

Preparación de papel a partir de nanocelulosa proveniente del raquis de palma de  
aceite y nanopartículas de zinc

Lisette Natalia Adarme Velasco

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE CIENCIAS BASICAS

ESCUELA DE QUÍMICA

BUCARAMANGA

2024

Preparación de papel a partir de nanocelulosa proveniente del raquis de palma de  
aceite y nanopartículas de zinc

Lisette Natalia Adarme Velasco

Trabajo de grado para optar al título de Química

Directora:

Marianny Y. Combariza

Química, Ph.D

Co-Directora:

Andrea Paola Martínez R.

Química

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE CIENCIAS BASICAS

ESCUELA DE QUÍMICA

BUCARAMANGA

2024

## DEDICATORIA

A Dios, por darme licencia de vivir en plena capacidad de mis facultades mentales y espirituales.

A mi madre, Elena, por su apoyo incondicional en todos los aspectos importantes de mi vida. Por acompañarme en cada paso que he dado, y en todos los que daré. Por enseñarme el valor del trabajo duro y la perseverancia. Y por inculcarme el respeto a Dios.

A mi padre, Misael, que con sus consejos y su buena energía me impulsó a continuar a pesar de las adversidades.

A mi hermanita, Jessica, por consolarme y hacerme sentir mejor cada vez que me sentí derrumbada. Por quererme como soy, y estar ahí cuando la necesito. Por tu alegría, y esos BENDITOS CACHETES que se merecen una mención honorífica.

A mi madrina, Gladys, por servirme de guía espiritual y de voz de la razón. Por ser mi mentora y gran amiga. Por aconsejarme que siguiera cuando quise renunciar.

A mi tía, Esperanza, por quererme como soy. Por creer en mí, por estar presente cuando mi madre no podía.

A mis abuelitos maternos, María Inés y Gabriel, por haberme criado. Por aguantar mis primeros años de vida. Por consentirme, y por ser una constante en mis sueños. Viejitos, aunque ya no los vea... ¡Gracias!, espero que estén disfrutando en el paraíso, junto con el abuelo Pedro, a quién debo mi rasgo mas característico...

A mis mejores amigos, Darcy y Omar, son un par de loquitos. Pero los amo, gracias por su amistad.

A mis tíos, primos, amigos y familiares. Por creer en quien soy, solamente me queda decir: ¡MUCHAS GRACIAS!

## **AGRADECIMIENTOS**

A la Universidad Industrial de Santander, por proporcionarme las bases académicas y herramientas prácticas necesarias en mi desarrollo como profesional.

A la Escuela de Química UIS, por convertirse en parte de quién soy. Porque construyeron en mí un activo útil para la sociedad. Gracias por abrirme las puertas.

Al Centro de Estudios e Investigaciones ambientales (CEIAM), por proporcionarme el material y los laboratorios que fueron empleados en la consecución de este proyecto.

A la PhD. Marianny Yajaira Combariza (Directora), por su guía académica en cada una de las etapas de ejecución del proyecto de investigación.

A la Qca. Andrea Martínez (Co-directora) por su acompañamiento y sus consejos de vida. Permitiendo un desarrollo adecuado del proyecto de investigación.

A la Biblioteca UIS, por proporcionar las bases de datos que fueron indispensables en las revisiones bibliográficas con las que se elaboró tanto el plan de trabajo como el proyecto.

A la analista química, Lucía Novoa, por permitirme el uso de los equipos en donde se hicieron las múltiples caracterizaciones.

Al Grupo de Investigación en Polímeros, por proporcionarme el uso del equipo DMA, sin el que no hubiese podido terminar la fase experimental.

A uno de mis más sinceros amigos, Omar Becerra, se que dije que eras un loquito. Y sí, estas re-loco (en el buen sentido). Pero tú y Darcy siempre han sido como mis hermanos de otra madre. Así que por eso, ¡GRACIAS!

## Contenido

INTRODUCCIÓN .....	14
JUSTIFICACIÓN.....	20
OBJETIVOS.....	23
Objetivo General:.....	23
Objetivos Específicos: .....	23
1. MARCO TEÓRICO .....	24
1.1 Raquis de Palma de Aceite .....	24
1.2 Celulosa.....	25
1.3 Microcelulosa.....	28
1.4 Nanopartículas de ZnO.....	29
2. Antecedentes .....	30
2.1 Fabricación de papel .....	30
2.2 Nanopartículas de ZnO.....	34
3. Metodología .....	35
3.1 Materiales y reactivos .....	35
3.2 Pretratamiento del raquis.....	35
3.3 Oxidación de raquis mediada por TEMPO y tratamiento mecánico.....	36
3.4 Síntesis de Nanopapel.....	36
3.5 Caracterización.....	38
3.5.1 Titulación Conductimétrica .....	38
3.5.2 Microscopía electrónica de Barrido (SEM) .....	39
3.5.3 Transmitancia UV-Vis.....	40
3.5.4 Dynamic Light Scattering.....	40
3.5.5 Ensayos de Tensión .....	40
3.5.6 Estudio fotográfico.....	43
4. Resultados y discusión .....	44
4.1 Síntesis de NFCT .....	44
4.1.1 Deslignificación del raquis .....	44
4.1.2 Oxidación vía TEMPO y Tratamiento mecánico.....	45

4.1.3 Potencial Z ( $\zeta$ ) y Distribución de tamaño de NFCT .....	47
4.2 Síntesis de NFCT/Nps-ZnO .....	49
4.2.1 Propiedades mecánicas de NFCT/Nps-ZnO .....	54
4.2.2 Pruebas de Sol NFCT/NPs-ZnO .....	60
4.3 Síntesis de NFCT/Nps-ZnO/MCC .....	63
4.3.1 Propiedades mecánicas de NFC/Nps-ZnO/MCC .....	65
4.3.2 DLS (Dynamic Light Scattering) para NFCT/Nps-ZnO/MCC .....	68
4.3.3 Pruebas de Sol NFCT/NPs-ZnO/MCC .....	72
CONCLUSIONES .....	76
ANEXOS .....	78
REFERENCIAS .....	86

## Lista de Tablas

<b>Tabla 1.</b> Primer diseño experimental, usado en la síntesis de nanopapeles. ....	37
<b>Tabla 2.</b> Segundo diseño experimental, usado en la síntesis de los nanopapeles	38
<b>Tabla 3.</b> Resultados del procedimiento de deslignificación .....	45

## Lista de Figuras

<b>Figura 1.</b> Estructura química de la celulosa. ....	26
<b>Figura 2.</b> Reacción del tratamiento con TEMPO/NaBr/NaClO de las fibras de raquis de palma de aceite en pH alcalino. ....	27
<b>Figura 3.</b> Estructura del ZnO, wurtzita hexagonal. Adaptado de: (De Liedekerke, 2006).....	30
<b>Figura 4.</b> Resumen de resultados de tratamientos previos con nanoparticulas de ZnO.....	34
<b>Figura 5.</b> Curva típica de tensión-deformación.....	40
<b>Figura 6.</b> A la izq. Clamp empleado en la determinación del módulo de elasticidad de los nanopapeles. A la Der. Indicaciones dadas por la norma 1924-2:2008 acerca del equipo para ensayos de tracción.....	43
<b>Figura 7.</b> Curva de distribución de tamaño de la NFCT Obtenida.....	48
<b>Figura 8.</b> Resultados Obtenidos del primer diseño experimental.....	50
<b>Figura 9.</b> Estructuras optimizadas de varios complejos de celulosa-óxido de zinc, en comparación con sus precursores [celulosa y (ZnO) 12 cluster] y productos polimerizados [(ss'-1)-ZnO y (ss'-1) 2] .....	51
<b>Figura 10.</b> Resultados SEM comparativas de la morfología de los blancos. A la izquierda NFC al 1,7%, centro NFC al 0,6% y derecha NFC al 0,9%.....	53
<b>Figura 11.</b> Imágenes SEM comparativas de la morfología de los ensayos. A la izquierda Ensayo #4 y derecha Ensayo#9.....	53
<b>Figura 12.</b> Curvas de tensión-deformación de los nanopapeles de NFCT/Nps-ZnO a: A) 0,6 NFCT y B) 0,9 NFCT .....	55
<b>Figura 13.</b> Variabilidad del Módulo de Young para los Nanopapeles de NFC/Nps-ZnO.....	57
<b>Figura 14.</b> Variabilidad en la deformación para los Nanopapeles de NFCT/Nps-ZnO.....	57
<b>Figura 15.</b> Variabilidad en la tensión para los Nanopapeles de NFC/Nps-ZnO ....	58

<b>Figura 16.</b> Resistencia a la tracción y resistencia al plegado de la máquina y dirección transversal del papel.....	59
<b>Figura 17.</b> Resultados de: A) Estudio fotográfico (20 D). B) Espectros de Transmitancia [Antes vs Después] de los nanopapeles de NFCT/Nps-ZnO (0,6% NFCT) .....	60
<b>Figura 18.</b> Resultados de: A) Estudio fotográfico (20 D). B) Espectros de Transmitancia [Antes vs Después] de los nanopapeles de NFCT/Nps-ZnO (0,9% NFCT) .....	60
<b>Figura 19.</b> Resultados Obtenidos del primer diseño experimental.....	64
<b>Figura 20.</b> Comparación entre la apariencia de nanopapeles de NFCT/Nps-ZnO y NFCT/Nps-ZnO/MCC.....	65
<b>Figura 21.</b> Curvas de tensión-deformación de los nanopapeles de NFCT/Nps-ZnO/0,6% MCC a: A) 0,6 NFCT y B) 0,9 NFCT .....	66
<b>Figura 22.</b> Variabilidad del Módulo de Young de los nanopapeles de NFCT/Nps-ZnO/MCC.....	66
<b>Figura 23.</b> Variabilidad en la deformación de los nanopapeles de NFCT/Nps-ZnO/MCC.....	67
<b>Figura 24.</b> Variabilidad en el índice de Tracción de los nanopapeles de NFCT/Nps-ZnO/MCC.....	67
<b>Figura 25.</b> Comparación entre los distintos tamaños de partículas determinados (Por Intensidad) en el equipo ZetaSizer [a) Ensayo 4A, b) Ensayo 8A, c) Ensayo 9A] vs Blanco 0,01 NFC.....	69
<b>Figura 26.</b> Comparación entre los distintos tamaños de partículas determinados (Por Intensidad) en el equipo ZetaSizer [a) Ensayo 4A, b) Ensayo 8A, c) Ensayo 9A] vs Blanco 0,01 MCC.....	71
<b>Figura 27.</b> Comparación entre los distintos tamaños de partículas determinados (Por Intensidad) en el equipo ZetaSizer [a) Ensayo 4A, b) Ensayo 8A, c) Ensayo 9A] vs Nps-ZnO 0,1 Mm .....	70

<b>Figura 28.</b> Resultados de: A) Estudio fotográfico (20 D). B) Espectros de Transmitancia [Antes vs Después] de los nanopapeles de NFCT/Nps-ZnO/MCC (0,6% NFCT).....	73
<b>Figura 29.</b> Resultados de: A) Estudio fotográfico (20 D). B) Espectros de Transmitancia [Antes vs Después] de los nanopapeles de NFCT/Nps-ZnO/MCC (0,9% NFCT), al 0,6 MCC.....	74
<b>Figura 30.</b> Resultados de: A) Estudio fotográfico (20 D). B) Espectros de Transmitancia [Antes vs Después] de los nanopapeles de NFCT/Nps-ZnO/MCC (0,9% NFCT), al 0,9 MCC.....	75

## Lista de Anexos

Anexo A. Titulación Conductimétrica .....	79
Anexo B. Análisis Elemental por EDS.....	82
Anexo C. Relación %p/p entre ZnO y TOCN de los nanopapeles .....	85

## RESUMEN

**Título:** Preparación de papel a partir de nanocelulosa proveniente del raquis de palma de aceite y nanopartículas de zinc♦

**Autora:** Lisette Natalia Adarme Velasco♦♦

**Palabras Clave:** Nanofibras de Celulosa, Nanopartículas de ZnO, Microcelulosa, Raquis de la palma de aceite, Nanopapeles.

### **Descripción:**

La industria papelera tiene impactos ambientales asociados con la sobreexplotación de recursos naturales, como el agua y la madera. Por esta razón se han explorado alternativas sostenibles para la producción de papel como el uso de biomasa residual. Colombia es un país agrícola y se posiciona como el cuarto productor de aceite de palma en el mundo. La industria de la palma de aceite produce diferentes tipos de residuos, uno de los más abundantes es el raquis de la palma de aceite; un residuo lignocelulósico que contiene alrededor de 52% de celulosa y que constituye una matriz prometedora para el aislamiento de biopolímeros. Normalmente, este material se emplea como abono en las plantaciones de palma o como combustible en calderas. En esta investigación se utilizó el raquis de la palma de aceite como matriz para aislar celulosa mediante la oxidación con radical TEMPO (2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-óxido). La celulosa oxidada resultante, o nanocelulosa, con rendimiento del 57%, se empleó en la fabricación de películas de papel. El material presentó un contenido de carboxilato de 1,47 mmol COO<sup>-</sup>/g celulosa de acuerdo con resultados de titulación conductimétrica. Análisis SEM revelaron la presencia de óxido de silicio, SiO<sub>2</sub> en la superficie de la celulosa oxidada que se atribuyen a la composición natural del residuo. Las propiedades fisicoquímicas del papel se modificaron mediante el uso de microcelulosa (MC) y nanopartículas de óxidos de zinc (ZnO). Se realizaron pruebas para evaluar la transparencia óptica, el módulo de elasticidad y la resistencia al envejecimiento por radiación UV a los papeles obtenidos de celulosa oxidada, nanopartículas de óxido de zinc y microcelulosa. Se observó que las nanopartículas de óxido de zinc proporcionaron brillo a los nanopapeles y resistencia al envejecimiento por radiación UV. Mientras que la microcelulosa ofreció un material con mejor consistencia y un aumento en la resistencia mecánica.

---

\* Trabajo de grado

\*\* Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Director: PhD. Marianny Yajaira Combariza. Codirector: Qca. Andrea Paola Martínez

## ABSTRACT

**Title:** Preparation Of Paper From Nanocellulose From The Rachis Of Oil Palm And Zinc Nanoparticles\*

**Author:** Lissette Natalia Adarme Velasco- Lissette Natalia Adarme Velasco\*\*.

**Keywords:** Cellulose nanofibers, ZnO nanoparticles, Microcellulose, Oil palm rachis, Nanopapers.

**Description:** The paper industry has environmental impacts associated with the overexploitation of natural resources, such as water and wood. For this reason, sustainable alternatives for paper production have been explored, such as the use of residual biomass. Colombia is an agricultural country and is positioned as the fourth largest producer of palm oil in the world. The oil palm industry produces different types of waste, one of the most abundant is the oil palm rachis; a lignocellulosic residue that contains around 52% cellulose and constitutes a promising matrix for the isolation of biopolymers. Normally, this material is used as fertilizer in palm plantations or as fuel in boilers. In this research, the rachis of the oil palm was used as a matrix to isolate cellulose through oxidation with TEMPO (2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl) radical. The resulting oxidized cellulose, or nanocellulose, with a yield of 57%, was used in the manufacture of paper films. The material had a carboxylate content of 1.47 mmol COO-/g cellulose according to conductimetric titration results. SEM analysis revealed the presence of silicon oxide, SiO<sub>2</sub> on the surface of the oxidized cellulose, which is attributed to the natural composition of the waste. The physicochemical properties of the paper were modified through the use of microcellulose (MC) and zinc oxide nanoparticles (ZnO). Tests were carried out to evaluate the optical transparency, elastic modulus and resistance to aging by UV radiation on papers obtained from oxidized cellulose, zinc oxide nanoparticles and microcellulose. It was observed that zinc oxide nanoparticles provided gloss to the nanopapers and resistance to UV radiation aging. While microcellulose offered a material with better consistency and an increase in mechanical resistance.

---

\*Degree work

\*\*Faculty of Sciences. School of Chemistry. Director: PhD. Marianny Yajaira Combariza. Co-director: Qca. Andrea Paola Martínez

## INTRODUCCIÓN

La industria del papel y su proceso de fabricación, distribución y consumo implica la sobreexplotación de recursos naturales. Esto, a su vez, incide en la pérdida de flora y fauna, afectando los ecosistemas e indirectamente la especie humana. El papel tradicional está hecho de pulpa de celulosa, elaborada a partir de fibras vegetales, provenientes de la madera. Existen numerosas formas de producir papel; sin embargo, la más utilizada es el método Kraft que utiliza un proceso alcalino (Hidróxido de Sodio (NaOH) y Sulfuro de Sodio (Na<sub>2</sub>S)) para remover la lignina y convertir la pulpa de celulosa en papel. La producción de papel requiere de grandes cantidades de agua, aproximadamente  $2,8 \times 10^6$  litros por tonelada. Este método genera subproductos con efluentes líquidos que emiten olores desagradables y pueden provocar contaminación del agua, en muchas ocasiones con restos de celulosa, aumentando la demanda bioquímica de oxígeno y afectando el recurso hídrico.<sup>1</sup> Según Environmental Paper Network, en el 2018, el consumo global de papel fue cercano a los 400 millones de toneladas, y en Colombia cerca de 2 millones de toneladas<sup>2</sup>. Por tal motivo, se han estudiado alternativas para la gestión eficiente de recursos usados en la fabricación de papel. De acuerdo con la ANDI, se han presentado ideas innovadoras, como la implementación de estrategias verdes, basadas en la biomasa residual y el uso de fibras sostenibles para la fabricación del papel.<sup>3</sup> La incorporación de estos recursos no madereros en la

---

<sup>1</sup> ODRIOZOLA, Verónica. Impactos de la producción de papel. [Informe] 1era Edición, Greenpeace Argentina, Campaña de Tóxicos. (1997). Consultado: 23 de marzo, 2021. Disponible: <http://www.administracion.usmp.edu.pe/institutoconsumo/wp-content/uploads/2013/08/Impactos-de-la-producci%C3%B3n-de-Papel-GREENPEACE.pdf>

<sup>2</sup> MARTIN, Joshua y HAGGITH, Mandy. The State Of The Global Paper Industry. Environmental Paper Network [página web]. (2018). Disponible: [https://environmentalpaper.org/wp-content/uploads/2018/04/StateOfTheGlobalPaperIndustry2018\\_FullReport-Final-1.pdf](https://environmentalpaper.org/wp-content/uploads/2018/04/StateOfTheGlobalPaperIndustry2018_FullReport-Final-1.pdf)

<sup>3</sup> EL 68% de la materia prima para fabricar papel en Colombia viene de fibras recicladas [Anónimo]. ANDI - Inicio [página web]. (2023). [Consultado el 18, enero, 2024]. Disponible en Internet: <https://www.andi.com.co/Home/Noticia/17429-el-68-de-la-materia-prima-para-fabricar>

producción de papel representa un avance significativo en la lucha contra la deforestación.<sup>4</sup> Estos materiales son prometedores debido a su alto contenido de celulosa (35-60%) y bajos niveles de lignina. Entre las biomásas reportadas en la fabricación de papel se encuentran el bagazo, la paja, el bambú, el junco, el cáñamo, la mazorca y el raquis de palma de aceite.<sup>5,6</sup>

Colombia es uno de los países que tiene una gran diversidad agrícola y el cuarto productor de aceite de palma a nivel mundial. Durante el proceso de producción de aceite de palma se generan residuos lignocelulósicos, como el raquis o tusa, que contienen celulosa en abundancia.<sup>7</sup> El raquis de la palma de aceite proviene de la separación del fruto de su soporte natural y está compuesta de celulosa (35%-65%), lignina (18,7%-31,2%) y hemicelulosa (20%-45%), lo que lo convierte en una buena fuente de materia prima para diferentes productos a base de celulosa; como las nanofibras de celulosa.<sup>8,9</sup> Usualmente, se emplea como fertilizante en los cultivos de palma y es quemado en calderas para la generación de energía.<sup>10</sup> No obstante,

---

<sup>4</sup> HAILE, A., Gebino, G., Tesfaye, T. et al. Utilization of non-wood biomass for pulp manufacturing in paper industry: case of Ethiopia. *Biomass Conv. Bioref.* 13, 7441–7459 (2023). DOI: 10.1007/s13399-021-01424-x

<sup>5</sup> CONCHA VÁSQUEZ, Luis Eduardo, et al. Estudio técnico para la producción de papel derivado del cáñamo de uso industrial en el Valle del Cauca. *Revista Inventum.* 2022. vol. 17, no. 33, p. 83-97. ISSN 1909-2520. DOI:10.26620/uniminuto.inventum.17.33.2022.83-97

<sup>6</sup> TAN, Huey Ling Ling, et al. Recovery of Pulp from Oil Palm Empty Fruit Bunch and Used Paper for Sustainable Paper Production. *ASM Science Journal.*16, agosto, 2023. vol. 18. p. 1-12. ISSN 2682-8901. DOI: 10.32802/asmscj.2023.1419

<sup>7</sup> Ministerio de Agricultura y Desarrollo Rural. [Boletín]. CADENA DE PALMA DE ACEITE Indicadores e Instrumentos. (2020) Disponible: <https://sioc.minagricultura.gov.co/Palma/Documentos/2020-03-30%20Cifras%20Sectoriales.pdf>

<sup>8</sup> ROSLI, Nurul, et al. Chemical And Physical Characterization Of Oil Palm Empty Fruit Bunch. *Malaysian Journal of Analytical Science.* 10, febrero, 2017. vol. 21, no. 1, p. 188-196. ISSN 1394-2506. DOI: 10.17576/mjas-2017-2101-22

<sup>9</sup> INTASIT, Rawitsara; YEESANG, Jarucha y CHEIRSILP, Benjamas. Biological Pretreatment of Empty Fruit Bunch (EFB) Using Oleaginous *Aspergillus tubingensis* TSIP9. *Journal of Water and Environment Technology.* 2019. vol. 17, no. 4, p. 244-250. ISSN 1348-2165. DOI: 10.2965/jwet.18-054

<sup>10</sup> RAMIREZ-CONTRERAS, Nidia Elizabeth, et al. The GHG emissions and economic performance of the Colombian palm oil sector; current status and long-term perspectives. *Journal of Cleaner Production* Junio, 2020. vol. 258, p. 120757. ISSN 0959-6526. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.120757

su alto contenido de celulosa hace que sea considerado como una matriz promisoría en el aislamiento y posterior aprovechamiento.

El uso de EFB para el aislamiento de celulosa ha sido previamente documentado. Se han implementado pretratamientos que incluyen el uso de ácido peracético, tratamientos alcalinos y tratamientos con mezclas de baja temperatura de transición, seguidos de procesos como hidrólisis enzimática<sup>11</sup>, líquidos iónicos, oxidación con TEMPO<sup>12,13</sup> y tratamientos mecánicos.<sup>14</sup> Estos pretratamientos, remueven ligninas y hemicelulosas,<sup>15</sup> dejando disponible la celulosa para su posterior aprovechamiento. Esta celulosa proveniente de EFB ha sido aplicada en la industria de papel y como reforzamiento en películas poliméricas.<sup>16</sup>

La nanocelulosa comprende diversos tipos, entre ellos las nanofibras de celulosa (NFC), los nanocristales de celulosa (NCC) y la nanocelulosa bacteriana (NCB). Estos materiales exhiben variaciones en sus dimensiones, morfología y métodos de preparación, los cuales están influenciados por la fuente de celulosa o biomasa utilizada.<sup>17</sup> NFC son particularmente notables debido a sus propiedades físicas y

---

<sup>11</sup> SHI, Fuxi, et al. Directional Structure Modification of Poplar Biomass-Inspired High Efficacy of Enzymatic Hydrolysis by Sequential Dilute Acid–Alkali Treatment. *ACS Omega*. 21, septiembre, 2020. vol. 5, no. 38, p. 24780-24789. ISSN 2470-1343. DOI: 10.1021/acsomega.0c03419.

<sup>12</sup> PALAMAE, Suriya, et al. Cellulose and hemicellulose recovery from oil palm empty fruit bunch (EFB) fibers and production of sugars from the fibers. *Carbohydrate Polymers*. Enero, 2017. vol. 155, p. 491-497. ISSN 0144-8617. DOI: 10.1016/j.carbpol.2016.09.004

<sup>13</sup> MARTÍNEZ-RAMÍREZ, Andrea P., et al. Influence of reaction variables on the surface chemistry of cellulose nanofibers derived from palm oil empty fruit bunches. En: *RSC Advances*. 2023. vol. 13, no. 51, p. 36117-36129. ISSN 2046-2069 DOI: 10.1039/d3ra06933h.

<sup>14</sup> NGADI, Norzita y LANI, Nurul Saadiah. Extraction and Characterization of Cellulose from Empty Fruit Bunch (EFB) Fiber. *Jurnal Teknologi*. 27, mayo, 2014. vol. 68, no. 5. ISSN 2180-3722. DOI: 10.11113/jt.v68.3028

<sup>15</sup> YIIN, Chung Loong, et al. Recovery of cellulose fibers from oil palm empty fruit bunch for pulp and paper using green delignification approach. *Bioresource Technology*. Octubre, 2019. vol. 290, # 121797. ISSN 0960-8524. DOI: 10.1016/j.biortech.2019.121797

<sup>16</sup> SALEHUDIN, Mohd Harfiz, et al. Starch based Active Packaging Film Reinforced with Empty Fruit Bunch (EFB) Cellulose Nanofiber. *Procedia Chemistry*. 2014. vol. 9 p. 23-33. ISSN 1876-6196. DOI: 10.1016/j.proche.2014.05.004

<sup>17</sup> ROJAS, Orlando J. ed. *Cellulose Chemistry and Properties: Fibers, Nanocelluloses and Advanced Materials*. Cham: Springer International Publishing, 2016. ISBN 9783319260136. DOI: 10.1007/978-3-319-26015-0.

químicas únicas, derivadas de su capacidad para formar redes estables mediante puentes de hidrógeno.<sup>18,19</sup> Estas características le confiere a la nanocelulosa propiedades mecánicas destacadas, como un alto módulo de Young de aproximadamente 100 GPa. Las NFC son pequeños filamentos de celulosa obtenidos mediante la delaminación de pulpa de madera o de otros materiales lignocelulósicos mediante tratamientos químicos, mecánicos, enzimáticos o quimio-mecánicos.<sup>20,21</sup> Entre los tratamientos químicos más utilizados para la obtención de NFC se encuentra la oxidación catalítica con radical TEMPO, que permite la conversión regioselectiva de los grupos hidroxilo primarios de la celulosa en carboxilatos, facilitando así su desfibrilación, dispersión y reducción de tamaño.<sup>22</sup> Se ha documentado el proceso de oxidación con TEMPO seguido de tratamiento mecánico para obtener nanofibras de celulosa oxidada a partir del raquis de palma de aceite. Este método alcanzó un rendimiento del 60 %, logrando un contenido de carboxilato de 1,6 mmolCOO-/g de celulosa y tamaños a escala nanométrica (< 100 nm) utilizando una relación molar celulosa:NaClO 1:8 y 2 horas de reacción.<sup>23</sup> Por otra parte, la degradación y envejecimiento del papel constituyen retos fundamentales en la industria papelera, por lo que resulta imperativo implementar medidas de conservación preventiva para retrasar este proceso en la preservación

---

<sup>18</sup> SUPIAN, Muhammad Arif Fahmi, et al. Production of cellulose nanofiber (CNF) from empty fruit bunch (EFB) via mechanical method. En: Journal of Environmental Chemical Engineering. Febrero, 2020. vol. 8, no. 1, # 103024. ISSN 2213-3437. DOI: 10.1016/j.jece.2019.103024.

<sup>19</sup> HUANG, Wenyi. NANOPAPERS From Nanochemistry and Nanomanufacturing to Advanced Applications. Capítulo 5: Celulose Nanopapers. (2018) DOI: 10.1016/C2016-0-00142-0

<sup>20</sup> *ibíd.*, p 14

<sup>21</sup> NG, Law Yong, et al. A review on cellulose nanocrystals production and characterization methods from *Elaeis guineensis* empty fruit bunches. Arabian Journal of Chemistry. Septiembre, 2021. vol. 14, no. 9, # 103339. ISSN 1878-5352. DOI: 10.1016/j.arabjc.2021.103339.

