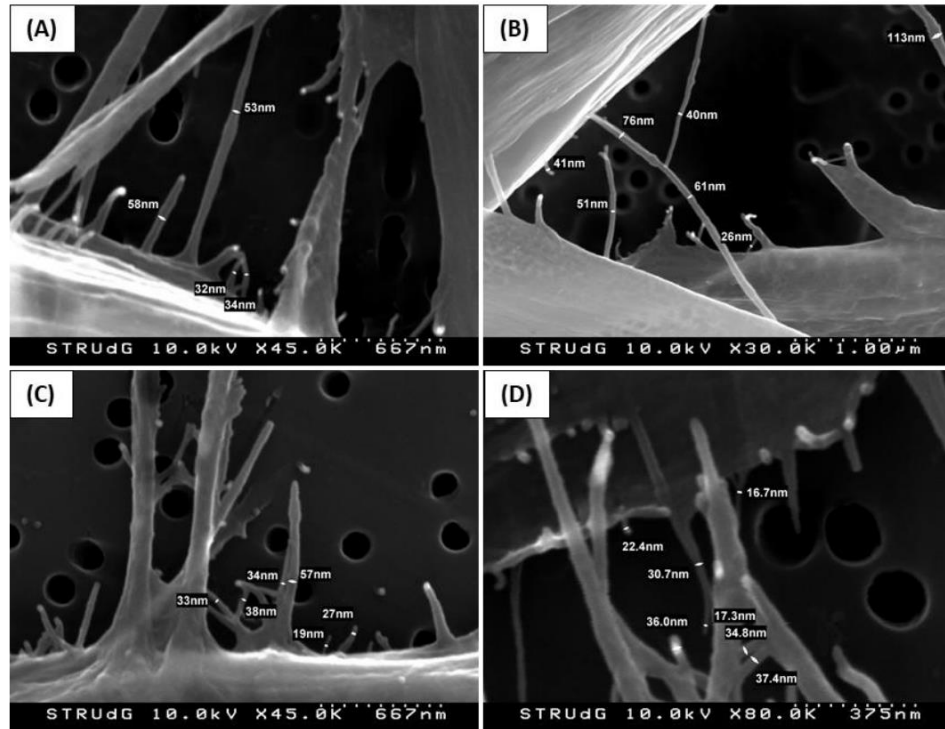
318 **Table 3.** Coding of LCMNFs samples and evolution of their properties with the number of PFI
 319 revolutions and the number of passes through the HPH.

Sample code	PFI (rev.)	Number of passes × Pressure (bar)	Yield (%)	T ₆₀₀	WRV (g/g)	CD (µeq/g)	SSA ₁ (m ² /g)	SSA ₂ (m ² /g)	DP
LCMNF 1.1	10,000	3×300	2.85	4.12	1.28	156	53.5	115.2	762
LCMNF 1.2		3×300 + 3×600	11.64	6.96	1.43	185	67.6	132.3	587
LCMNF 1.3		3×300 + 3×600 + 3×900	20.55	11.88	2.23	214	81.8	147.3	415
LCMNF 1.4		3×300 + 3×600 + 6×900	22.44	12.85	2.45	222	85.7	152.9	388
LCMNF 2.1	20,000	3×300	3.25	4.31	1.40	170	60.3	123.9	698
LCMNF 2.2		3×300 + 3×600	13.96	7.71	1.65	198	74.0	137.8	537
LCMNF 2.3		3×300 + 3×600 + 3×900	21.01	11.97	2.20	218	83.7	153.2	410
LCMNF 2.4		3×300 + 3×600 + 6×900	22.95	13.08	2.45	227	88.1	155.3	389
LCMNF 3.1	30,000	3×300	5.86	5.00	1.63	183	66.7	126.7	670
LCMNF 3.2		3×300 + 3×600	14.47	8.15	1.80	201	75.4	142.3	511
LCMNF 3.3		3×300 + 3×600 + 3×900	21.63	13.14	2.29	222	85.7	155.2	403
LCMNF 3.4		3×300 + 3×600 + 6×900	23.09	13.96	2.53	229	89.1	164.0	373

320 T₆₀₀: Transmittance at a wavelength 600 nm; SSA₁: Specific surface area, polyDADMAC method; SSA₂:
 321 Specific surface area, CR sorption method.

322
 323 The images in Figure 3 correspond to LCMNF 1.1 and LCMNF 1.4, both submitted to same
 324 pretreatment intensity but different high-pressure homogenization sequence. The images clearly
 325 evidence the presence of nanofibers, most of them attached to thicker fibers in the form of external
 326 fibrillation, hence, confirming the possibility of obtaining nanofibrillated material by applying
 327 only mechanical forces. The images also show a wide distribution of widths, from which the
 328 average diameter of the nanofibers can be estimated as 53.2 nm (LCMNF 1.1) and 31.02 nm
 329 (LCMNF 1.4). Noteworthy, the average diameter of the nanofibers at last HPH sequence (31.02
 330 nm) is in line with those obtained via enzymatic pretreatments, at the range of 25 to 37 nm, though,

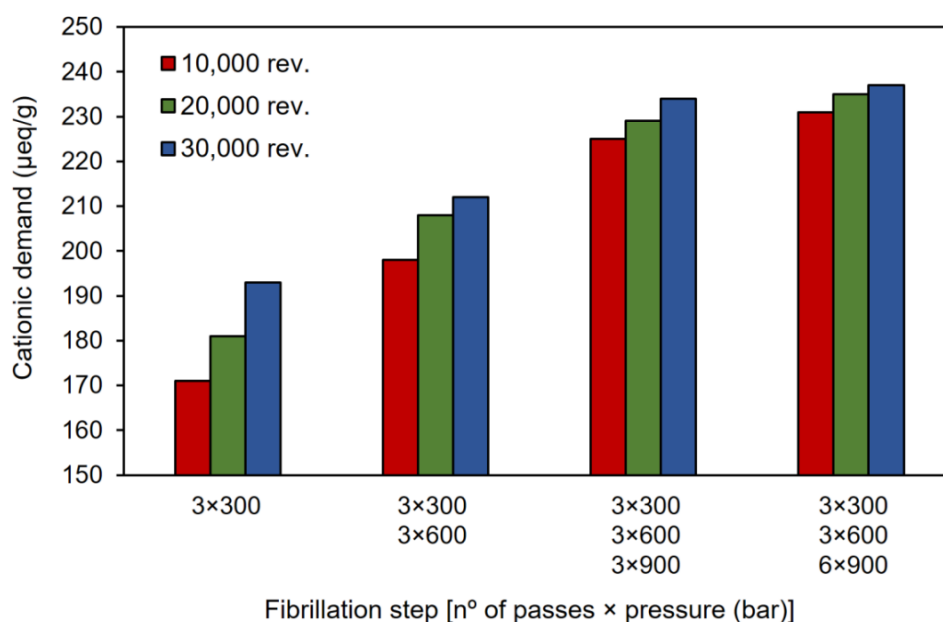
331 being notably higher than the ones obtained via chemical pretreatments (i.e., TEMPO-mediated
332 oxidation), found at the range of 7 to 14 nm (Tarrés et al., 2017). For CMNF obtained by
333 mechanical processes, as in the case of this work, the literature reports a similar diameter (32.8
334 nm) using a bleached kraft hardwood pulp as raw material and pretreatment of 20,000 PFI rev.
335 (Delgado-Aguilar et al., 2015).



336
337 **Figure 3.** FE-SEM observation of LCMNF 1.1 (A; B) and LCMNF 1.4 (C; D)

338
339 The relatively low content of nanofibers lies far from being a setback. At least for papermaking
340 purposes, and considering the limitations of current paper machines, the presence of both micro-
341 and nanofibers, with certain prevalence of the former, can be advantageous (de Assis et al., 2018).
342 Regarding the specific surface area, it was found to grow with increasing nanofibrillation, up to
343 $164 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ as determined through the CR sorption method (Eq. 7). Discrepancies were attained
344 between polyDADMAC and CR estimations. This was attributed to the different molecular sizes
345 and total surface of both compounds, polyDADMAC macromolecules (535.87 nm^2) being much

346 larger than CR (1.73 nm²). Hence, the polymer is majorly retained at the fiber surface, whereas
 347 CR can access into the internal structures and pores whose diameter ranges from 40 Å to 45 Å
 348 (Inglesby et al., 2002). Consistently, the difference between polyDADMAC and CR adsorption
 349 increases with an increment of the nanofibrillated content in suspension, i.e., nanofibrillation
 350 generates nanopores. It is, then, mostly interesting to evaluate the difference between both
 351 methodologies so as to explore the internal structure of micro- and nanofibers.
 352 The increase of fibers surface led to larger cationic demands, as expected, due to the higher degree
 353 of exposure of carboxyl groups and, with less influence, hydroxyl groups. Figure 4 shows the
 354 evolution of this parameter as function of the refining pretreatment and the homogenizing step.



355

356
 357 **Figure 4.** Effect of refining and fibrillation on the cationic demand.

358

359 It can be stated that the influence of refining is greater for milder fibrillation steps, finally reaching
 360 alike properties at further passes through the homogenizer (Figure 4). This is a similar trend to
 361 that of yield, given that more nanofibrillation led to larger SSA and, due to the subsequent
 362 exposure of –OH and –COOH groups, to higher cationic demand values.

363
 364
 365

363 Similar effects of mechanical fibrillation on SSA are reported in other works. Spence et al. (2010)
 364 observed, in the case of microfibers from unbleached pulps, notorious improvements in SSA up
 365 to 8 passes through the HPH, but only a slight increase thereafter.

366 The destructuring phenomena were also reflected in the DP. It should be highlighted that
 367 chemically pretreated fibrils are, in general, more severely degraded. For instance, DP values as
 368 low as 197 have been reported for TEMPO-pretreated CNFs (Tarrés et al., 2017). This may
 369 hamper the performance of chemical CNFs in papermaking since such degradation, along with a
 370 lower thermal stability, is translated into a lower aptitude to be further reused or recycled. In a
 371 similar way, a study on chemi-mechanical and purely mechanical CNFs from hemp showed that
 372 the former were more prone to depolymerization than the latter (Pacaphol and Aht-Ong, 2017).

373 3.3 Technical-economical evaluation

374 3.3.1. Performance as a strengthening agent

375 Undoubtedly, the market with the highest demand for nanofibers is that of the paper and board
 376 industry. This is why the performance of LCMNFs was explored for three widely used
 377 papermaking materials, namely a representative virgin pulp (BEKP) and two sources of recycled
 378 fibers that form the structure of conjugated cardboard (RFP and TLRP). No operational
 379 difficulties were detected during sheet forming. The potential of LCMNFs as a strengthening
 380 agent can be addressed in Table 4.

381 **Table 4.** Key properties, particularly breaking length, of virgin (BEKP) and recycled pulps (test
 382 liner, fluting), both unreinforced and reinforced with LCMNFs.

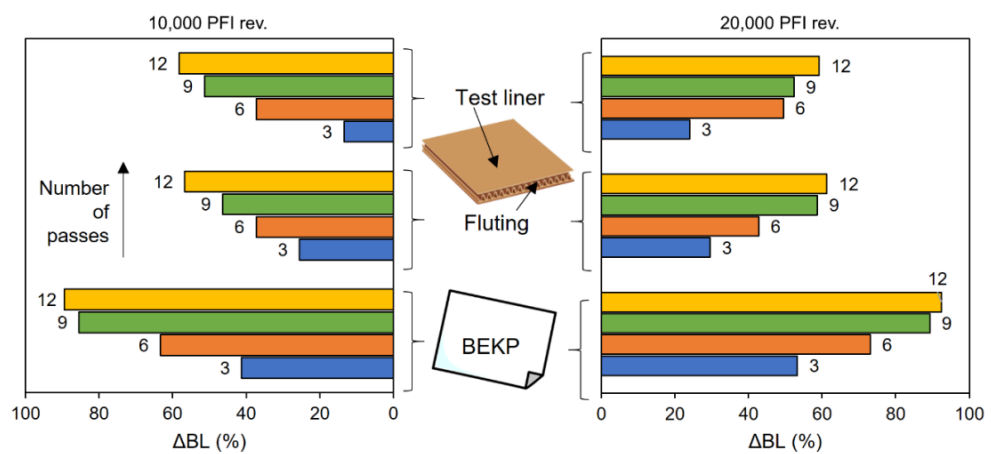
Sample	BEKP		TLRP	FRP
	BL (m)	%SR	BL (m)	BL (m)
Unreinforced	1,781	17	2,778	2,494
3 wt.% LCMNF 1.1	2,515	18	3,149	3,131
3 wt.% LCMNF 1.2	2,908	19	3,811	3,425
3 wt.% LCMNF 1.3	3,302	21	4,202	3,652
3 wt.% LCMNF 1.4	3,373	21	4,395	3,908
3 wt.% LCMNF 2.1	2,730	18	3,446	3,231
3 wt.% LCMNF 2.2	3,083	20	4,153	3,562
3 wt.% LCMNF 2.3	3,372	21	4,235	3,957
3 wt.% LCMNF 2.4	3,426	21	4,422	4,022
3 wt.% LCMNF 3.1	3,022	18	3,899	3,274
3 wt.% LCMNF 3.2	3,238	20	4,228	3,612
3 wt.% LCMNF 3.3	3,389	20	4,341	3,895

3 wt.% LCMNF 3.4 3,441 21 4,469 4,057

1 383
2
3 384 It is clear that the greatest improvements in breaking length were attained in the case of BEKP,
4
5 385 where we also observed a noticeable, but fortunately not enough to cause dewatering problems,
6
7 386 reduction in pulp freeness. To shed some light onto the comparison between virgin and recycled
8
9 387 pulps, it is worth indicating that the latter possess more fines. The content of fines in length was
10
11 388 38.7% in fluting, 37.2% in test liner, and 11.1% in BEKP. In this regard, LCMNFs can be blocked
12
13 389 or repulsed by fines in the pulp slurry, hindering their access to the fiber surface. This LCMNF-
14
15 390 aided strengthening potential for BEKP, almost doubling the BL of the control paper sheets, was
16
17 391 in the same range as that of enzymatically pretreated CNFs (90% increase) and TEMPO-CNFs
18
19 392 (101%) (Delgado-Aguilar et al., 2015). As for TEMPO-pretreated CNFs, while they enhance
20
21 393 equally or even more the tensile of paper sheets, the decrease in drainage rate hampers the
22
23 394 technical feasibility of the process. For instance, the addition of a 3 wt.% of TEMPO-CNF
24
25 395 increases the °SR from 17 to 26 when incorporated to a bleached kraft pulp, whereas a 3 wt.% of
26
27 396 LCMNF (this work) has little effect on drainability reaching a maximum of 21 °SR.
28
29 397 Improvements attained with LCMNFs from spruce (this work) outperform those reported for
30
31 398 mechanically pretreated CNFs from hardwood pulps, which increased BL by about 71% (Boufi
32
33 399 et al., 2016). To sum up, these mechanical micro- and nanofibers with elevated lignin content
34
35 400 could be competitive with those high-quality nanofibers from delignified pulps (Iglesias et al.,
36
37 401 2020). As a drawback, however, ISO brightness decreased due to the addition of LCMNFs, from
38
39 402 86.8 to 76–77. The commercial requirements for paper brightness are generally strict, thus
40
41 403 limiting the utilization of LCMNFs in graphical papers.
42
43 404 Still, some yellowing does not harm the applications of LCMNFs in corrugated cardboard and
44
45 405 other kinds of packaging paper. Unlike for graphical papers, the packaging paper market is
46
47 406 growing year by year, even in CEPI countries (CEPI, 2020).
48
49 407 Relative strengthening, in terms of the percent increase in breaking length, is displayed in Figure
50
51 408 5 for pretreatments at 10,000 and 20,000 PFI revolutions, not only for BEKP but also for TLRP
52
53 409 and FRP. Test liner constitutes the external faces of corrugated cardboard, whereas fluting
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

410 consolidates the internal part. Pulps from these two components underwent a similar enhancement
 411 of tensile properties upon the addition of LCMNFs, up to 59–61% (20,000 rev., 12 passes through
 412 the HPH). Such improvement, while lower than that observed in BEKP, results in highly resistant
 413 packaging and justifies the use of micro- and nanofibers in cardboard manufacturing. This lower
 414 reinforcing effect has been previously reported in other works and it has been attributed to the
 415 presence of non-reinforcing fine elements, which may interact with LCNFs, as well as the
 416 excessive surface fibrillation of fibers, which may interfere in the appropriate bonding mechanism
 417 of LCNFs (Espinosa et al., 2016).

418



419

420 **Figure 5.** Percent enhancement of breaking length for test liner, fluting and bleached eucalyptus
 421 pulps. The total number of passes through the HPH is indicated beside the bars.

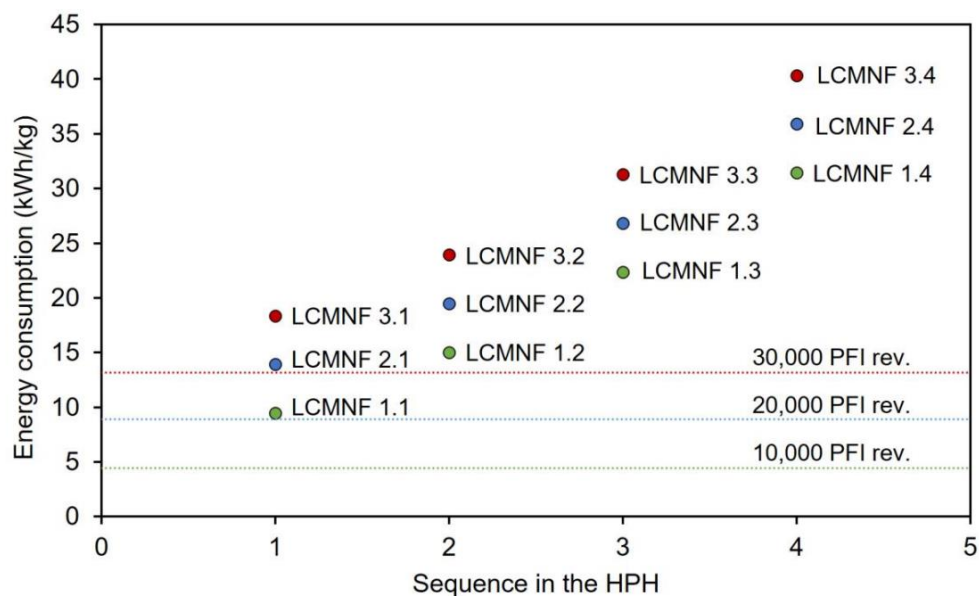
422

423 *3.3.2. Feasibility of mechanical LCMNFs*

424 At least from the tests carried out at a laboratory scale, and unlike when using highly viscous and
 425 water-holding suspensions of chemically pretreated nanofibers (Balea et al., 2020), there are no
 426 major technical setbacks in sheet forming. As pointed out by many authors, the main issue raised
 427 by mechanical treatments is, rather than the operational challenges, their energy consumption
 428 (Arvidsson et al., 2015). A simple, yet useful, economic assessment should focus on the cost of
 429 the energy input.

429

430 From our own measurements of energy consumption, Figure 6 presents the input required to
 431 produce 1 kg of each type of LCMNFs. By assuming a price of industrial energy of 0.07 \$/kWh,
 432 costs are displayed in Table 5.



433
 434 **Figure 6.** Energy consumption during the preparation of LCMNFs. Dashed lines indicate the
 435 energy input for refining.

436
 437 **Table 5.** Production costs of LCMNFs in each case, as function of the number of PFI revolutions,
 438 the number of passes through the homogenizer and the pressure therein.

Sample	Cost (\$/kg)		
	Pretreatment	HPH	Total
LCMNF 1.1		0.351	0.662
LCMNF 1.2	0.311	0.741	1.052
LCMNF 1.3		1.256	1.567
LCMNF 1.4		1.890	2.201
LCMNF 2.1		0.337	0.946
LCMNF 2.2	0.609	0.736	1.345
LCMNF 2.3		1.266	1.875
LCMNF 2.4		1.907	2.516
LCMNF 3.1		0.349	1.245
LCMNF 3.2	0.896	0.751	1.647
LCMNF 3.3		1.236	2.132
LCMNF 3.4		1.909	2.805

439

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

440 Evaluating the information displayed in Tables 4 and 5 allows us to draw some valuable
441 conclusions on the optimization of this chemical-free production process. In any case, the slight
442 enhancement of paper strength from refining to 30,000 PFI rev. (Table 4), in comparison to 20,000
443 rev., is not worth the increase in 0.287 \$/kg (Table 5). Likewise, 4 sets of 3 passes through the
444 homogenizer implied an increment of 0.63–0.64 \$/kg from the cost of 9 passes, while making
445 little difference in terms of performance. Besides, we can observe that the production cost of
446 LCMNF 1.3 (10,000 rev., 9 passes) is higher than LCMNF 2.2 (20,000 rev., 6 passes) even
447 though, at least in test liner and fluting, both exhibited a similar mechanical performance. Hence,
448 and in lieu of an in-depth economic study, this assessment results in the following
449 recommendation: refining of bleached thermomechanical pulps from spruce to 20,000 PFI rev., 3
450 passes through the HPH at 300 bar, 3 more passes at 600 bar. Said process attains relative
451 improvements in breaking length of 43–49% (corrugated cardboard) or 73% (BEKP), at an energy
452 cost of 1.3 \$/kg. Such production cost is notably lower than those estimated for TEMPO-CNFs
453 production, around 175-205 \$/kg depending on the operational conditions, since the cost of
454 chemicals, mainly TEMPO catalyst, dramatically increases the final cost of the product.
455 Unfortunately, there is not still a successful methodology that allows the recovery of the catalyst
456 at industrial scale to decrease such costs. Enzymatic pretreatments are much more affordable,
457 with estimated costs around 13 \$/kg, though, being about 10 times more expensive than the
458 obtained LCMNF in the present study (Delgado-Aguilar et al., 2015).

43 459 **4. Conclusions**

460 It can be said that, although further research is necessary to keep decreasing the energy
461 consumption of a fully mechanical nanocellulose production process, results mostly supported
462 our hypotheses. The bleached thermomechanical pulp from spruce greatly benefited from refining
463 to 10,000 (4.44 kWh/kg) or 20,000 PFI rev. (8.70 kWh/kg), which we deem affordable for the
464 paper industry. Refining drastically increased the content of fines, improved interfiber bonding
465 and, more importantly, clearly eased the subsequent homogenization step. The yield of
466 nanofibrillation, even after 30,000 PFI revolutions and 12 passes through the homogenizer at

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

467 increasing pressure, was clearly lower (23%) than what has been shown for certain chemical
468 pretreatments (~95%). This should not be seen as a drawback in the context of papermaking since
469 the prevalence of microfibrils over nanofibrils is generally more suitable for current manufacturing
470 systems. Indeed, sheet forming with the bulk addition of LCMNFs (3% wt.) presented no major
471 operational flaws, successfully increasing the breaking length of virgin pulps up to 91% and, to a
472 lesser extent, recycled pulps, reaching increments up to 61 %. The drainability of the suspensions
473 containing a 3 wt.% of LCMNF was not significantly affected increasing from 17 to 21 °SR,
474 deemed as a technical advantage in comparison to other CNF grades.

475 **Declaration of competing interest**

476 The authors declare that they have no known competing financial interests or personal
477 relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

478 **Acknowledgements**

479 Authors wish to acknowledge the financial support of the Spanish Ministry of Economy and
480 Competitiveness to the project NANOPROSOST, Reference CTQ2017-85654-C2-1-R. Dr. Marc
481 Delgado-Aguilar is a Serra Hünter Fellow.

482 **References**

- 483 Ämmälä, A., Liimatainen, H., Burmeister, C., Niinimäki, J., 2013. Effect of tempo and
484 periodate-chlorite oxidized nanofibrils on ground calcium carbonate flocculation and
485 retention in sheet forming and on the physical properties of sheets. *Cellulose* 20, 2451–
486 2460.
- 487 Ang, S., Haritos, V., Batchelor, W., 2020. Cellulose nanofibers from recycled and virgin wood
488 pulp: A comparative study of fiber development. *Carbohydr. Polym.* 234, 115900.
489 <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.115900>
- 490 Arvidsson, R., Nguyen, D., Svanström, M., 2015. Life cycle assessment of cellulose nanofibrils
491 production by mechanical treatment and two different pretreatment processes. *Environ.*
492 *Sci. Technol.* <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b00888>

- 1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65
- 493 Balea, A., Fuente, E., Concepcion Monte, M., Merayo, N., Campano, C., Negro, C., Blanco, A.,
494 2020. Industrial application of nanocelluloses in papermaking: A review of challenges,
495 technical solutions, and market perspectives. *Molecules*.
496 <https://doi.org/10.3390/molecules25030526>
- 497 Boufi, S., González, I., Delgado-Aguilar, M., Tarrès, Q., Pèlach, M.À., Mutjé, P., 2016.
498 Nanofibrillated cellulose as an additive in papermaking process: A review. *Carbohydr.*
499 *Polym.* 154, 151–166. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.07.117>
- 500 CEPI, 2020. Cepi's Key Statistics Report.
- 501 Coseri, S., Biliuta, G., Simionescu, B.C., Stana-Kleinschek, K., Ribitsch, V., Harabagiu, V.,
502 2013. Oxidized cellulose—Survey of the most recent achievements. *Carbohydr. Polym.*
503 93, 207–215.
- 504 Cotoruelo, L.M., Marqués, M.D., Díaz, F.J., Rodríguez-Mirasol, J., Rodríguez, J.J., Cordero, T.,
505 2010. Equilibrium and kinetic study of congo red adsorption onto lignin-based activated
506 carbons. *Transp. Porous Media* 83, 573–590. <https://doi.org/10.1007/s11242-009-9460-8>
- 507 de Assis, C.A., Iglesias, M.C., Bilodeau, M., Johnson, D., Phillips, R., Peresin, M.S., Bilek,
508 E.M.T., Rojas, O.J., Venditti, R., Gonzalez, R., 2018. Cellulose micro- and nanofibrils
509 (CMNF) manufacturing - financial and risk assessment. *Biofuels, Bioprod. Biorefining*.
510 <https://doi.org/10.1002/bbb.1835>
- 511 Delgado-Aguilar, M., González, I., Tarres, Q., Alcalà, M., Pelach, M.A., Mutje, P., 2015.
512 Approaching a Low-Cost Production of Cellulose Nanofibers for Papermaking
513 Applications. *BioResources* 10, 5345–5355.
- 514 Delgado-Aguilar, M., González, I., Tarrés, Q., Pèlach, M.À., Alcalà, M., Mutjé, P., 2016. The
515 key role of lignin in the production of low-cost lignocellulosic nanofibres for papermaking
516 applications. *Ind. Crops Prod.* 86, 295–300. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.04.010>
- 517 Espinosa, E., Rol, F., Bras, J., Rodríguez, A., 2019. Production of lignocellulose nanofibers

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

518 from wheat straw by different fibrillation methods. Comparison of its viability in
519 cardboard recycling process. *J. Clean. Prod.* 239, 118083.
520 <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118083>
521 Espinosa, E., Tarrés, Q., Delgado-Aguilar, M., González, I., Mutjé, P., Rodríguez, A., 2016.
522 Suitability of wheat straw semichemical pulp for the fabrication of lignocellulosic
523 nanofibres and their application to papermaking slurries. *Cellulose* 23, 837–852.
524 <https://doi.org/10.1007/s10570-015-0807-8>
525 Espinosa, E., Tarrés, Q., Domínguez-Robles, J., Delgado-Aguilar, M., Mutjé, P., Rodríguez, A.,
526 2018. Recycled fibers for fluting production: The role of lignocellulosic micro/nanofibers
527 of banana leaves. *J. Clean. Prod.* 172, 233–238.
528 <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.10.174>
529 Filipova, I., Serra, F., Tarrés, Q., Mutjé, P., Delgado-Aguilar, M., 2020. Oxidative treatments
530 for cellulose nanofibers production: a comparative study between TEMPO-mediated and
531 ammonium persulfate oxidation. *Cellulose* 27, 10671–10688.
532 <https://doi.org/10.1007/s10570-020-03089-7>
533 Fišerová, M., Gigac, J., Stankovská, M., Opálená, E., 2019. Influence of bleached softwood and
534 hardwood kraft pulps on tissue paper properties. *Cellul. Chem. Technol.*
535 <https://doi.org/10.35812/CelluloseChemTechnol.2019.53.47>
536 Gao, W., Xiang, Z., Chen, K., Yang, R., Yang, F., 2015. Effect of depth beating on the fiber
537 properties and enzymatic saccharification efficiency of softwood kraft pulp. *Carbohydr.*
538 *Polym.* 127, 400–406. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.04.005>
539 González, I., Boufi, S., Pélach, M.A., Alcalá, M., Vilaseca, F., Mutjé, P., 2012. Nanofibrillated
540 Cellulose As Paper Additive in eucalyptus pulps. *Bioresources* 7, 5167–5180.
541 Gustafsson, E., Utsel, S., Marais, A., Johansson, E., Pettersson, T., Wågberg, L., 2012. The use
542 of thin, tailored Layer-by-Layer (LbL) films to improve the mechanical properties of

- 1
2
3 544 Henriksson, M., Henriksson, G., Berglund, L.A., Lindström, T., 2007. An environmentally
4
5 545 friendly method for enzyme-assisted preparation of microfibrillated cellulose (MFC)
6
7 546 nanofibers. *Eur. Polym. J.* 43, 3434–3441.
8
9
10 547 Hoeng, F., Denneulin, A., Bras, J., 2016. Use of nanocellulose in printed electronics: A review.
11
12 548 Nanoscale. <https://doi.org/10.1039/c6nr03054h>
13
14
15 549 Hubbe, Martin A. Heitmann, J.A., 2007. REVIEW OF FACTORS AFFECTING THE
16
17 550 RELEASE OF WATER FROM CELLULOSIC FIBERS DURING PAPER
18
19 551 MANUFACTURE. *BioResources* 2, 500–533.
20
21
22 552 Iglesias, M.C., Shiviyari, N., Norris, A., Martin-Sampedro, R., Eugenio, M.E., Lahtinen, P.,
23
24 553 Auad, M.L., Elder, T., Jiang, Z., Frazier, C.E., Peresin, M.S., 2020. The effect of residual
25
26 554 lignin on the rheological properties of cellulose nanofibril suspensions. *J. Wood Chem.*
27
28 555 *Technol.* 40, 370–381. <https://doi.org/10.1080/02773813.2020.1828472>
29
30
31
32 556 Inglesby, M.K., Zeronian, S.H., 2002. Direct dyes as molecular sensors to characterize cellulose
33
34 557 substrates. *Cellulose* 9, 19–29. <https://doi.org/10.1023/A:1015840111614>
35
36
37 558 Isogai, A., Saito, T., Fukuzumi, H., 2011. TEMPO-oxidized cellulose nanofibers. *Nanoscale.*
38
39 559 <https://doi.org/10.1039/c0nr00583e>
40
41
42 560 Janardhnan, S., Sain, M., 2011. Bio-Treatment of Natural Fibers in Isolation of Cellulose
43
44 561 Nanofibres: Impact of Pre-Refining of Fibers on Bio-Treatment Efficiency and Nanofiber
45
46 562 Yield. *J. Polym. Environ.* 19, 615–621. <https://doi.org/10.1007/s10924-011-0312-6>
47
48
49 563 Klemm, D., Kramer, F., Moritz, S., Lindström, T., Ankerfors, M., Gray, D., Dorris, A., 2011.
50
51 564 Nanocelluloses: A New Family of Nature-Based Materials. *Angew. Chemie Int. Ed.* 50,
52
53 565 5438–5466. <https://doi.org/10.1002/anie.201001273>
54
55
56
57 566 Kumar, A., Singh, S.P., Singh, A.K., 2014. Preparation and characterization of cellulose
58
59 567 nanofibers from bleached pulp using a mechanical treatment method. *Tappi J.* 13, 25–31.
60
61
62
63
64
65

- 1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65
- 568 Lecourt, M., Sigoillot, J.C., Petit-Conil, M., 2010. Cellulase-assisted refining of chemical pulps:
569 Impact of enzymatic charge and refining intensity on energy consumption and pulp
570 quality. *Process Biochem.* 45, 1274–1278. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2010.04.019>
- 571 Li, T., Chen, C., Brozena, A.H., Zhu, J.Y., Xu, L., Driemeier, C., Dai, J., Rojas, O.J., Isogai, A.,
572 Wågberg, L., Hu, L., 2021. Developing fibrillated cellulose as a sustainable technological
573 material. *Nature* 590, 47–56. <https://doi.org/10.1038/s41586-020-03167-7>
- 574 Lindström, T., Aulin, C., Naderi, A., Ankerfors, M., 2014. Microfibrillated Cellulose, in:
575 *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken,
576 NJ, USA, pp. 1–34. <https://doi.org/10.1002/0471440264.pst614>
- 577 Long, J., Tang, M., Liang, Y., Hu, J., 2018. Preparation of Fibrillated Cellulose Nanofiber from
578 Lyocell Fiber and Its Application in Air Filtration. *Materials (Basel)*. 11, 1313.
579 <https://doi.org/10.3390/ma11081313>
- 580 Moral, A., Aguado, R., Tijero, A., Tarrés, Q., Delgado-Aguilar, M., Mutjé, P., 2017. High-yield
581 pulp from *Brassica napus* to manufacture packaging paper. *BioResources* 12.
582 <https://doi.org/10.15376/biores.12.2.2792-2804>
- 583 Nechyporchuk, O., Belgacem, M.N., Bras, J., 2016. Production of cellulose nanofibrils: A
584 review of recent advances. *Ind. Crops Prod.* <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.02.016>
- 585 Osong, S.H., Norgren, S., Engstrand, P., 2013. An approach to produce nano-ligno-cellulose
586 from mechanical pulp fine materials. *Nord. Pulp Pap. Res. J.* 28, 472–479.
587 <https://doi.org/10.3183/npprj-2013-28-04-p472-479>
- 588 Pacaphol, K., Aht-Ong, D., 2017. Preparation of hemp nanofibers from agricultural waste by
589 mechanical defibrillation in water. *J. Clean. Prod.* 142, 1283–1295.
590 <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.09.008>
- 591 Pennells, J., Godwin, I.D., Amiralian, N., Martin, D.J., 2020. Trends in the production of
592 cellulose nanofibers from non-wood sources. *Cellulose* 27, 575–593.

1
2
3 594 Piccinno, F., Hischer, R., Seeger, S., Som, C., 2018. Predicting the environmental impact of a
4
5 595 future nanocellulose production at industrial scale: Application of the life cycle assessment
6
7 596 scale-up framework. *J. Clean. Prod.* <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.10.226>
8
9
10 597 Ruan, C.Q., Gustafsson, S., Strømme, M., Mihranyan, A., Lindh, J., 2017. Cellulose nanofibers
11
12 598 prepared via pretreatment based on Oxone® oxidation. *Molecules* 22, 2177.
13
14
15 599 Serra-Parareda, F., Tarrés, Q., Pèlach, M.À., Mutjé, P., Balea, A., Monte, M.C., Negro, C.,
16
17 600 Delgado-Aguilar, M., 2021. Monitoring fibrillation in the mechanical production of
18
19 601 lignocellulosic micro/nanofibers from bleached spruce thermomechanical pulp. *Int. J. Biol.*
20
21 602 *Macromol.* 178, 354–362.
22
23
24 603 Serra, A., González, I., Oliver-Ortega, H., Tarrés, Q., Delgado-Aguilar, M., Mutjé, P., 2017.
25
26 604 Reducing the Amount of Catalyst in TEMPO-Oxidized Cellulose Nanofibers: Effect on
27
28 605 Properties and Cost. *Polymers (Basel)*. 9, 557. <https://doi.org/10.3390/polym9110557>
29
30
31 606 Sharma, M., Aguado, R., Murtinho, D., Valente, A.J.M., Mendes De Sousa, A.P., Ferreira,
32
33 607 P.J.T., 2020. A review on cationic starch and nanocellulose as paper coating components.
34
35 608 *Int. J. Biol. Macromol.* <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.06.131>
36
37
38 609 Spence, K.L., Venditti, R.A., Rojas, O.J., Habibi, Y., Pawlak, J.J., 2010. The effect of chemical
39
40 610 composition on microfibrillar cellulose films from wood pulps: Water interactions and
41
42 611 physical properties for packaging applications. *Cellulose* 17, 835–848.
43
44 612 <https://doi.org/10.1007/s10570-010-9424-8>
45
46
47
48 613 Tarrés, Q., Boufi, S., Mutjé, P., Delgado-Aguilar, M., 2017. Enzymatically hydrolyzed and
49
50 614 TEMPO-oxidized cellulose nanofibers for the production of nanopapers: morphological,
51
52 615 optical, thermal and mechanical properties. *Cellulose* 24. [https://doi.org/10.1007/s10570-](https://doi.org/10.1007/s10570-017-1394-7)
53
54 616 [017-1394-7](https://doi.org/10.1007/s10570-017-1394-7)
55
56
57
58 617 Tarrés, Quim, Boufi, S., Mutjé, P., Delgado-Aguilar, M., 2017. Enzymatically hydrolyzed and
59
60
61
62
63
64
65

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

618 TEMPO-oxidized cellulose nanofibers for the production of nanopapers: morphological,
619 optical, thermal and mechanical properties. *Cellulose* 24, 3943–3954.
620 <https://doi.org/10.1007/s10570-017-1394-7>

621 Tarrés, Q., Oliver-Ortega, H., Alcalà, M., Espinach, F.X., Mutjé, P., Delgado-Aguilar, M.,
622 2020. Research on the Strengthening Advantages on Using Cellulose Nanofibers as
623 Polyvinyl Alcohol Reinforcement. *Polymers (Basel)*. 12, 974.
624 <https://doi.org/10.3390/polym12040974>

625 Tarrés, Q., Sagner, E., Pèlach, M.A., Alcalà, M., Delgado-Aguilar, M., Mutjé, P., 2016. The
626 feasibility of incorporating cellulose micro/nanofibers in papermaking processes: the
627 relevance of enzymatic hydrolysis. *Cellulose* 23, 1433–1445.

628 Turk, J., Oven, P., Poljanšek, I., Lešek, A., Knez, F., Malovrh Rebec, K., 2020. Evaluation of an
629 environmental profile comparison for nanocellulose production and supply chain by
630 applying different life cycle assessment methods. *J. Clean. Prod.* 247, 119107.
631 <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119107>

632 Vallejos, M.E., Felissia, F.E., Area, M.C., Ehman, N.V., Tarrés, Q., Mutjé, P., 2016.
633 Nanofibrillated cellulose (CNF) from eucalyptus sawdust as a dry strength agent of
634 unrefined eucalyptus handsheets. *Carbohydr. Polym.* 139, 99–105.
635 <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.12.004>

636 Varanasi, S., Henzel, L., Sharman, S., Batchelor, W., Garnier, G., 2018. Producing nanofibres
637 from carrots with a chemical-free process. *Carbohydr. Polym.* 184, 307–314.
638 <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.12.056>

639 Zhang, J., Song, H., Lin, L., Zhuang, J., Pang, C., Liu, S., 2012. Microfibrillated cellulose from
640 bamboo pulp and its properties. *Biomass and Bioenergy* 39, 78–83.
641 <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2010.06.013>
642

Ferran Serra-Parareda: Investigation, Data Curation, Writing – Original Draft

Roberto Aguado: Data Curation, Writing – Review & Editing

Quim Tarrés: Visualization, Writing – Review & Editing

Pere Mutjé: Conceptualization, Methodology

Marc Delgado-Aguilar: Supervision, Project administration

Declaration of interests

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

The authors declare the following financial interests/personal relationships which may be considered as potential competing interests:

3.2 Artículo II

Cellulose (2021) 28:10815–10825
<https://doi.org/10.1007/s10570-021-04250-6>



ORIGINAL RESEARCH

Potentiometric back titration as a robust and simple method for specific surface area estimation of lignocellulosic fibers

Ferran Serra-Parareda · Roberto Aguado · Quim Tarrés · Pere Mutjé · Marc Delgado-Aguilar

Received: 18 May 2021 / Accepted: 1 October 2021 / Published online: 13 October 2021
© The Author(s) 2021

Abstract The specific surface area (SSA) of cellulosic or lignocellulosic fibers is seldom reported in the recent literature on papermaking, despite its close relation with the degree of refining and other key pulp properties. Amidst outdated assays (Pulmac permeability test) and methods that, while accurate, are of doubtful usefulness for papermaking purposes (N_2 adsorption–desorption), we suggest a methodology based on the cationic demand. A commonly used cationic polyelectrolyte, poly(diallyldimethylammonium chloride) (PDADMAC), became adsorbed onto thermomechanical pulp samples. Then, a potentiometric back titration with an anionic polyelectrolyte measured the cationic demand, expressed as microequivalents of PDADMAC per gram of pulp. Multiplying this value by the surface area of a microequivalent of polymer, considering rod-like conformation in the case of minimum ionic strength, yielded the SSA of the lignocellulosic pulp. Our system assumes that the quaternary ammonium groups were anchored through electrostatic and ion–dipole

interactions. Measuring the carboxyl content allowed for discriminating between both kinds of forces. Finally, the model could be validated by plotting the estimated SSA values against the Schopper-Riegler degree, attaining high correlation coefficients ($R^2 \sim 0.98$). Owing to the high molecular weight of the polyelectrolyte of choice (107 kDa), and more particularly in the case of fine-free pulps, SSA values estimated from the cationic demand were consistently lower than those from dye (Congo red) sorption. Instead of being a drawback, the limited diffusion of PDADMAC through fibers can enable papermakers to attain a more helpful quantification of the available surfaces in operations with low residence times.

Keywords Cationic demand · Lignocellulosic fibers · Papermaking · Polydadmac · Specific surface area

Introduction

The wall of natural plant fibers, consisting essentially of α -cellulose, hemicelluloses and lignin, is smooth and hardly porous in the absence of water, thus displaying a low surface area (Topgaard and Söderman 2002). This can change drastically along the papermaking process, particularly during pulping and refining (Aguado et al. 2016; Przybysz et al. 2020).

F. Serra-Parareda · Q. Tarrés · P. Mutjé ·
M. Delgado-Aguilar (✉)
LEPAMAP-PRODIS Research Group, University of
Girona, C/ Maria Aurèlia Capmany, 61, 17003 Girona,
Spain
e-mail: m.delgado@udg.edu

R. Aguado
Department of Chemistry, CQC, University of Coimbra,
Rua Larga, 3004-535 Coimbra, Portugal

Indeed, the surface area of fibers, both inner and outer, is of utmost importance in papermaking, among other reasons because it strongly influences bulk density, air permeability, and water absorbency (Koponen et al. 2017; Mao et al. 2017; Azevedo et al. 2020). Furthermore, as paper strength is largely due to hydrogen bonding and other non-covalent interactions in pulps, the availability of a large area for bonding is generally translated into good mechanical properties (Motamedian et al. 2019). Not less importantly, this available area is reduced by hornification, a side effect in the structure of fibers as a consequence of the recycling process, mainly the subsequent drying and wetting stages (Delgado-Aguilar et al. 2015; Moser et al. 2018).

In the case of chemical pulping, pores are created by dissolving the hemicellulose and lignin fractions of fibers (Topgaard and Söderman 2002). And while these fractions remain after high-yield pulping, swelling still takes place through the hydration of fibers, especially in thermomechanical pulping (TMP) (Moral et al. 2017; Serra-Parareda et al. 2021). Nonetheless, the presence of lignin interferes with intra- and interfiber bonding, which makes a refining stage more necessary. During refining, fibers undergo shortening (or cutting), partial removal of the wall, redistribution of hemicelluloses, and fibrillation (Gharehkhani et al. 2015; Espinosa et al. 2018; Przybysz et al. 2020). External and internal fibrillation increase the outer and inner surface areas, respectively. The former is due to fibrils protruding from the surface of fibers, which becomes rougher (Moral et al. 2016), whereas the latter is evidenced by swelling (Lecourt et al. 2010). When it comes to TMP fibers, their negative charges (owing mostly to carboxyl groups) become more openly exposed (Zhao et al. 2016).

Despite the usefulness of measuring the specific surface area (SSA), this property is seldom reported in the context of papermaking, at least as of today. Earlier, the Pulmac permeability test was more commonly used for this purpose (Robertson and Mason 1949; Rouger and Mutjé 1984; Carrasco et al. 1996). It used to be a troublesome measurement, lacking reproducibility and reliability (Ramarao 1999). Another popular liquid–solid method implies the adsorption of dyes, such as methylene blue and Congo Red, onto the available surfaces of fibers, and

then recording electronic absorption spectra (Kaewprasit et al. 1998).

It is in regards of cellulose-based sorbent materials and cellulose nanofibers that the SSA is often reported in recent works. This calculation of the SSA has preferentially used N_2 adsorption isotherms, and more specifically the BET model (Nemr et al. 2017; Hina et al. 2018; Darpentigny et al. 2020). While there is no doubt about the suitability of the BET method for this measurement, it requires specific equipment, often named “surface area analyzer”. Furthermore, a monolayer of adsorbed N_2 is formed all across the porous structure of the material, including those pores whose size is as small as 2 nm. Hence, the information gathered is extremely useful for nanocellulose-based gels (Tarrés et al. 2016; Darpentigny et al. 2020), but it would be not so relevant for the paper manufacturing process, which takes place in aqueous media and involving low residence times.

In this work, we evaluate a potentiometric titration with a cationic polyelectrolyte, poly(diallyldimethylammonium chloride) (PDADMAC), as a practical and reliable way to measure the SSA of TMP fibers. The surface area of fibers from their cationic demand has been previously estimated in previous works (Tarrés et al. 2018; Filipova et al. 2020), but no work justifying the method on the basis of an in-depth study and strong correlations has been published yet. It is worth highlighting a valuable contribution from Zhang et al. (2016), who showed that the cationic demand measured by researchers actually depends on the molecular weight (MW) of PDADMAC. This inspires us to infer that PDADMAC of medium or high MW can be easily adsorbed along the outer surfaces of lignocellulosic fibers and can diffuse through relatively large pores, not reaching the small pores to which N_2 and low-MW dyes can adsorb. Instead of a drawback, the SSA value estimated from a titration with high-MW PDADMAC is hypothesized to correspond more faithfully to the actual bonding area of fibers in the fast processes of a paper mill. This estimation of the SSA could then be used to quantify the degree of refining, to monitor hornification as a result of recycling, and to predict paper wet strength.

Experimental

Materials

PDADMAC with an average MW of 107 kDa was kindly supplied by L.C. Paper (Besalú, Spain). The source of lignocellulosic fibers was a TMP from softwood, of industrial origin, that had undergone chlorine-free bleaching and whose freeness was 21.5°SR. Sodium polyethylene sulfonate (PES-Na) was provided by BTG Instruments. Congo red (CR) and all other reagents were purchased from Sigma-Aldrich.

Refining

30 g of pulp (on the basis of dry pulp weight) were dispersed in a pulp disintegrator at a consistency of 1.5%, for 10 min at 3,000 rpm. The suspension was filtered so as to adjust its consistency to 10% (wt), and then refined in a PFI mill from Metrotec, model NPFI 02, according to ISO 5264–2. TMP was refined to 5,000, 10,000, 20,000, and 30,000 PFI revolutions. The energy input was quantified by means of a device from Circutor, model CVM-C10.

Freeness of pulp was measured by means of a Schopper-Riegler tester, 95,587 PTI, in accordance to the ISO standard 5267–1. Canadian Standard Freeness (CSF) was interpolated from a freeness conversion table (González et al. 2012). Moreover, the water retention value (WRV) was measured gravimetrically, in accordance to the SCAN-C method 62:00. Fiber pads containing excess water were centrifuged at 3000 g in containers provided with a nitrocellulose membrane (0.22 μm of pore size), and by means of a Sigma Laborzentrifugen apparatus, model 6K15. After 15 min, the filter cake was collected, weighted (m_W), and oven-dried at 105 °C until constant weight (m_D). Then, WRV equals the relative difference between those weights:

$$WRV = (m_W - m_D) / m_D \quad (1)$$

Adsorption of Congo red

After verifying the compliance of CR to the Beer-Lambert's law, by plotting the absorbance at a wavelength of 488 nm against the concentration,

adsorption experiments were carried out as reported elsewhere (Inglesby and Zeronian 2002). Briefly, TMP samples were suspended in phosphate buffer (0.1 M) at pH 6 and mixed with varying amounts of CR, from 5 to 15% (wt.), then stored at 60 °C for 24 h. We added NaCl (0.004%, wt.) and centrifuged the samples for 20 min. Then, UV-visible absorption spectra were recorded from the free liquid and the concentration of CR in each case was computed. The maximum adsorption capacity (q_{max}) was calculated by fitting to a linearized Langmuir isotherm:

$$\frac{c_{eq}}{q} = \frac{1}{K_{ad}q_{max}} + \frac{c_{eq}}{q_{max}} \quad (2)$$

where c_{eq} is the concentration of CR at equilibrium (mg/L), q is the adsorbed mass of CR (mg/g), and K_{ad} is the equilibrium constant. Then, the SSA can be estimated from:

$$SSA_{CR} = \frac{q_{max} \times N_A \times SA_{CR}}{10^{21} M_{W_{CR}}} \quad (3)$$

where N_A is the Avogadro number, SA_{CR} is the surface area of a single molecule of adsorbate (1.73 nm²), and $M_{W_{CR}}$ is the molecular weight of CR (696.7 g/mol).

Carboxyl content and cationic demand

Carboxyl groups were quantified by means of a conductimetric titration. A sample of TMP was suspended in 15 mL of HCl 0.01 M. This suspension was titrated with an aqueous NaOH solution, continuously recording the conductivity values. Then, we plotted a titration curve, which encompassed two inflection points, one being due to the strong acid (HCl) and the other one being due to weak acids (carboxyl groups). Then, the carboxyl content (CC, in mmol per gram of dry sample) is calculated from:

$$CC = (V_2 - V_1) \times c / m \quad (4)$$

where V_1 and V_2 are the volumes of NaOH (mL) that corresponded to the first inflection point of the curve and the equivalence point, respectively; c is the concentration of NaOH (10 mM), and m is the mass of pulp (on a dry basis) in the suspension.

The cationic demand was determined potentiometrically, performing a back titration with a particle charge detector Mútek PCD-04 (BTG Instruments). 0.1 g of dry TMP were mixed with a known excess of

PDADMAC, typically 10 mL ($V_{PDADMAC}$), and in deionized water medium. Other than the cationic polyelectrolyte and its counter-ion (Cl^-), the presence of ionic species can be neglected, given that the pulp had been thoroughly washed with deionized water. The suspension was centrifuged for 30 min at 10,000 rpm. Then, the supernatant was titrated with PES-Na until the isoelectric point (0 mV). The cationic demand (CD) was then determined as:

$$CD = (c_{PDADMAC} \times V_{PDADMAC}) - (c_{PES-Na} \times V_{PES-Na}) \quad (5)$$

where $c_{PDADMAC}$ $c_{PolyDADMAC}$ is the normal concentration of PDADMAC (typically 0.001 N), c_{PES-Na} c_{PES-Na} is the normal concentration of titrating agent (typically 0.001 N), and V_{PES-Na} V_{PES-Na} is the titration volume.

The hypothesis that these cationic demand measurements can be correlated to SSA, along with other properties that are also affected by refining, was evaluated by calculating the Pearson correlation coefficient.

Furthermore, the influence of the ionic strength on PDADMAC adsorption was assessed by dissolving different amounts of NaCl in the medium, before interacting with the pulp. Likewise, small additions of diluted NaOH or diluted HCl allowed us to study the effect of pH.

Separation of fines

In this work, fines are understood as those particles in a cellulosic or lignocellulosic pulp whose length lies below 75 μm . The consistency of a TMP suspension was adjusted to 1% and it was filtered through a 200-mesh screen. The fraction that passed through the screen was regarded as the fines content, which was determined gravimetrically, on the basis of dry pulp weight. Fibers, on the other hand, remained onto the mesh screen.

Then, the aforementioned procedures to estimate the surface area from PDADMAC adsorption, including measurements of the carboxyl content and the cationic demand, were performed separately for fibers and for fines. For comparison purposes, the Congo red sorption method was also carried out.

Modeling

Assumptions on polyelectrolyte–fiber interactions

Significant interactions between PDADMAC and lignocellulosic fibers, at least in an aqueous medium, can plausibly be reduced to intermolecular forces between hydrophilic functional groups. The carboxyl groups of lignin and certain hemicelluloses (comprising hexuronic acid, penturonic acid and hexenuronic acid units) become strongly attracted to the quaternary ammonium groups of PDADMAC. Besides these electrostatic interactions between charged groups, hydroxyl groups can be polarized in such a way that their hydrogen atom acquires partial positive charge and their oxygen atom acquires partial negative charge (Barrera and Jorge 2020). Therefore, quaternary ammonium groups are also attracted to the hydroxyl groups of cellulose, hemicelluloses and lignin by ion–dipole interactions. This is shown in Fig. 1.

Meanwhile, hydrophobic interactions occur between cellulose chains, between them and lignin, and between them and hemicellulose (Alves et al. 2015; Aguado et al. 2019), but such interactions can be neglected for PDADMAC, considering its highly hydrophilic behavior. While, especially due to the methylene ($-CH_2-$) groups, PDADMAC is capable of establishing hydrophobic interactions, they are expected to be, comparatively speaking and under the conditions of these assays, much less intense than Coulomb forces. Likewise, $-OH$ and $-COOH$ groups take part in hydrogen bonds between them and with water, but quaternary ammonium groups are not capable of hydrogen bonding, neither as acceptors nor as donors. Finally, dipole–dipole attraction forces

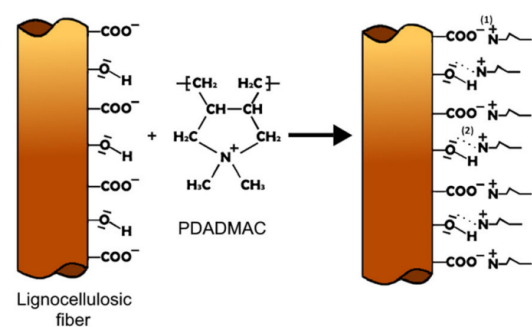


Fig. 1 Electrostatic (1) and ion–dipole interactions (2) of PDADMAC with lignocellulosic fibers, such as those from TMP

cannot be ruled out, but they play a minor role in comparison to electrostatic and ion–dipole interactions.

The cationic demand, as determined by the aforementioned potentiometric titration, is expressed as equivalents of polyelectrolyte per gram of pulp. Considering, then, that each PDADMAC monomer has only one anchoring group to be immobilized onto fibers, 1 μeq of polyelectrolyte corresponds to 1 μmol of cationic monomeric units that remained in the pulp sample, retained by carbohydrates and lignin, after centrifugation. The high molecular weight of PDADMAC ($> 100 \text{ kPa}$) implies kinetic and equilibrium limitations to its diffusion through fibers (Zhang et al. 2016), and thus adsorption is expected to take place primarily at surfaces and relatively large pores. Far from being a drawback, this kind of interaction with fibers may resemble that of the polycations used in papermaking processes.

Furthermore, as assumed for CR, PDADMAC is hypothesized to form a monolayer over the available surfaces of the fiber. The monolayer assumption implies neglecting chain entanglement and attraction between like-charged macromolecules. In any case, deviations from these assumptions would affect the interpretation of results (e.g., overestimating the ease of diffusion of PDADMAC through the fiber), but not the goodness and usefulness of correlations with SSA, the degree of refining, and other properties of interest.

Understanding the structure of PDADMAC

The semi-structural formula of a PDADMAC monomer is displayed in Fig. 2. All carbon atoms present an sp^3 hybridization, meaning that C–C–C, C–C–H and H–C–H angles are ideally 109.5° . Likewise, the orbitals of nitrogen are sp^3 -hybridized and form a sigma bond with each surrounding carbon, so the same can be said of C–N–C. Asymmetry and ring strain (due to the cycle) necessarily imply a deviation from that angle, but we can neglect such variation on the basis of two reasons. First, each of the angles of an equiangular pentagon is 108° , very close to 109.5° . Second, there are no lone pairs of electrons that could impart a great deviation.

The average internuclear distances used in this model for C–C, C–N and C–H are 1.54, 1.43 and 1.10 Å, respectively (Carey and Sundberg 2007). From these values and trigonometric calculations,

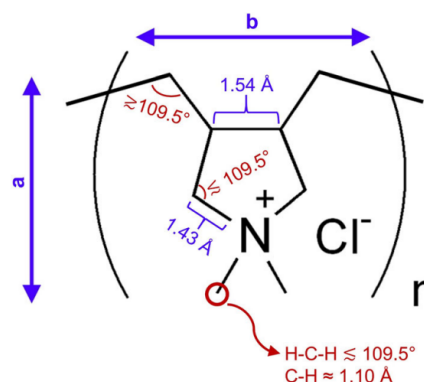


Fig. 2 Structure of the PDADMAC monomer, indicating interatomic distances and approximate bonding angles

distance “a” in Fig. 2 equals 5.43 Å, while distance “b” is 4.85 Å.

A slab geometry for PDADMAC chains, taking into account that charged polymers tend to present high stiffness, is assumed for the case of minimum ionic strength (Trizac and Shen 2016; Zhang et al. 2016; Scheepers et al. 2021). Indeed, the lack of ring strain (pentagon, $108^\circ \sim 109.5^\circ$) justifies the assumption that each of the monomers is planar, while the aforementioned stiffness is translated into less rotation around the $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ axis. Thence the area of a PDADMAC chain is given by:

$$A_{PDADMAC} = a \times b \times DP \quad (6)$$

From the molar mass of the monomer and the average molecular weight of PDADMAC, the average degree of polymerization (DP) is 662. The average area of the planar surface of this polyelectrolyte, then, equals 171 nm^2 . Given that 1 mol of monomers is 1 eq of PDADMAC, this implies a value of $1.55 \cdot 10^{17} \text{ nm}^2 \mu\text{eq}^{-1}$. Finally, the specific surface of pulps, fibers or fines can be calculated from the amount of polyelectrolyte adsorbed preferentially by ion–dipole forces:

$$SSA_{PDADMAC} = (CD - CC) \times 1.55 \cdot 10^{17} \text{ nm}^2 \mu\text{eq}^{-1} \frac{1 \text{ m}^2}{10^{18} \text{ nm}^2} \quad (7)$$

It should be noted that the chain length value used in this estimation, 321 nm (corresponding to the average DP, 662), is based on the Kuhn length for a rod-like model. Even though rotations around methylene–methylene would result in a lower end-to-end length (Strobl 2007), that value would still be valid to

define the contour length. In contrast, in a worm-like model where rotations are allowed, but only by small angles, length could be roughly estimated as 160 nm (Zhang et al. 2019). Owing to the deionized medium and considering that the value of the constant in Eq. 7 will not affect the goodness of the correlations (Pearson’s coefficients), the rod-like model and the slab geometry will be generally assumed for length and area, respectively.

Results and discussion

Validation of the methodology in refined pulps

As stated above, the estimation of the SSA value described in this work is hypothesized to quantify the level of refining. Consequently, Table 1 presents the common pulp properties that are directly related to this

stage, besides the specific surface area as calculated from dye sorption (SSA_{CR}), of TMP samples. Comparing the latter to the rest of the measurements, Pearson’s r is 0.93 with the number of PFI revolutions, 0.96 with energy consumption, -0.94 with CSF, 0.98 with the fines content, and above 0.99 with both WRV and the Schopper-Riegler degree. This degree, universally used to show to what extent a pulp has been refined on the basis of its drainage behavior, can thus be used to validate the estimation of SSA as an indicator of refining.

The results from the measurements and calculations leading to the $SSA_{PDADMAC}$ (i.e., the specific surface area as calculated from the cationic demand) are shown in Table 2. Moreover, once the area of available surfaces per gram of pulp is known, it is possible to express important properties in terms of area density.

High correlation coefficients ($R^2 \sim 0.98$) are obtained when plotting the SSA, regardless of how it

Table 1 Evolution of key pulp properties and energy consumption with the number of PFI revolutions during refining

Number of PFI revolutions	0	5000	10,000	20,000	30,000
Refining degree ($^{\circ}SR$)	21.5	58.5	77.8	91.3	95.5
CSF (mL)	578	150	66	10	0.6
Specific Energy Consumption, SEC (kWh/kg)	–	2.28	4.45	8.70	12.80
Fines content (w/w %)	12.9	27.0	35.5	48.7	59.3
WRV (g/g)	0.29	0.72	1.11	1.30	1.48
SSA_{CR} (m^2/g)	2.87	10.43	15.88	19.38	22.10

Table 2 Estimation of the surface area per gram of pulps from the potentiometric and conductimetric titrations

Refining degree ($^{\circ}SR$)	21.5	58.5	77.8	91.3	95.5	
Carboxyl content ($\mu eq COO^-/g$ pulp)	45.72	48.46	44.56	46.87	44.99	
CD ($\mu eq PDADMAC/g$ pulp)	56.3	95.5	124.5	140.9	154.1	
Cationic demand of free-fine fibers, CD_F ($\mu eq PDADMAC/g$ pulp)	34.4	53.6	79.1	78.5	76.3	
Amount of fixed polymer ($\mu eq PDADMAC/g$ pulp)	Electrostatic	41.6	42.2	43.4	41.9	41.2
	Ion–dipole	14.7	53.3	81.1	99.0	112.9
Carboxyl/polymer ratio ($\mu eq COO^-/eq PDADMAC$)	1.10	1.15	1.03	1.12	1.09	
$SSA_{PDADMAC}^1$ (m^2/g)	2.27	8.26	12.58	15.35	17.50	
$SSA_{PDADMAC}^2$ (m^2/g)	1.64	7.29	12.39	14.57	16.91	
Carboxyl density ($\mu eq COO^-/m^2$ pulp)	15.93	4.65	2.81	2.42	2.04	
Fixed polymer density ($\mu eq PDADMAC/m^2$ pulp)	19.62	9.16	7.84	7.27	6.97	

¹Estimated from the total sorption of PDADMAC

²Estimated from the difference between CD and CC, and considering monolayer adsorption of PDADMAC

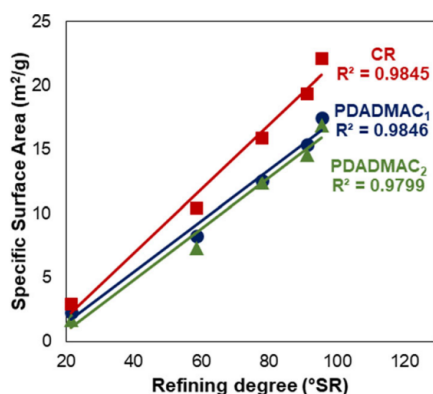


Fig. 3 Correlation between the Schopper-Riegler degree and the SSA of pulps, calculated by different methods

was estimated, against the Schopper-Riegler degree, as can be seen from Fig. 3. The estimation from CR sorption (SSA_{CR}) yields consistently higher values, given the ease of diffusion of this low-MW compound through fibers, than the estimations from the cationic demand, both with and without subtracting the carboxyl content ($SSA_{PDADMAC_2}$ and $SSA_{PDADMAC_1}$, respectively).

Like PDADMAC, CR attaches to $-OH$ groups through ion–dipole interactions, but in the opposite way. The partial positive charge of hydrogen atoms in those groups attracts the sulfonate groups of CR. Furthermore, in the case of lignocellulosic fibers, such as those from TMP, their ionized carboxyl groups are attracted to the amino groups of CR. The main difference, then, lies in the molecular weight. In Fickian or pseudo-Fickian diffusion, as it is well-known, the diffusion coefficient is inversely proportional to the hydrodynamic radius of the solute, and thus to a fractional power of the molecular weight (Friedman and Mills 1986).

Differences between fibers and fines

As expected, certain effects of refining on fibers, mainly cutting or shortening, are accompanied by an increasing generation of fines with increasing number of PFI revolutions (Table 1). Discriminating between fibers and fines is precisely one of the advantages of estimating the SSA by means of compounds whose diffusion through lignocellulosics is limited. Figure 4 shows a great disparity between the SSA of the fine-free fraction (Fig. 4a) and the SSA of fines (Fig. 4b).

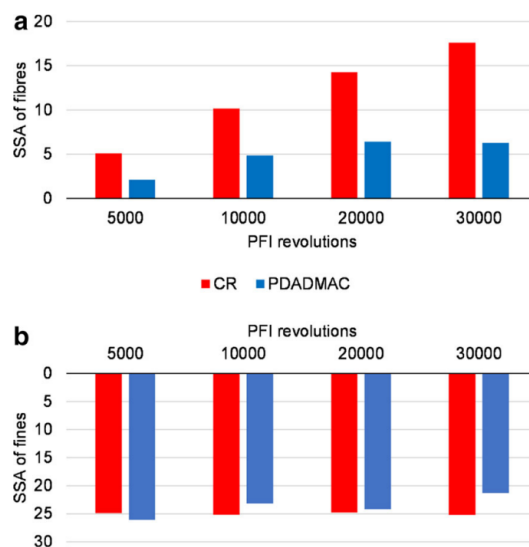


Fig. 4 Difference in SSA between fibers and fines, as a function of the number of PFI revolutions

Interestingly enough, while in fibers, the estimation from CR adsorption at least doubles that from PDADMAC (including CC subtraction), both methods yield a similar result when it comes to fines.

Figure 5 schematizes how CR molecules or PDADMAC macromolecules diffuse through fibers (Fig. 5a) and fines (Fig. 5b). In the former’s case, in which diffusion can be assumed to be exclusively radial, the higher the molecular weight of the adsorbate is, the more hindered it is to reach inner surfaces, regardless of the adsorption constants. It should be noted that the presence of hemicellulose and lignin in TMP holds cellulose microfibrils together, contributing to this hindrance (Tarrés et al. 2020). In the case of fines, diffusion happens to a significant extent in more directions, and the lower hydrodynamical radius of particles reduces the influence of the molecular weight of the solute.

All things considered, the SSA of fibers estimated from a potentiometric titration with PDADMAC will be consistently lower than that the SSA estimated from dye sorption and, obviously, from the BET determination (N_2 adsorption–desorption). However, to our judgment, in the most typical wet operations of a paper mill, from refining to filtration or to coating, the estimation using PDADMAC is, instead of an under-estimation, a reliable insight into the actually available surfaces. One of the reasons is that the pulp stock is

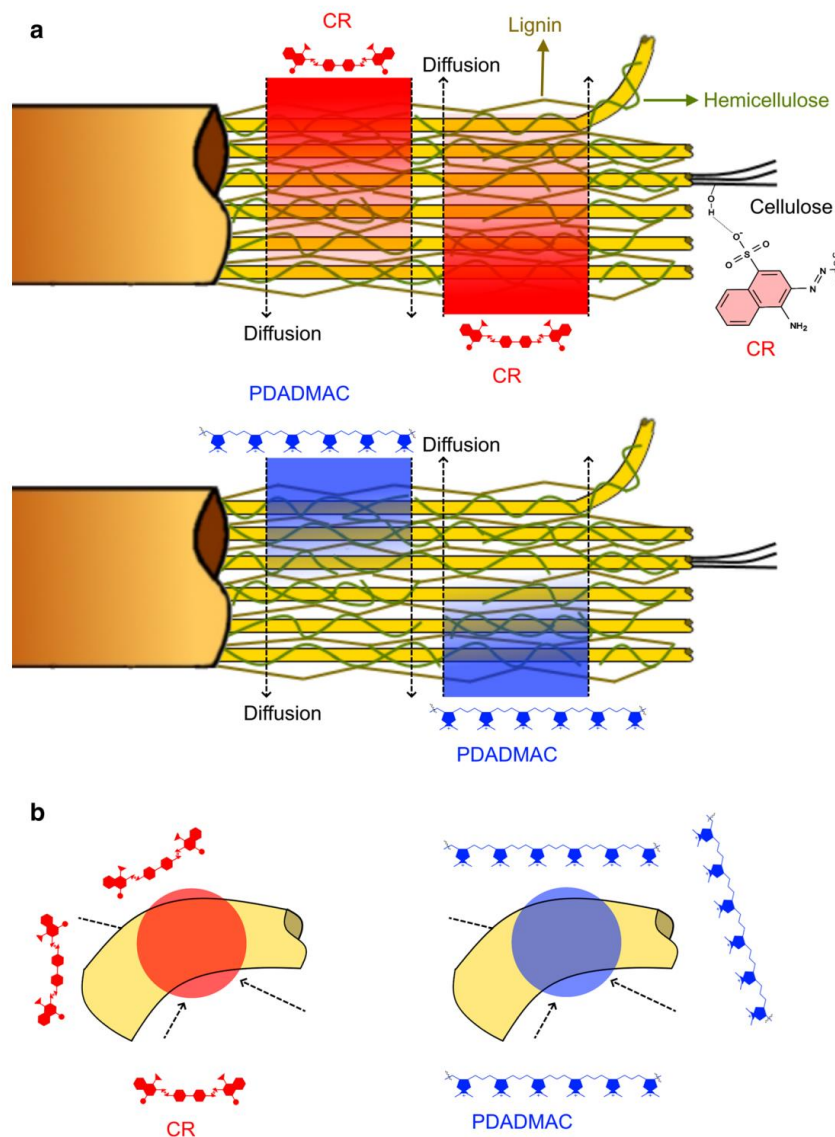


Fig. 5 Simplified schemes of the sorption and diffusion of CR and PDADMAC through lignocellulosic fibers (a) and fines (b)

usually mixed with cationic polyelectrolytes of high MW, most typically cationic polyacrylamides that resemble the structure of PDADMAC, in the wet-end of a paper machine (Petersen et al. 2013). A second motivation arises from the low residence times in the blend chest, in the machine chest and/or in other mixing operations that precede the formation of the paper web by filtration and thickening. Even low-MW solutes, such as alkenyl succinic anhydride, cannot diffuse through the center of a fiber because of kinetic

limitations. Likewise, fiber–fiber, fine–fine and fiber–fine interactions take place between outer surfaces, even if they are influenced by the degree of internal swelling.

Influence of pH and ionic strength

Whereas the interaction between PDADMAC and TMP has been studied in a deionized medium, this would not be the case of the wet end of an industrial

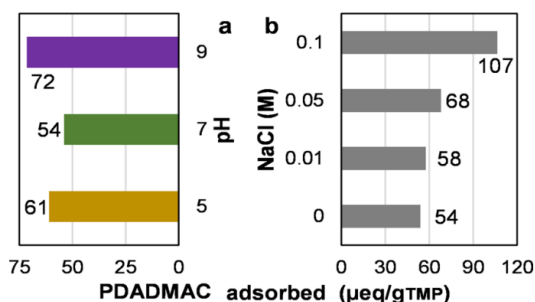


Fig. 6 Influence of pH (a) and salt concentration (b) on the adsorption of PDADMAC

paper machine. Different mills opt for different pH settings, often ranging from 5 (acid side) to 9 (alkaline side). Furthermore, ionic species are always present. Figure 6 presents the effect of pH and NaCl concentration on the amount of PDADMAC adsorbed per gram of pulp.

Both acid and alkaline conditions enhanced the adsorption of the polycation, likely by opening the structure of fibers to a certain extent through different mechanisms (swelling or cleavage at basic and acid pH, respectively), thus easing diffusion through them. The enhancement was particularly high in the basic medium (Fig. 6a), given the increased polarization of O–H bonds of hydroxyl groups, making them more prone to become attracted to PDADMAC units. Furthermore, while a pH of 9 is clearly below the pK_a of sugar rings (> 11), it is high enough to deprotonate a notorious fraction, albeit less than 50%, of the phenolic –OH groups of lignin (Ragnar et al. 2000).

Salt concentration affects adsorption in complex ways, taking into account that the screening effect reduces the intensity of Coulomb forces, and thus that of PDADMAC-TMP interactions. Nonetheless, the subsequent reduction in the charge density of PDADMAC provides some conformational flexibility and promotes rotations around CH_2-CH_2 bonds. First, the end-to-end length of PDADMAC chains becomes lower (Scheepers et al. 2021), easing their diffusion through fibers. Secondly, bent chains may present segments that are not in contact with any surface, allowing for a higher adsorption of PDADMAC than the one predicted from the monolayer hypothesis. These two effects result in increased PDADMAC adsorption (Fig. 6b). Still, Eq. 7 keeps being valid as

long as the constant is recalculated for the specific set of conditions of the paper machine in each case.