<sup>22</sup> MARTÍNEZ-RAMÍREZ, Op cit p 13

<sup>23</sup> SAITO, Tsuguyuki, et al. Cellulose Nanofibers Prepared by TEMPO-Mediated Oxidation of Native Cellulose. En: Biomacromolecules Agosto, 2007. vol. 8, no. 8, p. 2485-2491. ISSN 1526-4602. DOI: 10.1021/bm0703970.

de papel.<sup>24</sup> Aunque se han utilizado métodos como cepillado, aspiración, secado y almacenamiento en ambientes secos para abordar este problema, ninguno garantiza una protección duradera y completa contra la degradación. Una alternativa a esta problemática es el uso del óxido de zinc (ZnO).<sup>25</sup> Las NPs de ZnO presentan propiedades antimicrobianas y ópticas que le confieren resistencia contra la radiación UV.<sup>26</sup> Las NPs de ZnO muestran la capacidad de eliminar y resguardar el papel de infecciones por hongos como *Aspergillus niger*, *Trichoderma sp.* y *Penicillium sp.*,<sup>27</sup> patógenos comúnmente presentes en el papel.<sup>28</sup> Además, contribuyen a mejorar las características ópticas del papel y funcionan como una barrera eficaz contra la radiación ultravioleta, lo que ayuda a prevenir su degradación y envejecimiento ocasionada por la exposición solar.<sup>29</sup> Por este motivo, se incorporaron a la celulosa oxidada con el fin de investigar las propiedades que le que le confiere al papel, ya se ha comprobado que confieren resistencia al desgaste

---

<sup>24</sup> MAŁACHOWSKA, Edyta, et al. Influence of lignin content in cellulose pulp on paper durability. Scientific Reports. 17, noviembre, 2020. vol. 10, no. 1. ISSN 2045-2322. DOI: 10.1038/s41598-020-77101-2

<sup>25</sup> MOTELICA L, et al. Facile Use of ZnO Nanopowders to Protect Old Manual Paper Documents. Materials (Basel). 2020 Nov 30;13 (23):5452. DOI: 10.3390/ma13235452.

<sup>26</sup> VARGAS URBANO, William Alexander. COMPARACION DEL EFECTO ANTIBACTERIANO DE NANOPARTICULAS DE ZnO DE DIFERENTE MORFOLOGIA SOBRE Escherichia col. Trabajo de grado modalidad investigación. Popayán: UNIVERSIDAD DEL CAUCA, 2016. 15 p.

<sup>27</sup> MARTINS, Natércia C. T., et al. Antibacterial paper based on composite coatings of nanofibrillated cellulose and ZnO. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects [en línea]. Enero, 2013. vol. 417, p. 111-119. ISSN 0927-7757. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2012.10.042.

<sup>28</sup> JIA, Minghao, et al. Protective coating of paper works: ZnO/cellulose nanocrystal composites and analytical characterization. Journal of Cultural Heritage. Julio, 2019. vol. 38, p. 64-74. ISSN 1296-2074. DOI: 10.1016/j.culher.2019.02.006.

<sup>29</sup> AFSHARPOUR, Maryam y IMANI, Saleh. Preventive protection of paper works by using nanocomposite coating of zinc oxide. Journal of Cultural Heritage. Mayo, 2017. vol. 25, p. 142-148. ISSN 1296-2074. DOI: 10.1016/j.culher.2016.12.007.

y en particular un efecto de antienvjecimiento.<sup>30,31</sup> Además, se añadió celulosa microcristalina (CMC) al papel para mejorar su estabilidad. La CMC refuerza el nanopapel mediante la formación de puentes de hidrógeno entre los grupos –OH y COO- presentes en ambos tipos de celulosa.<sup>32</sup> Este proceso controlado permite que el nanopapel adquiriera un aspecto similar al de una hoja de papel estándar, con un color blanco y ciertas características de opacidad. Sin embargo, es importante determinar la cantidad óptima de CMC añadida, ya que un exceso puede afectar las propiedades mecánicas del nanopapel.<sup>33</sup>

Por lo tanto, este proyecto propone una alternativa verde enfocada en el aprovechamiento de residuos lignocelulósicos de la industria palmera colombiana, que suelen ser desechados, para desarrollar materiales alternativos al papel tradicional. Se empleó el raquis de palma como materia prima para el aislamiento de nanofibras de celulosa oxidada (NFCT) usando la reacción con el radical TEMPO. Además, se destaca la adición de nanopartículas (NPs) de ZnO que confieren propiedades mejoradas de envejecimiento UV, tensión y transparencia. Finalmente, el proyecto abre la puerta a nuevas investigaciones relacionadas con el uso de NPs y otros aditivos en diferentes niveles de la industria papelera.

---

<sup>30</sup> JIANG, Jinhuan; PI, Jiang y CAI, Jiye. The Advancing of Zinc Oxide Nanoparticles for Biomedical Applications. *Bioinorganic Chemistry and Applications*. 5, julio, 2018. vol. 2018, p. 1-18. ISSN 1687-479X. DOI: 10.1155/2018/1062562.

<sup>31</sup> EL-FEKY, Osama M., et al. Use of ZnO nanoparticles for protecting oil paintings on paper support against dirt, fungal attack, and UV aging. *Journal of Cultural Heritage*. Marzo, 2014. vol. 15, no. 2, p. 165-172. ISSN 1296-2074. DOI: 10.1016/j.culher.2013.01.012.

<sup>32</sup> CHEN, Feng, et al. Unidirectional All-Cellulose Composites from Flax via Controlled Impregnation with Ionic Liquid. *Polymers*. 28, abril, 2020. vol. 12, no. 5, # 1010. ISSN 2073-4360. DOI: 10.3390/polym12051010.

<sup>33</sup> CHERNYAEV, Alexander. Enberg, Erik. The Use of Microcellulose in Papermaking [en línea]. Bachelor's thesis. Tampere, Finlandia: Tampere University of Appliance Science, 2015. 63 p. Disponible en CORE: <https://core.ac.uk/download/pdf/38125312.pdf>

## JUSTIFICACIÓN

La industria de la pulpa y el papel utiliza generalmente material leñoso debido a su amplia disponibilidad. Por esta razón, en la producción de papel, generalmente la demanda de este material excede a la oferta.<sup>34</sup> La elaboración de papel utiliza cerca del 42% de la madera industrial, siendo una de las industrias que más contribuye a las emisiones de efecto invernadero, en especial cuando se asocia con la deforestación. Esto sucede porque los bosques absorben gran parte del dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) y lo convierten en oxígeno (O<sub>2</sub>) mediante la fotosíntesis. Un acre de bosque absorbe alrededor de 5 toneladas de CO<sub>2</sub> para producir 4 toneladas de O<sub>2</sub>; las cuales surten los procesos de respiración de 18 personas durante 1 año.<sup>35</sup> Por otra parte, para el año 2019 se reportó la pérdida de aproximadamente 1588,9 ha de bosques.<sup>36</sup> Los bosques son fundamentales porque almacenan el 50% del carbono terrestre manteniendo la biodiversidad global, esencial para la vida en la tierra. Sumado a lo anterior, durante la obtención de papel de manera tradicional, se requieren grandes cantidades de agua, la cual se mide mediante la huella hídrica. En el caso del papel se requieren alrededor de 13 L por hoja de papel de escritura A4, esto varía en función del tipo de papel, materia prima y proceso<sup>37</sup>. En los últimos 50 años el consumo del agua para la fabricación de papel ha aumentado en un

---

<sup>34</sup> KAUR, Daljeet; BHARDWAJ, Nishi Kant y LOHCHAB, Rajesh Kumar. Prospects of rice straw as a raw material for paper making. *Waste Management*. Febrero, 2017. vol. 60, p. 127-139. ISSN 0956-053X. DOI: 10.1016/j.wasman.2016.08.001.

<sup>35</sup> UDEAJAH, Ray A. y CHRISTIAN, Nche George. Ecological Impact of Paper Production: A Case for the Abolition of Print Media. *Academic Journal of Interdisciplinary Studies*. 1, diciembre, 2013. ISSN 2281-4612. DOI: 10.5901/ajis.2013.v2n13p139.

<sup>36</sup> GONZÁLEZ-GONZÁLEZ, Andrés, et al. Spatial-temporal dynamics of deforestation and its drivers indicate need for locally-adapted environmental governance in Colombia. *Ecological Indicators*. Julio, 2021. vol. 126, p. 107695. ISSN 1470-160X.. DOI: 10.1016/j.ecolind.2021.107695.

<sup>37</sup> VAN OEL, P. R. y HOEKSTRA, A. Y. Towards Quantification of the Water Footprint of Paper: A First Estimate of its Consumptive Component. *Water Resources Management*. 16, noviembre, 2011. vol. 26, no. 3, p. 733-749. ISSN 1573-1650. DOI: 10.1007/s11269-011-9942-7.

25%.<sup>38</sup> Así como se requieren grandes cantidades de agua para la síntesis de papel, se generan efluentes acuosos residuales que requieren de tratamientos convencionales y químicos que disminuyan la presencia de materia orgánica y sólidos suspendidos, proveniente de los residuos lignocelulósicos del proceso de obtención del papel.<sup>39</sup>

Actualmente una de las alternativas que se han reportado, es la variación de materias primas y metodologías para la elaboración de papel. Una de ellas, es el uso de paja de colza, una planta cultivada en China e India, cuyas propiedades y características (% de celulosa, % de lignina y propiedades mecánicas) son similares a la madera dura haciéndola una materia prima promisorio.<sup>40</sup> Otra alternativa reportada es el uso fibras de cáñamo; sin embargo, este cultivo suele estar limitado por la presencia de tetrahidrocannabinol (THC), un componente psicoactivo de la planta.<sup>41</sup> Paralelamente, han estudiado el modelo de economía circular (EC), que consiste en la reutilización y aprovechamiento de los recursos;<sup>42</sup> y su enfoque es la economía del rendimiento y ecología industrial. La aplicación de la EC consiste en transformar todas las actividades de producción y consumo, en procesos cíclicos y

---

<sup>38</sup> MAN, Yi, et al. Woods to goods: Water consumption analysis for papermaking industry in China. En: Journal of Cleaner Production. Septiembre, 2018. vol. 195, p. 1377-1388. ISSN 0959-6526. DOI: 10.1016/j.jclepro.2018.06.026.

<sup>39</sup> VERDESOTO TOLEDO, Juan Carlos. "Gestión de lodos generado por la PTAR de una industria papelera. Tesis de Maestría. Guayaquil, Ecuador: Universidad de Guayaquil, 2020. Disponible en DSpace: <https://repositorio.ug.edu.ec/server/api/core/bitstreams/1dd5fa3a-9436-40ad-9ecd-29494cbd9a9f/content>

<sup>40</sup> MAZHARI MOUSAVI, Seyyed Mohammad, et al. Papermaking potential of rapeseed straw, a new agricultural-based fiber source. Journal of Cleaner Production. Agosto, 2013. vol. 52, p. 420-424. ISSN 0959-6526. DOI: 10.1016/j.jclepro.2013.02.016.

<sup>41</sup> ARENCIBIA-PARDO, Francisco Raúl; PEÑA-RODRÍGUEZ, Belisario y GOYENECHÉ-ROSAS, José Fabián. La fabricación del papel de cáñamo: eco alternativa sostenible en zonas de alta vulnerabilidad. Mundo FESC 2020. vol. 10, no. 19, p. 70. ISSN 2216-0353. Disponible: <https://www.fesc.edu.co/Revistas/OJS/index.php/mundofesc/article/view/511>.

<sup>42</sup> CÁCERES GELVEZ, Esteban Felipe y PRADA BOTIA, Gaudy Carolina. Evaluation of recycling options for strengthening the circular economy in Norte de Santander. BISTUA REVISTA DE LA FACULTAD DE CIENCIAS BASICAS. 16, agosto, 2019. vol. 17, no. 2, p. 144. DOI:10.24054/01204211.v2.n2.2019.3531

sustentables, siendo una tarea titánica.<sup>43</sup> Si bien es cierto, que es una alternativa promisorio, aún se requiere tiempo e investigaciones para que las industrias adopten este tipo procesos.<sup>44</sup> Razón por lo cual se plantea emplear un residuo lignocelulósico rico en celulosa como materia prima para la fabricación de papel. Considerando que Colombia es un país agrícola, se destaca como productor de aceite de palma, reportando la producción de 1.8 millones de toneladas en el año 2023.<sup>45</sup> Durante la obtención del aceite de palma, se producen residuos sólidos como el raquis de palma de aceite. La producción de 1 kg de aceite genera alrededor del 30 al 40% de raquis de palma. Este material se compone principalmente de celulosa, el cual es un biopolímero biodegradable, renovable y de bajo costo.<sup>46</sup> Lo anterior hace del raquis una fuente agrícola promisorio para el aislamiento de celulosa. Desafortunadamente el raquis es un material desaprovechado, siendo quemado al no encontrarle un mejor uso. No obstante, este proyecto empleará el raquis como fuente de aislamiento de nanocelulosa para la fabricación de nanopapel. Adicionalmente, al nanopapel se le depositarán NPs de ZnO y microcelulosa proporcionando propiedades especiales al papel como resistencia al envejecimiento por radiación UV y una mejora en sus propiedades tensiles, capacidad antimicrobiana, filtración UV y efecto de autolimpieza<sup>47</sup>.

---

<sup>43</sup> MARTÍNEZ RIASCOS, Carlos Arturo. Economía Circular y bioeconomía, pilares del desarrollo sostenible. En: Revista Colombiana de Biotecnología. 2020. vol. 22, no. 1, p. 3-5. ISSN 0123-3475.

<sup>44</sup> KORHONEN, Jouni; HONKASALO, Antero y SEPPÄLÄ, Jyri. Circular Economy: The Concept and its Limitations. Ecological Economics [en línea]. Enero, 2018. vol. 143, p. 37-46. ISSN 0921-8009. DOI: 10.1016/j.ecolecon.2017.06.041.

<sup>45</sup> RUBIO, Lina Quiroga. En 2023, producción de aceite de palma en Colombia volvió a registrar una cifra récord. El Tiempo [página web]. (11, enero, 2024). [Consultado 31, enero, 2024]. Disponible: <https://www.eltiempo.com/economia/sectores/aceite-de-palma-en-colombia-volvio-a-registrar-una-cifra-record-de-produccion-en-2023-843791>

<sup>46</sup> FAROOQ, Amjad, et al. Cellulose from sources to nanocellulose and an overview of synthesis and properties of nanocellulose/zinc oxide nanocomposite materials. International Journal of Biological Macromolecules. Julio, 2020. vol. 154, p. 1050-1073. ISSN 0141-8130. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2020.03.163.

<sup>47</sup> OUN, Ahmed A.; SHANKAR, Shiv y RHIM, Jong-Whan. Multifunctional nanocellulose/metal and metal oxide nanoparticle hybrid nanomaterials. Critical Reviews in Food Science and Nutrition. 27, mayo, 2019. vol. 60, no. 3, p. 435-460. ISSN 1549-7852. DOI: 10.1080/10408398.2018.1536966.

## **OBJETIVOS**

### **Objetivo General:**

- Fabricar un nanopapel utilizando nanofibras de celulosa provenientes del raquis de palma modificadas con nanopartículas de ZnO.

### **Objetivos Específicos:**

- Aislar nanofibras de celulosa a partir del raquis de palma de aceite y modificarlas superficialmente con nanopartículas de ZnO.
- Comparar las propiedades fisicoquímicas del nanopapel sintetizado, con las propiedades del papel comercial.

# 1. MARCO TEÓRICO

## 1.1 Raquis de Palma de Aceite

Conocido como raquis, tusa o racimo vacío de palma (RFV)<sup>(\*)</sup>, es un residuo lignocelulósico producto de la separación física de los frutos de su soporte natural, durante el proceso de beneficio de aceite de palma. En Colombia, del total de aceite de palma producido al año, del 32% al 62% corresponde a este residuo. Este material se aprovecha como combustible para calderas, elaboración de compostaje y abono en las plantaciones para el mejoramiento de las propiedades químicas y físicas del suelo. Sin embargo, el material debe acopiarse apropiadamente para evitar la generación de lixiviados y problemáticas ambientales.<sup>48,49</sup> El raquis está compuesto en su mayoría por celulosa, hemicelulosa y lignina; estos polímeros integran el biocompuesto encargado de la rigidez en la pared celular de las plantas. Este biocompuesto está formado por la interacción provocada por los enlaces de puentes de hidrogeno presentes en estos 3 polisacáridos.<sup>50,51</sup> También se infiere que existen enlaces covalentes tipo éter entre la celulosa y la lignina.<sup>52</sup> Se ha

---

(\*) En algunos países se le conoce como EMPTY FRUIT BUNCHES (EFB), que traducido literalmente es racimo de fruto vacío (RFV)

<sup>48</sup> RAMIREZ-CONTRERAS, Op. Cit p 13.

<sup>49</sup> VAN Dam, J. Subproductos de la palma de aceite como materias primas de biomasa. Palmas, 37 (Especial Tomo II), 2016. pp. 149-156.

<sup>50</sup> ARREDONDO-SANTOYO, Marina y VÁZQUEZ-MARRUFO, Gerardo. Pared celular de las plantas: Función, estructura y aplicaciones. En: SaberMas. 2018. vol. 383, no. 38, p. 27-30. ISSN 2007-7041.

<sup>51</sup> ZHANG, Zheng, et al. Degradation of methyl orange through hydroxyl radical generated by optically excited biochar: Performance and mechanism. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. Septiembre, 2020. vol. 601, p. 125034. ISSN 0927-7757. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2020.125034.

<sup>52</sup> LOU, Rui, et al. Facile Extraction of Wheat Straw by Deep Eutectic Solvent (DES) to Produce Lignin Nanoparticles. ACS Sustainable Chemistry & Engineering. 23, mayo, 2019. vol. 7, no. 12, p. 10248-10256. ISSN 2168-0485. DOI: 10.1021/acssuschemeng.8b05816.

investigado el aislamiento de nanofibras de celulosa (NFC) a partir de raquis aprovechando su alto contenido de celulosa, alrededor del 37,3-46,5% en EFB.<sup>53,54</sup>

## 1.2 Celulosa

La Celulosa se destaca como el material vegetal de mayor abundancia en la tierra y constituye el componente principal de todas las fibras vegetales.<sup>55</sup> Se posiciona como un biopolímero altamente prometedor gracias a su abundancia, biodegradabilidad, renovabilidad y bajo costo.<sup>56</sup> La celulosa es un polímero natural formada por una cadena lineal de unidades de D-anhidroglucosa unidas por enlaces  $\beta$ -1,4 glucosídicos (Figura 1). Cada monómero de celulosa contiene 3 grupos hidroxilo, 1 primario y 2 secundarios los cuales establecen múltiples puentes de hidrógeno, estos enlaces son en gran medida los causantes de la gran fortaleza de la celulosa, ya que tienen la capacidad de formar puentes de hidrógeno tanto intra como intermoleculares, dando lugar a estructuras altamente ordenadas.<sup>57</sup> Algunos de los principales tipos de celulosa son nanofibras de celulosa (NFC), nanocristales de celulosa (NCC) y celulosa bacteriana.<sup>58</sup>

---

<sup>53</sup>SUDIYANI, Yanni, et al. Utilization of Biomass Waste Empty Fruit Bunch Fiber of Palm Oil for Bioethanol Production Using Pilot-Scale Unit. *Energy Procedia*. 2013. vol. 32, p. 31-38. ISSN 1876-6102. DOI: 10.1016/j.egypro.2013.05.005.

<sup>54</sup> MARTÍNEZ-RAMÍREZ, Op cit p 13

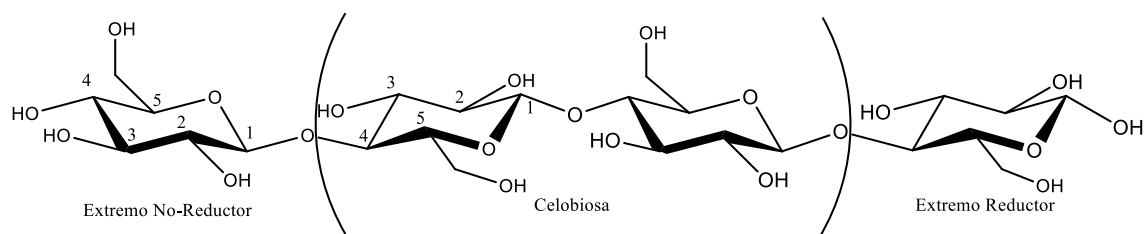
<sup>55</sup> FAROOQ, Op. cit p. 19

<sup>56</sup> ABOUZEID, Ragab E., et al. Current State and New Trends in the Use of Cellulose Nanomaterials for Wastewater Treatment. *Biomacromolecules*. 18, julio, 2018. vol. 20, no. 2, p. 573-597. ISSN 1526-4602. DOI: 10.1021/acs.biomac.8b00839.

<sup>57</sup> FENGEL, DIETRICH, & WEGENER, GERD. *Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions*. De Gruyter, Inc. Capítulo 4. Celulose. (1983) Disponible: <https://ebookcentral.proquest.com/lib/bibliouisebooks/detail.action?docID=3042458>.

<sup>58</sup> JAWAID, M., Boufi, S., & Khalil, A. *Cellulose-Reinforced Nanofibre Composites: Production, Properties and Applications*. 1era Ed. Editorial Woodhead Publishing. 2017

**Figura 1.** Estructura química de la celulosa.



Fuente: Adaptado de HUANG, Wenyi. *Cellulose Nanopapers*. Nanopapers Elsevier, 2018, p. 121-173. ISBN 9780323480192. DOI: 10.1016/b978-0-323-48019-2.00005-0

Las nanofibras de celulosa poseen propiedades únicas como un módulo elástico de 220 GPa, resistencia específica 7 veces mayor que la del acero inoxidable, resistencia a la tracción entre 0,3 y 22 GPa y baja densidad; desde su escala nanométrica (con un diámetro inferior a 100 nm) hasta su morfología única. Son fibrillas con longitudes inferiores a 1  $\mu\text{m}$  y ancho de 5 a 200 nm, y están compuestos tanto por dominios amorfos como cristalinos.<sup>59,60</sup> En años recientes, los investigadores han enfocado sus esfuerzos en el NFC, debido a su potencial para aplicaciones industriales, como nanocompuestos, materiales electrónicos y de refuerzo. Las NFC se aíslan mediante un proceso que combina tratamiento químico con tratamiento mecánico, que incluye nanomolienda, trituración y cizallamiento. Un tratamiento efectivo y muy utilizado consiste en la oxidación catalítica mediada con TEMPO (2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxi) que oxida los grupos hidroxilos primarios de la celulosa a aldehídos y finalmente a carboxilatos (Figura 2).<sup>61</sup> Las repulsiones electrostáticas entre los grupos carboxilato en la superficie de celulosa desempeñan

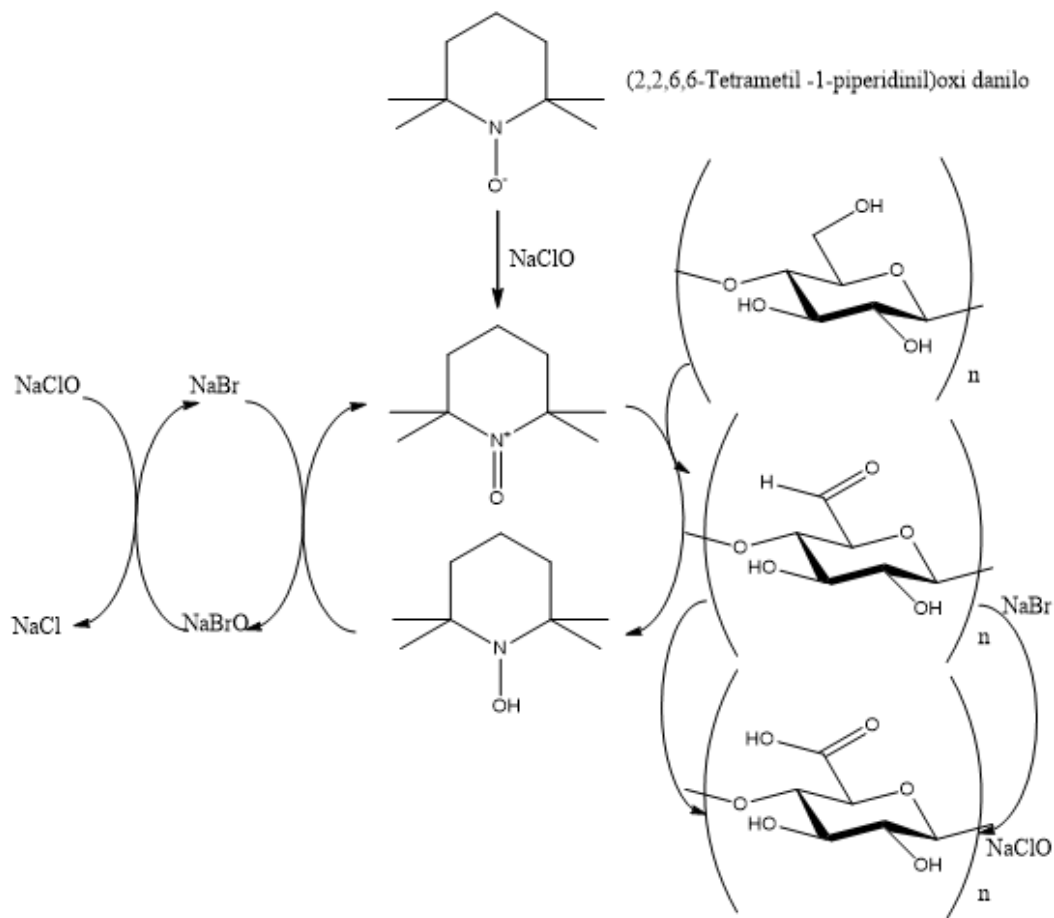
<sup>59</sup> KUMAR RAI, Gangesh y SINGH, V. P. Study of fabrication and analysis of nanocellulose reinforced polymer matrix composites. *Materials Today: Proceedings*. Julio, 2020. ISSN 2214-7853. DOI: 10.1016/j.matpr.2020.06.018.

<sup>60</sup> HUANG, Op. cit, p.14

<sup>61</sup> ASGARPOUR KHANSARY, Milad, et al. A molecular scale analysis of TEMPO-oxidation of native cellulose molecules. *Heliyon*. Diciembre, 2020. vol. 6, no. 12, p. e05776. ISSN 2405-8440. DOI: 10.1016/j.heliyon.2020.e05776.

un papel crucial al estabilizarlas en dispersiones acuosas, evitando así la formación de enlaces de hidrógeno. Este fenómeno contribuye a mantener la celulosa oxidada dispersa de manera individual en el medio acuoso, promoviendo su estabilidad y facilitando su manipulación en diversas aplicaciones tecnológicas.<sup>62</sup> Posteriormente, se recurre a procesos mecánicos como la molienda o sonicación para reducir el tamaño de la celulosa oxidada, dando lugar a las Nanofibras de Celulosa Oxidada por TEMPO (NFCT).

**Figura 2.** Reacción del tratamiento con TEMPO/NaBr/NaClO de las fibras de raquis de palma de aceite en pH alcalino.



<sup>62</sup> KAFFASHSAIE, Elmira, et al. Direct conversion of raw wood to TEMPO-oxidized cellulose nanofibers. Carbohydrate Polymers. Junio, 2021. vol. 262, p. 117938. ISSN 0144-8617. DOI: 10.1016/j.carbpol.2021.117938.

Fuente: Adaptación de KALIA, Susheel, et al. Nanofibrillated cellulose: surface modification and potential applications. *Colloid and Polymer Science*. 21, noviembre, 2013. vol. 292, no. 1, p. 5-31. ISSN 1435-1536. DOI: 10.1007/s00396-013-3112-9.