Conclusions

Results supported the main hypothesis of the work, i.e., that a potentiometric titration to measure the cationic demand allows for a useful estimation of the SSA of lignocellulosic fibers. Such titration can be combined with a conductimetric one, aiming to discriminate between the amount of cationic polyelectrolyte ionically exchanged with carboxyl groups and the adsorption driven by ion–dipole interactions. In any case, this estimation of the SSA cannot replace the BET method (N_2) or dye sorption (in this work, Congo red), as it will yield lower values than these determinations, owing to the diffusion coefficient of PDADMAC being much lower. While this would imply an underestimation for other applications, in papermaking it is of great usefulness. Further, the proposed method was tested at increasing ionic strength and different pH values, revealing that both conditions had a notorious influence on the PDADMAC adsorption onto TMP fibers. In the case of ionic strength, it was attributed to the change on the persistence length of PDADMAC, which presumably modified the conformation of the polyelectrolyte during its adsorption. In terms of pH, the differences were attributed to fiber swelling and cleavage, for basic and acid pH. The SSA estimated from the methodology we present can be used as an indicator of refining, as shown by successfully correlating it to the Schopper-Riegler degree. Furthermore, it allows papermakers to differentiate between fibers, for which the values provided by our estimation are much lower those of dye sorption (e.g., 17.6 and 6.31 $m^2 g^{-1}$ in the case of 30,000 PFI revolutions), and fines, for which both methods attain similar results. More importantly, in light of the limitations to the diffusion of PDADMAC into fibers, the estimation of SSA from the cationic demand is thought to attain a valuable prediction of the behavior of the pulp with cationic polyacrylamides and in terms of inter-fiber interactions.

Acknowledgments Authors wish to acknowledge the financial support of the Spanish Ministry of Economy and Competitiveness to the Project NANOPROSOST, Reference

CTQ2017-85654-C2-1-R. Marc Delgado-Aguilar is a Serra Hünter Fellow.

Authors' contributions All authors made substantial contributions to the conception of the work, the acquisition and interpretation of data, and writing. All authors approve the manuscript. All authors agree to be accountable for all aspects of the work in ensuring that questions related to the accuracy or integrity of any part of the work are appropriately investigated and resolved.

Funding Open Access funding provided thanks to the CRUE-CSIC agreement with Springer Nature. Financial support from the Spanish Ministry of Economy and Competitiveness is acknowledged.

Availability of data and materials The authors made all data public in the international repository Zenodo.

Declarations

Conflict of interest The authors declare that there is no conflict of interest and that they do not have competing interests.

Ethics approval Not applicable. No studies involving humans and/or animals.

Consent to participate Not applicable. No studies involving humans and/or animals.

Consent for publication Not applicable. No studies involving humans and/or animals.

Open Access This article is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License, which permits use, sharing, adaptation, distribution and reproduction in any medium or format, as long as you give appropriate credit to the original author(s) and the source, provide a link to the Creative Commons licence, and indicate if changes were made. The images or other third party material in this article are included in the article's Creative Commons licence, unless indicated otherwise in a credit line to the material. If material is not included in the article's Creative Commons licence and your intended use is not permitted by statutory regulation or exceeds the permitted use, you will need to obtain permission directly from the copyright holder. To view a copy of this licence, visit <http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>.

References

- Aguado R, Moral A, López P et al (2016) Morphological analysis of pulps from orange tree trimmings and its relation to mechanical properties. *Meas J Int Meas Confed*. <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2016.06.063>
- Aguado R, Murtinho D, Valente AJM (2019) A broad overview on innovative functionalized paper solutions. *Nord Pulp Pap Res J* 34:395–416. <https://doi.org/10.1515/npprj-2019-0036>
- Alves L, Medronho BF, Antunes FE et al (2015) On the role of hydrophobic interactions in cellulose dissolution and regeneration: Colloidal aggregates and molecular solutions. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp* 483:257–263. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.03.011>
- Azevedo CA, Rebola SMC, Domingues EM et al (2020) Relationship between surface properties and fiber network parameters of eucalyptus kraft pulps and their absorption capacity. *Surfaces*. <https://doi.org/10.3390/surfaces3030020>
- Barrera MC, Jorge M (2020) A Polarization-consistent model for alcohols to predict solvation free energies. *J Chem Inf Model* 60:1352–1367. <https://doi.org/10.1021/acs.jcim.9b01005>
- Carey FA, Sundberg RJ (2007) *Advanced organic chemistry part a: structure and mechanisms*, 2nd editio. Springer, New York
- Carrasco F, Mutjé P, Pelach MA (1996) Refining of bleached cellulosic pulps: characterization by application of the colloidal titration technique. *Wood Sci Technol* 30:227–236
- Darpenigny C, Molina-Boisseau S, Nonglaton G et al (2020) Ice-templated freeze-dried cryogels from tunicate cellulose nanocrystals with high specific surface area and anisotropic morphological and mechanical properties. *Cellulose* 27:233–247. <https://doi.org/10.1007/s10570-019-02772-8>
- Delgado-Aguilar M, Tarrés Q, Pèlach MA et al (2015) Are cellulose nanofibers a solution for a more circular economy of paper products? *Environ Sci Technol* 49:12206–12213. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b02676>
- El NA, Ragab S, El SA (2017) Rapid synthesis of cellulose triacetate from cotton cellulose and its effect on specific surface area and particle size distribution. *Iran Polym J* 26:261–272. <https://doi.org/10.1007/s13726-017-0516-2>
- Espinosa E, Tarrés Q, Domínguez-Robles J et al (2018) Recycled fibers for fluting production: the role of lignocellulosic micro/nanofibers of banana leaves. *J Clean Prod* 172:233–238. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.10.174>
- Filipova I, Serra F, Tarrés Q et al (2020) Oxidative treatments for cellulose nanofibers production: a comparative study between TEMPO-mediated and ammonium persulfate oxidation. *Cellulose* 27:10671–10688. <https://doi.org/10.1007/s10570-020-03089-7>
- Friedman HL, Mills R (1986) Hydrodynamic approximation for distinct diffusion coefficients. *J Solution Chem* 15:69–80. <https://doi.org/10.1007/BF00646311>
- Gharehkhani S, Sadeghinezhad E, Kazi SN et al (2015) Basic effects of pulp refining on fiber properties - a review. *Carbohydr Polym* 115:785–803
- González I, Boufi S, Pèlach MA et al (2012) Nanofibrillated cellulose as paper additive in eucalyptus pulps. *BioResources* 7:5167–5180
- Hina K, Zou H, Qian W et al (2018) Preparation and performance comparison of cellulose-based activated carbon fibres. *Cellulose* 25:607–617. <https://doi.org/10.1007/s10570-017-1560-y>
- Inglesby MK, Zeronian SH (2002) Direct dyes as molecular sensors to characterize cellulose substrates. *Cellulose* 9:19–29. <https://doi.org/10.1023/A:1015840111614>

- Kaewprasit C, Hequet E, Abidi N, Gourlot JP (1998) Application of methylene blue adsorption to cotton fiber specific surface area measurement: part I. Methodology J Cotton Sci 2:164–173
- Koponen A, Ekman A, Mattila K et al (2017) The effect of void structure on the permeability of fibrous networks. Transp Porous Media 117:247–259. <https://doi.org/10.1007/s11242-017-0831-2>
- Lecourt M, Sigouillot JC, Petit-Conil M (2010) Cellulase-assisted refining of chemical pulps: Impact of enzymatic charge and refining intensity on energy consumption and pulp quality. Process Biochem 45:1274–1278. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2010.04.019>
- Mao R, Goutianos S, Tu W et al (2017) Comparison of fracture properties of cellulose nanopaper, printing paper and buckypaper. J Mater Sci 52:9508–9519. <https://doi.org/10.1007/s10853-017-1108-4>
- Moral A, Aguado R, Mutjé P, Tijero A (2016) Papermaking potential of *Citrus sinensis* trimmings using organosolv pulping, chlorine-free bleaching and refining. J Clean Prod. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.09.008>
- Moral A, Aguado R, Tijero A et al (2017) High-yield pulp from Brassica napus to manufacture packaging paper. BioResources. <https://doi.org/10.15376/biores.12.2.2792-2804>
- Moser C, Backlund H, Lindström M, Henriksson G (2018) Xyloglucan for estimating the surface area of cellulose fibers. Nord Pulp Pap Res J 33:194–199. <https://doi.org/10.1515/npprj-2018-3035>
- Motamedian HR, Halilovic AE, Kulachenko A (2019) Mechanisms of strength and stiffness improvement of paper after PFI refining with a focus on the effect of fines. Cellulose 26:4099–4124. <https://doi.org/10.1007/s10570-019-02349-5>
- Petersen H, Radosta S, Vorweg W, Kießler B (2013) Cationic starch adsorption onto cellulosic pulp in the presence of other cationic synthetic additives. Colloids Surf A Physicochem Eng Asp 433:1–8
- Przybysz P, Dubowik M, Małachowska E et al (2020) The effect of the refining intensity on the progress of internal fibrillation and shortening of cellulose fibers. BioResources 15:1482–1499
- Ragnar M, Lindgren CT, Nilvebrant N-O (2000) pKa-values of Guaiacyl and Syringyl phenols related to lignin. J Wood Chem Technol 20:277–305. <https://doi.org/10.1080/02773810009349637>
- Ramarao BV (1999) Method and apparatus for determining pulp permeability and compressibility for controlling paper-making process
- Robertson AA, Mason SG (1949) Specific surface of cellulose fibers by the liquid permeability method. Pulp Pap Mag Can 50:103–110
- Rouger J, Mutjé P (1984) Correlation between the cellulose fibres beating and the fixation of a soluble cationic polymer. Br Polym J 16:83–86
- Scheepers D, Chatillon B, Borneman Z, Nijmeijer K (2021) Influence of charge density and ionic strength on diallyldimethylammonium chloride (DADMAC)-based polyelectrolyte multilayer membrane formation. J Memb Sci 617:118619. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2020.118619>
- Serra-Parareda F, Tarrés Q, Pèlach MÀ et al (2021) Monitoring fibrillation in the mechanical production of lignocellulosic micro/nanofibers from bleached spruce thermomechanical pulp. Int J Biol Macromol 178:354–362
- Strobl GR (2007) The physics of polymers, 3rd editio. Springer, Heidelberg
- Tarrés Q, Oliver-Ortega H, Llop M et al (2016) Effective and simple methodology to produce nanocellulose-based aerogels for selective oil removal. Cellulose 23:3077–3088. <https://doi.org/10.1007/s10570-016-1017-8>
- Tarrés Q, Oliver-Ortega H, Ferreira PJ et al (2018) Towards a new generation of functional fiber-based packaging: cellulose nanofibers for improved barrier, mechanical and surface properties. Cellulose 25:683–695. <https://doi.org/10.1007/s10570-017-1572-7>
- Tarrés Q, Oliver-Ortega H, Boufi S et al (2020) Evaluation of the fibrillation method on lignocellulosic nanofibers production from eucalyptus sawdust: a comparative study between high-pressure homogenization and grinding. Int J Biol Macromol 145:1199–1207. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.10.046>
- Topgaard D, Söderman O (2002) Porous structure of cellulose fiber walls studied with NMR diffusometry. In: Fraissard J, Lapina O (eds) Magnetic resonance in colloid and interface science. Springer, Dordrecht, pp 631–635
- Trizac E, Shen T (2016) Bending stiff charged polymers: the electrostatic persistence length. EPL 116:18007
- Zhang H, Zhao C, Li Z, Li J (2016) The fiber charge measurement depending on the poly-DADMAC accessibility to cellulose fibers. Cellulose 23:163–173. <https://doi.org/10.1007/s10570-015-0793-x>
- Zhang J-Z, Peng X-Y, Liu S, et al (2019) The persistence length of semiflexible polymers in lattice monte carlo simulations. Polym 11
- Zhao C, Zhang H, Zeng X et al (2016) Enhancing the inter-fiber bonding properties of cellulosic fibers by increasing different fiber charges. Cellulose 23:1617–1628. <https://doi.org/10.1007/s10570-016-0941-y>

Publisher's Note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

3.3 Artículo III

International Journal of Biological Macromolecules
Monitoring fibrillation in the mechanical production of lignocellulosic micro/nanofibers from bleached spruce thermomechanical pulp
 --Manuscript Draft--

Manuscript Number:	IJBIMAC-D-20-08900R1
Article Type:	Research Paper
Section/Category:	Carbohydrates, Natural Polyacids and Lignins
Keywords:	Lignocellulosic micro-nanofibers; Lignin; Cationic Demand
Corresponding Author:	Ferran Serra-Parareda University of Girona: Universitat de Girona SPAIN
First Author:	Ferran Serra-Parareda
Order of Authors:	Ferran Serra-Parareda Quim Tarrés Maria Àngels Pèlach Pere Mutjé Ana Balea M. C. Monte Carlos Negro Marc Delgado-Aguilar
Abstract:	The present work aims at assessing the main characteristics of lignocellulosic micro/nanofibers (LCMNF) from bleached thermomechanical pulp (BTMP) from spruce while glimpsing the suitability of cationic demand (CD) as effective monitoring parameter of the fibrillation process. For this, BTMP was mechanically refined at different times in a Valley beater, aiming at determining the required refining time and fiber length to be later fibrillated in a high-pressure homogenizer. It was found that 150 min treatment is required to avoid clogging in the pressure chambers of the homogenizer. The mechanically treated BTMP was gradually passed through a high-pressure homogenizer, leading to four LCMNF with different fibrillation degree. The main characteristics of the LCMNF were determined, as well as the effect that high-pressure homogenization may generate onto the LCMNF structure. It was observed that CD is a robust parameter to monitor the fibrillation process, as it is a good indicator of the LCMNF characteristics. In addition, it was found that WRV may not be a good indicator of the extent of fibrillation for LCMNF, as the lignin content varies with the homogenization intensity. Finally, the limitations of CD as monitoring parameter and perspectives on this regard are provided to the reader.
Suggested Reviewers:	Luiz Pereira Ramos Universidade Federal do Parana luiz.ramos@ufpr.edu Alex Berg Unidad de Desarrollo Tecnológico (Chile) a.berg@udt.cl Justin Zoppe Universitat Politècnica de Catalunya: Universitat Politècnica de Catalunya justin.zoppe@upc.edu
Opposed Reviewers:	
Response to Reviewers:	

Ferran Serra-Parareda
Departament d'Enginyeria Química,
Agrària i Tecnologia Agroalimentària.
EPS I – Universitat de Girona
C/ Maria Aurèlia Capmany, 61
17003 – Girona
Spain



Chief Editor, International Journal of Biological Macromolecules

January 26th, 2021

Subject: Submission of a revised manuscript

Dear Prof.,

Thank you for your useful comments and suggestions on structure and content of the revised manuscript entitled “**Monitoring fibrillation in the mechanical production of lignocellulosic micro/nanofibers from bleached spruce thermomechanical pulp**” submitted for consideration in **International Journal of Biological Macromolecules**.

We would like also to thank the reviewers for their time and useful comments. We are convinced that after modifying the manuscript accordingly, its quality has been overall improved.

As I declared, this study is original, unpublished, and is not under consideration for publication in another journal at the time of submission. All authors have seen and approved the submission of the revised manuscript.

Yours faithfully,

Mr. Ferran Serra-Parareda

On behalf of the authors

- High lignin content micro-nanofibers were produced from a spruce high yield pulp
- The valley beater offered an effective reduction of the fiber length
- The CD can be used to monitor the fibrillation process of micro-nanofibers
- The lignin content of the fibers varied with the homogenization intensity

1 **Monitoring fibrillation in the mechanical production of lignocellulosic**
2 **micro/nanofibers from bleached spruce thermomechanical pulp**

3 Ferran Serra-Parareda ^{1,*}, Quim Tarrés ^{1,2}, M. Àngels Pèlach ¹, Pere Mutjé ^{1,2}, A. Balea ³, M.C.
4 Monte ³, C. Negro ³, Marc Delgado-Aguilar ¹

5 ¹ LEPAMAP Research group, University of Girona, Maria Aurèlia Capmany, 6, 17003 Girona,
6 Spain

7 ² Chair on Sustainable Industrial Processes, University of Girona, Maria Aurèlia Capmany, 6,
8 17003 Girona, Spain

9 ³ Department of Chemical Engineering and Materials, University Complutense of Madrid,
10 Avda Complutense s/n, 28040, Madrid, Spain.

11 * Corresponding author: ferran.serrap@udg.edu

12 **Abstract**

13 The present work aims at assessing the main characteristics of lignocellulosic micro/nanofibers
14 (LCMNF) from bleached thermomechanical pulp (BTMP) from spruce while glimpsing the
15 suitability of cationic demand (CD) as effective monitoring parameter of the fibrillation process.
16 For this, BTMP was mechanically refined at different times in a Valley beater, aiming at
17 determining the required refining time and fiber length to be later fibrillated in a high-pressure
18 homogenizer. It was found that 150 min treatment is required to avoid clogging in the pressure
19 chambers of the homogenizer. The mechanically treated BTMP was gradually passed through a
20 high-pressure homogenizer, leading to four LCMNF with different fibrillation degree. The main
21 characteristics of the LCMNF were determined, as well as the effect that high-pressure
22 homogenization may generate onto the LCMNF structure. It was observed that CD is a robust
23 parameter to monitor the fibrillation process, as it is a good indicator of the LCMNF
24 characteristics. In addition, it was found that WRV may not be a good indicator of the extent of
25 fibrillation for LCMNF, as the lignin content varies with the homogenization intensity. Finally,
26 the limitations of CD as monitoring parameter and perspectives on this regard are provided to the
27 reader.

28 *Keywords: Lignocellulosic micro-nanofibers; lignin; Cationic Demand*

29 **1 Introduction**

30 Over the past few years, cellulose has gained prominence as a nanostructured material for the
31 development of products with low environmental impact, mainly instigated by the need to reduce
32 the dependence on fossil resources [1–3]. In addition to its sustainable character, cellulose
33 nanofibers (CNF) present high specific surface area and aspect ratio (length/diameter), excellent

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

34 mechanical properties, low toxicity, low density and good dimensional stability [4,5]. These
35 properties make CNF a highly attractive material to substitute synthetic materials and to improve
36 the recyclability and biodegradability of products [6].

37 However, up to date, the production and commercialization of CNF-based products has been
38 limited by several factors [7,8]. A major obstacle to be overcome are the elevated processing costs
39 related to expensive pretreatments involving the use of chemicals and enzymes [9]. For instance,
40 TEMPO catalyst has been reported to be expensive [10] and difficult to recover [11,12]. Besides,
41 chemical pretreatments are also associated with human health effects and environmental issues
42 since they require the employment of toxic reagents [13]. Chemical pretreatments also cause
43 excessive depolymerization of fiber components and contribute to the thermal instability of the
44 fibers, finally dealing with great struggles in both recycling and regeneration processes [14,15].
45 Besides, the enzymatic pretreatment route is more environmentally friendly than the chemical
46 one, but facing the difficulty in its application owing to the high cost of enzymes and long
47 processing time required for cellulose degradation [16,17].

48 From a technical viewpoint, the abundance of hydroxyl groups at the CNF's surface highly
49 increases their water uptake and viscosity in aqueous suspensions, which could finally decrease
50 their industrial performance in unit operations like dewatering, pumping and dispersion, among
51 others [18]. Additionally, the development of efficient drying systems allowing their dispersion
52 back into a new solvent avoiding the hornification phenomena is still a challenge nowadays [19].

53 Such concerns can be avoided or at least mitigated using lignin containing pulps as raw material
54 in substitution to those highly delignified chemical ones [20,21]. So far, the production of lignin
55 containing nanofibers has been based on the use of unbleached chemical pulps with residual lignin
56 content [22–24]. However, high yield pulps with elevated lignin content offer a sustainable low-
57 cost alternative to unbleached chemical pulps. The main advantage of high yield pulping is that it
58 produces much higher yields (> 90 %) than chemical pulping (< 50 %) [25]. These high yield
59 pulps can be produced by means of mechanical defibration methods (mechanical pulp),
60 sometimes combined with elevated temperatures (thermomechanical pulp), and the use of low
61 amounts of chemicals (chemo-thermomechanical pulp) to improve the efficiency of fibers
62 separation. Within these processes, chemo-thermomechanical pulps require the use of chemicals
63 and offer lower yields than mechanical and thermomechanical ones. Besides, thermomechanical
64 pulp fibers offer improved properties in comparison to mechanical pulps, and still retain the high
65 yield and cost effectiveness of mechanical pulps [26]. In this context, spruce wood is widely
66 known to be an interesting resource for thermomechanical pulp production, as they usually
67 present reasonably higher mechanical properties than other softwood pulps. These superior
68 properties, apart from the presumably higher intrinsic properties of spruce fibers compared to the

69 rest of softwood sources, may come from the low extractives content [27]. The thermomechanical
1 70 treatment can be followed by a soft bleaching step to increase pulp brightness and remove some
2
3 71 surface impurities, leading to a bleached thermomechanical pulp (BTMP).
4
5 72 As mentioned before, thermomechanical pulping offers high processing yields, which means that
6
7 73 the chemical composition of the raw material is not significantly affected. Hence, the content of
8
9 74 lignin and hemicelluloses is expected to be high in these pulps. It has been reported that lignin
10
11 75 and hemicellulose could ease the mechanical fibrillation efficiency of fiber bundles into
12
13 76 nanofibers, resulting in a reduction of the energy consumption and better processability [28]. In
14
15 77 fact, most delignified pulps are pretreated by means of chemical and enzymatic processes instead
16
17 78 of mechanical pretreatment to enable the correct fibrillation of the pulp, whereas the presence of
18
19 79 lignin in high yield pulps offer the possibility of replacing those expensive pretreatments by
20
21 80 mechanical ones. Amongst possible mechanical pretreatments, the use of the PFI mill and Valley
22
23 81 beater has been widely recognized by researchers [29,30]. While PFI mills boost fibers' internal
24
25 82 destructuration by replacing the fiber-to-fiber bonds by fiber-to-water bonds, Valley beaters
26
27 83 produce larger quantities of fines and are more effective on reducing fibers' length through cutting
28
29 84 action. Although in the field of the paper and board such cutting effect has been considered
30
31 85 harmful for the paper strength, in the field of nanofibers reducing fibers' length is crucial to enable
32
33 86 the correct fibrillation in the homogenizer and reduce the clogging tendency. This idea was
34
35 87 supported by Turbak et al., (1983) who claimed that precut fibers at the length range of 600 to
36
37 88 700 μm could ease the fibers destructuring [31]. Hence, the Valley beater route would be a more
38
39 89 appropriate choice to pretreat mechanically the fibers prior to homogenization.
40
41 90 Another factor limiting the industrialization of CNF is the lack of fast and robust characterization
42
43 91 method to perform an efficient quality control along the production chain. Although progress has
44
45 92 been made in this field, there is an absence of process-adapted characterization tools that allow a
46
47 93 fast and reliable approach of the suspension quality in a cost-effective way. In addition, the
48
49 94 selection of an appropriate process variable is usually difficult. The use of optical methods has
50
51 95 been investigated to determine the quality of nanocellulose, though, the observation may not be
52
53 96 representative of the whole suspension [32]. In addition, the incorporation of high-resolution
54
55 97 microscopy tools in the production chain of nanocellulose can be difficult. Instead, the
56
57 98 determination of the nanofibers' quality via a multiparameter analysis has been proposed.
58
59 99 Desmaisons et al., (2017) [33] proposed a multi-criteria method that enabled the obtention of a
60
61 100 single quantitative grade that allowed the monitorization of the production of nanocellulose.
62
63 101 Though, the analysis required the production of nanopapers for the determination of the Young's
64
65 102 modulus, generating a critical lag between process and characterization. The WRV has been also
103
104 103 proposed to determine the degree of fibrillation, though, still on the way to confirm its validity
with high lignin content pulps. Overall, proposing methods to monitor the fibrillation of the

105 suspensions is required to ease the scale-up production of nanofibers. As a result, in this work the
1 106 cationic demand (CD) parameter is proposed as a reliable and fast method to monitor the
2
3 107 mechanical fibrillation of lignocellulosic micro-nanofibers.4

5 108 In terms of applicability, nanofibers have been used in sectors such as paper, automotive, paints
6
7 109 and coatings, composites, textiles, cement and concrete and pharmaceutical [2,11,34–39].
8
9 110 Nonetheless, the presence of lignin in nanofibers can give rise to the development of novel
10
11 111 nanomaterials with chemical, mechanical and physical properties differing from the traditional
12
13 112 CNF. The partially hydrophobic character of lignin can give rise to new opportunities in
14
15 113 biocomposite materials [40], acting as compatibilizer with hydrophobic matrixes, oil-water
16
17 114 stabilization aerogels [41] and medium density fiberboards (MDF) [42]. Lignin can as well act as
18
19 115 natural binder in nanopapers, reducing the porosity and providing improved barrier properties
20
21 116 [23]. There are also opportunities in the biomedical field as an antioxidant, antidiabetic and
22
23 117 antimicrobial material [43,44]. Among these range of applications, the use of nanofibers as
24
25 118 strengthening additive in the paper and board sector has been widely recognized. According to a
26
27 119 recent report by Future Markets Inc. [45], the paper and board sector currently represents the 74
28
29 120 % of the global demand for cellulose nanofibers with 6,998 tons. The demand of CNF in this
30
31 121 sector is far from the second and third most demanded fields, which are the field of composites
32
33 122 (12 %) and rheological modifiers (11 %). Furthermore, the use of nanofibers in the paper and
34
35 123 board field is expected to increase exponentially in upcoming years, reaching a demand up to
36
37 124 38,643 tons of CNF by the year 2030, which corresponds to an increase by the 452 %. For this
38
39 125 reason, along with an increasing market pressure for quality improvements and stricter quality
40
41 126 standards, there is a need to instigate the production of nanofibers in this sector making it
42
43 127 economically attractive and feasible to implement at large scale.44

45 128 Overall, the present work aims to produce high lignin content micro-nanofibers using a high yield
46
47 129 pulp as raw material and to study the influence of the refining using a Valley beater and
48
49 130 homogenization process on the quality of the final suspensions. In addition, the present work also
50
51 131 reveals the suitability of cationic demand as robust monitoring parameter of the fibrillation
52
53 132 process, while detailing the main limitations and few perspectives on this regard.54

55 133 **2 Experimental**

56 134 **2.1 Materials**

57 135 Bleached spruce thermomechanical pulp (BTMP) was provided by Norske Skog Saugbrugs
58
59 136 (Halden, Norway) and was used for the preparation of lignocellulosic micro-nanofibers. All
60
61 137 chemical reagents used for the complete characterization of the micro-nanofibers were supplied
62
63 138 by Sigma Aldrich and were used as received.
64
65

139 2.2 Methods

140 2.2.1 Characterization of the BTMP

141 The chemical composition of the pulp was evaluated according to TAPPI standard methods.
 142 Fibers were dried prior to analysis at 105 °C for 24h, as required by TAPPI T264. Then, the
 143 extractives content was measured by means of ethanol-toluene Soxhlet extraction according to
 144 TAPPI T204. Ash and lignin were determined according to TAPPI T211 and TAPPI T22,
 145 respectively. The content of cellulose and hemicellulose was determined by high performance
 146 anion exchange chromatography (HPAEC). Further details of this methodology were reported by
 147 [46].

148 Pulp drainability was measured according to ISO 5267/1 and expressed as Schopper – Riegler
 149 degree (°SR) and as Canadian Standard Freeness (CSF), which was directly converted from °SR
 150 to CSF. The morphological analysis was performed using a MorFi Compact Analyzer (TechPap,
 151 Grenoble, France) equipped with a CCD video camera. About 30,000 fibers were analyzed by the
 152 software MorFi v9.2 and, among other parameters, the mean fiber length (l_w^F), mean fiber
 153 diameter (d^F) and fines content measured in length (f_l) were determined. Those fibers shorter than
 154 76 μm were considered as fines by the software. The fines content in weight (f_w) was determined
 155 by passing the pulp suspension several times through a 200-mesh filter and recovering the filtrate,
 156 which was then oven-dried at 105 °C until constant weight and referred to the initial dry weight
 157 of pulp. The specific surface area of the pulp was determined by means of dye Congo Red
 158 adsorption methodology. Such methodology will be later specified during the characterization of
 159 the micro-nanofibers.

160 2.2.2 Production of lignocellulosic micro-nanofibers (LCMNF)

161 BTMP was previously disintegrated in a 50 L-pulper equipped with a helicoidal rotor at the
 162 bottom at 5 wt.% consistency. Then, the pulp was diluted until reaching a consistency of 2 wt%
 163 and mechanically refined in a Valley beater using the 500 g weight. Residence times for the
 164 refining operations were set at 50, 100 and 150 min. The appropriate refining time was chosen
 165 depending on the aptitude of the suspension to be properly treated in the high-pressure
 166 homogenizer (HPH).

167 The pretreated suspension was passed through a high-pressure homogenizer (NS1001L PANDA
 168 2000-GEA, GEA NiroSoavi, Italy) by progressively increasing the number of passes and
 169 pressure. Finally, a mix of both micro and nano fibers was obtained and referred to as
 170 lignocellulosic micro-nanofibers (LCMNF). Samples were separated at different stages of the
 171 fibrillation process, leading to LCMNF 1, LCMNF 2, LCMNF 3 and LCMNF 4, as reflected in
 172 Table 1.

173 [TABLE 1 ABOUT HERE]

174 The reason behind the suspensions were subjected to progressive fibrillation is that a sudden
175 increase of the shearing forces can negatively affect the properties of the nanofibers due to the
176 degradation of the fibrils and, thus, a progressive increase of the pressure would avoid damaging
177 the nanofibers [47].

178 2.2.3 Characterization of the lignocellulosic micro-nanofibers (LCMNF)

179 The yield of nanofibrillation was evaluated by centrifuging 0.1 g (dry weight) of LCMNF from a
180 suspension at 1 wt.% consistency. The nanofibrillated fraction contained in the supernatant was
181 isolated from the non-nanofibrillated, which was assumed to be retained in the sediment. The
182 recovered sediment was then oven-dried until constant weight. The yield of nanofibrillation was
183 then calculated according to equation 1.

$$184 \text{ Yield of nanofibrillation (\%)} = \left(1 - \frac{m_{ds}}{m_s}\right) \cdot 100 \quad (1)$$

184 Where m_{ds} and m_s are the mass of dry sediment and initial dry sample, respectively.

185 The transmittance of the LCMNF suspensions was measured via a UV-Vis Shimadzu
186 spectrophotometer UV-160A set in the range between 400 and 800 nm. Distilled water was used
187 as reference and background.

188 The morphology of the obtained LCMNF was assessed by means of Field Emission Scanning
189 Electron Microscopy (FE-SEM) using a Hitachi S-3000 microscope (Hitachi Europe S.A.,
190 Barcelona, Spain) operating at 12 kV of accelerating voltage.

191 The carboxyl content (CC), which may not be significantly affected by the refining treatment,
192 was determined by conductimetric titration, as previously reported [48]. Cationic demand (CD)
193 was determined by back titration in a particle charge detector (Mütek PCD 04, BTG), as it has
194 been extensively described in other works [10]. According to the supplier, the molecular weight
195 (Mw) of polyDADMAC accounted for 107 kDa.

196 The water retention value (WRV) was measured by means of centrifuging the LCMNF
197 suspensions in bottles equipped with a nitrocellulose membrane (0.22 μm of pore size), which
198 can separate the non-bonded water out of the LCMNF suspension. Suspensions were centrifuged
199 for 30 min at 2400 rpm (452 G-force). The wet cake that was formed on the top of the
200 nitrocellulose membrane was then collected, weighted, and dried at 105 °C until constant weight.
201 The WRV was calculated referring the amount of water in the wet cake per dry gram of sample
202 [49].

203 The degree of polymerization (DP) was determined by means of intrinsic viscosity measurements
204 for dissolved LCMNF in cupri-ethylenediamine according to UNE-ISO 5351 standard. The
205 correlation between intrinsic viscosity and DP was given by the Mark-Howink-Sakurada equation

206 and values for K and a , constants from the equation that depend on the polymer-solvent system,
207 were set at 2.28 and 0.76, respectively [29].

208 Specific surface area (SSA) was determined by means of two different methods. On the one hand,
209 it was estimated from the CC and CD, considering the interactions between CNF and the added
210 cationic polymer (polyDADMAC). Details from this method have been previously published by
211 the authors and it has been reported to provide reliable values of, at least, diameters [46,50]. On
212 the other, SSA was calculated by means of Congo red adsorption isotherms, as described
213 elsewhere [51].

214 Changes on the lignin content and crystallinity of the LCMNF were assessed by means of Klason
215 lignin method and X-ray diffraction (XRD), respectively. For this, the suspensions were vacuum
216 filtered in a modified sheet former equipped with a 0.22 μm nitrocellulose membrane and then
217 dried for 20 min to remove water. Klason lignin of the LCMNF was measured on grinded and
218 dried samples according to TAPPI T22 om-98. The crystallinity index (C.I.) was calculated from
219 an XRD profile on the small pieces of the substrates. The C.I. was obtained from the height ratio
220 between the intensity of the crystalline peak ($I_c - I_{am}$) and total intensity (I_c), as reported by
221 Segal et al., (1959) (equation 2) [52].

$$C.I. (\%) = \frac{I_c - I_{am}}{I_c} \cdot 100 \quad (2)$$

222 3 Results and Discussion

223 3.1 Characterization of the BTMP

224 Aiming at glimpsing the effect of the thermomechanical and soft bleaching process, the chemical
225 composition of the bleached thermomechanical pulp (BTMP) was determined and compared to
226 an unbleached [53] and bleached [54] kraft spruce pulp (UKSP and BKSP, respectively), as
227 reflected in Table 2.

228 [TABLE 2 ABOUT HERE]

229 BTMP exhibited a content of acid insoluble lignin, also known as Klason lignin, a hemicellulose
230 content and a cellulose content of 25.80, 25.40 and 48.35 wt%, respectively. The content of non-
231 structural elements such as extractives and ashes were relatively low for a thermomechanical pulp
232 with values of 0.25 and 0.20 wt%, respectively. Wang et al., (2018) [55] reported a chemical
233 composition for spruce wood (*Picea abies*) of 42.0 wt.% of cellulose, 20.6 wt.% of hemicellulose,
234 28.2 wt.% of Klason lignin, 6.5 wt.% of acid-soluble lignin, and 1.04 wt.% of extractives. Out of
235 these values, one can see that the pulping and bleaching process removed the extractives by more
236 than half from 1.04 to 0.25 wt.%. Besides, the lignin content experienced a smooth decrease from

237 28.2 to 25.8 wt.%, mainly due to the impact of the bleaching process. As a result, the relative
1 238 content of cellulose and hemicellulose increased with respect to the raw wood from 62.6 to 73.75
2
3 239 wt.%. Overall, this indicates that BTMP, although having been submitted to a bleaching step,
4
5 240 still presented a relatively high content of lignin and that the whole treatment did not significantly
6
7 241 affect the major chemical constituents of wood.

8
9 242 Table 2 also shows the chemical composition of UKSP and BKSP for comparison purposes. It
10 243 becomes apparent that the kraft process significantly decreases the lignin content, accounting for
11 244 2.23 wt% in the case of the pulp reported by Tutus et al. (2010). In addition, when such pulp is
12 245 submitted to a bleaching stage (BKSP), the resulting pulp exhibited a lignin content below 0.1
13 246 wt.%. The degradation of lignin by the kraft and bleaching processes may inevitably lead to the
14 247 removal of other constituents embedded in the amorphous region of the fibers, mainly
15 248 hemicellulose and some extractives. The content of hemicellulose in both UKSP and BKSP
16 249 decreased by less than half in comparison to the BTMP. Finally, the cellulose content increased
17 250 to values around 90 wt.%.

18
19 251 As reported by Jonoobi et al., (2014) [56] the chemical composition of the pulp has a major
20 252 influence during pulp fibrillation. Specifically, other authors pointed out that lignin has a
21 253 significant role inhibiting the formation of fibril bundles, which may be beneficial for the
22 254 fibrillation process [51]. Besides, the hemicellulose content has been also reported to be crucial
23 255 to avoid the aggregation of the microfibrils and re-agglomeration of the nanofibrillated parts [20].
24 256 Chaker et al., (2013) [57] exposed that hemicellulose content around 25 wt.% in pulps is optimum
25 257 to reach the maximum fibrillation efficiency, whereas in pulps exhibiting a hemicellulose content
26 258 close to 12 wt.% may decrease such efficiency by half. Generally, most chemical pulps, either
27 259 bleached or unbleached, used to produce cellulose nanofibers exhibit a lower hemicellulose
28 260 content than the BTMP proposed in the present study [58]. In addition, as there is still a lack of
29 261 understanding on the role of extractives during pulp fibrillation, it is accepted that this fraction
30 262 should be reduced to a certain extent to enable its proper fibrillation [59]. Thus, at least in terms
31 263 of chemical composition, BTMP may be a suitable raw material for LCMNF production, as it will
32 264 presumably be easy to fibrillate.

33
34 265 Although chemical composition has a key role on the fibrillation process, both morphological and
35 266 physical properties also may be affected during such process. Thus, the main morphological
36 267 parameters are summarized in Table 3.

37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54 268 **[TABLE 3 ABOUT HERE]**

55
56
57 269 BTMP exhibited a mean fiber length and diameter of 1,178 and 29.8 μm , respectively. Both length
58 270 and diameter are significantly higher than in the case of other pulps used for LCMNF production
59
60 271 that may be found in the literature. Indeed, the selected pulp exhibited a higher length to other

272 pulps such as chemical pulps from wheat, vine stems and bleached eucalyptus, but shorter than
 273 *pinus radiata* [60–62]. The obtained diameter was significantly higher than in the case of
 274 hardwoods, but of the same order of magnitude than softwoods [63]. The morphological analysis
 275 also returned an elevated content of fines, which partially explains the high SSA (2.87 m²/g).
 276 However, such high surface area may be also explained by the aggressive treatment during
 277 pulping, where lignin and other constituents are not dissolved and, thus, the mechanical energy
 278 randomly breaks the wood structure increasing the surface fibrillation.

279 3.2 Effect of the refining in a Valley beater on the BTMP characteristics

280 Aiming to increase fibrillation, BTMP was subjected to mechanical refining in a Valley beater
 281 prior homogenization, as described in the previous section. The morphology, the DP and the CD
 282 of the refined pulps were determined, as well as their aptitude to high-pressure homogenization
 283 (Table 4).

284 [TABLE 4 ABOUT HERE]

285 After 50, 100 and 150 min treatment, fiber length (l_w^F) decreased to 1,064, 790 and 682 μm ,
 286 respectively, representing a reduction of 42 % at 150 min. In fact, fiber length decreased linearly
 287 with the pretreatment time with a correlation factor of $R^2 = 0.967$. These results are consistent
 288 with those reported by Turbak et al., (1983) [31], where the need of reducing fiber length to a
 289 range between 600 and 700 μm can enhance pulp fibrillation during high-pressure
 290 homogenization. The decrease on the fiber length was also observed in the DP, which decreased
 291 from 3,250 to 2,540 after 150 min treatment. On the contrary, the diameter of the BTMP fibers
 292 was not significantly affected, indicating that fiber bundles were not successfully separated, which
 293 is something expectable from such kind of mechanical treatments.

294 The mechanical refining also increased the fines content, both in length and in weight. After 150
 295 min treatment, the amount of fines in length accounted for 79.5 %, while the mass fraction of
 296 fines was 40.6 %. The morphological analysis, conducted by the MorFi equipment, does not
 297 consider the morphology of fines, thus, the average fiber length and diameter is not considering
 298 fines length and diameter. The presence of such fines may be beneficial for the fibrillation process
 299 during high-pressure homogenization. Indeed, the 150 min-treated pulp did not exhibit any
 300 clogging during fibrillation, contrarily to lower processing times. The changes on fiber
 301 morphology, together with the generation of fines, also had a significant effect over the SSA and
 302 the CD. SSA increased from 2.87 to 16.01 m²/g and CD, from 56.3 to 137.6 $\mu\text{eq/g}$. In previous
 303 works, authors already reported that CD can be a good indicator of the SSA [46,64]. In the case
 304 of BTMP, this correlation was confirmed, as reflected in Fig. 1.

305 [FIGURE 1 ABOUT HERE]

306 For all the above, the treatment time in the Valley beater was set at 150 min, considering that no
1 307 clogging was observed during high-pressure homogenization and that both SSA and CD, and the
2 morphological characteristics were, in principle, significantly better for LCMNF production than
3 308 the rest of treated pulps at shorter periods.
4
5 309

310 3.3 Production and characterization of the LCMNF

311 The selected pulp was passed through the high-pressure homogenizer at different numbers of
9 passes and pressure, according to the conditions specified in the previous section. Table 5 shows
10 312 the yield of nanofibrillation, transmittance at 600 nm wavelength ($T_{600\text{nm}}$), WRV, CD and SSA of
11 313 the different LCMNF. SSA was obtained by means of Congo red (SSA_{CR}) and polyDADMAC
12 314 adsorption ($SSA_{\text{p+}}$).
13
14 315

18 [TABLE 5 ABOUT HERE]

19 316
20
21 317 As expected, yield of nanofibrillation increased with the number of passes and pressure through
22 318 the high-pressure homogenizer. LCMNF 1 and LCMNF 2 exhibited a low yield of
23 319 nanofibrillation, accounting for 4.6 and 11.9 %. These low yields indicate that only a small
24 320 fraction of nanosized fibers can be obtained by means of passing the suspension through the high-
25 321 pressure homogenizer at low-moderate pressure (300 – 600 bar). Once the suspension was passed
26 322 through the pressure chambers at 900 bar, the yield of nanofibrillation increased to 24.1%
27 323 (LCMNF 3) and, conducting the operation at 900 bar three additional times, this yield was just
28 324 increased to 28.6 % (LCMNF 4). Indeed, such low yields compared to other suspensions of
29 325 nanofibrillated cellulose are completely understandable, as neither negatively charged groups are
30 326 introduced in the cellulose chain (i.e. TEMPO-mediated oxidation) nor specific mechanisms
31 327 based on enzyme action are occurring (i.e. enzymatic hydrolysis) [65].
32
33

34 328 It is clear that the raw material also has a direct influence on the yield of nanofibrillation. Indeed,
35 329 in previous works, lignocellulosic micro/nanofibers obtained from chemical pulps usually lead to
36 330 higher nanofibrillation yields, such is the case of wheat or alkali-treated mechanical pine pulp,
37 331 and of the same magnitude than other mechanical pulps such as banana leaf residue or *triticale*
38 332 straw [46,50,66,67].
39

40 333 The differences in the yield of nanofibrillation were also observed in the transmittance of the
41 334 suspensions at 600 nm. Transmittance is often used as an indirect indicator of the nanofibrillation
42 335 yield, as the higher presence of nanosized fibers in the suspension minimizes light scattering [68].
43 336 Table 5 reveals that as the intensity in the high-pressure homogenizer was increased,
44 337 transmittance also experienced an increase. However, the obtained values are far from those that
45 338 may offer purely nanostructured cellulose, mainly due to a combined phenomenon of low
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

339 fibrillation degree and the presence of lignin. Thus, it becomes apparent that the obtained LCMNF
340 suspensions contained both nano- and microsized fibrils, as it can be observed in Fig. 2.

341 **[FIGURE 2 ABOUT HERE]**

342 Fig. 2 evidences the presence of both micro and nano fibers in the suspensions. Fig. 2A shows a
343 microfiber with an approximate diameter of 1 mm, whereas nanofibrils at their surface with
344 diameters in the range of 56.2 to 78.9 nm can be clearly seen. Fig. 2B exhibits a similar scenario,
345 though, as the suspensions has been more intensively fibrillated, the diameter of the nanofibers
346 decreased to a range of 21 to 40 nm. The mix of micro and nanofibers also support the low yield
347 and transmittance values.

348 As expected, the SSA also increased with the successive passes through the homogenizer.
349 However, the differences between the SSA obtained by means of Congo Red adsorption and the
350 one obtained through the polyDADMAC adsorption are worthy to mention. SSA_{CR} exhibited
351 values in the range of 117.8 (LCMNF 1) and 150.3 m²/g (LCMNF 4). On the other hand, the
352 SSA_{p+} values were limited from 64.7 (LCMNF 1) to 94.4 m²/g (LCMNF 4). Several methods
353 have been already reported to determine the SSA of micro and nanostructured cellulose, and all
354 of them are based in different mechanisms. Nonetheless, all the methodologies that can be found
355 in the literature are based on indirect methods, as the estimation of SSA from length and diameter
356 can be misleading due to the presence of surface fibrillation and irregular morphology [50,51,69].
357 Depending on the method, especially in those involving adsorption mechanisms, the order of
358 magnitude of the SSA can significantly differ, as it is the case of SSA_{CR} and SSA_{p+} . Congo Red
359 molecule has a surface area of 1.73 nm²/molecule, while in the case of polyDADMAC, surface
360 area accounts for 535.87 nm²/molecule. The lower surface area of Congo Red may propitiate its
361 penetration into the LCMNF structure, apart from its diffusion onto fibers surface as dimers,
362 providing a higher value during the measurement of SSA [70,71]. In addition, the molecular
363 weight (Mw) of polyDADMAC may also have an effect on the determination of SSA, as it has
364 been previously reported. Briefly, low-Mw polyDADMAC (7.5 – 15 kDa) may result in high
365 detected charge due to polymer penetration into the fiber structure, obtaining the fiber total
366 charge. On the other hand, high-Mw poly-DADMAC (> 100 kDa) leads to lower detected charge,
367 as it is only adsorbed on fiber surface [72].

368 As in the case of the mechanically refined pulps, as the SSA of LCMNF increased, a noticeable
369 enhancement of the CD was also observed. The CD increased from 179 to 240 µeq/g for LCMNF
370 1 and LCMNF 4, respectively. Indeed, the increase on the CD evolved linearly with the SSA as
371 in the case of mechanically refined BTMP. This linear evolution can be observed in Fig. 3A.

372 **[FIGURE 3 ABOUT HERE]**

373 WRV also experienced a great enhancement as the mechanically refined BTMP was gradually
1 374 passed through the high-pressure homogenizer. This increase on the WRV mainly comes from
2
3 375 the increase on the SSA and, thus, the extent of fibrillation. However, other effects may be
4
5 376 occurring during high-pressure homogenization, such as lignin release from the microfibrils due
6
7 377 to the high shear forces [73]. The WRV increased from 1.5 to 3.1 g/g , corresponding to the
8
9 378 LCMNF 1 and LCMNF 4, respectively. Several authors have reported the excellent capacity of
10 379 nanostructured cellulose to bond water, even to form water-based gels at low solid content. The
11 380 obtained WRV is lower than values reported in the literature, mainly due to a combined effect
12
13 381 between the relatively high lignin content and the lower fibrillation degree [49]. The evolution of
14
15 382 the WRV with the CD did not respond to a linear regression, as reflected in Fig. 3B. In principle,
16
17 383 considering that WRV has been reported to be a reliable measure to characterize the extent of
18 384 fibrillation of micro and nanofibrils and, in addition, that SSA evolved linearly with CD, one may
19 385 expect a linear tendency between WRV and CD [74]. Nonetheless, the evolution of WRV
20 386 responded to a second order polynomial equation, indicating that an additional effect to the
21
22 387 enhancement of the fibrillation was occurring. This was corroborated in Figure 3C, where the
23
24 388 evolution of WRV as SSA increased is reflected. This additional effect may be a slight increase
25
26 389 of the hydrophilicity of the LCMNF as they were passed through the high-pressure homogenizer.
27
28 390 Jonoobi et al., (2015) [75] reported that successive passes through the homogenizer could promote
29 391 the removal of amorphous regions and, thus, increase the crystallinity of the lignocellulosic
30 392 suspension. In addition, as mentioned above, Qua et al., (2011) [73] already noticed lignin release
31 393 from the LCMNF suspension due to the shear forces inside the pressure chambers of the
32 394 equipment. Another plausible explanation is the decomposition of lignin-derived compounds
33 395 during the high-pressure homogenization process forming low-Mw and water-soluble compounds
34 396 [76]. Overall, the chemical composition of LCMNF may experience some changes during the
35 397 high-pressure homogenization process, either due to the release of surface lignin, decomposition
36 398 of lignin-derived compounds or even the removal of amorphous regions, including hemicellulose.
37
38
39
40
41
42
43
44 399 Aiming at glimpsing the effect of high-pressure homogenization in the chemical structure of
45 400 LCMNF, the DP, Klason lignin and the crystallinity index was determined for each LCMNF.
46 401 (Table 6). XRD curves for the determination of the crystallinity index are shown in Fig. 4.

402 [TABLE 6 ABOUT HERE]

403 [FIGURE 4 ABOUT HERE]

404 The determination of Klason lignin revealed that, as previously discussed, there was some lignin
405 removal during high-pressure homogenization. Indeed, a decrease of about 3 wt.% in the lignin
406 content of the LCMNF was observed (comparing LCMNF 1 and LCMNF 4), together with a great
407 reduction of the DP and a slight increase of the crystallinity index. The highest reduction in the

408 lignin content was observed the first time that suspensions were processed at 900 bar, where
 409 shearing was significantly more intensive than at lower processing pressures. This decrease on
 410 the lignin content was also observed in the increase on the crystallinity index, where the highest
 411 change was also observed when suspensions were processed at the maximum pressure for the first
 412 time. This higher crystallinity, thus, can be attributed to the loss of lignin during high-pressure
 413 homogenization. The increase on crystallinity may decrease the hydrophilicity of the LCMNF
 414 and one could lower WRV. However, the obtained results clearly show that the removal of lignin
 415 had a greater effect on WRV than the increase of crystallinity.

416 As observed before, the CD is highly associated with the nanofibrillation yield and SSA. In
 417 addition, the difference between the CD and CC can be used to quantify the number of hydroxyls
 418 available at the fiber surface. Such value can be related to the hydrogen bonding ability and thus
 419 to the strengthening potential of the nanofibers. The CD can also be useful to attempt different
 420 chemical modifications on the nanofibers, including esterification, etherification, oxidation,
 421 silylation, polymer grafting, and others, for various end uses [77]. From the obtained results, CD
 422 may be used as monitoring parameter for the fibrillation process of LCMNF, though, it presents
 423 some limitations that should be considered.

424 3.4 Limitations of cationic demand as monitoring parameter of fibrillation and 425 perspectives

426 CD is strongly affected by the surface charge, which may be induced by the introduction of
 427 functional groups into cellulose structure. A clear example is the TEMPO-mediated oxidation
 428 process, where highly negatively charged groups (COO⁻) are introduced by means of the oxidation
 429 of the primary alcohol in the C6 of the cellulose chain [11]. Another example could be those
 430 cellulose nanofibers obtained by means of cationization processes, which are based on the
 431 introduction of quaternary ammonium groups [78,79]. In addition to this, the chemical
 432 composition of the starting material may also affect the CD of the micro and nanofibers. Thus,
 433 the use of CD as monitoring parameter is restricted to processes where the rest of the conditions
 434 are controlled, and the different correlations may apply to such conditions. To the best of our
 435 knowledge, the monitoring of the production processes of micro and nanofibers must encompass
 436 the combination of different parameters integrated in robust models that allow real-time
 437 characterization, which is something that still needs further research, to diminish the uncertainty
 438 during production processes. To the authors, such integrative and robust models should integrate
 439 variables from the raw material, the pretreatment stage and the fibrillation itself, something that
 440 is still missing and that would promote the full deployment of micro and nanocellulose production
 441 at large scale.

442 **4 Conclusions**

1
2 443 In this work, LCMNF were prepared by means of mechanical methods, combining mechanical
3
4 444 refining and high-pressure homogenization. It was found that fiber length plays a critical role on
5
6 445 the aptitude of the fibers to be processed by means of high-pressure homogenization, requiring a
7
8 446 treatment in the Valley beater of 150 min in order to shorten the fibers from 1,178 to 682 μm ,
9
10 447 apart from increasing the fines content. From the study at different homogenization intensities, it
11
12 448 can be concluded that the high shearing inside the pressure chambers have a positive effect on
13
14 449 nanofibrillation, especially at operating pressures above 900 bar, where significant effect can be
15
16 450 observed in the different parameters, including nanofibrillation yield, specific surface area,
17
18 451 cationic demand and water retention value, among others. It was found that the high-pressure
19
20 452 homogenization processes affect the lignin content of the fibers and their crystallinity, as the
21
22 453 Klason lignin content decreased from 24.3 to 21.0 wt.% and the crystallinity increased from 70.6
23
24 454 to 75.7%. This was found to have a significant effect over the water retention value of the LCMNF
25
26 455 and limiting the use of this parameter to monitor the extent of fibrillation of the samples.
27
28 456 Contrarily, it was found that cationic demand is a good indicator of the fibrillation of the LCMNF,
29
30 457 as the rest of the parameters evolved linearly at increasing cationic demands. Overall, it can be
31
32 458 concluded that high yield pulps can be useful for LCMNF if they are properly treated and, in
33
34 459 addition, that cationic demand is a suitable parameter to monitor the fibrillation process,
35
36 460 especially in nanostructured cellulose which has not been obtained by means of chemical
37
38 461 methods.

35 462 **Acknowledgements**

36
37 463 Authors wish to acknowledge the financial support of the Spanish Economy and Competitiveness
38
39 464 Ministry to the Project NANOPROSOST, Reference CTQ2017-85654.

41 465 **References**

- 42
43 466 [1] A. Isogai, Emerging Nanocellulose Technologies: Recent Developments, *Adv. Mater.*
44
45 467 (2020) 2000630. <https://doi.org/10.1002/adma.202000630>.
46
47 468 [2] T. Lindström, C. Aulin, A. Naderi, M. Ankerfors, Microfibrillated Cellulose, in: *Encycl.*
48
49 469 *Polym. Sci. Technol.*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2014: pp. 1–34.
50
51 470 <https://doi.org/10.1002/0471440264.pst614>.
52
53 471 [3] I. Siró, D. Plackett, Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: A
54
55 472 review, *Cellulose*. 17 (2010) 459–494. <https://doi.org/10.1007/s10570-010-9405-y>.
56
57 473 [4] J.H. Kim, B.S. Shim, H.S. Kim, Y.J. Lee, S.K. Min, D. Jang, Z. Abas, J. Kim, Review of
58
59 474 nanocellulose for sustainable future materials, *Int. J. Precis. Eng. Manuf. - Green*
60
61 475 *Technol.* 2 (2015) 197–213. <https://doi.org/10.1007/s40684-015-0024-9>.
62
63 476 [5] C. Ruiz-Palomero, M.L. Soriano, M. Valcárcel, Nanocellulose as analyte and analytical

- 477 tool: Opportunities and challenges, *TrAC - Trends Anal. Chem.* 87 (2017) 1–18.
 478 <https://doi.org/10.1016/j.trac.2016.11.007>.
- 479 [6] K. Keça, C.M. Chaléat, N. Amiralian, W. Batchelor, L. Grøndahl, D.J. Martin,
 480 Evaluation of properties and specific energy consumption of spinifex-derived
 481 lignocellulose fibers produced using different mechanical processes, *Cellulose*. 26
 482 (2019) 6555–6569. <https://doi.org/10.1007/s10570-019-02567-x>.
- 483 [7] M. Jawaid, S. Boufi, A. Khalil, Cellulose-reinforced nanofibre composites : production,
 484 properties and applications, 2017.
- 485 [8] J. Miller, Nanocellulose: Market perspectives, *Tappi J.* 18 (2019) 313–316.
- 486 [9] M. Delgado-Aguilar, I. González, Q. Tarres, M. Alcalà, M.A. Pelach, P. Mutjé,
 487 Approaching a Low-Cost Production of Cellulose Nanofibers for Papermaking
 488 Applications, *BioResources*. 10 (2015) 5345–5355.
- 489 [10] A. Serra, I. González, H. Oliver-Ortega, Q. Tarrès, M. Delgado-Aguilar, P. Mutjé,
 490 Reducing the Amount of Catalyst in TEMPO-Oxidized Cellulose Nanofibers: Effect on
 491 Properties and Cost, *Polymers (Basel)*. 9 (2017) 557.
 492 <https://doi.org/10.3390/polym9110557>.
- 493 [11] A. Isogai, T. Saito, H. Fukuzumi, TEMPO-oxidized cellulose nanofibers, *Nanoscale*. 3
 494 (2011) 71–85. <https://doi.org/10.1039/c0nr00583e>.
- 495 [12] T. Saito, S. Kimura, Y. Nishiyama, A. Isogai, Cellulose Nanofibers Prepared by
 496 TEMPO-Mediated Oxidation of Native Cellulose, *Biomacromolecules*. 8 (2007) 2485–
 497 2491. <https://doi.org/10.1021/bm0703970>.
- 498 [13] R. Singla, A. Guliani, A. Kumari, S.K. Yadav, Nanocellulose and nanocomposites, in:
 499 *Nanoscale Mater. Target. Drug Deliv. Theragnosis Tissue Regen.*, Springer Singapore,
 500 2016: pp. 103–125. https://doi.org/10.1007/978-981-10-0818-4_5.
- 501 [14] C.I.K. Diop, M. Tajvidi, M.A. Bilodeau, D.W. Bousfield, J.F. Hunt, Isolation of
 502 lignocellulose nanofibrils (LCNF) and application as adhesive replacement in wood
 503 composites: example of fiberboard, *Cellulose*. 24 (2017) 3037–3050.
 504 <https://doi.org/10.1007/s10570-017-1320-z>.
- 505 [15] L. Kuutti, H. Pajari, S. Rovio, J. Kokkonen, M. Nuopponen, Chemical recovery in
 506 TEMPO oxidation, *BioResources*. 11 (2016) 6050–6061.
- 507 [16] M. Pedersen, A.S. Meyer, Lignocellulose pretreatment severity - relating pH to
 508 biomatrix opening, *N. Biotechnol.* 27 (2010) 739–750.
 509 <https://doi.org/10.1016/j.nbt.2010.05.003>.
- 510 [17] R.S.A. Ribeiro, B.C. Pohlmann, V. Calado, N. Bojorge, N. Pereira, Production of
 511 nanocellulose by enzymatic hydrolysis: Trends and challenges, *Eng. Life Sci.* 19 (2019)
 512 279–291. <https://doi.org/10.1002/elsc.201800158>.
- 513 [18] A. Balea, E. Fuente, M.C. Monte, N. Merayo, C. Campano, C. Negro, A. Blanco,

- 514 Industrial Application of Nanocelluloses in Papermaking: A Review of Challenges,
1 515 Technical Solutions, and Market Perspectives, *Molecules*. 25 (2020) 526.
2
3 516 <https://doi.org/10.3390/molecules25030526>.
4
5 517 [19] R.H. Newman, Carbon-13 NMR evidence for cocrystallization of cellulose as a
6 518 mechanism for hornification of bleached kraft pulp, *Cellulose*. 11 (2004) 45–52.
7
8 519 <https://doi.org/10.1023/B:CELL.0000014768.28924.0c>.
9
10 520 [20] K.L. Spence, R.A. Venditti, O.J. Rojas, Y. Habibi, J.J. Pawlak, The effect of chemical
11 521 composition on microfibrillar cellulose films from wood pulps: Water interactions and
12 522 physical properties for packaging applications, *Cellulose*. 17 (2010) 835–848.
13
14 523 <https://doi.org/10.1007/s10570-010-9424-8>.
15
16 524 [21] M. Visanko, J.A. Sirviö, P. Piltonen, R. Sliz, H. Liimatainen, M. Illikainen, Mechanical
17 525 fabrication of high-strength and redispersible wood nanofibers from unbleached
18 526 groundwood pulp, *Cellulose*. 24 (2017) 4173–4187. [https://doi.org/10.1007/s10570-017-](https://doi.org/10.1007/s10570-017-1406-7)
19 527 [1406-7](https://doi.org/10.1007/s10570-017-1406-7).
20
21 528 [22] M. El Bakkari, V. Bindiganavile, J. Goncalves, Y. Boluk, Preparation of cellulose
22 529 nanofibers by TEMPO-oxidation of bleached chemi-thermomechanical pulp for cement
23 530 applications, *Carbohydr. Polym.* 203 (2019) 238–245.
24
25 531 <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.09.036>.
26
27 532 [23] E. Rojo, M.S. Peresin, W.W. Sampson, I.C. Hoeger, J. Vartiainen, J. Laine, O.J. Rojas,
28 533 Comprehensive elucidation of the effect of residual lignin on the physical, barrier,
29 534 mechanical and surface properties of nanocellulose films, *Green Chem.* 17 (2015) 1853–
30 535 1866. <https://doi.org/10.1039/c4gc02398f>.
31
32 536 [24] M. Sánchez-Gutiérrez, E. Espinosa, I. Bascón-Villegas, F. Pérez-Rodríguez, E. Carrasco,
33 537 A. Rodríguez, Production of Cellulose Nanofibers from Olive Tree Harvest—A Residue
34 538 with Wide Applications, *Agronomy*. 10 (2020) 696.
35
36 539 <https://doi.org/10.3390/agronomy10050696>.
37
38 540 [25] S.H. Osong, Mechanical Pulp Based Nano-ligno-cellulose Production, Characterization
39 541 and their Effect on Paper Properties, (2014) 57.
40
41 542 [26] Y. Wen, Z. Yuan, X. Liu, J. Qu, S. Yang, A. Wang, C. Wang, B. Wei, J. Xu, Y. Ni,
42 543 Preparation and Characterization of Lignin-Containing Cellulose Nanofibril from Poplar
43 544 High-Yield Pulp via TEMPO-Mediated Oxidation and Homogenization, *ACS Sustain.*
44 545 *Chem. Eng.* 7 (2019) 6131–6139. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b06355>.
45
46 546 [27] B. Li, H. Li, Q. Zha, R. Bandekar, A. Alsaggaf, Y. Ni, Review: Effects of wood quality
47 547 and refining process on TMP pulp and paper quality, *BioResources*. 6 (2011) 3569–
48 548 3584.
49
50 549 [28] S.H. Osong, S. Norgren, P. Engstrand, Paper strength improvement by inclusion of
51 550 nano-ligno-cellulose to Chemi-thermomechanical pulp, *Nord. Pulp Pap. Res. J.* 29

- 551 (2014) 309–316. <https://doi.org/10.3183/nprtj-2014-29-02-p309-316>.
- 1 552 [29] M. Henriksson, G. Henriksson, L.A. Berglund, T. Lindström, T. Lindstrom, T. Lindstro,
2 553 An environmentally friendly method for enzyme-assisted preparation of microfibrillated
3 554 cellulose (MFC) nanofibers, *Eur. Polym. J.* 43 (2007) 3434–3441.
- 4 555 [30] K.L. Spence, R.A. Venditti, O.J. Rojas, Y. Habibi, J.J. Pawlak, A comparative study of
5 556 energy consumption and physical properties of microfibrillated cellulose produced by
6 557 different processing methods, *Cellulose*. 18 (2011) 1097–1111.
7 558 <https://doi.org/10.1007/s10570-011-9533-z>.
- 8 559 [31] A.F. Turbak, F.W. Snyder, K.R. Sandberg, Microfibrillated cellulose, a new cellulose
9 560 product: properties, uses, and commercial potential, *J. Appl. Polym. Sci.* 37 (1983).
- 10 561 [32] E. Espinosa, F. Rol, J. Bras, A. Rodríguez, Use of multi-factorial analysis to determine
11 562 the quality of cellulose nanofibers: effect of nanofibrillation treatment and residual lignin
12 563 content, *Cellulose*. (2020) 1–17. <https://doi.org/10.1007/s10570-020-03136-3>.
- 13 564 [33] J. Desmaisons, E. Boutonnet, M. Rueff, A. Dufresne, J. Bras, A new quality index for
14 565 benchmarking of different cellulose nanofibrils, *Carbohydr. Polym.* 174 (2017) 318–329.
15 566 <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.06.032>.
- 16 567 [34] A. Balea, J.L. Sanchez-Salvador, M.C. Monte, N. Merayo, C. Negro, A. Blanco, In situ
17 568 production and application of cellulose nanofibers to improve recycled paper production,
18 569 *Molecules*. 24 (2019). <https://doi.org/10.3390/molecules24091800>.
- 19 570 [35] L.A. Berglund, T. Peijs, Cellulose Biocomposites—From Bulk Moldings to
20 571 Nanostructured Systems, *MRS Bull.* 35 (2010) 201–207.
21 572 <https://doi.org/10.1557/mrs2010.652>.
- 22 573 [36] A. Dufresne, Cellulose nanomaterials as green nanoreinforcements for polymer
23 574 nanocomposites, *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* 376 (2018).
24 575 <https://doi.org/10.1098/rsta.2017.0040>.
- 25 576 [37] D. Klemm, F. Kramer, S. Moritz, T. Lindström, M. Ankerfors, D. Gray, A. Dorris,
26 577 Nanocelluloses: A New Family of Nature-Based Materials, *Angew. Chemie Int. Ed.* 50
27 578 (2011) 5438–5466. <https://doi.org/10.1002/anie.201001273>.
- 28 579 [38] R.J. Moon, A. Martini, J. Nairn, J. Simonsen, J. Youngblood, Cellulose nanomaterials
29 580 review: Structure, properties and nanocomposites, *Chem. Soc. Rev.* 40 (2011) 3941–
30 581 3994. <https://doi.org/10.1039/c0cs00108b>.
- 31 582 [39] Y. Nishiyama, Structure and properties of the cellulose microfibril, *J. Wood Sci.* 55
32 583 (2009) 241–249. <https://doi.org/10.1007/s10086-009-1029-1>.
- 33 584 [40] A. Winter, L. Andorfer, S. Herzele, T. Zimmermann, B. Saake, M. Edler, T. Griesser, J.
34 585 Konnerth, W. Gindl-Altmutter, Reduced polarity and improved dispersion of
35 586 microfibrillated cellulose in poly(lactic-acid) provided by residual lignin and
36 587 hemicellulose, *J. Mater. Sci.* 52 (2017) 60–72. <https://doi.org/10.1007/s10853-016-0439->

- 588 x.
- 1 589 [41] J. Ojala, J.A. Sirviö, H. Liimatainen, Nanoparticle emulsifiers based on bifunctionalized
2 cellulose nanocrystals as marine diesel oil-water emulsion stabilizers, *Chem. Eng. J.* 288
3 (2016) 312–320. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.10.113>.
4 591
5 592 [42] D. Theng, G. Arbat, M. Delgado-Aguilar, F. Vilaseca, B. Ngo, P. Mutjé, All-
6 lignocellulosic fiberboard from corn biomass and cellulose nanofibers, *Ind. Crops Prod.*
7 76 (2015) 166–173. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.06.046>.
8 593
9 594 [43] D. Kai, W. Ren, L. Tian, P.L. Chee, Y. Liu, S. Ramakrishna, X.J. Loh, Engineering
10 Poly(lactide)–Lignin Nanofibers with Antioxidant Activity for Biomedical Application,
11 *ACS Sustain. Chem. Eng.* 4 (2016) 5268–5276.
12 595
13 596 <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b00478>.
14 597
15 598 [44] F. Reesi, M. Minaiyan, A. Taheri, A novel lignin-based nanofibrous dressing containing
16 arginine for wound-healing applications, *Drug Deliv. Transl. Res.* 8 (2018) 111–122.
17 600
18 601 <https://doi.org/10.1007/s13346-017-0441-0>.
19 602 [45] Future Markets Inc., The global market for cellulose nanofibers, 2020.
20 603 www.futuremarketsinc.com.
21 604 [46] Q. Tarrés, N.V. Ehman, M.E. Vallejos, M.C. Area, M. Delgado-Aguilar, P. Mutjé,
22 Lignocellulosic nanofibers from triticale straw: The influence of hemicelluloses and
23 lignin in their production and properties, *Carbohydr. Polym.* 163 (2017) 20–27.
24 605
25 606 <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.01.017>.
26 607 [47] A. Naderi, T. Lindström, J. Sundström, Repeated homogenization, a route for decreasing
27 the energy consumption in the manufacturing process of carboxymethylated
28 nanofibrillated cellulose?, *Cellulose.* 22 (2015) 1147–1157.
29 608
30 609 <https://doi.org/10.1007/s10570-015-0576-4>.
31 610 [48] D. da Silva Perez, S. Montanari, M.R. Vignon, TEMPO-mediated oxidation of cellulose
32 III, *Biomacromolecules.* 4 (2003) 1417–1425. <https://doi.org/10.1021/bm034144s>.
33 611 [49] J. Patiño-Masó, F. Serra-Parareda, Q. Tarrés, P. Mutjé, F.X. Espinach, M. Delgado-
34 Aguilar, TEMPO-Oxidized Cellulose Nanofibers: A Potential Bio-Based Superabsorbent
35 for Diaper Production, *Nanomaterials.* 9 (2019) 1271.
36 612
37 613 <https://doi.org/10.3390/nano9091271>.
38 614 [50] E. Espinosa, Q. Tarrés, M. Delgado-Aguilar, I. González, P. Mutjé, A. Rodríguez,
39 Suitability of wheat straw semichemical pulp for the fabrication of lignocellulosic
40 nanofibres and their application to papermaking slurries, *Cellulose.* 23 (2016) 837–852.
41 615
42 616 <https://doi.org/10.1007/s10570-015-0807-8>.
43 617 [51] A. Ferrer, E. Quintana, I. Filpponen, I. Solala, T. Vidal, A. Rodríguez, J. Laine, O.J.
44 Rojas, Effect of residual lignin and heteropolysaccharides in nanofibrillar cellulose and
45 nanopaper from wood fibers, *Cellulose.* 19 (2012) 2179–2193.
46 618
47 619
48 620
49 621
50 622
51 623
52 624

- 625 <https://doi.org/10.1007/s10570-012-9788-z>.
- 1 626 [52] L. Segal, J.J. Creely, A.E. Martin, C.M. Conrad, An Empirical Method for Estimating
2 627 the Degree of Crystallinity of Native Cellulose Using the X-Ray Diffractometer, *Text.*
3 628 *Res. J.* 29 (1959) 786–794. <https://doi.org/10.1177/004051755902901003>.
- 6 629 [53] A. Tutus, S. Ates, I. Deniz, Pulp and paper production from Spruce wood with kraft and
7 630 modified kraft methods, *African J. Biotechnol.* 9 (2010) 1648–1654.
- 9 631 [54] E.L. Hult, P.T. Larsson, T. Iversen, Comparative CP/MAS 13C-NMR study of cellulose
10 632 structure in spruce wood and kraft pulp, *Cellulose.* 7 (2000) 35–55.
11 633 <https://doi.org/10.1023/A:1009236932134>.
- 14 634 [55] Z. Wang, S. Winstrand, T. Gillgren, L.J. Jönsson, Chemical and structural factors
15 635 influencing enzymatic saccharification of wood from aspen, birch and spruce, *Biomass*
16 636 *and Bioenergy.* 109 (2018) 125–134. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2017.12.020>.
- 19 637 [56] M. Jonoobi, A.P. Mathew, K. Oksman, Natural Resources and Residues for Production
20 638 of Bionanomaterials, in: 2014: pp. 19–33. https://doi.org/10.1142/9789814566469_0003.
- 22 639 [57] A. Chaker, S. Alila, P. Mutjé, M.R. Vilar, S. Boufi, Key role of the hemicellulose
23 640 content and the cell morphology on the nanofibrillation effectiveness of cellulose pulps,
24 641 *Cellulose.* 20 (2013) 2863–2875. <https://doi.org/10.1007/s10570-013-0036-y>.
- 27 642 [58] M. Sánchez-Gutiérrez, E. Espinosa, I. Bascón-Villegas, F. Pérez-Rodríguez, E. Carrasco,
28 643 A. Rodríguez, Production of Cellulose Nanofibers from Olive Tree Harvest—A Residue
29 644 with Wide Applications, *Agronomy.* 10 (2020) 696.
30 645 <https://doi.org/10.3390/agronomy10050696>.
- 33 646 [59] L. Berglund, M. Noël, Y. Aitomäki, T. Öman, K. Oksman, Production potential of
34 647 cellulose nanofibers from industrial residues: Efficiency and nanofiber characteristics,
35 648 *Ind. Crops Prod.* 92 (2016) 84–92. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.08.003>.
- 38 649 [60] S. Mansouri, R. Khiari, N. Bendouissa, S. Saadallah, F. Mhenni, E. Mauret, Chemical
40 650 composition and pulp characterization of Tunisian vine stems, *Ind. Crops Prod.* 36
41 651 (2012) 22–27. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2011.07.036>.
- 44 652 [61] S.P. Mishra, Bleaching of cellulosic paper fibres with ozone-effect on the fibre
45 653 properties, Institut Polytechnique de Grenoble, France, 2010.
- 48 654 [62] M.E. Vallejos, F.E. Felissia, M.C. Area, N.V. Ehman, Q. Tarrés, P. Mutjé,
49 655 Nanofibrillated cellulose (CNF) from eucalyptus sawdust as a dry strength agent of
50 656 unrefined eucalyptus handsheets, *Carbohydr. Polym.* 139 (2016) 99–105.
51 657 <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.12.004>.
- 54 658 [63] M.A. Arsène, K. Bilba, C. Onésippe, Treatments for viable utilization of vegetable fibers
55 659 in inorganic-based composites, in: *Sustain. Nonconv. Constr. Mater. Using Inorg. Bond.*
56 660 *Fiber Compos.*, Elsevier Inc., 2017: pp. 70–123. [https://doi.org/10.1016/B978-0-08-](https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102001-2.00004-8)
57 661 [102001-2.00004-8](https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102001-2.00004-8).

- 662 [64] I. Filipova, F. Serra, Q. Tarrés, P. Mutjé, M. Delgado-Aguilar, Oxidative treatments for
1 663 cellulose nanofibers production: a comparative study between TEMPO-mediated and
2 ammonium persulfate oxidation, *Cellulose*. (2020) 1–18.
3 664
4 [65] Q. Tarrés, S. Boufi, P. Mutjé, M. Delgado-Aguilar, Enzymatically hydrolyzed and
5 665 TEMPO-oxidized cellulose nanofibers for the production of nanopapers: morphological,
6 666 optical, thermal and mechanical properties, *Cellulose*. 24 (2017) 3943–3954.
7 667
8 668 <https://doi.org/10.1007/s10570-017-1394-7>.
9
10 669 [66] M. Delgado-Aguilar, I. González, Q. Tarrés, M.À. Pèlach, M. Alcalà, P. Mutjé, The key
11 670 role of lignin in the production of low-cost lignocellulosic nanofibres for papermaking
12 671 applications, *Ind. Crops Prod.* 86 (2016) 295–300.
13 672 <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.04.010>.
14 673 [67] Q. Tarrés, E. Espinosa, J. Domínguez-Robles, A. Rodríguez, P. Mutjé, M. Delgado-
15 674 Aguilar, The suitability of banana leaf residue as raw material for the production of high
16 675 lignin content micro/nano fibers: From residue to value-added products, *Ind. Crops Prod.*
17 676 99 (2017) 27–33. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.01.021>.
18 677 [68] L. Hu, G. Zheng, J. Yao, N. Liu, B. Weil, M. Eskilsson, E. Karabulut, Z. Ruan, S. Fan,
19 678 J.T. Bloking, M.D. McGehee, L. Wågberg, Y. Cui, Transparent and conductive paper
20 679 from nanocellulose fibers, *Energy Environ. Sci.* 6 (2013) 513–518.
21 680 <https://doi.org/10.1039/c2ee23635d>.
22 681 [69] X. Wang, Y. Zhang, H. Jiang, Y. Song, Z. Zhou, H. Zhao, Fabrication and
23 682 characterization of nano-cellulose aerogels via supercritical CO₂ drying technology,
24 683 *Mater. Lett.* 183 (2016) 179–182. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.07.081>.
25 684 [70] M.K. Inglesby, S.H. Zeronian, Direct dyes as molecular sensors to characterize cellulose
26 685 substrates, *Cellulose*. 9 (2002) 19–29. <https://doi.org/10.1023/A:1015840111614>.
27 686 [71] H. Bian, Y. Gao, R. Wang, Z. Liu, W. Wu, H. Dai, Contribution of lignin to the surface
28 687 structure and physical performance of cellulose nanofibrils film, *Cellulose*. 25 (2018)
29 688 1309–1318. <https://doi.org/10.1007/s10570-018-1658-x>.
30 689 [72] H. Zhang, C. Zhao, Z. Li, J. Li, The fiber charge measurement depending on the poly-
31 690 DADMAC accessibility to cellulose fibers, *Cellulose*. 23 (2016) 163–173.
32 691 [73] E.H. Qua, P.R. Hornsby, H.S.S. Sharma, G. Lyons, Preparation and characterisation of
33 692 cellulose nanofibres, *J. Mater. Sci.* 46 (2011) 6029–6045.
34 693 <https://doi.org/10.1007/s10853-011-5565-x>.
35 694 [74] F. Gu, W. Wang, Z. Cai, F. Xue, Y. Jin, J.Y. Zhu, Water retention value for
36 695 characterizing fibrillation degree of cellulosic fibers at micro and nanometer scales,
37 696 *Cellulose*. 25 (2018) 2861–2871. <https://doi.org/10.1007/s10570-018-1765-8>.
38 697 [75] M. Jonoobi, R. Oladi, Y. Davoudpour, K. Oksman, A. Dufresne, Y. Hamzeh, R.
39 698 Davoodi, Different preparation methods and properties of nanostructured cellulose from

699 various natural resources and residues: a review, *Cellulose*. 22 (2015) 935–969.

1 700 [76] R. He, X.P. Ye, F. Harte, B. English, Effects of high-pressure homogenization on
2 physicochemical properties and storage stability of switchgrass bio-oil, *Fuel Process.*
3 701
4 Technol. 90 (2009) 415–421. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2008.11.003>.

5 702
6 703 [77] I. Mohammad Tajul, M.M. Alam, M. Zoccola, Review on modification of nanocellulose
7 for application in composites, *Int. J. Innov. Res. Sci. Eng. Technol.* 2 (2013) 5444–5451.

8 704
9 705 [78] H. Yang, T.G. van de Ven, Preparation of hairy cationic nanocrystalline cellulose,
10 706
11 *Cellulose*. 23 (2016) 1791–1801.

12 707 [79] W. Maatar, S. Boufi, Microporous cationic nanofibrillar cellulose aerogel as promising
13 adsorbent of acid dyes, *Cellulose*2. 24 (2017) 1001–1015.

14 708
15 709
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

710 **Tables**

711 **Table 1.** Samples and HPH sequence

Sample	Sequence in the HPH n° of passes x pressure (bar)
LCMNF 1	3 x 300
LCMNF 2	3 x 300 + 3 x 600
LCMNF 3	3 x 300 + 3 x 600 + 3 x 900
LCMNF 4	3 x 300 + 3 x 600 + 6 x 900

712

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

713 **Table 2.** Chemical composition of the BTMP.

	Cellulose (wt.%)	Hemicellulose (wt.%)	Klason lignin (wt.%)	Extractives (wt.%)	Ashes (wt.%)	Reference
BTMP	48.35 ± 0.53	25.40 ± 0.31	25.80 ± 0.21	0.25 ± 0.03	0.20 ± 0.05	Present work
UKSP	86.20	11.30	2.23	0.07	0.20	Tutus et al., 2010
BKSP	93.2	6.9	< 0.1	-	-	Hult et al., 2000

714

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

715 **Table 3.** Morphology and drainability of BTMP

1		
2	l_w^F (μm)	$1,178 \pm 42$
3	d^F (μm)	29.8 ± 0.2
4	f_{length} (%)	51.9 ± 3.1
5	f_{weight} (%)	12.0 ± 0.9
6	SSA (m^2/g)	2.87 ± 0.12
7	$^{\circ}\text{SR} / \text{CSF}$	$21.5 / 578$
8		
9		
10	716	Abbreviations: mean fiber length weighted in length (l_w^F), mean fiber diameter (d^F), percentage of fines
11	717	weighted in length (f_{length}), percentage of fines in weight (f_{weight}) and specific surface area (SSA)
12		
13		
14		
15		
16		
17		
18		
19		
20		
21		
22		
23		
24		
25		
26		
27		
28		
29		
30		
31		
32		
33		
34		
35		
36		
37		
38		
39		
40		
41		
42		
43		
44		
45		
46		
47		
48		
49		
50		
51		
52		
53		
54		
55		
56		
57		
58		
59		
60		
61		
62		
63		
64		
65		

718 **Table 4.** BTMP characteristics as function of refining time

Valley beater (min)	l_w^F (μm)	d^F (μm)	f_{length} (%)	f_{weight} (%)	DP	SSA (m^2/g)	CD ($\mu\text{eq}/\text{g}$)	Aptitude to homogenization
0	$1,178 \pm 42$	29.8 ± 0.2	51.9 ± 1.1	12.0 ± 0.9	$3,250 \pm 93$	2.87 ± 0.12	56.3 ± 1.6	Clogging
50	$1,064 \pm 32$	28.8 ± 0.1	59.0 ± 0.5	24.6 ± 1.9	$3,150 \pm 51$	6.74 ± 0.09	72.4 ± 2.3	Clogging
100	790 ± 51	28.5 ± 0.2	65.2 ± 1.3	31.8 ± 2.2	$2,690 \pm 94$	12.45 ± 0.18	109.5 ± 2.4	Clogging
150	682 ± 29	28.6 ± 0.3	79.5 ± 0.8	40.6 ± 1.3	$2,540 \pm 71$	16.01 ± 0.10	137.6 ± 3.0	Non-clogging

719

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

720 **Table 5.** Characterization of the LCMNF

Sample	Yield (%)	T _{600nm} (%)	WRV (g/g)	CD (μeq·g/g)	SSACR (m ² /g)	SSA _{p+} (m ² /g)
LCMNF 1	4.6 ± 0.3	3.8	1.5 ± 0.1	179 ± 6	117.8	64.7
LCMNF 2	11.9 ± 0.3	8.1	1.8 ± 0.1	205 ± 4	134.4	77.4
LCMNF 3	24.1 ± 0.2	14.5	2.6 ± 0.2	233 ± 2	145.2	91.0
LCMNF 4	28.6 ± 0.4	17.2	3.1 ± 0.1	240 ± 3	150.3	94.4

721

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

722 **Table 6.** Characterization of lignocellulosic micro-nano fibers (LCMNF)

Sample	DP (-)	Klason lignin (wt.%)	C.I. (%)
LCMNF 1	755	24.3 ± 0.3	70.6
LCMNF 2	561	23.4 ± 0.1	71.9
LCMNF 3	418	22.1 ± 0.2	75.1
LCMNF 4	367	21.0 ± 0.2	75.7

723 Abbreviations: Degree of polymerization (DP) and crystallinity index (C.I.)

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

724 **List of Figures**

1	
2	725 1. Evolution of SSA and CD at different processing times in the Valley beater.
3	
4	726 2. FE-SEM observation of LCMNF 1 (A) and LCMNF 4 (B)
5	
6	727 3. Evolution of the SSA _{CR} (A) and WRV (B) with the CD, and WRV with the SSA _{CR} of
7	728 the LCMNF (C).
8	
9	729 4. XRD analysis of the LCMNF
10	
11	
12	
13	
14	
15	
16	
17	
18	
19	
20	
21	
22	
23	
24	
25	
26	
27	
28	
29	
30	
31	
32	
33	
34	
35	
36	
37	
38	
39	
40	
41	
42	
43	
44	
45	
46	
47	
48	
49	
50	
51	
52	
53	
54	
55	
56	
57	
58	
59	
60	
61	
62	
63	
64	
65	

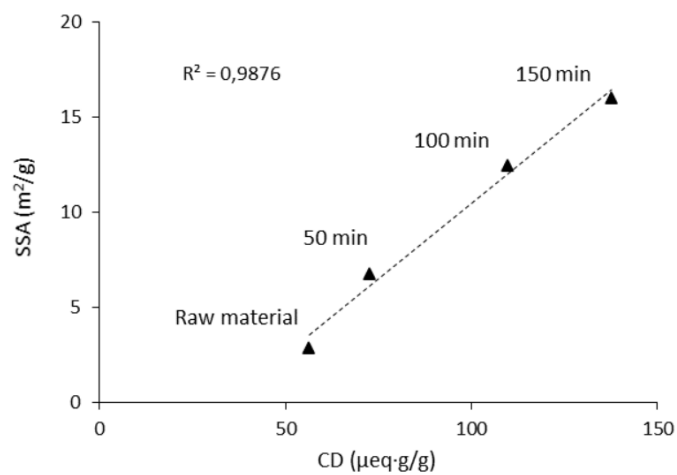
730 **Figures**

731 **Figure 1**

732 - Journal: International Journal of Biological Macromolecules

733 - Author: Ferran Serra-Parareda

734 - Illustration number: 1



735

736 **Figure 1.** Evolution of SSA and CD at different processing times in the Valley beater.

737

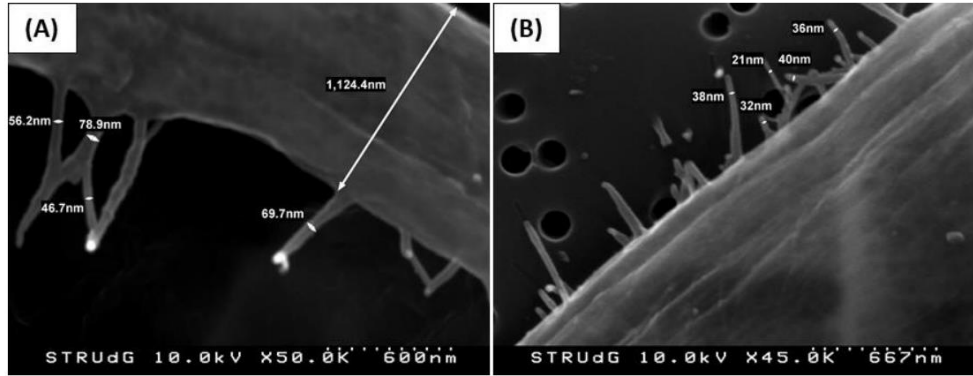
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

738 **Figure 2**

739 - Journal: International Journal of Biological Macromolecules

740 - Author: Ferran Serra-Parareda

741 - Illustration number: 2



742

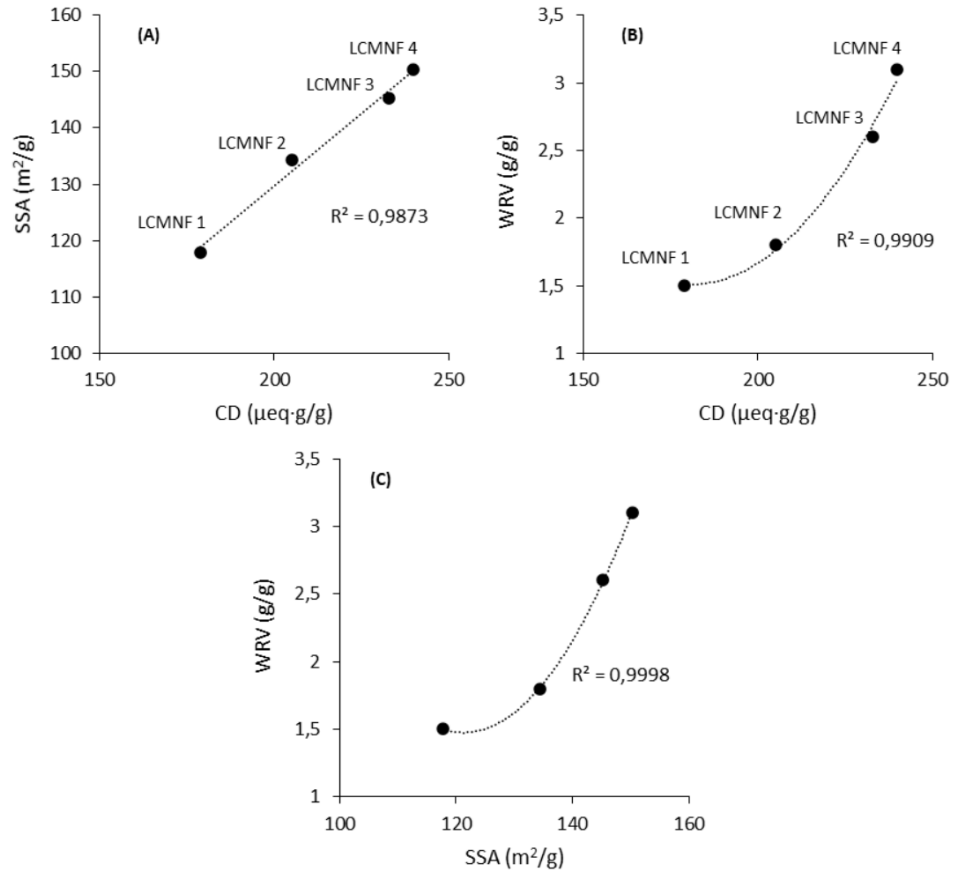
743 **Figure 2.** FE-SEM observation of LCMNF 1 (A) and LCMNF 4 (B)

744

7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

745 **Figure 3**

746 - Journal: International Journal of Biological Macromolecules
747 - Author: Ferran Serra-Parareda
748 - Illustration number: 3



749

750 **Figure 3.** Evolution of the SSA_{CR} (A) and WRV (B) with the CD, and WRV with the
751 SSA_{CR} of the LCMNF (C).

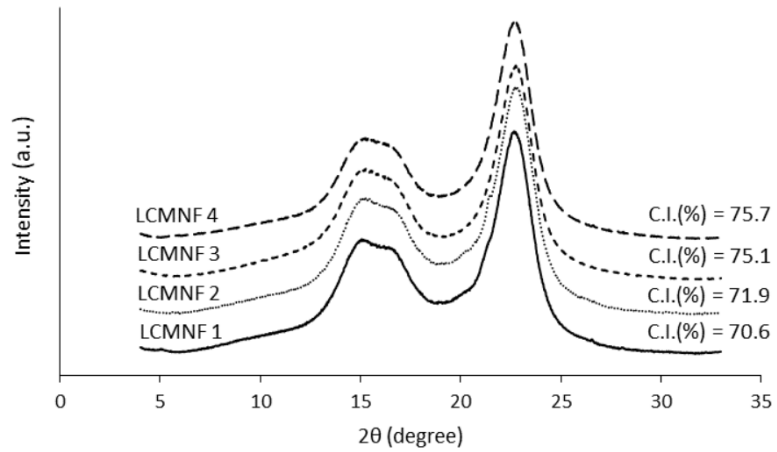
752

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

753 **Figure 4**

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

754 - Journal: International Journal of Biological Macromolecules
755 - Author: Ferran Serra-Parareda
756 - Illustration number: 4



757

758

Figure 4. XRD analysis of the LCMNF

Declaration of interests

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

The authors declare the following financial interests/personal relationships which may be considered as potential competing interests:

3.4 Artículo IV

International Journal of Biological Macromolecules 187 (2021) 789–799



Contents lists available at ScienceDirect

International Journal of Biological Macromolecules

journal homepage: www.elsevier.com/locate/ijbiomac



Correlation between rheological measurements and morphological features of lignocellulosic micro/nanofibers from different softwood sources

Ferran Serra-Parareda^a, Quim Tarrés^{a,b}, Pere Mutjé^{a,b}, Ana Balea^c, Cristina Campano^c, Jose Luis Sánchez-Salvador^c, Carlos Negro^c, Marc Delgado-Aguilar^{a,*}

^a LEPAMAP-PRODIS Research group, University of Girona, C/ Maria Aurèlia Capmany, 61 – 17003 Girona, Spain

^b Chair on Sustainable Industrial Processes, University of Girona, Maria Aurèlia Capmany, 6, 17003 Girona, Spain

^c Department of Chemical Engineering and Materials, University Complutense of Madrid, Avda Complutense s/n, 28040 Madrid, Spain

ARTICLE INFO

Keywords:

Lignocellulosic micro/nanofibers
Rheological behavior
Morphology

ABSTRACT

The transition of nanocellulose production from laboratory to industrial scale requires robust monitoring systems that keeps a quality control along the production chain. The present work aims at providing a deeper insight on the main factors affecting the rheological behavior of (ligno)cellulose micro/nanofibers (LCMNFs) and cellulose micro/nanofibers (CMNFs) and how they could correlate with their characteristics. To this end, 20 types of LCMNFs and CMNFs were produced combining mechanical refining and high-pressure homogenization from different raw materials. Aspect ratio and bending capacity of the fibrils played a key role on increasing the viscosity of the suspensions by instigating the formation of entangled structures. Surface charge, reflected by the cationic demand, played opposing effects on the viscosity by reducing the fibrils' contact due to repulsive forces. The suspensions also showed increasing shear-thinning behavior with fibrillation degree, which was attributed to increased surface charge and higher water retention capacity, enabling the fibrils to slide past each other more easily when subjected to flow conditions. The present work elucidates the existing relationships between LCMNF/CMNF properties and their rheological behavior, considering fibrillation intensity and the initial raw material characteristics, in view of the potential of rheological measurements as an industrial scalable characterization technology.

1. Introduction

Nanocellulose (NC) is an outstanding and renewable nanomaterial that has recently attracted significant attention in many research areas, mainly due to its interesting properties and characteristics, which have been subject of multiple studies for a wide range of applications [1–4]. NC can be found in different forms, depending on the production method and the resulting properties, including crystallinity, morphology, or chemical composition. Indeed, several studies have referred to cellulose nanofibers (CNFs), lignocellulosic nanofibers (LCNFs), cellulose nanocrystals (CNCs) or even microfibrillated cellulose (MFC) under the designation of NC [5,6]. All these kinds of NCs can be produced from a wide variety of raw materials, including softwood, hardwood, agricultural residues, recovered paper or any other lignocellulosic biomass, although the origin may have some influence on the resulting characteristics of the nanostructured material. The production process of LCNFs and CNFs usually encompasses two different stages to

deconstruct the hierarchical structure of lignocellulosic fibers. On the one hand, the use of chemical or enzymatic pretreatments is often recommended to reduce the energy consumption during the second stage, consisting of an intensive mechanical treatment, to increase the ratio of nanosized fibers in the resulting suspension and to provide some surface functional groups that might be of interest [7–9]. On the other, the mechanical treatment, also known as fibrillation stage, may be conducted by means of several equipment, including but not limited to high-pressure homogenization, grinding, or microfluidization, exhibiting some differences in terms of performance [10,11].

One of the main attributes of CNFs and LCNFs is their ability to form entangled network-like structures, leading to highly viscous suspensions even at low consistency, mainly due to their high aspect ratio and hydrophilicity [12]. Such viscous behavior has considerably drawn the attention of researchers, as it could provide useful information on their processability, storage and transportation, but also due to its potential in several applications [13–15]. In addition, rheology has also been

* Corresponding author.

E-mail address: m.delgado@udg.edu (M. Delgado-Aguilar).

<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.07.195>

Received 25 June 2021; Received in revised form 27 July 2021; Accepted 30 July 2021

Available online 2 August 2021

0141-8130/© 2021 The Authors. Published by Elsevier B.V. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license

(<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

reported as a useful characterization tool to understand the morphology and fibril interaction mechanisms of CNFs and LCNFs [16].

Despite the great potential for CNFs and LCNFs in multiple and diverse sectors, their upscaling for production and commercialization is not still developed, mainly due to the limitations imposed by chemical pretreatments in terms of high manufacturing costs, challenging recovery of reagents, excessive depolymerization of fiber components, presence of highly reactive functional groups, and the lack of an efficient drying and redispersing system able to preserve the initial properties of CNFs and LCNFs [17–21]. Besides, albeit enzymatic pretreatments have been reported to offer a more environmental friendly and cheaper approach, their upscaling is also limited, as they require long residence times in heated bioreactors and, indeed, the use of chemicals is not fully avoided [22,23].

The challenges posed by chemical and enzymatic pretreatments glimpse the possibility of an entire mechanical production line, adopting mechanical refining as pretreatment. Mechanical refining is an industrially available technology which has been traditionally used in the pulp and paper sector to improve paper properties, though, it is also attractive as fiber pretreatment prior to mechanical fibrillation of the pulps [1,24]. Mechanical refining is based on the application of shearing forces that enhance fiber swelling, while breaking down the fiber structure leading to shorter and highly fibrillated fibers, which has been reported to contribute to the fibrillation stage during LCNF and CNF production. [25,26]. At laboratory scale, some examples of mechanical refining include PFI mills and Valley piles, which are based in different principles but are representative of large-scale plate and cone refiners. As extensively reported, the effects produced by the Valley pile on the fibers could potentially contribute to the production of a more homogeneously fibrillated product than other pretreatments [24]. The combination of both refining and homogenization processes is expected to produce CNF and LCNF suspensions with a significant amount of microscopic fibers, usually over 50%, exhibiting external fibrillation in the nano domain, as well as individualized nanofibers. Owing to such characteristics, the resulting material can be referred to as cellulose micro/nanofibers (CMNFs) or (ligno)cellulose micro/nanofibers (LCMNFs) [27,28]. Thereby, disposing of enzymatic and chemical pretreatments may contribute to cost-efficient production of CNFs and LCNFs, indeed, there seems to be an increasing trend towards CMNFs and LCMNFs rather than other NC grades, especially for large volume applications.

Apart from the abovementioned challenges, other important factor limiting the large-scale production of NC is the lack of high-speed and accurate measurement tools and methods that could serve as monitoring parameters during production processes, as authors have pointed out in a recent review [29]. To the date, the most accepted characterization methods so far are based on multiparameter processes to obtain a complete roster of properties, or even a single quality indicator. Such is the case of Desmaisons et al. [30], where a multi-criteria method was proposed, enabling the obtention of a single quantitative grade with the purpose of monitoring the production of CNFs and LCNFs. However, such multiparameter approaches are usually limited to laboratory use and not scalable, as they are excessively time consuming. Another possibility would be the characterization of CNFs from a unique parameter. The use of microscopy methods has been already proposed, mainly electron and atomic force microscopy (AFM), to determine the ratio of nanosized fibers and their dimensions [31]. Nonetheless, obtaining representative and reliable results is also time consuming and expensive, as excessive images are required and data acquisition is a tedious task. Although data acquisition could be optimized by means of artificial vision techniques, images should be systematically taken regardless the sample characteristics, which may lead to overlooking of relevant structures [32–34]. In a simpler way, Gu et al. [35] proposed the water retention value (WRV) as a reliable parameter to monitor the fibrillation process. However, besides being a time-consuming technique, in a recent work, the application of the WRV as a monitoring parameter was

found to not correlate with the fibrillation degree of LCNFs and LCMNFs. This was attributed to the fact that WRV, which is highly associated to the specific surface area, is also influenced by the chemical composition of the fibrils which may unpredictably change due to lignin release during mechanical processes [28]. In the same work, authors proposed cationic demand (CD) to monitor fibrillation, but this measurement is severely influenced by conductivity and pH [36].

Therefore, there is a real need of orientating research towards appropriate monitoring methods enabling industrial scalability, while providing relevant and valuable information about the production process. To overcome this situation, some researchers have focused their efforts on the rheological behavior of NC suspensions, which is well known to be influenced by both structural and individual fibril characteristics [16,37,38]. In addition, rheology offers the possibility of inline measurement along the production chain, which would contribute to eliminate the lag created between process and characterization. Inline viscometers have already been successfully implemented at industrial scale in other sectors, but its use in the NC production sector is not still developed as for the uncertainty regarding the relationships between rheology and the rest of the properties [29]. Thereby, the present work stands as a thoughtful and innovative study on the relationships between rheology and properties of mechanically obtained CMNFs and LCMNFs, providing useful information for future mass production of such nanostructured material [39].

The widespread morphologies, as well as different surface chemistries, usually drive to varied properties and, presumably, to different rheological behavior. Such properties largely depend on the initial pulp and the intensity of the mechanical treatment. Accordingly, and for the sake of comparison, the present work considers the production of LCMNFs and CMNFs from two different softwood sources, namely (i) spruce (*Picea abies*) and (ii) pine (*Pinus radiata*). Precisely, pine pulps had undergone thermomechanical, kraft and bleached kraft treatments, whereas the spruce pulp was a thermomechanical pulp. The selection of such raw materials is based on evaluating the rheological behavior of the suspensions by varying the initial fiber source and fiber treatment. Besides, different mechanical intensities were imparted to the pulps by setting a constant refining intensity and then passing the suspensions through a high-pressure homogenizer by progressively increasing the number of passes from 3 to 9 and pressure from 300 to 900 bar.

2. Experimental

2.1. Materials

Bleached thermomechanical pulp from spruce (BTMP) was kindly provided by Norske Skog Saugbrugs (Halden, Norway), thermomechanical pulp from pine (TMP) was kindly supplied by Zubialde, S. A. (Aizarnazabal, Spain), unbleached kraft pulp from pine (UKSP) and bleached kraft pulp from pine (BKSP) were kindly provided by Celulosa Arauco y Constitución (Chile). These pulps were used to produce the LCMNFs and CMNFs. All reagents used in the present work were acquired at Sigma-Aldrich and were used as received with no further purification.

2.2. Methods

2.2.1. Raw material and pretreated pulps characterization

The chemical composition of the raw and refined pulps was determined as according to NREL and TAPPI standards. The extractive content was evaluated via acetone Soxhlet extraction according to TAPPI standard T204. Total lignin, hemicellulose and cellulose contents were assessed according to NREL/TP-510-42,618 standard from the extractive-free pulps. Briefly, 300 mg of extractive-free fibers were hydrolyzed with 3 mL of 72 wt% H₂SO₄ at 30 °C. After one hour hydrolysis, 84 g of deionized water were added and the mixture was introduced in an autoclave for one hour at 121 °C, to be later vacuum filtered. Klason

Table 1
HPH sequences.

HPH identification	Number of passes through the HPH at each operating pressure		
	300 bar	600 bar	900 bar
3	3	0	0
3_1	3	1	0
3_3	3	3	0
3_3_1	3	3	1
3_3_3	3	3	3

lignin remained on the top of the filter, while the soluble lignin fraction was obtained through UV–Visible spectrophotometry of the filtrate. Hemicellulose and cellulose were determined by means of HPLC. In parallel, the ash content was quantified by combustion at 525 °C, according to TAPPI standard T211.

The crystallinity of the samples, in terms of crystallinity index (CrI) was measured by means of X-ray diffraction (XRD) using a Bruker D8 Advance diffractometer with a Cu-K α radiation and operating at 45 kV and 40 mA. The 2 Theta (2 θ) angular region from 4° to 33° was scanned with steps of 0.05° and a step time of 40 s. The CrI was calculated using the method reported by Segal et al., (1959) [40], which is based on the ratio of the intensity of the 002 peak (I_{002} , 2 θ = 22.6), and the intensity of minimum between 18 and 19° (I_{am}) (Eq. (1)).

$$CrI = \frac{I_{002} - I_{am}}{I_{002}} \cdot 100 \quad (1)$$

The morphology of the pulps, including parameters such as mean fiber length and diameter, was evaluated by means of a MorFi Compact Analyzer from TechPap (Grenoble, France) which analyses about 30,000 fibers per test aided by the software MorFi v9.2. Additionally, the pulps were observed by means of a Zeiss Axio Lab.A1 optical microscope fitted with an optical microscope camera Zeiss AxioCam ERc 5 s (Carl Zeiss Microscopy GmbH, Göttingen, Germany) at x5 magnification.

2.2.2. LCMNFs and CMNFs production

Pulps were disintegrated in a laboratory scale pulper according to ISO 5263-1 standard. Briefly, 30 g (over dry weight) were introduced in the pulper and water was added until achieving a pulp consistency of 1.5 wt%, to be later disintegrated for 20 min at 3000 rpm. The resulting pulp suspension was vacuum-filtered using a 400-mesh screen and adjusted to 10 wt% consistency. This process was repeated four times until obtaining 120 g of each pulp. The disintegrated pulps were subjected to mechanical refining in a Valley pile using a 500 g (wet weight) and setting a residence time of 60 min. The resulting materials from this stage were four different pulps refined at same intensity in a Valley pile.

The refined pulps were passed through a high-pressure homogenizer (HPH) NS1001L PANDA 2 K-GEA (GEA Niro Soavy, Parma, Italy) at 1 wt % consistency and by progressively increasing the number of passes and pressure. Samples were taken at different stages of the homogenization process, obtaining the sequences reported in Table 1. Accordingly, each refined pulp led to 5 types of LCMNFs with different fibrillation degree,

attaining a total of 20 types of LCMNFs with either different fiber source, pulping treatment, and HPH sequence.

2.2.3. Characterization of LCMNFs and CMNFs

The obtained LCMNFs and CMNFs were characterized in terms of yield of nanofibrillation, transmittance at 600 nm, cationic demand (CD), water retention value (WRV) and aspect ratio. The yield of nanofibrillation was determined by centrifuging 0.1 g (on dry weight basis) at 0.2 wt% consistency at speed of 4500 rpm for 20 min (150 mm radius; 3402 G-force). The sediment, which contains the non-fibrillated fraction, was separated and oven-dried at 105 °C until constant weight. The yield of nanofibrillation is the ratio between the nanosized fibers (calculated by the difference between the initial dry mass and the dried sediment) and the initial dry mass. Transmittance values were recorded at 600 nm wavelength using a UV–Vis spectrophotometer Shimadzu UV-160A, setting the consistency at 0.1 wt% and using distilled water as reference. CD was determined by means of back potentiometric titration using a Mütek PCD 04 particle charge detector (BTG Instruments, Germany). For its determination, 0.1 g (dry weight) were mixed with a known amount of excess of cationic polymer polyDADMAC (0.001 N). The mixture was then centrifuged for 90 min at speed of 4000 rpm (70 mm radius; 1254 G-force). Then, 10 mL from the supernatant were taken to the Mütek and tritiated with anionic polymer PesNa (0.001 N) until 0 mV were reached. From the volume of PesNa needed to neutralize the excess of cationic polymer and the total amount of initial polyDADMAC, the CD can be calculated as detailed in previous works [41]. The WRV was measured by separating the non-bonded water out of the LCMNFs suspensions and then calculating the amount of bonded water per gram of dry sample. Such determination was carried out by centrifuging the suspensions for 30 min at 2400 rpm in polypropylene bottles equipped with a nitrocellulose membrane at the bottom. Further details of the characterization procedures can be found in the literature [42,43].

The morphology of the LCMNFs and CMNFs was evaluated via the determination of the aspect ratio and the observation through transmission electron microscopy (TEM). Aspect ratio was determined by a simplified gel point methodology based on the sedimentation of LCMNFs and CMNFs according to [44]. Besides, the LCMNFs suspensions were observed at the National Centre of Electronic Microscopy (Madrid, Spain) by JEOL JEM 1400 microscope (JEOL, Tokio, Japan) operating at 100 kV of accelerating voltage and following the methodology developed by Campano et al., (2020) [45]. Briefly, 15 μ L of a 10% solution of Poly-L-Lysine were deposited on a 200 mesh formvar/copper grid in order to convert its surface into cationic and hydrophilic. Then, 12 μ L of 0.005 wt% LCMNFs or CMNFs were placed on the treated grids and left to dry before TEM observation.

The rheological behavior of the suspensions was evaluated by means of a Couette-type (co-axial cylinder) PCE-RV1 2 V1L rotational viscosimeter (PCE Instruments, Germany). The apparent viscosities (η) of the suspensions at 1 wt% consistency were recorded by increasing the rotational speed from 0.5 to 200 rpm. The shear rate ($\dot{\gamma}$) at each rotational speed was calculated from the dimensions of the spindle and the

Table 2
Chemical composition and CrI of the initial and pretreated pulps.

Pulp	Cellulose (wt%)	Hemicellulose (wt%)	Lignin ^a (wt%)	Extractives (wt%)	Ashes (wt%)	CrI (%)
BTMP	48.9 ± 0.4	20.5 ± 0.2	29.3 ± 0.4	0.8 ± 0.1	0.5 ± 0.1	75.3
BTMP_mec	46.2 ± 0.4	22.9 ± 0.2	29.4 ± 0.4	0.9 ± 0.1	0.5 ± 0.1	76.1
TMP	48.5 ± 0.5	18.3 ± 0.3	30.5 ± 0.6	0.6 ± 0.2	2.1 ± 0.1	71.5
TMP_mec	47.9 ± 0.5	22.9 ± 0.2	27.0 ± 0.3	0.7 ± 0.1	1.4 ± 0.1	73.3
UKSP	73.8 ± 0.4	16.0 ± 0.2	9.2 ± 0.2	< 0.3	0.8 ± 0.1	82.5
UKSP_mec	74.2 ± 0.4	16.6 ± 0.2	8.2 ± 0.2	< 0.3	0.8 ± 0.1	81.1
BKSP	86.2 ± 0.5	8.2 ± 0.2	4.0 ± 0.3	0.7 ± 0.1	1 ± 0.1	87.9
BKSP_mec	85.3 ± 0.5	8.7 ± 0.2	3.9 ± 0.3	1.2 ± 0.1	0.9 ± 0.1	87.0

^a Total lignin content determined as the sum of the acid-insoluble and acid-soluble lignin.

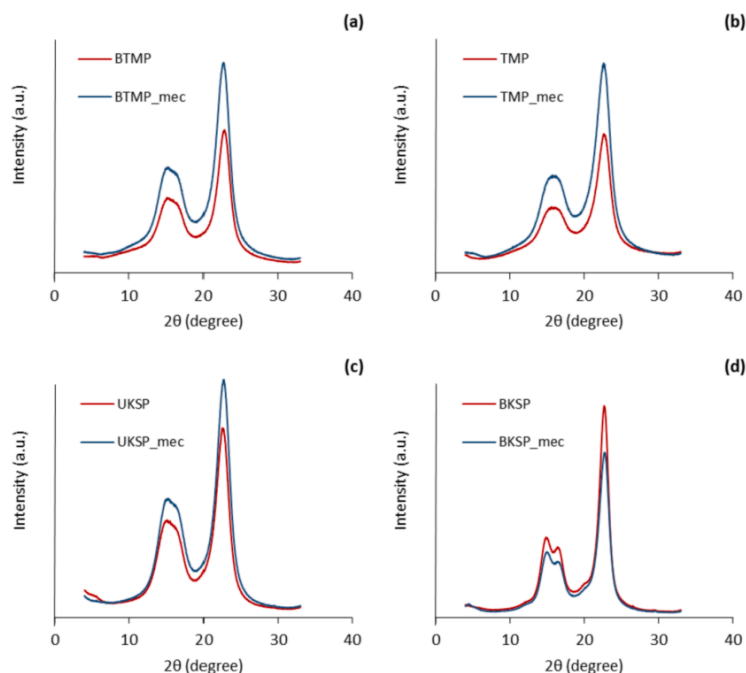


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of (a) BTMP and BTMP_mec, (b) TMP and TMP_mec, (c) UKSP and UKSP_mec, (d) BKSP and BKSP_mec.

vessel, following Eq. (2), finally obtaining a shear rate range from 0.25 to 165.83 s⁻¹.

$$\gamma = 2 \frac{2\pi N_i}{60} \frac{R_0^2}{R_0^2 - R_i^2} \quad (2)$$

where N_i is the rotational speed in rpm, and R_0 and R_i are the radius of the vessel and spindle with values of 1.10 and 0.95 mm, respectively. The logarithmic plots of the flow curves were fitted to the Oswald-de Waele equation (Eq. (3)) [13,18,46].

$$\eta = k \cdot \dot{\gamma}^{-n} \quad (3)$$

where k and n are identified as the consistency and flow indexes, respectively. Briefly, the consistency index is typically used as an overall measure of the suspension's viscosity, whereas the flow index evaluates the non-Newtonian degree of the suspension. In this context, flow index of zero indicates a Newtonian fluid, whereas n values below 1 reveal pseudoplastic behavior (shear-thinning).

3. Results and discussion

3.1. Raw and pretreated pulps characterization

The chemical composition of the starting pulps (BTMP, TMP, UKSP and BKSP) and the mechanically pretreated pulps (BTMP_mec, TMP_mec, UKSP_mec and BKSP_mec) is provided in Table 2. In addition, the X-ray diffraction patterns of the pulps are presented in Fig. 1, from which the crystallinity index (CrI) is calculated and included in Table 2.

As expected, thermomechanical pulps (BTMP and TMP) presented lower cellulose contents, below 50 wt% in both cases, than kraft pulps, with values up to 73.8 and 86.2 wt% for UKSP and BKSP, respectively. Instead, the lignin content was higher in thermomechanical pulps, around the 27–30 wt%, whereas the kraft treatments visibly reduced the

lignin content to 9.2% and 4.0 wt% for the unbleached and bleached pulp, respectively. The effect of the kraft treatment on the hemicellulose content was not as harsh as with lignin, though, the bleaching of the kraft pulps was shown to be more effective on reducing the hemicellulose content. The higher contents of cellulose in kraft pulps, being cellulose the most crystalline compound within the fiber cell wall, also led to greater CrI in these pulps, obtaining values near to 75% in the case of thermomechanical pulps, both BTMP and TMP. It was also found that the contents of extractives and ashes in the selected pulps was not excessive, which from a technical viewpoint is interesting as keeping low amounts of these components has been reported to enhance the nanofibrillation yield during the fibrillation process [47].

It is worth mentioning that the bleaching step imparted to the BTMP had a slight, almost negligible, effect on the chemical constituents of the pulp, as it was noticed that the composition of Norwegian spruce wood, which is the initial fiber source, is not significantly different from BTMP [48]. In fact, bleaching of thermomechanical pulps usually aim at removing chromophores to increase pulp brightness, hence, preserving the chemical structure of the fiber, instead of removing residual lignin and hemicellulose as in the case of chemical pulps bleaching. From this point of view, it is concluded that the derived results from TMP and BTMP can be directly compared neglecting the effect of bleaching step in the case of BTMP.

After submitting the pulps to mechanical refining, the most noticeable effect was found to be a slight lignin content reduction (around 3 wt %) in TMP, also contributing to an increase of the cellulose ratio and CrI of this sample. The effect of mechanical refining on the BTMP was not as pronounced as in the case of TMP, even being possible to consider the small variations as insignificant. The lignin reduction in TMP due to refining can be attributed to mechanical peeling and delamination of the fiber cell wall, which by consequence promotes lignin release [49]. In a different but comparable scenario, the shearing forces in the high-pressure homogenizer (HPH) have also been reported to promote

Table 3
Morphological parameters of the initial and pretreated pulps.

Pulp	Mean fiber length ^a (μm)	Mean fiber diameter (μm)	Fines content ^b (%)	Aspect ratio (–)
BTMP	1178 \pm 42	29.8 \pm 0.2	52 \pm 3	39.5
BTMP_mec	821 \pm 34	28.9 \pm 0.8	62 \pm 2	28.4
TMP	808 \pm 66	31.1 \pm 0.7	30 \pm 1	26.0
TMP_mec	377 \pm 26	29.3 \pm 1.1	55 \pm 2	12.9
UKSP	837 \pm 62	26.1 \pm 0.4	34 \pm 4	32.1
UKSP_mec	430 \pm 35	20.7 \pm 0.5	46 \pm 1	20.8
BKSP	1691 \pm 48	24.7 \pm 0.7	12 \pm 2	68.5
BKSP_mec	449 \pm 40	21.8 \pm 1.1	33 \pm 0	20.6

^a Mean fiber length weighted in length.

^b Fines are considered as particles which length is below 75 μm .

lignin release in thermomechanical pulps [28]. Apart from the lignin content, the mechanical pretreatment may also promote the disordering of the crystalline regions in kraft pulps, resulting in a reduction of the CrI, as observed in both UKSP and BKSP samples. Similar effects on the crystallinity and composition of fibers as consequence of mechanical refining have been previously reported [50,51].

Besides chemical composition, mechanical refining also affects the morphology of the pulps mainly by imparting fiber cutting and generating fine particles. Such morphological changes are reported in Table 3 where the main morphological parameters are shown. Optical images of the samples are also provided in Fig. 2 to deepen into the morphology of the pulps.

It becomes apparent that refining made the fibers much shorter by reducing the mean fiber length and releasing fibrils, hereby referred to as fines. Many of such fines are found at the fibers' surface of refined pulps in the form of external fibrillation, as observed in Fig. 2, fact that contrasts with the smoother appearance of unrefined pulps. In addition, mechanical refining had a significant impact on fiber length, being of a lower magnitude in the case of diameter. This explains the decrease of the aspect ratio after refining. Although such effects resulting from pulp refining (i.e. fiber cutting and fines generation) have been typically regarded as undesired effects in the papermaking sector, they could potentially promote pulp fibrillation in the HPH and avoid clogging of the pressure chambers, which is interesting from a technical viewpoint [24].

Table 3 also shows that the mean fiber length, as well as mean fiber diameter, decreased more severely in pine pulps (TMP, UKSP and BKSP) than in the spruce pulp (BTMP), from which it is concluded that refining had a stronger influence, in morphological terms, on pine pulps. Further, the effect of refining on the chemical composition became more evident

in the case of TMP than in BTMP.

3.2. Characterization of the CMNFs and LCMNFs suspensions

The resulting LCMNFs and CMNFs suspensions were characterized in terms of yield of nanofibrillation, CD, transmittance at 600 nm of wavelength ($T_{600\text{ nm}}$) and WRV. These parameters have been previously used by several authors and, albeit their indirect nature, they have been reported to provide a good indication of the LCMNFs and CMNFs characteristics.

As expected, the yield of nanofibrillation increased with the number of passes and pressure in the HPH regardless of the type of pulp. The fibrillated BTMP reached yields around the 20% at the most intense HPH sequence, contrarily to TMP, which exhibited yields below 10%. Regarding kraft pulps, UKSP presented a yield close to 18% at 3 + 3 + 3 HPH sequence, whereas BKSP showed a slightly lower content of nanofibers (15.5%) at the same HPH stage. The obtention of lower yields in BKSP with respect to UKSP is mainly ascribed to the presence of residual lignin in the latter pulp that inhibits the formation of fibril bundles and prevents the re-agglomeration of the nanofibrillated parts. On the contrary, bleaching of kraft pulps has been found to eliminate most of the remaining residual lignin (see Table 2) and, thus, incentive fibrils aggregation by increasing the number of hydroxyl groups at the fiber surface [52,53]. The fact that TMP provided lower yields than UKSP and BKSP is explained by the excessive amount of lignin in this sample that binds the fibrils together and hinders its release from the original bundle during the fibrillation process. Interestingly, BTMP offered significantly higher yields than TMP and somewhat higher than those of UKSP and BKSP. Such differences between TMP and BTMP in terms of nanofibrillation yield could be attributed to the inherent influence of fiber source, to the notably higher content of fines in BTMP_mec, and to the somewhat lower content of extractives and ashes in the spruce pulp. In this context, albeit the role of extractives and ashes during pulp fibrillation is yet to be consolidated, it is accepted that the presence of low amounts of non-structural elements (i.e., extractives and ashes) could positively influence the separation of nanofibers from the original bundle [47,54].

The relatively low yields obtained in comparison to other CNF grades produced by chemical or enzymatic pretreatments, where yields can reach up to 95% and 40%, respectively, explain the low transmittance of the suspensions [55]. Optical transmittance can be used as an indirect indicator of the yield of nanofibrillation, since light scattering during transmittance tests is highly dependent on the fibril's shape and dimensions. Hence, the presence of micro-sized fibers with thicker diameters than nanofibers would justify the low transmittance values of the suspensions. It is noted that even though BTMP owned higher yields

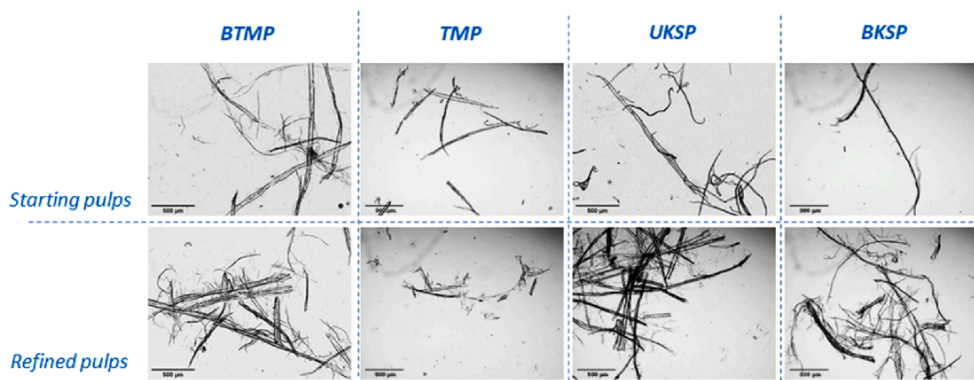


Fig. 2. Optical microscopy images of initial pulps (BTMP, TMP, UKSP and BKSP) and their respective refined pulps.

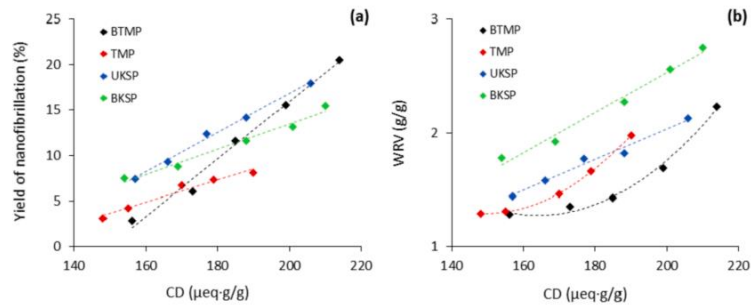


Fig. 3. Evolution of the yield of nanofibrillation (a) and WRV (b) with the CD.

than UKSP and BKSP, which in principle should derive into higher transmittance values, the presence of lignin interfering the analyses provides BTMP lower transmittances. Overall, it is concluded from the low yields and low transmittance values that the obtained suspensions were a mix of both micro and nanosized fibers, the main reason why the authors have considered reasonable to label the suspensions as micro/nano fibers (LCMNFs and CMNFs, depending on the presence of lignin).

CD was found to increase in an overall range of 150 to 215 μeq/g, mainly depending on the HPH intensity, being less affected by the type of pulp. This was partially expected, as the initial pulps had not been chemically modified by the introduction of charged groups (i.e., TEMPO-mediated oxidation) that could influence the surface charge of the pulps. Likewise, similar CD values in micro/nanofibers from different feedstocks produced by similar approach have been previously reported [56,57].

The CD has proved to correlate well with the specific surface area and nanofibrillation yield, making the parameter a suitable candidate, albeit not ideal, to monitor the mechanical production of micro/nanofibers [28]. Indeed, in this work the CD is observed to evolve linearly

with the nanofibrillation yield within the different homogenization sequences, as shown in Fig. 3.a. Some limitations of the CD as a monitoring parameter include the great variability of surface charge depending on the pretreatment conditions and raw material, and the fact that CD would require sophisticated correlations to be inline monitored in a large-scale production process. Hence, in this study the CD is not viewed as a potential monitoring parameter, but as an indicator of the surface charge to study the relationships between surface charge and rheology [13].

The submission of the pretreated pulps to successive fibrillation steps also contributed to increasing the WRV of the micro/nanofibers. BKSP owned the higher WRV reaching up to 2.75 g/g at the highest HPH intensity, which is understandable owing to the larger content of cellulose and thus, higher water retention capacity. Beyond chemical composition, WRV also depends on the available surface area, which is increased with the HPH intensity. Such combined effect between chemical composition and fibrillation degree explains the fact that even though BTMP contained a higher content of nanofibers and presumably larger surface availability than UKSP, both pulps yielded similar WRV owing to

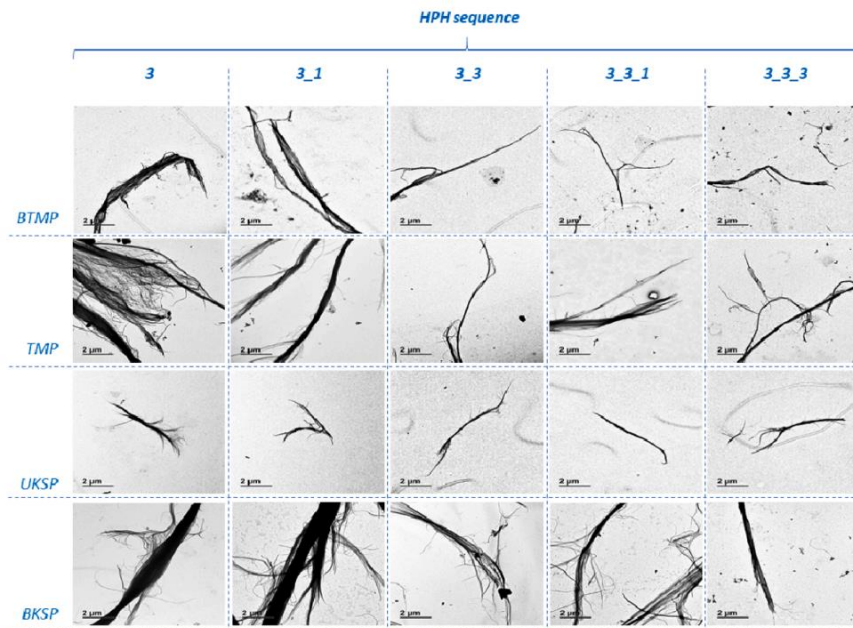


Fig. 4. TEM images of the LCMNFs from BTMP, TMP, UKSP and BKSP at different HPH stages.

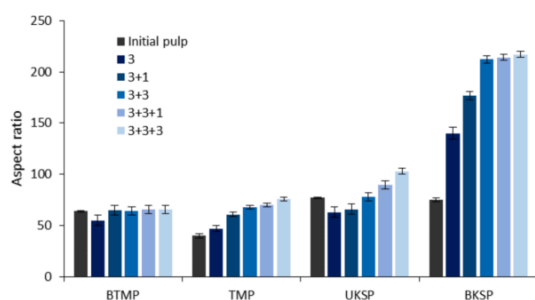


Fig. 5. Evolution of the aspect ratio with the homogenization intensity.

the larger content of cellulose in UKSP. Besides, the micro/nanofibers from TMP, with high lignin content and low nanofibrillated fraction, presented the lowest WRV.

As long as the chemical composition of the pulp does not vary during the fibrillation treatment, as for kraft pulps, the WRV linearly correlates with the specific surface area (SSA) and hence can be used as monitoring parameter of the fibrillation degree [35,58]. Though, in thermomechanical pulps, some lignin may be detached from the fibrils structure as consequence of the shearing forces in the HPH. As the lignin content is reduced due to homogenization, the hydrophilicity of the sample becomes higher and thus the WRV increases [28]. In such cases, the WRV may increase not only because of the higher fibrillation degree, but also due to unpredictable variations on the chemical composition of the sample, finally making the WRV a non-adequate parameter to monitor the production of high-lignin content nanofibers. Fig. 3.b shows the evolution of the WRV with the CD as the homogenization intensity is increased. It is observed that the WRV of the micro/nanofibers from BKSP and UKSP increased linearly with the CD. Such tendency was not repeated in thermomechanical pulps, since the WRV tended to increase gradually above the expected linearity resulting into a second-order polynomial tendency. In the case of the chemically obtained pulps (kraft, both UKSP and BKSP), most of the lignin was removed by means of its solubilization. However, those thermomechanically obtained pulps still exhibited some easier to remove lignin by means of shear forces, which may contribute to the higher enhancement of the WRV as HPH intensity increases.

3.3. Morphology of the micro/nanofibers

Surface charge and morphology are probably the most influencing factors governing the rheological behavior of micro-nanofibrillated suspensions [59,60]. In this work, the morphology of the fibrillated samples was assessed through TEM observation (Fig. 4), whereas the mean aspect ratio of the micro/nanofibers was quantified as a relevant morphological parameter through the gel-point methodology (Fig. 5).

TEM images in Fig. 4 evidence the presence of widespread morphologies with branched structures and external fibrillation, which is a typical morphological trait of those NC grades obtained by fully mechanical processes. Also, some fibril bundles are observed at the initial HPH stages, whereas the homogenization treatment is seen to enhance the presence of slender particles. Indeed, Fig. 5 shows that the mean aspect ratio of the fibrils increased with the HPH intensity principally in pine pulps (TMP, UKSP and BKSP), being such increments less significant for the spruce pulp (BTMP). Precisely, BKSP fibrils experienced a pronounced increase of the aspect ratio from 75 to 217, whereas those homogenized lignin-containing pulps (UKSP, TMP and BTMP) provided lower increments in the range of 40 to 103.

From TEM images it is also possible to see that BKSP fibrils are apparently thicker and longer than UKSP ones. As stated during the characterization of the LCMNFs, the residual lignin in UKSP could be

Table 4
Characterization of the micro-nanofibers.

Pulp	HPH	Yield (%)	CD (µeq/g)	T _{600 nm} (%)	WRV (g/g)
	sequence				
BTMP_mec	3	2.9 ± 0.3	156 ± 2	4.1 ± 0.1	1.28 ± 0.12
	3,1	6.0 ± 0.4	173 ± 3	4.7 ± 0.2	1.35 ± 0.09
	3,3	11.6 ± 0.4	185 ± 1	7.0 ± 0.1	1.43 ± 0.10
	3,3,1	15.6 ± 0.3	199 ± 2	9.7 ± 0.0	1.69 ± 0.05
TMP_mec	3,3,3	20.6 ± 0.6	214 ± 2	11.9 ± 0.1	2.23 ± 0.05
	3	3.1 ± 0.6	148 ± 4	2.5 ± 0.1	1.29 ± 0.08
	3,1	4.2 ± 0.9	155 ± 5	3.1 ± 0.2	1.31 ± 0.13
	3,3	6.7 ± 0.4	170 ± 3	5.9 ± 0.1	1.46 ± 0.03
UKSP_mec	3,3,1	7.3 ± 0.4	179 ± 4	7.0 ± 0.1	1.66 ± 0.06
	3,3,3	8.1 ± 0.3	190 ± 2	7.4 ± 0.2	1.98 ± 0.11
	3	7.4 ± 0.1	157 ± 2	4.2 ± 0.3	1.44 ± 0.06
	3,1	9.3 ± 0.5	166 ± 2	6.5 ± 0.1	1.58 ± 0.02
BKSP_mec	3,3	12.4 ± 0.6	177 ± 4	7.4 ± 0.1	1.77 ± 0.03
	3,3,1	14.2 ± 0.7	188 ± 5	9.9 ± 0.1	1.82 ± 0.09
	3,3,3	17.9 ± 0.6	206 ± 4	12.5 ± 0.0	2.13 ± 0.08
	3	7.5 ± 0.8	154 ± 2	5.4 ± 0.1	1.78 ± 0.10
	3,1	8.8 ± 0.6	169 ± 3	6.8 ± 0.2	1.92 ± 0.11
	3,3	11.6 ± 0.5	188 ± 4	7.2 ± 0.1	2.27 ± 0.04
	3,3,1	13.1 ± 0.3	201 ± 2	9.5 ± 0.1	2.56 ± 0.07
	3,3,3	15.5 ± 0.7	210 ± 2	12.7 ± 0.1	2.75 ± 0.03

interfering between the cellulosic fibrils making them easier to separate from the original bundle under shear forces, finally yielding higher nanofibrillation yields (see Table 4) and lower diameters. Such residual lignin may also promote fibrils rupture perpendicularly to their axis, critically reducing the fibrils' length and thus, their aspect ratio [53,61]. Besides, higher cellulose contents, as for BKSP, may contribute to strong inter-fibrillar bondings and mitigate the cutting effect imparted by the homogenization process, obtaining longer particles and higher aspect ratios [62]. In the case of thermomechanical pulps, as for TMP and BTMP, the elevated lignin contents of the fibrils, which are also probably more rigid than the kraft fibrils, may promote fibrils' rupture indistinctively at different zones, thus, contributing to widespread morphologies and lower aspect ratios.

3.4. Rheological behavior

The rheological behavior of LCMNFs was evaluated by means of a Couette-type rheometer by progressively increasing the shear rate. Fig. 6 shows the logarithmic plots of the apparent viscosity (η) as a function of the shear rate ($\dot{\gamma}$) of the obtained suspensions, prepared from different raw materials at subsequent HPH sequences.

From Fig. 6 it is observed that the apparent viscosity increased with the homogenization intensity regardless of the shear rate measurement. The viscous behavior of LCMNFs in water suspensions can be principally, albeit not completely, attributed to the tendency of the fibrils to form entangled structures. This leads to more hindering interactions between the fibrils and decrease in their mobility, finally providing higher viscosity measurements [13]. The entanglement ability of LCMNFs can be principally ascribed to morphological features. For instance, fibrils with elevated aspect ratios will be more likely to interlace and create entangled networks. It must be noted that other fibrillation treatments (i.e., ultra-fine grinder, ball milling) may impart different and varied effects, in morphological terms, on the fibrils and consequently different rheological behaviors may be expected [63,64]. The importance of morphology on the suspensions' viscosity is also observed in those highly nanofibrillated NC grades such as CNF and CNC [38]. Indeed, it is already possible to find some models able to predict important morphological features of CNC and CNF out of rheological measurements [65].

Within morphological features, aspect ratio has been typically seen as a predominant parameter governing the rheological behavior of LCMNFs suspensions. However, as observed in Fig. 6, both UKSP and BKSP provided similar viscosity measurements, while being the aspect

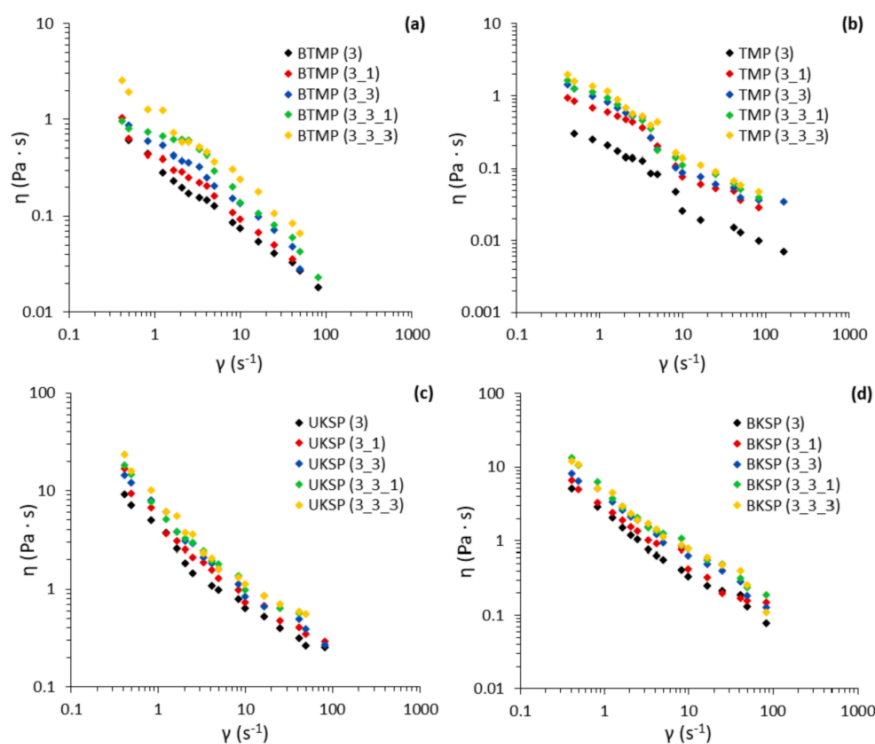


Fig. 6. Evolution of apparent viscosity (η) with shear rate (γ) of the LCMNFs from (a) BTMP, (b) TMP, (c) UKSP and (d) BKSP at different HPH intensities.

ratio of BKSP appreciably higher than UKSP. Likewise, the greater viscosity observed in UKSP with respect to thermomechanical pulps (TMP and BTMP) was not consistent with the small discrepancies observed between the aspect ratio of the samples. Furthermore, the literature reports similar, or even lower, aspect ratios for CNFs than the ones obtained in this work, though, exhibiting much higher viscosities [43,44]. For instance, the aspect ratio measured by the gel-point methodology of a highly fibrillated CNF product obtained via TEMPO-mediated oxidation followed by high-pressure homogenization was reported to be in the range of 90–100 [66].

Overall, the viscosity of the suspensions is suggested to be influenced by other variables besides aspect ratio. In this context, the entanglement capacity of the fibrils may be also pushed by the presence of more flexible fibrils which are more likely to bend and interlace one-another. Such flexibility has been found to decrease with increasing fibrils thickness [67]. Then, UKSP fibrils are expected to be more flexible than BKSP ones, fact that could aid their entanglement. Besides, the significantly different chemical compositions between kraft and thermomechanical pulps may also affect the bending capacity of the fibrils. Precisely, the presence of elevated lignin contents in TMP and BTMP may provide firmness and inflexibility to the fibrils, making them behave more as rigid rather than deformable particles [68]. In addition, the thermomechanical pulping processes to obtain TMP and BTMP may also damage the fiber cell wall in comparison to kraft process, and this could also limit their bending capacity. High lignin contents could also reduce the water-bonding capacity of the fibrils, contributing to increase the amount of free water and reducing the viscosity of the suspension. In general, the chemical composition of thermomechanical pulps, with high lignin contents, is hypothesized to be the main responsible for the obtention of low aspect ratios, more rigid fibrils with limited bending

capacity, and poor water-retaining capacities, all together contributing to lower viscosities in comparison to BKSP and UKSP suspensions.

Surface charge, hereby reflected in the CD parameter, has also been reported to play an important role for the interaction between fibrils surfaces. It is accepted that increasing the surface charge due to fibrillation (Table 4) would induce electrostatic repulsion forces between the fibrils. Such repulsion forces between surfaces should reduce the entanglement capacity of the fibrils, finally deriving into lower viscosity measurements [13,69]. However, it is also possible to hypothesize that increasing the surface charge may contribute to the capacity of the fibrils to bond water owing to the larger amount of anionic groups at the fibrils' surface. In this case, the amount of free water in the suspension will decrease, providing higher viscosity to the suspensions. The role of surface charge on the viscosity measurements will be posteriorly elucidated by means of a quantitative evaluation of the rheological curves. Overall, it is possible to state that the overall viscosity of the suspension may result from a combination of different, maybe opposing, effects that change with the fibrillation degree.

Fig. 6 also evidence a clear overall tendency of the viscosity to decrease as the shear rate increases, suggesting shear thinning behavior of the suspensions. Such shear-thinning behavior exhibited by LCMNFs has been broadly described in the literature and attributed to the disruption of the fibril networks and aggregates when subjecting the suspension to flow, finally allowing the orientation of the fibrils in the flow direction and hence reducing the apparent viscosity of the suspensions [70,71]. Such disentanglement ability shown by the fibrils may be understood by the existing interactions between surfaces, which at the same time depend on the surface charge (CD) and swelling capacity (WRV) of the fibrils. In this sense, increasing the repulsion forces between fibrils (higher CD) could lead to an easier break down of the

Table 5
Rheological parameters of the micro/nanofibers suspensions at various fibrillation cycles estimated using the power law model.

Pulp	HPH sequence	k (Pa·s ⁿ)	n (–)	R ² (–)
BTMP	3	0.349	0.338	0.995
	3,1	0.456	0.324	0.987
	3,3	0.616	0.307	0.979
	3,3,1	0.781	0.299	0.944
	3,3,3	1.201	0.278	0.989
TMP	3	0.222	0.281	0.969
	3,1	0.520	0.272	0.965
	3,3	0.789	0.270	0.948
	3,3,1	0.889	0.257	0.970
	3,3,3	1.107	0.239	0.979
UKSP	3	3.706	0.309	0.971
	3,1	4.987	0.280	0.964
	3,3	6.042	0.257	0.980
	3,3,1	6.642	0.244	0.949
	3,3,3	7.679	0.233	0.961
BKSP	3	2.178	0.253	0.985
	3,1	2.824	0.256	0.984
	3,3	3.873	0.247	0.993
	3,3,1	4.816	0.234	0.981
	3,3,3	4.830	0.219	0.976

entangled networks by slipping one-another more easily, ultimately contributing to fibrils' orientation under flow conditions and so, to shear-thinning behavior [72]. Besides, the presence of more swollen fibrils with more bounded water on the surface (higher WRV) should reduce the frictional forces between fibrils, enabling them to slide past each other more easily under flow [73]. As a result, it is suggested that both CD and WRV play an important role on the shear-thinning behavior. For TMP and BTMP fibrils, the shear-thinning behavior may also decrease by the presence of rougher surfaces due to the presence of lignin and the damage suffered during thermomechanical pulping treatments.

Towards a quantitative assessment between characterization and rheological variables, the data obtained from the flow curves (Fig. 6) was fitted to a power law model to obtain the consistency index (k) and the flow behavior index (n). Typically, k values can be used as an overall indicator of the suspension's viscosity, whereas n values could be related to the shear-thinning behavior of the suspension. Accordingly, highly viscous suspensions would yield greater k values, whereas the n values would decrease as the suspensions becomes more shear-thinning. The values of k, n and correlation factors (R²) are reported in Table 5 for the different types of LCMNFs. Fig. 7.a presents the evolution of k with the aspect ratio of the LCMNFs calculated from the gel-point methodology. Further, the CD is plotted against k in Fig. 7.b to elucidate the role of

surface charge on the viscosity of the suspensions.

Table 5 reports relatively high, close to 1, correlation factors (R²), suggesting the validity of the power law model to predict the rheological parameters k and n. Parameter k (Fig. 7.a) is observed to increase with the aspect ratio for all LCMNFs types, confirming the above-mentioned relationship between viscosity and aspect ratio. The observed k values for UKSP are somewhat higher than the ones of BKSP, while being the aspect ratio of BKSP notably higher. As mentioned before, fibrils' entanglement could be aided by the presence of more flexible fibrils as in the case of UKSP, which therefore would contribute to the suspension's viscosity. Further, surface charge could also be influencing such results. The role of surface charge can be elucidated from Fig. 7. For instance, BKSP (3 + 3) and UKSP (3) provided similar k values, while being the aspect ratio and CD of BKSP (3 + 3) significantly higher than UKSP (3). Considering that the aspect ratio enhances the suspension's viscosity, it is assumed that the CD plays an opposing effect on such viscosity by inducing repulsive forces between fibrils and contributing to their disentanglement. Such assumption may not be inferred to highly nanofibrillated NC grades, where the great surface charge may drastically reduce the amount of free water and increase the suspension's viscosity. Besides, interestingly, it was found that both BTMP and TMP, with similar aspect ratios and chemical compositions, returned k values in the same range.

Regarding to the shear thinning behavior, the gradual decrease of the flow index n with the homogenization intensity indicates increasing shear-thinning behavior through the HPH stages. As explained before, this can be due to higher CD and WRV that enable the easiest disentanglement of the fibril networks when subjecting the suspension to flow. As an example, BKSP provided relatively higher WRVs than UKSP, and so it was more shear-thinning (lower n values). In addition, kraft fibrils, with smoother surfaces, showed higher shear-thinning behavior than BTMP and TMP suspensions at same HPH stage.

4. Conclusions

Monitoring the mechanical production of (ligno)cellulose micro/nanofibers (LCMNFs) at large scale requires a fast, rather inline, characterization system that provides useful information on the fibrils morphology and suspensions. Rheological measurements could successfully fulfil this need, though a deeper understanding on the mechanism governing the rheological behavior of such suspensions is required. In this work, a complete set of 20 types of LCMNFs were prepared combining mechanical refining and high-pressure homogenization. Each LCMNFs type differed from the other either in fiber source, fiber pulping treatment, or fibrillation degree. Mainly depending on these variables, the obtained LCMNFs displayed nanofibrillation yields in the range of 3–21 wt%, cationic demands around 150–210 µeq/g,

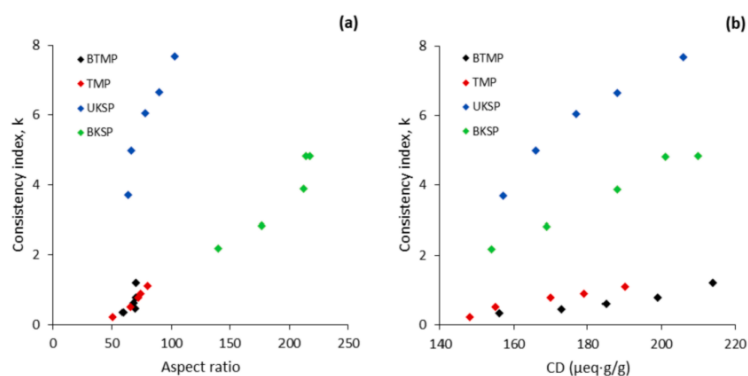


Fig. 7. Evolution of the consistency index k, with the aspect ratio (a) and cationic demand (b).

water retention values between 1 and 3 g/g and aspect ratios in the range of 50–230. Relationships between characterization and rheological parameters were evaluated both via qualitative and quantitative ways. Results showed that the entanglement capacity of the fibrils, mainly dominated by surface fibrillation and rigidity of the fibrils, imparted a predominant effect on the suspensions' viscosity. Further, increasing surface charge due to fibrillation was found decrease the viscosity of the suspensions by reducing the number of contact points. Surface charge and water retention capacity of the fibrils played a more crucial role on defining the shear thinning behavior of the suspensions, by allowing an easiest disruption of the fibril networks when subjected to flow. The relationships established between characterization and rheological parameters are viewed as an interesting starting point to ease the scale-up, at least in terms of characterization methods, of such nanostructured lignocellulosic materials.

CRedit authorship contribution statement

Ferran Serra-Parareda: Investigation, Writing – original draft. **Quim Tarrés:** Data curation, Validation, Methodology. **Pere Mutjé:** Project administration, Funding acquisition. **Ana Balea:** Investigation, Writing – original draft. **Cristina Campano:** Investigation, Data curation. **Jose Luis Sánchez-Salvador:** Investigation. **Carlos Negro:** Conceptualization, Funding acquisition, Project administration, Supervision. **Marc Delgado-Aguilar:** Conceptualization, Writing – review & editing, Project administration, Supervision.

Acknowledgements

Authors wish to acknowledge the financial support of the Spanish Economy and Competitiveness Ministry to the Project NANOPROSOST (references CTQ2017-85654-C2-1-R and CTQ2017-85654-C2-2-R), as well as the support of Universidad Complutense de Madrid and Banco de Santander for the grant of J.L. Sanchez-Salvador (CT17/17). Also thanks to the Spanish Ministry of Science and Innovation for the Juan de la Cierva aid of Cristina Campano (Ref. FJC2019-040298-I) and the Spanish National Centre of Electronic Microscopy for the support during image acquisition. Marc Delgado-Aguilar is a Serra Hünter Fellow.