### 1.3 Microcelulosa

La celulosa microcristalina (CMC) se constituye de agregados de microfibrillas de celulosa con diámetros que varían entre 10 y 50  $\mu\text{m}$ . Este material se obtiene mediante procesos Kraft con ácido sulfúrico, los cuales despolimerizan parcialmente las partes amorfas de las fibras.<sup>63</sup> Gracias a su alta resistencia mecánica e hidrofobicidad, la CMC encuentra aplicaciones en diversos sectores como el cosmético, farmacéutico, textil y papelerero. En la industria papelera, los aditivos químicos juegan un papel fundamental en la modificación de las propiedades del papel y la mejora del proceso de producción. Estos aditivos abarcan aglutinantes, agentes de encolado, coadyuvantes de recubrimiento, agentes de resistencia (tanto húmedos como secos), biocidas, blanqueadores ópticos y colorantes, entre otros.<sup>64</sup> La CMC ha sido objeto de estudio como agente de refuerzo en nuevos materiales debido a su capacidad para mejorar la resistencia y rigidez del papel. Uno de los métodos empleados para mejorar las propiedades del papel es la combinación de NFC con CMC.<sup>65</sup> Al combinar NFC con CMC, se aprovecha la resistencia y rigidez

---

<sup>63</sup> BANGAR, Sneh Punia, et al. Microcrystalline cellulose for active food packaging applications: A review. En: *Food Packaging and Shelf Life* [en línea]. Abril, 2023. vol. 36, p. 101048. ISSN 2214-2894. DOI: 10.1016/j.fpsl.2023.101048.

<sup>64</sup> GINEBREDA, A. et al. Additives in the Paper Industry. In: Bilitewski, B., Darbra, R., Barceló, D. (eds) *Global Risk-Based Management of Chemical Additives I. The Handbook of Environmental Chemistry* (2011)., vol 18. Springer, Berlin, Heidelberg. DOI: 10.1007/698\_2011\_109

<sup>65</sup> S. TANPICHAI, "A comparative study of nanofibrillated cellulose and microcrystalline cellulose as reinforcements in all-cellulose composites", *J Met Mater Miner*, vol. 28, no. 1, Jun. 2018. Disponible: <https://jmmm.material.chula.ac.th/index.php/jmmm/article/view/351>

de esta última para mejorar las características mecánicas del papel, ofreciendo así una solución prometedora para la industria papelera.<sup>66</sup>

#### 1.4 Nanopartículas de ZnO

El óxido de Zinc es un semiconductor, ha sido estudiado extensamente en los últimos años por su funcionalidad, tanto a nivel tecnológico como estructural. Posee una banda prohibida a 3,37 eV, una gran energía de enlace de excitón<sup>(\*)</sup> y estabilidad química lo que le permite desarrollar diversas propiedades prácticas; el tamaño de las partículas y la morfología del cristal cumplen un papel primordial en dichas propiedades.<sup>67</sup> El óxido de zinc puede existir en 3 diferentes formas: wurtzita, blenda de zinc y sal de roca. La wurtzita es la más estable de todas en condiciones ambientales normales. La wurtzita tiene una estructura cristalina de tipo hexagonal, en donde los átomos de zinc y oxígeno están coordinados de manera tetraédrica (figura 3)<sup>68</sup>

---

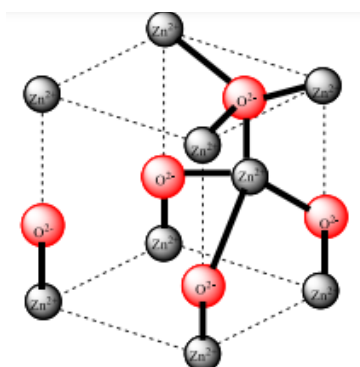
<sup>66</sup> JIMENO López, A. A., López Saucedo, D. C. Análisis Dinámico de los Rodillos del Sistema de una Máquina de Conversión de Papel Tissue. Tesis Licenciatura. Ingeniería Mecánica. Departamento de Ingeniería Industrial y Mecánica, Escuela de Ingeniería y Ciencias, Universidad de las Américas Puebla. Enero. Derechos Reservados © 2007.

<sup>(\*)</sup> Cuasipartícula, excitación elemental en los sólidos formada por un electrón y un hueco (vacancia), ligados por la interacción Coulombiana. Este se da únicamente en semiconductores y aislantes. Generalmente ocurre cuando un fotón alcanza un semiconductor, lo que excita un electrón desde la banda de valencia a la de conducción, dejando un hueco tras de sí con carga opuesta a la del electrón, lo que a su vez lo atrae de vuelta ligándolo con el electrón a través de la fuerza de Coulomb. El excitón posee una energía ligeramente menor a la de sus predecesores

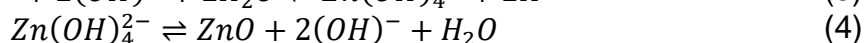
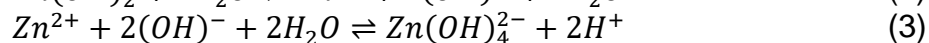
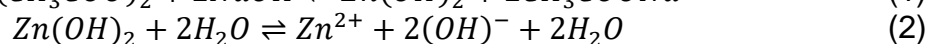
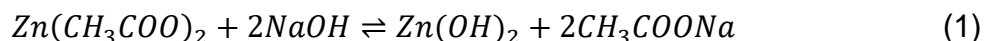
<sup>67</sup> KHORSAND ZAK, A., et al. X-ray analysis of ZnO nanoparticles by Williamson–Hall and size–strain plot methods. *Solid State Sciences* Enero, 2011. vol. 13, no. 1, p. 251-256. ISSN 1293-2558. DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2010.11.024.

<sup>68</sup> DE LIEDEKERKE, Marcel. "2.3. Zinc Oxide (Zinc White): Pigments, Inorganic, 1" in *Ullmann's Encyclopdia of Industrial Chemistry*, (2006), Wiley-VCH, Weinheim. DOI: 10.1002/14356007.a20\_243.pub2

**Figura 3.** Estructura del ZnO, wurtzita hexagonal. Adaptado de: (De Liedekerke, 2006)



Las nanopartículas de óxido de Zinc exhiben diversas propiedades, que incluyen: actividad antimicrobiana, autolimpieza de las superficies en presencia de luz UV y una gran actividad fotocatalítica. Estas propiedades fueron estudiadas en un trabajo de investigación promovido por Osama M. El-Feky y compañía, sobre el efecto de nanopartículas de ZnO en pinturas al óleo en cuanto a suciedad, hongos y envejecimiento UV. Se pueden sintetizar a través de la reacción entre el Acetato de Zinc ( $Zn(CH_3COO)_2$ ) y una solución alcalina que puede ser NaOH en un pH de 13-14 (reacción 1) hasta un pH de 7-8 (reacción 4), según el esquema:<sup>69</sup>



## 2. Antecedentes

### 2.1 Fabricación de papel

La industria papelera es una de las más grandes del mundo. Requiere de equipos de alta tecnología que producen rollos de papel a una velocidad cercana a los 2000

<sup>69</sup> AQUINO, Pablo; OSORIO, Ana María; NINAN, Efraín y TORRES, Fernando. Caracterización de nanopartículas de ZnO sintetizadas por el método de precipitación y su evaluación en la incorporación en pinturas esmalte. Rev. Soc. Quím. Perú. 2018, vol.84, n.1, pp.5-17.

m/min.<sup>70</sup> Hoy en día, la industria puede dividirse en sectores, dependiendo el tipo de producto a fabricar, como el papel, el cartón, o la pasta. Se sabe que los mayores productores de pasta y papel son Estados Unidos, Japón y China. Siendo Estados Unidos el mayor productor.<sup>71</sup> La principal fuente de fibra utilizada en la producción de pasta y papel es la madera, aunque en ocasiones se utiliza bagazo, algodón y lino. La mayoría de la pasta de papel se hace de fibra virgen, de hecho, la madera provee el 93% de esta fibra virgen; aunque también suele producirse papel reciclado a partir de la purificación del papel usado.<sup>72</sup> El volumen de madera se mide en cunit (100 pie<sup>3</sup>), el tamaño y cantidad requerido es determinado según el tipo de tronco y el uso que se le dará. <sup>73</sup>

La madera llega a la fábrica de papel en forma de troncos, ya sea descortezados o no. Se transforma en astillas de un tamaño adecuadas para su posterior conversión en pasta. Para la elaboración de la pasta se suele seguir un proceso químico conocido como Kraft (al sulfato),<sup>74</sup> que emplea procesos alcalinos para blanquear la pasta eliminando la lignina. <sup>75</sup>Después del blanqueo, la pulpa se procesa mediante una mezcla de cocción con sulfuro de sodio Na<sub>2</sub>S y NaOH. Para fabricar el papel, la pulpa se seca y se prensa para producir hojas de papel. <sup>76</sup> En la máquina Fourdrinier se realizan los últimos pasos de la eliminación del agua, este proceso evapora una gran cantidad de toneladas de agua, dependiendo del papel que se elabore, por ejemplo, una tonelada de papel prensa (periódico) utiliza 843.000 litros de agua por año. <sup>77</sup>

---

<sup>70</sup> BAJPAI, Patima. Brief Description of the Pulp and Papermaking Process. Biotechnology for Pulp and Paper Processing. Springer, Singapore. (2018) DOI: 10.1007/978-981-10-7853-8\_2

<sup>71</sup> TESCHKE, K., & Demers, P. Enciclopedia de Salud y Seguridad en el Trabajo. Cap. 72 Industria del papel y de la pasta del papel. Ministerio de Trabajo y Asuntos Sociales: Centro de Publicaciones. (2006). Disponible: <https://www.virtualpro.co/biblioteca/industria-del-papel-y-de-la-pasta-del-papel>

<sup>72</sup> BAJPAI, Brief Description of the Pulp and Papermaking Process, Op. cit p 30

<sup>73</sup> BAJPAI, Biermann's Handbook of Pulp and Paper: Volume 1: Raw Material and Pulp Making, Op. cit p 30

<sup>74</sup> TESCHKE, K., & Demers, P. Op, cit. p 30

<sup>75</sup> BAJPAI, Brief Description of the Pulp and Papermaking Process, Op. cit p 30

<sup>76</sup> *ibid.*, p 30

<sup>77</sup> BAJPAI, Biermann's Handbook of Pulp and Paper: Volume 1: Raw Material and Pulp Making, Op. cit p 30

Se han realizado importantes esfuerzos para crear alternativas en la elaboración de papel y nanopapel, innovando en las técnicas, procesos y matriz. Sehaqui et al. desarrolló un procedimiento rápido para preparar nanopapel utilizando un formador de hojas semiautomático.<sup>78</sup> Österberg et al. combinaron una filtración por sobrepresión con prensado en caliente para preparar rápidamente un nanopapel con una resistencia a la tracción de 230 MPa.<sup>79</sup> Zhu et al. desarrollaron un papel transparente híbrido compuesto por nanofibras de celulosa, obtenidas a partir de fibras de madera mediante un tratamiento con TEMPO y homogeneización. A continuación, la mezcla se filtró a través de una membrana y la película húmeda resultante se colocó cuidadosamente entre filtros y se secó a presión mecánica.<sup>80</sup> También se han seguido otros enfoques en la producción de papel a través de fibras vegetales y celulosa bacteriana. Chung Loong Yiin et al. Informaron el uso de aceite de palma como precursor para la fabricación del papel. El raquis fue deslignificado mediante una síntesis verde, con mezclas de baja temperatura de transición (LTTM). Las mezclas fueron sintetizadas a partir de la combinación de ácido málico (reactivo analítico), sacarosa y agua en una relación molar 2:4:2; o ácido málico de cactus, sacarosa y agua (2:4:5). Estos compuestos forman enlaces de Hidrógeno que pueden ser aceptores y donadores, mejorando las propiedades de solvatación, e interrumpiendo la estructura tridimensional de la lignina. Los resultados demostraron que los EFB deslignificados a partir de ácido málico de cactus muestran el contenido más bajo de lignina con 10,27%, por lo que tienen gran potencial para ser usados en el blanqueamiento de las fibras y posterior obtención de papel. Una vez blanqueada la fibra procedieron a molerla y

---

<sup>78</sup> SEHAQUI, H., Zimmermann, T. & Tingaut, P. Nanopapel de celulosa hidrofóbica mediante un procedimiento de esterificación suave. *Celulosa* 21, 367–382 (2014). DOI: 10.1007/s10570-013-0110-5

<sup>79</sup> ÖSTERBERG M, Vartiainen J, Lucenius J, Hippi U, Seppälä J, Serimaa R, et al. A fast method to produce strong NFC films as a platform for barrier and functional materials. *ACS Applied Materials & Interfaces* 2013;5(11):4640e7

<sup>80</sup> ZHU H, Fang Z, Preston C, Li Y, Hu L. Transparent paper: fabrications, properties, and device applications. *Energy & Environmental Science* 2014;7(1):269e87.

suspenderla en agua. Finalmente tamizaron la suspensión y la colocaron sobre una pantalla para generar el papel.<sup>81</sup>

Además, Sehaqui et al. emplearon biomasa de paja de avena, con un contenido de hemicelulosa y lignina del 22,6% y 0,2% respectivamente. El tratamiento inició con la desintegración mecánica de la paja de avena para obtener el NFC. La NFC se esterificó y se redujo la hidrofiliidad del nanopapel producido. El papel se fabricó mediante filtración con membrana de 0,65 µm hasta la formación de una torta. Posteriormente, realizaron un intercambio de solvente con acetona, para su secado a 80°C. Los nanopapeles obtenidos presentaron una porosidad entre 56 y 72% y una superficie entre 28 y 57 m<sup>2</sup>/g.<sup>82</sup> Rushdan et al. informaron un procedimiento mediante el cual se puede producir pulpa y papel a escala comercial a partir de EFB. El proceso consistió en la digestión continua de los EFB iniciando con el corte de las fibras y luego una cocción alcalina. Esta pulpa fue mezclada con otro tipo de pulpas creando papeles de calidad media.<sup>83</sup> En muchos países, como Indonesia o Malasia se ha implementado el uso de EFB para la producción de pulpa y papel, ya que es un uso más rentable y ecológico.<sup>84</sup>

Por otra parte, Guiquiang Fei et al. desarrollaron un papel nanocompuesto mediante la inserción de nanocelulosa bacteriana modificada con epoxi (EBC) en polianilina (PANI), seguido de la inserción de poliacrimida (PAM). Las nanofibras PANI-g-EBC3/PAM podrían mezclarse con fibra de celulosa vegetal convencional para preparar papel compuesto conductor flexible y de alta resistencia. La PAM mejora las propiedades mecánicas y conductividad del papel, debido a la mejora de las

---

<sup>81</sup> LOONG Yiin, et al. Recovery of cellulose fibers from oil palm empty fruit bunch for pulp and paper using green delignification approach, *Bioresource Technology*, Volume 290, 121797, ISSN 0960-8524, (2019). DOI: 10.1016/j.biortech.2019.121797

<sup>82</sup> SEHAQUI, Op cit, p 3].

<sup>83</sup> RUSHDAN, et al COMMERCIAL-SCALE PRODUCTION OF SODA PULP AND MEDIUM PAPER FROM OIL PALM EMPTY FRUIT BUNCHES. *Journal of Tropical Forest Science*, 19(3), 121-126. (2007).

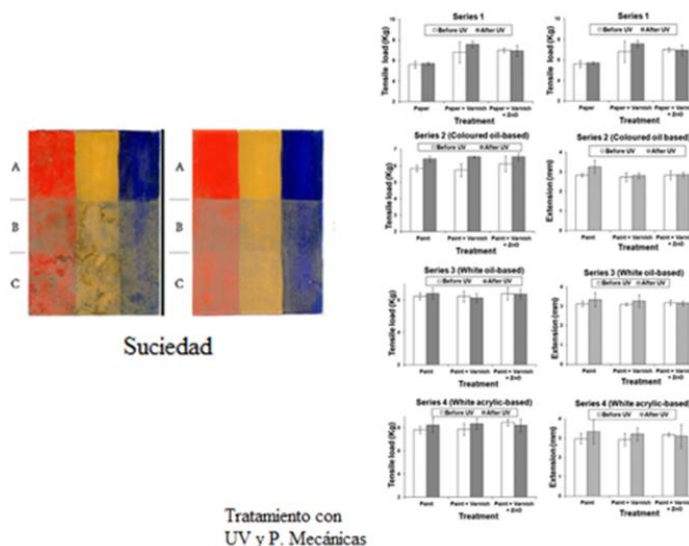
<sup>84</sup> FERRER, et al. Valorization of residual Empty Palm Fruit Bunch Fibers (EPFBF) by microfluidization: Production of nanofibrillated cellulose and EPFBF nanopaper, *Bioresource Technology*, Volume 125, Pages 249-255, ISSN 0960-8524. (2012) DOI: 10.1016/j.biortech.2012.08.108.

interacciones entre las fibras y las redes de fibras más densas ayudadas por la PAM.<sup>85</sup>

## 2.2 Nanopartículas de ZnO

Osama El-Feky et all. utilizaron NPs de ZnO en la protección de pinturas al óleo. El objetivo del estudio fue observar como las propiedades de las NPs de ZnO mejoraban la durabilidad de las pinturas a base de aceite de linaza. Durante el estudio evaluaron factores como el envejecimiento UV y el ataque microbiano de *Trichoderma reesei* y *Aspergillus niger*. Los resultados obtenidos indican que las NPs de ZnO disminuyen el cambio de color de las pinturas al exponerse a la luz ultravioleta. De igual manera, reduce el crecimiento microbiano, la acumulación de suciedad en las pinturas al óleo y le confiere un muy buen acabado al resultado final de la pintura. La investigación concluyó que las nanopartículas de ZnO pueden afectar positivamente tanto las propiedades mecánicas del material como su resistencia a la Luz UV ( $\Delta E$  sobre 7%) y la suciedad, tal como se muestra en la figura 4a.<sup>86</sup>

**Figura 4.** Resumen de resultados de tratamientos previos con nanoparticulas de ZnO.



<sup>85</sup> FEI, GUIQIANG. et al. Fabrication of Bacterial Cellulose/Polyaniline Nanocomposite Paper with Excellent Conductivity, Strength, and Flexibility. ACS Sustainable Chemistry & Engineering 2019 7 (9), 8215-8225 DOI: 10.1021/acssuschemeng.8b06306

<sup>86</sup> EL-FEKY, Op. Cit. p 15

FUENTE: Adaptada de EL-FEKY, Osama M., et al. Use of ZnO nanoparticles for protecting oil paintings on paper support against dirt, fungal attack, and UV aging. *Journal of Cultural Heritage*. Marzo, 2014. vol. 15, no. 2, p. 165-172. ISSN 1296-2074. DOI: 10.1016/j.culher.2013.01.012.

### 3. Metodología

#### 3.1 Materiales y reactivos

Se usó raquis de palma de aceite (*Elaeis guineensis*) que fue suministrado por el grupo de investigación CEIAM. El peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ) al 30% p/v, el hidróxido de sodio (NaOH), el ácido clorhídrico (HCl 37%) y el etanol (grado analítico) se compraron a Merck (Darmstadt, Alemania). El radical TEMPO (2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxilo) se adquirió de Sigma-Aldrich (Saint Louis, MO, EE. UU.). Acetato de Zinc dihidratado [ $Zn(O_2CCH_3)_2(H_2O)_2$ ] adquirido de Merck (Darmstadt, Alemania). Se adquirió una solución comercial de hipoclorito de sodio (NaClO 15%) de Master Químicos (Piedecuesta, Colombia) y se estandarizó según ASTM D2022.

#### 3.2 Pretratamiento del raquis

Las fibras de raquis se separaron manualmente y se lavaron con agua destilada, se dejaron secar durante 24 h en un horno a 50°C. El raquis fue sometido a deslignificación con  $H_2O_2$  alcalino, para lo cual se prepararon soluciones de NaOH 4 N y peróxido de hidrógeno al 10%, con el objetivo de eliminar principalmente lignina e impurezas, dejando la celulosa libre para la reacción de oxidación por TEMPO. Se tomaron 15 g de raquis limpio y se sumergieron en una solución que contenía 250 ml de solución de peróxido y 50 ml de solución de NaOH (pH=11,5) y se dejaron reaccionar a 70°C durante 2h. Después de ese tiempo, se extrajeron las fibras del raquis deslignificado y se lavaron hasta que se removieron las trazas de  $H_2O_2$  y NaOH. El material se dejó secar a temperatura ambiente durante 24 h.<sup>87</sup>

---

<sup>87</sup> MARTÍNEZ-RAMIREZ, Op. Cit p 14

### **3.3 Oxidación de raquis mediada por TEMPO y tratamiento mecánico**

La oxidación mediada por TEMPO del raquis siguió el proceso descrito por Martínez,<sup>88</sup> en donde el raquis deslignificado se cortó en pequeños trozos con longitudes menores a 1 cm. Se pesó 1 g de raquis deslignificado y se transfirió a un Erlenmeyer con agua (100 ml), seguidamente se añadieron 0,016 g de TEMPO, 0,1 g de NaBr, y 20 ml de agua, a la mezcla. Bajo agitación constante, se agregó gota a gota NaClO a la mezcla en razón molar 8:1, NaClO:raquis (49,34 mmol NaClO por g de raquis) y el Erlenmeyer se puso dentro de un baño ultrasónico (40 kHz, 130 W). El pH de la mezcla de reacción se mantuvo en 10,5 mediante la utilización de soluciones de HCl o NaOH 6N, una vez estabilizado el pH (alrededor de 3 horas de reacción) la mezcla se neutralizó con etanol. Tras la oxidación, se hicieron lavados con agua destilada, la mezcla se centrifugó a 5000 rpm durante 10 min, hasta que el pH de la suspensión fue de 7, manteniendo el pellet de celulosa y desechando el sobrenadante. Luego de los lavados, el pellet se dispersó en 50 ml de agua y la suspensión resultante fue fibrilada con un sonicador de punta a una amplitud de 40%, durante 10 min en ciclos de 1:1 (Sonics vibra-cell-VC750, 20 kHz, 750 W). Finalmente, la suspensión de celulosa oxidada fue refrigerada y almacenada para su posterior uso. La celulosa oxidada con TEMPO y tratamiento mecánico se denominó NFCT.

### **3.4 Síntesis de Nanopapel**

La síntesis de las NPs-ZnO se llevó a cabo in situ con la NFCT como parte del proceso de preparación del nanopapel, siguiendo un diseño experimental factorial 32 detallado en la tabla 2. La síntesis de NPs de ZnO requirió soluciones de acetato de zinc ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COOH})_2$ ) 10 mM y NaOH 1 M. Se estudiaron las variables de concentración de NFCT y el volumen de Nps-ZnO en relación de volumen (NFC:Nps ZnO) de 1:2, 1:1 y 2:1. Se tomaron 30 ml de NFCT y se adicionó el volumen de Nps-ZnO 10 mM. (pH=8) Posteriormente, las suspensiones se llevaron a un sonicador

---

<sup>88</sup> íbid, p 33.

de punta Sonics vibra-cell-VC750, 20 kHz, 750 W por 20 minutos con un pulso continuo y amplitud de 50%. Finalmente, las soluciones se introdujeron en placas Petri plásticas de 90X15 mm, y se dejaron secar a temperatura ambiente, durante un tiempo no mayor a 1 semana. La variable de respuesta inicial se evaluó mediante la capacidad del papel para desprenderse de la caja de Petri y mantenerse sin romperse.

**Tabla 1.** Primer diseño experimental, usado en la síntesis de nanopapeles.

Ensayo	Concentración de NFC [% peso] (30 ml)*	Volumen [ml] NPs-ZnO (10 mM)	Observaciones
1	0,3	30	SR
2	0,3	15	SR
3	0,3	60	SR
4	0,6	15	R
5	0,6	30	SR
6	0,6	60	SR
7	0,9	60	SR
8	0,9	30	R
9	0,9	15	R

Donde:

*SR: Sin resultado, ya sea porque el nanopapel se desintegró o porque no pudo retirarse del molde.*

*R: Dio resultado, es decir, el nanopapel fue consistente.*

Basándose en los resultados del diseño experimental inicial, se emplearon los ensayos que dieron mejores resultados, y a partir de esa información, se realizó un nuevo diseño que incorporó la CMC (Tabla 3). De manera similar a los ensayos con

NFCT, se modificó la concentración de CMC mientras se mantenía constante el volumen. Siguiendo el enfoque del diseño inicial, la variable de respuesta continuó siendo la capacidad del papel para desprenderse de la caja de Petri y mantenerse sin romperse.

\*\*La síntesis de los nanopapeles se realizó tal como la vez anterior, en este caso, se añadieron 30 ml de CMC en concentraciones de 0,6% y 0,9%, en relación volumétrica 1:1 con respecto a NFCT.

**Tabla 2.** Segundo diseño experimental, usado en la síntesis de los nanopapeles

Ensayo	Concentración de NFC [% peso] (30 ml)	Volumen [ml] NPs-ZnO (10 mM)	Concentración de MCC [% peso] (30 ml)**	Observaciones
4	0,6	15	0,6	R
			0,9	R
8	0,9	30	0,6	R
			0,9	R
9	0,9	15	0,6	R
			0,9	R

### 3.5 Caracterización

#### 3.5.1 Titulación Conductimétrica

Se suspendieron 0,05 g de cada muestra de NFCT en una solución de HCl 0,01 M hasta alcanzar un pH de 2, la mezcla se agitó durante 10 minutos. Posteriormente, la suspensión se tituló con una solución de NaOH 0,01 M. El proceso de la titulación conductimétrica ocurre en tres etapas: inicialmente, la conductividad de la mezcla disminuye rápidamente debido a la reacción del entre el HCl y NaOH. Luego, los ácidos orgánicos débiles reaccionan con NaOH, generando una disminución leve y prolongada en la conductividad. Finalmente, la conductividad aumenta bruscamente debido al exceso de NaOH. El grado de oxidación (DO) de la nanocelulosa se

determinó mediante la ecuación 1 y la densidad de carga ( $\sigma$ ) mediante la ecuación 2, según lo propuesto por Habibi.<sup>89</sup>

$$DO = \frac{162 * C * (V_2 - V_1)}{m - 36 * C * (V_2 - V_1)} \quad (1)$$

$$\left( \text{mmol} \frac{\text{COO}^-}{\text{g}} \right) \sigma = C * \frac{(V_2 - V_1)}{m} \quad (2)$$

Donde C es la concentración molar de NaOH,  $V_1$  y  $V_2$  son los volúmenes de NaOH (mL) utilizados en el segundo paso de la titulación, m es el peso de la muestra (g), y 36 corresponde a la diferencia entre el peso molecular de una unidad de anhidroglucosa (162 g/mol) y un residuo de sal sódica de ácido glucurónico (198 g/mol).

### 3.5.2 Microscopía electrónica de Barrido (SEM)

La morfología de las muestras se analizó con el equipo QUANTA FEG 650, a una aceleración de 30 kV, equipado con un detector de electrones secundarios, Everhart Thornley Detector (ETD) en un medio de vacío. El análisis elemental (EDS) se realizó usando el detector (EDAX APOLO X). Se llevaron a cabo las microfotografías de las NFCT en solución, utilizando una gota de NFCT al 0,9 %, mientras que las imágenes del papel se obtuvieron en seco. Ambas muestras fueron recubiertas con oro.<sup>90</sup>

---

<sup>89</sup> HABIBI, Y., Chanzy, H. & Vignon, M.R. TEMPO-mediated surface oxidation of cellulose whiskers. Cellulose 13, 679–687 (2006). <https://doi.org/10.1007/s10570-006-9075-y>

<sup>90</sup> HIGUERA, E. D. L. Síntesis In-Situ Y Caracterización De Nanopartículas De Óxido De Zinc (Zno) Sobre Fibras De Fique Y Su Aplicación En La Degradación De Contaminantes En Aguas. Universidad Industrial de Santander. (2013). Pp 55

### **3.5.3 Transmitancia UV-Vis**

La transmitancia indica la cantidad de luz absorbida o reflejada en el rango de longitudes de onda UV-Vis. La medida se expresa en porcentaje, siendo el máximo valor 100%, en donde toda la luz pasa a través del material, es decir que no es absorbida. Los espectros de transmitancia de las películas se midieron usando el equipo Shimadzu 2401-PC, un instrumento de doble haz que usa una lámpara halógena, en el modo transmitancia para sólidos. Se usó un portamuestras en donde se introdujo la muestra a la esfera de integración, y se midió su espectro en un rango de 200-800 nm.<sup>91</sup>

### **3.5.4 Dynamic Light Scattering**

El método de dispersión de luz dinámica es una de las técnicas de medición más comunes para el análisis del tamaño de partículas a nivel nanométrico. Se dirige un láser de única frecuencia a la muestra contenida en una cubeta, se coloca un detector en un cierto ángulo, y la señal recolectada se usa para determinar el tamaño de partícula y potencial Z.<sup>92</sup> Mediante el equipo ZetaSizer ZS90 de Malvern Analytical, con las celdas DTS-0012 (poliestireno) y DTS-1070 para la medición del potencial z y la distribución de tamaños, respectivamente. Para el estudio las mediciones se hicieron por duplicado, y se prepararon suspensiones de los ensayos #4, #8 y 9 con 0,6% de MCC; junto con el Blanco de NFCT y una suspensión de solo Nps-ZnO (todas a 0,01 % en relación con NFCT).

### **3.5.5 Ensayos de Tensión**

Las pruebas mecánicas permiten determinar la resistencia de los materiales. Algunos de estos ensayos son los de tracción y resistencia. El ensayo de tracción

---

<sup>91</sup> MILOSEVIC, Milan. Definition of Reflectance and Transmittance. En: Internal Reflection and ATR Spectroscopy. [s.l.]: John Wiley & Sons Inc, 2012. p. 6-10. ISBN 9780470278321.

<sup>92</sup> International Organization for Standardization. Particle Size Analysis – Dynamic Light Scattering (DLS). ISO 22412:2017. [en línea]. 2017

se usa para determinar la resistencia del papel a la fuerza aplicada en dirección opuesta a lo largo del mismo. La norma técnica ISO 1924 (Parte 2 y 3) indica que una forma de medir la resistencia a la rotura y la tracción es usando un equipo de ensayo universal que opere a cierta velocidad (20 a 100 mm/min). La norma también especifica la expresión a tener en cuenta para calcular el módulo de elasticidad.<sup>93</sup> Puede determinarse matemáticamente, a menos que el equipo no pueda hacerlo, el módulo de Young empleando alguna de las siguientes fórmulas:

$$E = \frac{d\sigma}{d\varepsilon} \quad (3)$$

Donde

- *dσ es el cambio de la fuerza de tracción*
- *dε es el alargamiento del material*

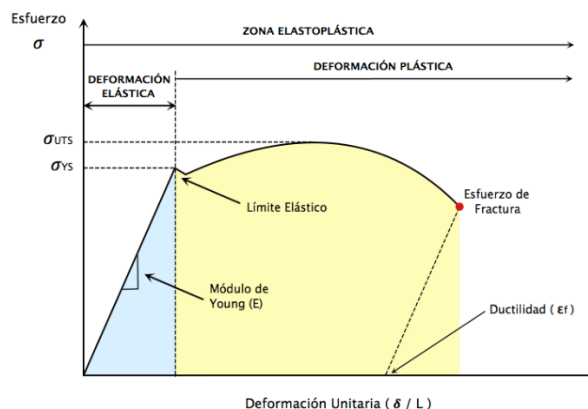
Gráficamente, el módulo de Young puede determinarse al observar una curva típica de tensión deformación (Figura 11), en ella, el material alcanza primero un límite elástico antes del esfuerzo final de fractura, dicho de otro modo, cuando el material supera el límite elástico (antes del cual puede calcularse el módulo de Young), soporta una deformación plástica durante la cual ya no regresara a su forma original y terminara por fracturarse.<sup>94</sup>

---

<sup>93</sup> International Organization for Standardization. Papel y cartón - Determinación de las propiedades de tracción Parte 2. ISO 1924-2:2008. [en línea]. 2009

<sup>94</sup> VALDÉS RODRÍGUEZ, OFELIA et al. Determinación de las Curvas Esfuerzo-Deformación sobre Cargas Axiales de una Raíz Tropical. (2014).

**Figura 5.** Curva típica de tensión-deformación

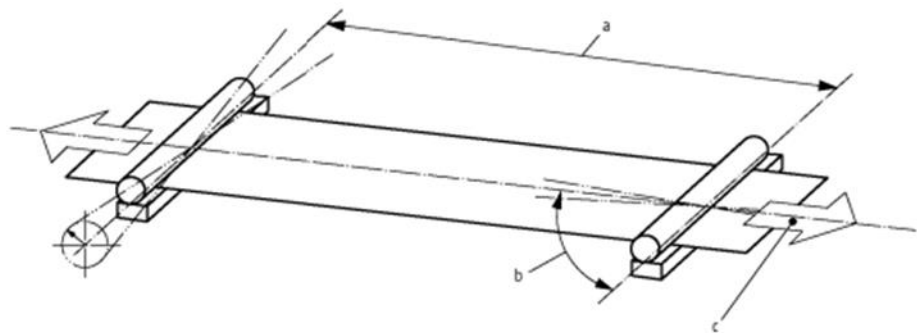


FUENTE: Tomado de VALDÉS RODRÍGUEZ, OFELIA et al. Determinación de las Curvas Esfuerzo-Deformación sobre Cargas Axiales de una Raíz Tropical.. (2014). Con el fin de determinar las propiedades mecánicas del papel sintetizado, se empleó un equipo analizador dinámico, (DMA), que generalmente son utilizados para estudiar el comportamiento de materiales visco elásticos como polímeros, y caracterizar el cómo responden ante impulsos como estrés y deformación en función tiempo o frecuencia. DMA emplea el principio impulso-respuesta, de modo que se aplica fuerza oscilante a las muestras y se mide el desplazamiento como resultado. Estos equipos cuentan con diferentes clases de clamps que permiten determinar tensión, compresión y flexión por medio de varios métodos.<sup>95</sup> Para el análisis de las propiedades mecánicas del material se sintetizaron nanopapeles de NFC de los ensayos #4, #8 y 9 sin/con 0,6% de MCC; junto con los Blancos de NFC y NFC/MCC. Se cortaron tiras (por triplicado) de cada nanopapel y se analizaron en el equipo de DMA Q800 de TA INSTRUMENTS, mediante el uso del clamp de tensión, para emplear el método de desplazamiento con los siguientes parámetros: Temperatura isotérmica 35°C, Razón de desplazamiento 1000  $\mu\text{m}/\text{min}$ , Desplazamiento inicial-final de 0-25000  $\mu\text{m}$ . El método de desplazamiento es

<sup>95</sup> TA INSTRUMENTS. DMA Q800 SPECIFICATIONS. (2010) <https://www.tainstruments.com/pdf/brochure/dma.pdf>

cuando el clamp móvil (Figura 6) se mueve cada cierto tiempo durante la prueba, hasta que la muestra falla.

**Figura 6.** A la izq. Clamp empleado en la determinación del módulo de elasticidad de los nanopapeles. A la Der. Indicaciones dadas por la norma 1924-2:2008 acerca del equipo para ensayos de tracción.



Fuente: Tomado de TA INSTRUMENTS. DMA Q800 SPECIFICATIONS. (2010) <https://www.tainstruments.com/pdf/brochure/dma.pdf> e International Organization for Standardization. Papel y cartón - Determinación de las propiedades de tracción Parte 2. ISO 1924-2:2008. [en línea]. 2009

### 3.5.6 Estudio fotográfico

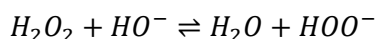
Una vez obtenidos los nanopapeles se realizó las pruebas de resistencia a la radiación uv de dos maneras; a través de registro fotográfico y determinación de la transmitancia. Las muestras se sometieron a luz solar 8 horas diarias por 20 días. El registro fotográfico se hizo cada 8 días, mientras que la transmitancia solo se analizó antes y después de los 20 días de la exposición solar. Las muestras analizadas fueron los ensayos 4, 8 y 9 con y sin la adición de CMC. También se analizaron los blancos de NFCT, NFCT/CMC.

## 4. Resultados y discusión

### 4.1 Síntesis de NFCT

#### 4.1.1 Deslignificación del raquis

El primer paso para la obtención de NFCT fue la deslignificación del raquis. La eficiencia de esta reacción fue de 68,7%±0,8% (Tabla 3). El objetivo de la deslignificación con PHA (Peróxido de hidrógeno alcalino) es blanquear la biomasa; en condiciones alcalinas, el peróxido actúa como un agente nucleofílico formando anión hidroperóxido ( $\text{HOO}^-$ ), que se encarga de descomponer las estructuras de lignina fenólicas y no fenólicas por medio de un ataque nucleofílico; según la siguiente reacción:<sup>96</sup>



La deslignificación con peróxido de hidrógeno ha probado ser muy efectiva en la eliminación selectiva de lignina, ya que minimiza la degradación de los carbohidratos. En particular, se ha reportado el uso de PHA en la deslignificación de materiales leñosos y no leñosos como el cedro japonés (<30% deslignificación), el álamo temblón (alrededor del 60%) y el bambú (aproximadamente un 80% de deslignificación).<sup>97</sup> Esto deja entrever la idoneidad de la deslignificación con PHA como método de pretratamiento para la preparación de biomasa lignocelulósica infrautilizada, tal es el caso del raquis de la palma de aceite, en cuyo caso se ha presentado un rendimiento de 52% de deslignificación.<sup>98</sup>

---

<sup>96</sup> MUN, Ji Sun y MUN, Sung Phil. Alkaline hydrogen peroxide delignification of three lignocellulosic biomass under atmospheric pressure. *BioResources*. 15, diciembre, 2023. vol. 19, no. 1. p. 998-1009. ISSN 1930-2126. DOI: 10.15376/biores.19.1.998-1009.

<sup>97</sup> HIGUERA, Op. Cit p 33

<sup>98</sup> MURYANTO, et al. Alkaline Delignification of Oil Palm Empty Fruit Bunch Using Black Liquor from Pretreatment. *Procedia Chemistry*. 2015. vol. 16, p. 99-105. ISSN 1876-6196. DOI: 10.1016/j.proche.2015.12.032.

**Tabla 3.** Resultados del procedimiento de deslignificación

	M. inicial	M. Final	%R	D. Est
D. 1	15,07	11,05	0,733	0,002
D. 2	25,03	14,05	0,561	0,016
D. 3	30,02	23	0,766	0,006
	Promedio		0,687	0,008

#### 4.1.2 Oxidación vía TEMPO y Tratamiento mecanico

La oxidación del hidroxilo primario a carboxilato en el C6 de la celulosa se realizó mediante la reacción de oxidación TEMPO<sup>99</sup>, con un rendimiento de la reacción de 55,7%±5,5. Tanto el grado de oxidación (DO) como la cantidad de carboxilato o densidad de carga superficial ( $\sigma$ ) de la celulosa oxidada demuestran la extensión de la reacción de oxidación. En la nanocelulosa obtenida de raquis de palma, el DO alcanzó un valor de 0,22 ± 0,03 y el contenido de carboxilato 1,28 ± 0,14 (mmol COO-/celulosa). Estos valores son comparables con los obtenidos para otras biomazas, según reportes de literatura. Por ejemplo, el contenido de carboxilato para nanocelulosa extraída a partir de fique,<sup>100</sup> raquis, cáñamo y paja de arroz<sup>101</sup> oscila entre 0,6 y 1,8 mmolCOO-/g de celulosa.<sup>102</sup> En la reacción de oxidación TEMPO, el bromuro de sodio (NaBr) y el hipoclorito de sodio (NaClO) se utilizan como agentes oxidantes.<sup>103</sup> El radical TEMPO actúa como catalizador de la reacción, donando un electrón al ion hipoclorito (ClO-) para formar un catión nitrosonio. Este catión nitrosonio es el responsable de transformar los grupos

<sup>99</sup> MARTÍNEZ-RAMÍREZ, Op cit p 13

<sup>100</sup> OVALLE-SERRANO, S. A., et al. Isolation and characterization of cellulose nanofibrils from Colombian Figue decortication by-products. *Carbohydrate Polymers*. Junio, 2018. vol. 189, p. 169-177. ISSN 0144-8617. DOI: 10.1016/j.carbpol.2018.02.031.

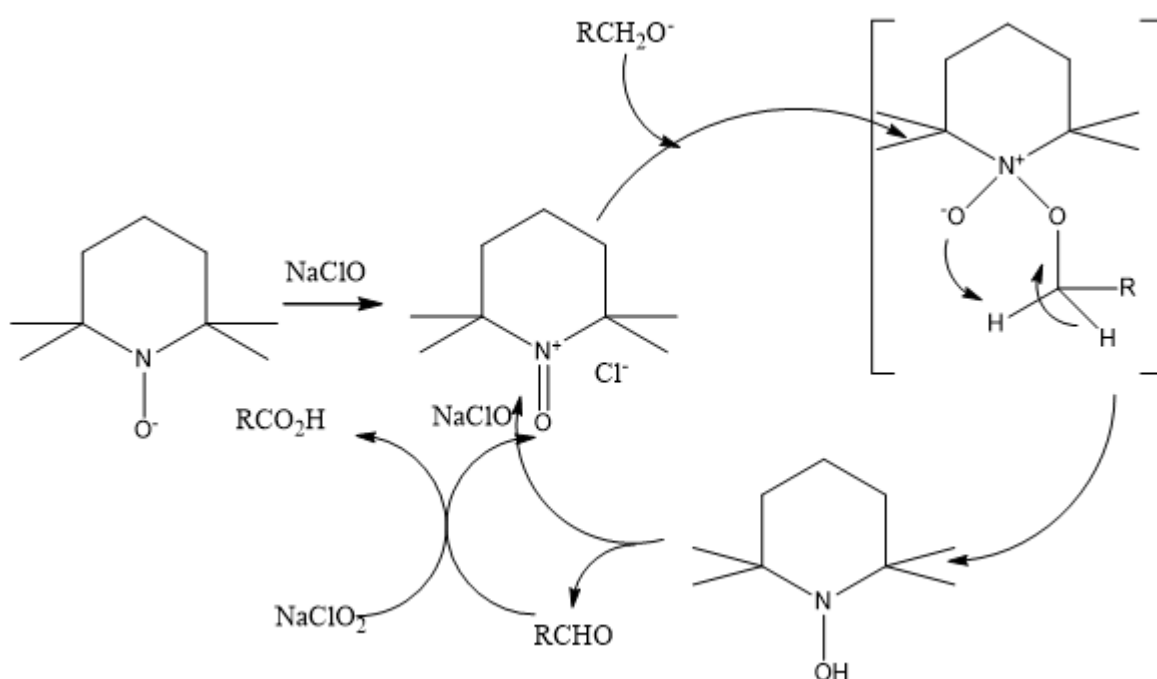
<sup>101</sup> JIANG, Feng; HAN, Siyuan y HSIEH, You-Lo. Controlled defibrillation of rice straw cellulose and self-assembly of cellulose nanofibrils into highly crystalline fibrous materials. *RSC Advances*. 2013. vol. 3, no. 30, p. 12366. ISSN 2046-2069. DOI: 10.1039/c3ra41646a.

<sup>102</sup> MILANOVIC, Jovana, et al. Influence of TEMPO-Mediated Oxidation on Properties of Hemp Fibers. En: *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 13, julio, 2012. vol. 51, no. 29, p. 9750-9759. ISSN 1520-5045. DOI: 10.1021/ie300713x.

<sup>103</sup> OVALLE-SERRANO, S. A, Op. cit 37

hidroxilo primarios C6 de la celulosa en grupos carboxilato, pasando por un intermediario aldehído. <sup>104</sup> El hipoclorito de sodio se regenera con la ayuda de la molécula de bromuro de sodio como se describe en el esquema 1. Teóricamente, se necesitan 2 moles de NaClO para oxidar el grupo alcohol del C6 de la celulosa a carboxilato. <sup>105</sup> Sin embargo, estudios previos han sugerido una relación directa entre el contenido de NaClO y un aumento en el grado de oxidación en nanocelulosas derivadas de cáñamo, fique y raquis. <sup>106</sup>

Esquema 1. Ciclo catalítico para la oxidación catalizada por TEMPO/NaOCl.



Fuente: Adaptado de OXIDATION OF PRIMARY ALCOHOLS TO CARBOXYLIC ACIDS WITH SODIUM CHLORITE CATALYZED BY TEMPO AND BLEACH: 4-METHOXYPHENYLACETIC ACID [Anónimo]. Organic Syntheses. 2005. vol. 81, p. 195. ISSN 2333-3553. DOI: 10.15227/orgsyn.081.0195.

<sup>104</sup> OXIDATION OF PRIMARY ALCOHOLS TO CARBOXYLIC ACIDS WITH SODIUM CHLORITE CATALYZED BY TEMPO AND BLEACH: 4-METHOXYPHENYLACETIC ACID [Anónimo]. Organic Syntheses. 2005. vol. 81, p. 195. ISSN 2333-3553. DOI: 10.15227/orgsyn.081.0195.

<sup>105</sup> SAITO, Op. cit p 15

<sup>106</sup> MARTÍNEZ-RAMÍREZ, Op cit p 13

#### 4.1.3 Potencial Z ( $\zeta$ ) y Distribución de tamaño de NFCT

Con el fin de determinar la distribución de tamaño y la estabilidad de la NFCT se utilizó la técnica de DLS. El potencial Zeta de la suspensión de NFCT fue de  $-34,97 \text{ mV} \pm 0,74$ ; este potencial está relacionado con la carga superficial y la estabilidad de la suspensión.<sup>107</sup> Los valores de potencial z que superan los  $\pm 30 \text{ mV}$  indican una estabilidad coloidal, debido a las repulsiones electrostáticas entre los grupos carboxilato presentes en la superficie de las partículas.<sup>108</sup> Además, se han documentado valores de potencial z para la celulosa oxidada derivada de las fibras del raquis, los cuales están alrededor de a  $-36 \text{ mV}$ , mientras que para la celulosa microcristalina oxidada con TEMPO, se han observado valores de potencial z de aproximadamente  $-20.3 \text{ mV}$ .<sup>109</sup> Las investigaciones también indican que no existe una relación directa entre el valor absoluto del potencial z y la cantidad de grupos carboxilato presentes en la superficie.<sup>110</sup>

Por otra parte, la distribución de tamaño de las suspensiones NFCT expresada como la máxima de la distribución porcentual de intensidad, se presenta en la figura 7. Se tienen tamaños de partícula en el rango de 100 a 1000 nm, donde el 65.2% de las partículas de NFCT tienen un tamaño de  $179.2 \pm 34.6 \text{ nm}$ , mientras que el restante presenta un tamaño de  $636.4 \pm 105.3 \text{ nm}$ . Normalmente, los tamaños reportados de celulosas oxidadas son de escala nanométrica, empleando técnicas

---

<sup>107</sup> ISLAS-HERNANDEZ, J. J.; GONZALEZ-SOTO, R. A. y GUZMAN-OZUNA, S. Nanofibras de celulosa obtenidas a partir de residuos de plátano macho y su aplicación como reforzamiento de películas biodegradables. En: INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE ALIMENTOS. 2020. vol. 5, p. 681-686. ISSN 2448-7503.

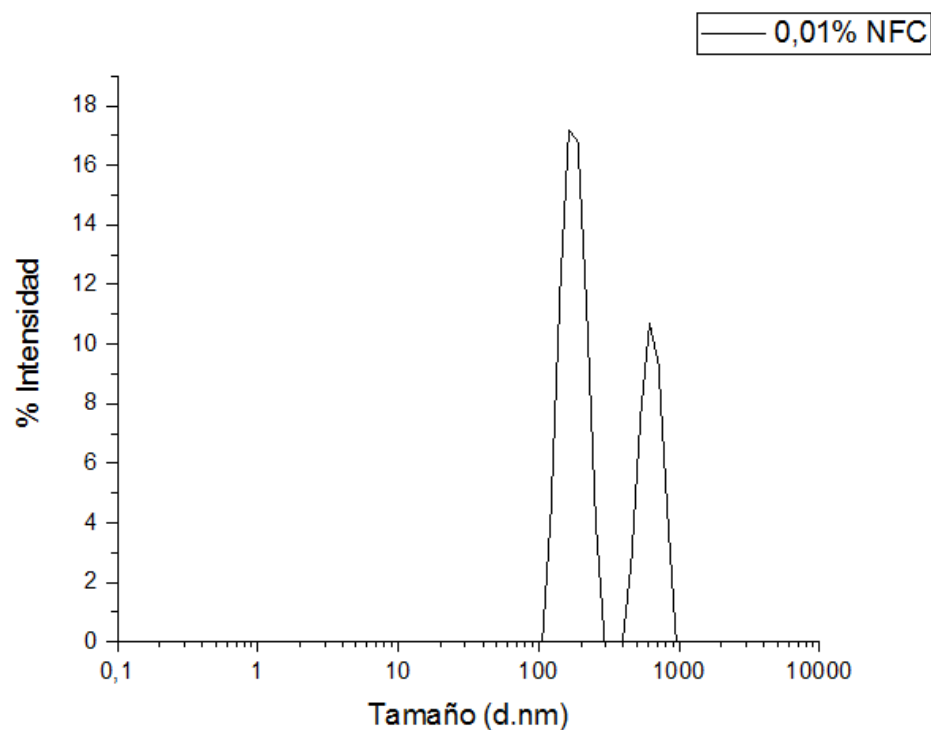
<sup>108</sup> MARTÍNEZ-RAMÍREZ, Op cit p 13

<sup>109</sup> LAL, Sumit S. y MHASKE, Shashank T. TEMPO-oxidized cellulose nanofiber/kafirin protein thin film crosslinked by Maillard reaction. Cellulose. 23, mayo, 2019. vol. 26, no. 10, p. 6099-6118. ISSN 1572-882X. DOI: 10.1007/s10570-019-02509-7.

<sup>110</sup> ISOGAI, Akira; SAITO, Tsuguyuki y FUKUZUMI, Hayaka. TEMPO-oxidized cellulose nanofibers. Nanoscale. 2011. vol. 3, no. 1, p. 71-85. ISSN 2040-3372. DOI: 10.1039/c0nr00583e.

como microscopia de fuerza atómica.<sup>111</sup> Sin embargo, DLS determina el radio o diámetro hidrodinámico de partículas suspendidas en una solución mediante el movimiento browniano, considerando las partículas como una esfera. Por lo cual, el tamaño obtenido por DLS para NFCT tienen a ser mayor que el obtenido por otras técnicas, debido a la posible agregación de la nanocelulosa provocada por la presencia de grupos hidroxilo.<sup>112,113</sup>

**Figura 7.** Curva de distribución de tamaño de la NFCT Obtenida



<sup>111</sup> ITO, Hiroaki, et al. Cellulose nanofiber nanocomposites with aligned silver nanoparticles. *Nanocomposites*. 2, octubre, 2018. vol. 4, no. 4, p. 167-177. ISSN 2055-0332. DOI: 10.1080/20550324.2018.1556912.

<sup>112</sup> BOLUK, Y., Danumah, C. Analysis of cellulose nanocrystal rod lengths by dynamic light scattering and electron microscopy. *J Nanopart Res* 16, 2174 (2014). <https://doi.org/10.1007/s11051-013-2174-4>

<sup>113</sup> RAVINDRAN, Lakshmipriya; M.S., Sreekala y THOMAS, Sabu. Novel processing parameters for the extraction of cellulose nanofibres (CNF) from environmentally benign pineapple leaf fibres (PALF): Structure-property relationships. *International Journal of Biological Macromolecules*. Junio, 2019. vol. 131, p. 858-870. ISSN 0141-8130. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2019.03.134.

## 4.2 Síntesis de NFCT/Nps-ZnO

Por otra parte, en la Figura 9 se aprecia la textura y la apariencia de los nanopapeles sintetizados los cuales muestran cierta plasticidad y un color brillante, como era de esperar debido a la presencia de las NPs de ZnO <sup>114</sup> (\*). Sumado a eso, sólo los ensayos #4, #8 y #9 arrojaron resultados, como se aprecia en la Tabla 1. Estos ensayos contienen las concentraciones más altas de NFCT (0,6 y 0,9 %), combinadas con el menor volumen de la solución de NPs ZnO 10 mM (15 y 30 mL). Al emplear concentraciones bajas de NFCT (0,3%), no se puede producir papel debido a la escasa cantidad de fibrillas presentes, lo que limita la formación de una estructura tridimensional interconectada por puentes de hidrógeno. <sup>115</sup> Adicionalmente, un exceso de NPs de ZnO limita la formación de papel, debido a que irrumpe los puentes de hidrogeno, por interacciones electrostáticas. Por lo tanto, se requiere una cantidad óptima de NFCT. Como resultado, el ensayo #5 no fue exitoso (NFCT 0,6% y 30 mL de NPs ZnO), mientras que el ensayo #8 sí lo fue (NFCT 0,9% y 30 mL de NPs ZnO). Al emplear concentraciones bajas de NFCT (0,3%), no se puede producir papel debido a la escasa cantidad de fibrillas presentes, lo que limita la formación de una estructura tridimensional interconectada por puentes de hidrógeno. Adicionalmente, un exceso de NPs de ZnO limita la formación de papel, debido a que irrumpe los puentes de hidrogeno, por interacciones electrostáticas. Por lo tanto, se requiere una cantidad óptima de

---

<sup>114</sup> SEPTEVANI, A. A. et al. A systematic study on the fabrication of transparent nanopaper based on controlled cellulose nanostructure from oil palm empty fruit bunch. *Journal of Polymers and the Environment*, 30(9), 3901-3913 (2022). doi:<https://doi.org/10.1007/s10924-022-02484-4>.

(\*) Según el artículo en #114, como consecuencia del contenido de hemicelulosa hay dificultad en la formación de enlaces fuertes de hidrógeno por lo que la hemicelulosa produce la plastificación.