References

- [1] T. Lindström, C. Aulin, A. Naderi, M. Ankerfors, Microfibrillated cellulose, in: *Encycl. Polym. Sci. Technol*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2014, pp. 1–34, <https://doi.org/10.1002/0471440264.pst614>.
- [2] A. Isogai, Emerging nanocellulose technologies: recent developments, *Adv. Mater.* (2020) 2000630, <https://doi.org/10.1002/adma.202000630>.
- [3] R. Arvidsson, D. Nguyen, M. Svanström, Life cycle assessment of cellulose nanofibrils production by mechanical treatment and two different pretreatment processes, *Environ. Sci. Technol.* (2015), <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b00888>.
- [4] J.H. Kim, B.S. Shim, H.S. Kim, Y.J. Lee, S.K. Min, D. Jang, et al., Review of nanocellulose for sustainable future materials, *Int. J. Precis. Eng. Manuf.* 2 (2015) 197–213, <https://doi.org/10.1007/s40684-015-0024-9>.
- [5] J. Wang, X. Liu, T. Jin, H. He, L. Liu, Preparation of nanocellulose and its potential in reinforced composites: a review, *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.* 30 (2019) 919–946, <https://doi.org/10.1080/09205063.2019.1612726>.
- [6] Y. Habibi, L.A. Lucia, O.J. Rojas, Cellulose nanocrystals: chemistry, self-assembly, and applications, *Chem. Rev.* 110 (2010) 3479–3500.
- [7] T. Saito, S. Kimura, Y. Nishiyama, A. Isogai, Cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation of native cellulose, *Biomacromolecules* 8 (2007) 2485–2491, <https://doi.org/10.1021/bm0703970>.
- [8] M. Henriksson, G. Henriksson, L.A. Berglund, T. Lindström, An environmentally friendly method for enzyme-assisted preparation of microfibrillated cellulose (MFC) nanofibers, *Eur. Polym. J.* 43 (2007) 3434–3441, <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2007.05.038>.
- [9] A. Moral, R. Aguado, A. Tijero, Cationization of native and alkali cellulose: mechanisms and kinetics, *Cellul. Chem. Technol.* 50 (2016) 109–115.
- [10] Q. Tarrés, H. Oliver-Ortega, S. Boufi, M. Àngels Pèlach, M. Delgado-Aguilar, P. Mutjé, Evaluation of the fibrillation method on lignocellulosic nanofibers production from eucalyptus sawdust: a comparative study between high-pressure homogenization and grinding, *Int. J. Biol. Macromol.* 145 (2020) 1199–1207, <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.10.046>.
- [11] K.L. Spence, R.A. Venditti, O.J. Rojas, Y. Habibi, J.J. Pawlak, A comparative study of energy consumption and physical properties of microfibrillated cellulose produced by different processing methods, *Cellulose* 18 (2011) 1097–1111, <https://doi.org/10.1007/s10570-011-9533-z>.
- [12] P. Tingaut, T. Zimmermann, G. Sebe, Cellulose nanocrystals and microfibrillated cellulose as building blocks for the design of hierarchical functional materials, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 20105–20111.
- [13] M.A. Hubbe, P. Tayeb, M. Joyce, P. Tyagi, M. Kehoe, K. Dimic-Misic, et al., Rheology of nanocellulose-rich aqueous suspensions: a review, *Bioresources* 12 (2017) 9556–9661.
- [14] O. Nechyporchuk, M.N. Belgacem, J. Bras, Production of cellulose nanofibrils: a review of recent advances, *Ind. Crop. Prod.* 93 (2016) 2–25, <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.02.016>.
- [15] C. Liu, H. Du, L. Dong, X. Wang, Y. Zhang, G. Yu, et al., Properties of nanocelluloses and their application as rheology modifier in paper coating, *Ind. Eng. Chem. Res.* 56 (2017) 8264–8273.
- [16] H. Kangas, P. Lahtinen, A. Sneek, A.M. Saarioho, O. Laitinen, E. Hellén, Characterization of fibrillated celluloses. A short review and evaluation of characteristics with a combination of methods, *Nord. Pulp Pap. Res. J.* 29 (2014) 129–143.
- [17] M.V.G. Zimmermann, C. Borsoi, A. Lavoratti, M. Zanini, A.M. Jattera, R.M. C. Santana, Drying techniques applied to cellulose nanofibers, *J. Reinf. Plast. Compos.* 35 (2016) 628–643.
- [18] E. Lasseguette, D. Roux, Y. Nishiyama, Rheological properties of microfibrillar suspension of TEMPO-oxidized pulp, *Cellulose* 15 (2008) 425–433, <https://doi.org/10.1007/s10570-007-9184-2>.
- [19] L. Kuutti, H. Pajari, S. Rovio, J. Kokkonen, M. Nuopponen, Chemical recovery in TEMPO oxidation, *Bioresources* 11 (2016) 6050–6061.
- [20] M. Delgado-Aguilar, I. González, Q. Tarrés, M. Alcalá, M.A. Pelach, P. Mutjé, Approaching a low-cost production of cellulose nanofibers for papermaking applications, *Bioresources* 10 (2015) 5345–5355.
- [21] A. Serra, I. González, H. Oliver-Ortega, Q. Tarrés, M. Delgado-Aguilar, P. Mutjé, Reducing the amount of catalyst in TEMPO-oxidized cellulose nanofibers: effect on properties and cost, *Polymers (Basel)* 9 (2017), <https://doi.org/10.3390/polym9110557>.
- [22] S. Janardhan, M. Sain, Bio-treatment of natural fibers in isolation of cellulose nanofibers: impact of pre-refining of fibers on bio-treatment efficiency and nanofiber yield, *J. Polym. Environ.* 19 (2011) 615–621, <https://doi.org/10.1007/s10924-011-0312-6>.
- [23] S. Kalia, K. Thakur, A. Celli, M.A. Kiechel, C.L. Schauer, Surface modification of plant fibers using environment friendly methods for their application in polymer composites, textile industry and antimicrobial activities: a review, *J. Environ. Chem. Eng.* 1 (2013) 97–112, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.04.009>.
- [24] A.F. Turbak, F.W. Snyder, K.R. Sandberg, Microfibrillated cellulose, a new cellulose product: properties, uses, and commercial potential, *J. Appl. Polym. Sci.* 37 (1983).
- [25] B.W. Jones, R. Venditti, S. Park, H. Jameel, B. Koo, Enhancement in enzymatic hydrolysis by mechanical refining for pretreated hardwood lignocellulosics, *Bioresour. Technol.* 147 (2013) 353–360, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.08.030>.
- [26] M. Jonoobi, A.P. Mathew, K. Oksman, Producing low-cost cellulose nanofiber from sludge as new source of raw materials, *Ind. Crop. Prod.* 40 (2012) 232–238, <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.03.018>.
- [27] C.A. de Assis, M.C. Iglesias, M. Bilodeau, D. Johnson, R. Phillips, M.S. Peresin, et al., Cellulose micro- and nanofibrils (CMNF) manufacturing - financial and risk assessment, *Biofuels Bioprod. Biorefin.* (2018), <https://doi.org/10.1002/bbb.1835>.
- [28] F. Serra-Parareda, Q. Tarrés, M.A. Pelach, P. Mutjé, A. Balea, M.C. Monte, et al., Monitoring fibrillation in the mechanical production of lignocellulosic micro/nano fibers from bleached spruce thermomechanical pulp, *Int. J. Biol. Macromol.* 178 (2021) 354–362, <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.02.187>.
- [29] A. Balea, A. Blanco, M. Delgado-Aguilar, M.C. Monte, Q. Tarrés, E. Fuente, et al., Nanocellulose characterization challenges, *Bioresources* 16 (2021) 4382–4410.
- [30] J. Desmaisons, E. Boutonnet, M. Rueff, A. Dufresne, J. Bras, A new quality index for benchmarking of different cellulose nanofibrils, *Carbohydr. Polym.* 174 (2017) 318–329, <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.06.032>.
- [31] C. Moser, M.E. Lindström, G. Henriksson, Toward industrially feasible methods for following the process of manufacturing cellulose nanofibers, *Bioresources* 10 (2015) 2360–2375.
- [32] G. Chinga-Carrasco, Optical methods for the quantification of the fibrillation degree of bleached MFC materials, *Micron* 48 (2013) 42–48.
- [33] Z.J. Jakubek, M. Chen, M. Couillard, T. Leng, L. Liu, S. Zou, et al., Characterization challenges for a cellulose nanocrystal reference material: dispersion and particle size distributions, *J. Nanopart. Res.* 20 (2018) 1–16.
- [34] M. Kaushik, C. Fraschini, G. Chauve, J.L. Pataux, A. Moores, The Transmission Electron Microscopy: Theory and Applications, in: Khan Maaz (Ed.), *Transmission electron microscopy for the characterization of cellulose nanocrystals* (Chapter 6), IntechOpen, 2015.
- [35] F. Gu, W. Wang, Z. Cai, F. Xue, Y. Jin, J.Y. Zhu, Water retention value for characterizing fibrillation degree of cellulosic fibers at micro and nanometer scales, *Cellulose* 25 (2018) 2861–2871, <https://doi.org/10.1007/s10570-018-1765-8>.
- [36] E.M. Cadena, J. Garcia, T. Vidal, A.L. Torres, Determination of zeta potential and cationic demand in ECF and TCF bleached pulp from eucalyptus and flax. Influence of measuring conditions, *Cellulose* 16 (2009) 491–500, <https://doi.org/10.1007/s10570-009-9275-3>.
- [37] E. Saarikoski, T. Saارينen, J. Salmela, J. Seppälä, Flocculated flow of microfibrillated cellulose water suspensions: an imaging approach for characterisation of rheological behaviour, *Cellulose* 19 (2012) 647–659.

- [38] M.C. Li, Q. Wu, R.J. Moon, M.A. Hubbe, M.J. Bortner, Rheological aspects of cellulose nanomaterials: governing factors and emerging applications, *Adv. Mater.* 33 (2021) 2006052.
- [39] A.L. Koponen, The effect of consistency on the shear rheology of aqueous suspensions of cellulose micro- and nanofibrils: a review, *Cellulose* 27 (2020) 1879–1897.
- [40] L. Segal, J.J. Creely, A.E. Martin, C.M. Conrad, An empirical method for estimating the degree of crystallinity of native cellulose using the X-ray diffractometer, *Text. Res. J.* 29 (1959) 786–794, <https://doi.org/10.1177/004051755902901003>.
- [41] J. Patino-Masó, F. Serra-Parareda, Q. Tarrés, P. Mutjé, F.X.X. Espinach, M. Delgado-Aguilar, TEMPO-oxidized cellulose nanofibers: a potential bio-based superabsorbent for diaper production, *Nanomaterials* 9 (2019), <https://doi.org/10.3390/nano9091271>.
- [42] M. Delgado-Aguilar, I. González, Q. Tarrés, M.T.À. Pèlach, M. Alcalá, P. Mutjé, The key role of lignin in the production of low-cost lignocellulosic nanofibres for papermaking applications, *Ind. Crop. Prod.* 86 (2016) 295–300, <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.04.010>.
- [43] I. Filipova, F. Serra, Q. Tarrés, P. Mutjé, M. Delgado-Aguilar, Oxidative treatments for cellulose nanofibers production: a comparative study between TEMPO-mediated and ammonium persulfate oxidation, *Cellulose* 27 (2020) 10671–10688, <https://doi.org/10.1007/s10570-020-03089-7>.
- [44] J.L. Sanchez-Salvador, M.C. Monte, C. Negro, W. Batchelor, G. Garnier, A. Blanco, Simplification of gel point characterization of cellulose nano and microfibril suspensions, *Cellulose* (2021) 1–12.
- [45] C. Campano, A. Balea, Á. Blanco, C. Negro, A reproducible method to characterize the bulk morphology of cellulose nanocrystals and nanofibers by transmission electron microscopy, *Cellulose* 27 (2020) 4871–4887.
- [46] K. Dimic-Misic, A. Puisto, J. Paltakari, M. Alava, T. Maloney, The influence of shear on the dewatering of high consistency nanofibrillated cellulose furnishes, *Cellulose* 20 (2013) 1853–1864, <https://doi.org/10.1007/s10570-013-9964-9>.
- [47] L. Berglund, M. Noël, Y. Aitomäki, T. Öman, K. Oksman, Production potential of cellulose nanofibers from industrial residues: efficiency and nanofiber characteristics, *Ind. Crop. Prod.* 92 (2016) 84–92, <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.08.003>.
- [48] Z. Wang, S. Winstrand, T. Gillgren, L.J. Jönsson, Chemical and structural factors influencing enzymatic saccharification of wood from aspen, birch and spruce, *Biomass Bioenergy* 109 (2018) 125–134, <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2017.12.020>.
- [49] J. Leitner, G. Seyfriedberger, A. Kandelbauer, Modifications in the bulk and the surface of unbleached lignocellulosic fibers induced by a heat treatment without water removal: effects on fibre relaxation of PFI-beaten Kraft fibers, *Eur J Wood Wood Prod* 71 (2013) 725–738.
- [50] Y. Chen, J. Wan, X. Zhang, Y. Ma, Y. Wang, Effect of beating on recycled properties of unbleached eucalyptus cellulose fiber, *Carbohydr. Polym.* 87 (2012) 730–736.
- [51] G.H.D. Tonoli, E.M. Teixeira, A.G. Corrêa, J.M. Marconcini, L.A. Caixeta, M. A. Pereira-da-Silva, et al., Cellulose micro/nanofibres from eucalyptus Kraft pulp: preparation and properties, *Carbohydr. Polym.* 89 (2012) 80–88.
- [52] E. Rojo, M.S. Peresin, W.W. Sampson, I.C. Hoeger, J. Vartiainen, J. Laine, et al., Comprehensive elucidation of the effect of residual lignin on the physical, barrier, mechanical and surface properties of nanocellulose films, *Green Chem.* 17 (2015) 1853–1866, <https://doi.org/10.1039/c4gc02398f>.
- [53] A. Ferrer, E. Quintana, I. Filpponen, I. Solala, T. Vidal, A. Rodríguez, et al., Effect of residual lignin and heteropolysaccharides in nanofibrillar cellulose and nanopaper from wood fibers, *Cellulose* (2012), <https://doi.org/10.1007/s10570-012-9788-z>.
- [54] A. Hiden, K. Abe, H. Yano, Preparation using pectinase and characterization of Nanofibers from Orange Peel waste in juice factories, *J. Food Sci.* 79 (2014), N1218–24, <https://doi.org/10.1111/1750-3841.12471>.
- [55] Q. Tarrés, S. Boufi, P. Mutjé, M. Delgado-Aguilar, Enzymatically hydrolyzed and TEMPO-oxidized cellulose nanofibers for the production of nanopapers: morphological, optical, thermal and mechanical properties, *Cellulose* 24 (2017) 3943–3954, <https://doi.org/10.1007/s10570-017-1394-7>.
- [56] Q. Tarrés, E. Espinosa, J. Domínguez-Robles, A. Rodríguez, P. Mutjé, M. Delgado-Aguilar, The suitability of banana leaf residue as raw material for the production of high lignin content micro/nano fibers: from residue to value-added products, *Ind. Crop. Prod.* 99 (2017) 27–33, <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.01.021>.
- [57] Q. Tarrés, N.V. Ehman, M.E. Vallejos, M.C. Area, M. Delgado-Aguilar, P. Mutjé, Lignocellulosic nanofibers from triticale straw: the influence of hemicelluloses and lignin in their production and properties, *Carbohydr. Polym.* 163 (2017) 20–27.
- [58] Q. Cheng, S. Wang, T.G. Rials, S.H. Lee, Physical and mechanical properties of polyvinyl alcohol and polypropylene composite materials reinforced with fibril aggregates isolated from regenerated cellulose fibers, *Cellulose* 14 (2007) 593–602.
- [59] T. Yuan, J. Zeng, B. Wang, Z. Cheng, K. Chen, Lignin containing cellulose nanofibers (LCNFs): lignin content-morphology-rheology relationships, *Carbohydr. Polym.* 254 (2021), 117441.
- [60] H.Q. Lê, K. Dimic-Misic, L.S. Johansson, T. Maloney, H. Sixta, Effect of lignin on the morphology and rheological properties of nanofibrillated cellulose produced from 7-valerolactone/water fractionation process, *Cellulose* 25 (2018) 179–194.
- [61] Y. Jiang, X. Liu, Q. Yang, X. Song, C. Qin, S. Wang, et al., Effects of residual lignin on composition, structure and properties of mechanically defibrillated cellulose fibrils and films, *Cellulose* 26 (2019) 1577–1593.
- [62] M. Pääkkö, J. Vapaavuori, R. Silvennoinen, H. Kosonen, M. Ankerfors, T. Lindström, et al., Long and entangled native cellulose I nanofibers allow flexible aerogels and hierarchically porous templates for functionalities, *Soft Matter* 4 (2008) 2492–2499.
- [63] M.L. Hassan, A.P. Mathew, E.A. Hassan, N.A. El-Wakil, K. Oksman, Nanofibers from bagasse and rice straw: process optimization and properties, *Wood Sci. Technol.* 46 (2012) 193–205.
- [64] J. Zeng, F. Hu, Z. Cheng, B. Wang, K. Chen, Isolation and rheological characterization of cellulose nanofibrils (CNFs) produced by microfluidic homogenization, ball-milling, grinding and refining, *Cellulose* (2021) 1–20.
- [65] R. Tanaka, T. Saito, D. Ishii, A. Isogai, Determination of nanocellulose fibril length by shear viscosity measurement, *Cellulose* 21 (2014) 1581–1589.
- [66] J.L. Sanchez-Salvador, M.C. Monte, W. Batchelor, G. Garnier, C. Negro, A. Blanco, Characterizing highly fibrillated nanocellulose by modifying the gel point methodology, *Carbohydr. Polym.* 227 (2020), 115340.
- [67] T. Pettersson, J. Hellwig, P. Gustafsson, S. Stenström, Measurement of the flexibility of wet cellulose fibres using atomic force microscopy, *Cellulose* 24 (2017) 4139–4149.
- [68] A. Lourenço, H. Pereira, Compositional variability of lignin in biomass, *Lignin—Trends Appl.* 10 (2018).
- [69] T. Moberg, K. Sahlin, K. Yao, S. Geng, G. Westman, Q. Zhou, et al., Rheological properties of nanocellulose suspensions: effects of fibril/particle dimensions and surface characteristics, *Cellulose* 24 (2017) 2499–2510.
- [70] R. Tanaka, T. Saito, H. Hondo, A. Isogai, Influence of flexibility and dimensions of nanocelluloses on the flow properties of their aqueous dispersions, *Biomacromolecules* 16 (2015) 2127–2131.
- [71] A. Karppinen, A.H. Vesterinen, T. Saarinen, P. Pietikäinen, J. Seppälä, Effect of cationic polymethacrylates on the rheology and flocculation of microfibrillated cellulose, *Cellulose* 18 (2011) 1381–1390.
- [72] A.E. Horvath, T. Lindström, The influence of colloidal interactions on fiber network strength, *J. Colloid Interface Sci.* 309 (2007) 511–517.
- [73] X. Xiong, S. Guo, Z. Xu, P. Sheng, P. Tong, Development of an atomic-force-microscope-based hanging-fiber rheometer for interfacial microrheology, *Phys. Rev. E* 80 (2009), 061604.

3.5 Artículo V

Journal of Cleaner Production

Techno-economic and environmental evaluation of a market pulp reinforced with micro-/nanofibers as a strengthening agent in packaging paper --Manuscript Draft--

Manuscript Number:	JCLEPRO-D-21-25480R1
Article Type:	Original article
Keywords:	chemical-free production; lignocellulosic micro-/nanofibers; masterbatch strategy; nanocellulose; transport emissions
Corresponding Author:	Roberto Aguado, Ph.D. University of Coimbra: Universidade de Coimbra Coimbra, PORTUGAL
First Author:	Ferran Serra-Parareda
Order of Authors:	Ferran Serra-Parareda Roberto Aguado, Ph.D. Sergi Arfelis Ramon Xifré, PhD Pere Fullana-i-Palmer, PhD Marc Delgado-Aguilar, PhD
Abstract:	Partly inspired by the concept of masterbatch in plastics manufacturing, we developed a strategy to improve the technical viability, the economic feasibility, and the environmental performance of lignocellulosic micro-/nanofibers. Instead of investing strenuous efforts in dewatering and/or drying nanocellulose suspensions to maximize their consistency without significantly hampering redispersion, which still stands as an unresolved challenge, we used them in high proportions (up to 50 wt.%) to reinforce a high-yield pulp. The suspension can be dewatered-pressed (0.70–1.75 MPa) to obtain wet laps of never-dried reinforced pulps, or dried to consistencies over 90% to produce dry boards, but at the cost of lower strengthening capability. In any case, both wet and dry reinforced boards succeeded in enhancing the breaking length of a recycled pulp by up to 62% and 56%, respectively. In light of these results, we proposed a tentative upscaling and subsequent assessment of the process, evaluating different scenarios. From the technical point of view, reinforced pulp boards are much easier to handle and to deliver than dilute aqueous suspensions. In economic terms, savings in transportation costs are worth remarking. Last but not least, this strategy fulfills at least three goals associated with the concept of cleaner production: water recovery (internal recycling), lower CO ₂ emissions (especially if transportation takes place by road), and avoiding hazardous chemicals such as hypochlorite.

Roberto Aguado
Departament d'Enginyeria Química,
Agrària i Tecnologia Agroalimentària.
EPS I – Universitat de Girona
C/ Maria Aurèlia Capmany, 61
17003 – Girona
Spain



To the Editorial Board of Journal of Cleaner Production

February 22nd, 2022

Subject: Submission of the revised version of an original research paper

Dear Dr. Seferlis,

We hereby submit the revised version of the paper originally entitled “**Technical, economic and environmental evaluation of a micro-/nanofiber-reinforced market pulp to be distributed as an efficient strengthening agent for packaging paper**”, now shortened to “**Techno-economic and environmental evaluation of a market pulp reinforced with micro-/nanofibers as a strengthening agent in packaging paper**”. The authors, including researchers and professors of the LEPAMAP-PRODIS research group and the UNESCO Chair in Life Cycle and Climate Change ESCI-UPF, are thankful for this opportunity to submit an improved document to be considered for publication in “**Journal of Cleaner Production**”.

It can be noted that every single comment from the reviewer has been addressed, not only by a reply, but also implying a modification in the manuscript — be it text editing, adding/changing a figure, removing one, or moving some details to the Supplementary Information file. All in all, with the addition of a sensitivity analysis and the clarification of some concepts, we hope to offer a better version of the aforementioned work.

This study is original, unpublished, and is not under consideration for publication in another journal at the time of submission. All authors have seen and approved the submission of the revised manuscript.

Yours faithfully,

Dr. Roberto Aguado

On behalf of all the authors

Declaration of interests

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

The authors declare the following financial interests/personal relationships which may be considered as potential competing interests:

CRedit author statement

Ferran Serra-Parareda: Methodology, Investigation, Data Curation, Writing - Original Draft, Writing - Review & Editing

Roberto Aguado: Methodology, Formal analysis, Data Curation, Writing - Original Draft, Writing - Review & Editing

Sergi Arfelis: Validation, Formal analysis, Investigation, Writing - Review & Editing

Ramón Xifré: Validation, Formal analysis, Writing - Review & Editing

Pere Fullana-i-Palmer: Writing - Review & Editing, Resources, Supervision

Marc Delgado-Aguilar: Conceptualization, Methodology, Resources, Supervision, Project administration, Funding acquisition

- The masterbatch strategy in plastics manufacturing is applied in papermaking.
- Micro-/nanocellulose-enriched pulp boards were produced by dewatering-pressing and/or heating.
- Reinforced pulp boards were used as an effective strengthening agent for packaging paper.
- This novel approach to distribute lignocellulosic micro-/nanofibers minimizes volume and cost of transportation.
- Water recycling is enhanced and CO₂ emissions in transport/delivery are lowered.

1 **Techno-economic and environmental evaluation of a market pulp reinforced with**
2 **micro-/nanofibers as a strengthening agent in packaging paper**

3 Ferran Serra-Parareda¹, Roberto Aguado^{1,*}, Sergi Arfelis², Ramon Xifré^{2,3,4}, Pere Fullana-i-
4 Palmer² and Marc Delgado-Aguilar¹

5 ¹LEPAMAP-PRODIS Research Group, University of Girona, 17003 Girona (Spain)

6 ²UNESCO Chair in Life Cycle and Climate Change ESCI-UPF, Universitat Pompeu Fabra,
7 08003 Barcelona (Spain)

8 ³UPF Barcelona School of Management, 08008 Barcelona (Spain)

9 ⁴Public-Private Sector Research Center (PPSRC), IESE Business School, 08034 Barcelona
0 (Spain)

.1

2 * Corresponding author: Roberto Aguado, roberto.aguado@udg.edu
3 EPS I – Universitat de Girona. C/ Maria Aurèlia Capmany, 61. 17003 – Girona, Spain

4

5 e-mail addresses of other authors:

6 FS: ferran.serrap@udg.edu

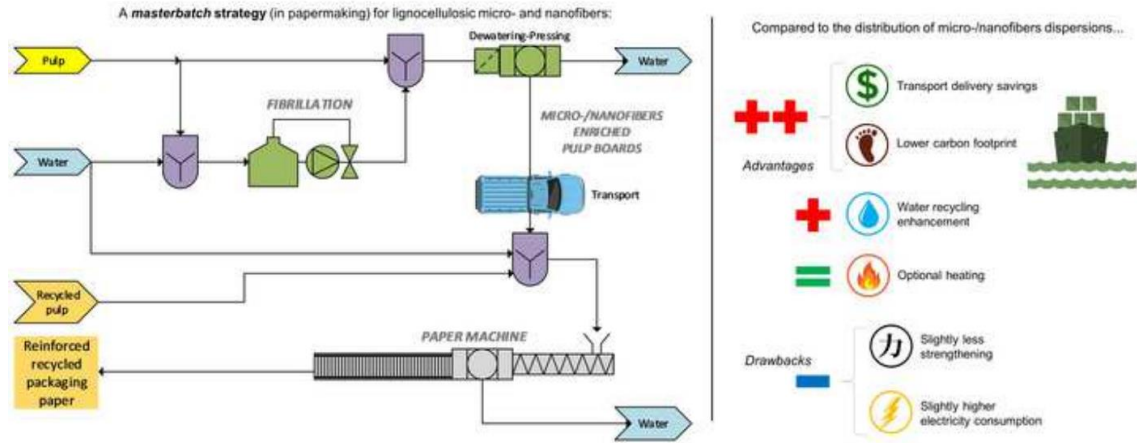
7 SA: sergi.arfelis@esci.upf.edu

8 RX: ramon.xifre@esci.upf.edu

9 PF: pere.fullana@esci.upf.edu

0 MD: m.delgado@udg.edu

Producción, caracterización y aplicación de nanofibras procedentes de pulpas de alto rendimiento con elevado contenido en lignina



1 **Abstract**

2 Partly inspired by the concept of masterbatch in plastics manufacturing, we developed a strategy
3
4 to improve the technical viability, the economic feasibility, and the environmental performance
5
6 of lignocellulosic micro-/nanofibers. Instead of investing strenuous efforts in dewatering and/or
7
8 drying nanocellulose suspensions to maximize their consistency without significantly
9
10 hampering redispersion, which still stands as an unresolved challenge, we used them in high
11
12 proportions (up to 50 wt.%) to reinforce a high-yield pulp. The suspension can be dewatered-
13
14 pressed (0.70–1.75 MPa) to obtain wet laps of never-dried reinforced pulps, or dried to
15
16 consistencies over 90% to produce dry boards, but at the cost of lower strengthening capability.
17
18 In any case, both wet and dry reinforced boards succeeded in enhancing the breaking length of a
19
20 recycled pulp by up to 62% and 56%, respectively. In light of these results, we proposed a
21
22 tentative upscaling and subsequent assessment of the process, evaluating different scenarios.
23
24 From the technical point of view, reinforced pulp boards are much easier to handle and to
25
26 deliver than dilute aqueous suspensions. In economic terms, savings in transportation costs are
27
28 worth remarking. Last but not least, this strategy fulfills at least three goals associated with the
29
30 concept of cleaner production: water recovery (internal recycling), lower CO₂ emissions
31
32 (especially if transportation takes place by road), and avoiding hazardous chemicals such as
33
34 hypochlorite.
35
36
37
38
39
40
41

42 **Keywords:** chemical-free production; lignocellulosic micro-/nanofibers; masterbatch strategy;
43
44 nanocellulose; transport emissions.
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

23 **1 Introduction**

1
2 24 Pulp and paper manufacturers face the challenge of not only continuously improving the
3
4 25 mechanical and barrier properties of the end product, but also taking steps towards a circular
5
6 26 economy (Tarrés et al., 2018). At the same time, there are serious expectations —undoubtedly
7
8 27 impacting current legislation— that cellulosic materials should replace single-use plastics in the
9
10 28 short term (Aguado et al., 2019; Ahamed et al., 2021; Hoge and Brandão, 2020). The bulk
11
12 29 addition of cellulosic or lignocellulosic micro- and nanofibers (CMNFs or LCMNFs,
13
14 30 respectively) is often suggested as a solid strategy to accomplish those tasks while fulfilling the
15
16 31 requirements of renewability, biodegradability, and low input of chemicals (Pennells et al.,
17
18 32 2020; Tarrés et al., 2020a). However, despite their promising advantages and the favorable
19
20 33 market prospects (Balea et al., 2020), the path towards a feasible, large-scale production of
21
22 34 micro-/nanofibers is full of uncertainty and difficulties.
23
24 35 One of the major problems of the potential nanocellulose market lies in the large amount of
25
26 36 water that is transported along with LCMNFs or CMNFs. They are produced as very dilute
27
28 37 aqueous suspensions, their consistency being generally lower than 3%, and drying by
29
30 38 conventional methods leads to irreversible agglomeration (Sharma et al., 2020; Siquefield et
31
32 39 al., 2020). This is why some key players in the paper market, such as Nippon Paper and Stora
33
34 40 Enso, which use nano- and/or microfibrils for packaging materials with outstanding properties,
35
36 41 opt for in-situ production (Balea et al., 2020; Abbati de Assis et al., 2018a). Still, even if
37
38 42 dispersed nanocellulose is produced and used in integrated paper mills, their bulk addition
39
40 43 results in increased energy consumption and longer drainage times (Sanchez-Salvador et al.,
41
42 44 2020; Tarrés et al., 2020b). These problems are alleviated if LCMNFs are obtained from a
43
44 45 mechanical or thermomechanical pulp in a chemical-free process (Serra-Parareda et al., 2021a).
45
46 46 Furthermore, there are strong reasons to prioritize the utilization of lignin in consumer goods
47
48 47 over energetic valorization, which is, still as of today, its most frequent fate (Abbati de Assis et
49
50 48 al., 2018b).
51
52 49 Partly due to the Covid-19 pandemic, the graphic paper market received a major blow in 2020
53
54 50 (Liu et al., 2020). Consequently, the total production of pulp among European manufacturers
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65
66
67
68
69
70
71
72
73
74
75
76
77

(excluding the Russian Federation) decreased from 9.54 million tons in 2019 to 8.32 million tons in 2020. However, interestingly enough, production of mechanical and semi-chemical market pulp saw an increase from 999 to 1190 million tons (CEPI, 2021). The choice of these kinds of pulp helps meeting the goals associated with the concept of cleaner production by avoiding hazardous chemicals. Likewise, while chemical pretreatments have commonly been proposed to reduce the energy input during the LCMNF production process (Balea et al., 2020; Espinosa et al., 2019), the use of hypochlorite, periodate and other troublesome reagents can be completely avoided, as promising results have been reported for fully mechanical production (Serra-Parareda et al., 2021a, 2021c; Zhu et al., 2021).

Besides using a thermomechanical pulp as the starting material and processes that are completely free of hazardous chemicals, the approach we suggest implies blending a recycled pulp with a “masterbatch”, following a common strategy in plastics manufacturing (Michaeli et al., 2011). Mixing different pulps at the wet end of paper stock preparation is a common practice: most frequently, pulps from different wood sources (Fišerová et al., 2019) or virgin pulp with recycled pulp (Gulsoy and Erenturk, 2017), but also wood pulp with non-wood pulp (Abd El-Sayed et al., 2020) and even mechanical and chemical pulps (Koljonen et al., 2003).

This work seeks three goals: i) overcoming the dewatering problems of nanocellulose in papermaking, ii) improving the performance of recycled pulps, and iii) contributing to the economic and environmental feasibility of micro-/nanofiber production and application. For that, a thermomechanical pulp stock was enriched with LCMNFs, in the presence of an environmentally friendly retention aid system, so they constituted up to 50% of the total dry weight. It is hypothesized that LCMNF-enriched pulps, when mixed with conventional pulp stocks in the headbox of a paper machine, will result in a powerful strengthening additive that is more feasible than the direct addition of nanocellulose. This suggestion was tested on recycled pulps for packaging purposes. Overall, the industrial potential of the whole process was assessed in technical, economic, and environmental terms. As far as authors are concerned, this is the first experimentally supported evaluation of an LCMNF-enriched market pulp.

78 **2 Materials and Methods**

79 *2.1 Materials*

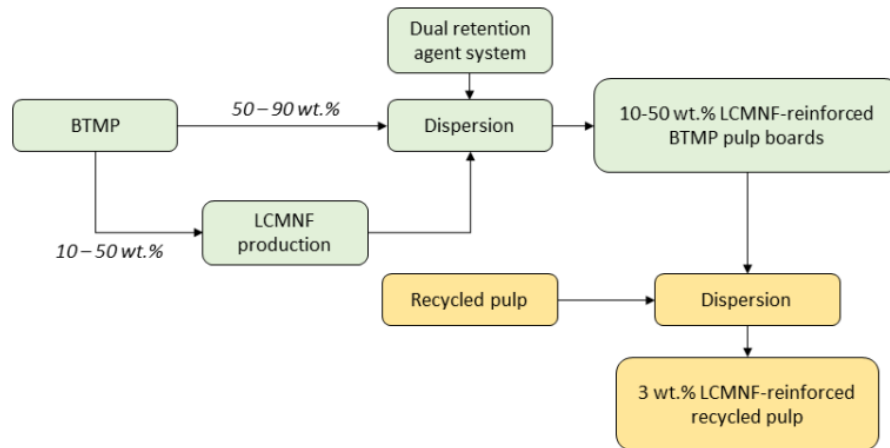
80 A bleached thermomechanical pulp (BTMP) from spruce (*Picea abies*) was kindly provided by
81 Norske Skog Saugbrugs (Halden, Norway). The chemical composition of BTMP, determined in
82 a previous work, is detailed as follows: 48.9 wt.% cellulose, 20.5 wt.% hemicelluloses, 29.3
83 wt.% lignin, 0.8 wt.% extractives and 0.5 wt.% ashes. Other relevant features of the pulp
84 include a crystallinity index (CrI) of 75.3, ISO brightness of 57.3% (ISO, 2011), Schopper-
85 Riegler degree (°SR) of 21.5, and average fiber length and diameter of 1.18 mm and 29.8 µm,
86 respectively (Serra-Parareda et al., 2021b). The pulp was used both as raw material to produce
87 LCMNF and as substrate for the development of highly reinforced pulps.
88 The recycled pulp was obtained by mixing 65 wt.% of liner and 35 wt.% of fluting. These two
89 grades of recycled pulps, at the mentioned weight percentages, mimic the actual composition of
90 corrugated cardboard, which basically consists of one fluted corrugated sheet between two flat
91 liner sheets (Filipova et al., 2020). Both commercial fluting and liner recycled pulps were kindly
92 provided by Saica S.A. (Zaragoza, Spain).

93 *2.2 Experimental procedure*

94 *2.2.1 General experimental layout*

95 The BTMP was initially dispersed in water by means of a pilot-scale pulper fitted with a
96 helicoidal rotor at the bottom, for 20 min at 1,200 rpm. A fraction of the fibrous suspension
97 ranging between 10 to 50 wt.% was separated and destined to the production of LCMNFs. The
98 resulting LCMNFs were returned to the process and mixed with the rest of the dispersed BTMP
99 pulp, in presence of a dual retention agent system based on cationic starch (CS) and nanosilica
100 (NS). The whole suspension was then subjected to a dewatering-pressing process from which
101 the resulting pulp reached consistencies around the 40-50 wt.%, being labeled as never-dried
102 pulps. Dewatering was performed in a modified paper sheet former for fiberboards production,
103 equipped with a 75 µm mesh at the bottom. Both pressing and hot-pressing was performed in a
104 hot press machine Lab-Econ 300 (Fountijne Presses, Netherlands). Dried pulps with

105 consistencies over 90 wt.% were produced by heating the plates after pressing. The LCMNF-
106 reinforced BTMP boards were prepared at a basis weight of 2,800 g/m², which is similar to that
107 of commercially available kraft pulps. The produced LCMNF-reinforced BTMP were mixed, as
108 a masterbatch, with a recycled pulp in the adequate proportions to reach a 3 wt.% of LCMNF in
109 the final blend, finally aiming at improving the mechanical performance of the recycled paper
110 sheets. No additional retention aids were incorporated. Figure 1 schematically presents the
111 experimental layout.



112
113 **Figure 1.** General experimental layout.

114 2.2.2 LCMNF production

115 BTMP was refined in a PFI mill (NPFI 02, Metrotec S.A.) at 10 wt.% consistency and 10,000
116 rev. Then, refined fibers were diluted in water to a 1 wt.% consistency and passed through a
117 Panda Plus 2000 high-pressure homogenizer (HPH) from GEA NIRO, following the next
118 sequence: 3 passes at 300 bar, 3 passes at 600 bar, and 3 passes at 900 bar. As explained in
119 previous works, this homogenization sequence may contribute to reach an appropriate
120 fibrillation degree without excessive energy consumption (Serra-Parareda et al., 2021a, 2021c).
121 Some relevant features of the produced LCMNF include a nanofibrillation yield of 20.55 wt.%,
122 water retention value (WRV) of 2.23 g/g, cationic demand (CD) of 214 µeq/g, and specific
123 surface area (SSA), determined by Congo Red adsorption and subsequent spectrophotometry
124 (Serra-Parareda et al., 2021a), of 152.9 m²/g.
125

126 2.2.3 Adjustment of the dual retention agent system

1 127 Retention agents are required to avoid nanofibrils loss during dewatering processes. A dual
2
3
4 128 retention system based on CS and NS was incorporated to the LCMNF/BTMP suspensions
5
6 129 before the dewatering process. For nanofiber addition levels below 10 wt.%, CS and NS have
7
8
9 130 offered an effective retention system at doses of 0.5 and 0.8 wt.%, with respect to the total solid
10
11 131 content (Tarrés et al., 2017). Different quantities may be required for higher fractions of micro-
12
13 132 /nanofibers. Therefore, to adjust the dosage of CS and NS, paper sheets were produced from
14
15 133 BTMP and with varying LCMNF contents, from 10 to 50 wt.%. At each paper sheet
16
17 134 formulation, the dual system was applied at doses of 0.5/0.8, 1.0/1.6, 2.0/3.2 and 4.0/6.4
18
19 135 (CS/NS, respectively). It should be noted that the weight ratio between CS and NS was kept
20
21 136 constant. The increment in the breaking length at each LCMNF content was calculated using as
22
23 137 reference the unreinforced paper sheet containing the same amount of CS and NS. Hence,
24
25 138 adjusted values were estimated by plotting the evolution of the breaking length increment
26
27 139 against the retention agent dose, at each LCMNF content.
28
29
30

31 140 2.2.4 Production of LCMNF-reinforced BTMP pulps

32
33 141 BTMP and LCMNF were dispersed in a pilot-scale pulper for 60 min at 1,200 rpm. The
34
35 142 previously adjusted amounts of CS and NS were then incorporated to the blending process at
36
37 143 reduced speed of 300 rpm for 20 min. The suspension was discharged from the pulper, and then
38
39 144 vacuum filtered in a sheet former (30 cm diameter) to obtain fiber webs of 2,800 g/m². Then, the
40
41 145 fiber cake collected from the top of the mesh screen was cut and placed in a mold (25 × 20 cm),
42
43 146 that would be posteriorly introduced into a press machine (model LPB-003, Fontune Presses).
44
45 147 The sequence in the press machine was: 10 min at 60 kN, 10 min at 100 kN and 10 min at 150
46
47 148 kN. The pressed pulp reached consistencies around 40-50 wt.%, whereas dried pulps with
48
49 149 consistencies over the 90 wt.% were prepared by oven-drying at 60 °C the pressed pulps during
50
51 150 2 h.
52
53
54

55 151 2.2.5 Application of the LCMNF-reinforced BTMP pulps to recycled pulps

56
57 152 The LCMNF-reinforced BTMP pulp boards were mixed with a recycled pulp (65% liner / 35%
58
59 153 fluting) to reach a LCMNF content of 3 wt.% in the final mixture. In this sense, reinforced
60
61
62
63
64
65

154 boards play the role of an additive masterbatch in the manufacturing of plastics, but translated
155 into papermaking. For instance, 94 wt.% of recycled pulp could be mixed with a 6 wt.% of a 50
156 wt.% LCMNF-reinforced BTMP pulp (on dry weight basis). Firstly, the recycled pulp and
157 LCMNF-reinforced pulp were dispersed in a laboratory-scale pulper (2 L) at 1.5 wt.%
158 consistency for 20 min, with no further retention agent addition. Paper sheets were prepared
159 with basis weight of 75 g/m² in a standardized Rapid-Köthen sheet former (PTI, Vorchdorf,
160 Austria) according to ISO 5269/2 (ISO, 2011). Wet paper sheets were vacuum-dried at 90 °C for
161 10 min. The breaking length of the paper sheets was measured and compared to unreinforced
162 recycled paper sheets, from which the technical viability of the method proposed in this work
163 was evaluated.

164 *2.3 Technical assessment*

165 Once the results obtained at a laboratory scale were evaluated, we developed a tentative
166 upscaling of the process. This implied building plausible process flux diagrams (PFDs) and
167 carrying out mass balances in each case. For that, the most crucial calculation is that of the
168 water needs in dilution stages, or that of the water recovery in thickening and drying operations,
169 once the desired consistency is decided.

170 Likewise, the energy input was estimated under the assumption of incompressible flow and
171 neglecting the influence of gravity. For mechanical energy (pressing), the Bernoulli principle
172 was used, while the heat duty was calculated as the sum of the latent heat and the sensible heat
173 required to attain the boiling point. This is developed in more detail in the Supplementary
174 Information.
175 Nonetheless, empirical correlations are known to work better than principles of fluid mechanics
176 when it comes to estimating the power needed by mixers' electric motors. In this case, upscaling
177 was carried out on the basis of the Froude number (Mayer-Laigle et al., 2020).

178 *2.4 Economic and environmental assessment*

179 Addressing the manufacturing costs and the carbon or water footprint of LCMNFs along their
180 whole life cycle is out of the scope of this article. Other than the advantages over chemical
181 pretreatments that we stressed in previous works (Serra-Parareda et al., 2021a), raw material

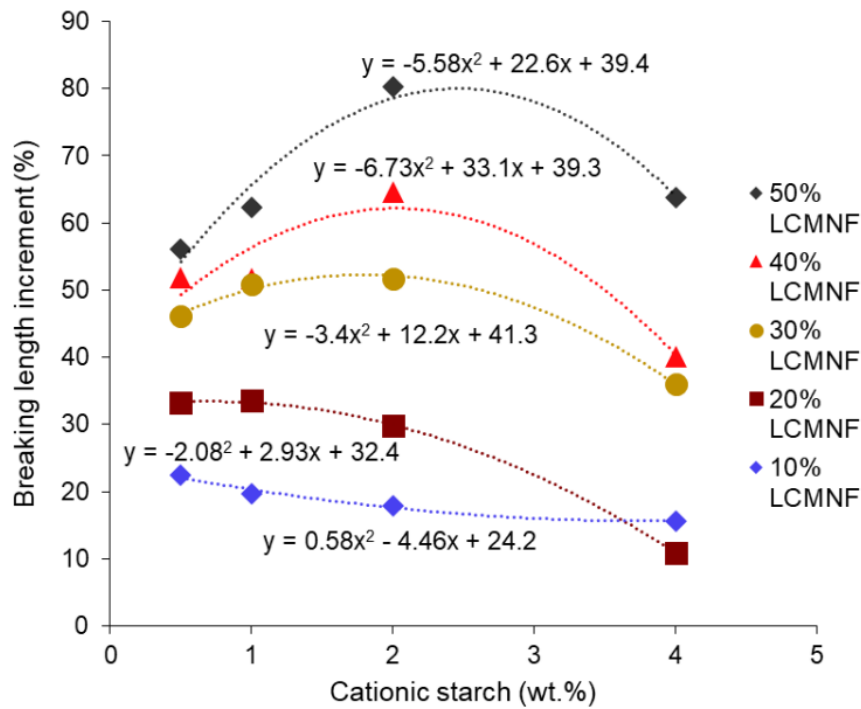
182 sourcing and product disposal are identical in a conventional case of *in situ* production and use.
183 Thus, stages to be assessed include production (i.e., fibrillation, filtering-pressing, heating), use
184 as a paper bulk additive, and delivery/transport. Once the system boundaries were set, the
185 increase or decrease of carbon footprint in each case was estimated and expressed in terms of
186 CO₂ emissions, in concordance with the ISO standard 14067 (ISO, 2018). As recommended
187 therein, information is treated on a product basis. Consistently, the functional unit is 1 tonne of
188 reinforced packaging paper whose LCMNF content is 3%. In other words, it comprises 967–969
189 kg of recycled pulp, 30 kg of LCMNFs and 1–3 kg of retention agent.
190 Some assumptions were made to calculate the mass of CO₂ required for supplying the electricity
191 that is, in turn, needed to attain the required values of mechanical energy and heat duty
192 (Supplementary Information). The first one is that electricity comes from a combined cycle gas
193 turbine plant where the air blower efficiency is 50–60% and the boiler efficiency is 95%
194 (Vakkilainen, 2017). The price of electricity for high-consumption industries is considered to be
195 0.07 USD/kWh, as in the U.S. (Alves, 2021a), although in the U.K. such price may more than
196 double that value (Alves, 2021b).
197 Finally, since the main advantage of our suggestion presumably lies in the possibility of sale, as
198 market pulp, to a non-integrated paper mill, transportation costs were compared to those of a
199 suspension of micro- and nanofibers of common consistency.

200

201 **3 Results and Discussion**

202 *3.1 Adjustment of the amount of retention agent*

203 The adjusted doses of CS and NS, at each LCMNF content, were determined by the increment
204 in breaking length with respect to the unreinforced formulation with the same amount of dual
205 retention agent. Figure 2 presents the evolution of the breaking length increment as a function of
206 the LCMNF and CS content. Note that the NS percentage is not included in the graph since the
207 CS/NS weight ratio was kept constant regardless of the LCMNF content.



208

209 **Figure 2.** Increment of the breaking length of sheets from reinforced BTMP, as function of the
 310 LCMNF content and cationic starch.

211 From Figure 2, it is clearly observed that as the LCMNF content increases from 10 to 50 wt.%,
 212 higher percentages of CS are required to attain superior increments in the breaking length
 213 property. This was in part expected since the cationic demand (CD) of the LCMNF was
 214 measured at 214 μeq PDADMAC/g, whereas the BTMP possessed a lower CD, around 56 μeq
 215 PDADMAC/g. In this sense, increasing the LCMNF content increments the anionic nature of
 216 the suspension, hence leading to larger CS needs. From Figure 2, the adjusted dose of CS at
 217 each LCMNF content was determined from the maximum breaking length increment value.
 218 Then, the NS percentage is given by the constant CS/NS weight ratio (0.5/0.8, respectively).
 219 Table 1 collects the adjusted doses of CS and NS, at each LCMNF content, to be later applied
 220 during the production of the LCMNF-reinforced pulp boards.

56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

221 **Table 1.** Adjusted concentrations of cationic starch (CS) and nanosilica (NC). Percentages are
 222 given on a dry weight basis.

Component	Adjusted percentages (wt.%)				
BTMP	90	80	70	60	50
LCMNF	10	20	30	40	50
CS	0.50	0.70	1.80	2.02	2.46
NS	0.80	1.12	2.88	3.23	3.94

223

224 *3.2 Production of LCMNF-reinforced BTMP boards*

225 LCMNF-reinforced BTMP boards were produced at consistencies around 40-50 wt.% in a press
 226 machine, and over 90 wt.% by adding a drying step. The former boards, or wet laps, are named
 227 “never-dried” (ND), while the latter are identified as “dried”. Besides, never-thickened pulps
 228 refer to those suspensions that have undergone neither pressing nor drying processes. In this
 229 work, never-thickened pulps are used as a reference point to assess the potential side effects of
 230 dewatering, either by pressing or drying, on the properties and performance of the pulp boards.
 231 As known, reducing the water content may inevitably lead to micro-nano fiber aggregation, thus
 232 reducing their reinforcing capability and ease of redispersion. Such effects were analyzed by
 233 producing paper sheets from the pulp boards and then measuring the breaking length and
 234 Schopper-Riegler degree (°SR).

235 As can be seen from Table 2, the breaking length increases steadily up to 20 wt.% regardless of
 236 the type of pulp. The effect of pressing and drying on the properties of the pulps become more
 237 evident as the LCMNF content was increased from 20 wt.% to 50 wt.%. Indeed, it is observed
 238 that the breaking length of sheets made of never-thickened pulps increases linearly throughout
 239 the whole LCMNF content range, whereas those pulp boards submitted to dewatering steps
 240 experience a leveling-off in breaking length at high LCMNF contents. Overall, it is concluded
 241 that the effects of dewatering on the pulp properties can be almost neglected below the 20 wt.%
 242 of LCMNF, though such effects become more and more pronounced as the LCMNF content

243 increased up to 50 wt.%. Besides, the °SR did not experience significant changes regarding the
244 different LCMNF concentrations and types of pulps.

245

246 **Table 2.** Production of never-dried and dried LCMNF-reinforced BTMP pulp boards. The
247 breaking length and Schopper-Riegler degree correspond to handsheets obtained from the
248 resulting pulps.

Composition of the pulp (BTMP/LCMNF/CS/NS)	Production method	Nomenclature	Breaking length (m)	Schopper-Riegler degree
100/0/0/0	Never-thickened	0_NT	2791 ± 44	22 ± 1
	ND	0_ND	2813 ± 69	22 ± 2
	Dried	0_D	2709 ± 75	21 ± 0
90/10/0.50/0.80	Never-thickened	10_NT	3623 ± 113	43 ± 1
	ND	10_ND	3691 ± 185	44 ± 1
	Dried	10_D	3657 ± 131	44 ± 2
80/20/0.70/1.12	Never-thickened	20_NT	4184 ± 100	50 ± 2
	ND	20_ND	4144 ± 178	55 ± 1
	Dried	20_D	4067 ± 179	56 ± 2
70/30/1.80/2.88	Never-thickened	30_NT	5173 ± 174	61 ± 0
	ND	30_ND	4770 ± 72	66 ± 1
	Dried	30_D	4140 ± 87	65 ± 2
60/40/2.02/3.23	Never-thickened	40_NT	5509 ± 63	72 ± 0
	ND	40_ND	5076 ± 215	72 ± 0
	Dried	40_D	4496 ± 65	65 ± 2
50/50/2.46/3.94	Never-thickened	50_NT	6111 ± 161	82 ± 2
	ND	50_ND	4907 ± 96	75 ± 1
	Dried	50_D	4369 ± 128	73 ± 1

249

250

251 3.3 Technical evaluation of never-dried and dried LCMNF-reinforced BTMP pulp boards

252 As in the case of the direct addition of LCMNFs, both ND and dried LCMNF-enriched pulp
253 boards were proved to enhance the mechanical properties of the recycled pulp. The breaking
254 length and °SR of paper sheets produced from the reinforced-recycled blends are displayed in
255 Table 3. Since the reinforced pulps contain BTMP besides LCMNF, a negative control test was
256 also performed by mixing solely BTMP with the recycled pulp at the same weight proportions.

257 The properties of the recycled pulp and the pulp supplied with 3 wt.% of LCMNFs (direct bulk
 258 addition) are also presented in Table 3 and considered as reference values. The increment of
 259 breaking length after adding the masterbatch with respect to the unreinforced recycled pulp is
 260 clearly illustrated in Figure 3. The corrected values subtract the effect of the BTMP from the
 261 properties of the recycled pulp.

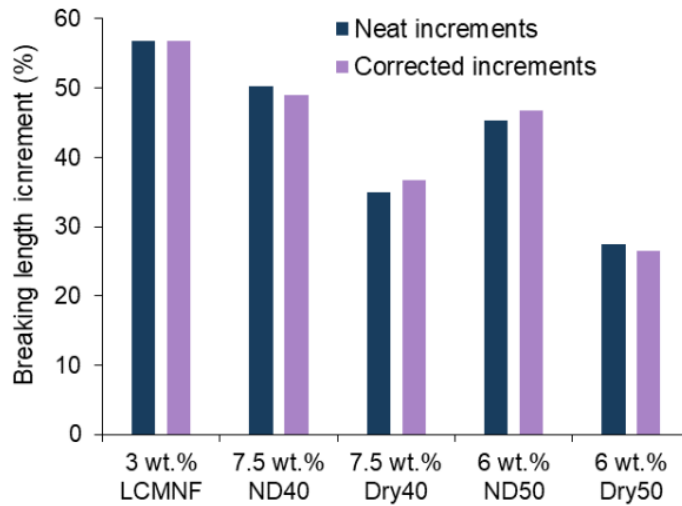
262

263 **Table 3.** Addition of LCMNF-reinforced BTMP pulp boards to a recycled pulp. 3 wt.% of
 264 LCMNF to the final mixture.

Recycled pulp (wt.%)	LCMNF-reinforced BTMP pulp (wt.%)	LCMNF (wt.%)	Breaking length (m)	Schopper-Riegler degree (°)
100	Reference	0	2562 ± 118	35 ± 1
97.0	Reference	3	4017 ± 85	44 ± 0
92.5	7.5 wt.% 0_ND	0	2586 ± 135	35 ± 1
92.5	7.5 wt.% 0_D	0	2529 ± 76	35 ± 2
94.0	6 wt.% 0_ND	0	2536 ± 87	34 ± 0
94.0	6 wt.% 0_D	0	2579 ± 108	35 ± 1
92.5	7.5 wt.% 40_ND	3	3851 ± 70	40 ± 0
92.5	7.5 wt.% 40_D	3	3456 ± 79	38 ± 1
94.0	6 wt.% 50_ND	3	3723 ± 36	40 ± 1
94.0	6 wt.% 50_D	3	3264 ± 92	39 ± 0

265

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65



266

267 **Figure 3.** Breaking length increments after 3 wt.% LCMNF bulk addition by means of never-
268 dried and dried LCMNF-reinforced BTMP pulp boards.

269

270 The direct addition of LCMNFs increased the breaking length by 57%. Their incorporation as
271 masterbatch, however, achieved slightly lower enhancements. For instance, the addition of the
272 ND reinforced pulp to the recycled pulp reaches a breaking length of 3,851 m (+50%).
273 Comparatively, the increments in the breaking length were somewhat higher for the ND pulps
274 than dried pulps, due to what papermakers call hornification, i.e., the non-reversible bonding
275 between cellulose fibrils when bound water is excluded. Likewise, breaking length increments
276 were higher for the 40 wt.% LCMNF-enriched pulp than for the 50 wt.% ones. Such behavior
277 was in part expected owing to the effects of high LCMNF contents and dewatering processes on
278 the micro-nanofiber aggregation. Note that the presence of BTMP does not significantly affect
279 the breaking length of recycled paper. It is then assumed that the increments after adding the
280 masterbatches are exclusively due to the presence of LCMNF. Despite being lower than those
281 obtained by adding the LCMNF alone, strengthening achieved by reinforced pulps deserves due
282 consideration, given the volume reduction and the ease of handling that they attain. On top of
283 that, the possible agglomeration of the micro-nanofiber is somehow turned into a positive effect,
284 taking into account the improved drainability as reflected in the Schopper-Riegler degree. In this

285 sense, a 3 wt.% addition of LCMNF (reference) yields a °SR of 44, whereas the use of
 286 reinforced boards returns °SR around 38–40. This implies only a slight, but significant,
 287 enhancement of the drainage rate.

288 Fortunately, a 57% increase in breaking length, as in the reference case, is also possible by
 289 means of the masterbatch strategy, simply by adding more reinforced pulp. For that, the
 290 presumably required quantities were estimated by extrapolation and then mixed with the
 291 recycled pulp. The results for breaking length and Schopper-Riegler degree are presented in
 292 Table 4.

293 **Table 4.** Required amount of the produced LCMNF-reinforced BTMP pulp boards to achieve a
 294 breaking length of 4017 m (+ 57 %).

LCMNF ¹ (wt.%)	LCMNF-reinforced BTMP pulp (wt.%)	Recycled pulp ¹ (wt.%)	Breaking length ² (m)	Schopper-Riegler degree (°) ²
3.4	8.5 wt.% 40_ND	91.5	3947 ± 61 (+ 54%)	42 ± 1
3.9	9.8 wt.% 40_D	90.2	3987 ± 166 (+ 56%)	40 ± 0
3.9	7.7 wt.% 50_ND	92.3	4167 ± 108 (+ 62%)	40 ± 0
4.5	8.0 wt.% 50_D	92.0	3848 ± 104 (+ 50%)	39 ± 1

295 ¹ Estimated values.

296 ² Experimental values.

297
 298 It is observed that, besides proving that further strengthening was possible, the °SR value
 299 slightly increased due to the higher content of LCMNFs in the resulting pulp. It should be noted
 300 that, in general terms, micro-/nanofibers exhibit lower reinforcing potential in recycled pulps
 301 than in virgin pulps, because of the presence of non-fibrous elements and certain degree of
 302 hornification. Overall, it may be concluded that the LCMNF-highly reinforced BTMP boards
 303 may constitute a feasible alternative, at least in technical terms, to the conventional reinforcing
 304 mechanism based on the direct addition of the micro-/nanofibers to the substrate.

305

306 **4 Assessment**

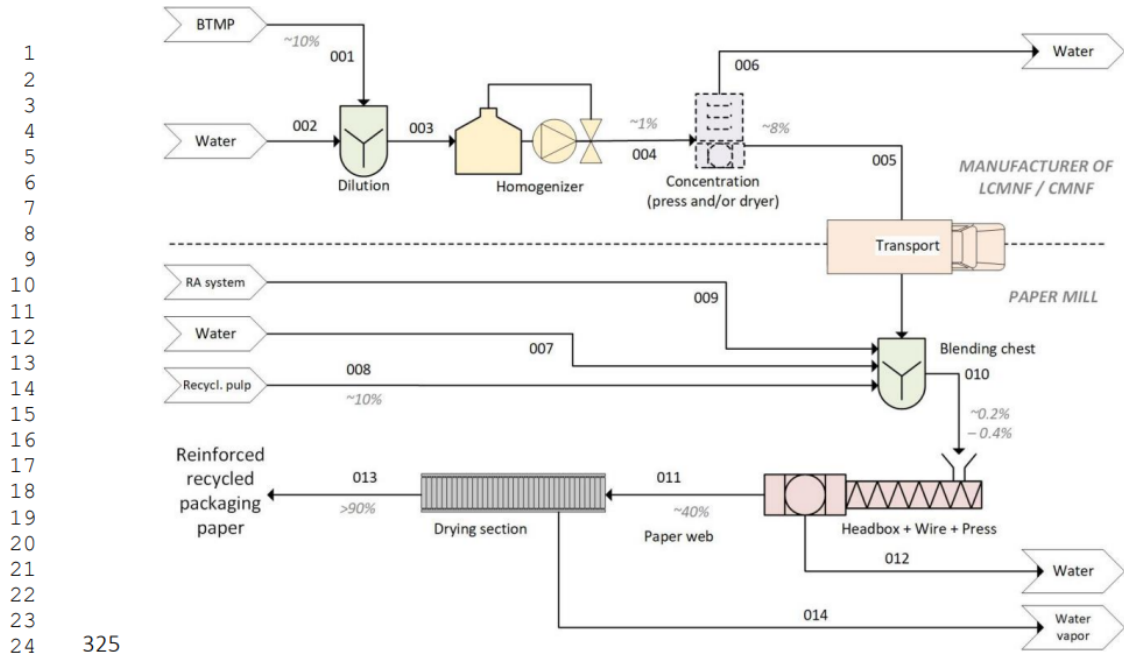
307 *4.1 Basic engineering*

308 In what we could call “conventional case” (within a still unconventional process), micro- and
309 nanofibers are either used in-situ or transported to a paper mill. A PFD encompassing these two
310 possibilities is shown in Figure 4. All in all, this scenario corresponds to the direct bulk addition
311 of LCMNF/CMNF, as usually described in the literature [22–24].

312 As aforementioned, fibrillation is typically performed at very low consistency (stream 004), so
313 water needs to be partially removed by pressing and/or drying. In this example, the consistency
314 accomplished is 8%, taking in account that excessive dewatering, besides requiring an
315 extraordinary energy input, may cause fiber collapse, shrinkage, hornification, hindered
316 redispersion, and severe loss of strengthening potential. Still, consequences of oven drying on
317 reinforced pulps were less severe than on micro- and nanofibers suspensions. For nanocellulose
318 to be properly redispersed in the pulp stock, alternative and generally expensive drying
319 methods, such as electrodewatering and supercritical CO₂ drying, are needed (Sinquefield et al.,
320 2020).

321 Once LCMNFs are redispersed along with the retention aid (RA) system and recycled fibers
322 (stream 010), the suspension is filtered, thickened, pressed and dried along a paper machine.
323 Any kind of finishing (e.g., calendering) is ignored in Fig. 4.

324

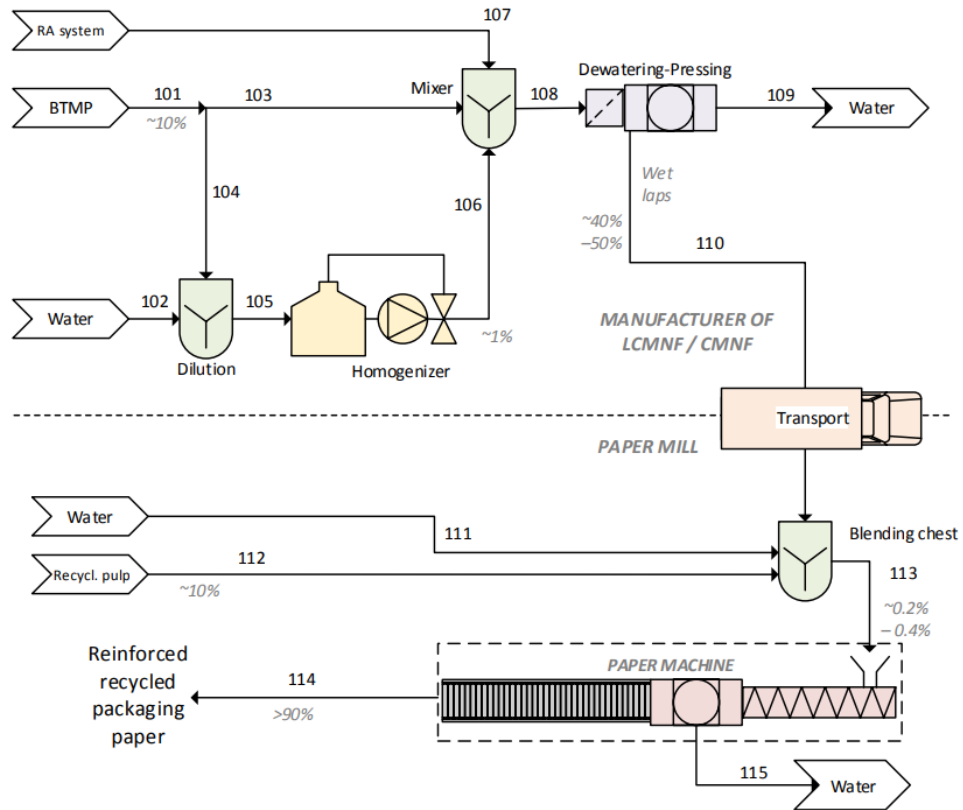


325
326 **Figure 4.** PFD for the direct application of LCMNFs. In the case of in-situ production, the
327 dashed line and the transportation stage should be ignored.

328
329 The production of the “masterbatch” we propose in this work is schematized in the upper part of
330 Figure 5. Overall, this diagram depicts the whole manufacturing process for packaging paper
331 that is reinforced, *via* a masterbatch strategy, with distributable wet laps that contain micro- and
332 nanofibers. As performed in the laboratory, BTMP is mixed with LCMNFs made from the same
333 pulp. The dilute LCMNF suspension is then mixed in an appropriate industrial blender, such as
334 a drum pulper, a hydropulper or a paddle mixer, with the rest of the pulp and with the RA dual
335 system. Then, it is extensively dewatered by filtering-pressing, recovering most of the water that
336 was supplied by stream 102. Moreover, the bulk addition of wet laps is depicted in the bottom
337 part of Fig. 5. Considering their water content, it is assumed that one mixing stage (from
338 streams 110, 111 and 112) is enough.

339

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65



340

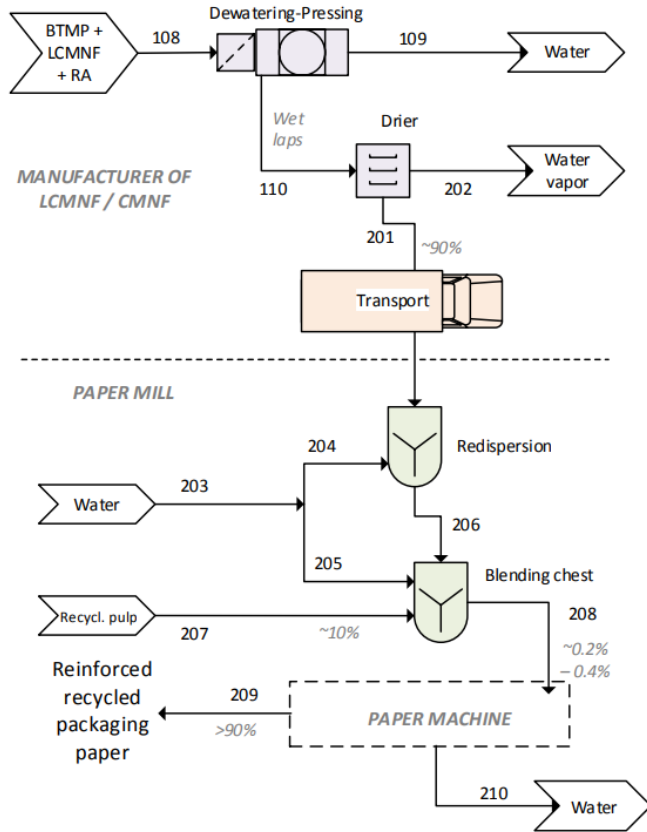
341 **Figure 5.** PFD for the production of a LCMNF-reinforced BTMP masterbatch in the form of
342 wet laps, and transportation thereof towards a paper mill.

343

344 The process for manufacturing a reinforced pulp masterbatch to be distributed as dry boards is
345 shown in Figure 6. It is easy to see that, while the ND reinforced pulp attains better performance
346 as strengthening agent, dry boards are advantageous for transportation, since the volume per
347 tonne of product is minimized. Whether this savings in transportation are enough to compensate
348 the energy input required for drying is discussed below. Besides, it should be noted that a
349 redispersion step (streams 204 and 206) is unavoidable in the case of the dried reinforced TMP
350 batch (bottom part of Fig. 6).

351

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65



352

353 **Figure 6.** PFD for the production of a LCMNF-reinforced BTMP additive, in the form of dry
354 pulp boards, to be delivered to a paper mill.

355

356 Besides the aforementioned diagrams, the Supplementary Information hosts the complete tables
357 for mass and energy balances (Tables S1 to S10). Likewise, section S3 provides readers with a
358 detailed description of the upscaling of mixers, which is based on keeping the Froude number
359 constant. Then, the power required by the impeller was calculated from empirical correlations of
360 the power number (or Newton number) (Sirasitthichoke and Armenante, 2017). For that, the
361 apparent viscosity of dilute LCMNF suspensions, which is a function of the shear stress, was
362 obtained from a previous work of ours (F. Serra-Parareda et al., 2021b). Regarding the
363 upscaling of the homogenizer's pump, the flow coefficient was kept constant (Timár, 2005).
364 Table 5 displays the main inputs and outputs from the different processes, considering the two
365 percentages of LCMNFs that we highlighted in reinforced pulp boards or wet laps (40% and

366 50%, wt.), in a no-integration case. The calculation of energy inputs can be found in the
 367 Supplementary Information (Tables S6 to S10).
 368 When it comes to the paper mill, many different operations may require electricity and a fair
 369 part of the process is virtually identical in all cases. Hence, electric consumption is expressed as
 370 a required addition to the Standard Electricity Consumption (SEC). In this context, the need for
 371 redispersion of the dry pulp boards is evidenced as a major drawback.

372
 373 **Table 5.** Amounts of water, pulp, mechanical energy, electricity, and heat that are required
 374 and/or produced per tonne of reinforced packaging paper.

Battery limits	Utility	Conventional case		ND reinforced BTMP		Dried reinforced BTMP	
		Pressure filtering	Evaporating	40% LCMNF	50% LCMNF	40% LCMNF	50% LCMNF
	Water input (m³/t)	2.97		3.38	3.24	3.38	3.24
	Water output (m³/t)	2.63		3.28	3.17	3.37	3.23
LCMNF production	Water in/out ratio	1.131		1.030	1.022	1.003	1.003
	Press work (kJ/t)	2796	0	3726	3484	3726	3484
	Heat duty (MJ/t)	0	6592	0	0	2863	
	Electricity (kWh/t)	838		992	1008	992	1008
Paper mill	Recycled pulp input (t/t)	0.970		0.925	0.940	0.925	0.940
	Electricity (kWh/t)	SEC		SEC+0		SEC+345	SEC+245

375
 376 *4.2 Economic evaluation*
 377 Unless there is previously a heat surplus that could be recycled (e.g., underused heat from lignin
 378 combustion), we advise against heating as a method for water removal. In terms of the
 379 production of micro-/nanofibers for direct addition (conventional case), the energy input for
 380 dewatering-pressing is lower than that for evaporating by two orders of magnitude (Table 5).
 381 Moreover, the heat duty for raising the consistency of wet laps to 90%, 2.8 GJ, is nothing short
 382 of expensive. Assuming a cost of low-pressure (6.2 barg) steam of 4.54 USD/GJ (Turton et al.,
 383 2018), the manufacturing of 1 t of packaging paper reinforced with dry BTMP/LCMNF boards
 384 would imply an additional cost of \$13 (Table 6). These calculations imply that low-pressure
 385 steam is produced from the combustion of natural gas (NG). It should be noted that such

386 dispense, when compared to wet laps, is not compensated by transportation savings unless the
1
2 387 trip is extremely long (over 3,000 km).
3
4 388 Even if papermakers remove as much water as possible by air-drying (generally cheaper), at
5
6 389 some point heating will be necessary. Furthermore, redispersion would require high-power
7
8 390 repulpers. For a production of 600 kg/h of paper, the mill would need at least one additional
9
10 391 stirrer of ca. 252 thousand USD (Turton et al., 2018).
11
12 392 However, dry reinforced BTMP has also important advantages. The most remarkable one lies in
13
14 393 transportation savings. Let us figure, for instance, the shipping of a full 20' standard container,
15
16 394 whose volume is 33 m³ and whose maximum weight is 30.48 t, in a Feedermax vessel, from
17
18 395 Portsmouth International Port to the Port of Bilbao. Freightos' free tool for air and sea shipping
19
20 396 costs (Freightos, 2021) estimates a price range of \$956–1500 and a transit time of 1–2 days.
21
22 397 Now, the reader is asked to consider what these 30.48 t allow for in each case:
23
24 398 $m_{LCMNFs}(\text{kg}) = [30.48 \text{ t} - \text{Tare}(\text{t})] \cdot \text{Consistency}(\%) \cdot \%LCMNF \cdot 10^{-4}$ (1)
25
26 399 Where m_{LCMNFs} is the mass of micro- and nanofibers on the basis of dry weight and the *Tare* of
27
28 400 this standard container is 2.2 t. The answer is as follows: 2.26 t of LCMNFs in suspensions at 8
29
30 401 wt.% consistency, up to 6.36 t of LCMNFs in ND reinforced BTMP (wet laps), or up to 12.73 t
31
32 402 of LCMNFs in dried reinforced BTMP (dry pulp boards). In terms of the end product, i.e., per
33
34 403 tonne of LCMNF-enriched packaging paper, transportation savings somehow compensate the
35
36 404 higher energy requirements, which are due to the additional mixing step in the LCMNF
37
38 405 production site. In fact, given that the price of transportation of containers has increased
39
40 406 significantly for a variety of reasons (The Economist, 2021), transportation savings might
41
42 407 definitely be much larger than the extra energy costs.
43
44 408 Gains in delivery are not exclusively located in transportation itself, but could further expand
45
46 409 along the whole logistic distribution network, more notoriously for dry boards. However,
47
48 410 although these boards account for the greatest volume savings, it may be pointed out that wet
49
50 411 laps (ND reinforced BTMP) not only were found to be better for strengthening, but also grant
51
52 412 lower electricity consumption and do not need heat supply.
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

413 Finally, owing to the non-nanoscale fibers of this masterbatch, the required input of recycled
 414 pulp may be reduced from 0.97 to 0.925 t per tonne of reinforced paper (Table 5). Overall,
 415 considering both advantages and drawbacks, a compromise needs to be reached encompassing
 416 strengthening performance, electricity consumption, water recycling, and transportation costs.