<sup>115</sup> WOHLERT, M., Benselfelt, T., Wågberg, L. et al. Cellulose and the role of hydrogen bonds: not in charge of everything. *Cellulose* 29, 1–23 (2022). <https://doi.org/10.1007/s10570-021-04325-4>

NFCT. Como resultado, el ensayo #5 no fue exitoso (NFCT 0,6% y 30 mL de NPs ZnO), mientras que el ensayo #8 sí lo fue (NFCT 0,9% y 30 mL de NPs ZnO).<sup>116</sup>

**Figura 8.** Resultados Obtenidos del primer diseño experimental

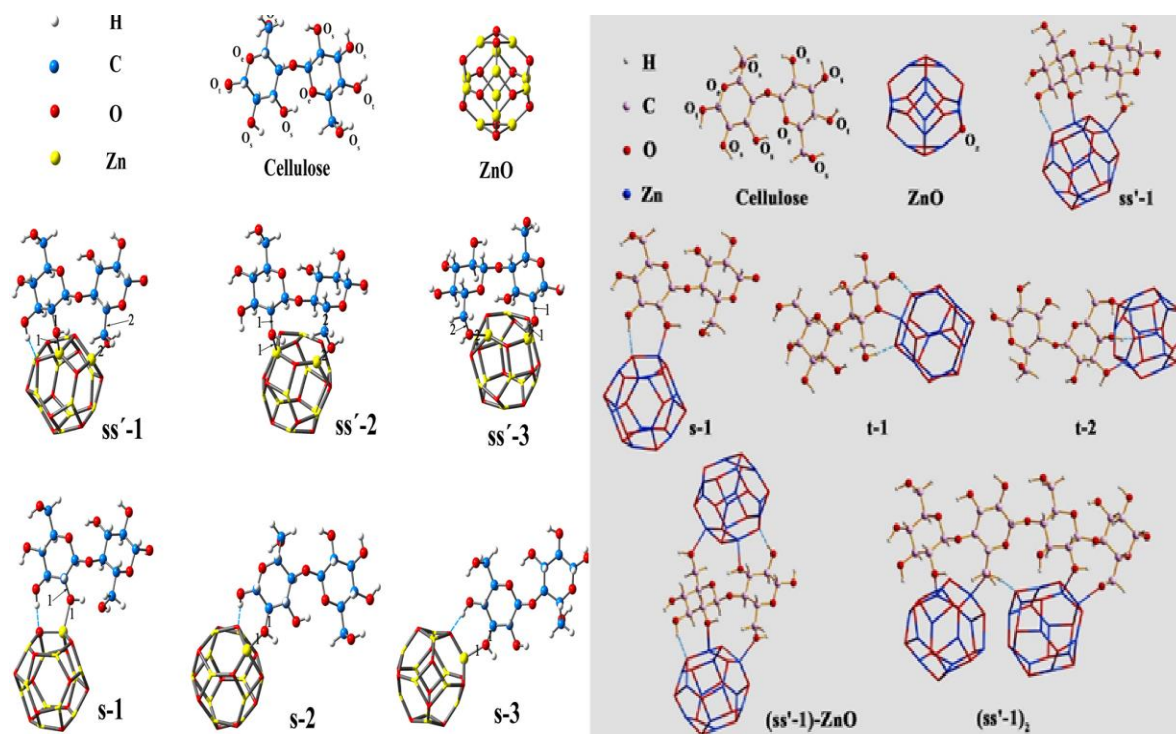


Por otra parte, la interacción entre NFCT y las NPs de ZnO se basa en la atracción electrostática y la transferencia de electrones. Esta combinación genera una unión inicial entre los materiales y refuerza la cohesión interfacial, mejorando la adhesión entre los compuestos como ha sido previamente reportado. Adicionalmente, estudios computacionales indican que la estructura polimérica de la celulosa se adapta para unir los ZnO mediante interacciones de puentes de hidrógeno y electrostáticas. Estos estudios analizaron los compuestos celulosa/ZnO (Figura 9) y determinaron que conformaciones (ss'-1), (ss'-2) y (ss'-3) presentaban menor energía total que los demás isómeros (esta incluye entalpía [ $\Delta H$ ] y energía libre de Gibbs [ $\Delta G$ ]). Además, estas conformaciones liberan  $\Delta G$  de -0.88, -0.75 y -0.67 eV, respectivamente. De modo que se comprobó que la forma ss'-1 ocurre de manera más espontánea y al requerir menor energía total es más estable. Esto también implica que el autoensamblaje del compuesto puede comenzar a partir de la atracción electrostática entre  $O_c$  con carga negativa y el catión  $Zn^{2+}$ . En la que 2

<sup>116</sup> SEGARRA, Ferrando María del Carmen. Estudio de la dispersión de nanopartículas en medio acuoso para su posterior aplicación como fluido térmico. Doctoral thesis. [s.l.]: Universitat Jaume I, 2020. 361 p. Disponible en TDX (Tesis Doctorals en Xarxa): <<http://hdl.handle.net/10803/670239>>.

átomos de Oxígeno de la celulosa se unen a 2 centros metálicos del óxido de Zinc, mientras se complementan con enlaces de puentes de hidrógeno.<sup>117</sup>

**Figura 9.** Estructuras optimizadas de varios complejos de celulosa-óxido de zinc, en comparación con sus precursores [celulosa y (ZnO) 12 cluster] y productos polimerizados [(ss'-1)-ZnO y (ss'-1)<sub>2</sub>]



FUENTE: Tomado de ZHENG, Ming, et al. Cellulose nanofiber induced self-assembly of zinc oxide nanoparticles: Theoretical and experimental study on interfacial interaction. Carbohydrate Polymers. Septiembre, 2018. vol. 195, p. 525-533. ISSN 0144-8617. DOI: 10.1016/j.carbpol.2018.05.016.

Las micrografías electrónicas de NFCT se presentan en la Figura 10. Estas, revelaron una falta de ordenamiento en las nanofibras del material, debido a que cada una tiene un tamaño diferente. Por ejemplo, en la Figura 11a, correspondiente

<sup>117</sup> ZHENG, Ming, et al. Cellulose nanofiber induced self-assembly of zinc oxide nanoparticles: Theoretical and experimental study on interfacial interaction. Carbohydrate Polymers. Septiembre, 2018. vol. 195, p. 525-533. ISSN 0144-8617. DOI: 10.1016/j.carbpol.2018.05.016.

a una muestra concentrada al 1,7% de NFCT, se observa una alta densidad de nanofibras apiladas unas sobre otras, todas relativamente cercanas entre sí (a una amplificación de 100  $\mu\text{m}$ ), con tamaños que oscilan entre 15 y 5  $\mu\text{m}$ . Por otra parte, la baja concentración de NFCT reduce la aglomeración de fibras en el papel, como se observa en las muestras de las Figuras 10b (0,6% de NFCT) y 10c (0,9% de NFCT), donde las fibras están más dispersas debido a la dilución de la solución. Las películas NFCT contienen óxidos de silicio ( $\text{SiO}_2$ ) en su superficie, los cuales son naturales del raquis.<sup>118</sup> Además, la detección de silicio en el papel sugiere que los procesos de deslignificación y oxidación mediante TEMPO no lograron eliminar el silicio natural presente en el raquis. Por otra parte, los estudios reportados de raquis confirman la presencia de  $\text{SiO}_2$ , mediante el análisis elemental inorgánico de sus cenizas y microscopía electrónica.<sup>119</sup> El raquis posee en su composición una gran cantidad de elementos como Na, Mg, Si, P, S, K, Ca y Fe, siendo el silicio (Si) el más abundante. La presencia de silicio le confiere a la planta un aumento en la fotosíntesis, la reducción de la toxicidad por metales pesados, un mejor equilibrio de nutrientes y una mayor tolerancia a la sequía y las heladas.<sup>120</sup> Además, los materiales compuestos que contienen tanto  $\text{SiO}_2$  como ZnO en su estructura muestran una mayor resistencia mecánica, propiedades de barrera contra la humedad y el oxígeno y propiedades hidrófobas de la superficie, así como también una mayor transparencia, como ha sido previamente reportado.<sup>121</sup>

---

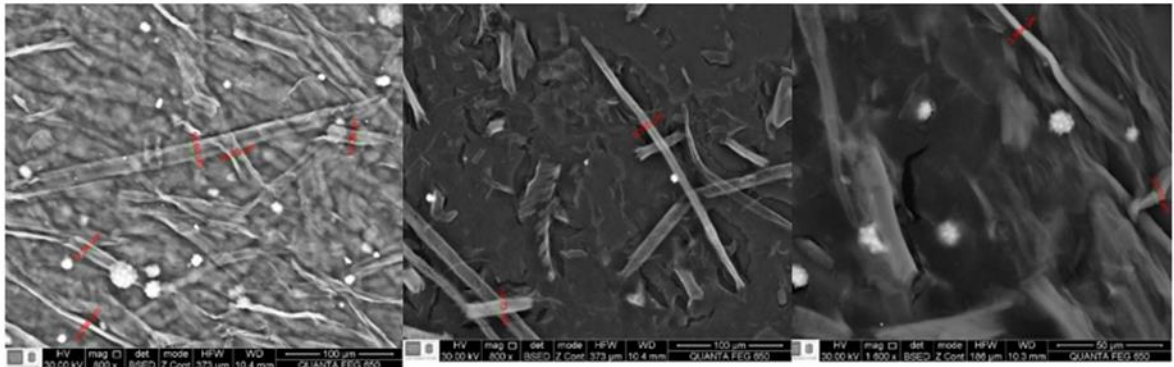
<sup>118</sup> SAKA, S et al. Chemical constituents of the different anatomical parts of the oil palm (*Elaeis guineensis*) for their sustainable utilization. In: Seminar Proceedings - Natural Resources & Energy Environment JSPS-VCC Program on Environmental Science, Engineering and Ethics (Group IX), 24-25 November 2008, Kyoto, Japan.

<sup>119</sup> *ibid*, p 50.

<sup>120</sup> SELA, I. G.. El silicio y sus beneficios para las plantas. (2020, noviembre 1) Cropaia. <https://cropaia.com/es/blog/silicio-beneficios-para-las-plantas/>

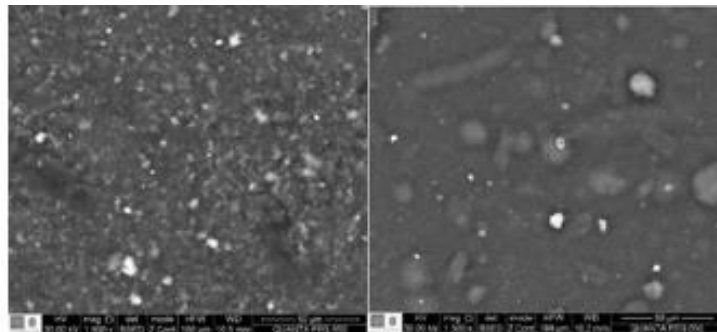
<sup>121</sup> ALAM, Mohammad Asif, et al. Effects of  $\text{SiO}_2$  and ZnO Nanoparticles on Epoxy Coatings and Its Performance Investigation Using Thermal and Nanoindentation Technique. *Polymers*. 6, mayo, 2021. vol. 13, no. 9, p. 1490. ISSN 2073-4360. DOI: 10.3390/polym13091490.

**Figura 10.** Resultados SEM comparativas de la morfología de los blancos. A la izquierda NFC al 1,7%, centro NFC al 0,6% y derecha NFC al 0,9%



Las micrografías electrónicas del papel se presentan en la figura 11. En ambas micrografías (Fig 12a y Fig 12b) se aprecia un conjunto de NFCT con incrustaciones de óxidos de silicio ( $\text{SiO}_2$ ), que están recubiertas por una capa de nanopartículas de ZnO. Esto parece ir en concordancia con otros estudios, en el que las NP de ZnO se dispersaron claramente en la superficie del NFCT<sup>122</sup>.

**Figura 11.** Imágenes SEM comparativas de la morfología de los ensayos. A la izquierda Ensayo #4 y derecha Ensayo#9



<sup>122</sup> SUPRAMANIAM et al. Facile Synthesis and Characterization of Palm CNF-ZnO Nanocomposites with Antibacterial and Reinforcing Properties. *Int J Mol Sci.* 2021 May 28;22(11):5781. doi: 10.3390/ijms22115781. PMID: 34071337; PMCID: PMC8197859.

#### 4.2.1 Propiedades mecánicas de NFCT/Nps-ZnO

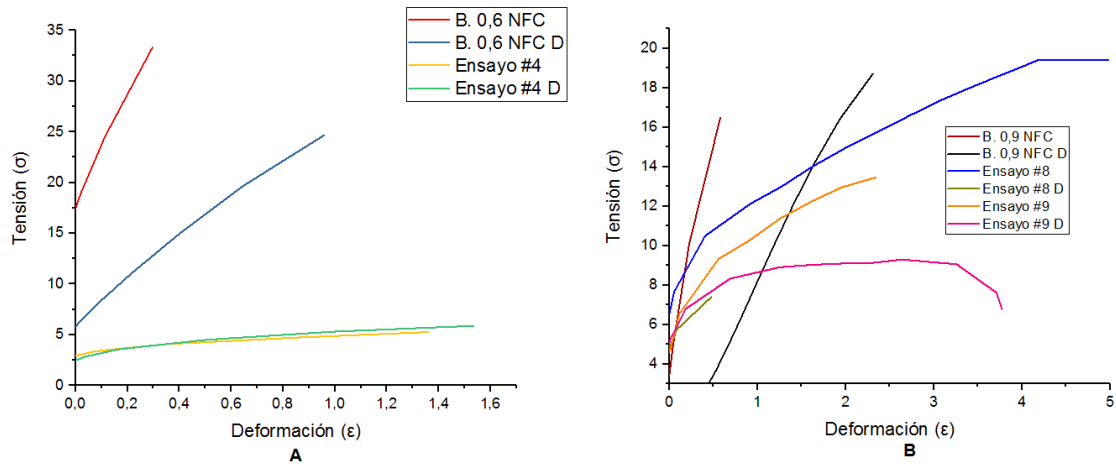
Mediante el estudio de las propiedades mecánicas en el equipo DMA Q800 de TA INSTRUMENTS se determinó el módulo de Young para el nanopapel de NFCT/ZnO CON y se comparó con el Blanco correspondiente a cada ensayo. La rigidez es una medida de la capacidad de un material para resistir la deformación bajo carga.<sup>123</sup> Esto se correlaciona notablemente con el concepto de tracción, traducido como el esfuerzo al que está sometido el material por la aplicación de dos fuerzas que actúan en sentido opuesto. Con el objetivo de determinar este esfuerzo, se realizaron ensayos de tensión utilizando el equipo de DMA, donde se estudiaron las curvas de deformación versus tensión de los ensayos #4, #8 y #9. Estos datos se compararon con las curvas de los nanopapeles de NFCT sin NPs-ZnO, permitiendo el análisis de tres variables clave: el módulo de Young, el alargamiento hasta la ruptura ( $\epsilon$ ) y el índice de tracción ( $\sigma$ )<sup>124</sup> En este caso, se tomaron 2 duplicados para cada ensayo y Blanco, los cuales se muestran indicados en las figuras siguientes. Para los gráficos de variabilidad (Fig. 14, 15 y 16) se trabajó con ambos duplicados, con el fin de establecer un rango de estas medidas para cada ensayo. Cabe aclarar que las unidades manejadas por el equipo son MPa, al emplear muestras de tamaño reducido (del orden de mm).

---

<sup>123</sup> EL SILICIO, elemento fundamental en los cultivos vegetales | AEPJP [Anónimo]. AEPJP [página web] 2022. [Consultado el 11, enero, 2024]. Disponible en Internet: <<https://www.aepjp.es/el-silicio-elemento-fundamental-en-los-cultivos-vegetales/>>.

<sup>124</sup> ISO 1924-2:2007, Op. cit p. 34

**Figura 12.** Curvas de tensión-deformación de los nanopapeles de NFCT/Nps-ZnO a: A) 0,6 NFCT y B) 0,9 NFCT



El módulo de Young de las fibras de celulosa depende de varios factores, como la densidad de las fibras, la orientación de las fibras, la humedad, la temperatura y la presencia de impurezas. En este caso, se tienen NFCT aisladas a partir de raquis de palma de aceite. Estas nanofibras presentan mayor superficie específica<sup>(\*)</sup>; esto hace que puedan formar una gran cantidad de puentes de hidrógeno lo que les otorga mayor flexibilidad y orientación. De acuerdo con lo anterior, el nanopapel que presentó mayor Módulo de Young, fue el B. 0,6 NFC (103,666 MPa y 465,796 MPa), Sin embargo, como se aprecia en la Figura 13a, este nanopapel requirió mayor esfuerzo de tensión para romperse a la menor deformación en comparación con el ensayo#4 (43,92 MPa y 319,56 MPa) que incluía las Nps-ZnO. Estas últimas, en particular, soportaron mayor deformación antes de la ruptura, sugiriendo una influencia del recubrimiento de Nps-ZnO sobre el polímero como se muestra en la figura 12. Esto conduce a una interacción ZnO-NFCT que favorece la orientación de

<sup>(\*)</sup> Superficie específica: propiedad de los sólidos que es la relación entre el área superficial total y la masa del sólido, En el caso de las fibras vegetales, la superficie específica está relacionada con la capacidad de la fibra para interactuar con otros materiales, como líquidos, gases y otros sólidos.

la cadena polimérica para transferir la tensión externa.<sup>125</sup> Esta interacción moderada conduce a estructuras de telepuentes a través de la cadena. Al regular esta interacción entre las nanopartículas de ZnO y NFCT, se logra una dispersión efectiva de las nanopartículas sobre su superficie, lo que resulta en una mayor tenacidad del material.<sup>126</sup> Por lo tanto, se infiere que el nanopapel SIN Nps-ZnO (B. 0,6 NFC) es elástico, pero no tenaz, ya que, una vez alcanzado su límite elástico, como se observa en la Figura 13a, soporta lo mínimo antes de fracturarse. Este mismo comportamiento se evidencia en los ensayos #8 y #9 (Figura 13).

Se ha reportado que el Silicio endurece el tejido vegetal mejorando la rigidez de las fibras vegetales. Sin embargo, a pesar de la similitud en la composición química (Anexo B) existe una gran diferencia entre el módulo de Young expresado por B. 0,6 NFC y B. 0,9 NFC (Figura 14). Además, se requirió el doble de esfuerzo de tensión para romper el nanopapel de B. 0,6 NFC (Figura 15) y sin embargo, la deformación fue mayor en B. 0,9 NFC (Figura 16). Lo anterior se explica al considerar la ecuación (3) en donde el comportamiento elástico de un material viene dado por la relación entre el esfuerzo (fuerza aplicada por unidad de área) y la deformación (cambio relativo en longitud) en su rango elástico, es decir, mientras que el blanco más diluido (B. 0,6 NFC) es más rígido; el blanco más concentrado (B. 0,9 NFC) presenta mayor tenacidad.<sup>127</sup> Lo que significa que permite una alta absorción y redistribución de energía, y que pueden doblarse fácilmente sin romperse. Esta característica es valiosa en aplicaciones donde se requiere flexibilidad, como en textiles, cuerdas y papel.<sup>128</sup> Las características del material sintetizado pueden ser una consecuencia

---

<sup>125</sup> LI, X., et al. Role of a nanoparticle network in polymer mechanical reinforcement: insights from molecular dynamics simulations. *Physical Chemistry Chemical Physics: PCCP*, 23(38), 21797–21807. (2021) <https://doi.org/10.1039/d1cp03153h>

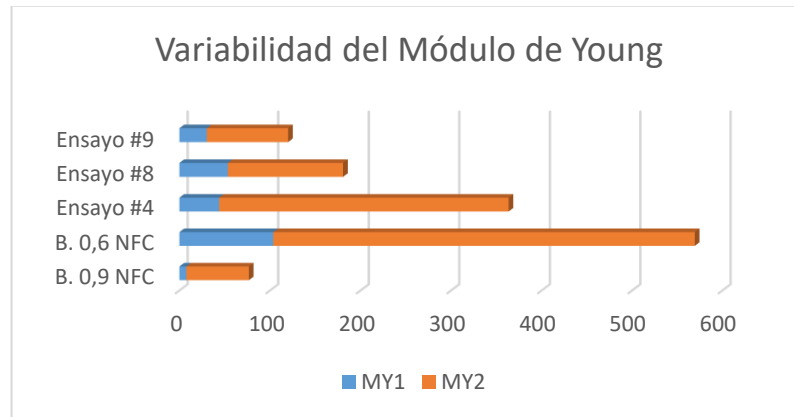
<sup>126</sup> MATEI, A., et al. Synthesis and characterization of ZnO – polymer nanocomposites. *International Journal of Material Forming*, 1(S1), 767–770. (2008) <https://doi.org/10.1007/s12289-008-0288-5>

<sup>127</sup> CONNOR, N. ¿Qué es la deformación? Definición. *Material Properties*. <https://material-properties.org/es/que-es-la-deformacion-definicion/>. (2021, agosto 31)

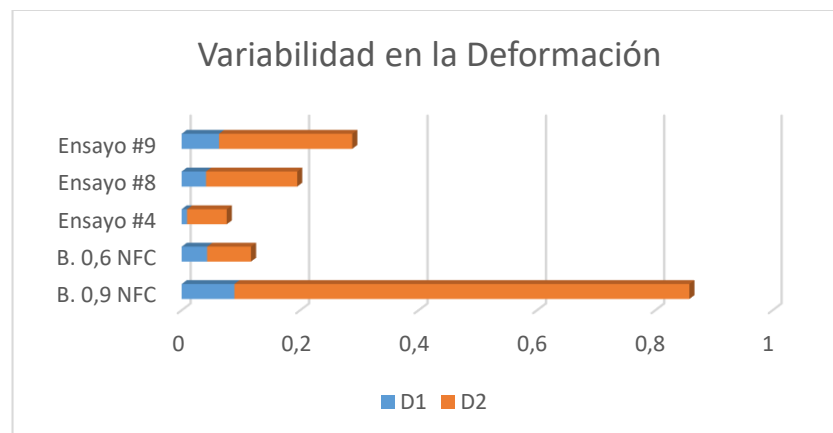
<sup>128</sup> ACADEMIA LAB. Fibra de celulosa. Home | AcademiaLab Enciclopedia [página web]. [Consultado el 12, marzo, 2024]. Disponible en Internet: <https://academia-lab.com/enciclopedia/fibra-de-celulosa/>

directa de las fibras del material y no de la concentración de Silicio en ella. En este caso, las nanofibras de celulosa (NFC) son extremadamente fuertes en términos de esfuerzo de tensión. La resistencia a la tracción de las nanofibras de celulosa es notablemente alta, considerando la naturaleza fuerte y fibrilar de la celulosa.<sup>129</sup>

**Figura 13.** Variabilidad del Módulo de Young para los Nanopapeles de NFC/Nps-ZnO

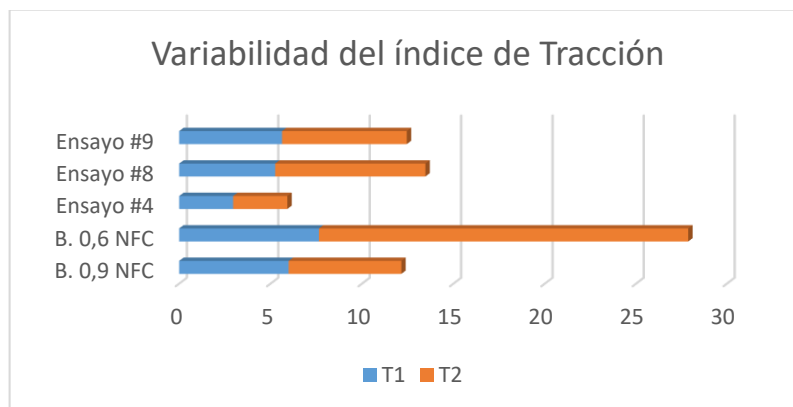


**Figura 14.** Variabilidad en la deformación para los Nanopapeles de NFCT/Nps-ZnO



<sup>129</sup> DELGADO-AGUILAR, M., Recas, E., Puig, J., Arbat, G., Pereira, M., Vilaseca, F., & Mutjé, P. Aplicación de celulosa nanofibrilada, en masa y superficie, a la pulpa mecánica de muela de piedra: una sólida alternativa al tratamiento clásico de refinado. *Maderas Ciencia y Tecnología*, 2015. ahead, 0–0. <https://doi.org/10.4067/s0718-221x2015005000028>

**Figura 15.** Variabilidad en la tensión para los Nanopapeles de NFC/Nps-ZnO

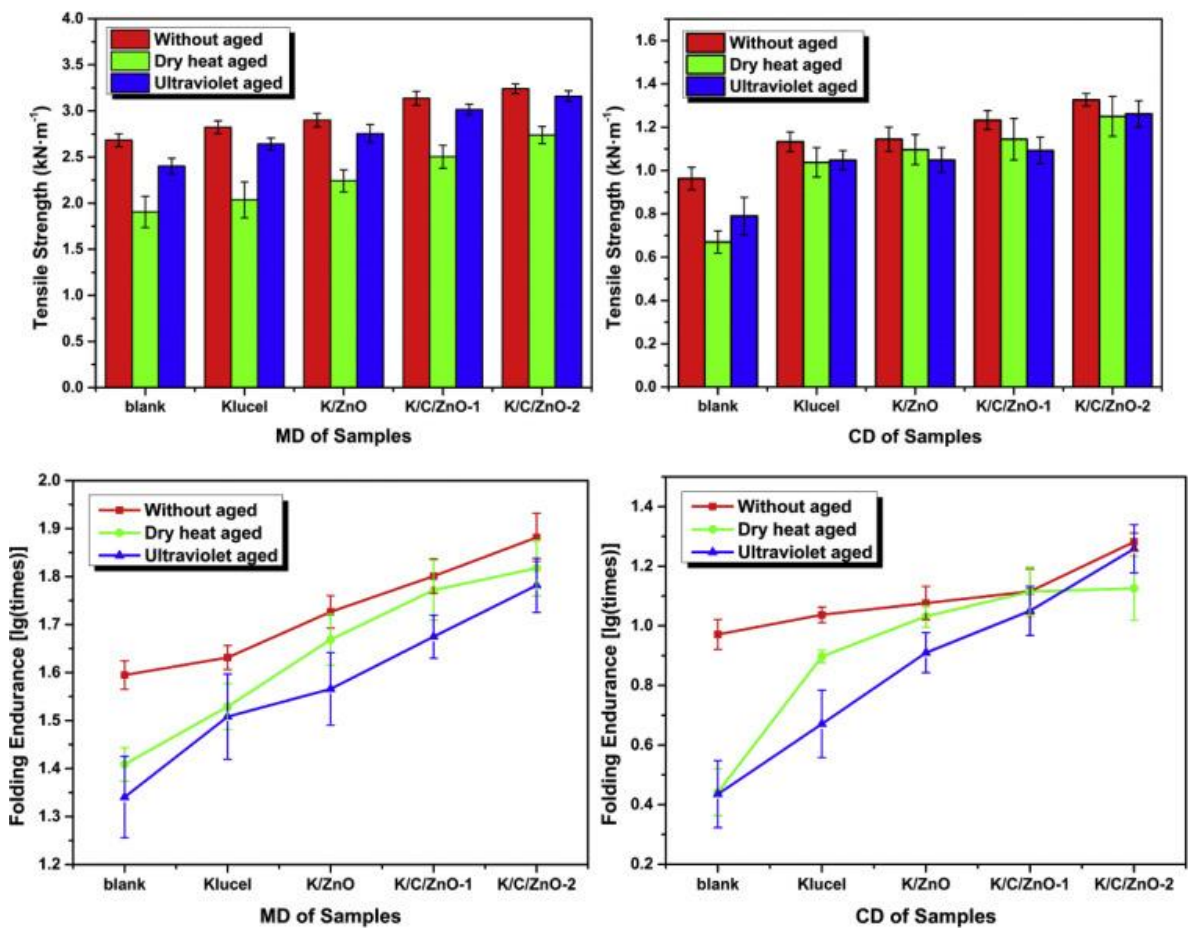


La mayor cantidad de Nanopartículas de ZnO (dispersas en la superficie) en el ensayo #8 hace que sus fibras tengan mayor módulo de Young que los otros ensayos (#4 y #9). Al observar los gráficos de variabilidad en las figuras 13, 14 y 15, se puede observar un patrón, algunos nanopapeles soportaron una gran deformación (B. 0,9 NFC [Entre 0,089 % y 0,769 %]) y (Ensayo#9 [Entre 0,063 % y 0,225 %]). Sin embargo, su Módulo de Young es muy pequeño (B. 0,9 NFC [Entre 7,791 MPa y 68,933 MPa] y Ensayo#9 [Entre 30,327 MPa y 89,759 MPa]), mientras que otros se deformaron en pequeñas cantidades como el Ensayo #4 y el B. 0,6 NFC. Al mismo tiempo, la fuerza aplicada al material, fue casi constante entre todos los nanopapeles, a excepción de B. 0,6 (NFC) en donde la tensión aplicada a la segunda muestra fue casi el triple de la fuerza aplicada a la primera. Esta puede ser otra de las razones por las que este material exhibe el mayor módulo de Young entre las demás muestras. En comparación con otros materiales tratados como la CNC/ZnO, en donde el recubrimiento con ZnO [y Klucel<sup>(\*)</sup>] mejoró considerablemente la resistencia a la tracción del material (como se muestra en la figura 16), en donde se aprecia que las mediciones mecánicas del papel envejecido

(\*) En el experimento se utilizó Klucel (hidroxipropilcelulosa) con el fin de mejorar la compatibilidad fisicoquímica con CNC, el recubrimiento de Klucel repara los defectos y grietas de las fibras en la superficie del papel uniendo fibras sueltas y rellenos, y mejorando aún más la fuerza de unión entre las fibras.

acelerado recubierto con nanocompuestos de ZnO/CNC mostraron la mejor resistencia a la tracción en comparación con otros papeles tratados. La resistencia a la flexión de todas las muestras mostró una tendencia similar a la resistencia a la tracción. Además, las propiedades mecánicas (resistencia a la tracción y resistencia a la flexión) del papel difieren significativamente en la dirección de la máquina (MD) y en la dirección transversal (CD).<sup>130</sup>

**Figura 16.** Resistencia a la tracción y resistencia al plegado de la máquina y dirección transversal del papel.



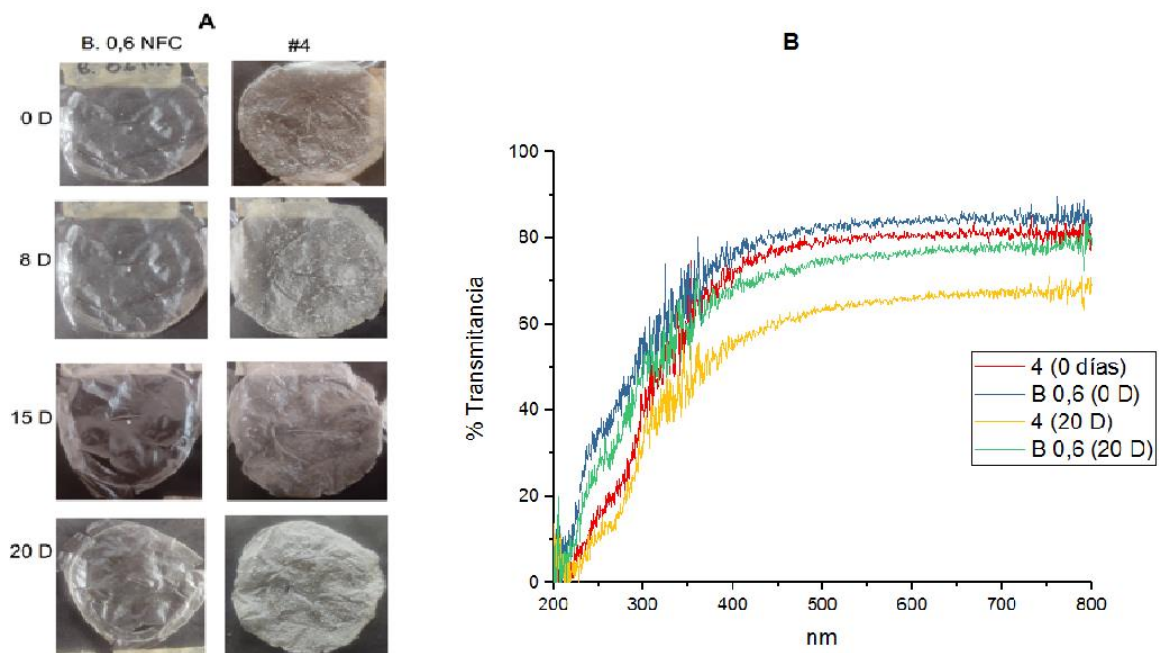
FUENTE: tomado de JIA, Minghao, et al. Protective coating of paper works: ZnO/cellulose nanocrystal composites and analytical characterization. Journal of

<sup>130</sup> JIA, Op cit. p 16.

#### 4.2.2 Pruebas de Sol NFCT/NPs-ZnO

Para determinar los efectos de las NPs-ZnO en la transparencia de las películas y su respuesta al envejecimiento UV-Vis, como se mencionó en la sección 1.4, se analizaron los espectros de transmitancia de los nanopapeles con concentraciones de 0,6% y 0,9% de NFCT. Además, se llevó a cabo un estudio fotográfico que se presenta en las Figuras 17 y 18 para complementar esta evaluación.

**Figura 17.** Resultados de: A) Estudio fotográfico (20 D). B) Espectros de Transmitancia [Antes vs Después] de los nanopapeles de NFCT/Nps-ZnO (0,6% NFCT)



Al estudiar la transmitancia de las películas de NFCT se pretendía determinar cómo varía la transparencia de la hoja en relación con la distribución de las nanofibras de celulosa y al agregado tanto de las nanopartículas de ZnO como de la MCC. Por un lado, la figura 17 muestra con claridad que la película #4 presenta mayor transparencia óptica; entre 60 y 80% (aproximadamente, 75%). Mientras que la

película que no contenía nanopartículas de ZnO (Blanco 0,6 NFC) presenta una transparencia inferior al 70%. Este es un buen resultado, teniendo en cuenta que, según: <sup>131</sup> la película compuesta de ZnO/TOCN de 10 µm de espesor que contenía 10% de ZnO tenía más del 80% de transmitancia de luz a 600 nm y altas propiedades de protección UV. Las películas compuestas que contenían 25 y 50% (%p/p)<sup>(\*)</sup> de ZnO tenían propiedades de protección UV casi perfectas, pero sus transmitancias de luz a 600 nm eran solo del 60 al 80%.

Al considerar los resultados obtenidos en el estudio de la transmitancia de las películas de NFCT con distintas concentraciones de Nps-ZnO, se observa una clara relación entre la cantidad de nanopartículas y la transparencia óptica del material. Las películas con una mayor proporción de Nps-ZnO exhibieron transmitancias cercanas al 80% (ensayo #8, con una proporción de Nps-ZnO de 0,47% p/p<sup>(\*\*)</sup>), lo cual está alineado con las expectativas teóricas. Por otro lado, se evidencia que las películas con menor cantidad de Nps-ZnO presentan una menor resistencia a la degradación inducida por la exposición solar, como se observa en las diferencias en los espectros de transmitancia antes y después de la exposición. Estos hallazgos sugieren que las nanopartículas de ZnO desempeñan un papel crucial en la mejora de las propiedades ópticas y la resistencia a la radiación UV de las películas de NFCT.

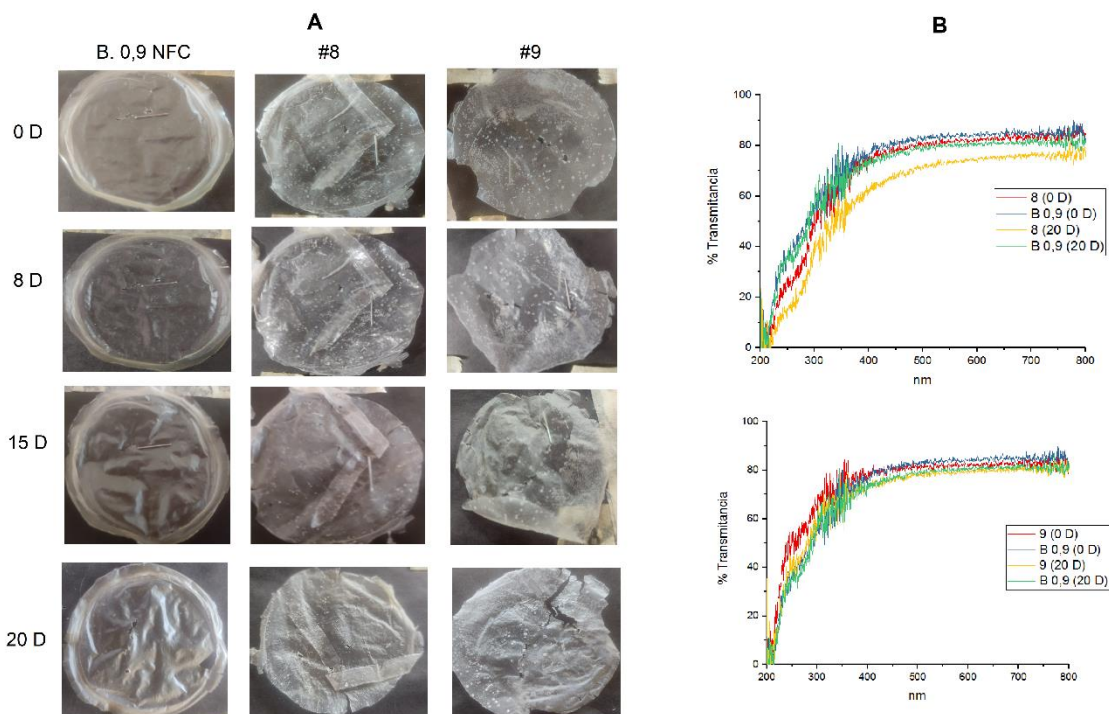
---

<sup>131</sup> TAKEUCHI, M. *et al.* Preparation and characterization of zinc oxide/TEMPO-oxidized cellulose nanofibril composite films. *Cellulose* **24**, 4861–4870 (2017). <https://doi-org.bibliotecavirtual.uis.edu.co/10.1007/s10570-017-1480-x>

(\*) En el Estudio al que se hace referencia en la Nota #131, se prepararon películas compuestas con una mTOCN constante de 0,03 g y variadas concentraciones de ZnO. Para el caso de 50% (p/p) se empleó una concentración de 0,03 g y para el caso de 25%, la concentración de ZnO era de 0,01 g.

(\*\*) Revisar el Anexo C.

**Figura 18.** Resultados de: A) Estudio fotográfico (20 D). B) Espectros de Transmitancia [Antes vs Después] de los nanopapeles de NFCT/Nps-ZnO (0,9% NFCT)



El óxido de Zinc se utiliza en protectores solares debido a su capacidad para proporcionar una protección prolongada a comparación de los filtros químicos. Como se mencionó anteriormente, la exposición a la radiación UV puede causar un fenómeno conocido como fotodegradación en diversos materiales como el polipropileno y la celulosa. Lo que sucede es que los rayos UV interactúan con los enlaces de carbono terciario  $-(CH)-$  generando radicales libres, que reaccionan con el  $O_2$  atmosférico y producen grupos carbonilo en la cadena principal (en el caso del polipropileno) o a través de la formación de Oxígeno singlete (en la celulosa). Esto puede resultar en agrietamiento o decoloración de los productos expuestos.<sup>132</sup> Para prevenir este proceso, se utilizan recubrimientos orgánicos modificados con absorbentes de rayos UV. Estos absorbentes deben ser incoloros y capaces de

<sup>132</sup> FAN, H. et al. Photodegradation of cellulose under UV light catalysed by  $TiO_2$ . Journal of chemical technology & Biotechnology, (2011) 86(8), 1107-1112.

convertir la energía UV absorbida en energía menos dañina. Se sabe que las nanopartículas de ciertos óxidos metálicos, como el óxido de zinc (ZnO), absorben la radiación UV. Las nanopartículas de ZnO ofrecen protección UV a los recubrimientos sin comprometer su transparencia en el espectro visible.<sup>133</sup> En este caso, se tienen filtros orgánicos formados por Nanocelulosa de raquis de palma, que contienen Nps ZnO y presentan propiedades mejoradas de resistencia UV.

#### **4.3 Síntesis de NFCT/Nps-ZnO/MCC**

Después de completar los primeros 9 ensayos, surgió la necesidad de mejorar las propiedades mecánicas de las suspensiones y conferirles una apariencia más similar a la de una hoja de papel. Para lograr este objetivo, se decidió incorporar celulosa microcristalina (CMC) al proceso, siguiendo el diseño experimental detallado en la Tabla 2. En las Figuras 19 y 20, se observa el efecto que tiene la microcelulosa sobre el papel elaborado con NFCT y con NFCT/ZnO. La adición de CMC al nanopapel de NFCT y NFCT/ZnO aumentó su opacidad y les proporcionó un tono blanco. Además, los papeles NFCT/ZnO/CMC parecen estar más arrugados y presentar más dificultades para ser desmoldeados en comparación con los papeles de NFCT/ZnO. Una posible explicación de estos resultados radica en las interacciones químicas entre la CMC y la NFCT. Por un lado, se establecen interacciones entre los grupos hidroxilo de las cadenas de celulosa mediante la formación de enlaces de hidrógeno, lo que podría contribuir a la creación de una red tridimensional al unir las partículas de MCC y NFCT.<sup>134</sup> El aspecto desgarrado de los nanopapeles obtenidos con MCC podría atribuirse a la dispersión de la microcelulosa en la superficie de la NFCT. La uniformidad de la dispersión de un nanomaterial dentro de la matriz de otro depende de varios factores, incluidos la

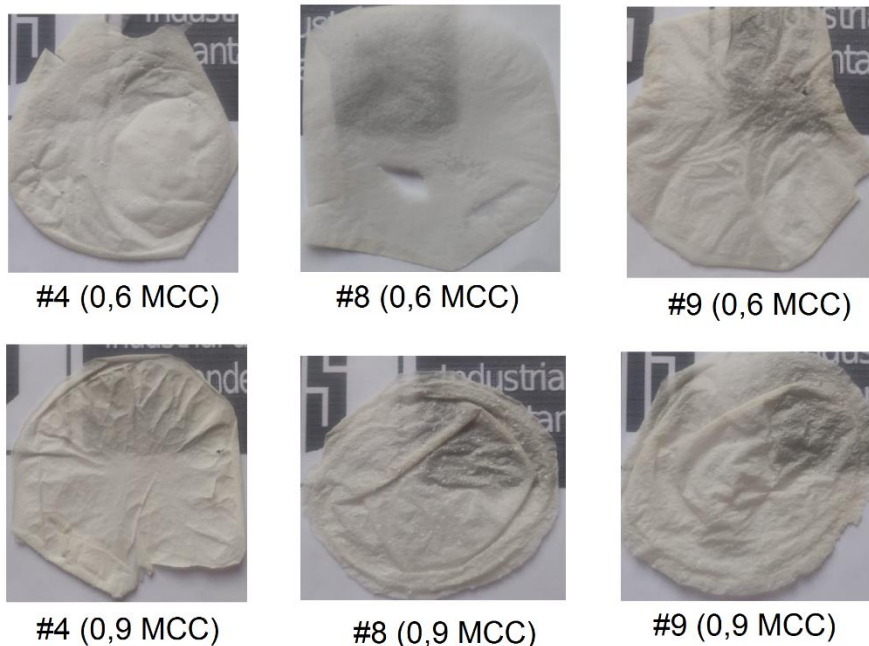
---

<sup>133</sup>SALLA, Jayashree; PANDEY, Krishna K. y SRINIVAS, Kavyashree. Improvement of UV resistance of wood surfaces by using ZnO nanoparticles. En: *Polymer Degradation and Stability*. Abril, 2012. vol. 97, no. 4, p. 592-596. ISSN 0141-3910. DOI:10.1016/j.polymdegradstab.2012.01.013.

<sup>134</sup>ISMAIL, Faris Syahiran, et al. Physical and Mechanical Properties of Paper Made from Beaten Empty Fruit Bunch Fiber Incorporated with Microcrystalline Cellulose. *Journal of Natural Fibers*. 2, julio, 2020. p. 1-13. ISSN 1544-046X. DOI: 10.1080/15440478.2020.1779896.

técnica de dispersión, la interacción entre los nanomateriales y la naturaleza morfológica (tamaño y forma).<sup>135</sup> Al analizar detenidamente las figuras anteriores, se observa una dispersión más uniforme en el Ensayo #9, posiblemente debido a que su matriz polimérica (NFCT 0,9%) es más concentrada en comparación con la matriz del ensayo #4 (NFCT 0,6%), que está más diluida (ver Figura 20). Esto es porque en matrices más concentradas se generan interacciones interpartículas que permiten una dispersión más homogénea; principalmente porque existe mayor viscosidad que ayuda en la estabilidad del material.<sup>136</sup>

**Figura 19.** Resultados Obtenidos del primer diseño experimental

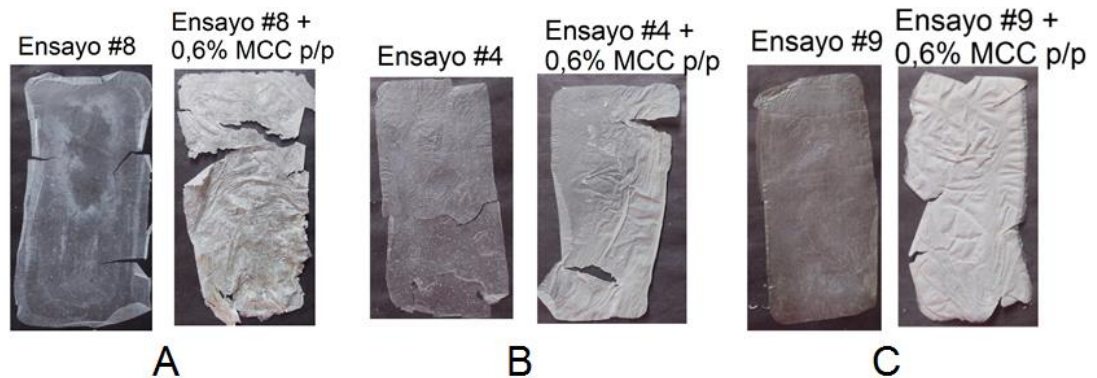


---

<sup>135</sup> DISPERSIÓN DE NANOMATERIALES - Applynano Solutions [Anónimo]. Applynano Solutions [página web]. [Consultado el 21, febrero, 2024]. Disponible en Internet: <<https://applynano.com/dispersion-de-nanomateriales/>>.

<sup>136</sup> MÁRQUEZ DURÁN, Eva, et al. Las nanopartículas y sus aplicaciones. Extremadura: Universidad de Extremadura, Servicio de Publicaciones, 2021. 76 p. ISBN 978-84-09-25218-3.

**Figura 20.** Comparación entre la apariencia de nanopapeles de NFCT/Nps-ZnO y NFCT/Nps-ZnO/MCC



#### 4.3.1 Propiedades mecánicas de NFC/Nps-ZnO/MCC

El efecto de la concentración de CMC en las propiedades mecánicas está sujeto a varios factores, incluido el tipo de microcelulosa, su fuente, el proceso de producción y la matriz en la que se incorpora.<sup>137</sup> Se ha reportado que la porosidad de un material influye en su resistencia y rigidez: a mayor porosidad, menor resistencia; en materiales con alta porosidad, las grietas pueden propagarse más fácilmente a través de los poros, debilitando la capacidad del material para resistir fuerzas de tracción.<sup>138</sup> Por otro lado, la microcelulosa puede funcionar como agente de formación de poros debido a su capacidad para retener agua y formar geles.<sup>139</sup> Al comparar los módulos de Young de los materiales que no contienen MCC (B. 0,6 NFC [68,95 MPa] y B. 0,9 NFC [465,8]) se evidencia una disminución, tal es el caso de B. 0,6 NFC (0,6 MCC) en el que su módulo de Young fue de 38,730 MPa, según se muestra en la Figura 22. En contraste, el ensayo #9 al 0,6% de MCC presenta mayor Módulo de Elasticidad (43,379 MPa) con respecto a los otros ensayos (#4 y

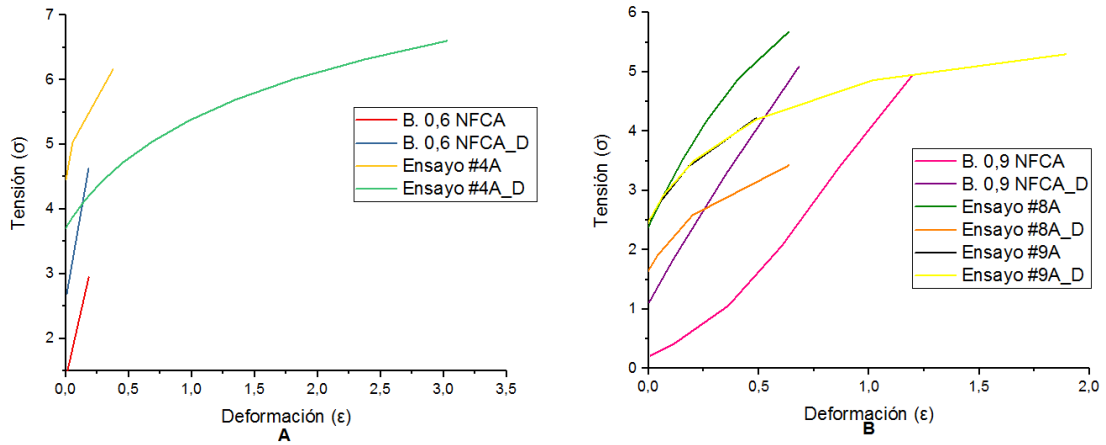
<sup>137</sup> OMRAN, A.A.B.; et al Micro- and Nanocellulose in Polymer Composite Materials: A Review. *Polymers* 2021, 13, 231. <https://doi.org/10.3390/polym13020231>

<sup>138</sup> XU, Wei, et al. Effects of Porosity on Mechanical Properties and Corrosion Resistances of PM-Fabricated Porous Ti-10Mo Alloy. En: *Metals*. 15, marzo, 2018. vol. 8, no. 3, p. 188. ISSN 2075-4701. DOI: 10.3390/met8030188.

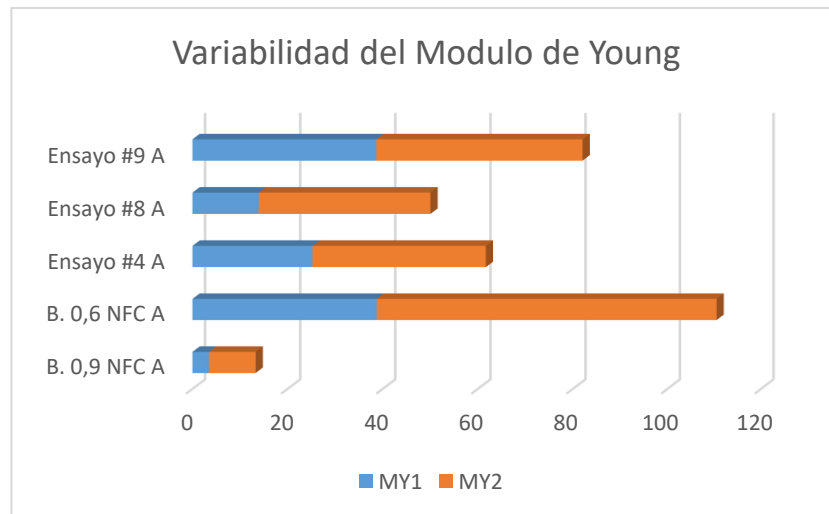
<sup>139</sup> OMRAN, A.A.B. Op cit p 64

#8 con MCC), posiblemente, porque en este ensayo la MCC está perfectamente distribuida en el Nanopapel de NFC, como se aprecia en la figura 20.

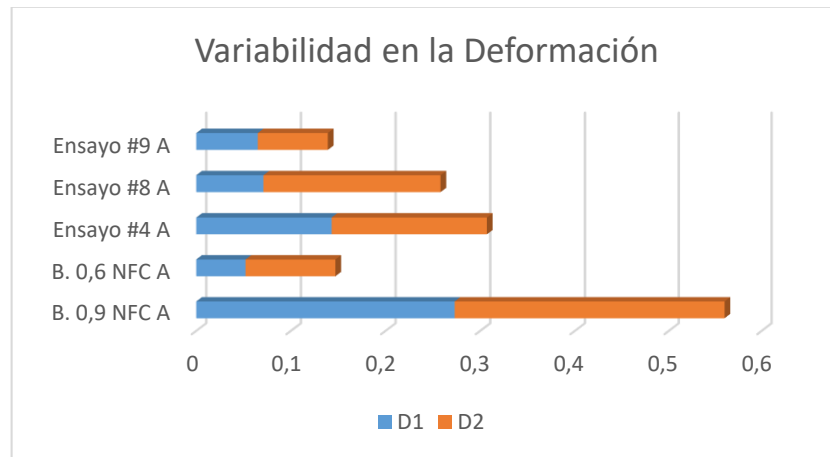
**Figura 21.** Curvas de tensión-deformación de los nanopapeles de NFCT/Nps-ZnO/0,6% MCC a: A) 0,6 NFCT y B) 0,9 NFCT



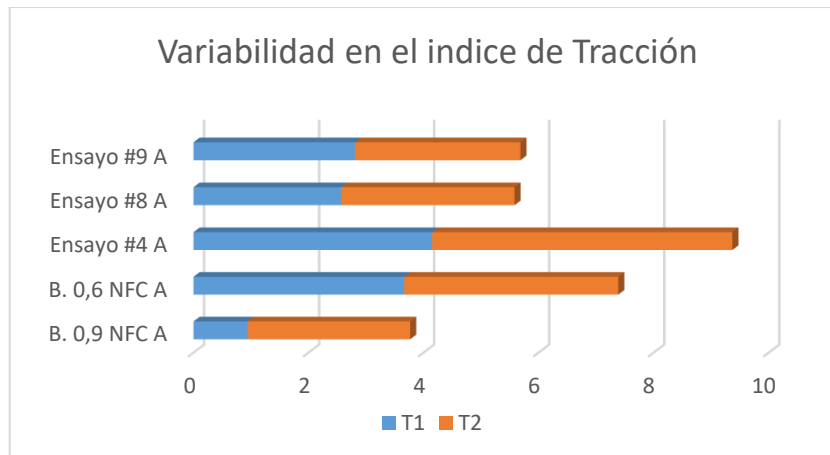
**Figura 22.** Variabilidad del Módulo de Young de los nanopapeles de NFCT/Nps-ZnO/MCC



**Figura 23.** Variabilidad en la deformación de los nanopapeles de NFCT/Nps-ZnO/MCC



**Figura 24.** Variabilidad en el índice de Tracción de los nanopapeles de NFCT/Nps-ZnO/MCC



A diferencia de los nanopapeles que no contenían MCC, no se presentó gran variabilidad en el índice de tracción ni la deformación expresada por estos nanopapeles, como se muestra en la Figura 23 y 24. De hecho, con excepción de B.0,9 NFC A, en donde el índice de tracción varió entre 0,94 MPa y 2,828 MPa, todos los nanopapeles presentaron resultados constantes en las 2 muestras analizadas. Lo que ocasionó que el módulo de Young fuera igualmente constante en los mismos ensayos.

### 4.3.2 DLS (Dynamic Light Scattering) para NFCT/Nps-ZnO/MCC

La distribución de tamaño de partículas de las suspensiones de los ensayos 4, 8 y 9 al 0,6% de MCC arrojaron tamaños de partícula en un rango de 150 nm a 800 nm, y en menor medida (con una intensidad del 2,5%), existieron tamaños de partícula superiores a 5 micrómetros en los ensayos 4 y 8 con MCC, que puede observarse en la figura 26. Las 3 soluciones que contenían NFCT/CMC/Nps-ZnO presentaron un potencial  $\zeta$  de  $-11,56 \pm 2,89$  mV (Ensayo #4),  $-24,5 \pm 2,54$  mV (Ensayo #9),  $-14,7 \pm 4,8$  mV (Ensayo #8). Esta variabilidad de los datos puede indicar que tanto los óxidos de zinc como la CMC afectan el potencial  $\zeta$  de NFCT al interactuar con su superficie y modificar su carga eléctrica. Se ha reportado que los nanocompuestos de ZnO/celulosa pueden alcanzar un potencial  $\zeta$  de  $-52,6 \text{ mV} \pm 6,9 \text{ mV}$ .<sup>140</sup> Por otro lado, las formulaciones de CMC con celulosa bacteriana se emplean como estabilizadores en emulsiones porque su potencial  $\zeta$  es de  $-67,0 \pm 3,9$  mV.<sup>141</sup> Lo anterior sugiere que las suspensiones del estudio (Ensayo #4, #8 y #9) no fueron lo suficientemente estables.