417
 418 **Table 6.** Economic assessment: utilities, costs of utilities, and transportation costs, expressed
 419 per tonne of packaging paper produced, and additional equipment requirements.

Battery limits	Utility	Conventional case		ND reinforced BTMP		Dried reinforced BTMP	
		Pressure filtering	Evaporating	40% LCMNF	50% LCMNF	40% LCMNF	50% LCMNF
LCMNF production	Steam (USD/t)	--	29.93	--	--	13.00	
	Electricity (USD/t)*	58.66		69.45	70.57	69.45	70.57
Paper mill	Additional equipment (USD)	--		--	--	252 thousand	
	Electricity (USD/t)*	SEC		SEC+0		SEC+24.15	SEC+17.50
	Shipping by sea, GBPME-ESBIO (USD/t)	16.28		7.24	5.79	3.62	2.89
	Road transport, KCMO-FKNVA (USD/t)	17.69		7.86	6.29	3.93	3.15

420 *Electricity prices are based on U.S.A. For the U.K., e.g., a rough estimation consists of doubling these
 421 values.

423 4.3 Environmental impact assessment

424 Most relevantly from the goal of circular economy, dried reinforced pulp boards allow for high
 425 water recovery within the LCMNF production site, as the ratios between inlet water and outlet
 426 water are the lowest of Table 5. In the conventional case, 3,450 L of water leave the production
 427 site along with only 30 kg of LCMNFs, on the basis of 1 t of product. By combining these
 428 fibrils with BTMP and drying the resulting reinforced boards, nearly the totality of water can be
 429 recycled. Unfortunately, the aforementioned heating needs for dried pulp boards outweigh the
 430 benefits of water recovery, accounting for CO₂ emissions as high as 0.53 t per tonne of
 431 packaging paper if natural gas (NG) is used to produce low-pressure steam (Turton et al., 2018).
 432 In general, the most relevant impact comes from the consumption of electric power by the high-
 433 pressure pump of the homogenizer. This stage is common to all scenarios. Nonetheless, the
 434 requirement of additional blending steps in masterbatch strategies results in 11–12 t CO₂ per

435 tonne of paper above the conventional case (Table 7), provided that energy is supplied by
436 combined cycle facilities based on NG:

$$437 \quad m_{\text{CO}_2}(\text{kg/t}) = \frac{\text{Consumption}(\text{kWh/t}) \cdot 10^4}{H_{\text{NG}}(\text{kWh Nm}^{-3}\text{NG}) \cdot \eta_{\text{blower}} \cdot \eta_{\text{boiler}}} \cdot \frac{1.86 \text{ kg CO}_2}{1 \text{ Nm}^3 \text{ NG}} \quad (2)$$

438 The intervals of the CO₂ emissions listed in Table 7 depends on the blower efficiency in the gas
439 turbine power plant, the upper limit being 60% and the lower limit being 50%.

440 There may be several possible strategies to relieve the high levels of carbon footprint that
441 homogenizers indirectly cause. One of them is replacing the combined cycle with renewable
442 energy sources (or, far from optimal, nuclear energy). Indeed, Table 7 shows not only the
443 estimations from this bottom-up approach, but also the emissions taking into account the
444 different energy mix of seven nations. Emission factors were obtained from Carbon Footprint
445 (Carbon Footprint, 2020). The Australian case accounts for the largest footprint, given the
446 extensive use of coal. Poland would present the same numbers. In contrast, the French energy
447 mix leaves little room for fossil fuels.

448 An enzymatic pretreatment could reduce the requirements of mechanical energy (Q. Tarrés et
449 al., 2017), but at a high economic cost. Most likely, the best approach and the biggest challenge
450 would be providing a major part of the large mechanical energy input to go from 1 to 90 MPa
451 by means other than electric. Indeed, it should be noted that the supply of mechanical energy in
452 Table 5 has not been addressed in economic/environmental terms because of two reasons: their
453 relatively low order of magnitude and the broad spectrum of possibilities to attain it. These
454 include not only electricity-driven pumps but also plate & frame filter-presses, screw presses,
455 hydraulic presses, air-driven pneumatic presses, etc. Nonetheless, none of them could replace a
456 homogenizer by themselves. Perhaps, the most efficient approach to date is that of twin-screw
457 extruders (Espinosa et al., 2019).

458 It has been mentioned that one of the most important advantages of the LCMNF-enriched
459 market pulps that we propose lies in transportation. As it is known, shipping by sea results in a
460 much better environmental performance than doing so by land, since a Feedermax vessel, for
461 instance, can transport up to 3,000 containers like the one suggested. This is why the unitary

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

462 CO₂ emissions, although notoriously advantageous for the masterbatch strategy, are in all cases
463 below 1 t per tonne of product. A Feedermax vessel uses up 60.74 liters of marine diesel oil per
464 km (Doukas et al., 2021), and burning this fuel generates 2.9 kg CO₂/L, but our container would
465 account for only a 3,000th part of this emission.

466 However, this notorious advantage is turned into a huge advantage when considering the
467 transport of the same container by road, e.g., from Kansas City (KCMO) to Franklin (FKNVA).
468 The distance between these two cities is similar to that between Portsmouth and Bilbao, but the
469 unitary CO₂ emissions become as high as 15 t per tonne of packaging paper. In other words,
470 transporting just 30 kg results, in average, in the emission of 15 t CO₂. Even if the distance was
471 lower by ten times, e.g., from Hanoi to Haiphong, transportation would still be, by far, the
472 operation that is responsible for the largest carbon footprint in the whole process. And this is
473 where the masterbatch strategy plays a major role. Fuel consumption and CO₂ emissions are
474 reduced by a factor of 5.6 in the case of dry pulp boards, or by a factor of 2.2 in the case of the
475 ND reinforced pulp that possessed the best strengthening capability. Furthermore, this does not
476 take into account the carbon footprint of fuel production, which, depending on the refinery
477 processes, may account for an additional 15–40% (Masnadi et al., 2018).

478 Finally, a sensitivity analysis is displayed in Figure 7. Not unlike other studies undertaking a
479 techno-economic and environmental assessment of a proposal for the paper industry (de Assis et
480 al., 2017), different responses are plotted against a varying factor. In this case, the factors of
481 choice are two technical decisions: the proportion of micro-/nanofibers in never-dried reinforced
482 pulps (Fig. 7a) and the ratio of dry boards to never-dried laps (Fig. 7b). Environmental
483 responses include the minimum requirement of freshwater, assuming that recycled water can be
484 regenerated, and greenhouse effect. They are always expressed as the percentage reduction over
485 the case labeled as “conventional”. Economic responses encompass production, which is in all
486 cases more expensive than the base scenario, and delivery, which implies notorious savings. In
487 the latter case, reduction percentages are nearly equal for maritime and road transportation, even
488 though their costs in absolute terms are very different. Overall, either opting for wet laps, for

489 dry boards or for intermediate solutions, the percentage of LCMNFs should not be lower than
 490 20%.

491

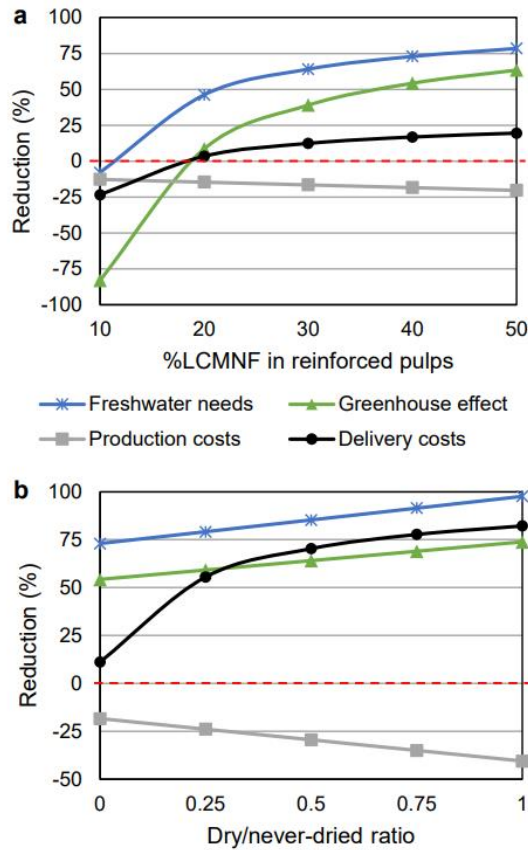
492 **Table 7.** CO₂ emissions from the combustion of natural gas, from the energy mix of different
 493 countries, from marine diesel and from ultra-low sulfur diesel, expressed per tonne of packaging
 494 paper produced.

Purpose	Conventional case	ND reinforced BTMP		Dried reinforced BTMP	
		40% LCMNF	50% LCMNF	40% LCMNF	50% LCMNF
Heating	Up to 1.21±0.06	No additional heating		0.53±0.03	
100% NG	0.35±0.03	0.42±0.04		0.57±0.05	0.53±0.05
China PR mix	0.37	0.44		0.60	0.56
India mix	0.47	0.57		0.77	0.71
Electricity					
Australia mix	0.53	0.63		0.86	0.80
U.K. mix	0.16	0.19		0.25	0.23
Spain mix	0.15	0.18		0.24	0.22
France mix	0.03	0.03		0.04	0.04
U.S.A. mix	0.29	0.35		0.47	0.44
Transport or delivery					
Sea (GBPME-ESBIO)	0.66	0.29	0.23	0.15	0.12
Road (KCMO-FKNVA)	15.0	6.9	5.5	3.4	2.7

495

496

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65



497

498 **Figure 7.** Sensitivity analysis: influence of the proportion of LCMNFs in wet laps (a) and the
499 ratio of dry boards to never-dried laps (b), for which the percentage of LCMNFs is 40%, on the
500 economic and environmental outcome.

501

502 5 Conclusions

503 A masterbatch strategy for an environmentally-friendlier use of micro-/nanofibers in
504 papermaking was envisaged, experimentally tested and scaled up. As in the case of a direct
505 addition of LCMNFs (3 wt.%), their indirect addition as part of a previously prepared blend
506 with a high-yield pulp (50–60 wt.% BTMP, 40–50 wt.% LCMNF) granted valuable
507 strengthening to a recycled pulp. Even though LCMNF-reinforced BTMP fell slightly shorter
508 than never-thickened LCMNFs in terms of strengthening, the same performance (+57%) was
509 achieved simply by a minor increase in the proportion of recycled pulp. After obtaining these

25

1 510 successful results, we designed an industrial process in terms of basic engineering. The
2 511 economy of the process was found to be mainly driven by electricity consumption, which was
3
4 512 estimated to be as high as 1.0 MWh per tonne of end product —i.e., only to produce the mass of
5
6 513 reinforced pulp boards that contain 30 kg of LCMNFs on the basis of dry weight. Nonetheless,
7
8 514 this drawback is common to both the masterbatch approach and the conventional case, for
9
10 515 which consumption is only slightly lower (0.8 MWh per 30 kg of LCMNFs). As it is well-
11
12 516 known, mechanical fibrillation in a high-pressure homogenizer is energy-intensive, and further
13
14 517 research is encouraged to find solid alternatives. In any case, this apparent setback is
15
16 518 outweighed by the advantageous transportation, either by sea or especially by road, of LCMNF-
17
18 519 reinforced market pulps. This way, CO₂ emissions could be reduced by factors ranging between
19
20 520 2.2 and 5.6. Furthermore, the minimum flow of freshwater that a LCMNF production site needs
21
22 521 decreased from 345 L per 30 kg of LCMNFs to roughly 10 L by concentrating the BTMP-
23
24 522 LCMNF blends as much as possible.

30 523 **Declaration of competing interests**

31
32 524 The authors declare that they have no known competing financial interests or personal
33
34 525 relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

36 526 **Acknowledgements**

37
38
39 527 Authors wish to acknowledge the financial support of the Spanish Ministry of Economy and
40
41 528 Competitiveness to the project NANOPROSOST (CTQ2017-85654-C2-1-R), and of the
42
43 529 Spanish Ministry of Science and Innovation to the project CON-FUTURO-ES (PID2020-
44
45 530 113850RB-C22). Marc Delgado-Aguilar is a Serra Húnter Fellow.

46
47
48 531

50 532 **References**

51
52 533 Abbati de Assis, C., Iglesias, M.C., Bilodeau, M., Johnson, D., Phillips, R., Peresin, M.S., Bilek,
53
54 534 E.M.T., Rojas, O.J., Venditti, R., Gonzalez, R., 2018a. Cellulose micro- and nanofibrils
55
56 535 (CMNF) manufacturing - financial and risk assessment. *Biofuels, Bioprod. Biorefining* 12,
57
58 536 251–264. <https://doi.org/10.1002/bbb.1835>

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

537 Abbati de Assis, C., Greca, L.G., Ago, M., Balakshin, M.Y., Jameel, H., Gonzalez, R., Rojas,
538 O.J., 2018b. Techno-Economic Assessment, Scalability, and Applications of Aerosol
539 Lignin Micro- and Nanoparticles. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 6, 11853–11868.
540 <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b02151>

541 Abd El-Sayed, E.S., El-Sakhawy, M., El-Sakhawy, M.A.-M., 2020. Non-wood fibers as raw
542 material for pulp and paper industry. *Nord. Pulp Pap. Res. J.* 35, 215–230.
543 <https://doi.org/doi:10.1515/npprj-2019-0064>

544 Aguado, R., Murtinho, D., Valente, A.J.M., 2019. A broad overview on innovative
545 functionalized paper solutions. *Nord. Pulp Pap. Res. J.* 34, 395–416.
546 <https://doi.org/10.1515/npprj-2019-0036>

547 Ahamed, A., Vallam, P., Iyer, N.S., Veksha, A., Bobacka, J., Lisak, G., 2021. Life cycle
548 assessment of plastic grocery bags and their alternatives in cities with confined waste
549 management structure: A Singapore case study. *J. Clean. Prod.* 278, 123956.
550 <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123956>

551 Alves, B., 2021a. Average retail electricity price for industrial consumers in the United States
552 from 1970 to 2020 [WWW Document]. Statistica. URL
553 [https://www.statista.com/statistics/190680/us-industrial-consumer-price-estimates-for-](https://www.statista.com/statistics/190680/us-industrial-consumer-price-estimates-for-retail-electricity-since-1970/#statisticContainer)
554 [retail-electricity-since-1970/#statisticContainer](https://www.statista.com/statistics/190680/us-industrial-consumer-price-estimates-for-retail-electricity-since-1970/#statisticContainer) (accessed 11.13.21).

555 Alves, B., 2021b. Electricity prices for industry in the United Kingdom (UK) from 2008 to 2020
556 [WWW Document]. Statistica. URL [https://www.statista.com/statistics/595864/electricity-](https://www.statista.com/statistics/595864/electricity-industry-price-uk/)
557 [industry-price-uk/](https://www.statista.com/statistics/595864/electricity-industry-price-uk/) (accessed 11.14.21).

558 Balea, A., Fuente, E., Concepcion Monte, M., Merayo, N., Campano, C., Negro, C., Blanco, A.,
559 2020. Industrial application of nanocelluloses in papermaking: A review of challenges,
560 technical solutions, and market perspectives. *Molecules*.
561 <https://doi.org/10.3390/molecules25030526>

562 Bardet, R., Bras, J., 2014. Cellulose Nanofibers and Their Use in Paper Industry, in: Oksman,
1
2 563 K., Mathew, A.P., Bismarck, A., Rojas, O.J., Sain, M. (Eds.), Handbook of Green
3
4 564 Materials. World Scientific, Singapore, pp. 207–232.
5
6 565 https://doi.org/10.1142/9789814566469_0013
7
8
9 566 Carbon Footprint, L., 2020. Country specific electricity grid greenhouse gas emission factors
10
11 567 [WWW Document]. Grid Electr. Emiss. Factors v1.4. URL
12
13 568 https://www.carbonfootprint.com/international_electricity_factors.html (accessed
14
15 569 11.14.21).
16
17
18 570 CEPI, 2021. Key Statistics 2020 [WWW Document]. URL [https://www.cepi.org/wp-](https://www.cepi.org/wp-content/uploads/2021/07/Key-Stats-2020-FINAL.pdf)
19
20 571 [content/uploads/2021/07/Key-Stats-2020-FINAL.pdf](https://www.cepi.org/wp-content/uploads/2021/07/Key-Stats-2020-FINAL.pdf) (accessed 11.15.21).
21
22
23 572 de Assis, T., Perrin, J., Jameel, H., Phillips, R., Lachenal, D., Kirkman, A., Gonzalez, R., 2017.
24
25 573 Techno-economic analysis of ECF bleaching and TCF bleaching for a bleached eucalyptus
26
27 574 kraft pulp mill. Tappi J. 16, 582–594. <https://doi.org/10.32964/TJ16.10.583>
28
29
30 575 Doukas, H., Spiliotis, E., Jafari, M.A., Giarola, S., Nikas, A., 2021. Low-cost emissions cuts in
31
32 576 container shipping: Thinking inside the box. Transp. Res. Part D Transp. Environ. 94,
33
34 577 102815. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.trd.2021.102815>
35
36
37 578 Espinosa, E., Rol, F., Bras, J., Rodríguez, A., 2019. Production of lignocellulose nanofibers
38
39 579 from wheat straw by different fibrillation methods. Comparison of its viability in
40
41 580 cardboard recycling process. J. Clean. Prod. 239, 118083.
42
43 581 <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118083>
44
45
46 582 Filipova, I., Serra, F., Tarrés, Q., Mutjé, P., Delgado-Aguilar, M., 2020. Oxidative treatments
47
48 583 for cellulose nanofibers production: a comparative study between TEMPO-mediated and
49
50 584 ammonium persulfate oxidation. Cellulose 27, 10671–10688.
51
52 585 <https://doi.org/10.1007/s10570-020-03089-7>
53
54
55 586 Fišerová, M., Gigac, J., Stankovská, M., Opálená, E., 2019. Influence of bleached softwood and
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

1
2
3
4
5 587 hardwood kraft pulps on tissue paper properties. *Cellul. Chem. Technol.* 53, 469–477.
6
7 588 <https://doi.org/10.35812/CelluloseChemTechnol.2019.53.47>
8
9
10 589 Freightos, 2021. Freight Calculator: Air and Sea Shipping Costs [WWW Document]. URL
11
12 590 <https://freightos.com/freight-tools/freight-rate-calculator-free-tool> (accessed 9.15.21).
13
14
15 591 Gulsoy, S.K., Erenturk, S., 2017. Improving strength properties of recycled and virgin pulp
16
17 592 mixtures with dry strength agents. *Starch - Stärke* 69, 1600035.
18
19 593 <https://doi.org/10.1002/star.201600035>
20
21 594 Hoge, S., Brandão, M., 2020. Straw wars – a consequential saga: the life cycle climate change
22
23 595 consequences of replacing plastic with paper. Edward Elgar Publishing, Cheltenham, UK.
24
25 596 <https://doi.org/10.4337/9781788972727.00041>
26
27 597 ISO, 2018. ISO 14067: Greenhouse gases — Carbon footprint of products — Requirements and
28
29 598 guidelines for quantification.
30
31 599 ISO, 2011. ISO TC/6: Paper, Board and Pulps. International Standardization Organization,
32
33 600 Ginebra (Suiza).
34
35 601 Koljonen, K., Vainio, A., Hiltunen, E., Laine, J., Stenius, P., 2003. The effect of polyelectrolyte
36
37 602 adsorption on the strength properties of paper made from mixtures of mechanical and
38
39 603 chemical pulps, in: Van de Ven, T., Pelton, R. (Eds.), 5th International Paper and Coating.
40
41 604 Pulp and Paper Technical Association of Canada (PAPTAC), Canada, pp. 223–227.
42
43
44 605 Liu, K., Wang, H., Liu, H., Nie, S., Du, H., Si, C., 2020. COVID-19 Challenges and
45
46 606 Perspectives for the Pulp and Paper Industry Worldwide. *BioResources* 15, 4638–4641.
47
48
49 607 Masnadi, S.M., El-Houjeiri, H.M., Dominik, S., Li, Y., ..., Brandt, A.R., 2018. Global carbon
50
51 608 intensity of crude oil production. *Science* 361, 851–853.
52
53 609 <https://doi.org/10.1126/science.aar6859>
54
55
56
57 610 Mayer-Laigle, C., Gatumel, C., Berthiaux, H., 2020. Scale-up in Turbula® mixers based on the
58
59 611 principle of similarities. *Part. Sci. Technol.* 38, 973–984.
60
61
62
63
64
65

1
2
3 612 <https://doi.org/10.1080/02726351.2019.1644689>
4
5 613 Michaeli, W., Elas, A., Puch, F., 2011. Approach to develop a screw configuration for
6
7 614 compounding solid fillers on a twin screw extruder using the example of polyethylene-
8
9 615 layered silicate masterbatches 31, 409–416. <https://doi.org/doi:10.1515/polyeng.2011.082>
10
11 616 Pennells, J., Godwin, I.D., Amiralian, N., Martin, D.J., 2020. Trends in the production of
12
13 617 cellulose nanofibers from non-wood sources. *Cellulose* 27, 575–593.
14
15 618 <https://doi.org/10.1007/s10570-019-02828-9>
16
17 619 Sanchez-Salvador, J.L., Balea, A., Monte, M.C., Negro, C., Miller, M., Olson, J., Blanco, A.,
18
19 620 2020. Comparison Of Mechanical And Chemical Nanocellulose As Additives To
20
21 621 Reinforce Recycled Cardboard. *Sci. Rep.* 10, 3778. <https://doi.org/10.1038/s41598-020->
22
23 622 60507-3
24
25 623 Serra-Parareda, F., Aguado, R., Tarrés, Q., Mutjé, P., Delgado-Aguilar, M., 2021a. Chemical-
26
27 624 free production of lignocellulosic micro-and nanofibers from high-yield pulps: Synergies,
28
29 625 performance, and feasibility. *J. Clean. Prod.* 313, 127914.
30
31 626 <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.127914>
32
33 627 Serra-Parareda, F., Tarrés, Q., Mutjé, P., Balea, A., Campano, C., Sánchez-Salvador, J.L.,
34
35 628 Negro, C., Delgado-Aguilar, M., 2021b. Correlation between rheological measurements
36
37 629 and morphological features of lignocellulosic micro/nanofibers from different softwood
38
39 630 sources. *Int. J. Biol. Macromol.* 187, 789–799.
40
41 631 <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.07.195>
42
43 632 Serra-Parareda, F., Tarrés, Q., Pèlach, M.À., Mutjé, P., Balea, A., Monte, M.C., Negro, C.,
44
45 633 Delgado-Aguilar, M., 2021c. Monitoring fibrillation in the mechanical production of
46
47 634 lignocellulosic micro/nanofibers from bleached spruce thermomechanical pulp. *Int. J. Biol.*
48
49 635 *Macromol.* 178, 354–362.
50
51
52
53
54
55
56
57
58 636 Sharma, M., Aguado, R., Murtinho, D., Valente, A.J.M., Mendes De Sousa, A.P., Ferreira,
59
60
61
62
63
64
65

- 1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65
- 637 P.J.T., 2020. A review on cationic starch and nanocellulose as paper coating components.
638 *Int. J. Biol. Macromol.* 162, 578–598. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.06.131>
- 639 Sinquefield, S., Ciesielski, P.N., Li, K., Gardner, D.J., Ozcan, S., 2020. Nanocellulose
640 Dewatering and Drying: Current State and Future Perspectives. *ACS Sustain. Chem. Eng.*
641 8, 9601–9615. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c01797>
- 642 Sirasitthichoke, C., Armenante, P.M., 2017. Power Dissipation and Power Number Correlations
643 for a Retreat-Blade Impeller under Different Baffling Conditions. *Ind. Eng. Chem. Res.*
644 56, 10123–10133. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b02634>
- 645 Tarrés, Q., Boufi, S., Mutjé, P., Delgado-Aguilar, M., 2017. Enzymatically hydrolyzed and
646 TEMPO-oxidized cellulose nanofibers for the production of nanopapers: morphological,
647 optical, thermal and mechanical properties. *Cellulose* 24. [https://doi.org/10.1007/s10570-](https://doi.org/10.1007/s10570-017-1394-7)
648 017-1394-7
- 649 Tarrés, Quim, Espinosa, E., Domínguez-Robles, J., Rodríguez, A., Mutjé, P., Delgado-Aguilar,
650 M., 2017. The suitability of banana leaf residue as raw material for the production of high
651 lignin content micro/nano fibers: From residue to value-added products. *Ind. Crops Prod.*
652 99, 27–33. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.01.021>
- 653 Tarrés, Q., Oliver-Ortega, H., Alcalà, M., Espinach, F.X., Mutjé, P., Delgado-Aguilar, M.,
654 2020a. Research on the Strengthening Advantages on Using Cellulose Nanofibers as
655 Polyvinyl Alcohol Reinforcement. *Polymers (Basel)*. 12, 974.
656 <https://doi.org/10.3390/polym12040974>
- 657 Tarrés, Q., Oliver-Ortega, H., Boufi, S., Àngels Pèlach, M., Delgado-Aguilar, M., Mutjé, P.,
658 2020b. Evaluation of the fibrillation method on lignocellulosic nanofibers production from
659 eucalyptus sawdust: A comparative study between high-pressure homogenization and
660 grinding. *Int. J. Biol. Macromol.* 145, 1199–1207.
661 <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.10.046>

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

662 Tarrés, Q., Oliver-Ortega, H., Ferreira, P.J., Àngels Pèlach, M., Mutjé, P., Delgado-Aguilar, M.,
663 2018. Towards a new generation of functional fiber-based packaging: cellulose nanofibers
664 for improved barrier, mechanical and surface properties. *Cellulose* 25, 683–695.
665 <https://doi.org/10.1007/s10570-017-1572-7>
666 The Economist, 2021. A perfect storm for container shipping [WWW Document]. URL
667 <https://www.economist.com/finance-and-economics/a-perfect-storm-for-container->
668 [shipping/21804500](https://www.economist.com/finance-and-economics/a-perfect-storm-for-container-) (accessed 11.14.21).
669 Timár, P., 2005. Dimensionless Characteristics of Centrifugal Pump. *Chem. Pap.* 59, 500–503.
670 Turton, R.A., Shaeiwitz, J.A., Bhattacharyya, D., Whiting, W.B., 2018. *Analysis Synthesis and*
671 *Design of Chemical Processes*, 5th editio. ed. Pearson.
672 Vakkilainen, E.K., 2017. 3 - Boiler Processes, in: Vakkilainen, E.K.B.T.-S.G. from B. (Ed.), .
673 Butterworth-Heinemann, pp. 57–86. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-804389-9.00003-4>
674 Winter, A., Gindl-Altmutter, W., Mandlez, D., Bauer, W., Eckhart, R., Leitner, J., Veigel, S.,
675 2021. Reinforcement effect of pulp fines and microfibrillated cellulose in highly densified
676 binderless paperboards. *J. Clean. Prod.* 281, 125258.
677 <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.125258>
678 Zhu, J.Y., Agarwal, U.P., Ciesielski, P.N., Himmel, M.E., Gao, R., Deng, Y., Morits, M.,
679 Österberg, M., 2021. Towards sustainable production and utilization of plant-biomass-
680 based nanomaterials: a review and analysis of recent developments. *Biotechnol. Biofuels*
681 14, 114. <https://doi.org/10.1186/s13068-021-01963-5>
682
683

Supplementary Information

Technical, economic and environmental evaluation of a micro- /nanofiber-reinforced market pulp to be distributed as an efficient strengthening agent for packaging paper

Ferran Serra-Parareda¹, Roberto Aguado^{1,*}, Sergi Arfelis², Ramon Xifré^{2,3,4}, Pere Fullana-i-Palmer² and Marc Delgado-Aguilar¹

¹LEPAMAP-PRODIS Research Group, University of Girona. C/ Maria Aurèlia Capmany, 61 – 17003 Girona (Spain)

²UNESCO Chair in Life Cycle and Climate Change ESCI-UPF, Universitat Pompeu Fabra, 08003 Barcelona, Spain

³UPF Barcelona School of Management, 08008 Barcelona (Spain)

⁴Public-Private Sector Research Center (PPSRC), IESE Business School, 08034 Barcelona (Spain)

* Corresponding author: roberto.aguado@udg.edu

This supplementary document encompasses calculation and tables that were left out of the article for the sake of conciseness. Although regarded as supplementary, this information is necessary to support Section 4: *Assessment*. For the numbering of streams, please refer to Figs. 5 to 7.

S1. Mass balances

Once the process is defined, an arbitrary value, namely 100 kg, is given to the mass of BTMP as a basis of calculation. Then, in the conventional case, there are 0 degrees of freedom around the dilution node. In the masterbarch approach, however, there are 0 degrees of freedom on the splitter (01/03/04) node and 1 degree of freedom on the dilution (02/04/05) node. Generally speaking, the equation for the mass balance depends on the operation, as follows.

Balance to splitter:

$$F_{out,i} = F_{in} \cdot \text{Percentage to } i (\%)/100 \quad (S1)$$

$$F_{out,j} = F_{in} - F_{out,i} \quad (S2)$$

Balance to dilution:

$$F_{out,water \text{ in pulp/LCMNF}} = 100 \cdot \sum F_{solids} / \text{Consistency}(\%) - \sum F_{solids} \quad (S3)$$

$$F_{in,water \text{ stream}} = F_{out,water \text{ in pulp/LCMNF}} - F_{in,water \text{ in pulp/LCMNF}} \quad (S7)$$

Balance to mixers/blenders:

$$F_{out} = \sum F_{in} \quad (S5)$$

Balance to the homogenizer:

$$F_{out,LCMNF} = F_{BTMP} \quad (S6)$$

Balance to drying, dewatering and to the press and drying sections of the paper machine: S3 and S7.

$$F_{out,water \text{ stream}} = F_{in,water \text{ in pulp/LCMNF}} - F_{out,water \text{ in pulp/LCMNF}} \quad (S7)$$

Losses through the wire/press are neglected in all cases. Results for different scenarios are presented in Tables S1 to S5.

Finally, the change of basis of calculation, in order to express each weight (batch) or mass flowrate (continuous) per tonne of packaging paper, requires deciding how much %LCMNF there will be in the end product:

$$F_i' \left(\frac{\text{kg}}{1 \text{ t paper}} \right) = F_i \left(\frac{\text{kg}}{100 \text{ kg BTMP}} \right) \cdot 10 \text{ LCMNF} \left(\frac{\text{kg LCMNF}}{1 \text{ t paper}} \right) : \%HPH \left(\frac{\text{kg LCMNF}}{100 \text{ kg BTMP}} \right) \quad (S8)$$

Where %HPH is the percentage of BTMP that passes through the high-pressure homogenizer.

Table S1. Conventional case and paper mill.

	001	002	003	004	005	006	007	008	010	013	012+014
BTMP	100	0	100	0	0	0	0	0	0	0	0
LCMNF	0	0	0	100	100	0	0	0	100	0	0
Water	900	9000	9900	9900	1150	8750	7.9e5	2.9e4	8.3e5	3e4	8e5
Recycled pulp								3233	3233	0	0
Packaging paper										3333	0

Table S2. Never-dried reinforced BTMP, 40% LCMNF.

	101	102	103	104	105	106	107	108	109	110	111
BTMP	100	0	60	40	40	0	0	60	0	60	60
LCMNF	0	0	0	0	0	40	0	40	0	40	40
CS	0	0	0	0	0	0	2.01	2.01	0	2.01	2.01
SiO₂	0	0	0	0	0	0	3.22	3.22	0	3.22	3.22
Water	900	3600	540	360	3960	3960	0	4500	4378	122	122
Total	1000	3600	600	400	4000	4000	5.23	4605	4378	227	227

Table S3. Never-dried reinforced BTMP, 50% LCMNF.

	101	102	103	104	105	106	107	108	109	110	111
BTMP	100	0	50	50	50	0	0	50	0	50	50
LCMNF	0	0	0	0	0	50	0	50	0	50	50
CS	0	0	0	0	0	0	2.52	2.52	0	2.52	2.52
SiO₂	0	0	0	0	0	0	4.02	4.02	0	4.02	4.02
Water	900	4500	450	450	4950	4950	0	5400	5278	122	122
Total	1000	4500	500	500	5000	5000	6.54	5507	5278	229	229

Table S4. Dried reinforced BTMP, 40% LCMNF.

	101	102	103	104	105	106	107	108	109	110	112	113	114
BTMP	100	0	60	40	40	0	0	60	0	60	60	60	0
LCMNF	0	0	0	0	0	40	0	40	0	40	40	40	0
CS	0	0	0	0	0	0	2.01	2.01	0	2.01	2.01	2.01	0
SiO₂	0	0	0	0	0	0	3.22	3.22	0	3.22	3.22	3.22	0
Water	900	3600	540	360	3960	3960	0	4500	4378	122	122	11	111
Total	1000	3600	600	400	4000	4000	5.2312	4605	4378	227	227	116	111

Table S5. Dried reinforced BTMP, 50% LCMNF.

	101	102	103	104	105	106	107	108	109	110	112	113	114
BTMP	100	0	50	50	50	0	0	50	0	50	50	50	0
LCMNF	0	0	0	0	0	50	0	50	0	50	50	50	0
CS	0	0	0	0	0	0	2.52	2.52	0	2.52	2.52	2.52	0
SiO₂	0	0	0	0	0	0	4.02	4.02	0	4.02	4.02	4.02	0
Water	900	4500	450	450	4950	4950	0	5400	5278	122	122	11	111
Total	1000	4500	500	500	5000	5000	6.539	5507	5278	229	229	118	111

S2. Energy balances

There are basically three kinds of operations along the whole process: heat transfer operations, momentum transfer operations in which mechanical energy can be supplied by means other than electric, and momentum transfer operations for which, considering the current state of the art, electricity seems mandatory.

For heat-driven drying, it is considered that: (i) LCMNFs exit the homogenizer at 40 °C, given the unavoidable dissipation of energy and the non-isothermic nature of the compression; (ii) the specific heat of water is 4.18 kJ/(kg K) up to 60 °C, 4.19 kJ/(kg K) from 60 to 80 °C, and 4.20 kJ/(kg K) from 80 to 100 °C; (iii) the enthalpy of vaporization is 2260 kJ/kg. Table S6 presents the results.

Table S6. Calculations of sensible and latent heat duty on the basis of 1 t of dry LCMNF-reinforced packaging paper.

Streams	Mass of water to be removed (t/t paper)	Sensible heat (MJ/t paper)	Latent heat (MJ/t paper)	Heat duty (MJ/t paper)
004-005	2.62	660	5932	6592
112-113	11.4	287	2576	2863

At a laboratory scale, pressing took place in three stages. Upscaling assumes the need of all those three stages, the same area/volume (or area/mass) ratio, and the same relative pressure.

The density of cellulosic suspensions can be calculated as the weighted average between the solid phase (~1500 kg/m³) and the liquid phase (1000 kg/m³). While pulp suspensions could be modeled as multiphase incompressible flows, density increases as water is removed from the pulp. This is taken into account in Tables S7 and S8.

Table S7. Mechanical energy balance for the dewatering of pulp boards with 40 wt.% LCMNFs.

Increment	Consistency (%)	Force (kN)	Relative pressure (kPag)	Water removed (kg)	Density (kg/m ³)	Unitary work (kJ/kg)	Total mass (kg)	Work (kJ)
0	1.82	0	0	0	1009.1		5507	
1	21.59	60	702	2639	1108.0	0.633	2868	2652
2	34.54	100	1170	1583	1172.7	0.997	1285	2071
3	45	150	1754	1056	1225	1.432	229	1084
			Total	5278				
							For 100 kg of reinforced pulp:	5807
							Per t of paper:	3484

Table S8. Mechanical energy balance for the dewatering of pulp boards with 50 wt.% LCMNFs.

Increment	Consistency (%)	Force (kN)	Relative pressure (kPag)	Water removed (kg)	Density (kg/m ³)	Unitary work (kJ/kg)	Total mass (kg)	Work (kJ)
0	5.26	0	0	0	1026.3		4605	
1	19.87	60	702	2189	1099.4	0.638	2416	2241
2	31.79	100	1170	1313	1159.0	1.009	1103	1775
3	45	150	1754	876	1225	1.432	227	952
			Total	4378				
							For 100 kg of reinforced pulp:	4968
							Per t of paper:	3726

The upscaling of pulpers, repulpers or blenders of other kinds is less straightforward. Once the Froude number is kept the same, as mentioned in the article, the angular velocity (N, rpm) can be easily calculated from the ratio between the lab-scale diameter and the up-scaled diameter, which in turn is given by geometrical relationships. Then, viscosity parameters, the ratio between the radius of the impeller and the radius of the vessel (which is also kept constant) and the type of stirrer were then used to find a suitable power number by means of publicly available empirical correlations, as cited in the article.

Table S9. Upscaling of mixers or blenders on the basis of a constant Froude number.

Stage	Plausible implementation	D of each (m)	N (rpm)	P (kW)	E per t paper (kWh)
Dilution (conventional)	5 units in parallel with a scale-up factor of 100	1.86	556	602	301
Dilution (40%)	2 units in parallel with a scale-up factor of 100	1.86	556	356	178
Dilution (50%)	3 units in parallel with a scale-up factor of 83	1.74	575	485	194
Blending - 1st step	3 units in parallel with a scale-up factor of 92, plus 3 units in series	1.8	566	546	246
Blending - 2nd step (+RA)		1.8	141	210	31.5
Redispersion (40%)	1 unit	1.14	1088	207	345
Redispersion (50%)	1 unit	0.88	1239	147	245

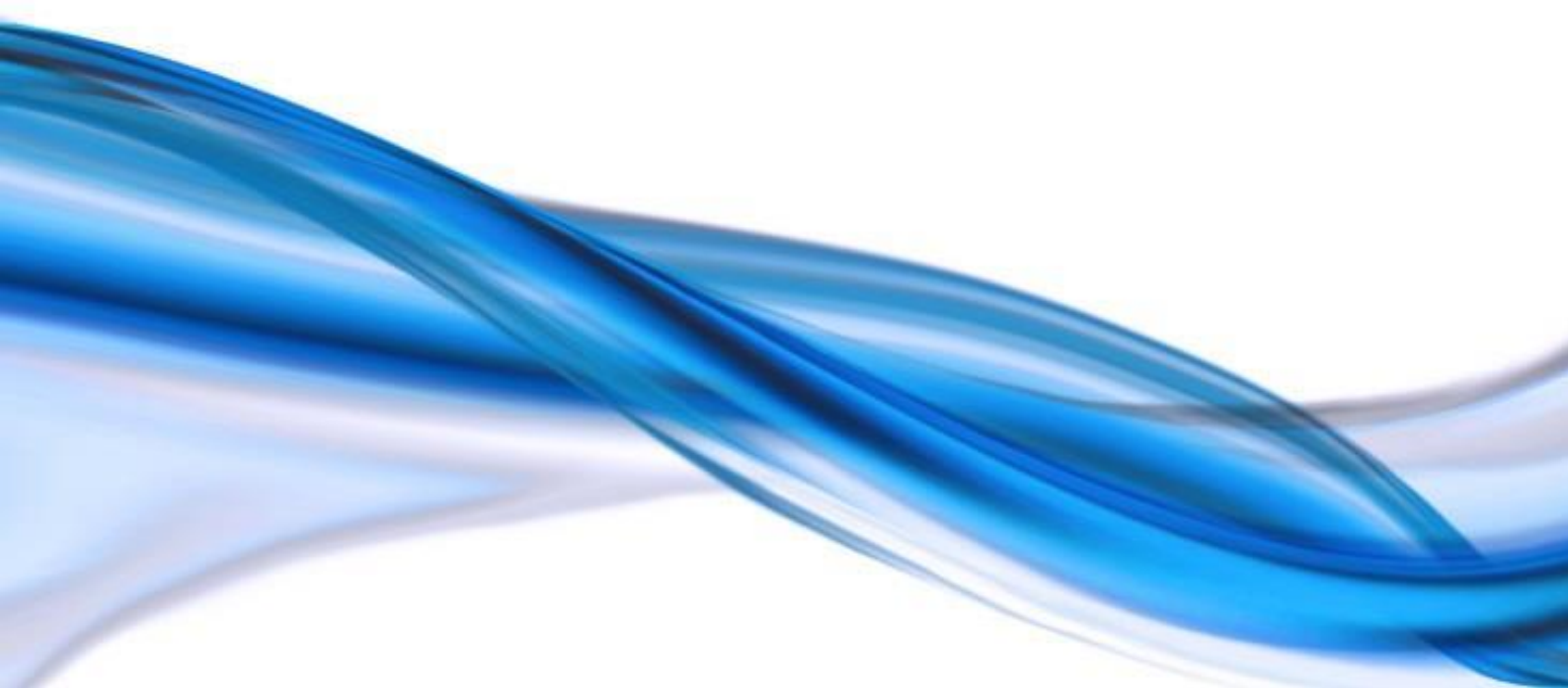
Balances to estimate CO₂ emissions caused by the LCMNF production site or the paper mill assume that both steam and electricity ultimately come from natural gas. Energy balances, then, depend not only the heat of combustion, but also of reasonable efficiency values for the boiler efficiency and the air blower efficiency in combined cycle facilities. Finally, for the economic and environmental assessment, the process was extended to one last, but not less important, stage: transportation.

Table S10 shows the data used to estimate CO₂ emissions in general.

Table S10. Data related to the energy requirements for estimating CO₂ emissions. LP: low pressure. NG: natural gas.

	Unit	Value	Per
Steam	GJ	1.698	1000 kg LP steam
NG	GJ	2.575	1000 kg LP steam
CO₂	kg	0.436	kWh
NG	Nm ³	0.084	kWh
CO₂	kg	5.190	m ³ NG
Ship fuel	L	60.74	km
CO₂	t	2.88	m ³ marine diesel
Diesel	L	38	100 km
CO₂	t	2.7	m ³ diesel

Discusión general de resultados



4. Discusión general de resultados

4.1 Caracterización de la materia prima (*artículos 2, 3 y 4*)

La pulpa de alto rendimiento utilizada en la presente tesis fue una pulpa termomecánica blanqueada de abeto (*Picea abies*), la cual fue abreviada como BTMP. La pulpa fue suministrada por Norske Skog Saugbrugs (Halden, Noruega). En el artículo 3 de la presente tesis se estudió su composición química, dando lugar a los resultados que se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Composición química de la pulpa BTMP

Celulosa (%)	Hemicelulosa (%)	Lignina Klason (%)	Lignina insoluble (%)	Extractivos (%)	Cenizas (%)
48,9 ± 0,4	20,5 ± 0,2	25,9 ± 0,2	3,4 ± 0,1	0,8 ± 0,1	0,5 ± 0,1

Se constata que la pulpa BTMP, aun habiendo sido sometida a una etapa de blanqueo, presenta un elevado contenido de lignina y hemicelulosa, cercano al 50%. Por lo contrario, la pulpa presentó un bajo contenido de celulosa en comparación con otras pulpas, como es el caso de las obtenidas mediante el proceso *kraft*. A título de ejemplo, en el artículo 3 se proporcionan datos bibliográficos de la composición química de una pulpa *kraft* de abeto no blanqueada [136] y una blanqueada [325]. En esta comparativa, se aprecia que el proceso *kraft* reduce drásticamente el contenido de lignina y hemicelulosa, siendo dicha reducción todavía más severa al añadir una etapa posterior de blanqueo.

Habitualmente, las pulpas de alto rendimiento comerciales, como la BTMP, se someten a secuencias de blanqueo para eliminar los grupos cromóforos y aumentar así la blancura de la pulpa. Estas etapas de blanqueo logran reducir el contenido de extractivos, sin embargo, su impacto sobre las macromoléculas de celulosa, hemicelulosa y lignina es mínimo. En efecto, Wang et al. [326] determinaron una composición química para la madera de abeto (*Picea abies*), siendo ésta muy similar a la de la pulpa BTMP.

La Tabla 2 recoge las características morfológicas y físicas más relevantes de la pulpa BTMP. La longitud y diámetro medio de las fibras de BTMP fueron de 1178 y 29,8 μm , respectivamente, unos valores situados en línea con los obtenidos en otras pulpas de madera blanda, y ligeramente por encima que en algunas pulpas de madera dura [122,327,328]. Por otro lado, el porcentaje de finos obtenido (51,9% en longitud) fue relativamente elevado en comparación con pulpas obtenidas mediante procesos *kraft*. Esto se debe al impacto causado por el proceso de desfibrado mecánico durante la fabricación de pulpas termomecánicas, generando en consecuencia una alta proporción de finos. El elevado contenido de finos podría justificar el valor ligeramente alto de °SR. En este contexto, los finos presentan mayor libertad de movimiento que las fibras y, por lo tanto, son capaces de bloquear más eficientemente el paso de agua a

través de la pulpa, disminuyendo su capacidad de drenaje. Igualmente, los finos, debido a su reducido tamaño, presentan una superficie específica (SSA) mayor que las fibras, lo que a su vez contribuye a la retención de agua.

Tabla 2. Propiedades morfológicas y físicas de la pulpa BTMP

	Propiedad	Valor
Morfología	Longitud media, l^F	$1178 \pm 42 \mu\text{m}$
	Diámetro medio, d^F	$29,8 \pm 0,2 \mu\text{m}$
	Relación de aspecto, (l^F / d^F)	39,5
	Porcentaje de finos (% en longitud), f_l	$51,9 \pm 1,1$
	Porcentaje de finos (% en peso), f_p	$12,0 \pm 0,9$
Propiedades físicas	Grado de polimerización, DP	3250 ± 93
	Superficie específica con Rojo Congo, SSA_{CR}	$2,87 \pm 0,12 \text{ m}^2/\text{g}$
	Superficie específica con PolyDADMAC, $SSA_{PolyDADMAC}$	$1,64 \text{ m}^2/\text{g}$
	Demanda catiónica, CD	$56,3 \mu\text{eq}/\text{g}$
	Contenido de grupos carboxilos, CC	$45,7 \mu\text{eq COO}^-/\text{g}$
	<i>Water Retention Value</i> , WRV	$0,29 \text{ g H}_2\text{O}/\text{g}$
	Grado Schopper-Riegler, °SR	21,5

Atendiendo a la mayor SSA de los finos, cabe esperar que la BTMP posea una SSA elevada. En la Tabla 2 se aprecia que la SSA determinada mediante la adsorción con Rojo Congo (SSA_{CR}) fue de $2,87 \text{ m}^2/\text{g}$, mientras que a partir de la adsorción con PolyDADMAC ($SSA_{PolyDADMAC}$) se obtuvo una SSA ligeramente inferior, de $1,64 \text{ m}^2/\text{g}$. Las diferencias entre ambos métodos de determinación de la SSA eran en parte esperables pues, según se ha comentado anteriormente, la molécula de CR posee una capacidad de difusión mayor que la macromolécula de PolyDADMAC. Cabe destacar que las fibras lignocelulósicas son materiales altamente porosos, especialmente en medio acuoso. Esto les confiere una elevada SSA interna a la cual pueden tener accesos adsorbentes de bajo peso molecular como el CR. En este sentido, el valor de SSA puede diferir en función del adsorbente que se utilice para su determinación. No solo eso, sino que las condiciones a las cuales se lleve a cabo esta adsorción también tendrán un efecto sobre el estado de la molécula de adsorbente. Estos aspectos se discuten en mayor profundidad en los subsecuentes apartados de la presente tesis doctoral.

4.2 Pretratamiento mecánico

4.2.1 Pretratamiento mecánico con pila Valley (*artículos 3 y 4*)

Previamente el proceso de homogenización a alta presión (HPH), la pulpa BTMP fue sometida a un pretratamiento mecánico con pila Valley, aplicando tiempos de refinado de 50, 60, 100 y 150 min. Los efectos del pretratamiento sobre la pulpa BTMP se muestran en la Tabla

3, donde también se indica, de forma cualitativa, la aptitud de las fibras al proceso de HPH, esto es, sin obturar las cámaras de presión ni los canales del equipo.

Tabla 3. Efecto del pretratamiento con pila Valley sobre la pulpa BTMP

Pila Valley (min)	0 ¹	50 ¹	60 ²	100 ¹	150 ¹
l ^F (μm)	1178 ± 42	1064 ± 32	821 ± 34	790 ± 51	682 ± 29
d ^F (μm)	29,8 ± 0,2	28,8 ± 0,1	28,9 ± 0,8	28,5 ± 0,2	28,6 ± 0,3
f _i (%)	51,9 ± 1,1	59,0 ± 0,5	62 ± 2	65,2 ± 1,3	79,5 ± 0,8
f _p (%)	12,0 ± 0,9	24,6 ± 1,9	-	31,8 ± 2,2	40,6 ± 1,3
DP	3250 ± 93	3150 ± 51	-	2690 ± 94	2540 ± 71
SSA _{CR} (m ² /g)	2,9 ± 0,1	6,7 ± 0,1	-	12,5 ± 0,2	16,0 ± 0,2
SSA _{PolyDADMAC} (m ² /g)	1,6	4,1	-	9,8	14,2
CD (μeq/g)	56,3 ± 1,6	72,4 ± 2,3	-	109,5 ± 2,4	137,6 ± 3,0
Tendencia de obturación en el HPH	Alta	Media	Baja	Baja	Nula

¹Resultados correspondientes al artículo 3

²Resultados correspondientes al artículo 4

Se observa que el pretratamiento con pila Valley redujo eficazmente la longitud media de las fibras desde 1178 μm hasta 682 μm tras aplicar 150 min de refinado, lo cual representa una reducción del 42%. La reducción de la longitud de las fibras con el tiempo de refinado presentó una respuesta prácticamente lineal y, a medida que se incrementó el efecto de corte, la aptitud al proceso de HPH se vio favorecida. Tras el estudio cualitativo, se estableció que 60 min de pretratamiento se correspondía con el mínimo aceptable para poder homogenizar correctamente las pulpas, pues la tendencia de obturación del HPH se consideró baja en este punto. Por lo contrario, aplicando un pretratamiento de 150 min se consiguió eliminar por completo el fenómeno de obturación. Consecuentemente, se seleccionaron dos pretratamientos, uno menos severo a 60 min (artículo 4), y otro más intenso a 150 min (artículo 3), como etapas previas al proceso de HPH. Una duración similar de 180 min en la pila Valley fue aplicada por Spence et al. [125] en una pulpa termomecánica de madera blanda.

El efecto de corte producido por la pila Valley sobre las fibras se vio igualmente reflejado en una disminución del grado de polimerización (DP), desde 3250 (inicial) hasta 2540 (150 min). La longitud de las fibras decreció linealmente con el DP con un coeficiente de correlación de R² = 0,993. Por otro lado, el diámetro medio de las fibras no se vio significativamente afectado por el pretratamiento, constatando el efecto de corte de la pila Valley. El refinado con pila Valley incrementó notablemente la proporción de finos hasta un 40,6% en peso (79,5% en longitud) a 150 min. El mayor contenido de finos, juntamente con otros cambios morfológicos, repercutieron en la SSA de la pulpa. La SSA_{CR} incrementó desde 2,87 hasta 16,01 m²/g mientras los valores de SSA_{PolyDADMAC} fueron ligeramente inferiores. El incremento en la SSA provocó que la CD de las muestras refinadas aumentara desde 56,3 hasta 137,6 μeq/g. De hecho, ambos parámetros, CD y SSA_{CR}, evolucionaron linealmente con los distintos tiempos de refinado, con un coeficiente de correlación de R² = 0,9876.

4.2.2 Pretratamiento mecánico con molino PFI (*artículos 1 y 2*)

En los artículos 1 y 2 de la presente tesis se optó por un pretratamiento con molino PFI, en lugar de pila Valley. En este caso, los efectos del pretratamiento con molino PFI se evaluaron a intensidades de 0, 5000, 10000, 20000, y 30000 rev. Los efectos producidos sobre la pulpa BTMP se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4. Efecto del pretratamiento con molino PFI sobre la pulpa BTMP

Molino PFI (rev.)	0	5000	10000	20000	30000
l^F (μm)	1178 \pm 42	847 \pm 35	664 \pm 51	601 \pm 29	519 \pm 25
d^F (μm)	29,8 \pm 0,2	28,9 \pm 0,1	28,8 \pm 0,1	29,1 \pm 0,2	29,4 \pm 0,2
f_i (%)	51,9 \pm 1,1	68,4 \pm 2,1	72,5 \pm 1,6	79,2 \pm 1,9	81,7 \pm 1,4
f_p (%)	12,0 \pm 0,9	27,0 \pm 0,9	38,0 \pm 0,6	48,7 \pm 1,9	59,3 \pm 1,2
WRV (g/g)	0,29	0,72	1,11	1,30	1,48
SSA_{CR} (m^2/g)	2,9 \pm 0,1	10,4 \pm 0,1	15,9 \pm 0,2	19,4 \pm 0,5	22,1 \pm 0,3
CD ($\mu\text{eq}/\text{g}$)	56,3 \pm 1,6	95,5 \pm 3,3	124,5 \pm 2,6	140,9 \pm 1,4	154,1 \pm 2,0
$^{\circ}\text{SR}$	21,5	58,5	77,8	91,3	95,5
Tendencia de obturación en el HPH	Alta	Media	Baja	Nula	Nula

De un modo similar al observado con la pila Valley, el pretratamiento con molino PFI redujo considerablemente la longitud media de las fibras desde 1178 hasta 519 μm (30 mil rev.). Las fibras presentaron una buena predisposición al proceso de HPH a partir de 10000 rev. Generalmente, al menos en pulpas *kraft*, el pretratamiento con pila Valley suele impartir un efecto de corte mayor que el molino PFI [113]. No obstante, la alta proporción de lignina en las fibras termomecánicas incrementa su rigidez, haciéndolas altamente susceptibles al corte y proporcionando un efecto de corte efectivo en ambos equipos de refinado. La Figura 20 proporciona una distribución de longitudes a cada intensidad de refinado.

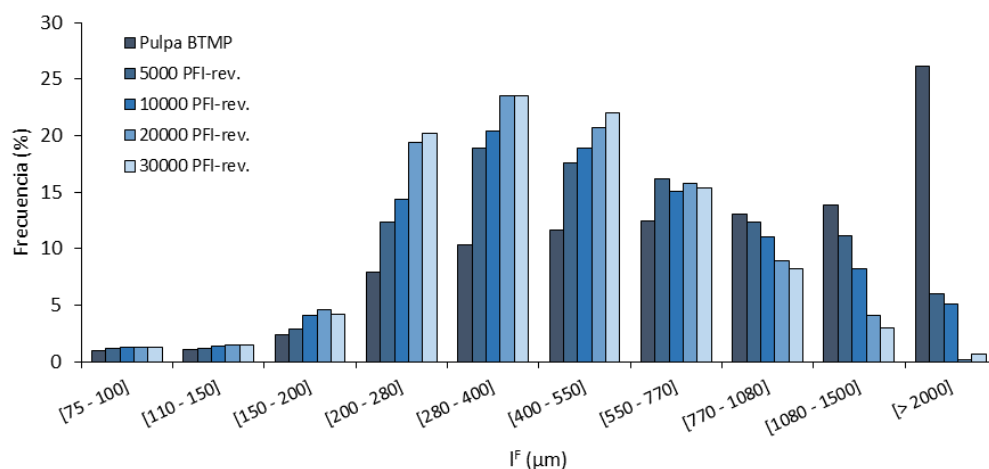


Figura 20. Distribución por rango de longitudes en las muestras pretratadas con molino PFI

Se observa que la pulpa BTMP inicial contiene un alto porcentaje de fibras, aproximadamente un 25%, en un rango de longitud superior a 2000 μm . Asimismo, el proceso de refinado desplazó la campana hacia rangos de longitud inferiores entre 200 y 770 μm . El diámetro medio de las fibras no se vio significativamente afectado por el refinado con molino PFI, observando incluso un ligero aumento desde 28,9 μm (5000 rev.) hasta 29,4 μm (30000 rev.). Este incremento podría atribuirse al hinchamiento de las fibras a causa de su fibrilación interna. Brevemente, la fibrilación interna se define como el reemplazamiento de los enlaces intermoleculares fibra-fibra por enlaces fibra-agua, lo cual aumenta la capacidad de hidratación de las fibras y provoca su hinchamiento (*swelling*). Dicha capacidad de hidratación de las fibras puede evaluarse a través del parámetro *Water Retention Value* (WRV). De hecho, varios autores han sugerido el uso del parámetro WRV como medida indirecta de la fibrilación interna de las fibras [251,329]. En la Tabla 4 se aprecia que el WRV incrementó durante el pretratamiento mecánico desde 0,29 (inicial) hasta 1,48 (30000 rev.), sugiriendo la fibrilación interna de las muestras refinadas. Cabe destacar que la debilitación de los enlaces intermoleculares debido a la fibrilación interna puede favorecer también la desestructuración mecánica de las fibras en el HPH.

El refinado con molino PFI, al igual que con pila Valley, generó elevadas cantidades de finos, alcanzando un porcentaje del 59,3% en peso a 30000 rev. La alta proporción de finos generada durante el refinado mecánico disminuyó considerablemente la capacidad de drenaje de la pulpa, alcanzando valores $^{\circ}\text{SR}$ superiores a 90. Igualmente, la alta proporción de finos y mayor estado de fibrilación interna y externa contribuyó a la SSA y CD de la pulpa. La relación entre la SSA_{CR} y CD en las pulpas pretratadas con pila Valley y molino PFI se aprecia en la Figura 21.

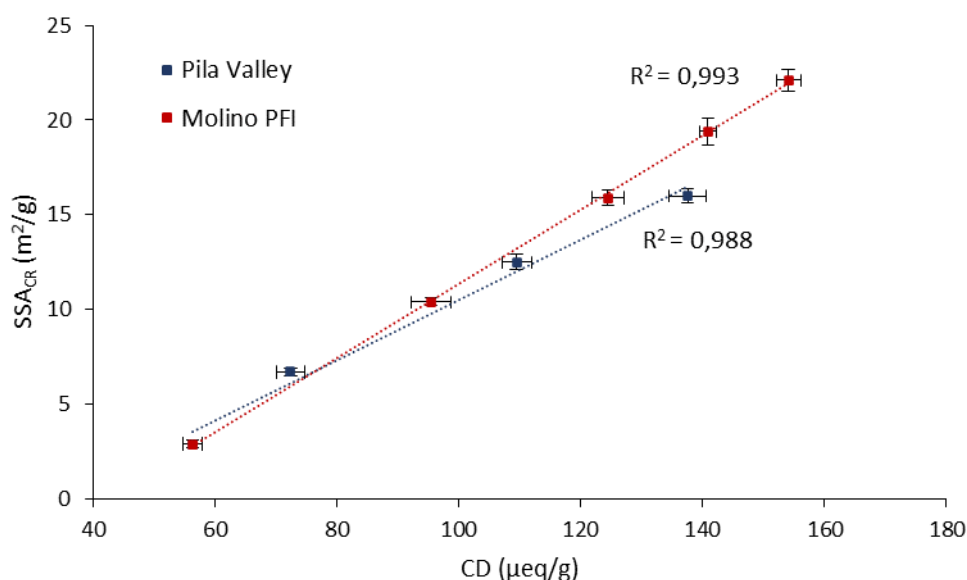


Figura 21. Evolución de la SSA_{CR} con la CD para las pulpas refinadas con molino PFI y pila Valley

La Figura 21 confirma la correlación entre la SSA_{CR} y CD en las pulpas pretratadas con pila Valley y molino PFI. Se observa además que, para un mismo valor de CD, la pulpa refinada con

molino PFI posee una mayor SSA_{CR} . Esta diferencia podría atribuirse a un mayor grado de fibrilación interna en las pulpas refinadas con molino PFI, permitiendo una difusión más eficaz del CR a través de la estructura de la fibra. De hecho, se acepta que el PFI pueda tener un impacto mayor sobre la fibrilación interna que la pila Valley [113]. Considerando la buena correlación entre la SSA y CD en las pulpas pretratadas, el siguiente apartado desarrolla un estudio en profundidad basado en la determinación numérica de la SSA a partir de los valores de CD. Además de mantener una estrecha correlación con la SSA, la CD incrementa linealmente con el °SR ($R^2 = 0,988$), WRV ($R^2 = 0,998$) y porcentaje de finos ($R^2 = 0,975$).

4.2.3 Estimación de la SSA de las pulpas refinadas (*artículo 2*)

Durante el análisis de la CD, una fracción del PolyDADMAC consumido se adsorbe superficialmente mediante fuerzas de Van der Waals sobre los grupos hidroxilos (-OH) de la fibra, mientras el resto del polielectrolito interactúa iónicamente (ion-dipolo) con los grupos carboxilos (COO⁻). Entonces, la diferencia entre la CD y grupos carboxilos corresponderá a la cantidad de PolyDADMAC adsorbido físicamente sobre las fibras. Conociendo la superficie ocupada por una macromolécula de PolyDADMAC, se podrá estimar la SSA de la muestra. Los mecanismos de interacción entre el PolyDADMAC y la fibra se han discutido anteriormente en la Figura 17.

El peso molecular del PolyDADMAC juega un papel determinante en su grado de interacción con las fibras. En un reciente trabajo desarrollado por Zhang et al. [286], se evaluó la influencia del peso molecular del PolyDADMAC en su capacidad de difusión a través de la estructura de las fibras. Los autores sugirieron que los PolyDADMAC con peso molecular superiores a 100 kDa, como en el presente caso (107 kDa), interactúan únicamente con la superficie más externa de la fibra. Por lo contrario, los PolyDADMAC de peso molecular inferiores a 15 kDa, u otros adsorbentes de bajo peso molecular, como por ejemplo el CR, presentan una capacidad de difusión mayor a través de la estructura interna de las fibras. Por ejemplo, la molécula de CR, con un peso molecular de 696,7 Da, puede alcanzar dimensiones de poro de entre 40 y 45 Å de diámetro [330]. La capacidad de difusión del adsorbente en función de su peso molecular se sustenta en la teoría de difusión *Fickiana* o *pseudo-Fickiana*, la cual concuerda con que el coeficiente de difusión es inversamente proporcional al radio hidrodinámico del soluto (adsorbente) y, hasta cierto punto, de su peso molecular [331]. Cabe destacar que el CR presenta una fuerte afinidad por las fibras lignocelulósicas y por este motivo puede utilizarse para la determinación de la SSA. De un modo similar al PolyDADMAC, el CR interactúa iónicamente (ion-dipolo) a través de sus grupos sulfonato, amino y azo, con los grupos hidroxilos de la fibra [332]. Se asume entonces que la principal diferencia entre el PolyDADMAC y CR en cuanto su capacidad de adsorción recae en los diferentes pesos moleculares.

El hecho que el PolyDADMAC de alto peso molecular pueda adsorberse únicamente en las superficies más externas de las fibras no necesariamente debe ser visto como un inconveniente. Tradicionalmente, en sectores como el papelero, los polielectrolitos de alto peso molecular (p. ej., PolyDADMAC, CPAM) se han empleado para evaluar la carga superficial de las fibras, lo cual

es de especial interés en procesos de drenaje, retención de partículas coloidales y floculación de las fibras, entre otros [276,333]. De este modo, la determinación de la SSA mediante PolyDADMAC podría proporcionar una aproximación más exacta de los grupos hidroxilos y carboxilos realmente disponibles en la superficie de las microfibras, los cuales serán los encargados de interactuar con otras fibras [334,335].

La Tabla 5 muestra la demanda catiónica (CD) y contenido de grupos carboxilos (CC) de las muestras refinadas con molino PFI. A partir de la diferencia entre ambos parámetros, se define la cantidad de PolyDADMAC adsorbido superficialmente y, seguidamente, se estima la SSA de las fibras ($SSA_{PolyDADMAC}$). Los valores obtenidos son comparados con los determinados mediante la adsorción con Rojo Congo (SSA_{CR}).

Tabla 5. Superficie específica de las fibras (SSA) calculada mediante la adsorción con Rojo Congo (SSA_{CR}) y PolyDADMAC ($SSA_{PolyDADMAC}$)

Molino PFI (rev.)	0	5000	10000	20000	30000
CD ($\mu\text{eq/g}$)	56,3 \pm 1,6	95,5 \pm 2,7	124,5 \pm 2,6	140,9 \pm 1,4	154,1 \pm 2,0
CC ($\mu\text{eq COO}^-/\text{g}$)	45,7 \pm 0,9	48,5 \pm 1,2	44,6 \pm 2,5	46,9 \pm 2,2	45,0 \pm 2,8
PolyDADMAC adsorbido ($\mu\text{eq/g}$)	10,6	47,0	79,9	94,0	109,1
$SSA_{PolyDADMAC}$ (m^2/g)	1,6	7,3	12,4	14,6	16,9
SSA_{CR} (m^2/g)	2,9 \pm 0,1	10,4 \pm 0,6	15,9 \pm 0,2	19,4 \pm 0,5	22,1 \pm 0,3
$SSA_{CR} - SSA_{PolyDADMAC}$ (m^2/g)	1,3	3,1	3,5	4,8	5,2

Tal y como se ha hipotetizado anteriormente, los valores de SSA_{CR} son ligeramente superiores a los de $SSA_{PolyDADMAC}$ debido a la mayor capacidad de difusión de la molécula de CR, lo cual provoca que esta pueda interactuar con cargas a las cuales el PolyDADMAC no tiene acceso. Adicionalmente, se observa que la diferencia entre los valores de SSA_{CR} y $SSA_{PolyDADMAC}$ incrementa con la intensidad del refinado mecánico. Esto podría deberse a un mayor estado de fibrilación interna de las fibras, lo cual favorecería únicamente la difusión del CR a través de ellas. Por lo contrario, la adsorción del PolyDADMAC no se vería significativamente afectada por un mayor grado de fibrilación interna, pues la capacidad de difusión del polielectrolito se considera muy limitada. En este caso, el incremento en la $SSA_{PolyDADMAC}$ se explicaría por un mayor contenido de finos y fibrilación superficial de las fibras. Se podría considerar, hasta cierto punto, que el grado de fibrilación interna justifica las diferencias entre los valores de SSA_{CR} y $SSA_{PolyDADMAC}$. La Figura 22 muestra que la diferencia entre los valores de SSA_{CR} y $SSA_{PolyDADMAC}$ se corresponde linealmente con el parámetro WRV ($R^2 = 0,9726$) que, como se ha comentado anteriormente, se considera un buen indicador de la fibrilación interna.

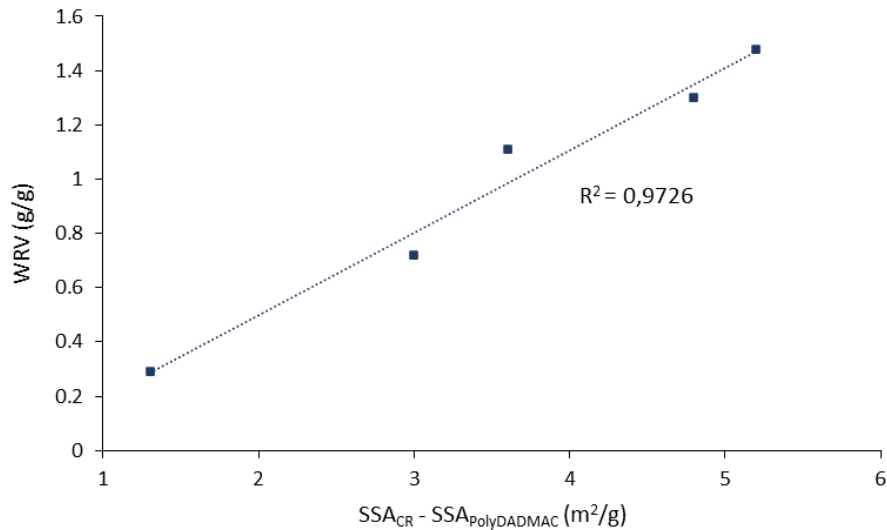


Figura 22. Evolución del WRV con la diferencia entre la SSA_{CR} y SSA_{PolyDADMAC}

Anteriormente se ha comentado que los finos, debido a su tamaño reducido, contribuyen más que las fibras a la SSA de las muestras refinadas. En este sentido, se realizó un estudio para evaluar la SSA de fibras y finos, por separado, y su evolución a través del refinado. Por este motivo, se clasificaron los finos y las fibras, diluyendo las muestras hasta un 1% de consistencia, y seguidamente filtrando la suspensión a través de una malla metálica núm. 200 (75 μ m) y un equipo Bauer McNett. Se consideraron finos aquellas partículas que pasaron a través de la malla. Posteriormente, se determinó la SSA de fibras y finos mediante los métodos de adsorción con CR y PolyDADMAC, para cada tiempo de refinado. Los resultados se muestran en la Figura 23.

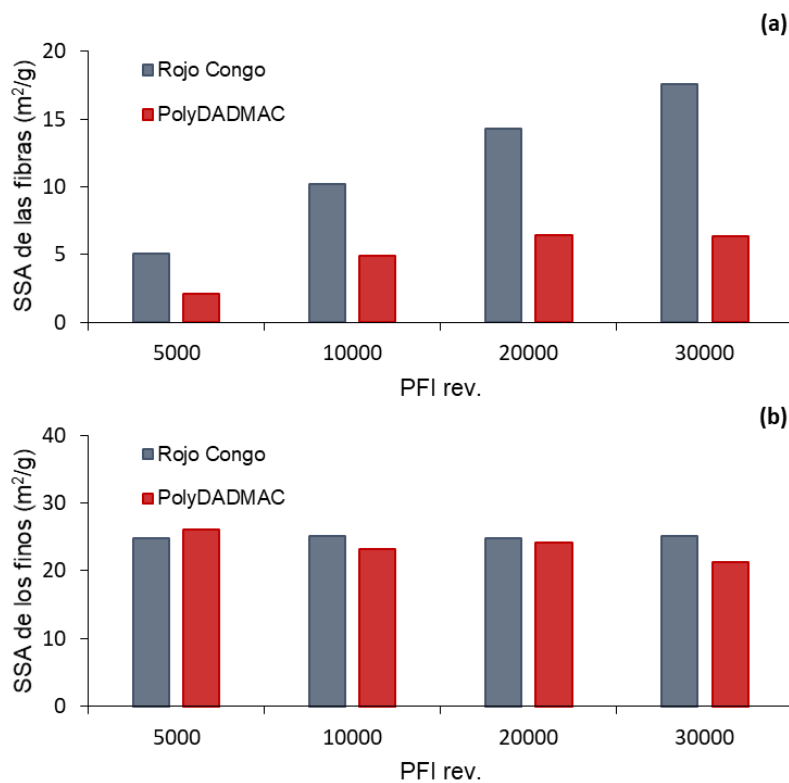


Figura 23. Superficie específica de las fibras (a) y finos (b)

Según muestra la Figura 23, la SSA de las fibras aumentó progresivamente con el refinado mecánico, siendo estos incrementos más pronunciados mediante la adsorción con CR (5 – 17 m²/g) que con PolyDADMAC (2 – 6 m²/g). En cualquier caso, la SSA de los finos (22 – 25 m²/g) fue superior que la SSA de las fibras, lo cual justificaría que una mayor cantidad de finos incrementa la SSA de la pulpa. No obstante, contrariamente a la tendencia observada en las fibras, la SSA de los finos permaneció casi invariable a través de las distintas etapas de refinado, y diferentes métodos de adsorción. Solamente en el caso de las fibras se apreció la influencia del PolyDADMAC y CR en los valores de SSA. Este comportamiento podría atribuirse a la capacidad de difusión del adsorbente en función, no solamente de su propio tamaño, sino también del tamaño del adsorbato. En la Figura 24 se proponen de forma esquematizada los mecanismos de adsorción y difusión del CR y PolyDADMAC en fibras y finos, respectivamente.

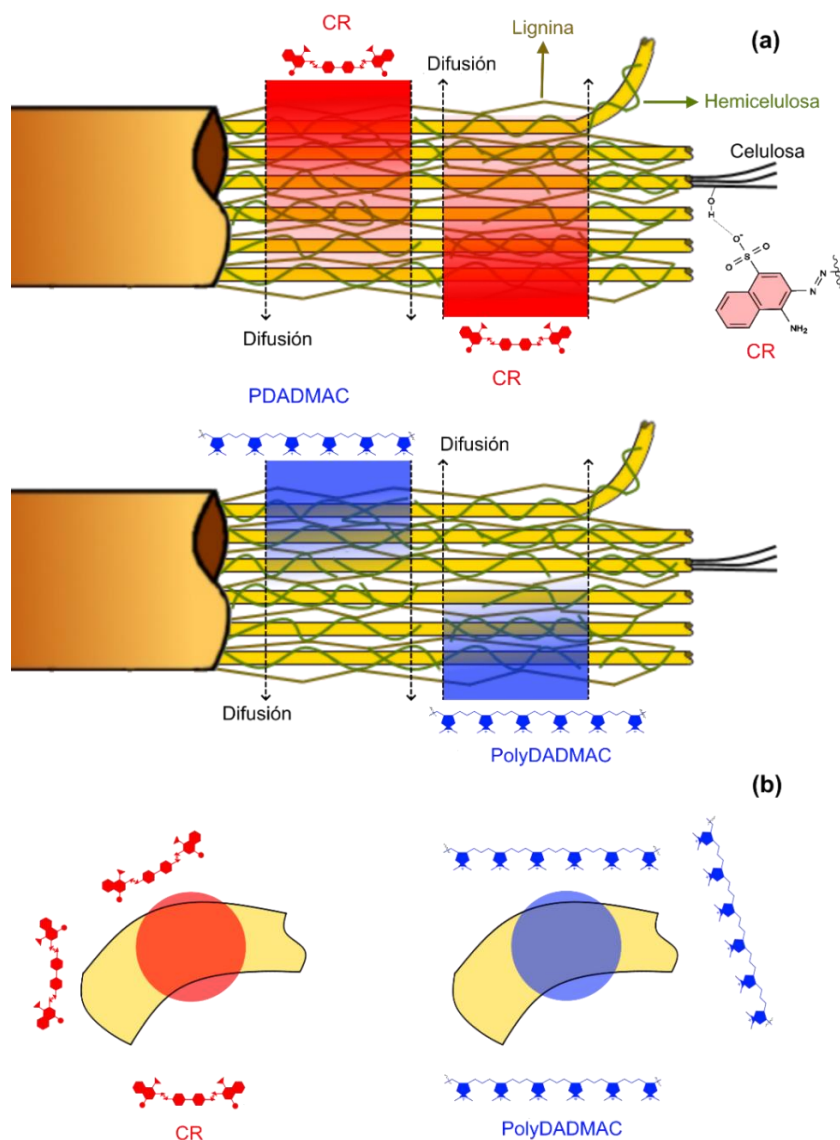


Figura 24. Esquema representativa y simplificada de la difusión del CR y PolyDADMAC a través de la estructura de fibras (a) y finos (b) [281]

En el caso de las fibras, se asumió una estructura cilíndrica, donde la difusión del adsorbente (CR o PolyDADMAC) es exclusivamente radial (una dimensión) [336,337], por lo cual el peso molecular del adsorbente será clave en su capacidad de difusión y penetración (Figura 24.a). Consecuentemente, la molécula de CR, con un tamaño menor que la cadena de PolyDADMAC, podrá difundirse más eficazmente a través de la estructura de la fibra. Además, a medida que incrementa la fibrilación interna debido el refinado, esto contribuye más a la difusión del CR y ensancha las diferencias entre la SSA_{CR} y $SSA_{PolyDADMAC}$. Por lo contrario, los finos poseen un tamaño significativamente menor que las fibras y, en este caso, la difusión puede ocurrir en más direcciones, no solo radialmente. Esto provoca que el peso molecular del adsorbente tenga una influencia menor sobre la cantidad que interaccione con el adsorbato. Por este motivo, el consumo de ambos adsorbentes, PolyDADMAC y CR, puede ser similar al aplicarse sobre finos.

Cabe recalcar que la presencia de lignina y hemicelulosa en fibras de alto rendimiento puede actuar reduciendo la porosidad de las fibras, mientras que en pulpas químicas, la eliminación de las respectivas fracciones de lignina y hemicelulosa puede dar lugar a mayores porosidades [338]. Consecuentemente, cabría esperar que el CR se difundiera más eficazmente en pulpas químicas, generando mayores diferencias entre ambos métodos de adsorción.

Otros factores, como por ejemplo el pH y conductividad, pueden afectar a la capacidad de adsorción del PolyDADMAC. Dichos efectos se obvian a escala de laboratorio, pues la CD se determina en condiciones de pH neutro y en medio desionizado. No obstante, en circuitos industriales estas condiciones pueden variar. Por ejemplo, en el proceso productivo de papel el pH puede oscilar entre 5 y 9. Por otro lado, las agua de proceso pueden contener ciertas especies residuales que afecten a la conductividad del medio [121]. Por este motivo, se estudiaron los posibles cambios en la CD de la pulpa BTMP en función del pH (pH de 5, 7 y 9) y conductividad (0, 0,01, 0,05 y 0,1 M de NaCl). Los resultados se muestran en la Figura 25.

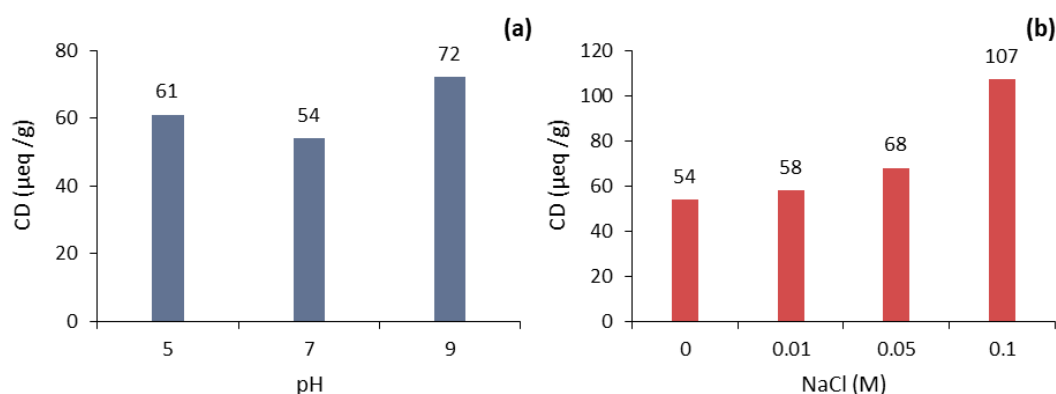


Figura 25. Influencia del pH (a) y concentración de NaCl (b) en la CD de la pulpa BTMP

La Figura 25.a muestra una variación de la CD desde 54 µeq/g (pH 7) hasta 61 µeq/g (pH 5) y 72 µeq/g (pH 9), respectivamente. Esto indica que, en condiciones ácidas y básicas, la cantidad de PolyDADMAC consumido es mayor que a pH neutro. Esto ocurre en base a fenómenos como el hinchamiento de las fibras (*swelling*) a pH básico y ácido, provocando una mayor exposición de la estructura de la fibra y facilitando la difusión del PolyDADMAC a través de ella.

Adicionalmente, los valores de CD en medio básico son ligeramente superiores que en medio ácido. Esto podría deberse a una mayor polarización de los grupos hidroxilos de las fibras en medio básico, incrementando así su atracción por el amonio cuaternario del PolyDADMAC. Por otro lado, los valores de CD aumentan con la conductividad del medio (expresada como un incremento en la concentración de NaCl), según muestra la Figura 25.b. Se sugiere que un incremento en la fuerza iónica del medio podría disminuir la rigidez de la cadena de PolyDADMAC (considerada rígida en medio desionizado). En este contexto, la macromolécula de PolyDADMAC podría pasar de un estado de barra rígida a un enrollamiento aleatorio a medida que incrementa la conductividad del medio, disminuyendo su longitud de persistencia y su superficie efectiva [290]. En este escenario, es de esperar que se adsorba una mayor cantidad de polielectrolito por una misma unidad de superficie. Es posible también que, al arrugarse la cadena de PolyDADMAC, existan ciertas partes de ella que no estén en contacto directo con la superficie de la fibra, alejándonos de la suposición de una adsorción monocapa. Por este motivo, a medida que aumenta la concentración de sal también lo hace la cantidad de PolyDADMAC adsorbido.

4.3 Homogenización a alta presión (HPH)

Las pulpas seleccionadas para el proceso de HPH fueron las pretratadas con pila Valley a 60 y 150 min, y con molino PFI a 10, 20 y 30 mil rev. La Tabla 6 proporciona una nomenclatura para cada muestra homogenizada en función del pretratamiento (especificando equipo e intensidad) y tratamiento (número de pasadas y presión por el HPH).

Las secuencias de HPH establecidas se basaron en un incremento progresivo en el número de pasadas (entre 1 y 12 pasadas) y presión (entre 300 y 900 bar), durante el cual parte de la muestra fue extraída en diferentes estadios para su caracterización. El motivo por el cual se aplicó un secuencia progresiva de HPH fue evitar el deterioro o damnificación de las fibrillas, lo cual puede ocurrir al someterlas repentinamente a elevadas presiones [339]. Por otro lado, se consideró relevante aplicar secuencias de HPH similares a las distintas pulpas pretratadas con el objetivo de comparar las prestaciones y propiedades finales en función del pretratamiento aplicado. Solamente en la pulpa pretratada con pila Valley a 60 min no se mantuvo la misma secuencia de homogenización que en las otras pulpas, pues en este caso no se alcanzaron las 6 pasadas a 900 bar en el HPH. La pulpa pretratada a 60min con pila Valley corresponde al artículo 4 de la presente tesis. En los artículos anteriores (artículo 1 y artículo 3) se observó que la aplicación de 6 pasadas a 900 bar por el HPH no era necesaria en términos técnicos y energéticos, siendo suficiente 3 pasadas a 900 bar.

Las suspensiones derivadas del proceso de HPH presentaron una gran heterogeneidad morfológica, con presencia de micro y nanofibras. En ningún caso el rendimiento de nanofibrilación superó el 50%, considerando oportuno denominar los materiales obtenidos como micro/nanofibras lignocelulósicas (LCMNF).

Tabla 6. Nomenclatura utilizada para la designación de las LCMNF

Pretratamiento	Intensidad del pretratamiento	núm. de pasadas por el HPH			Nomenclatura utilizada	Artículo referenciado
		300 bar	600 bar	900 bar		
Pila Valley (PV)	60 min	3	0	0	LCMNF_PV60_300	Artículo 4
		3	1	0	LCMNF_PV60_310	
		3	3	0	LCMNF_PV60_330	
		3	3	1	LCMNF_PV60_331	
		3	3	3	LCMNF_PV60_333	
Pila Valley (PV)	150 min	3	0	0	LCMNF_PV150_300	Artículo 3
		3	3	0	LCMNF_PV150_330	
		3	3	3	LCMNF_PV150_333	
		3	3	6	LCMNF_PV150_336	
Molino PFI (MP)	10000 rev.	3	0	0	LCMNF_MP10_300	
		3	3	0	LCMNF_MP10_330	
		3	3	3	LCMNF_MP10_333	
		3	3	6	LCMNF_MP10_336	
Molino PFI (MP)	20000 rev.	3	0	0	LCMNF_MP20_300	Artículo 1
		3	3	0	LCMNF_MP20_330	
		3	3	3	LCMNF_MP20_333	
		3	3	6	LCMNF_MP20_336	
Molino PFI (MP)	30000 rev.	3	0	0	LCMNF_MP30_300	
		3	3	0	LCMNF_MP30_330	
		3	3	3	LCMNF_MP30_333	
		3	3	6	LCMNF_MP30_336	

4.3.1 Producción de LCMNFs mediante pretratamiento con pila Valley (artículos 3 y 4)

En este apartado se evalúan las LCMNFs producidas mediante pretratamiento con pila Valley y HPH. Cabe recalcar que el proceso de HPH se realizó diluyendo las fibras pretratadas a una consistencia del 1%. La Tabla 7 proporciona una caracterización completa de las LCMNFs en base a parámetros como el rendimiento de nanofibrilación (η), demanda catiónica (CD), transmitancia a 600 nm (T_{600nm}), *Water Retention Value* (WRV), y superficie específica con Rojo Congo (SSA_{CR}).

Tabla 7. Propiedades de las LCMNFs (pretratamiento con pila Valley)

LCMNF	η (%)	T_{600nm} (%)	CD ($\mu\text{eq/g}$)	WRV (g H ₂ O/g)	SSA _{CR} (m ² /g)
LCMNF_PV60_300	2,9 ± 0,3	4,1 ± 0,1	156 ± 2	1,28 ± 0,12	-
LCMNF_PV60_310	6,0 ± 0,4	4,7 ± 0,2	173 ± 3	1,35 ± 0,09	-
LCMNF_PV60_330	11,6 ± 0,4	7,0 ± 0,1	185 ± 1	1,43 ± 0,10	-
LCMNF_PV60_331	15,6 ± 0,3	9,7 ± 0,0	199 ± 2	1,69 ± 0,05	-
LCMNF_PV60_333	20,6 ± 0,6	11,9 ± 0,1	214 ± 2	2,23 ± 0,05	-
LCMNF_PV150_300	4,6 ± 0,3	3,8 ± 0,0	179 ± 6	1,5 ± 0,1	117,8
LCMNF_PV150_330	11,9 ± 0,3	8,1 ± 0,1	205 ± 4	1,8 ± 0,1	134,4
LCMNF_PV150_333	24,1 ± 0,2	14,5 ± 0,1	233 ± 2	2,6 ± 0,2	145,2
LCMNF_PV150_336	28,6 ± 0,4	17,2 ± 0,2	240 ± 3	3,1 ± 0,1	150,3

El rendimiento de nanofibrilación (η) aumentó con el número de pasadas y presión a través del HPH. Para las muestras pretratadas a 150 min con pila Valley, se alcanzó un rendimiento de nanofibrilación del 28,6% en el último estadio de HPH, mientras que, en aquellas muestras pretratadas a 60 min, el rendimiento de nanofibrilación se situó en un máximo de 20,6%. En términos generales, aquellas pulpas pretratadas a 150 min presentaron un rendimiento de nanofibrilación mayor, en un mismo estadio de HPH, que aquellas pretratadas a 60 min. En general, los rendimientos de nanofibrilación no superaron el 30%, lo cual contrasta con otros grados de CNFs obtenidos mediante pretratamientos enzimáticos o TEMPO, donde el parámetro puede alcanzar valores superiores al 40% y 95%, respectivamente [108]. Con el propósito de comprender la heterogeneidad de las muestras, así como corroborar los rendimientos obtenidos, la Figura 26 proporciona imágenes SEM de las LCMNFs en el primero y último estadio de HPH.

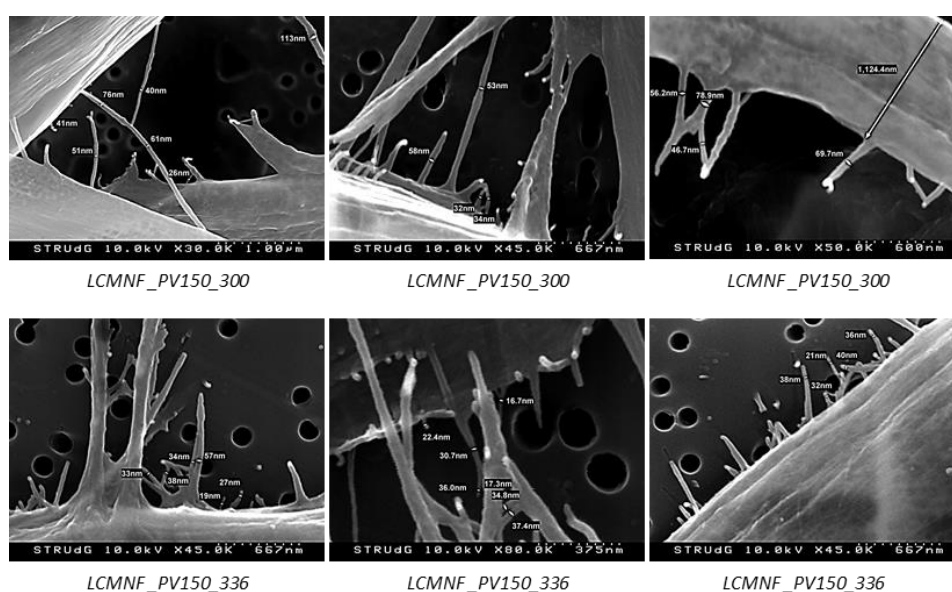


Figura 26. imágenes SEM de las LCMNFs en el primero y último estadio de HPH

Las imágenes SEM de la Figura 26 evidencian una morfología muy heterogénea y con estructuras irregulares, donde es posible apreciar la presencia de micro y nanofibras. Además, se observa un elevado grado de fibrilación superficial, muchas veces en el dominio nanométrico. Comparativamente, en el último estadio de HPH, el fenómeno de fibrilación superficial es más acentuado, e incluso es posible detectar algunas nanofibras completamente liberadas de las microfibras originales.

Los valores de transmitancia también pueden emplearse como medida, aunque indirecta, del grado de nanofibrilación. Esto se debe a que la presencia de nanofibras en suspensión acuosa minimiza la dispersión de la luz, incrementando así la transmitancia de la suspensión. De hecho, ambos parámetros, rendimiento y transmitancia, presentan un coeficiente de correlación lineal, cercano a 1, lo cual indica la estrecha relación entre variables. La tendencia ascendente observada en parámetros como el rendimiento de nanofibrilación y transmitancia se mantuvo en parámetros como la demanda catiónica (CD) y *Water Retention Value* (WRV). En el caso de la CD, los valores obtenidos oscilaron en un rango aproximado de 150 y 240 $\mu\text{eq/g}$, mientras que los valores de WRV se situaron entre 1,3 y 3,1 $\text{gH}_2\text{O/g}$. Adicionalmente, se determinó la SSA_{CR} de las suspensiones homogenizadas y pretratadas a 150 min, obteniendo valores entre 117 y 150 m^2/g . En términos generales, los valores obtenidos en la Tabla 7 se sitúan en línea con otros grados de CMNFs/LCMNFs producidos mediante secuencias enteramente mecánicas [117,174,176,340]. Las relaciones entre los parámetros de caracterización se estudiaron en la Figura 27, donde se muestra la evolución de la CD y WRV, con el rendimiento de nanofibrilación y SSA.

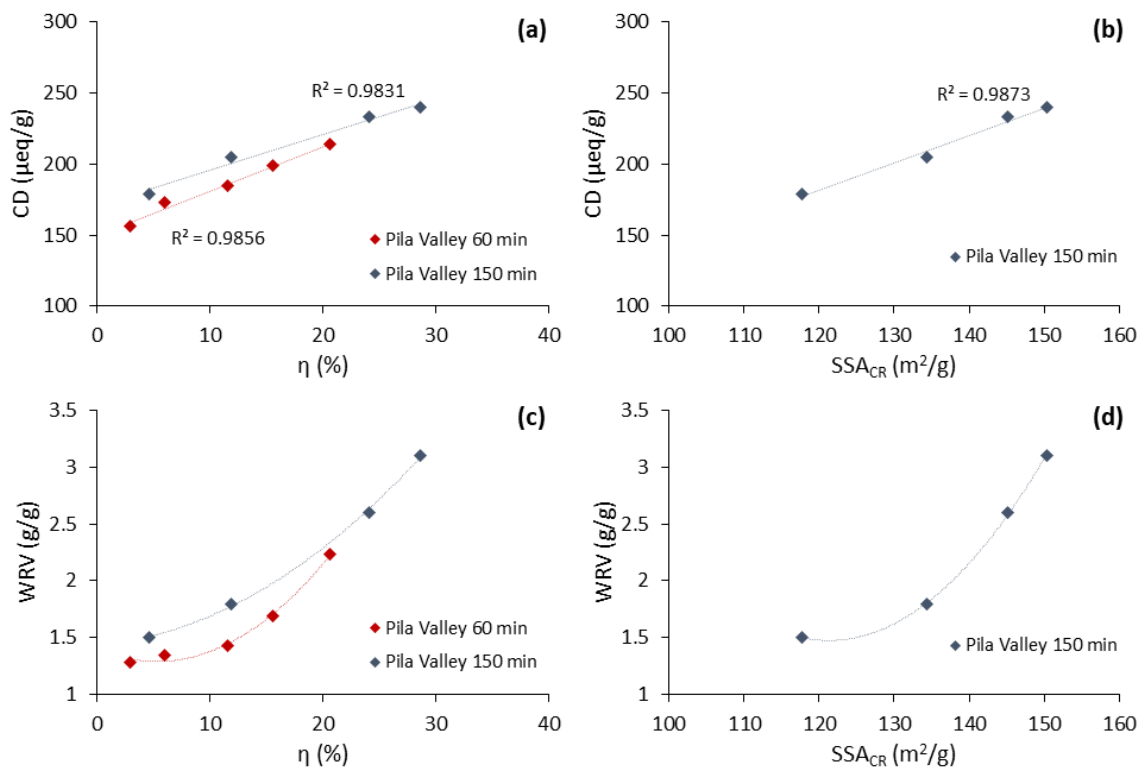


Figura 27. Evolución de los parámetros de CD y WRV con el rendimiento de nanofibrilación (a y c, respectivamente) y SSA (b y d, respectivamente)

En la Figura 27 se constata que tanto el rendimiento de nanofibrilación como la SSA evolucionaron linealmente al incrementar la CD. Adicionalmente, durante la etapa de refinado mecánico, también se ha determinado la capacidad de la CD para correlacionarse con parámetros como el °SR y la SSA (Figura 21). En este sentido, la CD podría ser un buen indicador del nivel de desestructuración de las fibrillas durante las etapas de pretratamiento y tratamiento, sugiriendo así su potencial como parámetro de monitorización del proceso productivo. Cabe recalcar que el parámetro puede ser útil especialmente para monitorizar procesos de producción mecánicos, ya que la CD puede variar ostensiblemente en procesos en los cuales se modifique químicamente la superficie de la celulosa. Por ejemplo, el pretratamiento TEMPO introduce cargas negativas (COO^-) en la superficie de las fibras, lo cual modifica drásticamente los valores de CD [95]. Asimismo, este método quedaría totalmente descartado en CNFs de naturaleza catiónica.

Por lo contrario, en la Figura 27 se observa que la evolución del WRV con el rendimiento de nanofibrilación y SSA dista de ser lineal, adquiriendo en este caso una tendencia polinómica de segundo orden. El WRV depende principalmente del grado de fibrilación y composición química de la muestra. En este contexto, la no linealidad entre parámetros podría sugerir cambios en la composición química de la muestra durante el proceso de HPH. Por ejemplo, la lignina puede desprenderse de la estructura de la fibra durante el proceso de HPH debido a las fuerzas mecánicas, tal y como ha sido previamente argumentado por otros autores [341,342]. Por otro lado, las elevadas temperaturas que alcanzan los equipos de HPH podría causar la despolimerización de la lignina, incluso dando lugar a compuestos de bajo peso molecular solubles en agua [343].

En pulpas *kraft*, blanqueadas o no blanqueadas, las cantidades de lignina son escasas e inaccesibles en comparación con pulpas de alto rendimiento [125]. Por este motivo, es de esperar que la composición química de las pulpas *kraft* no varíe durante el proceso de HPH. En este caso, tal y como informaron Gu et al. [261], el WRV puede ser un buen indicador del grado de fibrilación. No obstante, la lignina en pulpas termomecánicas está más expuesta y puede desprenderse con más facilidad al someter las fibras a tratamientos mecánicos intensos. La disminución del contenido de lignina puede contribuir a la hidrofiliidad de las LCMNFs y, por lo tanto, a su capacidad de retención de agua (mayor WRV) [344]. Así pues, en procesos de HPH donde coexistan cambios morfológicos y químicos, el WRV puede no representar adecuadamente el grado de fibrilación de las muestras.

Las posibles variaciones en el contenido de lignina de las LCMNFs fueron evaluadas mediante un análisis de lignina *Klason*. En paralelo, se determinó el índice de cristalinidad (Crl) de las muestras. El Crl se calculó a partir de la difracción de rayos X (Figura 28) sobre las muestras, siguiendo el método de Segal [345]. Los resultados de lignina *Klason* y Crl se recogen en la Tabla 8.

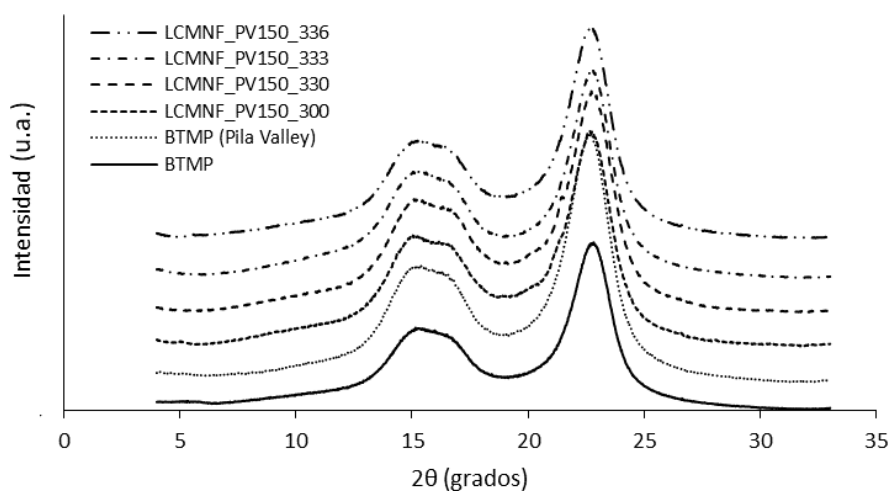


Figura 28. Difracción de Rayos X de la pulpa BTMP inicial, pulpa pretratada y suspensiones homogenizadas

Tabla 8. Índice de cristalinidad (CrI) y contenido de lignina *Klason* de la pulpa BTMP inicial, la pulpa pretratada y suspensiones homogenizadas

Muestra	Lignina <i>Klason</i> (%)	Índice de cristalinidad (CrI) (%)
BTMP	25,9 ± 0,2	75,3
BTMP (pila Valley)	25,9 ± 0,3	76,1
LCMNF_PV150_300	24,3 ± 0,3	70,6
LCMNF_PV150_330	23,4 ± 0,1	71,9
LCMNF_PV150_333	22,1 ± 0,2	75,1
LCMNF_PV150_336	21,0 ± 0,2	75,7

La Tabla 8 muestra que, durante el pretratamiento con pila Valley, el contenido de lignina *Klason* no se vio afectado, manteniéndose constante en un valor de 25,9%. No obstante, el proceso de HPH disminuyó el contenido de lignina *Klason* desde un 25,9% hasta un 21% en el último estadio de HPH. Esto corroboraría la hipótesis planteada anteriormente y explicaría la no linealidad observada en la Figura 27 entre los parámetros de WRV, SSA y rendimiento de nanofibrilación. También se aprecia un decrecimiento considerable en el CrI en el primer estadio de HPH (secuencia 300), desde 76,1 hasta 70,6%. Esto podría deberse a la transformación de parte de la celulosa cristalina a celulosa amorfa a causa de las fuerzas de cizalla y fricción en el HPH, reduciendo así la cristalinidad de la muestra [346,347]. A partir de este punto, el CrI incrementó a través de los estadios de HPH debido una reducción progresiva en el contenido de lignina.

Se concluye que el proceso de HPH afecta al contenido de lignina de la pulpa BTMP. Consecuentemente, algunos parámetros de caracterización altamente sensibles a la composición química, como por ejemplo el WRV, pueden experimentar variaciones difícilmente predecibles en el transcurso del proceso de fibrilación. Alternativamente, parámetros como la CD permiten un seguimiento eficaz sobre el grado de fibrilación de las LCMNFs. De hecho,

algunos estudios constatan que los valores de CD pueden mantenerse constantes a lo largo de un rango de número *kappa* de 40 a 105 [280]. Otra vía de monitorización podría basarse en el comportamiento reológico de las suspensiones que, además de ser una herramienta fácilmente adaptable al proceso productivo, puede proporcionar información útil sobre estado morfológico y estructural de las LCMNF.

4.3.1.1 Estudio reológico de las suspensiones homogenizadas (artículo 4)

Para monitorizar el proceso productivo de LCMNFs es necesario conocer las relaciones entre el parámetro que se desee monitorizar y las propiedades, o alguna propiedad en particular, del nanomaterial. Esto permite que mediante el parámetro de monitorización se pueda conocer alguna característica del material. Por ejemplo, anteriormente se ha sugerido la capacidad de la CD para controlar el grado de fibrilación de las LCMNFs. No obstante, el comportamiento reológico de los materiales nanocelulósicos es complejo, lo cual dificulta la concreción de relaciones útiles entre los parámetros reológicos y las propiedades de los nanomateriales.

En este contexto, la presente tesis plantea un estudio basado en diferentes tipos de pulpas, refinadas y homogeneizadas bajo las mismas condiciones, para dilucidar de forma entendedora las posibles relaciones entre el comportamiento reológico y las propiedades morfológicas, superficiales y químicas de las CMNFs/LCMNFs. Consecuentemente, se emplearon cuatro tipos de pulpas distintas, siendo estas la pulpa BTMP, una pulpa termomecánica de pino (TMP), una pulpa *kraft* no blanqueada de pino (UKSP) y una pulpa *kraft* blanqueada de pino (BKSP). Las pulpas fueron seleccionadas para poder comparar entre fibras procedentes de diferentes materias primas, aunque obtenidas mediante el mismo pulpeado (BTMP y TMP), y misma materia prima pero distinto pulpeado (TMP, UKSP y BKSP). La selección de estas pulpas no fue arbitraria, formando parte del Atlas de nanofibras de celulosa resultante del proyecto NANOPROSOST (CTQ2017-85654-C2-1-R). Todas las pulpas fueron inicialmente refinadas con pila Valley a 60 min. En la Tabla 9 se constata el efecto del pretratamiento sobre la morfología de las pulpas. Adicionalmente, la Figura 29 recoge imágenes de microscopía óptica de las pulpas iniciales y pretratadas.

Tabla 9. Morfología de las pulpa BTMP, TMP, UKSP y BKSP iniciales y pretratadas con pila Valley 60 min

Pulpa	Pretratamiento	I ^F	d ^F	f _i	Relación de aspecto
BTMP	-	1178 ± 42	29,8 ± 0,2	52 ± 0	39,5
BTMP	Pila Valley (1h)	821 ± 34	28,9 ± 0,8	62 ± 2	28,4
TMP	-	808 ± 66	31,1 ± 0,7	30 ± 1	26,0
TMP	Pila Valley (1h)	377 ± 26	29,3 ± 1,1	55 ± 2	12,9
UKSP	-	837 ± 62	26,1 ± 0,4	34 ± 4	32,1
UKSP	Pila Valley (1h)	430 ± 35	20,7 ± 0,5	46 ± 1	20,8
BKSP	-	1691 ± 48	24,7 ± 0,7	12 ± 2	68,5
BKSP	Pila Valley (1h)	449 ± 40	21,8 ± 1,1	33 ± 0	20,6

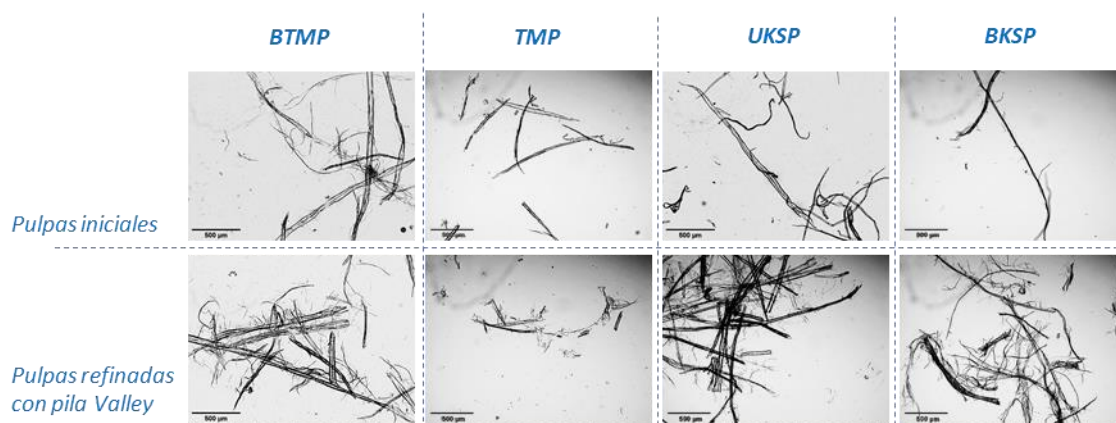


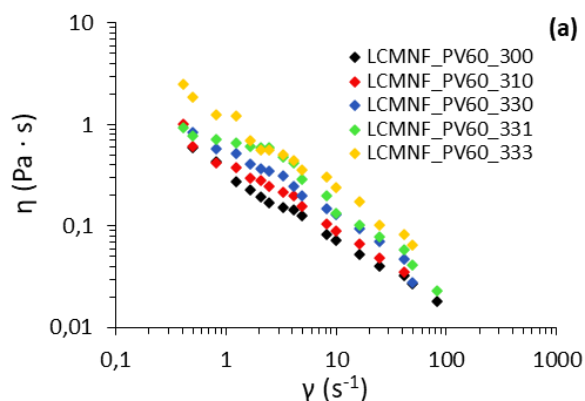
Figura 29. Microscopía óptica de las pulpas de BTMP, TMP, UKSP y BKSP iniciales y pretratadas con pila Valley 60 min

El pretratamiento con pila Valley redujo considerablemente la longitud de las fibras, especialmente en las pulpas de pino TMP, UKSP y BKSP, siendo el efecto de corte menos severo en las fibras de BTMP. Por otro lado, el diámetro experimentó una ligera disminución en las pulpas *kraft* (UKSP y BKSP), mientras en las pulpas de alto rendimiento este parámetro no se vio significativamente alterado. El efecto de corte producido sobre las fibras se puede contrastar con las imágenes ópticas de la Figura 29, donde se aprecian unas fibras iniciales mucho más uniformes e integra que las obtenidas tras la etapa de refinado. Las pulpas pretratadas se sometieron a un proceso de HPH según las condiciones y nomenclatura especificadas en la Tabla 10.

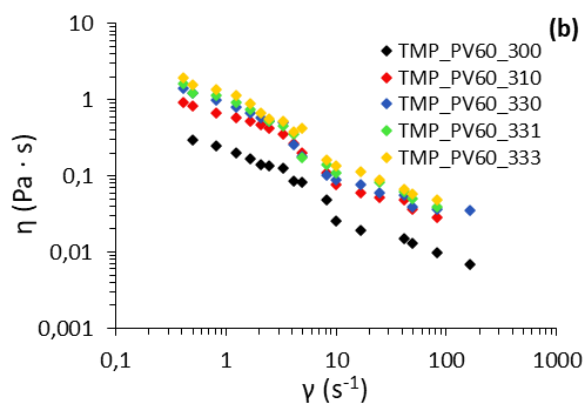
Tabla 10. Nomenclatura de las suspensiones homogenizadas de BTMP, TMP, UKSP y BKSP

Secuencia de HPH n.º de pasadas x presión "bar"	BTMP	TMP	UKSP	BKSP
3 x 300	LCMNF_PV60_300	TMP_PV60_300	UKSP_PV60_300	BKSP_PV60_300
3 x 300 + 1 x 600	LCMNF_PV60_310	TMP_PV60_310	UKSP_PV60_310	BKSP_PV60_310
3 x 300 + 3 x 600	LCMNF_PV60_330	TMP_PV60_330	UKSP_PV60_330	BKSP_PV60_330
3 x 300 + 3 x 600 + 1 x 900	LCMNF_PV60_331	TMP_PV60_331	UKSP_PV60_331	BKSP_PV60_331
3 x 300 + 3 x 600 + 3 x 900	LCMNF_PV60_333	TMP_PV60_333	UKSP_PV60_333	BKSP_PV60_333

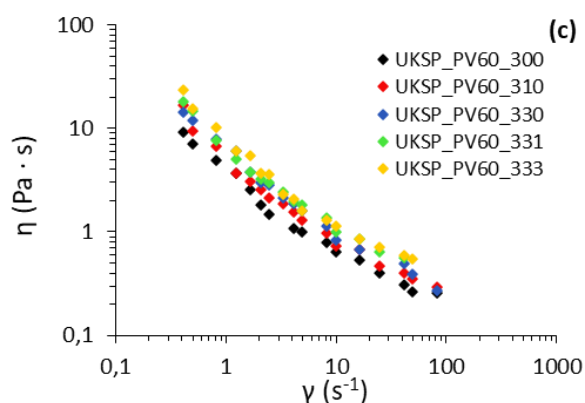
Se obtuvieron un total de 20 suspensiones homogenizadas procedentes de diferentes materias primas y con grados de fibrilación distintos. El análisis reológico de las suspensiones homogenizadas se realizó mediante un reómetro de *Couette* (Figura 18). La velocidad de cizalla (*shear rate* " $\dot{\gamma}$ ") se incrementó desde 0 hasta 100 s^{-1} , intervalo en el cual se evaluó en diferentes puntos la viscosidad aparente (η) de las suspensiones. La Figura 30 presenta el comportamiento reológico de las suspensiones expresado como la relación logarítmica entre la viscosidad aparente y la velocidad de cizalla. Los valores obtenidos en los gráficos fueron ajustados a la ley de la potencia, o relación *Ostwald-de Waele*, para obtener el índice de consistencia (k) y índice de fluidez (n), Los valores de k y n se incluyen en la Figura 30, juntamente con el coeficiente de correlación (R^2).



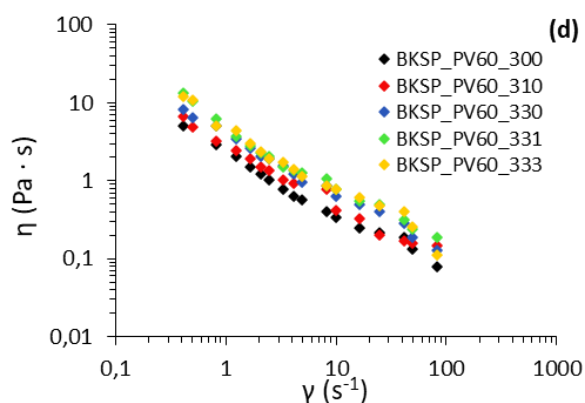
Muestra	k	n	R ²
LCMNF_PV60_300	0,349	0,338	0,995
LCMNF_PV60_310	0,456	0,324	0,987
LCMNF_PV60_330	0,616	0,307	0,979
LCMNF_PV60_331	0,781	0,299	0,944
LCMNF_PV60_333	1,201	0,278	0,989



Muestra	k	n	R ²
TMP_PV60_300	0,222	0,281	0,969
TMP_PV60_310	0,520	0,272	0,965
TMP_PV60_330	0,789	0,270	0,948
TMP_PV60_331	0,889	0,257	0,970
TMP_PV60_333	1,107	0,239	0,979



Muestra	k	n	R ²
UKSP_PV60_300	3,706	0,309	0,971
UKSP_PV60_310	4,987	0,280	0,964
UKSP_PV60_330	6,042	0,257	0,980
UKSP_PV60_331	6,642	0,244	0,949
UKSP_PV60_333	7,679	0,233	0,961



Muestra	k	n	R ²
BKSP_PV60_300	2,178	0,253	0,985
BKSP_PV60_310	2,824	0,256	0,984
BKSP_PV60_330	3,873	0,247	0,993
BKSP_PV60_331	4,816	0,234	0,981
BKSP_PV60_333	4,830	0,219	0,976

Figura 30. Comportamiento reológico de las muestras homogenizadas de BTMP (a), TMP (b), UKSP (c) y BKSP (d). Valores k, n y R² obtenidos según la relación *Ostwald-de Waele*

A simple vista, se observa que las muestras más homogenizadas presentaron valores de viscosidad ligeramente superiores. Adicionalmente, a medida que incrementaba la velocidad de cizalla, disminuyó la viscosidad de las suspensiones, lo cual denota el comportamiento pseudoplástico de las suspensiones. Por otro lado, los coeficientes de correlación obtenidos (R^2) fueron relativamente altos, lo cual indica un correcto ajuste de los valores a la relación *Ostwald-de Waele* y, por lo tanto, valida el uso de los índices k y n para evaluar cuantitativamente el comportamiento reológico de las suspensiones. En general, los valores de k pueden usarse como medida general de la viscosidad de la suspensión [348]. Por ejemplo, las muestras homogenizadas de BTMP y TMP proporcionaron valores de k relativamente bajos, lo cual denota la baja viscosidad de las respectivas suspensiones. Asimismo, los valores de k incrementaron notablemente en las muestras de BKSP y UKSP, en este orden. Por otro lado, los valores de n pueden usarse para evaluar el grado de comportamiento pseudoplástico de las suspensiones. En este sentido, cuando n equivale a uno, el fluido es Newtoniano, mientras que a medida que los valores de n se alejan por debajo de 1, el fluido deviene más pseudoplástico. Se podría decir entonces que el comportamiento pseudoplástico incrementa con el proceso de HPH en todos los casos. Comparativamente, el comportamiento pseudoplástico es ligeramente superior en las muestras de BKSP, siendo similar en las muestras de UKSP y TMP, e inferior en las muestras de BTMP.

El comportamiento reológico de los materiales nanocelulósicos no modificados químicamente depende en gran medida de la tendencia o capacidad de las fibrillas a entrelazarse unas con otras [317]. Las estructuras más entrelazadas poseerán menor movilidad y opondrán una mayor resistencia al aplicarles un esfuerzo. Consecuentemente, estas suspensiones serán más viscosas. Por lo contrario, aquellas fibrillas menos entrelazadas se deslizarán y moverán más fácilmente, proporcionando una mayor fluidez a la suspensión correspondiente [306]. Este fenómeno es descrito por algunos autores como floculación, e incluso mediante el número de puntos de contacto (*crowding factor*), aunque en la presente tesis doctoral se emplea preferiblemente el término de entrelazamiento [316].

Según indican algunos estudios, la capacidad de entrelazamiento de las fibrillas depende principalmente de aspectos morfológicos tales como la longitud y el diámetro [310]. Es incluso posible encontrar algunos modelos matemáticos capaces de predecir importantes rasgos morfológicos, como la relación de aspecto, a partir del comportamiento reológico, aunque estas relaciones normalmente se adecuan más a grados de NC modificados químicamente [349]. Considerando la importancia de la morfología en el comportamiento reológico de las suspensiones, se estudió la relación de aspecto de las diferentes muestras homogenizadas siguiendo la metodología del *gel point* [350]. Los resultados de relación de aspecto de las muestras homogenizadas se observan en la Figura 31. Adicionalmente, se proporcionan imágenes TEM en la Figura 32 para evaluar cualitativamente la morfología de las micro/nanofibras.

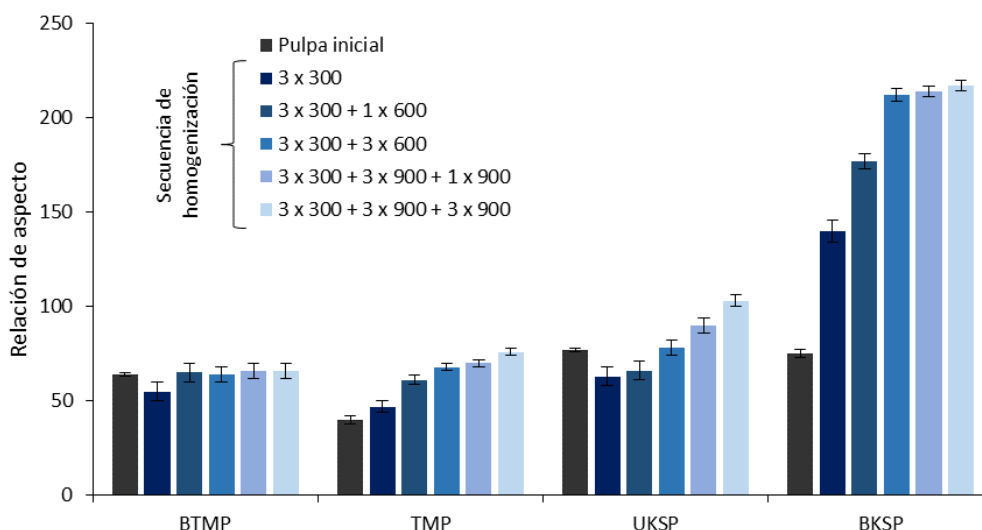


Figura 31. Relación de aspecto de las muestras homogenizadas de BTMP, TMP, UKSP y BKSP

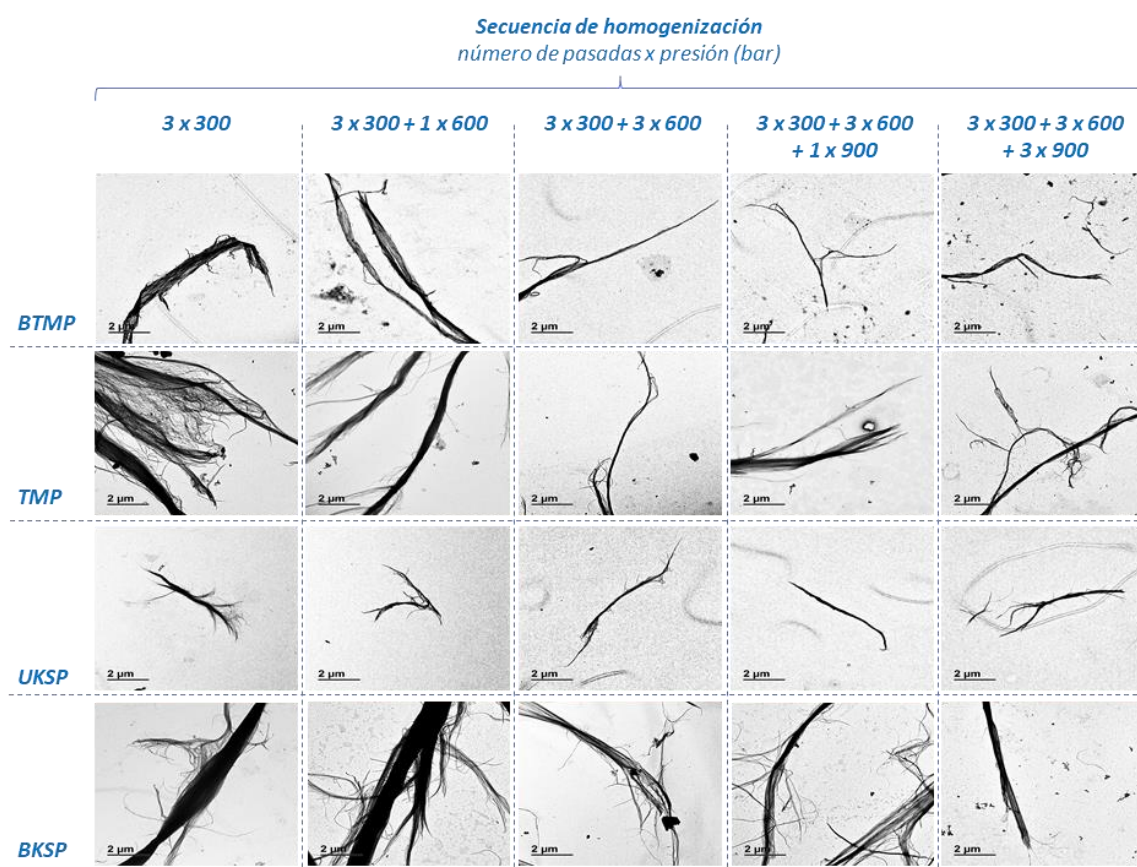


Figura 32. Imágenes TEM de las suspensiones homogenizadas de BTMP, TMP, UKSP y BKSP

La relación de aspecto (Figura 31) incrementó con el proceso de HPH, especialmente en las muestras de BKSP, desde 70 hasta 230. Los incrementos fueron menos pronunciados en las muestras de TMP y UKSP, entre 40 y 103, mientras en las muestras de BTMP, la relación de aspecto no varió significativamente, situándose entre 50 y 70. Aunque las muestras homogeneizadas de BKSP presentaron mayores relaciones de aspecto que las de UKSP, las

imágenes TEM de la Figura 32 denotan una apariencia más fina, con aparentemente menores diámetros en estas últimas. Las diferencias morfológicas entre las muestras de UKSP y BKSP podrían atribuirse a la presencia de lignina residual en las primeras. Dicha lignina residual favorecería la separación de las fibrillas axialmente, dando lugar a menores diámetros. La presencia de lignina residual en las muestras de UKSP podría igualmente promover al efecto de corte sobre las fibrillas, finalmente disminuyendo su longitud y relación de aspecto [173,351]. En el caso de las muestras de BTMP y TMP, el elevado contenido del lignina y hemicelulosa puede ocasionar la ruptura de las fibrillas indistintamente en diferentes zonas, contribuyendo a morfologías muy heterogéneas y relaciones de aspecto bajas.

Además de la relación de aspecto, la tendencia de entrelazamiento de las fibrillas puede variar en función de su flexibilidad [352]. Por ejemplo, las fibrillas más flexibles estarán más dispuestas a entrelazarse que aquellas más rígidas [353]. En este contexto, las fibrillas con alto contenido de lignina, como las obtenidas a partir de las pulpas BTMP y TMP, se consideran mucho más rígidas que aquellas procedentes de pulpas *kraft* (UKSP y BKSP). Adicionalmente, el desfibrado mecánico durante el pulpeado de alto rendimiento puede ocasionar daños en la pared celular, disminuyendo aún más la flexibilidad de las fibrillas. En cualquier caso, el elevado contenido de lignina en pulpas de alto rendimiento se postula como el principal responsable para la obtención de fibrillas con bajas relaciones de aspecto y elevada rigidez, lo cual contribuiría a suspensiones poco viscosas. Por este motivo, los valores de *k* en las muestras de BTMP y TMP son notablemente menores que en las de UKSP y BKSP. Las diferencias entre las composiciones químicas de las pulpas BTMP, TMP, UKSP y BKSP se aprecian en la Tabla 11.

Tabla 11. Composición química de las pulpas BTMP, TMP, UKSP y BKSP

Pulpa	Celulosa (%)	Hemicelulosa (%)	Lignina (%)	Extractivos (%)	Cenizas (%)
BTMP	48,9 ± 0,4	20,5 ± 0,2	29,3 ± 0,2	0,8 ± 0,1	0,5 ± 0,1
TMP	48,5 ± 0,5	18,3 ± 0,3	30,5 ± 0,6	0,6 ± 0,2	2,1 ± 0,1
UKSP	73,8 ± 0,4	16,0 ± 0,2	9,2 ± 0,2	< 0,3	0,8 ± 0,1
BKSP	85,3 ± 0,5	8,2 ± 0,2	4,0 ± 0,3	0,7 ± 0,1	1 ± 0,1

Las dos pulpas termomecánicas (BTMP y TMP), con una composición química similar, presentaron un contenido de celulosa notablemente inferior al de las pulpas *kraft*. Por el contrario, el pulpeado *kraft* (UKSP y BKSP) redujo drásticamente el contenido de lignina, mientras que en el caso de la pulpa BKSP, la etapa de blanqueo provocó una reducción aún más significativa en el contenido de hemicelulosa y lignina en comparación con la pulpa UKSP.

En resumen, la composición química y método de pulpeado afecta directamente a la flexibilidad de las fibrillas, lo cual provoca que las pulpas *kraft* y pulpas de alto rendimiento adquieran valores de viscosidad muy distintos. Al comparar entre las propias pulpas *kraft*, la flexibilidad de las fibrillas puede variar en función de su diámetro [354,355]. Agnihotri et al. [356] expusieron que a medida que disminuía el diámetro de unas fibras *kraft*, su flexibilidad

umentaba. Schenker et al. [318] afirmaron que el diámetro era un parámetro clave para entender la flexibilidad de las fibrillas y su capacidad de formar estructuras entrelazadas. Entonces, se asume que las fibrillas más finas y con diámetros inferiores serán más flexibles y, consecuentemente, podrán entrelazarse más fácilmente. Esto podría explicar las diferencias en los valores de k en las muestras de BKSP y UKSP. Aunque las muestras de BKSP presenten mayores relaciones de aspecto, los diámetros aparentemente menores de las fibrillas de UKSP les proporciona una mayor flexibilidad. Consecuentemente, los valores de k son ligeramente superiores en las muestras de UKSP. Una tendencia similar fue descrita por Yuan et al. [321] en un reciente estudio, en el cual una pulpa *kraft* no blanqueada (6,52% de lignina) exhibió valores de viscosidad superiores que una pulpa *kraft* blanqueada (2,83% de lignina). Los autores atribuyeron este comportamiento a la mayor flexibilidad de las fibrillas no blanqueadas, las cuales presentaron menores diámetros.

Las interacciones entre superficies también pueden afectar a las viscosidades de las suspensiones. Un incremento en la carga superficial de las fibrillas produciría un mayor estado de repulsión entre ellas. Esto disminuiría el número de puntos de contacto entre fibrillas (*crowding factor*) y su capacidad de entrelazamiento [306,357]. No obstante, en grados de NC no modificados químicamente, la influencia de la carga superficial se considera mínima, pues los valores de viscosidad (valores de k) están gobernados principalmente por parámetros morfológicos y de composición química [316].

Por otro lado, en la Figura 30 se observa que las suspensiones devienen más pseudoplásticas con el proceso de HPH. Como se ha comentado, la pseudoplasticidad se refleja en los valores de n . En este sentido, los valores de n siguen tendencias distintas en comparación con los valores de k para las diferentes muestras. Por ejemplo, los valores de k en las muestras de UKSP y TMP son considerablemente diferentes, aunque ambas muestras presentaron valores de n similares. Esto sugiere que la pseudoplasticidad (n) y viscosidad (k) de las suspensiones son conceptos distintos regidos por efectos diversos. La pseudoplasticidad de las suspensiones podría atribuirse a la capacidad de las fibrillas a desenredarse y orientarse en la dirección del flujo al aplicarles un esfuerzo. Dicha capacidad de desenredarse podría depender de propiedades superficiales. Por ejemplo, las fibrillas con un mayor estado de carga superficial (mayor repulsión) serán capaces de desenredarse más fácilmente al aplicarles un esfuerzo. Por otro lado, la presencia de fibras más hidratadas (mayor WRV) puede reducir la fricción entre fibrillas permitiéndoles deslizarse una con otra más fácilmente. La Figura 33 muestra la evolución de la CD y el WRV, con los valores del índice de fluidez (n). A simple vista, se observa que las muestras de pino (TMP, UKSP y BKSP) siguen una tendencia similar en lo referente a evolución de los valores de n con los parámetros de CD y WRV. Para las muestras de BTMP, los valores obtenidos de n fueron relativamente superiores, denotando un comportamiento menos pseudoplástico.

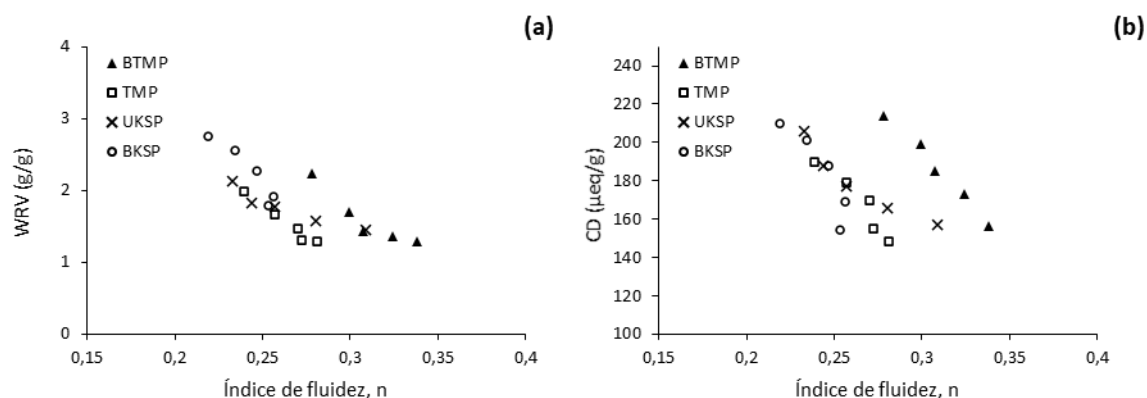


Figura 33. Evolución del WRV (a) y CD (b) con el índice de fluidez (n) de las muestras homogenizadas de BTMP, TMP, UKSP y BKSP

4.3.2 Producción de LCMNFs mediante pretratamiento con molino PFI (artículo 1)

En el presente apartado se muestran los resultados correspondientes a la producción y caracterización de LCMNFs usando un refinado PFI como pretratamiento, además de aportar una visión más técnica en términos de aplicación, optimización de procesos, consumos energéticos y costes económicos, entre otros. Inicialmente, las LCMNFs pretratadas con molino PFI fueron caracterizadas mediante los parámetros de rendimiento de nanofibrilación (η), demanda catiónica (CD), transmitancia a 600 nm (T_{600nm}), *Water Retention Value* (WRV), y superficie específica con CR (SSA_{CR}). Los resultados se presentan en la Tabla 12. Las condiciones de refinado y HPH de las muestras se han descrito en la Tabla 6.

Tabla 12. Propiedades de las LCMNFs (pretratamiento con molino PFI)

LCMNF	η (%)	T_{600nm} (%)	CD ($\mu\text{eq/g}$)	WRV (g H ₂ O/g)	SSA_{CR} (m ² /g)
LCMNF_MP10_300	2,85	4,12	156	1,28	115,2
LCMNF_MP10_330	11,64	6,96	185	1,43	132,3
LCMNF_MP10_333	20,55	11,88	214	2,23	147,3
LCMNF_MP10_336	22,44	12,85	222	2,45	152,9
LCMNF_MP20_300	3,25	4,31	170	1,40	123,9
LCMNF_MP20_330	13,96	7,71	198	1,65	137,8
LCMNF_MP20_333	21,01	11,97	218	2,20	153,2
LCMNF_MP20_336	22,95	13,08	227	2,45	155,3
LCMNF_MP30_300	5,86	5,00	183	1,63	126,7
LCMNF_MP30_330	14,47	8,15	201	1,80	142,3
LCMNF_MP30_333	21,63	13,14	222	2,29	155,2
LCMNF_MP30_336	23,09	13,96	229	2,53	164,0

El rendimiento de nanofibrilación (η) incrementó con el número de pasadas y presión por el HPH. Los incrementos más elevados en el rendimiento de nanofibrilación se dieron al intensificar la presión ejercida, desde 600 hasta 900 bar, mientras que por encima de 900 bar los incrementos fueron poco significativos. Los resultados concuerdan con otros trabajos publicados donde se observa que tras 8 pasadas por el HPH los cambios son poco significativos [125]. El progresivo incremento del rendimiento de nanofibrilación también contribuyó al aumento de la transmitancia de las suspensiones. Adicionalmente, los parámetros de CD y SSA_{CR} aumentaron con el grado de fibrilación en un rango de 150 – 230 $\mu\text{eq/g}$ y 115 – 165 m^2/g , respectivamente. Por otro lado, los valores de WRV oscilaron entre 1,3 y 2,5, aproximadamente. Al igual que se ha visto con las muestras pretratadas con pila Valley, en el presente caso la CD también evolucionó linealmente con la SSA_{CR} y rendimiento de nanofibrilación.

En general, la tendencia observada en los parámetros de caracterización fue similar entre las LCMNFs pretratadas con pila Valley y molino PFI, a pesar de algunas ligeras discrepancias. La Figura 34 representa gráficamente la evolución de los parámetros de caracterización para cada pretratamiento. La Figura 34 no contempla el pretratamiento con pila Valley a 60 min, pues se siguió una secuencia de HPH distinta.

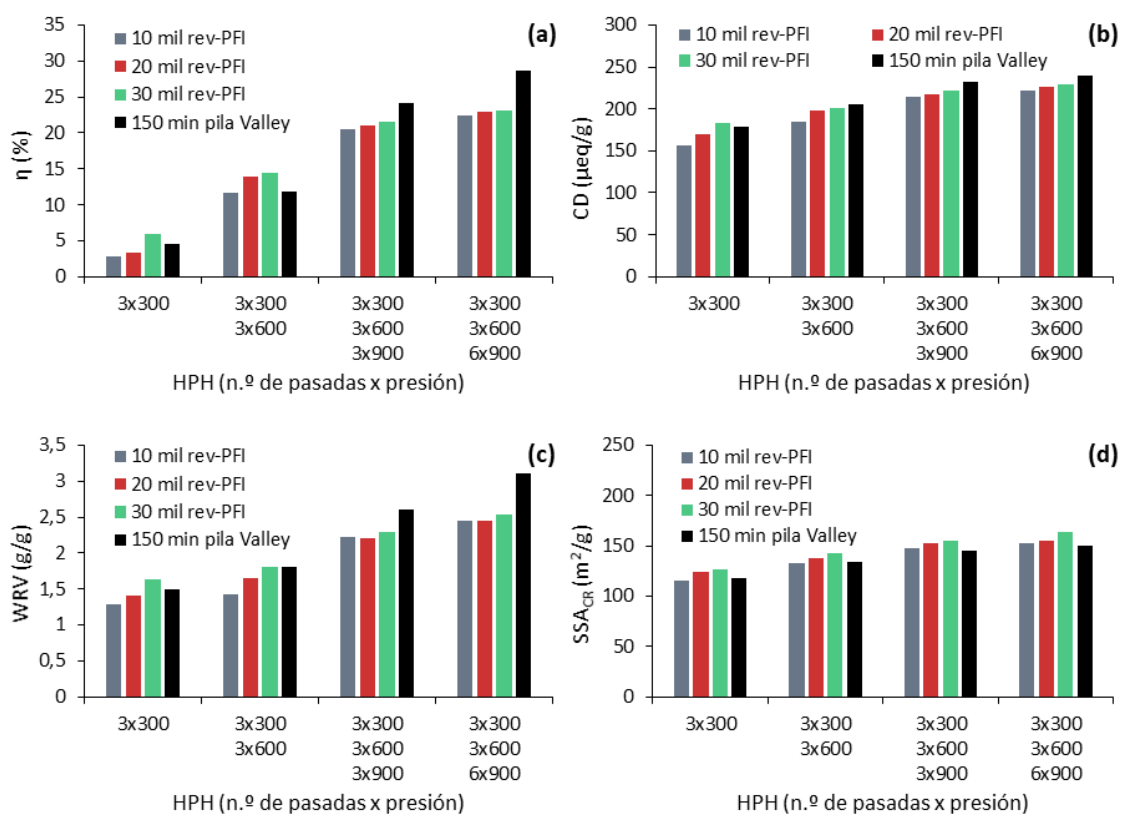


Figura 34. Evolución del rendimiento de nanofibrilación (a), CD (b), WRV (c) y SSA_{CR} (d) con el proceso de HPH, en función del pretratamiento aplicado

En la Figura 34 se aprecia que las pulpas pretratadas con pila Valley a 150 min presentaron mayores rendimientos de nanofibrilación en los últimos estadios de HPH. No obstante, por debajo de 900 bar, las LCMNFs pretratadas con molino PFI proporcionaron rendimientos

ligeramente superiores. Una tendencia similar se observó en el parámetro WRV. Por lo contrario, la SSA_{CR} y CD no variaron significativamente en función del pretratamiento aplicado.

4.3.2.1 Aplicación de las LCMNFs como agente de refuerzo en papel

La industria papelera es actualmente la mayor consumidora de materiales nanocelulósicos, un sector en el cual el uso de fibras recicladas, en lugar de fibras vírgenes, va en aumento. En este contexto, la incorporación de LCMNFs en fibras recicladas puede ser una estrategia efectiva para mantener, e incluso mejorar, los estándares de calidad de los productos reciclados de papel. En la presente tesis se evaluó el potencial de las LCMNFs como agente de refuerzo en dos pulpas recicladas, una *testliner* (RTLTP) y otra *fluting* (RFP), las cuales son las constituyentes del cartón corrugado (Figura 14). Adicionalmente, se evaluó la capacidad de refuerzo de las LCMNFs sobre una pulpa virgen *kraft* de eucalipto (BKEP) como referencia estándar.

En este estudio se consideraron esencialmente dos parámetros. Primeramente, la capacidad de refuerzo de las LCMNFs se determinó a través del incremento en la longitud de rotura (LR). La LR es un parámetro mecánico reconocido en el sector papelero para expresar la resistencia del papel, y representa la longitud límite de una tira de papel por encima de la cual, si el papel se suspendiera por un extremo, este se rompería por su propio peso. En segundo lugar, se determinó la capacidad de drenaje de las suspensiones fibrosas mediante el grado Schopper-Riegler ($^{\circ}SR$). Las micro/nanofibras, las cuales poseen una mayor movilidad y capacidad de retención de agua que las fibras, reducen la drenabilidad de la suspensión. Consecuentemente, es necesario que la adición de LCMNFs no afecte gravemente a la capacidad de drenaje de la suspensión, lo cual podría ocasionar problemas durante los procesos de filtración, provocando la rotura del papel por falta de cohesión, comprometiendo la productividad o incrementando dramáticamente los costes de producción de papel.

Se incorporó un 3% de LCMNFs (en base seca) en las pulpas RTLTP, RFP, BKEP, en presencia de un 0,5% de PolyDADMAC, el cual actuaría como agente de retención para evitar la pérdida de las nanofibras a través de la malla durante el filtrado. La Figura 35 esquematiza las distintas etapas del proceso de producción de papel reforzado con LCMNFs y evaluación de la LR y el $^{\circ}SR$ de las hojas de papel reforzadas. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 13.

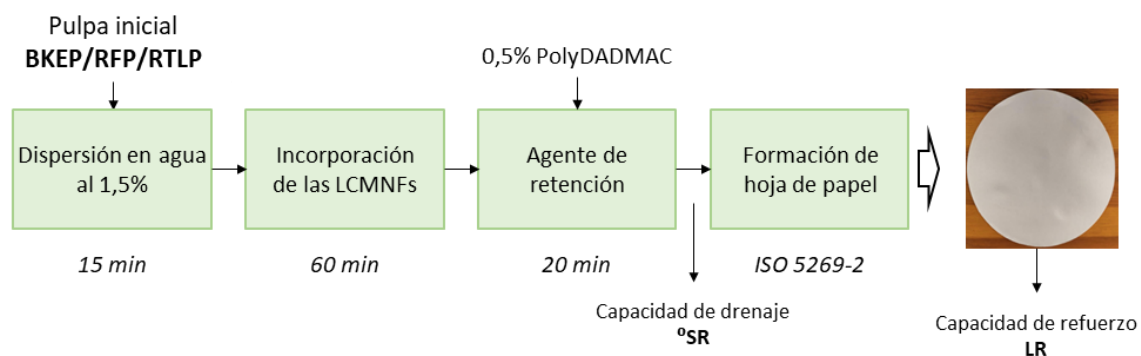


Figura 35. Proceso de producción de papel reforzado con LCMNF

Tabla 13. Capacidad de refuerzo (LR) y de drenaje ($^{\circ}$ SR) de las pulpas BKEP, RFP y RTLP reforzadas con un 3% de LCMNF

Muestra	BKEP		RFP	RTLP
	LR (m)	$^{\circ}$ SR	LR (m)	LR (m)
Muestra sin reforzar	1781	17	2778	2494
3% LCMNF_MP10_300	2515 (+ 41 %)	18	3149 (+ 13 %)	3131 (+ 26 %)
3% LCMNF_MP10_330	2908 (+ 63 %)	19	3811 (+ 37 %)	3425 (+ 37 %)
3% LCMNF_MP10_333	3302 (+ 85 %)	21	4202 (+ 51 %)	3652 (+ 46 %)
3% LCMNF_MP10_336	3373 (+ 89 %)	21	4395 (+ 58 %)	3908 (+ 57 %)
3% LCMNF_MP20_300	2730 (+ 53 %)	18	3446 (+ 24 %)	3231 (+ 30 %)
3% LCMNF_MP20_330	3083 (+ 73 %)	20	4153 (+ 49 %)	3562 (+ 43 %)
3% LCMNF_MP20_333	3372 (+ 89 %)	21	4235 (+ 52 %)	3957 (+ 59 %)
3% LCMNF_MP20_336	3426 (+ 92 %)	21	4422 (+ 59 %)	4022 (+ 61 %)
3% LCMNF_MP30_300	3022 (+ 70 %)	18	3899 (+ 40 %)	3274 (+ 31 %)
3% LCMNF_MP30_330	3238 (+ 82 %)	20	4228 (+ 52 %)	3612 (+ 45 %)
3% LCMNF_MP30_333	3389 (+ 90 %)	20	4341 (+ 56 %)	3895 (+ 56 %)
3% LCMNF_MP30_336	3441 (+ 93 %)	21	4469 (+ 61 %)	4057 (+ 63 %)

La adición de un 3% de LCMNFs sobre la pulpa BKEP incrementó significativamente la resistencia de la hoja de papel. En este caso, los incrementos en la LR oscilaron entre el 41 y 93%, en función de la secuencia de refinado y HPH aplicada a las LCMNFs. Tales incrementos se consideran prometedores dados los bajos rendimientos de nanofibrilación de las muestras en comparación con otros grados de CNF. Por ejemplo, en la bibliografía es posible encontrar incrementos similares en la LR mediante la adición de un 3% de CNF-TEMPO (+ 101%) y CNF enzimáticas (+ 90%). Adicionalmente, la capacidad de drenaje de la pulpa BKEP no se vio significativamente afectada, pues el parámetro $^{\circ}$ SR incrementó desde 17 hasta máximos de 21, mientras que la bibliografía reporta incrementos mucho mayores cuando se incorporan CNF-TEMPO [82].

La adición de un 3% de LCMNFs en las pulpas recicladas (RFP y RTLP) contribuyó igualmente a la resistencia de las hojas de papel producidas. En este caso, los incrementos en la LR oscilaron en un rango inferior al observado en la pulpa BKEP, situándose entre el 26% y 63%, en función del grado de fibrilación de las LCMNFs. La menor capacidad de refuerzo de las LCMNFs en pulpas recicladas se atribuye a la alta proporción de finos y fibrilación superficial, los cuales impiden a las LCMNFs interactuar con las fibras [121]. Este fenómeno puede ocurrir en otras pulpas con rasgos morfológicos similares, como por ejemplo, pulpas de alto rendimiento e incluso pulpas *kraft* refinadas [340].

A pesar de que las LCMNFs exhiban una capacidad de refuerzo adecuada, sin comprometer excesivamente la capacidad de drenaje de la suspensión, generalmente es el consumo energético el factor que limita y obstaculiza los procesos productivos mecánicos de

CMNFs/LCMNFs [358]. Por este motivo, es preciso encontrar un equilibrio entre prestaciones y propiedades, y consumo energético (y por ende, coste económico). En la Figura 36 se muestran los consumos energéticos de producción de LCMNF, expresados en kWh/kg. Los consumos energéticos consideran únicamente la secuencia de refinado más HPH. Por otro lado, la Tabla 14 presenta los costes de producción asociados a cada muestra de LCMNF, considerando un coste industrial de la energía de 0,07 \$/kWh.

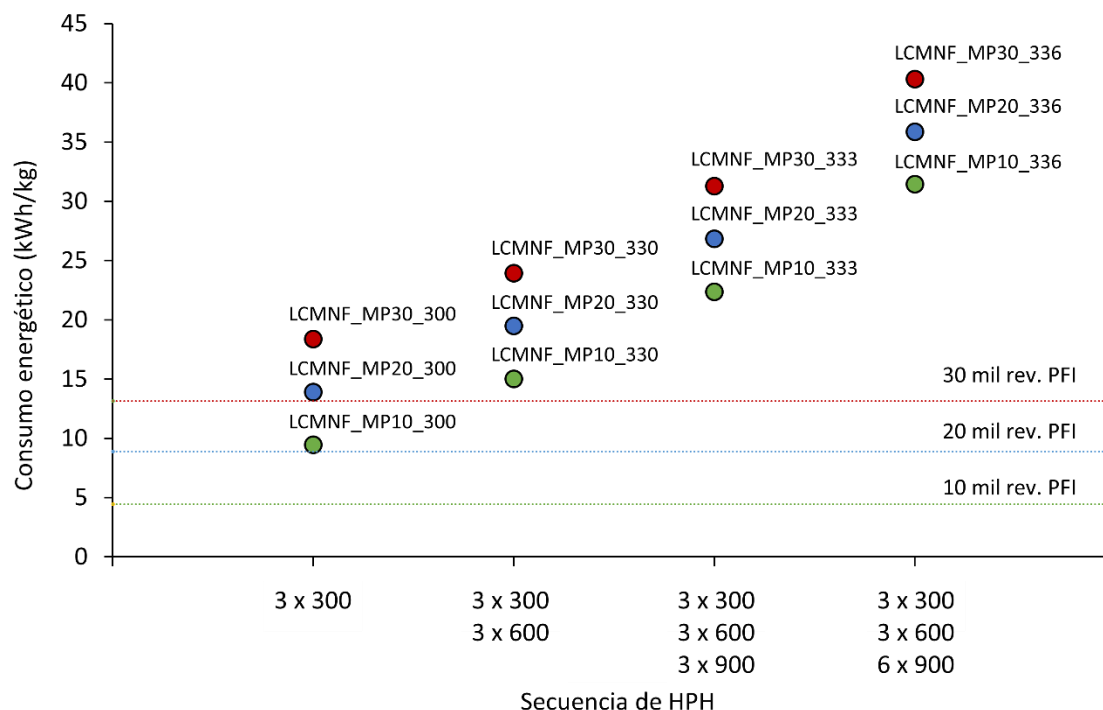


Figura 36. Consumos energéticos de producción de las LCMNFs. La línea discontinua indica el consumo durante la etapa de refinado con PFI

Los consumos energéticos durante la etapa de refinado mecánico se situaron alrededor de 4,5, 9,0 y 14,0 kWh/kg (10, 20 y 30 mil rev. PFI, respectivamente). La secuencia de HPH contribuyó igualmente al consumo energético global, aunque la presión operativa del equipo no afectó significativamente a dicho consumo. En este sentido, 3 pasadas por el HPH conllevaron un consumo energético de entre 6 y 8 kWh/kg, independientemente de la presión aplicada. Los consumos energéticos globales se situaron entre 10 y 40 kWh/kg. Estos consumos energéticos están en línea con los publicados en otros trabajos para procesos de producción mecánicos [359]. Considerando estos consumos energéticos, los costes de producción se situaron en un rango de 0,6 y 2,8 \$/kg (Tabla 14). Estos costes de producción son del mismo orden que los publicados en otros trabajos para procesos mecánicos, alrededor de 2,25 €/kg [82]. Es importante mencionar que los costes de producción pueden ser notablemente superiores en otros grados de NC donde intervengan reactivos químicos o enzimas. Por ejemplo, los costes de producción mediante pretratamientos TEMPO o enzimáticos pueden situarse alrededor de 205 \$/kg y 14 \$/kg, respectivamente.