La inestabilidad de estas soluciones puede deberse a una combinación de varios factores. Al tratarse de soluciones con una mezcla de 3 diferentes componentes, el tamaño de partícula que presenta cada uno puede resultar en la aparición de fuerzas de Van der Waals, cada vez que estas se acercan entre sí. Estas pueden superar las fuerzas de repulsión electrostática, provocando la disminución del potencial  $\zeta$ . Por otro lado, la estabilidad de las partículas hidrófobas se le atribuye al fenómeno de la doble capa eléctrica.<sup>(\*)</sup> La presencia de altas concentraciones de

---

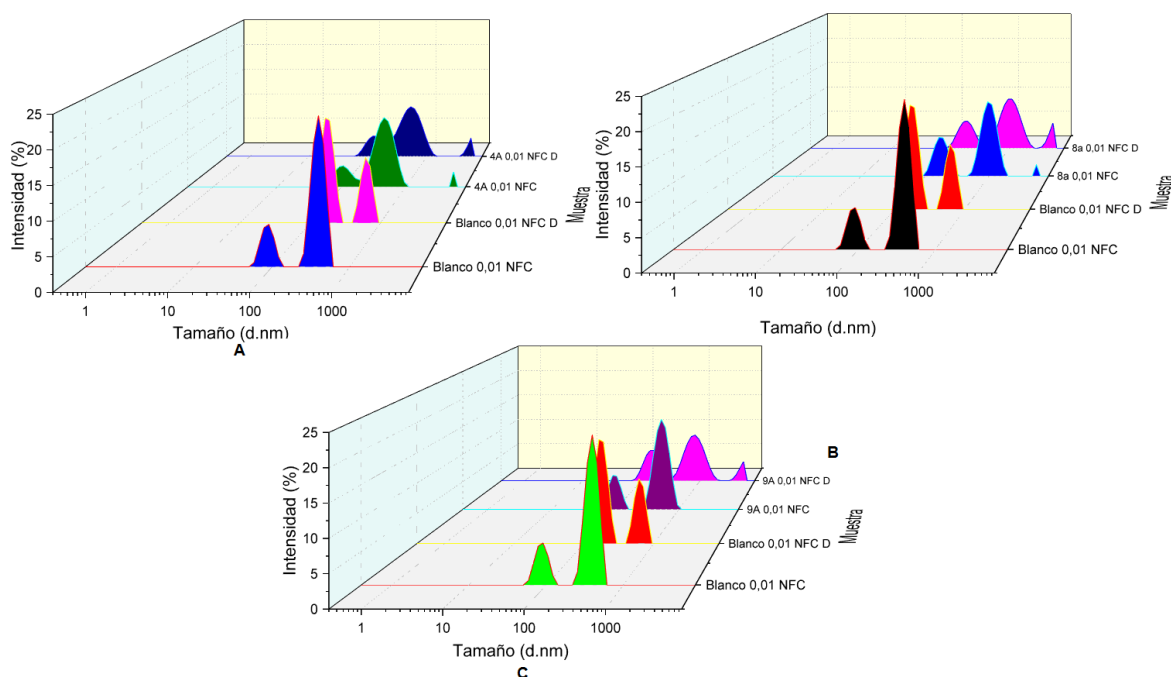
<sup>140</sup> SHI, Chun, et al. Contribution of surface carboxyl of cellulose in the formation mechanism and interfacial catalysis activity of ZnO/cellulose nanocomposites. *Applied Surface Science*. Febrero, 2023. p. 156633. ISSN 0169-4332. DOI: 10.1016/j.apsusc.2023.156633.

<sup>141</sup> MARTINS, D., et al. A dry and fully dispersible bacterial cellulose formulation as a stabilizer for oil-in-water emulsions. *Carbohydrate Polymers*. Febrero, 2020. vol. 230, p. 115657. ISSN 0144-8617. DOI: 10.1016/j.carbpol.2019.115657.

<sup>(\*)</sup>Según la cual, las partículas suspendidas en el agua tienen en su superficie una carga eléctrica negativa que atrae iones de carga opuesta. Formando una capa de lo que se conoce como contraiones que se mantienen cerca de la partícula por las fuerzas electrostáticas. De esta manera se pueden distinguir varias capas

electrolitos en la solución puede reducir la longitud de Debye<sup>(\*\*)</sup>, es decir, cuando la presencia de cationes y aniones es igual, el potencial  $\zeta$  disminuye.<sup>142</sup>

**Figura 25.** Comparación entre los distintos tamaños de partículas determinados (Por Intensidad) en el equipo ZetaSizer [a) Ensayo 4A, b) Ensayo 8A, c) Ensayo 9A] vs Blanco 0,01 NFC



La figura 25 muestra la comparación de los tamaños de partícula de los ensayos #4 (Fig. 25a), #8 (Fig. 25b) y #9 (Fig. 25c); en contraste con una solución de NFCT al 0,01% y su duplicado. Se aprecia que el ensayo #4 (0,6 MCC) presenta tamaños de  $548,4 \pm 220,7$  nm y  $141,9 \pm 42,9$  nm (el tamaño promedio es de 320 nm). Por otro lado, los ensayos #8 y #9, con un tamaño promedio de 472,2 nm y 345,1 nm,

claramente definidas. La superficie de la partícula aparece como un plano de cargas negativas. Los cationes en la solución son atraídos hacia esta superficie y, a medida que aumenta la distancia desde la partícula, la atracción disminuye rápidamente, lo que hace que los iones escapen de la capa de difusión hacia la solución.

(\*\*)Distancia sobre la cual puede ocurrir una separación significativa de carga.

<sup>142</sup> ABASCAL, Laura Pelayo. Influencia de la concentración de nanopartículas de sílice en la estabilidad y desestabilidad de suspensiones de sílice micrométrica. PROYECTO FIN DE CARRERA. [s.l.]: Universidad de Zaragoza, 2013. 80 p.

presentaron una distribución de tamaño más variable; se tienen 2 picos en cada curva, el primero se observa en  $1095\pm 378$  nm (Fig. 25b) y  $851,4\pm 306,0$  nm (Fig 25c). También se observan picos más pequeños alrededor de  $188,4\pm 28,2$  nm (Fig.25b) y  $163,3\pm 33,3$  nm (Fig. 25c). Estas variaciones significativas se explican al analizar la influencia de la CMC sobre los ensayos 4, 8 y 9 (Figura 26).

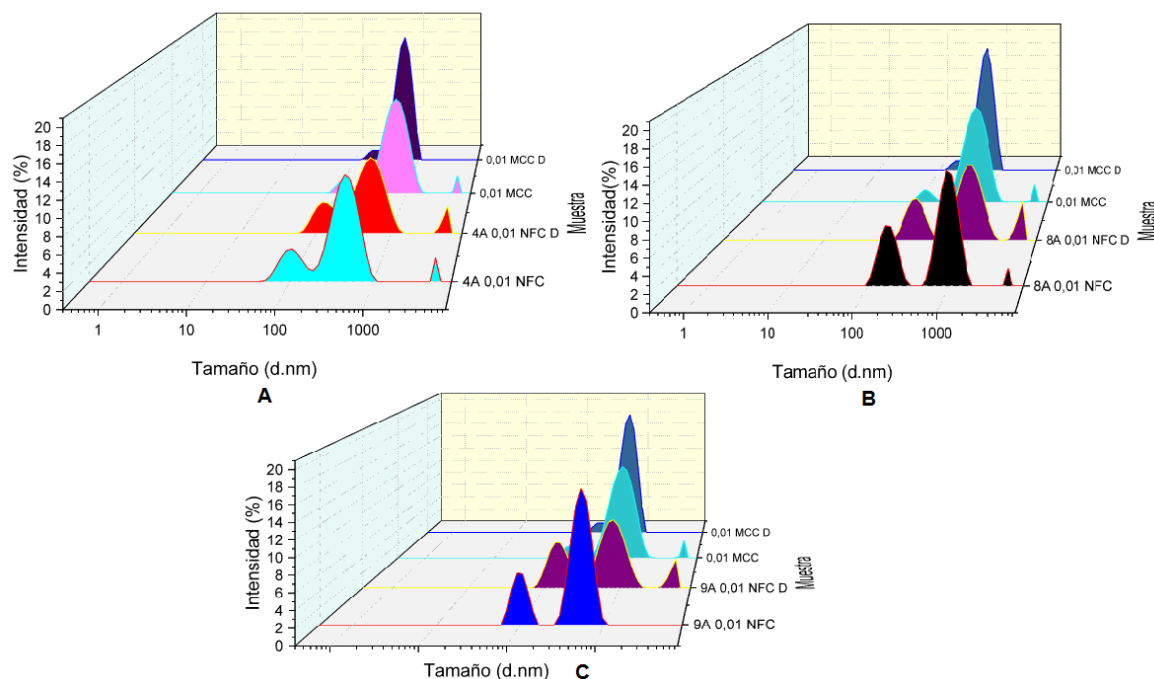
En la figura 26, el tamaño de las partículas de CMC se encuentra entre 100 a 10000 nm de diámetro ( $0,1 \mu\text{m} - 10 \mu\text{m}$ ). Las suspensiones los ensayos #4 y #9 presentan una distribución similar ya que su tamaño promedio de 320 nm y 345 nm, respectivamente. Por otro lado, el tamaño promedio de la CMC es de 879,3 nm y un  $\zeta$  de -23,4 mv, en la curva se observa un pico de gran intensidad (18,6%) que corresponde a un tamaño de partícula de  $588,6\pm 164,2$  nm. Lo que es consistente con Safavi (2019), en donde el tamaño de partícula de la CMC se informó como 503,6 nm mientras el  $\zeta$  era de -16,4 mV.<sup>143</sup> Por otro lado, el efecto de la CMC en las suspensiones se observa con claridad en el pico de menor intensidad (2,5%) de  $5560\pm 214$  nm, que se encuentra en la mayoría de las muestras, y no corresponde al tamaño de partícula exhibido por las Nps-ZnO (Figura 27). Lo anterior significa, que al momento de preparar las suspensiones de todos los ensayos, hubo presentes Micropartículas de CMC. Esto es consistente con estudios previos realizados a celulosa microfibrilada en donde los aglomerados de CMC presentan un tamaño de  $6,7 \mu\text{m}$  y la NFC un tamaño de 977 nm.<sup>144</sup>

---

<sup>143</sup> SAFAVI-MIRMAHALLEH, Seyedeh-Arefeh; SALAMI-KALAJAHI, Mehdi y ROGHANI-MAMAQANI, Hossein. Effect of surface chemistry and content of nanocrystalline cellulose on removal of methylene blue from wastewater by poly(acrylic acid)/nanocrystalline cellulose nanocomposite hydrogels. *Cellulose*. 9, mayo, 2019. vol. 26, no. 9, p. 5603-5619. ISSN 1572-882X. DOI: 10.1007/s10570-019-02490-1.

<sup>144</sup> DIMIC-MISIC, K., PUISTO, A., Gane, P. et al. Se proporciona el papel del hinchamiento de MFC/NFC en el comportamiento reológico y la deshidratación de alta consistencia. *Celulosa* 20 , 2847–2861 (2013). <https://doi-org.bibliotecavirtual.uis.edu.co/10.1007/s10570-0130076-3>

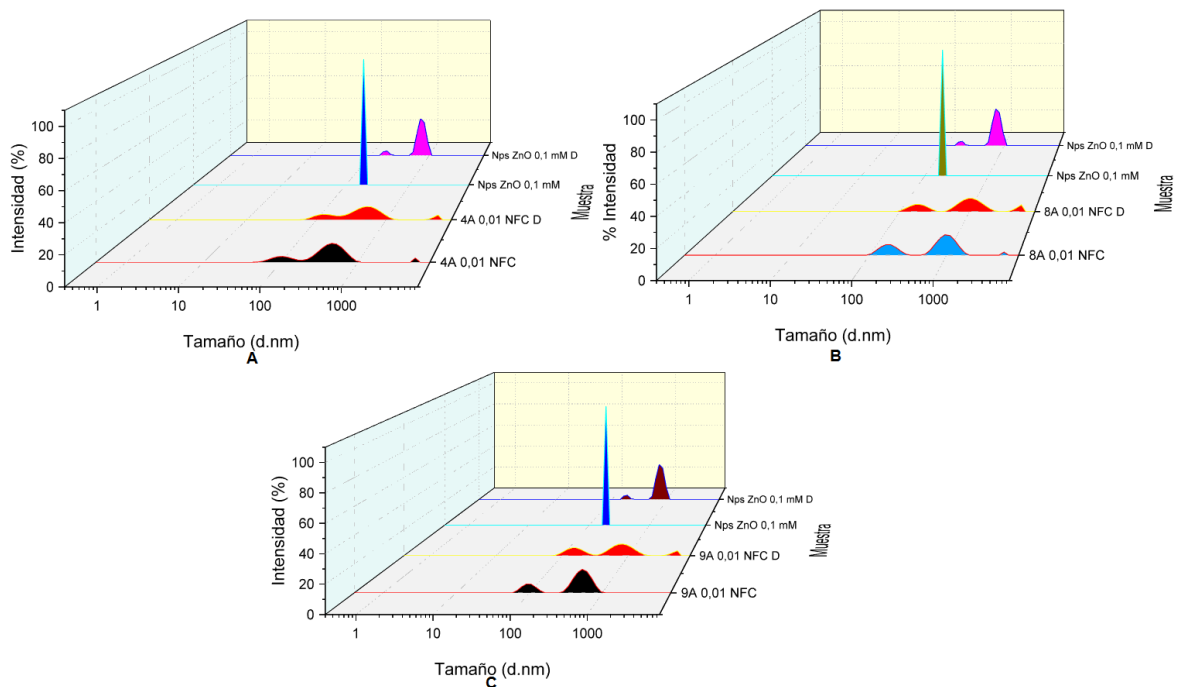
**Figura 26.** Comparación entre los distintos tamaños de partículas determinados (Por Intensidad) en el equipo ZetaSizer [a) Ensayo 4A, b) Ensayo 8A, c) Ensayo 9A] vs Blanco 0,01 MCC



Finalmente, la distribución de tamaño de las Nps-ZnO (Figura 27) fue de  $751,5 \pm 111,0$  nm, aunque, su duplicado presenta un tamaño de partícula de 190,1 nm que corresponde al pico de mayor intensidad (100%). A comparación de los duplicados de los ensayos #4 y #8, en la figura 29, (alrededor de  $475 \pm 160,6$  nm y  $1095 \pm 379$  nm, respectivamente) que presentan una menor intensidad (inferior al 10%). Por otro lado, el ensayo #9 presenta características cercanas a las Nps-ZnO, es decir, se han obtenido nanopartículas de gran tamaño de ZnO en un 30% (Nps-ZnO D), que se acercan a la distribución del ensayo 9 (Figura 27c). Posiblemente porque este ensayo tiene una gran cantidad de NPs-ZnO. Sin embargo, estos resultados no son generales a todas las nanopartículas de ZnO. Se ha reportado que las nanopartículas comerciales de ZnO presentan tamaños de partícula entre 100 y 200 nm; lo que implica que las Nps-ZnO que se sintetizaron a partir del

esquema expresado en la sección 1.4 son en realidad un conjunto de Micropartículas y Nanopartículas.<sup>145</sup>

**Figura 27.** Comparación entre los distintos tamaños de partículas determinados (Por Intensidad) en el equipo ZetaSizer [a) Ensayo 4A, b) Ensayo 8A, c) Ensayo 9A] vs Nps-ZnO 0,1 Mm

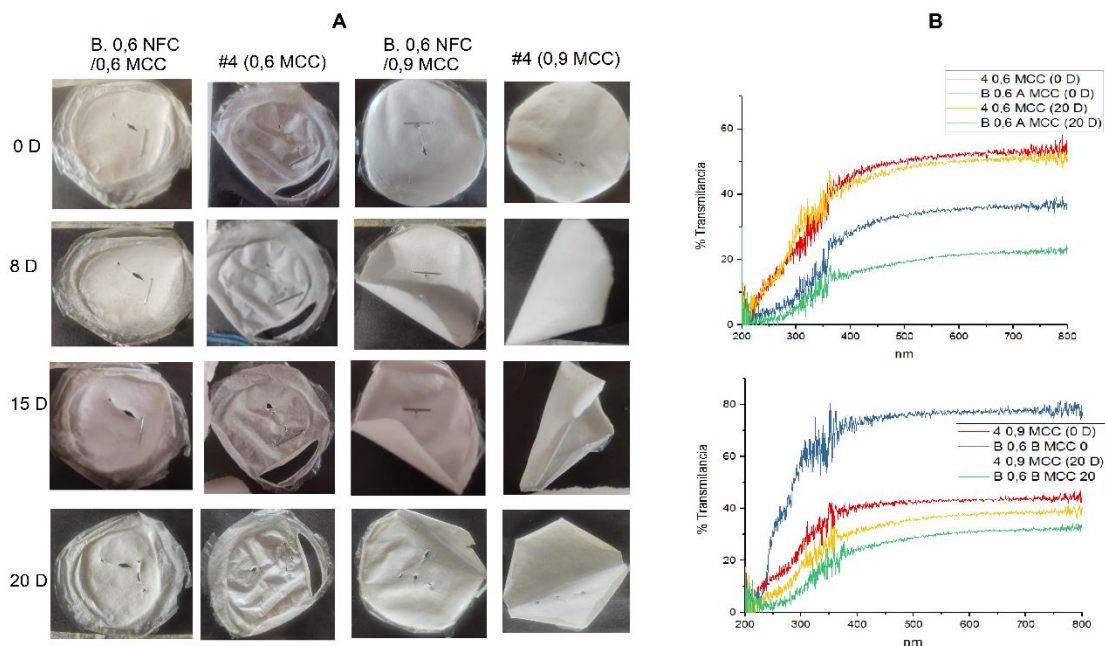


#### 4.3.3 Pruebas de Sol NFCT/NPs-ZnO/MCC

Para estudiar los efectos de opacidad de la CMC, mencionadas en la sección 3.4; se realizaron pruebas de Sol, exponiendo los nanopapeles a la luz Solar durante 20 días consecutivos. Con el fin de estudiar como varía la Transparencia óptica de la muestra, se observan los espectros de transmitancia de los nanopapeles sintetizados con CMC/Nps-ZnO. Se hizo un estudio fotográfico en las figuras 28, 29 y 30.

<sup>145</sup> LIU, WS, et al. El efecto de los cationes en la agregación de una suspensión comercial de nanopartículas de ZnO. J Nanopart Res 14 , 1259 (2012). <https://doi-org.bibliotecavirtual.uis.edu.co/10.1007/s11051-012-1259-9>

**Figura 28.** Resultados de: A) Estudio fotográfico (20 D). B) Espectros de Transmitancia [Antes vs Después] de los nanopapeles de NFCT/Nps-ZnO/MCC (0,6% NFCT)



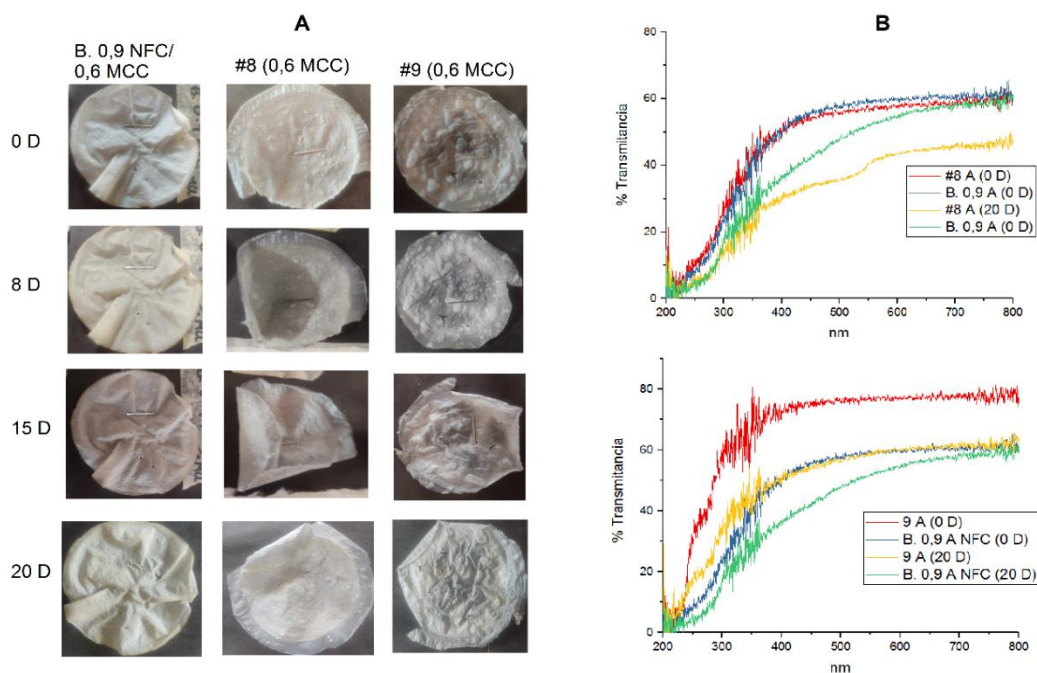
Se tienen materiales más opacos que contienen MCC (0,6% y 0,9%), representados en las figuras 28-30 y refieren %Transmitancia en un rango de 25% a 70%. Los porcentajes mínimos corresponden a nanopapeles con una concentración de MCC de 0,9%, en donde CMC se dispersó uniformemente en la superficie de la película. Como es el caso de los ensayos #8 y #9 para la misma concentración (Ver Figuras 29 y 30). En referencia a estos resultados, se realizó un estudio por medio del cual se sintetizaron materiales All-Cellulose, empleando para este fin Celulosa Microcristalina. En este caso particular, las transmitancias rondaban los 70-90% para los 3 casos estudiados<sup>146</sup> (\*). La gran diferencia en la transparencia óptica en estos casos puede ser una consecuencia del proceso empleado en el estudio, en donde se les hizo tratamiento con LiCl/DMAc. Al utilizarse como solvente ocurre una

<sup>146</sup> W. GINDL, J. KECKES, All-cellulose nanocomposite, Polymer, Volume 46, Issue 23, 2005, Pages 10221-10225, ISSN 0032-3861, <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.08.040>

(\*) Los 3 casos estudiados se refieren a films de NFC a los que se les agregó distintas cantidades de MCC: 2 g (Caso A), 3 g (Caso B) y 4 g (Caso C).

ruptura parcial de los enlaces de hidrógeno de la celulosa, mejorando la dispersión de la CMC.<sup>147</sup>

**Figura 29.** Resultados de: A) Estudio fotográfico (20 D). B) Espectros de Transmitancia [Antes vs Después] de los nanopapeles de NFCT/Nps-ZnO/MCC (0,9% NFCT), al 0,6 MCC

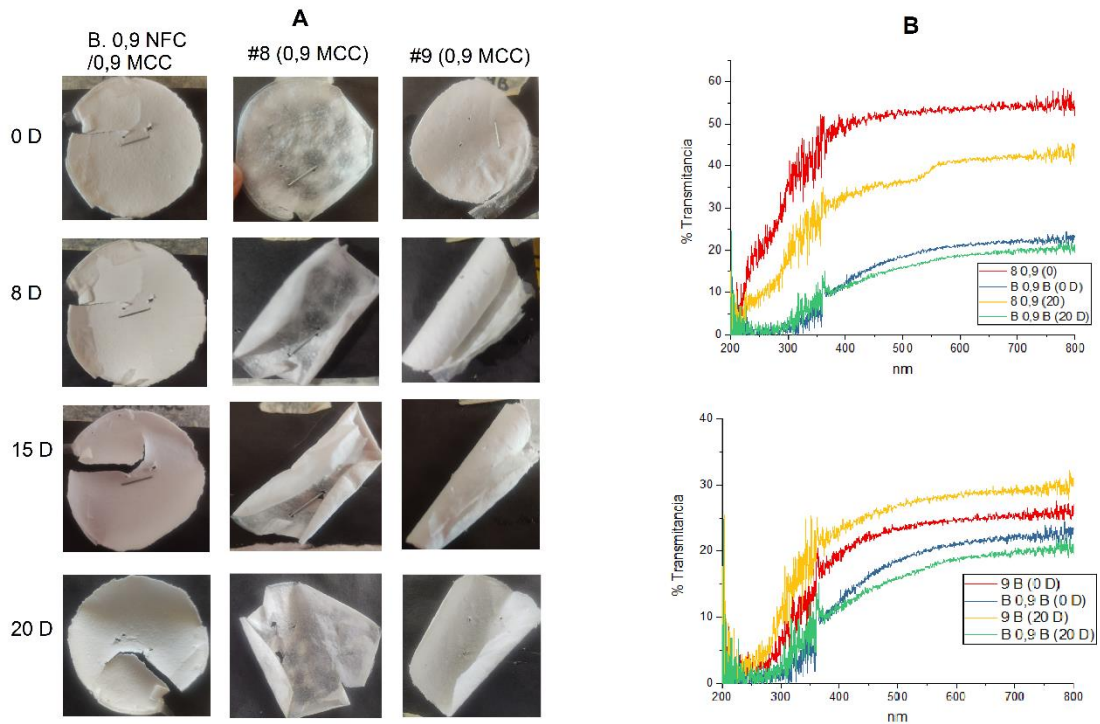


Durante el estudio fotográfico, mostrado en la Figuras 28-30, los nanopapeles sintetizados a partir de raquis de palma, nanopartículas de ZnO y CMC conservan su apariencia aunque el material se haya encogido un poco. Al mismo tiempo, aquellos materiales que NO contienen NPs de ZnO son más transparentes esto hace que no haya cambios llamativos en sus espectros de transmitancia, pero si en su superficie, haciéndolos más quebradizos y amarilleándolos de a poco con el pasar de los días. En general, la radiación solar puede calentar un material, lo que puede afectar su transmitancia térmica. Por otro lado, los materiales más opacos bloquean mucho mejor la radiación solar, esto explica porque, en la Figura 30 los nanopapeles con CMC que presentaron mayor opacidad cambiaron notoriamente,

<sup>147</sup> RÖDER, T., et al. Solutions of cellulose in N , N -dimethylacetamide/lithium chloride studied by light scattering methods. Polymer . Julio, 2001. vol. 42, no. 16, p. 6765-6773. ISSN 0032-3861. DOI: 10.1016/s0032-3861(01)00170-7.

ya que el poder de penetración de la radiación UVA [320-400 nm] es bastante significativo y puede causar la degradación de la nanocelulosa.

**Figura 30.** Resultados de: A) Estudio fotográfico (20 D). B) Espectros de Transmitancia [Antes vs Después] de los nanopapeles de NFCT/Nps-ZnO/MCC (0,9% NFCT), al 0,9 MCC



Al comparar los espectros de transmitancia de las figuras 28 y 29, se observa que las películas o los filtros hechos únicamente con raquis de palma sin ningún agregado (Blanco 0,9 NFC) presenta una transmitancia del 80%, a diferencia de los Blancos que contenían diferentes cantidades de MCC (0,6 y 0,9%), cuyas transparencias oscilan entre 60% y 25%. Finalmente, los ensayos con MCC y NPs presentan cambios significativos en comparación con sus predecesores, aumentando notablemente la opacidad en ambos casos (0,6 MCC y 0,9 MCC) como se puede observar al estudiar las figuras 29 y 30, en donde son estos ensayos los que presentan mayor amarilleamiento.