Tabla 14. Costes energéticos de producción de las LCMNF

Muestra	Coste de producción (\$/kg)		
	Pretratamiento	HPH	Total
LCMNF_MP10_300		0,351	0,662
LCMNF_MP10_330	0,311	0,741	1,052
LCMNF_MP10_333		1,256	1,567
LCMNF_MP10_336		1,890	2,201
LCMNF_MP20_300		0,337	0,946
LCMNF_MP20_330	0,609	0,736	1,345
LCMNF_MP20_333		1,266	1,875
LCMNF_MP20_336		1,907	2,516
LCMNF_MP30_300		0,349	1,245
LCMNF_MP30_330	0,896	0,751	1,647
LCMNF_MP30_333		1,236	2,132
LCMNF_MP30_336		1,909	2,805

A partir de la información recogida en la Tabla 13 y Tabla 14, se ajustaron las condiciones del refinado mecánico y HPH con el objetivo minimizar el consumo energético global, sin comprometer excesivamente las prestaciones mecánicas del nanomaterial. La Figura 37 presenta el incremento en la LR (sobre la pulpa estándar de BKEP), en función del coste energético de producción de las LCMNFs.

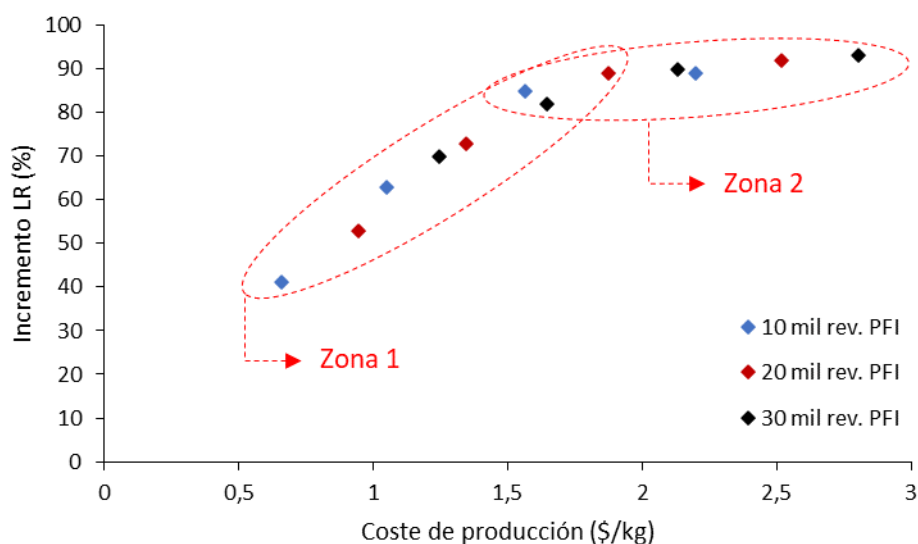


Figura 37. Evolución de la capacidad de refuerzo de las LCMNFs con el coste energético de producción

En la zona 1, la capacidad de refuerzo de las LCMNFs evoluciona linealmente con el coste energético de producción. En la zona 2, un aumento en el coste de producción no se ve correspondido con un incremento significativo en la capacidad de refuerzo de las LCMNF. Entre

el máximo alcanzado en la zona 1, y mínimo en la zona 2, coinciden 3 muestras de LCMNF. Estas muestras son: LCMNF_MP10_333, LCMNF_MP20_333 y LCMNF_MP30_330. Se concluye que las LCMNFs con mejor balance mecánico-energético serán las pretratadas a 10 y 20 mil rev. en el PFI, y posteriormente homogeneizadas a 3x300 + 3x600 + 3x900 (pasadas x presión), mientras en el caso de optar por un pretratamiento de 30 mil rev., una secuencia de HPH menos severa de 3x300 + 3x600 sería suficiente. Entre estas tres muestras, el mejor balance se encuentra en la secuencia 10 mil rev. PFI + 3x300 + 3x600 + 3x900. Sin embargo, al seleccionar la secuencia más adecuada, es preciso considerar otros factores económicos indirectos al proceso productivo, cómo serían por ejemplo los costes asociados al mantenimiento del equipo y a los tiempos de producción. Esto reforzaría la opción de pretratamientos mecánicos más intensos, con el objetivo de poder aplicar secuencias de HPH menos exigentes (menos presión, menos tiempo), lo cual a la larga contribuirá igualmente a disminuir los costes económicos y al mantenimiento de los equipos. En este sentido, la secuencia 30 mil rev. + 3x300 + 3x600 podría ser también adecuada con una perspectiva más a largo plazo.

4.4 Estrategia de *masterbatch* para la comercialización de las LCMNFs y su incorporación en papel (*artículo 5*)

En lo que podríamos considerar un caso convencional de producción y posterior aplicación de LCMNFs en una pulpa reciclada, existen dos posibilidades: la opción de aplicación *in situ*, o la opción de transporte de las suspensiones acuosas desde el punto de producción hasta el de aplicación. Un diagrama de flujo de proceso (PFD) contemplando estas dos posibilidades se presenta en la Figura 38.

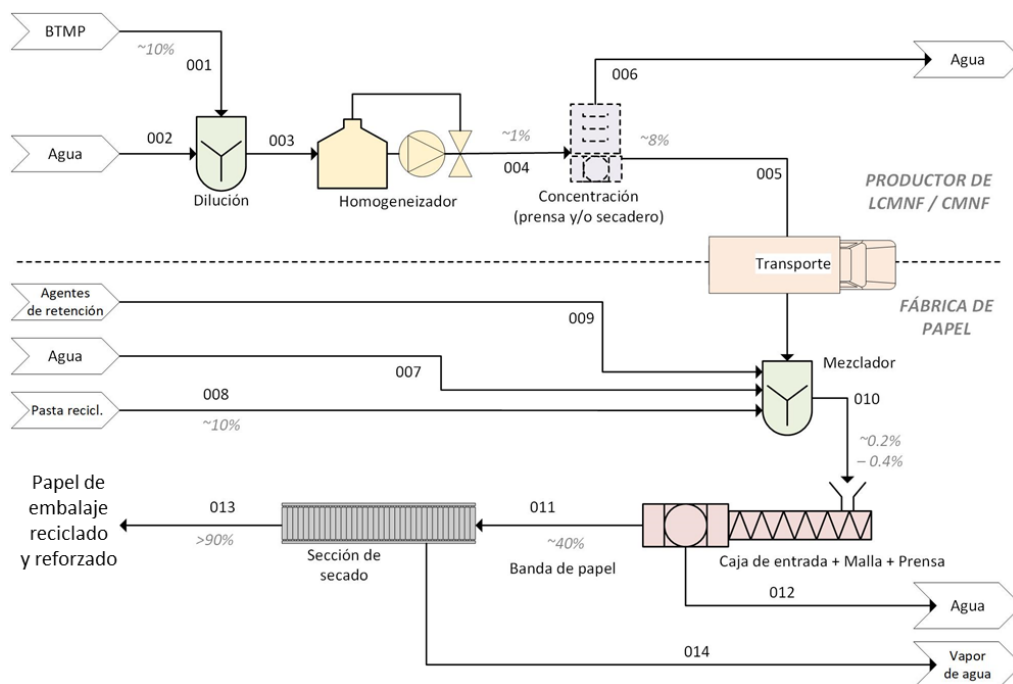


Figura 38. PFD para la aplicación de LCMNFs en papel. La opción de transporte (línea discontinua) se ignora en caso de producción *in situ*

El PFD de la Figura 38 puede dividirse en dos etapas. La primera etapa contempla la producción de LCMNFs al 1% de consistencia mediante un HPH. La segunda etapa considera la dispersión de las LCMNFs con la pulpa reciclada para la posterior producción de papel reciclado reforzado. En un escenario de producción y aplicación *in situ*, las LCMNFs pueden ser producidas por los mismos productores de papel, evitando así el transporte entre la etapa 1 y 2. En caso de transporte (línea discontinua en el diagrama), las suspensiones de LCMNF pueden concentrarse hasta consistencias máximas del 8% para reducir el volumen de agua transportado [222]. No obstante, incluso concentrando las suspensiones hasta un 8%, lo cual de por sí ya se trata de un proceso complicado [222], las cantidades transportadas de agua son todavía elevadas, motivo por el cual normalmente se opta por un sistema de producción y aplicación *in situ* [230].

Alternativamente, en la presente tesis se plantea una estrategia de comercialización de las LCMNFs integradas en la propia pulpa de alto rendimiento para su uso específico en el sector papelerero. La propuesta se basa en el concepto de “*masterbatch*”, y en la combinación de diferentes pulpas durante el proceso de producción de papel. Se considera la producción de pulpas de BTMP altamente cargadas de LCMNFs, las cuales podrán ser comercializadas y aplicadas en forma de *masterbatch* durante el proceso productivo del papel. Esta propuesta contempla una primera etapa de producción del *masterbatch*, y una segunda etapa de aplicación de estas pulpas como agente de refuerzo en pulpas recicladas. La primera etapa de la propuesta se refleja en el PFD de la Figura 39.

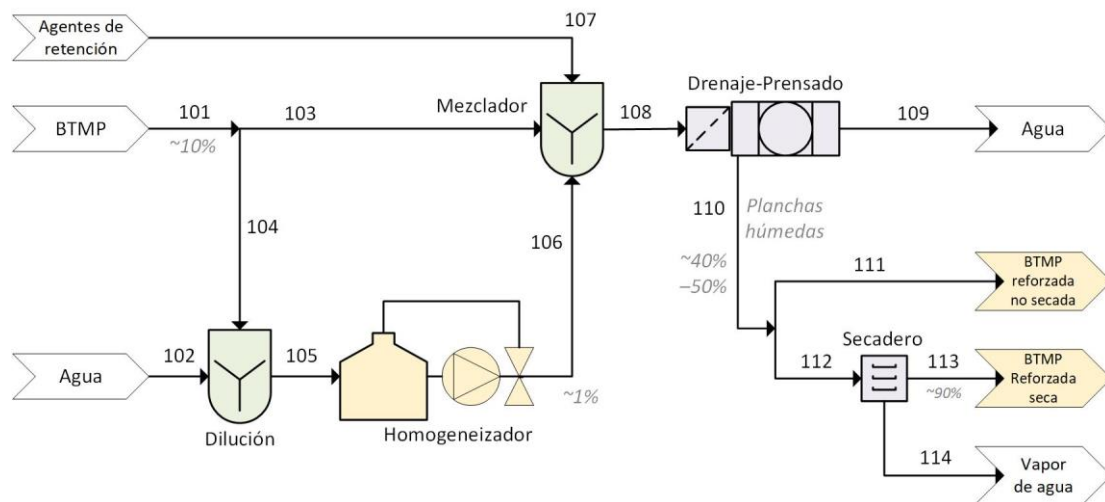


Figura 39. Etapa 1 de la propuesta. PFD para la producción de pulpas BTMP con elevados contenidos de LCMNF (*masterbatch*)

Según la Figura 39, parte de la pulpa BTMP entrante, entre un 10 y 50%, se destina a la producción de LCMNFs. Las LCMNFs regresan a la línea principal per ser redispersadas, en presencia de los agentes de retención, con la fracción restante de la pulpa BTMP. La suspensión resultante es prensada hasta consistencias alrededor del 40 y 50%. Las planchas húmedas obtenidas son etiquetadas como pulpas reforzadas no secadas (PRNS). Adicionalmente, se contempla la posibilidad de incorporar una etapa de secado para lograr consistencias superiores

al 90%, etiquetadas como pulpas reforzadas secadas (PRS). El objetivo es que las pulpas PRNS y PRS puedan ser comercializadas del mismo modo que la pulpa BTMP, u otras pulpas *kraft*. Por este motivo, las pulpas PRNS y PRS se prepararon a gramajes similares que aquellas pulpas actualmente disponibles en el mercado, alrededor de 2800 g/m².

La segunda etapa de la propuesta contempla la aplicación de las PRNS/PRS como *masterbatch* en una pulpa reciclada compuesta por un 65% de *testliner* y 35% de *fluting*. La composición de la pulpa reciclada trata de representar el porcentaje de ambas pulpas en el cartón corrugado. Se considera que para las pulpas PRS, es necesaria una etapa previa de dispersión en agua antes de ser mezclada con la pulpa reciclada, mientras esta etapa se considera innecesaria en el caso de las PRNS. Entonces, se plantean dos posibles PFDs en base la aplicación de la PRNS (Figura 40.a) y PRS (Figura 40.b).

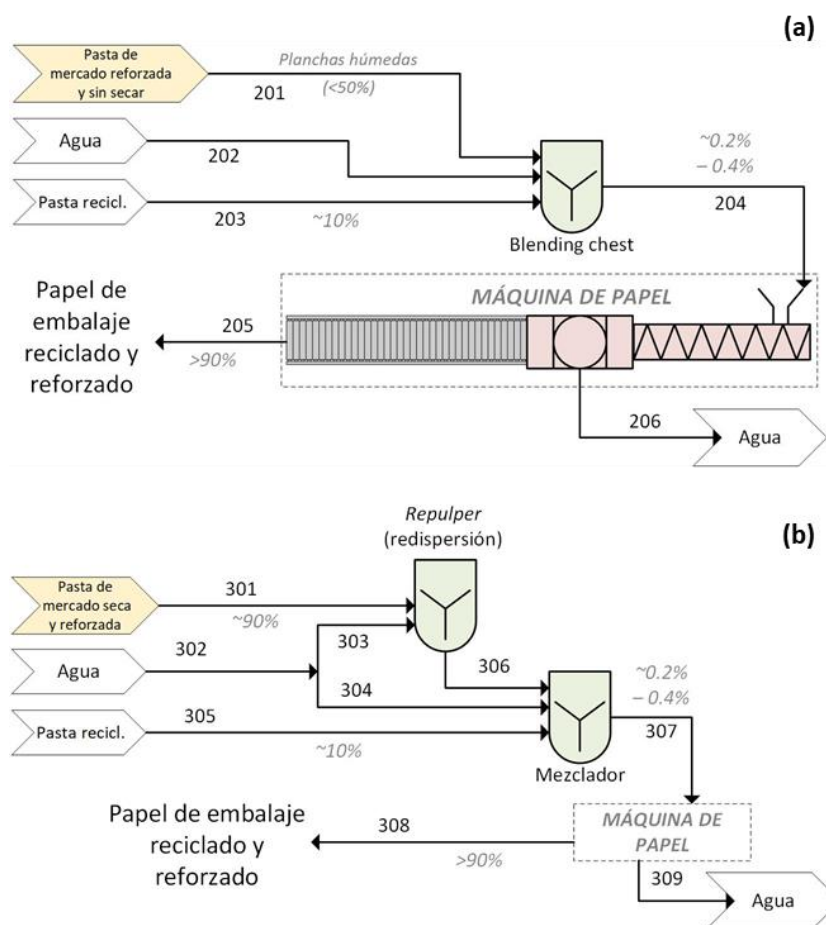


Figura 40. Etapa 2 de la propuesta. PFD para la aplicación de la PRNS (a) y PRS (b) en una pulpa reciclada.

Los balances masicos de los PFDs de la Figura 38, Figura 39 y Figura 40 se detallan en la información suplementaria del artículo 5. A continuación se evalúa la propuesta planteada desde una perspectiva técnica, económica y medioambiental, utilizando como referencia el “caso convencional”. Las LCMNFs empleadas para la producción de las pulpas PRNS y PRS fueron las LCMNF_MP10_333 (Tabla 6), las cuales han ofrecido un balance mecánico-energético adecuado.

4.4.1 Evaluación técnica

La viabilidad técnica de la propuesta se evaluó en función de la capacidad de refuerzo de las pulpas PRNS y PRS al ser aplicadas en forma de *masterbatch* sobre una pulpa reciclada. Durante la producción de las pulpas PRNS y PRS, se aplicó un sistema de retención dual basado en almidón catiónico (AC) y nanosilica (NS). Inicialmente, se condujo un estudio en paralelo para ajustar las dosificaciones de AC y NS en función del porcentaje de LCMNF. Se prepararon hojas de papel basadas en BTMP con diferentes concentraciones de LCMNF, sobre las cuales se incorporaron diferentes porcentajes de AC y NS (entre 0,5/0,8% y 4,0/6,4% de AC/NS). Las cantidades ajustadas de AC y NS para cada porcentaje de LCMNF se determinaron mediante el incremento en la LR del papel reforzado, respecto el papel no reforzado con el mismo contenido de AC y NS. La evolución del incremento de la LR en función de la dosificación de AC, para cada porcentaje de LCMNF, se presenta en la Figura 41. En los máximos de las funciones se indica la cantidad ajustada de AC, mientras el porcentaje de NS se encuentra considerado una relación constante de 0,5/0,8 (CS/NC) entre ambos agentes de retención.

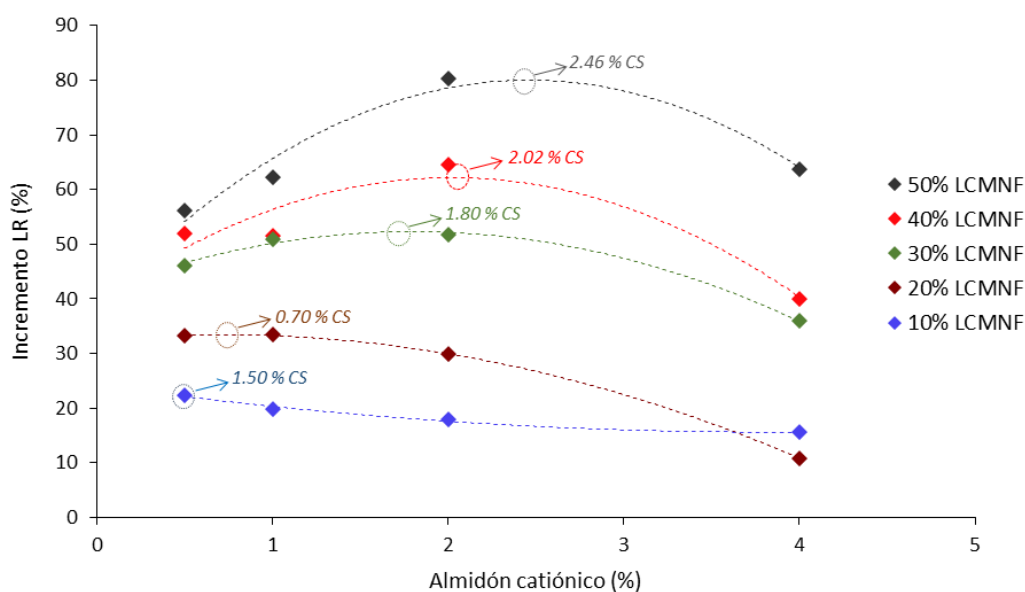


Figura 41. Incremento de la LR de las hojas de papel reforzadas con LCMNF, respecto las no reforzadas, en función del contenido de AC

Se constató que a medida que incrementa el porcentaje de LCMNFs, se requería un contenido superior de AC para lograr un mayor incremento en la LR. De este modo, las cantidades ajustadas de AC y NS para un 10, 20, 30, 40 y 50% de LCMNFs fueron, respectivamente, 0,50/0,80, 0,70/1,12, 1,80/2,88, 2,02/3,23 y 2,46/3,94 (CS/NC). Determinada la dosificación adecuada de AC y NS, se prepararon las pulpas PRNS (consistencias \approx 40 - 50%) mediante procesos de filtrado y prensado, y pulpas PRS (consistencias $>$ 90%) incorporando una etapa de secado. El gramaje de las pulpas se fijó en aproximadamente 2800 g/m². La Figura 42 muestra la apariencia de las pulpas PRNS y PRS producidas.

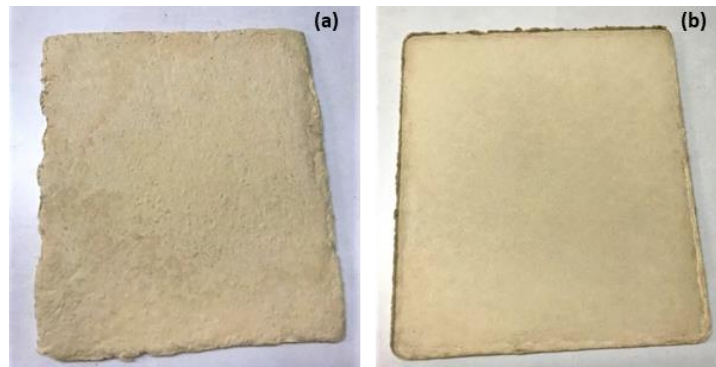


Figura 42. PRNS (a) y PRS (b) de la pulpa BTMP cargada con un 40% de LCMNFs

La elevada concentración de LCMNFs en las pulpas PRNS/PRS puede conllevar su agregación, un fenómeno que podría acentuarse al incrementar la proporción del nanomaterial. En consecuencia, las LCMNFs pueden experimentar cambios morfológicos y estructurales, causando una disminución en su capacidad de refuerzo [222]. Por otro lado, es conocido que los procesos de secado intensivos, como el experimentado por las pulpas PRS, puede provocar el cierre irreversible de los poros de las fibras, y su agregación mediante puentes de hidrogeno, afectando de este modo a la flexibilidad, conformabilidad, y disponibilidad de grupos hidroxilos de las fibras al ser redispersadas en medio acuoso. Como se ha detallado más explícitamente durante la introducción, este fenómeno se conoce como hornificación, y es típico de las *dried-pulps*, las cuales alcanzan valores de sequedad próximos al 90% [240,360].

La posible agregación de las LCMNFs, y los efectos causados por la hornificación en las pulpas PRNS y PRS, fueron evaluados redispersándolas en medio acuoso para posteriormente producir hojas de papel. Se determinó la LR de las hojas de papel, y los valores obtenidos se compararon con los de referencia. Se entiende por referencia la producción de hojas de papel sin las etapas previas de filtrado y secado, en el cual se negligén los efectos causados por la hornificación. La Figura 43 presenta la evolución de la LR y °SR de las pulpas PRS, PRNS, y referencia.

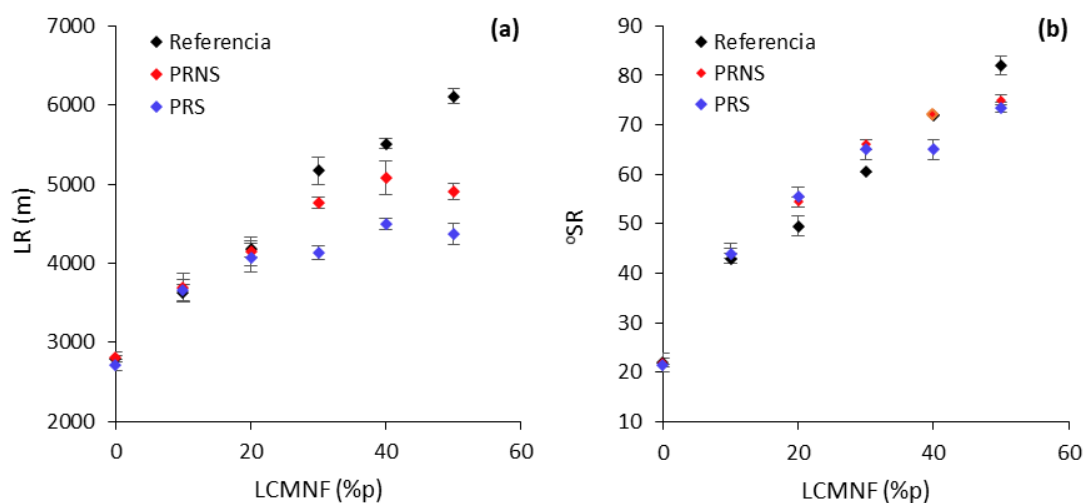


Figura 43. Evolución de la LR (a) y °SR (b) de las pulpas PRNS, PRS y referencia

La LR incrementó linealmente, y de un modo similar, en las pulpas PRNS, PRS y referencia hasta un 20% de LCMNF, lo cual indica que los efectos causados por la hornificación y/o agregación de las LCMNFs se pueden menospreciar hasta este punto. No obstante, entre un 20 y 50% de LCMNFs, la LR de las pulpas PRNS y PRS se alejó de los valores de referencia, lo cual sugiere la agregación de las LCMNFs a altas concentraciones. Por otro lado, las diferencias observadas entre las propias PRNS y PRS podrían atribuirse a los efectos causados por la hornificación en las segundas. Igualmente, el parámetro °SR no experimentó cambios significativos.

Seguidamente, se evaluó el potencial de las pulpas PRNS y PRS como agente de refuerzo en una pulpa reciclada. Las pulpas PRNS y PRS empleadas para este estudio fueron las reforzadas con un 40 y 50% de LCMNF. La cantidad adicionada de PRNS y PRS a la pulpa reciclada fue la requerida para alcanzar un 3% de LCMNFs en la mezcla resultante. Por ejemplo, se mezcló un 94% de la pulpa reciclada con un 6% (en base seca) de la pulpa PRNS/PRS reforzada con un 50% de LCMNF. Cabe destacar que, aunque las pulpas PRNS y PRS contengan una cantidad intrínseca de fibras BTMP, en el artículo 5 se demuestra que la presencia de estas fibras no afecta a las propiedades mecánicas de la pulpa reciclada reforzada. Entonces, el refuerzo proporcionado por las pulpas PRNS y PRS se atribuye exclusivamente a la presencia de LCMNF.

La Tabla 15 muestra la LR y °SR de la pulpa reciclada inicial, y el efecto producido sobre los parámetros tras la adición, en las cantidades apropiadas, de las pulpas PRNS y PRS. Los porcentajes de cada pulpa se muestran en base seca. En la Tabla 15 se incorpora una muestra de referencia correspondiente a la adición directa de LCMNFs en la pulpa reciclada, lo cual se consideraría un “caso convencional” de adición directa de LCMNF.

Tabla 15. Capacidad de refuerzo de las pulpas PRNS y PRS al ser aplicadas como *masterbatch* sobre una pulpa reciclada. 3% de LCMNFs en la composición final.

Pulpa reciclada (%)	Pulpa BTMP cargada con LCMNFs (%) <i>masterbatch</i>	% LCMNF final	LR (m)	°SR
100	-	0	2562 ± 118	35 ± 1
97	Referencia “caso convencional”	3	4017 ± 85	44 ± 0
92,5	7,5% de PRNS (40% LCMNF)	3	3851 ± 70	40 ± 0
92,5	7,5% de PRS (40% LCMNF)	3	3456 ± 79	38 ± 1
94,0	6,0% de PRNS (50% LCMNF)	3	3723 ± 36	40 ± 1
94,0	6,0% de PRS (50% LCMNF)	3	3264 ± 92	39 ± 0

La adición directa de un 3% de LCMNFs (referencia) aumentó la LR desde 2562 hasta 4017 m, correspondiente a un incremento del 57%. Los incrementos en la LR tras la adición de las pulpas PRNS y PRS fueron ligeramente inferiores que los valores de referencia. Esta tendencia era en parte esperable debido la anteriormente mencionada agregación de las LCMNFs en las pulpas PRNS/PRS. Comparativamente, las pulpas PRS presentaron menor capacidad de refuerzo

que las PRNS debido al fenómeno de hornificación. De forma global, la capacidad de refuerzo fue superior en las pulpas PRNS, y en las reforzadas con un 40% de LCMNF.

Aunque mediante la propuesta de *masterbatch* se consigan incrementos en la LR ligeramente inferiores a los que se podrían obtener mediante la adición directa de LCMNF, estas diferencias pueden mitigarse o evitarse sencillamente por la adición de una cantidad superior de *masterbatch* en la mezcla. La Tabla 16 muestra la cantidad extrapolada de LCMNFs requerida para alcanzar un incremento del 57% en la LR mediante la adición de las pulpas PRNS y PRS. A partir de aquí se recalcula la cantidad de *masterbatch* necesaria en cada caso. Igualmente, se corrobora experimentalmente que las cantidades calculadas proporcionen realmente el incremento deseado.

Tabla 16. Cantidad necesaria de PRNS y PRS para alcanzar una LR de 4017 m (+ 57 %)

LCMNF extrapolado (%)	Pulpa BTMP cargada con LCMNFs (%) - <i>masterbatch</i>	Pulpa reciclada (%)	LR experimental (m)	Incremento LR experimental (%)
3,4	8,4% de PRNS (40% LCMNF)	91,5	3947 ± 61	+ 54%
3,9	9,8% de PRS (40% LCMNF)	90,2	3987 ± 166	+ 56%
3,9	7,7% de PRNS (50% LCMNF)	92,3	4167 ± 108	+62%
4,5	8,0% de PRS (50% LCMNF)	92,0	3848 ± 104	+50%

De acuerdo con la Tabla 16, se observa que con cantidades ligeramente superiores de *masterbatch*, pueden lograrse incrementos cercanos al 57%, excepto en la pulpa PRS reforzada con un 50% LCMNF, donde el incremento se sitúa ligeramente por debajo del deseado. Se concluye que la propuesta de *masterbatch* planteada puede proporcionar un refuerzo efectivo sobre una pulpa reciclada, que puede modularse a partir de las cantidades adicionadas de *masterbatch*

4.4.2 Evaluación económica y medioambiental

Según se ha mencionado anteriormente, la adición directa de LCMNFs en una pulpa reciclada se podría definir como un “caso convencional” de acuerdo con las metodologías comúnmente descritas en la literatura [179,208]. La Tabla 17 muestra las principales aportaciones de agua, energía y electricidad para el “caso convencional” en base a la producción de una tonelada de papel reciclado reforzado con un 3% de LCMNFs. Estas aportaciones se comparan con las obtenidas a través de la propuesta de *masterbatch*, considerando las pulpas PRNS y PRS reforzadas con un 40 y 50% de LCMNFs. Estas aportaciones se dividen según la etapa 1 (producción de LCMNFs y *masterbatch*) y etapa 2 (producción de papel reciclado reforzado). Debido el número de operaciones que consumen electricidad durante la etapa de producción de papel (etapa 2), muchas de las cuales coinciden entre los diferentes procesos (convencional y *masterbatch*), se expresa el consumo eléctrico en esta etapa como un requerimiento adicional al SEC (consumo estándar de electricidad). Adicionalmente, la Tabla 18 resume los costes económicos en cada etapa y emisiones de CO₂, sean directas o indirectas (p. ej., producción de

electricidad a partir de gas natural). Igualmente, en la Tabla 18 se estiman los costes de transporte y emisiones de CO₂ considerando dos posibles casos de transporte, una terrestre y el otro marítimo.

Tabla 17. Aportaciones de agua, pulpa reciclada, energía mecánica, electricidad y calor para la producción de una tona de *packaging* reforzado, según un caso convencional y la propuesta de *masterbatch*

Etapa de proceso	Parámetro	Caso convencional		Propuesta de <i>masterbatch</i>			
		Prensado	Evaporación	PRNS		PRS	
				40% LCMNF	50% LCMNF	40% LCMNF	50% LCMNF
Producción de LCMNFs (y <i>masterbatch</i>)	Entrada de agua (m ³)		2,97	3,38	3,24	3,38	3,24
	Salida de agua (m ³)		2,63	3,28	3,17	3,37	3,23
	Entrada/salida de agua		1,131	1,030	1,022	1,003	1,003
	Energía de prensado (kJ)	2796	0	3726	3484	3726	3484
	Calor aportado (MJ)	0	6592	0	0	2863	
	Electricidad (kWh/t)		838	992	1008	992	1008
Producción de <i>packaging</i> reforzado	Pulpa reciclada (t)		0,970	0,925	0,940	0,925	0,940
	Electricidad (kWh)		SEC	SEC+0		SEC+345	SEC+245

Tabla 18. Evaluación económica y medioambiental, según un caso convencional y la propuesta de *masterbatch*

Etapa de proceso	Parámetro económico o medioambiental	Caso convencional		Propuesta de <i>masterbatch</i>			
		Prensado	Evaporación	PRNS		PRS	
				40% LCMNF	50% LCMNF	40% LCMNF	50% LCMNF
Producción de LCMNFs (y <i>masterbatch</i>)	Vapor de agua (USD)	-	29,83	-	-	13,00	
	GN para vapor de agua (Nm ³)	-	233	-	-	101	
	CO ₂ - GN para vapor de agua (t)	-	1,21	-	-	0,53	
	Electricidad (USD)		58,66	69,45	70,57	69,45	70,57
	GN para electricidad (Nm ³)		70	83	85	83	85
	CO ₂ - GN para la electricidad (t)		0,36	0,43	0,44	0,43	0,44
Producción de <i>packaging</i> reforzado	Electricidad (USD)		SEC	SEC + 0		SEC+24,15	SEC+17,50
	CO ₂ - GN para la electricidad (t)		-	-		+0,15	+0,11
Transporte marítimo (GBPME – ESBIO)	Coste unitario (USD)		16,28	7,24	5,79	3,62	2,89
	CO ₂ - diésel marino (t)		0,66	0,29	0,23	0,15	0,12
Transporte terrestre (KCMO – FKNVA)	Coste unitario (USD)		17,69	7,86	6,29	3,93	3,15
	CO ₂ - diésel (t)		15	6,9	5,5	3,4	2,7

En el “caso convencional” se contempla la posibilidad de concentrar las suspensiones de LCMNFs desde el 1% hasta el 8% mediante prensado, o bien evaporación. Se observa que el calor necesario para concentrar la suspensión de LCMNF mediante evaporación (6592 MJ) es superior, por aproximadamente tres órdenes de magnitud, que la energía requerida mediante prensado (2796 kJ). Entonces, se desaconseja la evaporación como método para concentrar las suspensiones de LCMNFs en el caso convencional. Para la producción de pulpas PRNS, solamente se requiere de una etapa de prensado para alcanzar consistencias entre 40-50%, lo cual conlleva la aportación de aproximadamente 3500 kJ. No obstante, para la producción de pulpas PRS, cuya consistencia debe ser superior al 90%, una etapa de evaporación es indispensable, lo cual requeriría una aportación de 2,8 GJ y un coste económico adicional de 13 USD. Además, la necesaria redispersión de la pulpa PRS en la etapa de producción de papel (etapa 2), aumenta el SEC en 245 – 345 kWh, lo cual se traduce en un coste adicional de 17,50 – 24,15 USD. Para las pulpas PRNS, la etapa de redispersión se considera innecesaria, por lo cual el coste eléctrico no variaría durante la etapa de producción de papel respecto el caso convencional.

La mayor ventaja en la producción de pulpas PRNS y PRS recae en la etapa de transporte. En la Tabla 18 se contempla el posible transporte marítimo desde el puerto de Portsmouth International (GBPME) hasta el puerto de Bilbao (ESBIO). Empleando contenedores con capacidad de 28,28 t, estos podrían contener hasta 2,26 t de LCMNFs al 8% de consistencia (caso convencional), 6,36 t de LCMNFs mediante pulpas PRNS, y 12,73 t de LCMNFs a través de pulpas PRS. En este sentido, la propuesta de *masterbatch* consigue incrementar la capacidad de transporte de LCMNFs respecto el caso convencional por una ratio de 2,8 y 5,6 (PRNS y PRS, respectivamente). Esto se traduce en una reducción de los costes de transporte marítimos del 55% (PRNS al 40% de LCMNF), 64% (PRNS al 50% de LCMNF), 77% (PRS al 40% de LCMNF) y 82% (PRS al 50% de LCMNF). La ventaja en el transporte es aún más notoria en el caso de transporte terrestre. En la Tabla 18 se considera el transporte terrestre desde Kansas City (KCMO) hasta Franklin (FKNVA). La distancia entre ambas ciudades es similar a la de Portsmouth y Bilbao, aunque en este caso las emisiones de CO₂ sean considerablemente mayores. Como es conocido, el transporte terrestre ocasiona un impacto medioambiental superior que el marítimo [361]. De hecho, se estima que el transporte terrestre de 30 kg de LCMNFs (cantidad requerida para 1 t de papel reciclado al 3% de LCMNF) al 8% de consistencia generaría 15 t de CO₂. Adicionalmente, la propuesta de *masterbatch* permite una mayor recircularidad de agua mientras, por lo contrario, en el caso convencional, la cantidad de agua que puede recircularse es menor debido que buena parte del agua permanece en la suspensión diluida al 8% de LCMNF.

Para comprender mejor los beneficios medioambientales y económicos aportados por la estrategia de *masterbatch*, la Figura 44 representa de un modo global el porcentaje de reducción en el consumo de agua, emisiones de CO₂, costes de producción y costes de transporte, expresados en función de la proporción de LCMNFs en las pulpas PRNS (Figura 44.a) y PRS (Figura 44.b), y en función del ratio PRS/PRNS, en este caso manteniendo constante un porcentaje de LCMNFs del 40% (Figura 44.c) y 50% (Figura 44.d). El porcentaje de reducción de cada uno de los parámetros se determina usando como referencia el etiquetado como “caso convencional”.

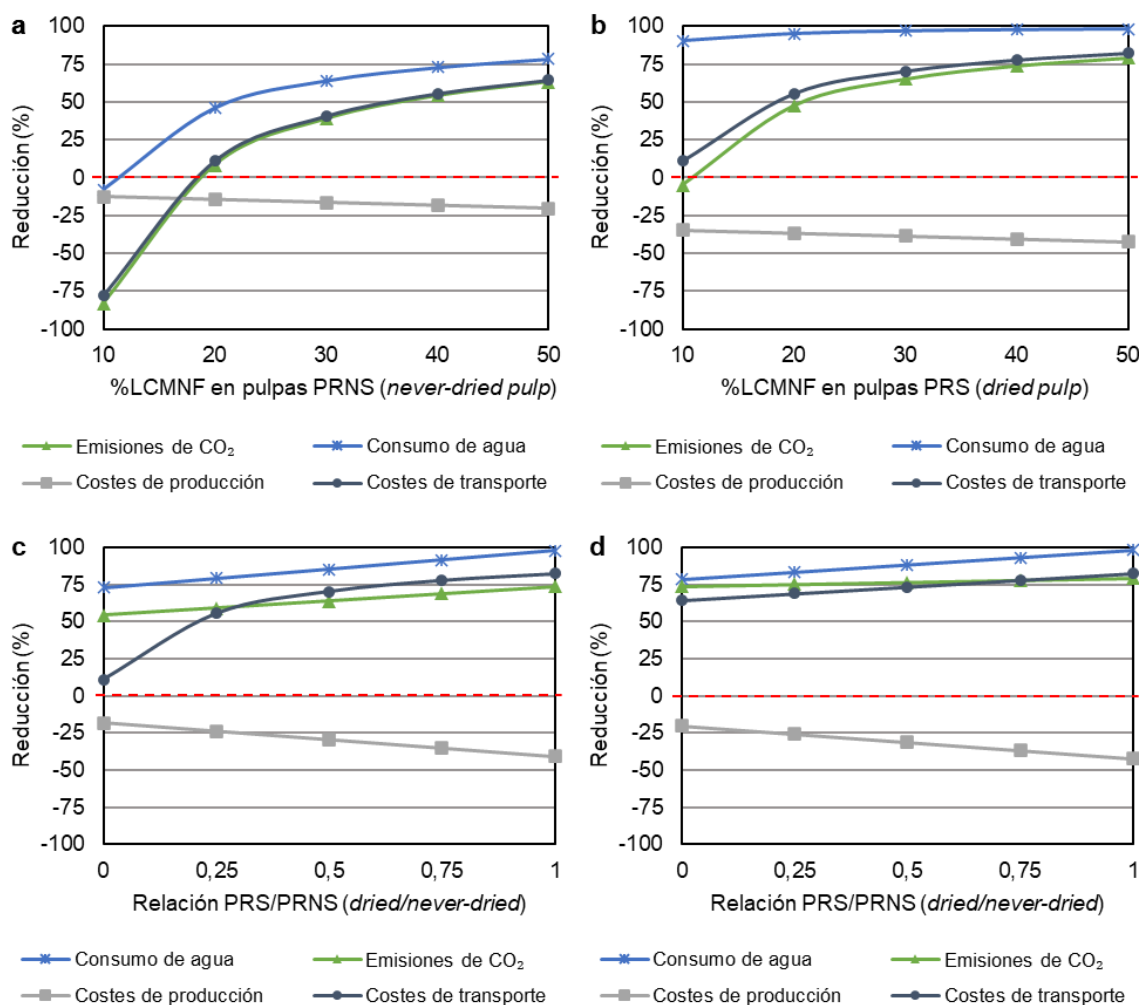
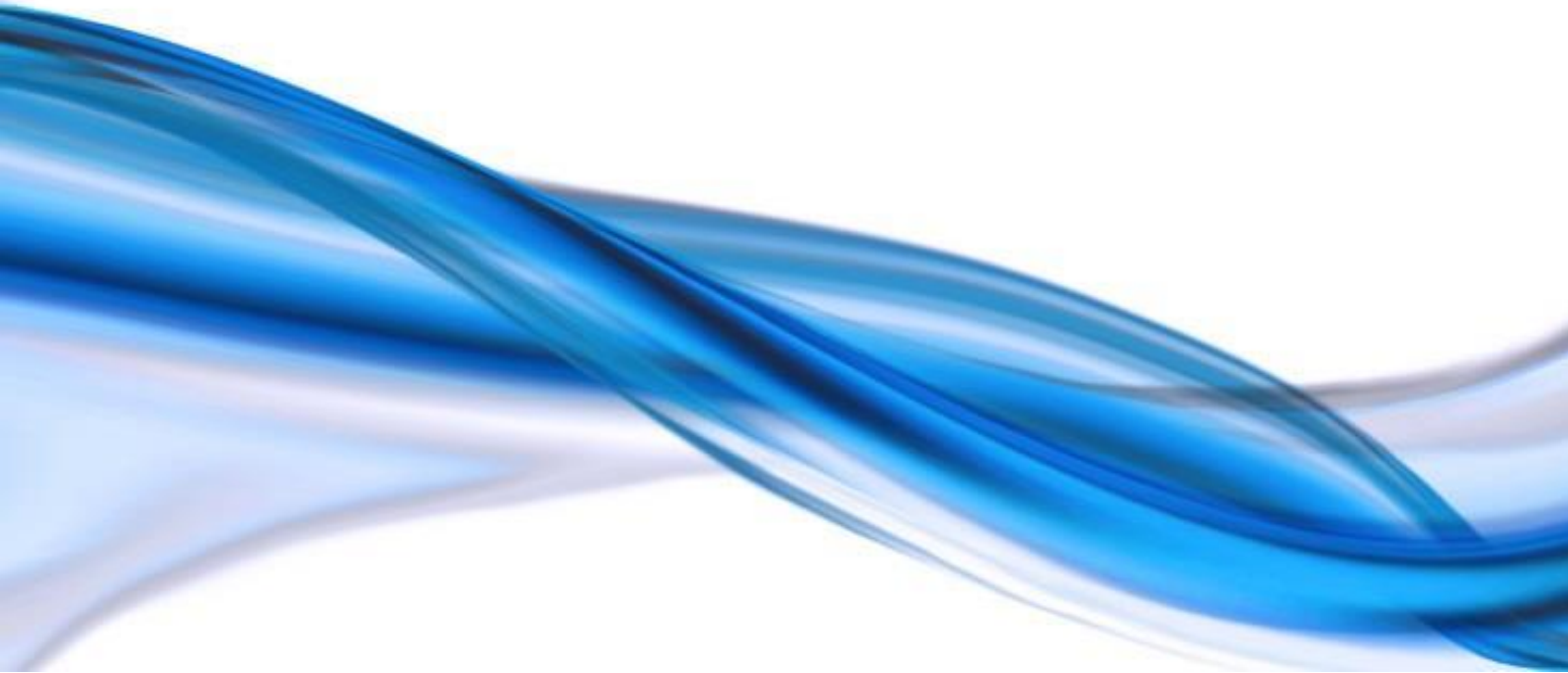


Figura 44. Porcentaje de reducción en el consumo de agua, emisiones de CO₂, costes de producción, y costes de transporte mediante la estrategia de *masterbatch*. Representación en función del contenido de LCMNF en pulpas PRNS (a) y PRS (b), y en función de la relación PRS/PRNS en las pulpas reforzadas con un 40% de LCMNF (c) y 50 % de LCMNF.

En el caso de las pulpas PRNS y PRS (Figura 44.a y Figura 44.b, respectivamente), los beneficios medioambientales, expresados como un menor consumo de agua y reducción de las emisiones de CO₂, se visibilizan a partir de un 20 % de LCMNFs, lo cual hace aconsejable el no uso de concentraciones menores de LCMNF para producir el *masterbatch*. A medida que incrementa el porcentaje de LCMNF, los costes de transporte y emisiones de CO₂ disminuyen considerablemente (porcentajes de reducción de 60 – 75 %, aproximadamente), proporcionando también un menor consumo de agua en el proceso. Los costes de producción aumentan ligeramente a través de la estrategia de *masterbatch*. En la Figura 44.c y Figura 44.d, se observa que las pulpas PRS proporcionan un menor consumo de agua, menores costes de transporte y reducción de las emisiones de CO₂, en comparación con las pulpas PRNS, sin embargo para este último caso los costes de producción también decrecen. En cualquier caso, en función de los requerimientos y prioridades del proceso productivo y producto final, y considerando factores de carácter técnico, medioambiental y económico, se podría diseñar una estrategia de *masterbatch* efectiva.

Conclusiones generales



5. Conclusiones

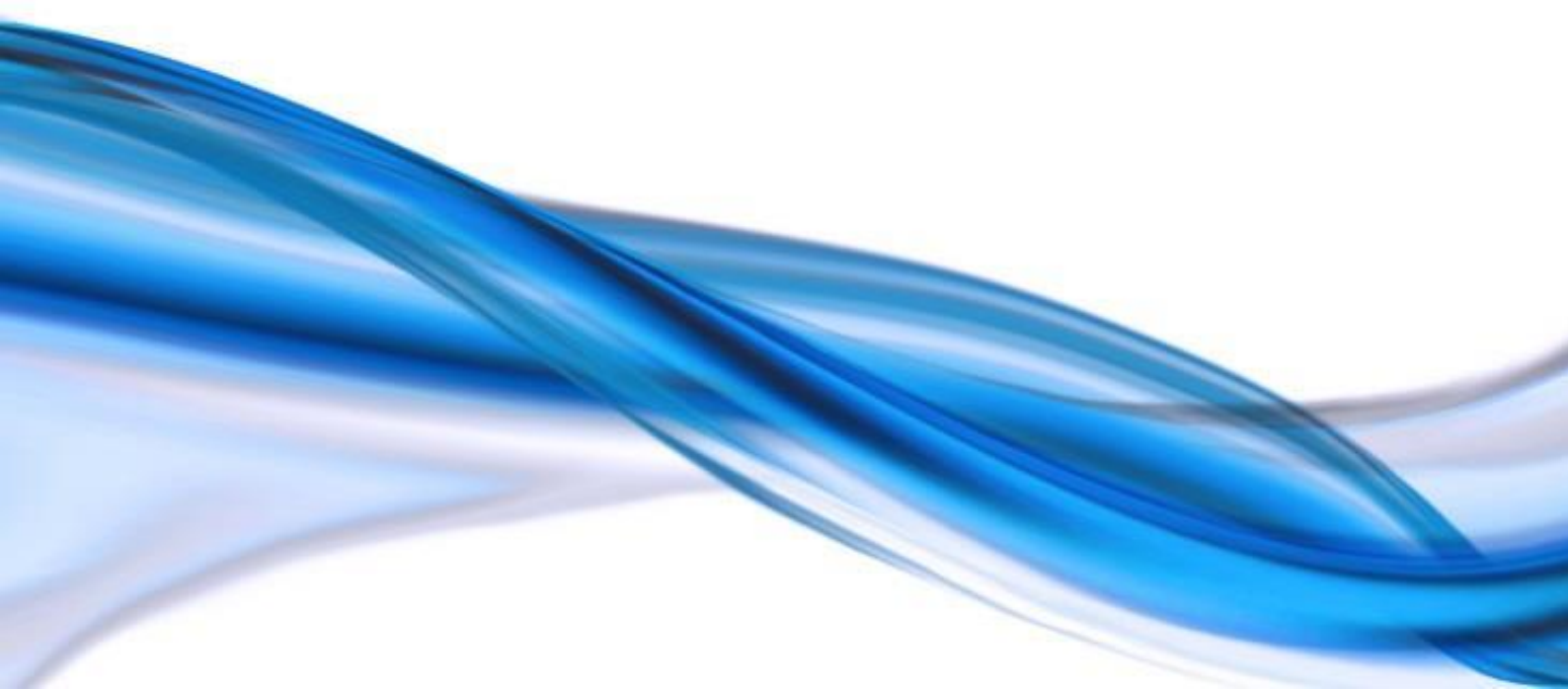
Las principales conclusiones de la presente tesis doctoral se enumeran a continuación:

1. Se han obtenido micro/nanofibras lignocelulósicas (LCMNF) con alto contenido en lignina a partir de una pulpa termomecánica de abeto mediante procesos mecánicos combinados de refinado más homogenización a alta presión. El proceso productivo libre de agentes químicos, u otros aditivos como enzimas, ofrece una alternativa económica y medioambientalmente atractiva respecto otros grados de nanocelulosa altamente deslignificados y/o nanofibrilados. La alta presencia de lignina no supone un obstáculo al proceso de fibrilación mecánico. Las propiedades de las LCMNFs están en línea con otros grados de nanocelulosa obtenidos a través de pulpas químicas mediante procedimientos similares.
2. Se requiere un pretratamiento mecánico con PFI entre 10 y 30 mil rev., y con pila Valley entre 60 y 150 min, para procurar un correcto proceso de fibrilación en el homogeneizador de alta presión. La influencia del refinado en las propiedades y prestaciones decrece a medida que avanza el proceso de homogenización. En general, las muestras pretratadas con pila Valley a 150 min lograron rendimientos de nanofibrilación superiores.
3. Las LCMNFs actúan como un eficaz agente de refuerzo al ser incorporadas sobre una pulpa reciclada, lo cual es especialmente interesante para la producción de productos de *packaging* reciclados. Las LCMNFs no comprometen excesivamente la capacidad de drenaje de la suspensión papelera, lo cual las hace altamente competitivas con otros grados de nanocelulosa de mayor calidad.
4. EL coste energético de producción de las LCMNFs se considera asumible desde una perspectiva industrial. Del estudio energético se deriva que la secuencia de producción (refinado + homogenización) con mejor balance energético – mecánico es la pretratada a 10 mil rev. PFI, y homogenizada a 3x300 + 3x600 + 3x900 (núm. de pasadas x presión). La secuencia permite minimizar el consumo energético y asimismo ofrecer buenas prestaciones mecánicas.
5. Los valores de demanda catiónica (CD) pueden ser eficazmente empleados para estimar numéricamente la superficie específica (SSA) de las fibras lignocelulósicas. A diferencia de otros métodos, es posible una representación más fiable de la superficie realmente disponible y con potencial de enlace. La SSA de los finos se comporta de forma independiente al refinado mecánico y peso molecular del adsorbente, mientras la SSA de las fibras se ve altamente influenciada por estos dos factores. Se determinó que en pH ácidos y básico, y en medios ionizados, la capacidad de adsorción del PolyDADMAC

(polielectrolito utilizado en el análisis de la CD) puede variar, lo cual debe considerarse para circuitos industriales.

6. El parámetro de caracterización de CD ofrece un seguimiento adecuado sobre el grado de fibrilación y desestructuración de las muestras tanto durante el proceso de refinado mecánico, como durante el proceso de homogenización. El parámetro es capaz de correlacionar con parámetros característicos del refinado mecánico ($^{\circ}\text{SR}$ y WRV), y característicos del proceso de fibrilación (rendimiento de nanofibrilación y SSA). Se sugiere la capacidad de la CD como parámetro de monitorización del grado de fibrilación en el transcurso del proceso productivo.
7. El contenido de lignina disminuye, y el índice de cristalinidad aumenta, durante el proceso de homogenización de la pulpa de alto rendimiento. Aquellos parámetros de caracterización sensibles a cambios en la composición química pueden no ser útiles en su aplicación. En este sentido, el WRV o transmitancia, pueden variar a causa de un efecto combinado entre el grado de fibrilación y la reducción progresiva del contenido de lignina.
8. El comportamiento reológico de las suspensiones de LCMNFs es complejo y puede variar en función de parámetros morfológicos, químicos y superficiales de las LCMNF. Es necesario diferenciar entre los conceptos de viscosidad y pseudoplasticidad, los cuales juntos definen el comportamiento reológico de la suspensión. La viscosidad de la suspensión depende de la capacidad de las fibrillas para formar estructuras entrelazadas, que al mismo tiempo depende de la composición química (contenido de lignina) y rasgos morfológicos, especialmente el diámetro y la relación de aspecto. Por otro lado, la pseudoplasticidad de las suspensiones es producto de las interacciones entre superficies, y se define a través de parámetros como la carga superficial (CD) y capacidad de hidratación (WRV).
9. Se concretó una propuesta de comercialización de LCMNFs en el sector paplero, basado en un mercado de pulpas altamente reforzadas con LCMNFs para ser distribuidas y utilizadas como *masterbatch*, y combinadas durante el proceso productivo de papel para reforzar pulpas recicladas. La propuesta ofrece una mejora notable, especialmente en la etapa de transporte, respecto el que se podría considerar un caso convencional de adición directa de LCMNFs en la pulpa reciclada. La propuesta de *masterbatch* consigue incrementar la capacidad de transporte de LCMNF, reduciendo hasta un 82% los costes económicos, y hasta un 68% las emisiones de dióxido de carbono. Desde una perspectiva técnica, los *masterbatch* proporcionan un refuerzo efectivo al ser aplicadas sobre una pulpa reciclada.

Bibliografía



6. Bibliografía

1. Korhonen, J.; Honkasalo, A.; Seppälä, J. Circular economy: the concept and its limitations. *Ecol. Econ.* **2018**, *143*, 37–46.
2. Geissdoerfer, M.; Savaget, P.; Bocken, N.M.P.; Hultink, E.J. The Circular Economy—A new sustainability paradigm? *J. Clean. Prod.* **2017**, *143*, 757–768.
3. Isikgor, F.H.; Becer, C.R. Lignocellulosic biomass: a sustainable platform for the production of bio-based chemicals and polymers. *Polym. Chem.* **2015**, *6*, 4497–4559.
4. Herrick, F.W.; Casebier, R.L.; Hamilton, J.K.; Sandberg, K.R. Microfibrillated cellulose: morphology and accessibility. *J. Appl. Polym. Sci. Appl. Polym. Symp.; (United States)* **1983**, *37*, 797–813.
5. Turbak, A.F.; Snyder, F.W.; Sandberg, K.R. Microfibrillated cellulose, a new cellulose product: properties, uses, and commercial potential. *J. Appl. Polym. Sci.* **1983**, *37*.
6. Future Markets Inc. *The global market for cellulose nanofibers*; 2020;
7. Kim, J.H.; Shim, B.S.; Kim, H.S.; Lee, Y.J.; Min, S.K.; Jang, D.; Abas, Z.; Kim, J. Review of nanocellulose for sustainable future materials. *Int. J. Precis. Eng. Manuf. - Green Technol.* **2015**, *2*, 197–213.
8. Watkins, D.; Nuruddin, M.; Hosur, M.; Tcherbi-Narteh, A.; Jeelani, S. Extraction and characterization of lignin from different biomass resources. *J. Mater. Res. Technol.* **2015**, *4*, 26–32, doi:10.1016/j.jmrt.2014.10.009.
9. Brandt, A.; Gräsvik, J.; Hallett, J.P.; Welton, T. Deconstruction of lignocellulosic biomass with ionic liquids. *Green Chem.* **2013**, *15*, 550–583, doi:10.1039/c2gc36364j.
10. Katahira, R.; Elder, T.J.; Beckham, G.T. A brief introduction to lignin structure. In *Lignin Valorization: Emerging Approaches*; 2018; pp. 1–20.
11. Pérez, J.; Muñoz-Dorado, J.; De la Rubia, T.D.L.R.; Martínez, J. Biodegradation and biological treatments of cellulose, hemicellulose and lignin: an overview. *Int. Microbiol.* **2002**, *5*, 53–63.
12. Chávez-Sifontes, M. La Biomasa—Fuente Alternativa de Combustibles y Compuestos Químicos. *An. Química la RSEQ* **2019**, *115*, 399–407.
13. Dufresne, A. Nanocellulose: a new ageless bionanomaterial. *Mater. today* **2013**, *16*, 220–227.
14. Gatenholm, P.; Klemm, D. Bacterial nanocellulose as a renewable material for biomedical applications. *MRS Bull.* **2010**, *35*, 208–213.
15. Jozala, A.F.; de Lencastre-Novaes, L.C.; Lopes, A.M.; de Carvalho Santos-Ebinuma, V.; Mazzola, P.G.; Pessoa-Jr, A.; Grotto, D.; Gerenutti, M.; Chaud, M. V. Bacterial nanocellulose production and application: a 10-year overview. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2016**, *100*, 2063–2072.
16. Li, T.; Chen, C.; Brozena, A.H.; Zhu, J.Y.; Xu, L.; Driemeier, C.; Dai, J.; Rojas, O.J.; Isogai, A.; Wågberg, L.; et al. Developing fibrillated cellulose as a sustainable technological material. *Nature* **2021**, *590*, 47–56, doi:10.1038/s41586-020-03167-7.

17. Mohite, B. V.; Patil, S. V. A novel biomaterial: bacterial cellulose and its new era applications. *Biotechnol. Appl. Biochem.* **2014**, *61*, 101–110.
18. Klemm, D.; Heublein, B.; Fink, H.P.; Bohn, A. Cellulose: fascinating biopolymer and sustainable raw material. *Angew. chemie Int. Ed.* **2005**, *44*, 3358–3393.
19. Fu, L.; Zhang, J.; Yang, G. Present status and applications of bacterial cellulose-based materials for skin tissue repair. *Carbohydr. Polym.* **2013**, *92*, 1432–1442.
20. Numata, Y.; Sakata, T.; Furukawa, H.; Tajima, K. Bacterial cellulose gels with high mechanical strength. *Mater. Sci. Eng. C* **2015**, *47*, 57–62.
21. Sharma, C.; Bhardwaj, N.K. Bacterial nanocellulose: Present status, biomedical applications and future perspectives. *Mater. Sci. Eng. C* **2019**, *104*, 109963.
22. Bodhibukkana, C.; Srichana, T.; Kaewnopparat, S.; Tangthong, N.; Bouking, P.; Martin, G.P.; Suedee, R. Composite membrane of bacterially-derived cellulose and molecularly imprinted polymer for use as a transdermal enantioselective controlled-release system of racemic propranolol. *J. Control. Release* **2006**, *113*, 43–56.
23. Dahman, Y. Nanostructured biomaterials and biocomposites from bacterial cellulose nanofibers. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2009**, *9*, 5105–5122.
24. Napavichayanun, S.; Yamdech, R.; Aramwit, P. The safety and efficacy of bacterial nanocellulose wound dressing incorporating sericin and polyhexamethylene biguanide: In vitro, in vivo and clinical studies. *Arch. Dermatol. Res.* **2016**, *308*, 123–132.
25. Saska, S.; Barud, H.S.; Gaspar, A.M.M.; Marchetto, R.; Ribeiro, S.J.L.; Messaddeq, Y. Bacterial cellulose-hydroxyapatite nanocomposites for bone regeneration. *Int. J. Biomater.* **2011**, *2011*.
26. Almeida, I.F.; Pereira, T.; Silva, N.H.C.S.; Gomes, F.P.; Silvestre, A.J.D.; Freire, C.S.R.; Sousa Lobo, J.M.; Costa, P.C. Bacterial cellulose membranes as drug delivery systems: an in vivo skin compatibility study. *Eur. J. Pharm. Biopharm.* **2014**, *86*, 332–336.
27. da Gama, F.M.P.; Dourado, F. Bacterial NanoCellulose: what future? *BiolImpacts BI* **2018**, *8*, 1.
28. Klemm, D.; Kramer, F.; Moritz, S.; Lindström, T.; Ankerfors, M.; Gray, D.; Dorris, A. Nanocelluloses: A New Family of Nature-Based Materials. *Angew. Chemie Int. Ed.* **2011**, *50*, 5438–5466, doi:10.1002/anie.201001273.
29. Moon, R.J.; Martini, A.; Nairn, J.; Simonsen, J.; Youngblood, J. Cellulose nanomaterials review: Structure, properties and nanocomposites. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3941–3994.
30. Lavoine, N.; Desloges, I.; Dufresne, A.; Bras, J. Microfibrillated cellulose—Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review. *Carbohydr. Polym.* **2012**, *90*, 735–764.
31. Lin, N.; Dufresne, A. Supramolecular hydrogels from in situ host–guest inclusion between chemically modified cellulose nanocrystals and cyclodextrin. *Biomacromolecules* **2013**, *14*, 871–880.
32. Ng, L.Y.; Wong, T.J.; Ng, C.Y.; Amelia, C.K.M. A review on cellulose nanocrystals production and characterization methods from *Elaeis guineensis* empty fruit bunches. *Arab. J. Chem.* **2021**, *14*, 103339.
33. Thakur, V.K. Nanocellulose polymer nanocomposites: fundamentals and applications. In

John Wiley & Sons; 2014.

34. Du, H.; Liu, C.; Mu, X.; Gong, W.; Lv, D.; Hong, Y.; Si, C.; Li, B. Preparation and characterization of thermally stable cellulose nanocrystals via a sustainable approach of FeCl₃-catalyzed formic acid hydrolysis. *Cellulose* **2016**, *23*, 2389–2407.
35. Anderson, S.R.; Esposito, D.; Gillette, W.; Zhu, J.Y.; Baxa, U.; Mcneil, S.E. Enzymatic preparation of nanocrystalline and microcrystalline cellulose. *TAPPI J.* **2014**, *13*, 35–42.
36. Satyamurthy, P.; Jain, P.; Balasubramanya, R.H.; Vigneshwaran, N. Preparation and characterization of cellulose nanowhiskers from cotton fibres by controlled microbial hydrolysis. *Carbohydr. Polym.* **2011**, *83*, 122–129.
37. Tan, X.Y.; Abd Hamid, S.B.; Lai, C.W. Preparation of high crystallinity cellulose nanocrystals (CNCs) by ionic liquid solvolysis. *Biomass and Bioenergy* **2015**, *81*, 584–591.
38. Abushammala, H.; Krossing, I.; Laborie, M.P. Ionic liquid-mediated technology to produce cellulose nanocrystals directly from wood. *Carbohydr. Polym.* **2015**, *134*, 609–616.
39. Beltramino, F.; Roncero, M.B.; Torres, A.L.; Vidal, T.; Valls, C. Optimization of sulfuric acid hydrolysis conditions for preparation of nanocrystalline cellulose from enzymatically pretreated fibers. *Cellulose* **2016**, *23*, 1777–1789.
40. Tang, Y.; Shen, X.; Zhang, J.; Guo, D.; Kong, F.; Zhang, N. Extraction of cellulose nanocrystals from old corrugated container fiber using phosphoric acid and enzymatic hydrolysis followed by sonication. *Carbohydr. Polym.* **2015**, *125*, 360–366.
41. Park, N.M.; Choi, S.; Oh, J.E.; Hwang, D.Y. Facile extraction of cellulose nanocrystals. *Carbohydr. Polym.* **2019**, *223*, 115114.
42. Kargarzadeh, H.; Ahmad, I.; Abdullah, I.; Dufresne, A.; Zainudin, S.Y.; Sheltami, R.M. Effects of hydrolysis conditions on the morphology, crystallinity, and thermal stability of cellulose nanocrystals extracted from kenaf bast fibers. *Cellulose* **2012**, *19*, 855–866.
43. Lin, N.; Dufresne, A. Surface chemistry, morphological analysis and properties of cellulose nanocrystals with gradiented sulfation degrees. *Nanoscale* **2014**, *6*, 5384–5393.
44. Grishkewich, N.; Mohammed, N.; Tang, J.; Tam, K.C. Recent advances in the application of cellulose nanocrystals. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2017**, *29*, 32–45.
45. Iwamoto, S.; Kai, W.; Isogai, A.; Iwata, T. Elastic modulus of single cellulose microfibrils from tunicate measured by atomic force microscopy. *Biomacromolecules* **2009**, *10*, 2571–2576.
46. Bharimalla, A.K.; Deshmukh, S.P.; Vigneshwaran, N.; Patil, P.G.; Prasad, V. Nanocellulose-polymer composites for applications in food packaging: Current status, future prospects and challenges. *Polym. Plast. Technol. Eng.* **2017**, *56*, 805–823.
47. Xu, X.; Liu, F.; Jiang, L.; Zhu, J.Y.; Haagenson, D.; Wiesenborn, D.P. Cellulose nanocrystals vs. cellulose nanofibrils: a comparative study on their microstructures and effects as polymer reinforcing agents. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 2999–3009.
48. Tomé, L.C.; Pinto, R.J.; Trovatti, E.; Freire, C.S.; Silvestre, A.J.; Neto, C.P.; Gandini, A. Transparent bionanocomposites with improved properties prepared from acetylated bacterial cellulose and poly (lactic acid) through a simple approach. *Green Chem.* **2011**, *13*, 419–427.

49. Norrrahim, M.N.F.; Mohd Kasim, N.A.; Knight, V.F.; Ujang, F.A.; Janudin, N.; Abdul Razak, M.A.I.; Shah, N.A.A.; Noor, S.A.M.; Jamal, S.H.; Ong, K.K.; et al. Nanocellulose: the next super versatile material for the military. *Mater. Adv.* **2021**, *2*, 1485–1506, doi:10.1039/d0ma01011a.
50. Phanthong, P.; Reubroycharoen, P.; Hao, X.; Xu, G.; Abudula, A.; Guan, G. Nanocellulose: Extraction and application. *Carbon Resour. Convers.* **2018**, *1*, 32–43.
51. Henriksson, M.; Henriksson, G.; Berglund, L.A.; Lindström, T. An environmentally friendly method for enzyme-assisted preparation of microfibrillated cellulose (MFC) nanofibers. *Eur. Polym. J.* **2007**, *43*, 3434–3441, doi:10.1016/j.eurpolymj.2007.05.038.
52. Nogi, M.; Iwamoto, S.; Nakagaito, A.N.; Yano, H. Optically transparent nanofiber paper. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1595–1598.
53. Svagan, A.J.; Azizi Samir, M.A.; Berglund, L.A. Biomimetic polysaccharide nanocomposites of high cellulose content and high toughness. *Biomacromolecules* **2007**, *8*, 2556–2563.
54. Pääkko, M.; Ankerfors, M.; Kosonen, H.; Nykänen, A.; Ahola, S.; Österberg, M.; Ruokolainen, J.; Laine, J.; Larsson, P.T.; Ikkala, O.; et al. Enzymatic hydrolysis combined with mechanical shearing and high-pressure homogenization for nanoscale cellulose fibrils and strong gels. *Biomacromolecules* **2007**, *8*, 1934–1941, doi:10.1021/bm061215p.
55. Zimmermann, T.; Pöhler, E.; Geiger, T. Cellulose fibrils for polymer reinforcement. *Adv. Eng. Mater.* **2004**, *6*, 754–761.
56. Qing, Y.; Sabo, R.; Zhu, J.Y.; Agarwal, U.; Cai, Z.; Wu, Y. A comparative study of cellulose nanofibrils disintegrated via multiple processing approaches. *Carbohydr. Polym.* **2013**, *97*, 226–234.
57. Taniguchi, T.; Okamura, K. New films produced from microfibrillated natural fibres. *Polym. Int.* **1998**, *47*, 291–294.
58. Bulota, M.; Kreitsmann, K.; Hughes, M.; Paltakari, J. Acetylated microfibrillated cellulose as a toughening agent in poly (lactic acid). *J. Appl. Polym. Sci.* **2012**, *126*, E449–E458.
59. Jonoobi, M.; Mathew, A.P.; Oksman, K. Producing low-cost cellulose nanofiber from sludge as new source of raw materials. *Ind. Crops Prod.* **2012**, *40*, 232–238, doi:10.1016/j.indcrop.2012.03.018.
60. Correia, V.D.C.; dos Santos, V.; Sain, M.; Santos, S.F.; Leao, A.L.; Savastano Junior, H. Grinding process for the production of nanofibrillated cellulose based on unbleached and bleached bamboo organosolv pulp. *Cellulose2* **2016**, *23*, 2971–2987.
61. Nagarajan, K.J.; Ramanujam, N.R.; Sanjay, M.R.; Siengchin, S.; Surya Rajan, B.; Sathick Basha, K.; Madhu, P.; Raghav, G.R. A comprehensive review on cellulose nanocrystals and cellulose nanofibers: Pretreatment, preparation, and characterization. *Polym. Compos.* **2021**, *42*, 1588–1630.
62. Iwamoto, S.; Nakagaito, A.N.; Yano, H. Nano-fibrillation of pulp fibers for the processing of transparent nanocomposites. *Appl. Phys. A* **2007**, *89*, 461–466.
63. Nair, S.S.; Zhu, J.Y.; Deng, Y.; Ragauskas, A.J. Characterization of cellulose nanofibrillation by micro grinding. *J. Nanoparticle Res.* **2014**, *16*, 1–10.
64. Khalil, H.A.; Davoudpour, Y.; Islam, M.N.; Mustapha, A.; Sudesh, K.; Dungani, R.; Jawaid, M. Production and modification of nanofibrillated cellulose using various mechanical

- processes: a review. *Carbohydr. Polym.* **2014**, *99*, 649–665.
65. Pacaphol, K.; Aht-Ong, D. Preparation of hemp nanofibers from agricultural waste by mechanical defibrillation in water. *J. Clean. Prod.* **2017**, *142*, 1283–1295, doi:10.1016/j.jclepro.2016.09.008.
66. Lee, S.Y.; Chun, S.J.; Kang, I.A.; Park, J.Y. Preparation of cellulose nanofibrils by high-pressure homogenizer and cellulose-based composite films. *J. Ind. Eng. Chem.* **2009**, *15*, 50–55.
67. Wang, W.; Mozuch, M.D.; Sabo, R.C.; Kersten, P.; Zhu, J.Y.; Jin, Y. Production of cellulose nanofibrils from bleached eucalyptus fibers by hyperthermostable endoglucanase treatment and subsequent microfluidization. *Cellulose* **2015**, *22*, 351–361.
68. Fillat, Ú.; Wicklein, B.; Martín-Sampedro, R.; Ibarra, D.; Ruiz-Hitzky, E.; Valencia, C.; Sarrión, A.; Castro, E.; Eugenio, M.E. Assessing cellulose nanofiber production from olive tree pruning residue. *Carbohydr. Polym.* **2018**, *179*, 252–261.
69. Taheri, H.; Samyn, P. Effect of homogenization (microfluidization) process parameters in mechanical production of micro- and nanofibrillated cellulose on its rheological and morphological properties. *Cellulose* **2016**, *23*, 1221–1238.
70. Vilela, C.; Pinto, R.J.B.; Figueiredo, A.R.P.; Neto, C.P.; Silvestre, A.J.D.; Freire, C.S.R. Development and applications of cellulose nanofibers based polymer composites. In *Advanced Composite Materials: Properties and Applications*; 2017; pp. 1–65.
71. Lindström, T.; Aulin, C.; Naderi, A.; Ankerfors, M. Microfibrillated Cellulose. In *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2014; pp. 1–34.
72. Isogai, A. Emerging Nanocellulose Technologies: Recent Developments. *Adv. Mater.* **2020**, 2000630, doi:10.1002/adma.202000630.
73. Dufresne, A. Nanocellulose: from nature to high performance tailored materials. In *Walter de Gruyter GmbH & Co KG*; 2017.
74. Ankerfors, M.; Aulin, C.; Lindström, T. Nanocellulose research and developments at Innventia. In Proceedings of the TAPPI International conference on nanotechnology for renewable materials, Washington DC, USA; 2011.
75. Liu, X.; Jiang, Y.; Song, X.; Qin, C.; Wang, S.; Li, K. A bio-mechanical process for cellulose nanofiber production—Towards a greener and energy conservation solution. *Carbohydr. Polym.* **2019**, *208*, 191–199.
76. Siró, I.; Plackett, D. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: A review. *Cellulose* **2010**, *17*, 459–494.
77. Syverud, K.; Chinga-Carrasco, G.; Toledo, J.; Toledo, P.G. A comparative study of Eucalyptus and Pinus radiata pulp fibres as raw materials for production of cellulose nanofibrils. *Carbohydr. Polym.* **2011**, *84*, 1033–1038, doi:10.1016/j.carbpol.2010.12.066.
78. Eriksen, Ø.; Syverud, K.; Gregersen, Ø. The use of microfibrillated cellulose produced from kraft pulp as strength enhancer in TMP paper. *Nord. Pulp Pap. Res. J.* **2008**, *23*, 299–304.
79. Saito, T.; Nishiyama, Y.; Putaux, J.L.; Vignon, M.; Isogai, A. Homogeneous suspensions of

- individualized microfibrils from TEMPO-catalyzed oxidation of native cellulose. *Biomacromolecules* **2006**, *7*, 1687–1691.
80. Chinga-Carrasco, G. Cellulose fibres, nanofibrils and microfibrils: The morphological sequence of MFC components from a plant physiology and fibre technology point of view. *Nanoscale Res. Lett.* **2011**, *6*, 1–7.
 81. Besbes, I.; Vilar, M.R.; Boufi, S. Nanofibrillated cellulose from alfa, eucalyptus and pine fibres: preparation, characteristics and reinforcing potential. *Carbohydr. Polym.* **2011**, *86*, 1198–1206.
 82. Delgado-Aguilar, M.; González, I.; Tarres, Q.; Alcalà, M.; Pelach, M.A.; Mutje, P. Approaching a Low-Cost Production of Cellulose Nanofibers for Papermaking Applications. *BioResources* **2015**, *10*, 5345–5355.
 83. Isogai, T.; Yanagisawa, M.; Isogai, A. Degrees of polymerization (DP) and DP distribution of cellouronic acids prepared from alkali-treated celluloses and ball-milled native celluloses by TEMPO-mediated oxidation. *Cellulose* **2009**, *16*, 117–127.
 84. Saito, T.; Hirota, M.; Tamura, N.; Kimura, S.; Fukuzumi, H.; Heux, L.; Isogai, A. Individualization of nano-sized plant cellulose fibrils by direct surface carboxylation using TEMPO catalyst under neutral conditions. *Biomacromolecules* **2009**, *10*, 1992–1996.
 85. Isogai, A.; Hänninen, T.; Fujisawa, S.; Saito, T. Review: Catalytic oxidation of cellulose with nitroxyl radicals under aqueous conditions. *Prog. Polym. Sci.* **2018**, *86*, 122–148.
 86. De Nooy, A.E.; Besemer, A.C.; van Bekkum, H. Highly selective nitroxyl radical-mediated oxidation of primary alcohol groups in water-soluble glucans. *Carbohydr. Res.* **1995**, *269*, 89–98.
 87. De Nooy, A.E.; Besemer, A.C.; van Bekkum, H. On the use of stable organic nitroxyl radicals for the oxidation of primary and secondary alcohols. *Synthesis (Stuttg.)* **1996**, *10*, 1153–1176.
 88. Sun, B.; Gu, C.; Ma, J.; Liang, B. Kinetic study on TEMPO-mediated selective oxidation of regenerated cellulose. *Cellulose* **2005**, *12*, 59–66.
 89. Ankerfors, M. *Microfibrillated cellulose : energy-efficient preparation techniques and key properties*; Kungliga Tekniska högskolan (KTH), 2012; ISBN 9789175014647.
 90. Tejado, A.; Alam, M.N.; Antal, M.; Yang, H.; van de Ven, T.G. Energy requirements for the disintegration of cellulose fibers into cellulose nanofibers. *Cellulose* **2012**, *19*, 831–842.
 91. Aulin, C.; Netrval, J.; Wågberg, L.; Lindström, T. Aerogels from nanofibrillated cellulose with tunable oleophobicity. *Soft Matter* **2010**, *6*, 3298–3305.
 92. Ämmälä, A.; Liimatainen, H.; Burmeister, C.; Niinimäki, J. Effect of tempo and periodate-chlorite oxidized nanofibrils on ground calcium carbonate flocculation and retention in sheet forming and on the physical properties of sheets. *Cellulose* **2013**, *20*, 2451–2460.
 93. Moral, A.; Aguado, R.; Tijero, A. Cationization of native and alkalized cellulose: Mechanism and kinetics. *Cellul. Chem. Technol.* **2016**, *50*, 109–115.
 94. Serra, A.; González, I.; Oliver-Ortega, H.; Tarrès, Q.; Delgado-Aguilar, M.; Mutjé, P. Reducing the Amount of Catalyst in TEMPO-Oxidized Cellulose Nanofibers: Effect on Properties and Cost. *Polymers (Basel)*. **2017**, *9*, 557, doi:10.3390/polym9110557.
 95. Isogai, A.; Saito, T.; Fukuzumi, H. TEMPO-oxidized cellulose nanofibers. *Nanoscale* **2011**,

- 3, 71–85.
96. Saito, T.; Kimura, S.; Nishiyama, Y.; Isogai, A. Cellulose Nanofibers Prepared by TEMPO-Mediated Oxidation of Native Cellulose. *Biomacromolecules* **2007**, *8*, 2485–2491, doi:10.1021/bm0703970.
 97. Singla, R.; Guliani, A.; Kumari, A.; Yadav, S.K. Nanocellulose and nanocomposites. In *Nanoscale Materials in Targeted Drug Delivery, Theragnosis and Tissue Regeneration*; Springer Singapore, 2016; pp. 103–125 ISBN 9789811008184.
 98. Diop, C.I.K.; Tajvidi, M.; Bilodeau, M.A.; Bousfield, D.W.; Hunt, J.F. Isolation of lignocellulose nanofibrils (LCNF) and application as adhesive replacement in wood composites: example of fiberboard. *Cellulose* **2017**, *24*, 3037–3050, doi:10.1007/s10570-017-1320-z.
 99. Coseri, S.; Biliuta, G.; Simionescu, B.C.; Stana-Kleinschek, K.; Ribitsch, V.; Harabagiu, V. Oxidized cellulose—Survey of the most recent achievements. *Carbohydr. Polym.* **2013**, *93*, 207–215.
 100. Carlsson, D.O.; Lindh, J.; Nyholm, L.; Strømme, M.; Mihranyan, A. Cooxidant-free TEMPO-mediated oxidation of highly crystalline nanocellulose in water. *Rsc Adv.* **2014**, *4*, 52289–52298.
 101. Jiang, J.; Zhu, Y.; Jiang, F. Sustainable isolation of nanocellulose from cellulose and lignocellulosic feedstocks: Recent progress and perspectives. *Carbohydr. Polym.* **2021**, *267*, 118188.
 102. Zhou, S.; Ingram, L.O. Synergistic hydrolysis of carboxymethyl cellulose and acid-swollen cellulose by two endoglucanases (CelZ and CelY) from *Erwinia chrysanthemi*. *J. Bacteriol.* **2000**, *182*, 5676–5682.
 103. Lynd, L.R.; Weimer, P.J.; Van Zyl, W.H.; Pretorius, I.S. Microbial cellulose utilization: fundamentals and biotechnology. *Microbiol. Mol. Biol. Rev.* **2002**, *66*, 506–577.
 104. Bajpai, P. Application of enzymes in the pulp and paper industry. *Biotechnol. Prog.* **1999**, *15*, 147–157.
 105. Jones, B.W.; Venditti, R.; Park, S.; Jameel, H.; Koo, B. Enhancement in enzymatic hydrolysis by mechanical refining for pretreated hardwood lignocellulosics. *Bioresour. Technol.* **2013**, *147*, 353–360, doi:10.1016/j.biortech.2013.08.030.
 106. Lecourt, M.; Sigoillot, J.C.; Petit-Conil, M. Cellulase-assisted refining of chemical pulps: Impact of enzymatic charge and refining intensity on energy consumption and pulp quality. *Process Biochem.* **2010**, *45*, 1274–1278, doi:10.1016/j.procbio.2010.04.019.
 107. Kargarzadeh, H.; Ahmad, I.; Thomas, S.; Dufresne, A. *Handbook of nanocellulose and cellulose nanocomposites, volume 1*; 2017;
 108. Tarrés, Q.; Boufi, S.; Mutjé, P.; Delgado-Aguilar, M. Enzymatically hydrolyzed and TEMPO-oxidized cellulose nanofibers for the production of nanopapers: morphological, optical, thermal and mechanical properties. *Cellulose* **2017**, *24*, 3943–3954, doi:10.1007/s10570-017-1394-7.
 109. Piccinno, F.; Hischer, R.; Seeger, S.; Som, C. Predicting the environmental impact of a future nanocellulose production at industrial scale: Application of the life cycle assessment scale-up framework. *J. Clean. Prod.* **2018**, doi:10.1016/j.jclepro.2017.10.226.

110. Yang, S.; Yang, B.; Duan, C.; Fuller, D.A.; Wang, X.; Chowdhury, S.P.; Jaroslav, S.; Zhang, H.; Ni, Y. Applications of enzymatic technologies to the production of high-quality dissolving pulp: a review. *Bioresour. Technol.* **2019**, *281*, 440–448.
111. Kargupta, W.; Seifert, R.; Martinez, M.; Olson, J.; Tanner, J.; Batchelor, W. Sustainable production process of mechanically prepared nanocellulose from hardwood and softwood: a comparative investigation of refining energy consumption at laboratory and pilot scale. *Ind. Crops Prod.* **2021**, *171*, 113868.
112. Nakagaito, A.N.; Yano, H. The effect of morphological changes from pulp fiber towards nano-scale fibrillated cellulose on the mechanical properties of high-strength plant fiber based composites. *Appl. Phys.* **2004**, *78*, 547–552.
113. Gharekhani, S.; Sadeghinezhad, E.; Kazi, S.N.; Yarmand, H.; Badarudin, A.; Safaei, M.R.; Zubir, M.N.M. Basic effects of pulp refining on fiber properties - A review. *Carbohydr. Polym.* **2015**, *115*, 785–803.
114. Heymer, J.O.; Olson, J.A.; Kerekes, R.J. Paper physics: The role of multiple loading cycles on pulp in refiners. *Nord. Pulp Pap. Res. J.* **2011**, *26*, 283–287.
115. Luukkonen, A. Development of a methodology to optimize low consistency refining of mechanical pulp, Tesis Doctoral. University of British Columbia, 2011.
116. Martinez, D.M.; Kerekes, R.J. Forces on fibers in low-consistency refining. *Tappi J.* **1994**, *77*, 119–124.
117. Tarrés, Q.; Espinosa, E.; Domínguez-Robles, J.; Rodríguez, A.; Mutjé, P.; Delgado-Aguilar, M. The suitability of banana leaf residue as raw material for the production of high lignin content micro/nano fibers: From residue to value-added products. *Ind. Crops Prod.* **2017**, *99*, 27–33, doi:10.1016/j.indcrop.2017.01.021.
118. Espinosa, E.; Domínguez-Robles, J.; Sánchez, R.; Tarrés, Q.; Rodríguez, A. The effect of pre-treatment on the production of lignocellulosic nanofibers and their application as a reinforcing agent in paper. *Cellulose* **2017**, *24*, 2605–2618.
119. Long, J.; Tang, M.; Liang, Y.; Hu, J. Preparation of Fibrillated Cellulose Nanofiber from Lyocell Fiber and Its Application in Air Filtration. *Materials (Basel)*. **2018**, *11*, 1313, doi:10.3390/ma11081313.
120. Varanasi, S.; Henzel, L.; Sharman, S.; Batchelor, W.; Garnier, G. Producing nanofibres from carrots with a chemical-free process. *Carbohydr. Polym.* **2018**, *184*, 307–314, doi:10.1016/j.carbpol.2017.12.056.
121. Espinosa, E.; Tarrés, Q.; Domínguez-Robles, J.; Delgado-Aguilar, M.; Mutjé, P.; Rodríguez, A. Recycled fibers for fluting production: The role of lignocellulosic micro/nanofibers of banana leaves. *J. Clean. Prod.* **2018**, *172*, 233–238, doi:10.1016/j.jclepro.2017.10.174.
122. Vallejos, M.E.; Felissia, F.E.; Area, M.C.; Ehman, N.V.; Tarrés, Q.; Mutjé, P. Nanofibrillated cellulose (CNF) from eucalyptus sawdust as a dry strength agent of unrefined eucalyptus handsheets. *Carbohydr. Polym.* **2016**, *139*, 99–105, doi:10.1016/j.carbpol.2015.12.004.
123. Janardhnan, S.; Sain, M. Bio-Treatment of Natural Fibers in Isolation of Cellulose Nanofibres: Impact of Pre-Refining of Fibers on Bio-Treatment Efficiency and Nanofiber Yield. *J. Polym. Environ.* **2011**, *19*, 615–621, doi:10.1007/s10924-011-0312-6.
124. Kumar, A.; Singh, S.P.; Singh, A.K. Preparation and characterization of cellulose nanofibers from bleached pulp using a mechanical treatment method. *Tappi J.* **2014**, *13*,

25–31.

125. Spence, K.L.; Venditti, R.A.; Habibi, Y.; Rojas, O.J.; Pawlak, J.J. The effect of chemical composition on microfibrillar cellulose films from wood pulps: Mechanical processing and physical properties. *Bioresour. Technol.* **2010**, *101*, 5961–5968, doi:10.1016/j.biortech.2010.02.104.
126. Tonoli, G.H.D.; Teixeira, E.M.; Corrêa, A.C.; Marconcini, J.M.; Caixeta, L.A.; Pereira-da-Silva, M.A.; Mattoso, L.H.C. Cellulose micro/nanofibres from Eucalyptus kraft pulp: preparation and properties. *Carbohydr. Polym.* **2012**, *89*, 80–88.
127. Afra, E.; Yousefi, H.; Hadilam, M.M.; Nishino, T. Comparative effect of mechanical beating and nanofibrillation of cellulose on paper properties made from bagasse and softwood pulps. *Carbohydr. Polym.* **2013**, *97*, 725–730.
128. Stelte, W.; Sanadi, A.R. Preparation and characterization of cellulose nanofibers from two commercial hardwood and softwood pulps. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48*, 11211–11219.
129. Karande, V.S.; Bharimalla, A.K.; Hadge, G.B.; Mhaske, S.T.; Vigneshwaran, N. Nanofibrillation of cotton fibers by disc refiner and its characterization. *Fibers Polym.* **2011**, *12*, 399–404.
130. Trovagunta, R.; Kelley, S.S.; Lavoine, N. Highlights on the mechanical pre-refining step in the production of wood cellulose nanofibrils. *Cellulose* **2021**, *28*, 11329–11344, doi:10.1007/s10570-021-04226-6.
131. Ang, S.; Haritos, V.; Batchelor, W. Cellulose nanofibers from recycled and virgin wood pulp: A comparative study of fiber development. *Carbohydr. Polym.* **2020**, *234*, 115900, doi:10.1016/j.carbpol.2020.115900.
132. Osong, S.H.; Norgren, S.; Engstrand, P. Processing of wood-based microfibrillated cellulose and nanofibrillated cellulose, and applications relating to papermaking: a review. *Cellulose* **2016**, *23*, 93–123.
133. Bakkari, M. El; Bindiganavile, V.; Goncalves, J.; Boluk, Y. Preparation of cellulose nanofibers by TEMPO-oxidation of bleached chemi-thermomechanical pulp for cement applications. *Carbohydr. Polym.* **2019**, *203*, 238–245, doi:10.1016/j.carbpol.2018.09.036.
134. Rojo, E.; Peresin, M.S.; Sampson, W.W.; Hoeger, I.C.; Vartiainen, J.; Laine, J.; Rojas, O.J. Comprehensive elucidation of the effect of residual lignin on the physical, barrier, mechanical and surface properties of nanocellulose films. *Green Chem.* **2015**, *17*, 1853–1866, doi:10.1039/c4gc02398f.
135. Oliaei, E.; Lindén, P.A.; Wu, Q.; Berthold, F.; Berglund, L.; Lindström, T. Microfibrillated lignocellulose (MFLC) and nanopaper films from unbleached kraft softwood pulp. *Cellulose* **2020**, *27*, 2325–2341, doi:10.1007/s10570-019-02934-8.
136. Tutus, A.; Ates, S.; Deniz, I. Pulp and paper production from Spruce wood with kraft and modified kraft methods. *African J. Biotechnol.* **2010**, *9*, 1648–1654.
137. Hamaguchi, M.; Cardoso, M.; Vakkilainen, E. Alternative technologies for biofuels production in kraft pulp mills—Potential and prospects. *Energies* **2012**, *5*, 2288–2309.
138. Kleppe, P.J. Kraft pulping. *Tappi* **1970**, *53*, 35–47.
139. Lacorte, S.; Latorre, A.; Barcelo, D.; Rigol, A.; Malmqvist, A.; Welander, T. Organic

- compounds in paper-mill process waters and effluents. *TrAC Trends Anal. Chem.* **2003**, *22*, 725–737.
140. Sirviö, J.A.; Visanko, M. Anionic wood nanofibers produced from unbleached mechanical pulp by highly efficient chemical modification. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 21828–21835.
 141. Zhang, W.; He, J.; Engstrand, P.; Björkqvist, O. Economic evaluation on bio-synthetic natural gas production integrated in a thermomechanical pulp mill. *Energies* **2015**, *8*, 12795–12809.
 142. Lahtinen, P.; Liukkonen, S.; Pere, J.; Sneek, A.; Kangas, H. A comparative study of fibrillated fibers from different mechanical and chemical pulps. *BioResources* **2014**, *9*, 2115–2127.
 143. Ramos, J.; Rojas, T.; Navarro, F.; Dávalos, F.; Sanjuán, R.; Rutiaga, J.; Young, R.A. Enzymatic and fungal treatments on sugarcane bagasse for the production of mechanical pulps. *J. Agric. Food Chem.* **2004**, *52*, 5057–5062.
 144. Wegner, T.H.; Myers, G.C.; Leatham, G.F. Biological treatments as an alternative to chemical pretreatments in high-yield wood pulping. *Tappi J* **1991**, *74*, 189–193.
 145. Rytioja, J.; Hildén, K.; Yuzon, J.; Hatakka, A.; De Vries, R.P.; Mäkelä, M.R. Plant-polysaccharide-degrading enzymes from basidiomycetes. *Microbiol. Mol. Biol. Rev.* **2014**, *78*, 614–649.
 146. Serra-Parareda, F.; Tarrés, Q.; Espinach, F.X.; Vilaseca, F.; Mutjé, P.; Delgado-Aguilar, M. Influence of lignin content on the intrinsic modulus of natural fibers and on the stiffness of composite materials. *Int. J. Biol. Macromol.* **2020**, doi:10.1016/j.ijbiomac.2020.03.160.
 147. Bergander, A.; Salmén, L. Cell wall properties and their effects on the mechanical properties of fibers. *J. Mater. Sci.* **2002**, *37*, 151–156, doi:10.1023/A:1013115925679.
 148. Luukko, K.; Maloney, T.C. Swelling of mechanical pulp fines. *Cellulose* **1999**, *6*, 123–136, doi:10.1023/a:1009256307149.
 149. Liao, J.; He, S.; Mo, L.; Guo, S.; Luan, P.; Zhang, X.; Li, J. Mass-production of high-yield and high-strength thermomechanical pulp fibers from plant residues enabled by ozone pretreatment. *J. Clean. Prod.* **2021**, *296*, 126575.
 150. Ye, L.; Hou, Q.; Liu, W.; Hong, Y.; Zhang, J.; Zhang, R. Effect of partially substituting MgO for NaOH on bleaching of pine (*Pinus massoniana*) thermomechanical pulp. *Carbohydr. Polym.* **2012**, *88*, 1435–1439.
 151. Liu, Y.Y.; Liu, M.R.; Li, H.L.; Li, B.Y.; Zhang, C.H. Characteristics of high yield pulp fibers by xylanase treatment. *Cellulose* **2016**, *23*, 3281–3289.
 152. Franzeiz, R. General and selective upgrading of mechanical pulps. *Nord. Pulp Pap. Res. J.* **1986**, *1*, 4–13.
 153. Li, K.; Lei, X.; Lu, L.; Camm, C. Surface characterization and surface modification of mechanical pulp fibres. *Pulp Pap. Canada* **2010**, *111*, 28–33.
 154. Reid, I.; Ricard, M. Pectinase in papermaking: Solving retention problems in mechanical pulps bleached with hydrogen peroxide. *Enzyme Microb. Technol.* **2000**, *26*, 115–123, doi:10.1016/S0141-0229(99)00131-3.
 155. Dellus, V.; Scalbert, A.; Janin, G. Polyphenols and colour of Douglas fir heartwood. *Holzforschung* **1997**, *51*, 291–295.

156. Fernando, D.; Hafrén, J.; Gustafsson, J.; Daniel, G. Micromorphology and topochemistry of extractives in Scots pine and Norway spruce thermomechanical pulps: A cytochemical approach. *J. Wood Sci.* **2008**, *54*, 134–142, doi:10.1007/s10086-007-0917-5.
157. Li, B.; Li, H.; Zha, Q.; Bandekar, R.; Alsaggaf, A.; Ni, Y. Review: Effects of wood quality and refining process on TMP pulp and paper quality. *BioResources* **2011**, *6*, 3569–3584.
158. Sundberg, A.; Holmbom, B.; Willför, S.; Pranovich, A. Weakening of paper strength by wood resin. *Nord. Pulp Pap. Res. J.* **2000**, *15*, 46–53.
159. Kokkonen, P.; Korpela, A.; Sundberg, A.; Holmbom, B. Effects of different types of lipophilic extractives on paper properties. *Nord. Pulp Pap. Res. J.* **2002**, *17*, 382–386.
160. Harkonen, E.J. Comparison between different species of softwood as TMP raw material. In Proceedings of the Proceedings of the International Mechanical Pulping Conference, Helsinki, Finland; 1989.
161. Reme, P.A.; Helle, T. On the difference in response to refining between Norway spruce and Scots pine. *Pap. ja puu* **2001**, *83*, 58–61.
162. Saini, J.K.; Patel, A.K.; Adsul, M.; Singhania, R.R. Cellulase adsorption on lignin: a roadblock for economic hydrolysis of biomass. *Renew. Energy* **2016**, *98*, 29–42.
163. Nakagame, S.; Chandra, R.P.; Kadla, J.F.; Saddler, J.N. Enhancing the enzymatic hydrolysis of lignocellulosic biomass by increasing the carboxylic acid content of the associated lignin. *Biotechnol. Bioeng.* **2011**, *108*, 538–548.
164. Qin, C.; Clarke, K.; Li, K. Interactive forces between lignin and cellulase as determined by atomic force microscopy. *Biotechnol. Biofuels* **2014**, *7*, 1–10.
165. Pere, J.; Tammelin, T.; Niemi, P.; Lille, M.; Virtanen, T.; Penttila, P.A.; Ahvenainen, P.; Gronqvist, S. Production of high solid nanocellulose by enzyme-aided fibrillation coupled with mild mechanical treatment. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2020**, *8*, 18853–18863.
166. Okita, Y.; Saito, T.; Isogai, A. TEMPO-mediated oxidation of softwood thermomechanical pulp. *Holzforschung* **2009**, *63*, 529–535.
167. Ma, P.; Fu, S.; Zhai, H.; Law, K.; Daneault, C. Influence of TEMPO-mediated oxidation on the lignin of thermomechanical pulp. *Bioresour. Technol.* **2012**, *118*, 607–610.
168. Sbiai, A.; Kaddami, H.; Sautereau, H.; Maazouz, A.; Fleury, E. TEMPO-mediated oxidation of lignocellulosic fibers from date palm leaves. *Carbohydr. Polym.* **2011**, *86*, 1445–1450.
169. Ma, P.; Zhai, H. Selective TEMPO-mediated oxidation of thermomechanical pulp. *BioResources* **2013**, *8*, 4396–4405.
170. Wen, Y.; Yuan, Z.; Liu, X.; Qu, J.; Yang, S.; Wang, A.; Wang, C.; Wei, B.; Zu, J.; Ni, Y. Preparation and characterization of lignin-containing cellulose nanofibril from poplar high-yield pulp via TEMPO-mediated oxidation and homogenization. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2019**, *7*, 6131–6139.
171. He, M.; Yang, G.; Chen, J.; Ji, X.; Wang, Q. Production and characterization of cellulose nanofibrils from different chemical and mechanical pulps. *J. Wood Chem. Technol.* **2018**, *38*, 149–158.
172. Jonoobi, M.; Mathew, A.P.; Oksman, K. Natural Resources and Residues for Production of Bionanomaterials. In: 2014; pp. 19–33.

173. Ferrer, A.; Quintana, E.; Filpponen, I.; Solala, I.; Vidal, T.; Rodríguez, A.; Laine, J.; Rojas, O.J. Effect of residual lignin and heteropolysaccharides in nanofibrillar cellulose and nanopaper from wood fibers. *Cellulose* **2012**, *19*, 2179–2193, doi:10.1007/s10570-012-9788-z.
174. Delgado-Aguilar, M.; González, I.; Tarrés, Q.; Pèlach, M.À.; Alcalà, M.; Mutjé, P. The key role of lignin in the production of low-cost lignocellulosic nanofibres for papermaking applications. *Ind. Crops Prod.* **2016**, *86*, 295–300, doi:10.1016/j.indcrop.2016.04.010.
175. Iwamoto, S.; Abe, K.; Yano, H. The effect of hemicelluloses on wood pulp nanofibrillation and nanofiber network characteristics. *Biomacromolecules* **2008**, *9*, 1022–1026.
176. Tarrés, Q.; Ehman, N.V.; Vallejos, M.E.; Area, M.C.; Delgado-Aguilar, M.; Mutjé, P. Lignocellulosic nanofibers from triticale straw: The influence of hemicelluloses and lignin in their production and properties. *Carbohydr. Polym.* **2017**, *163*, 20–27, doi:10.1016/j.carbpol.2017.01.017.
177. Chaker, A.; Alila, S.; Mutjé, P.; Vilar, M.R.; Boufi, S. Key role of the hemicellulose content and the cell morphology on the nanofibrillation effectiveness of cellulose pulps. *Cellulose* **2013**, *20*, 2863–2875, doi:10.1007/s10570-013-0036-y.
178. Du, C.; Li, H.; Li, B.; Liu, M.; Zhan, H. Characteristics and properties of cellulose nanofibers prepared by TEMPO oxidation of corn husk. *BioResources* **2016**, *11*, 5276–5284.
179. Boufi, S.; González, I.; Delgado-Aguilar, M.; Tarrés, Q.; Mutjé, P. Nanofibrillated cellulose as an additive in papermaking process. In *Cellulose-Reinforced Nanofibre Composites: Production, Properties and Applications*; Elsevier Inc., 2017; pp. 153–173 ISBN 9780081009659.
180. Bendahou, D.; Bendahou, A.; Seantier, B.; Grohens, Y.; Kaddami, H. Nano-fibrillated cellulose-zeolites based new hybrid composites aerogels with super thermal insulating properties. *Ind. Crops Prod.* **2015**, *65*, 374–382.
181. Hsieh, M.C.; Kim, C.; Nogi, M.; Suganuma, K. Electrically conductive lines on cellulose nanopaper for flexible electrical devices. *Nanoscale* **2013**, *5*, 9289–9295.
182. Son, W.K.; Youk, J.H.; Park, W.H. Antimicrobial cellulose acetate nanofibers containing silver nanoparticles. *Carbohydr. Polym.* **2006**, *65*, 430–434.
183. Cunha, A.G.; Mougel, J.B.; Cathala, B.; Berglund, L.A.; Capron, I. Preparation of double Pickering emulsions stabilized by chemically tailored nanocelluloses. *Langmuir* **2014**, *30*, 9327–9335.
184. Chun, S.J.; Choi, E.S.; Lee, E.H.; Kim, J.H.; Lee, S.Y.; Lee, S.Y. No Title Eco-friendly cellulose nanofiber paper-derived separator membranes featuring tunable nanoporous network channels for lithium-ion batteries. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 16618–16626.
185. Solala, I.; Iglesias, M.C.; Peresin, M.S. On the potential of lignin-containing cellulose nanofibrils (LCNFs): a review on properties and applications. *Cellulose* **2020**, *27*, 1853–1877, doi:10.1007/s10570-019-02899-8.
186. Li, P.; Sirviö, J.A.; Hong, S.; Ämmälä, A.; Liimatainen, H. Preparation of flame-retardant lignin-containing wood nanofibers using a high-consistency mechano-chemical pretreatment. *Chem. Eng. J.* **2019**, *375*, 122050.
187. Wang, X.; Jia, Y.; Liu, Z.; Miao, J. Influence of the Lignin Content on the Properties of Poly (Lactic Acid)/ lignin-Containing Cellulose Nanofibrils Composite Films. *Polymers (Basel)*.

- 2018**, *10*, doi:10.3390/polym10091013.
188. Collins, M.N.; Nechifor, M.; Tanasă, F.; Zănoagă, M.; McLoughlin, A.; Strózyk, M.A.; Culebras, M.; Teacă, C.A. Valorization of lignin in polymer and composite systems for advanced engineering applications—a review. *Int. J. Biol. Macromol.* **2019**, *131*, 828–849.
 189. Zhang, C.; Nair, S.S.; Chen, H.; Yan, N.; Farnood, R.; Li, F. Thermally stable , enhanced water barrier , high strength starch bio- composite reinforced with lignin containing cellulose nano fi brils. *Carbohydr. Polym.* **2020**, *230*, 115626, doi:10.1016/j.carbpol.2019.115626.
 190. Nair, S.S.; Yan, N. Effect of high residual lignin on the thermal stability of nanofibrils and its enhanced mechanical performance in aqueous environments. *Cellulose* **2015**, *22*, 3137–3150, doi:10.1007/s10570-015-0737-5.
 191. Motamedian, H.R.; Halilovic, A.E.; Kulachenko, A. Mechanisms of strength and stiffness improvement of paper after PFI refining with a focus on the effect of fines. *Cellulose* **2019**, *26*, 4099–4124, doi:10.1007/s10570-019-02349-5.
 192. Park, J.; Jones, B.; Koo, B.; Chen, X.; Tucker, M.; Yu, J.H.; Park, S. Use of mechanical refining to improve the production of low-cost sugars from lignocellulosic biomass. *Bioresour. Technol.* **2016**, 59–67.
 193. Rashmi, S.; Bhardwaj Nishi, K. Enzymatic refining of pulps: an overview. *APPTA J* **2010**, *22*, 109–116.
 194. Delgado-Aguilar, M.; Recas, E.; Puig, J.; Arbat, G.; Pereira, M.; Vilaseca, F.; Mutje, P. Addition of nanofibrillated cellulose to the stone groundwood suspensions and on surface: a good alternative to classic beating process. *Maderas Cienc. y Technol.* **2015**, *17*, 293–304.
 195. Laine, J.; Lindström, T.; Nordmark, G.G.; Risinger, G. Studies on topochemical modification of cellulosic fibres. *Pulp Pap. Res. J.* **2002**, *17*, 50–56.
 196. Tajik, M.; Torshizi, H.J.; Resalati, H.; Hamzeh, Y. Effects of cellulose nanofibrils and starch compared with polyacrylamide on fundamental properties of pulp and paper. *Int. J. Biol. Macromol.* **2021**, *192*, 618–626.
 197. Wang, S.; Wang, M.; Chen, F. Synthesis of Poly [vinylamine-co-(sodium acrylate)] and its Application as a Paper Strength Additive. *BioResources* **2015**, *10*, 750–759.
 198. Zimmermann, T.; Bordeanu, N.; Strub, E. Properties of nanofibrillated cellulose from different raw materials and its reinforcement potential. *Carbohydr. Polym.* **2010**, *79*, 1086–1093.
 199. Kumar, V.; Bollström, R.; Yang, A.; Chen, Q.; Chen, G.; Salminen, P.; Bousfield, D.; Toivakka, M. Comparison of nano-and microfibrillated cellulose films. *Cellulose* **2014**, *21*, 3443–3456.
 200. González, I.; Boufi, S.; Pèlach, M.À.; Alcalà, M.; Vilaseca, F.; Mutjé, P. Nanofibrillated cellulose as paper additive in eucalyptus pulps. *BioResources* **2012**, *7*, 5167–5180.
 201. Delgado-Aguilar, M.; Tarrés, Q.; Pèlach, M.À.; Mutjé, P.; Fullana-I-Palmer, P. Are Cellulose Nanofibers a Solution for a More Circular Economy of Paper Products? *Environ. Sci. Technol.* **2015**, *49*, 12206–12213, doi:10.1021/acs.est.5b02676.

202. Petroudy, S.R.D.; Syverud, K.; Chinga-Carrasco, G.; Ghasemain, A.; Resalati, H. Effects of bagasse microfibrillated cellulose and cationic polyacrylamide on key properties of bagasse paper. *Carbohydr. Polym.* **2014**, *99*, 311–318.
203. Su, J.; Mosse, W.K.; Sharman, S.; Batchelor, W.J.; Garnier, G. Effect of tethered and free microfibrillated cellulose (MFC) on the properties of paper composites. *Cellulose* **2013**, *20*, 1925–1935.
204. Lengowski, E.C.; Bonfatti Júnior, E.A.; Kumode, M.M.N.; Carneiro, M. E., & Satyanarayana, K.G. Nanocellulose in the paper making. *Sustain. Polym. Compos. nanocomposites* **2019**, 1027–1066.
205. de Assis, C.A.; Iglesias, M.C.; Bilodeau, M.; Johnson, D.; Phillips, R.; Peresin, M.S.; Bilek, E.M.T.; Rojas, O.J.; Venditti, R.; Gonzalez, R. Cellulose micro- and nanofibrils (CMNF) manufacturing - financial and risk assessment. *Biofuels, Bioprod. Biorefining* **2018**, *12*, 251–264, doi:10.1002/bbb.1835.
206. Zambrano, F.; Starkey, H.; Wang, Y.; de Assis, C.A.; Venditti, R.; Pal, L.; Jameel, H.; Hubbe, M.A.; Rojas, O.R.; Gonzalez, R. Using micro-and nanofibrillated cellulose as a means to reduce weight of paper products: A review. *BioResources* **2020**, *15*, 4553–4590.
207. Retulainen, E.; Nieminen, K. Fibre properties as control variables in papermaking?: Part 2 Strengthening interfiber bonds and reducing grammage. *Pap. ja puu* **1996**, *5*, 305–311.
208. Balea, A.; Fuente, E.; Monte, M.C.; Merayo, N.; Campano, C.; Negro, C.; Blanco, A. Industrial Application of Nanocelluloses in Papermaking: A Review of Challenges, Technical Solutions, and Market Perspectives. *Molecules* **2020**, *25*, 526, doi:10.3390/molecules25030526.
209. Song, H.; Ankerfors, M.; Hoc, M.; Lindström, T. Reduction of the linting and dusting propensity of newspaper using starch and microfibrillated cellulose. *Nord. Pulp Pap. Res. J.* **2010**, *25*, 519-521g.
210. Balea, A.; Merayo, N.; Negro, C.; Delgado-Aguilar, M.; Mutje, P.; Blanco, A. Cellulose nanofibers from residues to improve linting and mechanical properties of recycled paper. *Cellulose* **2018**, *25*, 1339–1351.
211. Balea, A.; Blanco, A.; Merayo, N.; Negro, C. Effect of nanofibrillated cellulose to reduce linting on high filler-loaded recycled papers. *Appita Technol. Innov. Manuf. Environ.* **2016**, *69*, 148–156.
212. Vilarinho, F.; Sanches Silva, A.; Vaz, M.F.; Farinha, J.P. Nanocellulose in green food packaging. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* **2018**, *58*, 1526–1537.
213. Khalil, H.A.; Davoudpour, Y.; Saurabh, C.K.; Hossain, M.S.; Adnan, A.S.; Dungani, R.; Paridah, M.T.; Islam Sarker, M.Z.; Nurul Fazita, M.R.; Syakir, M.K.M.; et al. A review on nanocellulosic fibres as new material for sustainable packaging: Process and applications. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2016**, *64*, 823–836.
214. Miranda Carreño, R.; Bobu, E.; Grossmann, H.; Stawicki, B.; Blanco Suárez, Á. Factors influencing a higher use of recovered paper in the European paper industry. *Cellul. Chem. Technol.* **2010**, *44*, 419–430.
215. Serra-Parareda, F.; Aguado, R.; Tarrés, Q.; Mutjé, P.; Delgado-Aguilar, M. Chemical-free production of lignocellulosic micro-and nanofibers from high-yield pulps: Synergies, performance, and feasibility. *J. Clean. Prod.* **2021**, *313*, 127914.

216. Pélach, M.Á.; Delgado-Aguilar, M.; Alcalá, M.; Puig, J.; Blanco, Á.; Mutjé, P. New strategy for the production of packaging from recycled fibers. *Cellul. Chem. Technol.* **2016**, *50*, 449–454.
217. Merayo, N.; Balea, A.; de la Fuente, E.; Blanco, Á.; Negro, C. Interactions between cellulose nanofibers and retention systems in flocculation of recycled fibers. *Cellulose* **2017**, *24*, 677–692.
218. Merayo, N.; Balea, A.; de la Fuente, E.; Blanco, Á.; Negro, C. Synergies between cellulose nanofibers and retention additives to improve recycled paper properties and the drainage process. *Cellulose* **2017**, *24*, 2987–3000.
219. Li, A.; Xu, D.; Luo, L.; Zhou, Y.; Yan, W.; Leng, X.; Dai, D.; Zhou, Y.; Ahmad, H.; Rao, J.; et al. Overview of nanocellulose as additives in paper processing and paper products. *Nanotechnol. Rev.* **2021**, *10*, 264–281.
220. Yousefhashemi, S.M.; Khosravani, A.; Yousefi, H. Isolation of lignocellulose nanofiber from recycled old corrugated container and its interaction with cationic starch–nanosilica combination to make paperboard. *Cellulose* **2019**, *26*, 7207–7221.
221. Hansen, F.; Brun, V.; Keller, E.; Wegner, T.; Meador, M.; Friedersdorf, L. Cellulose nanomaterials—a path towards commercialization workshop report. *Work. Co-Sponsored by USDA For. Serv. Natl. Nanotechnol. Initiat.* **2014**, 44 pages.
222. Sinquefield, S.; Ciesielski, P.N.; Li, K.; Gardner, D.J.; Ozcan, S. Nanocellulose Dewatering and Drying: Current State and Future Perspectives. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2020**, *8*, 9601–9615, doi:10.1021/acssuschemeng.0c01797.
223. Eyholzer, C.; Bordeanu, N.; Lopez-Suevos, F.; Rentsch, D.; Zimmermann, T.; Oksman, K. Preparation and characterization of water-redispersible nanofibrillated cellulose in powder form. *Cellulose* **2010**, *17*, 19–30, doi:10.1007/s10570-009-9372-3.
224. Lowys, M.P.; Desbrieres, J.; Rinaudo, M. Rheological characterization of cellulosic microfibril suspensions. Role of polymeric additives. *Food Hydrocoll.* **2001**, *15*, 25–32.
225. Butchosa, N.; Zhou, Q. Water redispersible cellulose nanofibrils adsorbed with carboxymethyl cellulose. *Cellulose* **2014**, *21*, 4349–4358.
226. Fairman, E. Avoiding aggregation during drying and rehydration of nanocellulose, University of Maine, 2014.
227. Jiang, F.; Hsieh, Y.L. Assembling and redispersibility of rice straw nanocellulose: effect of tert-butanol. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6*, 20075–20084.
228. Missoum, K.; Bras, J.; Belgacem, M.N. Water redispersible dried nanofibrillated cellulose by adding sodium chloride. *Biomacromolecules* **2012**, *13*, 4118–4125.
229. Velásquez-Cock, J.; Posada, P.; Castro, C.; Gañán, P.; Zuluaga, R. Poly (vinyl alcohol) as a capping agent in oven dried cellulose nanofibrils. *Carbohydr. Polym.* **2018**, *179*, 118–125.
230. Balea, A.; Sanchez-Salvador, J.L.; Monte, M.C.; Merayo, N.; Negro, C.; Blanco, A. In situ production and application of cellulose nanofibers to improve recycled paper production. *Molecules* **2019**, *24*, doi:10.3390/molecules24091800.
231. Fišerová, M.; Gigac, J.; Stankovská, M.; Opálená, E. Influence of bleached softwood and hardwood kraft pulps on tissue paper properties. *Cellul. Chem. Technol.* **2019**,

- doi:10.35812/CelluloseChemTechnol.2019.53.47.
232. Gulsoy, S.K.; Erenturk, S. Improving strength properties of recycled and virgin pulp mixtures with dry strength agents. *Starch - Stärke* **2017**, *69*, 1600035, doi:https://doi.org/10.1002/star.201600035.
 233. Abd El-Sayed, E.S.; El-Sakhawy, M.; El-Sakhawy, M.A.M. Non-wood fibers as raw material for pulp and paper industry. *Nord. Pulp Pap. Res. J.* **2020**, *35*, 215–230, doi:doi:10.1515/npprj-2019-0064.
 234. Koljonen, K.; Vainio, A.; Hiltunen, E.; Laine, J.; Stenius, P. The effect of polyelectrolyte adsorption on the strength properties of paper made from mixtures of mechanical and chemical pulps 2003, 223-227 BT–5th International Paper and Coating.
 235. Garcia, O.; Torres, A.L.; Colom, J.F.; Pastor, F.I.J.; Diaz, P.; Vidal, T. Effect of cellulase-assisted refining on the properties of dried and never-dried eucalyptus pulp. *Cellulose* **2002**, *9*, 115–125.
 236. Jayme, G. Mikro-quellungsmessungen an zellstoffen. *Wochenbl Pap.* **1944**, *6*, 187–194.
 237. Brancato, A. Effect of Progressive Recycling on Cellulose Fiber Surface Properties, School of Chemical and Biomolecular Engineering, Georgia Institute of Technology, Atlanta, 2008.
 238. Laivins, G. V.; Scallan, A.M. The mechanism of hornification of wood pulps. *Prod. Papermak.* **1993**, *2*, 1235.
 239. Oksanen, T.; Buchert, J.; Viikari, L. The role of hemicelluloses in the hornification of bleached kraft pulps. *Holzforschung* **1997**, *51*, 355–360.
 240. Jayme, G.; Hunger, G. The rearrangement of microfibrils in dried cellulose and the implication of this structure alteration on pulp properties. *Fundam. Papermak. fibres* **1957**, 263–270.
 241. Adu, C.; Berglund, L.; Oksman, K.; Eichhorn, S.J.; Jolly, M.; Zhu, C. Properties of cellulose nanofibre networks prepared from never-dried and dried paper mill sludge. *J. Clean. Prod.* **2018**, *197*, 765–771.
 242. Tarrés, Q.; Sauer, E.; Pèlach, M.A.; Alcalà, M.; Delgado-Aguilar, M.; Mutjé, P. The feasibility of incorporating cellulose micro/nanofibers in papermaking processes: the relevance of enzymatic hydrolysis. *Cellulose* **2016**, *23*, 1433–1445, doi:10.1007/s10570-016-0889-y.
 243. Boufi, S.; González, I.; Delgado-Aguilar, M.; Tarrés, Q.; Pèlach, M.À.; Mutjé, P. Nanofibrillated cellulose as an additive in papermaking process: A review. *Carbohydr. Polym.* **2016**, *154*, 151–166, doi:10.1016/j.carbpol.2016.07.117.
 244. Benhamou, K.; Dufresne, A.; Magnin, A.; Mortha, G.; Kaddami, H. Control of size and viscoelastic properties of nanofibrillated cellulose from palm tree by varying the TEMPO-mediated oxidation time. *Carbohydr. Polym.* **2014**, *99*, 74–83, doi:10.1016/j.carbpol.2013.08.032.
 245. Levanic, J.; Šenk, V.P.; Nadrah, P.; Poljanšek, I.; Oven, P.; Haapala, A. Analyzing TEMPO-oxidized cellulose fiber morphology: New insights into optimization of the oxidation process and nanocellulose dispersion quality. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2020**, *8*, 17752–17762.

246. Pääkkönen, T.; Bertinetto, C.; Pönni, R.; Tummala, G.K.; Nuopponen, M.; Vuorinen, T. Rate-limiting steps in bromide-free TEMPO-mediated oxidation of cellulose—Quantification of the N-Oxoammonium cation by iodometric titration and UV–vis spectroscopy. *Appl. Catal. A Gen.* **2015**, *505*, 532–538.
247. Inamochi, T.; Funahashi, R.; Nakamura, Y.; Saito, T.; Isogai, A. Effect of coexisting salt on TEMPO-mediated oxidation of wood cellulose for preparation of nanocellulose. *Cellulose* **2017**, *24*, 4097–4101.
248. Saini, S.; Falco, Ç.Y.; Belgacem, M.N.; Bras, J. Surface cationized cellulose nanofibrils for the production of contact active antimicrobial surfaces. *Carbohydr. Polym.* **2016**, *135*, 239–247.
249. Kumar, A.; Ram, C.; Tazeb, A. Enzyme-assisted pulp refining: an energy saving approach. *Phys. Sci. Rev.* **2021**, *6*.
250. Xu, H.; Li, B.; Mu, X.; Yu, G.; Liu, C.; Zhang, Y.; Wang, H. Quantitative characterization of the impact of pulp refining on enzymatic saccharification of the alkaline pretreated corn stover. *Bioresour. Technol.* **2014**, *169*, 19–26.
251. Banavath, H.N.; Bhardwaj, N.K.; Ray, A.K. A comparative study of the effect of refining on charge of various pulps. *Bioresour. Technol.* **2011**, *102*, 4544–4551, doi:10.1016/j.biortech.2010.12.109.
252. Kumari, P.; Meena, A. Application of enzyme-mediated cellulose nanofibers from lemongrass waste for the controlled release of anticancer drugs. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2021**, *28*, 46343–46355.
253. Wu, C.; McClements, D.J.; He, M.; Zheng, L.; Tian, T.; Teng, F.; Li, Y. Preparation and characterization of okara nanocellulose fabricated using sonication or high-pressure homogenization treatments. *Carbohydr. Polym.* **2021**, *255*, 117364.
254. Solikhin, A.; Hadi, Y.S.; Massijaya, M.Y.; Nikmatin, S. Production of microfibrillated cellulose by novel continuous steam explosion assisted chemo-mechanical methods and its characterizations. *Waste and Biomass Valorization* **2019**, *10*, 275–286.
255. Balea, A.; Blanco, A.; Delgado-Aguilar, M.; Monte, M.C.; Tarres, Q.; Fuente, E.; Mutje, P.; Negro, C. Nanocellulose Characterization Challenges. *BioResources* **2021**, *16*.
256. Kangas, H.; Lahtinen, P.; Sneck, A.; Saariaho, A.M.; Laitinen, O.; Hellén, E. Characterization of fibrillated celluloses. A short review and evaluation of characteristics with a combination of methods. *Nord. Pulp Pap. Res. J.* **2014**, *29*, 129–143.
257. Desmaisons, J.; Boutonnet, E.; Rueff, M.; Dufresne, A.; Bras, J. A new quality index for benchmarking of different cellulose nanofibrils. *Carbohydr. Polym.* **2017**, *174*, 318–329, doi:10.1016/j.carbpol.2017.06.032.
258. Moser, C.; Lindström, M.E.; Henriksson, G. Toward industrially feasible methods for following the process of manufacturing cellulose nanofibers. *BioResources* **2015**, *10*, 2360–2375.
259. Chinga-Carrasco, G. Optical methods for the quantification of the fibrillation degree of bleached MFC materials. *Micron* **2013**, *48*, 42–48.
260. Jakubek, Z.J.; Chen, M.; Couillard, M.; Leng, T.; Liu, L.; Zou, S.; Baxa, U.; Clogston, J.D.; Hamad, W.Y.; Johnston, L.J. Characterization challenges for a cellulose nanocrystal

- reference material: dispersion and particle size distributions. *J. Nanoparticle Res.* **2018**, *20*, 1–16.
261. Gu, F.; Wang, W.; Cai, Z.; Xue, F.; Jin, Y.; Zhu, J.Y. Water retention value for characterizing fibrillation degree of cellulosic fibers at micro and nanometer scales. *Cellulose* **2018**, *25*, 2861–2871, doi:10.1007/s10570-018-1765-8.
262. Maloney, T.C. Network swelling of TEMPO-oxidized nanocellulose. *Holzforschung* **2015**, *69*, 207–213.
263. Dimic-Misic, K.; Puisto, A.; Gane, P.; Nieminen, K.; Alava, M.; Paltakari, J.; Maloney, T. The role of MFC/NFC swelling in the rheological behavior and dewatering of high consistency furnishes. *Cellulose* **2013**, *20*, 2847–2861.
264. Serra-Parareda, F.; Tarrés, Q.; Pèlach, M.À.; Mutjé, P.; Balea, A.; Monte, M.C.; Negro, C.; Delgado-Aguilar, M. Monitoring fibrillation in the mechanical production of lignocellulosic micro/nanofibers from bleached spruce thermomechanical pulp. *Int. J. Biol. Macromol.* **2021**, *178*, 354–362.
265. Fu, H.; Gao, W.; Wang, B.; Zeng, J.; Cheng, Z.; Xu, J.; Chen, K.; Cheng, J.Z.Á.Z.; Chen, Á.J.X.Á.K. Effect of lignin content on the microstructural characteristics of lignocellulose nanofibrils. *Cellulose* **2020**, *27*, 1327–1340, doi:10.1007/s10570-019-02859-2.
266. Li, Y.; Fu, Q.; Rojas, R.; Yan, M.; Lawoko, M.; Berglund, L. Lignin-retaining transparent wood. *ChemSusChem* **2017**, *10*, 3445–3451.
267. Pokhrel, D.; Viraraghavan, T. Treatment of pulp and paper mill wastewater—a review. *Sci. Total Environ.* **2004**, *333*, 37–58.
268. Sood, Y. V.; Tyagi, R.; Tyagi, S.; Pande, P.C.; Tondon, R. Surface charge of different paper making raw materials and its influence on paper properties. *J. Sci. Ind. Res.* **2010**, *69*, 300–304.
269. Wådgberg, L.; Odberg, L. Polymer adsorption on cellulosic fibers. *Nord. Pulp Pap. Res. J.* **1989**, *4*, 135–140.
270. Lindstrom, T. Chemical factors affecting the behaviour of fibres-during papermaking. *Nord. Pulp Pap. Res. J.* **1992**, *7*, 181–192.
271. Zhang 1, Y.; Sjögren, B.; Engstrand 2, P.; Htun, M. Determination of charged groups in mechanical pulp fibres and their influence on pulp properties. *J. wood Chem. Technol.* **1994**, *14*, 83–102.
272. Carrasco, F.; Mutjé, P.; Pelach, M.A. Refining of bleached cellulosic pulps: characterization by application of the colloidal titration technique. *Wood Sci. Technol.* **1996**, *30*, 227–236.
273. Bhardwaj, N.K.; Duong, T.D.; Nguyen, K.L. Pulp charge determination by different methods: effect of beating/refining. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2004**, *236*, 39–44.
274. Mocchiutti, P.; Zanuttini, M.Á. Key considerations in the determination of polyelectrolyte concentration by the colloidal titration method. *BioResources* **2007**, *2*, 399–407.
275. Terayama, H. Method of colloid titration (a new titration between polymer ions). *J. Polym. Sci.* **1952**, *8*, 243–253.
276. Winter, L.; Wådgberg, L.; Ödberg, L.; Lindström, T. Polyelectrolytes adsorbed on the

- surface of cellulosic materials. *J. Colloid Interface Sci.* **1986**, *111*, 537–543.
277. Wågberg, L.; Odberg, L.; Glad-Nordmark, G. Charge determination of porous substrates by polyelectrolyte adsorption. *Nord. Pulp Pap. Res. J.* **1989**, *4*, 71–76.
278. Wågberg, L.; Winter, L.; Ödberg, L.; Lindström, T. On the charge stoichiometry upon adsorption of a cationic polyelectrolyte on cellulosic materials. *Colloids and Surfaces* **1987**, *27*, 163–173.
279. Feng, X.; Leduc, M.; Pelton, R. Polyelectrolyte complex characterization with isothermal titration calorimetry and colloid titration. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2008**, *317*, 535–542.
280. Bhardwaj, N.K.; Duong, T.D.; Hoang, V.; Nguyen, K.L. Determination of fiber charge components of Lo-Solids unbleached kraft pulps. *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, *274*, 543–549.
281. Serra-Parareda, F.; Aguado, R.; Tarrés, Q.; Mutjé, P.; Delgado-Aguilar, M. Potentiometric back titration as a robust and simple method for specific surface area estimation of lignocellulosic fibers. *Cellulose* **2021**, *28*, 10815–10825.
282. Hassan, M.L.; Bras, J.; Hassan, E.A.; Silard, C.; Mauret, E. Enzyme-assisted isolation of microfibrillated cellulose from date palm fruit stalks. *Ind. Crops Prod.* **2014**, *55*, 102–108.
283. Lu, Z.; An, X.; Zhang, H.; Liu, L.; Dai, H.; Cao, H.; Liu, H. Cationic cellulose nano-fibers (CCNF) as versatile flocculants of wood pulp for high wet web performance. *Carbohydr. Polym.* **2020**, *229*, 115434.
284. Zhao, C.; Zhang, H.; Zeng, X.; Li, H.; Sun, D. Enhancing the inter-fiber bonding properties of cellulosic fibers by increasing different fiber charges. *Cellulose* **2016**, *23*, 1617–1628, doi:10.1007/s10570-016-0941-y.
285. Lizundia, E.; Delgado-Aguilar, M.; Mutjé, P.; Fernández, E.; Robles-Hernandez, B.; de la Fuente, M.R.; Vilas, J.L.; León, L.M. Cu-coated cellulose nanopaper for green and low-cost electronics. *Cellulose* **2016**, *23*, 1997–2010, doi:10.1007/s10570-016-0920-3.
286. Zhang, H.; Zhao, C.; Li, Z.; Li, J. The fiber charge measurement depending on the poly-DADMAC accessibility to cellulose fibers. *Cellulose* **2016**, *23*, 163–173.
287. Bhardwaj, N.K.; Hoang, V.; Nguyen, K.L. Effect of refining on pulp surface charge accessible to polydadm and FTIR characteristic bands of high yield kraft fibres. *Bioresour. Technol.* **2007**, *98*, 962–966.
288. Horvath, E. Appropriate conditions for polyelectrolyte titration to determine the charge of cellulosic fibers, Licentiate Thesis, Royal Institute of technology, Stockholm, Sweden, 2003.
289. Scheepers, D.; Chatillon, B.; Borneman, Z.; Nijmeijer, K. Influence of charge density and ionic strength on diallyldimethylammonium chloride (DADMAC)-based polyelectrolyte multilayer membrane formation. *J. Memb. Sci.* **2021**, *617*, 118619.
290. Trizac, E.; Shen, T. Bending stiff charged polymers: The electrostatic persistence length. *EPL* **2016**, *116*, 18007.
291. Enarsson, L.E.; Wagberg, L. Polyelectrolyte adsorption on thin cellulose films studied with reflectometry and quartz crystal microgravimetry with dissipation. *Biomacromolecules*

- 2009**, *10*, 134–141.
292. Laatikainen, M. Adsorption of cationic compounds on groundwood and on cellulose and lignin surfaces. *J. Colloid Interface Sci.* **1989**, *132*, 451–461.
293. Patiño-Masó, J.; Serra-Parareda, F.; Tarrés, Q.; Mutjé, P.; Espinach, F.X.; Delgado-Aguilar, M. TEMPO-Oxidized Cellulose Nanofibers: A Potential Bio-Based Superabsorbent for Diaper Production. *Nanomaterials* **2019**, *9*, 1271, doi:10.3390/nano9091271.
294. Robertson, A.A.; Mason, S.G. Specific surface of cellulose fibers by the liquid permeability method. *Pulp Pap. Mag Can* **1949**, *50*, 103–110.
295. Rouger, J.; Mutjé, P. Correlation between the cellulose fibres beating and the fixation of a soluble cationic polymer. *Br. Polym. J.* **1984**, *16*, 83–86.
296. Ramarao, B.V. Method and apparatus for determining pulp permeability and compressibility for controlling papermaking process 1999.
297. Kaewpravit, C.; Hequet, E.; Abidi, N.; Goulot, J.P. Application of Methylene Blue Adsorption to Cotton Fiber Specific Surface Area Measurement: Part I. Methodology. *J. Cotton Sci.* **1998**, *2*, 164–173.
298. Nemr, A. El; Ragab, S.; Sikaily, A. El Rapid synthesis of cellulose triacetate from cotton cellulose and its effect on specific surface area and particle size distribution. *Iran. Polym. J.* **2017**, *26*, 261–272, doi:10.1007/s13726-017-0516-2.
299. Hina, K.; Zou, H.; Qian, W.; Zuo, D.; Yi, C. Preparation and performance comparison of cellulose-based activated carbon fibres. *Cellulose* **2018**, *25*, 607–617, doi:10.1007/s10570-017-1560-y.
300. Darpentigny, C.; Molina-Boisseau, S.; Nonglaton, G.; Bras, J.; Jean, B. Ice-templated freeze-dried cryogels from tunicate cellulose nanocrystals with high specific surface area and anisotropic morphological and mechanical properties. *Cellulose* **2020**, *27*, 233–247, doi:10.1007/s10570-019-02772-8.
301. Cullen, P.J.; Duffy, A.P.; O'Donnell, C.P.; O'callaghan, D.J. Process viscometry for the food industry. *Trends Food Sci. Technol.* **2000**, *11*, 451–457.
302. Ellis, N.; Guan, F.; Chen, T.; Poon, C. Monitoring biodiesel production (transesterification) using in situ viscometer. *Chem. Eng. J.* **2008**, *138*, 200–206.
303. Coogan, T.J.; Kazmer, D.O. In-line rheological monitoring of fused deposition modeling. *J. Rheol. (N. Y. N. Y.)* **2019**, *63*, 141–155.
304. Bowler, A.L.; Bakalis, S.; Watson, N.J. A review of in-line and on-line measurement techniques to monitor industrial mixing processes. *Chem. Eng. Res. Des.* **2020**, *153*, 463–495.
305. Iotti, M.; Gregersen, Ø.W.; Moe, S.; Lenes, M. Rheological Studies of Microfibrillar Cellulose Water Dispersions. *J. Polym. Environ.* **2011**, *19*, 137–145, doi:10.1007/s10924-010-0248-2.
306. Hubbe, M.A.; Tayeb, P.; Joyce, M.; Tyagi, P.; Kehoe, M.; Dimic-Misic, K.; Pal, L. Rheology of nanocellulose-rich aqueous suspensions: A review. *BioResources* **2017**, *12*, 9556–9661.
307. Lasseguette, E.; Roux, D.; Nishiyama, Y. Rheological properties of microfibrillar suspension of TEMPO-oxidized pulp. *Cellulose* **2008**, *15*, 425–433, doi:10.1007/s10570-007-9184-2.

308. Li, M.C.; Wu, Q.; Moon, R.J.; Hubbe, M.A.; Bortner, M.J. Rheological Aspects of Cellulose Nanomaterials: Governing Factors and Emerging Applications. *Adv. Mater.* **2021**, *33*, 2006052.
309. Tatsumi, D.; Ishioka, S.; Matsumoto, T. Effect of fiber concentration and axial ratio on the rheological properties of cellulose fiber suspensions. *Nihon Reoroji Gakkaishi* **2002**, *30*, 27–32.
310. Facchine, E.G.; Spontak, R.J.; Rojas, O.J.; Khan, S.A. Shear-dependent structures of flocculated micro/nanofibrillated cellulose (MNFC) in aqueous suspensions. *Biomacromolecules* **2020**, *21*, 3561–3570.
311. Koponen, A.I. The effect of consistency on the shear rheology of aqueous suspensions of cellulose micro-and nanofibrils: a review. *Cellulose* **2020**, *27*, 1879–1897.
312. Naderi, A.; Lindström, T. A comparative study of the rheological properties of three different nanofibrillated cellulose systems. *Nord. Pulp Pap. Res. J.* **2016**, *31*, 354–363.
313. Agoda-Tandjawa, G.; Durand, S.; Berot, S.; Blassel, C.; Gaillard, C.; Garnier, C.; Doublier, J.L. Rheological characterization of microfibrillated cellulose suspensions after freezing. *Carbohydr. Polym.* **2010**, *80*, 677–686.
314. Fukuzumi, H.; Tanaka, R.; Saito, T.; Isogai, A. Dispersion stability and aggregation behavior of TEMPO-oxidized cellulose nanofibrils in water as a function of salt addition. *Cellulose* **2014**, *21*, 1553–1559.
315. Naderi, A.; Lindström, T. Carboxymethylated nanofibrillated cellulose: effect of monovalent electrolytes on the rheological properties. *Cellulose* **2014**, *21*, 3507–3514.
316. Nechyporchuk, O.; Belgacem, M.N.; Pignon, F. Current progress in rheology of cellulose nanofibril suspensions. *Biomacromolecules* **2016**, *17*, 2311–2320.
317. Nechyporchuk, O.; Belgacem, M.N.; Bras, J. Production of cellulose nanofibrils: A review of recent advances. *Ind. Crops Prod.* **2016**, *93*, 2–25.
318. Schenker, M.; Schoelkopf, J.; Gane, P.; Mangin, P. Rheology of microfibrillated cellulose (MFC) suspensions: influence of the degree of fibrillation and residual fibre content on flow and viscoelastic properties. *Cellulose* **2019**, *26*, 845–860.
319. Ciftci, G.C.; Larsson, P.A.; Riazanova, A. V.; Øvrebø, H.H.; Wågberg, L.; Berglund, L.A. Tailoring of rheological properties and structural polydispersity effects in microfibrillated cellulose suspensions. *Cellulose* **2020**, *27*, 9227–9241.
320. Lee, D.; Oh, Y.; Yoo, J.K.; Yi, J.W.; Um, M.K.; Park, T. Rheological study of cellulose nanofiber disintegrated by a controlled high-intensity ultrasonication for a delicate nanofibrillation. *Cellulose* **2020**, *27*, 9257–9269.
321. Yuan, T.; Zeng, J.; Wang, B.; Cheng, Z.; Chen, K. Lignin containing cellulose nanofibers (LCNFs): Lignin content-morphology-rheology relationships. *Carbohydr. Polym.* **2021**, *254*, 117441.
322. Geng, L.; Mittal, N.; Zhan, C.; Ansari, F.; Sharma, P.R.; Peng, X.; Söderberg, L.D. Understanding the mechanistic behavior of highly charged cellulose nanofibers in aqueous systems. *Macromolecules* **2018**, *51*, 1498–1506.
323. Sneek, A.; Pitkanen, M.; Kangas, H.; Tammelin, T.; Hellén, E. New approach to

- classification of cellulose fibrils and suitable methods for their characterization. In Proceedings of the Tappi International Conference on Nanotechnology for Renewable Materials, Arlington; 2011.
324. Zeng, J.; Hu, F.; Cheng, Z.; Wang, B.; Chen, K. Isolation and rheological characterization of cellulose nanofibrils (CNFs) produced by microfluidic homogenization, ball-milling, grinding and refining. *Cellulose* **2021**, 1–20.
 325. Hult, E.L.; Larsson, P.T.; Iversen, T. Comparative CP/MAS ¹³C-NMR study of cellulose structure in spruce wood and kraft pulp. *Cellulose* **2000**, *7*, 35–55, doi:10.1023/A:1009236932134.
 326. Wang, Z.; Winstrand, S.; Gillgren, T.; Jönsson, L.J. Chemical and structural factors influencing enzymatic saccharification of wood from aspen, birch and spruce. *Biomass and Bioenergy* **2018**, *109*, 125–134, doi:10.1016/j.biombioe.2017.12.020.
 327. Arsène, M.A.; Bilba, K.; Onésippe, C. Treatments for viable utilization of vegetable fibers in inorganic-based composites. In *Sustainable and Nonconventional Construction Materials using Inorganic Bonded Fiber Composites*; Elsevier Inc., 2017; pp. 70–123 ISBN 9780081020029.
 328. Mansouri, S.; Khiari, R.; Bendouissa, N.; Saadallah, S.; Mhenni, F.; Mauret, E. Chemical composition and pulp characterization of Tunisian vine stems. *Ind. Crops Prod.* **2012**, *36*, 22–27, doi:10.1016/j.indcrop.2011.07.036.
 329. Przybysz, P.; Dubowik, M.; Małachowska, E.; Kucner, M.; Gajadhur, M.; Przybysz, K. The effect of the refining intensity on the progress of internal fibrillation and shortening of cellulose fibers. *BioResources* **2020**, *15*, 1482–1499.
 330. Inglesby, M.K.; Zeronian, S.H. Direct dyes as molecular sensors to characterize cellulose substrates. *Cellulose* **2002**, *9*, 19–29, doi:10.1023/A:1015840111614.
 331. Friedman, H.L.; Mills, R. Hydrodynamic approximation for distinct diffusion coefficients. *J. Solution Chem.* **1986**, *15*, 69–80, doi:10.1007/BF00646311.
 332. Mazeau, K.; Wyszomirski, M. Modelling of Congo red adsorption on the hydrophobic surface of cellulose using molecular dynamics. *Cellulose* **2012**, *19*, 1495–1506.
 333. Fall, A.B.; Lindström, S.B.; Sundman, O.; Ödberg, L.; Wågberg, L. Colloidal stability of aqueous nanofibrillated cellulose dispersions. *Langmuir* **2011**, *27*, 11332–11338.
 334. Petersen, H.; Radosta, S.; Vorweg, W.; Kießler, B. Cationic starch adsorption onto cellulosic pulp in the presence of other cationic synthetic additives. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2013**, *433*, 1–8.
 335. Raj, P.; Blanco, A.; de la Fuente, E.; Batchelor, W.; Negro, C.; Garnier, G. Microfibrillated cellulose as a model for soft colloid flocculation with polyelectrolytes. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2017**, *516*, 325–335.
 336. Brady, P.R. Diffusion of dyes in natural fibres. *J. Soc. Dye. Colour. Diffus. Direct Dye. into Cellul.* **1992**, *22*, 58–78.
 337. Céline, A.; Fréour, S.; Jacquemin, F.; Casari, P. Characterization and modeling of the moisture diffusion behavior of natural fibers. *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, *130*, 297–306.
 338. Cotoruelo, L.M.; Marqués, M.D.; Díaz, F.J.; Rodríguez-Mirasol, J.; Rodríguez, J.J.; Cordero, T. Equilibrium and kinetic study of congo red adsorption onto lignin-based activated

- carbons. *Transp. Porous Media* **2010**, *83*, 573–590, doi:10.1007/s11242-009-9460-8.
339. Naderi, A.; Lindström, T.; Sundström, J. Repeated homogenization, a route for decreasing the energy consumption in the manufacturing process of carboxymethylated nanofibrillated cellulose? *Cellulose* **2015**, *22*, 1147–1157, doi:10.1007/s10570-015-0576-4.
340. Espinosa, E.; Tarrés, Q.; Delgado-Aguilar, M.; González, I.; Mutjé, P.; Rodríguez, A. Suitability of wheat straw semichemical pulp for the fabrication of lignocellulosic nanofibres and their application to papermaking slurries. *Cellulose* **2016**, *23*, 837–852, doi:10.1007/s10570-015-0807-8.
341. Pakutsah, K.; Aht-Ong, D. Facile isolation of cellulose nanofibers from water hyacinth using water-based mechanical defibrillation: Insights into morphological, physical, and rheological properties. *Int. J. Biol. Macromol.* **2020**, *145*, 64–76.
342. Qua, E.H.; Hornsby, P.R.; Sharma, H.S.S.; Lyons, G. Preparation and characterisation of cellulose nanofibres. *J. Mater. Sci.* **2011**, *46*, 6029–6045, doi:10.1007/s10853-011-5565-x.
343. Phinichka, N.; Kaenthong, S. Regenerated cellulose from high alpha cellulose pulp of steam-exploded sugarcane bagasse. *J. Mater. Res. Technol.* **2018**, *7*, 55–65.
344. Pejic, B.M.; Kostic, M.M.; Skundric, P.D.; Praskalo, J.Z. The effects of hemicelluloses and lignin removal on water uptake behavior of hemp fibers. *Bioresour. Technol.* **2008**, *99*, 7152–7159.
345. Segal, L.; Creely, J.J.; Martin, A.E.; Conrad, C.M. An Empirical Method for Estimating the Degree of Crystallinity of Native Cellulose Using the X-Ray Diffractometer. *Text. Res. J.* **1959**, *29*, 786–794, doi:10.1177/004051755902901003.
346. Wang, Y.; Wei, X.; Li, J.; Wang, F.; Wang, Q.; Zhang, Y.; Kong, L. Homogeneous isolation of nanocellulose from eucalyptus pulp by high pressure homogenization. *Ind. Crops Prod.* **2017**, *104*, 237–241.
347. Besbes, I.; Alila, S.; Boufi, S. Nanofibrillated cellulose from TEMPO-oxidized eucalyptus fibres: effect of the carboxyl content. *Carbohydr. Polym.* **2011**, *84*, 975–983.
348. Sarangi, S.; Yatirajula, S.K.; Saxena, V.K. Evaluation of linear and nonlinear rheology of microfibrillated cellulose. *J. Coatings Technol. Res.* **2021**, *18*, 1401–1411.
349. Tanaka, R.; Saito, T.; Ishii, D.; Isogai, A. Determination of nanocellulose fibril length by shear viscosity measurement. *Cellulose* **2014**, *21*, 1581–1589.
350. Sanchez-Salvador, J.L.; Monte, M.C.; Negro, C.; Batchelor, W.; Garnier, G.; Blanco, A. Simplification of gel point characterization of cellulose nano and microfiber suspensions. *Cellulose* **2021**, 1–12.
351. Jiang, Y.; Liu, X.; Yang, Q.; Song, X.; Qin, C.; Wang, S.; Li, K. Effects of residual lignin on composition, structure and properties of mechanically defibrillated cellulose fibrils and films. *Cellulose* **2019**, *26*, 1577–1593.
352. Facchine, E.G.; Bai, L.; Rojas, O.J.; Khan, S.A. Associative structures formed from cellulose nanofibrils and nanochitins are pH-responsive and exhibit tunable rheology. *J. Colloid Interface Sci.* **2021**, *588*, 232–241.

353. Lourenço, A.; Pereira, H. Compositional variability of lignin in biomass. *Lignin—Trends Appl.* **2018**, *10*.
354. Dutt, D.; Tyagi, C.H. Comparison of various eucalyptus species for their morphological , chemical , pulp and paper making characteristics. *Indian J. Chem. Technol.* **2011**, *18*, 145–151.
355. Pettersson, T.; Hellwig, J.; Gustafsson, P.; Stenström, S. Measurement of the flexibility of wet cellulose fibres using atomic force microscopy. *Cellulose* **2017**, *24*, 4139–4149.
356. Agnihotri, S.; Dutt, D.; Tyagi, C. Complete characterization of bagasse of early species of *Saccharum officinerum*-Co 89003 for pulp and paper making. *BioResources* **2016**, *5*, 1197–1214.
357. Moberg, T.; Sahlin, K.; Yao, K.; Geng, S.; Westman, G.; Zhou, Q.; Oksman, K.; Rigdahl, M. Rheological properties of nanocellulose suspensions: effects of fibril/particle dimensions and surface characteristics. *Cellulose* **2017**, *24*, 2499–2510.
358. Arvidsson, R.; Nguyen, D.; Svanström, M. Life cycle assessment of cellulose nanofibrils production by mechanical treatment and two different pretreatment processes. *Environ. Sci. Technol.* **2015**, doi:10.1021/acs.est.5b00888.
359. Spence, K.L.; Venditti, R.A.; Rojas, O.J.; Habibi, Y.; Pawlak, J.J. A comparative study of energy consumption and physical properties of microfibrillated cellulose produced by different processing methods. *Cellulose* **2011**, *18*, 1097–1111, doi:10.1007/s10570-011-9533-z.
360. Giacomozzi, D.; Joutsimo, O. Drying temperature and hornification of industrial never-dried *Pinus radiata* pulps. 2. Voith Sulzer refining. *BioResources* **2017**, *12*, 1532–1547.
361. Doukas, H.; Spiliotis, E.; Jafari, M.A.; Giarola, S.; Nikas, A. Low-cost emissions cuts in container shipping: Thinking inside the box. *Transp. Res. Part D Transp. Environ.* **2021**, *94*, 102815, doi:https://doi.org/10.1016/j.trd.2021.102815.