## CONCLUSIONES

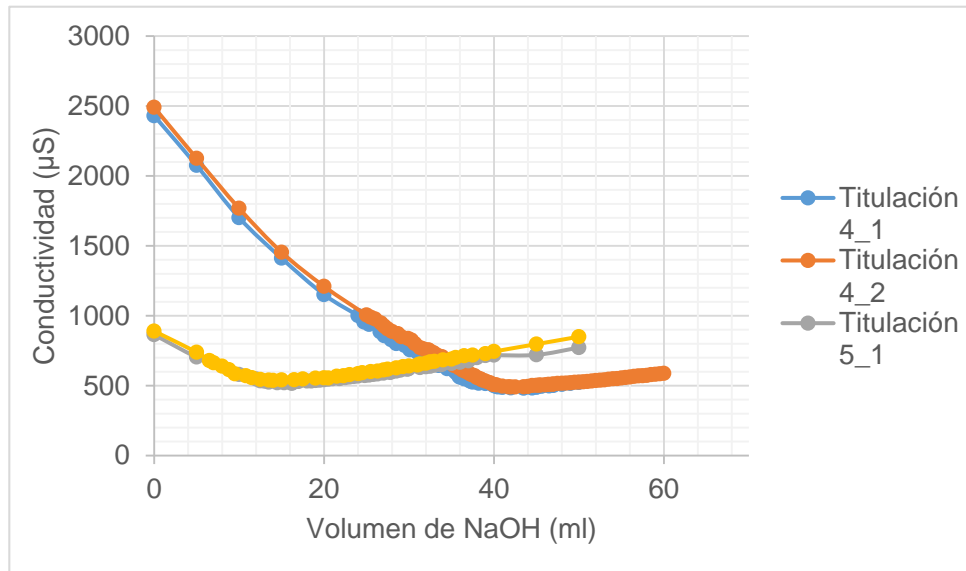
- Los residuos de la palma aceitera como el raquis se usaron satisfactoriamente en la síntesis de NFCT mediante el método de oxidación con TEMPO con un rendimiento de reacción promedio de 55,7%. Las imágenes SEM de la nanocelulosa oxidada mostraron un presencia de SiO<sub>2</sub>. Se determinó que la concentración óptima de NFCT para que pueda soportar la incorporación de nanopartículas de óxidos de Zinc debe ser superior a 0,5% de nanocelulosa.
- Las Imágenes SEM de los Blancos de 0,6%, 0,9% y los correspondientes ensayos #4 y #9 mostraron una diferencia significativa, ya que las Nps-ZnO que contenían los ensayos formaban un recubrimiento sobre la superficie de las fibras. Este recubrimiento tuvo sus ventajas sobre la NFCT como una mejora en cuanto a la cantidad de deformación mecánica que puede soportar en comparación con su contraparte SIN Nps-ZnO. Esto se debe principalmente a las interacciones NP-Polímero que forman telepuentes a través de la superficie, provocando mayor tenacidad. Sin embargo, el nanopapel SIN Nps-ZnO sigue presentando mayor módulo de elasticidad (465,796 MPa), aunque no pueda soportar mayores deformaciones. La mayor cantidad de Nps-ZnO en la superficie del Ensayo #8 condujo a que este nanopapel presentara mayor módulo de Young (127,218 MPa) en relación a los demás ensayos con NPs.
- El agregado de la microcelulosa tuvo un efecto negativo en los ensayos de tensión de los nanopapeles resultantes, esto puede ser consecuencia de microporosidades en la superficie del material. Como se probaron nanopapeles con la misma concentración de microcelulosa (0,6%) estos efectos negativos no fueron tan notorios sino más bien constantes en los ensayos #4 y #8 en sus módulos de Young (36,457 MPa y 36,119 MPa, respectivamente). Siendo el ensayo #9 el que presentara mayor módulo de Young (43,379), probablemente se deba a que la estructura de la NFC de 0,9% permitió mayor dispersión de la MCC en el nanopapel.
- Las nanopartículas de ZnO permitieron que los nanopapeles conservaran parte de su transparencia óptica después de su exposición al sol; principalmente

en los ensayos que no contenían MCC (sobre todo el ensayo #8, con una transmitancia del 80%), ya que esta ocasionó un amarilleamiento en los nanopapeles, a excepción de los ensayos #9 y #4 (con ambas concentraciones de MCC) donde se conservaron transmitancias entre 40-50%. Con lo anterior, y los resultados del análisis de tensión se puede inferir que el nanopapel con la combinación del ensayo #9 al 0,6% MCC presenta propiedades superiores en comparación con los otros nanopapeles.

## **ANEXOS**



### Titulación de 3 h

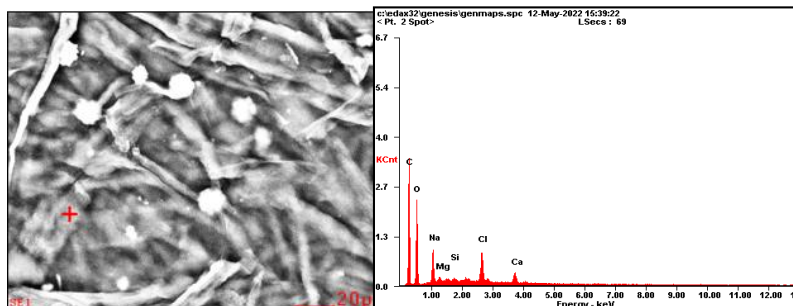


Contenido de carboxilato

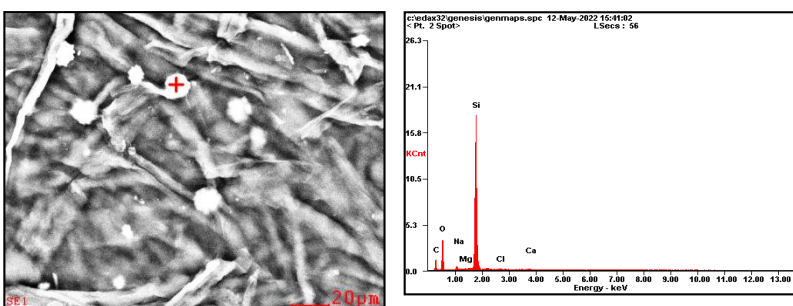
Fecha	Muestra	NaOH Inicial	NaOH Final	DV	[NaOH]	Masa	DO	mmol COOH/g cellulose	Desviación DO	Desviación COOH/ Cellulose	T. RXN
		[L]	[L]	[L]	[M]	[g]					
MAR-22	TOCN-1_1	0,0612	0,0666	0,0054	0,011	0,05	0,2011	1,188	0,00243	0,0139	2 h
MAR-22	TOCN-1_2	0,0627	0,068	0,0053	0,011	0,05	0,1972	1,166			
MAY-22	TOCN-2	0,0791	0,085	0,0059	0,0101	0,05	0,2017	1,1918			
OCT-22	TOCN-3_1	0,0403	0,0459	0,0056	0,0105	0,05	0,1989	1,176	0,01301	0,0742	2h, 15 min
OCT-22	TOCN-3_2	0,0401	0,0452	0,0051	0,0105	0,05	0,1805	1,071			
DIC-22	TOCN-4_1	0,0405	0,047	0,0065	0,01	0,05	0,2209	1,3	0,020	0,1131	3h, 25 min
DIC-22	TOCN-4_2	0,0417	0,049	0,0073	0,01	0,05	0,2496	1,46			
JUL-23	TOCN-5_1	0,0125	0,018	0,0055	0,011	0,05	0,2049	1,21	0,0082	0,049	3 h
JUL-23	TOCN-5_2	0,0123	0,0175	0,0052	0,011	0,05	0,1933	1,144			

## Anexo B. Análisis Elemental por EDS

NFC (1,7%)

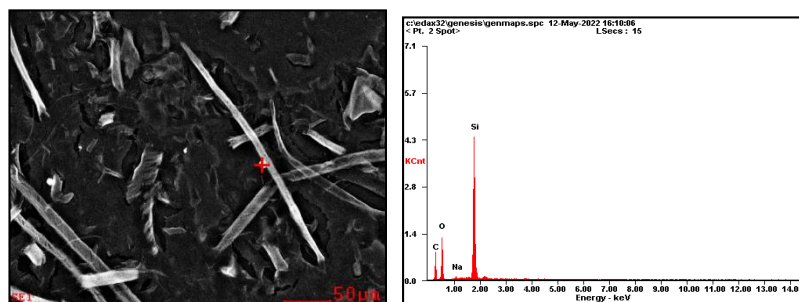


Element	Wt%	At%
CK	51.07	60.46
OK	37.71	33.52
NaK	06.42	03.97
MgK	00.75	00.44
SiK	00.28	00.14
ClK	02.66	01.07
CaK	01.11	00.39
Matrix	Correction	ZAF

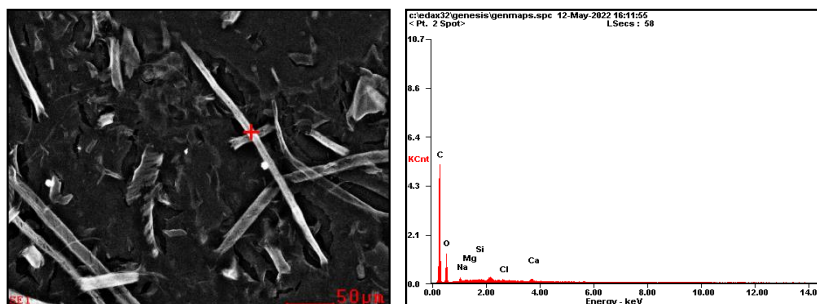


Element	Wt%	At%
CK	30.75	43.13
OK	33.53	35.31
NaK	01.39	01.02
MgK	00.14	00.10
SiK	33.70	20.22
ClK	00.30	00.14
CaK	00.18	00.08
Matrix	Correction	ZAF

NFC (0,6%)

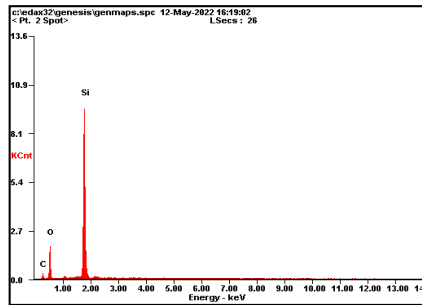
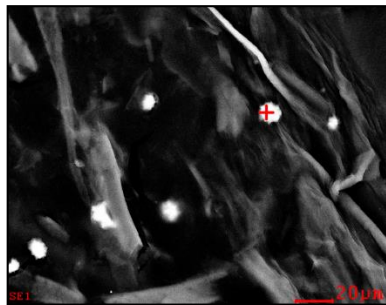


Element	Wt%	At%
CK	38.92	50.61
OK	36.52	35.65
NaK	00.75	00.51
SiK	23.81	13.24
Matrix	Correction	ZAF

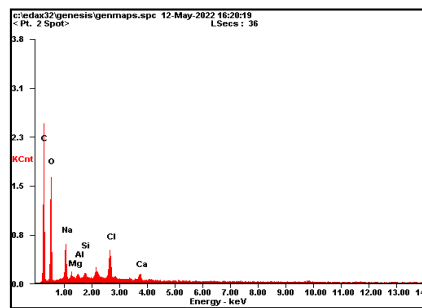
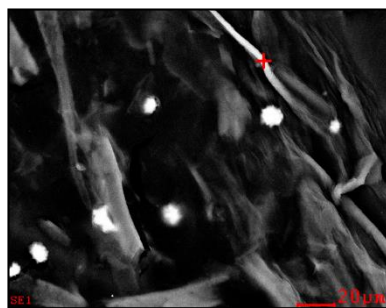


Element	Wt%	At%
CK	66.71	73.37
OK	30.65	25.31
NaK	01.44	00.83
MgK	00.32	00.17
SiK	00.15	00.07
ClK	00.20	00.07
CaK	00.54	00.18
Matrix	Correction	ZAF

NFC (0,9%)

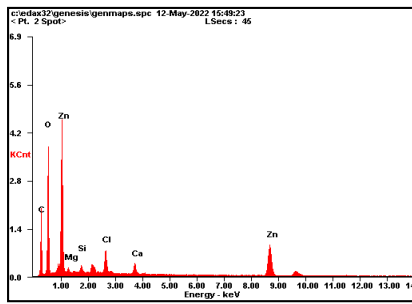
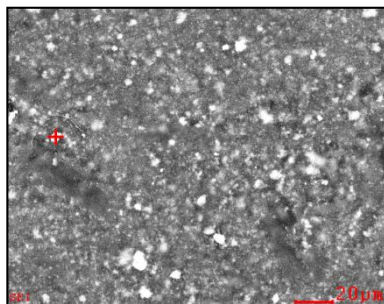


Element	Wt%	At%
CK	18.73	28.45
OK	38.24	43.61
SiK	43.02	27.94
Matrix	Correction	ZAF

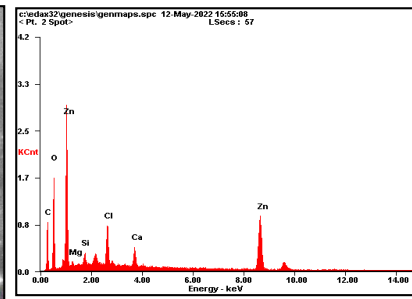
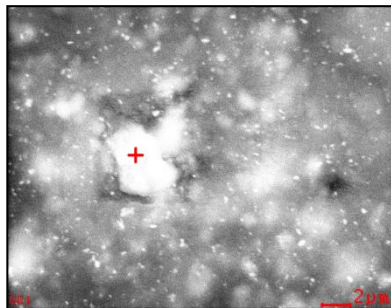


Element	Wt%	At%
CK	49.65	58.83
OK	39.62	35.25
NaK	06.32	03.91
MgK	00.78	00.46
AlK	00.53	00.28
SiK	00.47	00.24
ClK	02.02	00.81
CaK	00.60	00.21
Matrix	Correction	ZAF

#### Ensayo #4

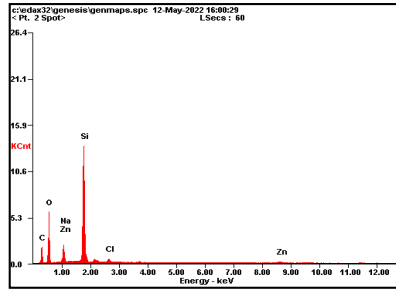
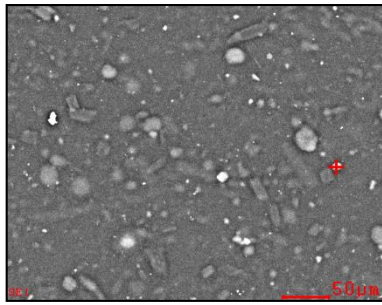


Element	Wt%	At%
CK	33.42	45.63
OK	46.97	48.14
MgK	00.92	00.62
SiK	00.90	00.52
ClK	02.14	00.99
CaK	01.06	00.44
ZnK	14.59	03.66
Matrix	Correction	ZAF

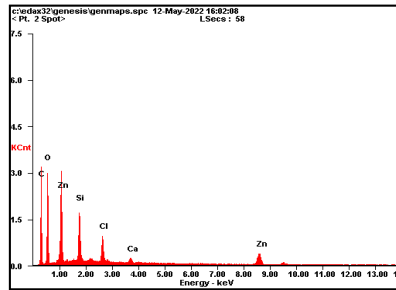
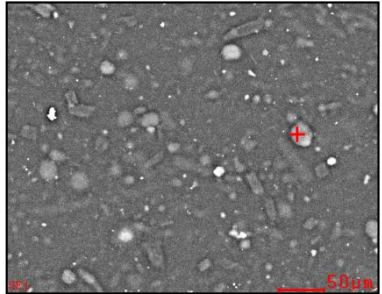


Element	Wt%	At%
CK	31.88	48.07
OK	36.00	40.75
MgK	00.88	00.65
SiK	01.62	01.05
ClK	04.09	02.09
CaK	01.85	00.83
ZnK	23.68	06.56
Matrix	Correction	ZAF

#### Ensayo #9



Element	Wt%	At%
<i>CK</i>	30.18	41.52
<i>OK</i>	38.89	40.16
<i>NaK</i>	05.48	03.94
<i>SiK</i>	23.15	13.62
<i>ClK</i>	00.85	00.40
<i>ZnK</i>	01.44	00.36
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF



Element	Wt%	At%
<i>CK</i>	45.83	56.98
<i>OK</i>	40.44	37.75
<i>SiK</i>	05.23	02.78
<i>ClK</i>	02.43	01.02
<i>CaK</i>	00.54	00.20
<i>ZnK</i>	05.53	01.26
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF

### Anexo C. Relación %p/p entre ZnO y TOCN de los nanopapeles

Se utilizó Acetato de Zinc en presencia de NaOH para sintetizar las NPs-ZnO in-situ. Según la reacción mostrada en la sección 1.4.2, se utilizó Acetato de Zinc en solución (agua) y una sln de 1 ml de NaOH (1 M). Para asegurar la formación de las Nps-ZnO se utilizó el sonicador de punta durante 20 min, en una forma más resumida de la reacción mostrada en 1.4.2. Con el fin de comparar los resultados de transmitancia obtenidos con los observados por otros autores, se realizó una tabla acerca de la relación %p/p de ZnO/TOCN de la siguiente manera:

Muestra	Relación ZnO/TOCN (%p/p)		Masa TOCN		Masa ZnO	
	Con MCC	Sin MCC	Con MCC	Sin MCC	Con MCC	Sin MCC
#4	0,30	0,30	7,41	12,22	0,022	0,037
#8	0,39	0,49	9,44	11,11	0,037	0,055
#9	0,20	0,20	11,11	18,33	0,022	0,037

Lo anterior se realizó mediante el siguiente proceso matemático,

- ✚ Concentración de la TOCN empleada,  $C=2,43\%$
- ✚ Concentración requerida para cada ensayo,  $C'=0,6$  y  $C''=0,9$
- ✚ Volumen empleado en cada ensayo  $V_4 = 33$  ml,  $V_8 = 25$  ml,  $V_9 = 33$  ml
- ✚ Volumen requerido de C,

$$Vr = \frac{(C')(V_{C'})}{C}$$

- ✚ Concentración de Nps,  $C'''=10$  mM
- ✚ Volumen Nps,  $V_4' = 17$  ml,  $V_8' = 25$  ml,  $V_9' = 17$  ml
- ✚ Densidad de la TOCN=1,5 g/ml y PM=219,5 g/mol

$$M_{TOCN} = Vr * d; M_{Nps} = PM * molZnO$$

- ✚ Para los ensayos con MCC, se siguió el mismo procedimiento.

## REFERENCIAS

ABASCAL, Laura Pelayo. Influencia de la concentración de nanopartículas de sílice en la estabilidad y desestabilidad de suspensiones de sílice micrométrica. PROYECTO FIN DE CARRERA. [s.l.]: Universidad de Zaragoza, 2013. 80 p.

ABOUZEID, Ragab E., et al. Current State and New Trends in the Use of Cellulose Nanomaterials for Wastewater Treatment. *Biomacromolecules*. 18, julio, 2018. vol. 20, no. 2, p. 573-597. ISSN 1526-4602. DOI: 10.1021/acs.biomac.8b00839.

ACADEMIA LAB. Fibra de celulosa. Home | AcademiaLab Enciclopedia [página web]. [Consultado el 12, marzo, 2024]. Disponible en Internet: <https://academia-lab.com/enciclopedia/fibra-de-celulosa/>

AFSHARPOUR, Maryam y IMANI, Saleh. Preventive protection of paper works by using nanocomposite coating of zinc oxide. *Journal of Cultural Heritage*. Mayo, 2017. vol. 25, p. 142-148. ISSN 1296-2074. DOI: 10.1016/j.culher.2016.12.007.

ALAM, Mohammad Asif, et al. Effects of SiO<sub>2</sub> and ZnO Nanoparticles on Epoxy Coatings and Its Performance Investigation Using Thermal and Nanoindentation Technique. *Polymers*. 6, mayo, 2021. vol. 13, no. 9, p. 1490. ISSN 2073-4360. DOI: 10.3390/polym13091490.

ARENCIBIA-PARDO, Francisco Raúl; PEÑA-RODRÍGUEZ, Belisario y GOYENECHÉ-ROSAS, José Fabián. La fabricación del papel de cáñamo: eco alternativa sostenible en zonas de alta vulnerabilidad. *Mundo FESC* 2020. vol. 10, no. 19, p. 70. ISSN 2216-0353. Disponible: <https://www.fesc.edu.co/Revistas/OJS/index.php/mundofesc/article/view/511>.

ARREDONDO-SANTOYO, Marina y VÁZQUEZ-MARRUFO, Gerardo. Pared celular de las plantas: Función, estructura y aplicaciones. En: *SaberMas*. 2018. vol. 383, no. 38, p. 27-30. ISSN 2007-7041.

ASGARPOUR KHANSARY, Milad, et al. A molecular scale analysis of TEMPO-oxidation of native cellulose molecules. *Heliyon*. Diciembre, 2020. vol. 6, no. 12, p. e05776. ISSN 2405-8440. DOI: 10.1016/j.heliyon.2020.e05776.

Bajpai, Patima. *Biermann's Handbook of Pulp and Paper: Volume 1: Raw Material and Pulp Making*. (2018) 3rd Edition. Editor Elsevier. ISBN: 9780128142417

BAJPAI, Patima. *Brief Description of the Pulp and Papermaking Process*. *Biotechnology for Pulp and Paper Processing*. Springer, Singapore. (2018) DOI: 10.1007/978-981-10-7853-8\_2

BANGAR, Sneha Punia, et al. Microcrystalline cellulose for active food packaging applications: A review. *En: Food Packaging and Shelf Life [en línea]*. Abril, 2023. vol. 36, p. 101048. ISSN 2214-2894. DOI: 10.1016/j.fpsl.2023.101048.

BOLUK, Y., Danumah, C. Analysis of cellulose nanocrystal rod lengths by dynamic light scattering and electron microscopy. *J Nanopart Res* 16, 2174 (2014). <https://doi.org/10.1007/s11051-013-2174-4>

CÁCERES GELVEZ, Esteban Felipe y PRADA BOTIA, Gaudy Carolina. Evaluation of recycling options for strengthening the circular economy in Norte de Santander. *BISTUA REVISTA DE LA FACULTAD DE CIENCIAS BASICAS*. 16, agosto, 2019. vol. 17, no. 2, p. 144. DOI:10.24054/01204211.v2.n2.2019.3531

CHEN, Feng, et al. Unidirectional All-Cellulose Composites from Flax via Controlled Impregnation with Ionic Liquid. *Polymers*. 28, abril, 2020. vol. 12, no. 5, # 1010. ISSN 2073-4360. DOI: 10.3390/polym12051010.

CHERNYAEV, Alexander. Enberg, Erik. *The Use of Microcellulose in Papermaking [en línea]*. Bachelor's thesis. Tampere, Finlandia: Tampere University of Applied Science, 2015. 63 p. Disponible en CORE: <https://core.ac.uk/download/pdf/38125312.pdf>

CONCHA VÁSQUEZ, Luis Eduardo, et al. Estudio técnico para la producción de papel derivado del cáñamo de uso industrial en el Valle del Cauca. *Revista*

Inventum. 2022. vol. 17, no. 33, p. 83-97. ISSN 1909-2520. DOI:10.26620/uniminuto.inventum.17.33.2022.83-97

CONNOR, N. ¿Qué es la deformación? Definición. Material Properties. (2021, Agosto 31) <https://material-properties.org/es/que-es-la-deformacion-definicion>

DE LIEDEKERKE, Marcel. "2.3. Zinc Oxide (Zinc White): Pigments, Inorganic, 1" in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, (2006), Wiley-VCH, Weinheim. DOI: 10.1002/14356007.a20\_243.pub2

DELGADO-AGUILAR, M., Recas, E., Puig, J., Arbat, G., Pereira, M., Vilaseca, F., & Mutjé, P. Aplicación de celulosa nanofibrilada, en masa y superficie, a la pulpa mecánica de muela de piedra: una sólida alternativa al tratamiento clásico de refinado. Maderas Ciencia y Tecnología, 2015. ahead, 0–0. <https://doi.org/10.4067/s0718-221x2015005000028>

DIMIC-MISIC, K., PUISTO, A., Gane, P. et al. Se proporciona el papel del hinchamiento de MFC/NFC en el comportamiento reológico y la deshidratación de alta consistencia. Celulosa 20, 2847–2861 (2013). <https://doi-org.bibliotecavirtual.uis.edu.co/10.1007/s10570-0130076-3>

DISPERSIÓN DE NANOMATERIALES - Applynano Solutions [Anónimo]. Applynano Solutions [página web]. [Consultado el 21, febrero, 2024]. Disponible en Internet: <<https://applynano.com/dispersion-de-nanomateriales/>>.

EL 68% de la materia prima para fabricar papel en Colombia viene de fibras recicladas [Anónimo]. ANDI - Inicio [página web]. (2023). [Consultado el 18, enero, 2024]. Disponible en Internet: <https://www.andi.com.co/Home/Noticia/17429-el-68-de-la-materia-prima-para-fabricar>

EL SILICIO, elemento fundamental en los cultivos vegetales | AEPJP [Anónimo]. AEPJP [página web] 2022. [Consultado el 11, enero, 2024]. Disponible en Internet: <https://www.aepjp.es/el-silicio-elemento-fundamental-en-los-cultivos-vegetales/>

EL-FEKY, Osama M., et al. Use of ZnO nanoparticles for protecting oil paintings on paper support against dirt, fungal attack, and UV aging. Journal of Cultural Heritage.

Marzo, 2014. vol. 15, no. 2, p. 165-172. ISSN 1296-2074. DOI: 10.1016/j.culher.2013.01.012.

FAN, H. et al. Photodegradation of cellulose under UV light catalysed by TiO<sub>2</sub>. Journal of chemical technology & Biotechnology, (2011) 86(8), 1107-1112.

FAROOQ, Amjad, et al. Cellulose from sources to nanocellulose and an overview of synthesis and properties of nanocellulose/zinc oxide nanocomposite materials. International Journal of Biological Macromolecules. Julio, 2020. vol. 154, p. 1050-1073. ISSN 0141-8130. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2020.03.163.

FEI, GUIQIANG. et al. Fabrication of Bacterial Cellulose/Polyaniline Nanocomposite Paper with Excellent Conductivity, Strength, and Flexibility. ACS Sustainable Chemistry & Engineering 2019 7 (9), 8215-8225 DOI: 10.1021/acssuschemeng.8b06306

FENGEL, DIETRICH, & WEGENER, GERD. Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions. De Gruyter, Inc. Capítulo 4. Cellulose. (1983) Disponible: <https://ebookcentral.proquest.com/lib/bibliouisebooks/detail.action?docID=3042458>

FERRER, et al. Valorization of residual Empty Palm Fruit Bunch Fibers (EPFBF) by microfluidization: Production of nanofibrillated cellulose and EPFBF nanopaper, Bioresource Technology, Volume 125, Pages 249-255, ISSN 0960-8524. (2012) DOI: 10.1016/j.biortech.2012.08.108.

GINEBREDA, A. et al. Additives in the Paper Industry. In: Bilitewski, B., Darbra, R., Barceló, D. (eds) Global Risk-Based Management of Chemical Additives I. The Handbook of Environmental Chemistry (2011)., vol 18. Springer, Berlin, Heidelberg. DOI: 10.1007/698\_2011\_109

GONZÁLEZ-GONZÁLEZ, Andrés, et al. Spatial-temporal dynamics of deforestation and its drivers indicate need for locally-adapted environmental governance in Colombia. Ecological Indicators. Julio, 2021. vol. 126, p. 107695. ISSN 1470-160X.. DOI: 10.1016/j.ecolind.2021.107695.

HABIBI, Y., Chanzy, H. & Vignon, M.R. TEMPO-mediated surface oxidation of cellulose whiskers. *Cellulose* 13, 679–687 (2006). <https://doi.org/10.1007/s10570-006-9075-y>

HAILE, A., Gebino, G., Tesfaye, T. et al. Utilization of non-wood biomass for pulp manufacturing in paper industry: case of Ethiopia. *Biomass Conv. Bioref.* 13, 7441–7459 (2023). DOI: 10.1007/s13399-021-01424-x

HIGUERA, E. D. L. Síntesis In-Situ Y Caracterización De Nanopartículas De Óxido De Zinc (Zno) Sobre Fibras De Figue Y Su Aplicación En La Degradación De Contaminantes En Aguas. Universidad Industrial de Santander. (2013). Pp 55

HUANG, Wenyi. NANOPAPERS From Nanochemistry and Nanomanufacturing to Advanced Applications. Capítulo 5: Celulose Nanopapers. (2018) DOI: 10.1016/C2016-0-00142-0

INTASIT, Rawitsara; YEESANG, Jarucha y CHEIRSILP, Benjamas. Biological Pretreatment of Empty Fruit Bunch (EFB) Using Oleaginous *Aspergillus tubingensis* TSIP9. *Journal of Water and Environment Technology*. 2019. vol. 17, no. 4, p. 244-250. ISSN 1348-2165. DOI: 10.2965/jwet.18-054

International Organization for Standardization. Papel y cartón - Determinación de las propiedades de tracción Parte 2. ISO 1924-2:2008. [en línea]. 2009

International Organization for Standardization. Particle Size Analysis – Dynamic Light Scattering (DLS). ISO 22412:2017. [en línea]. 2017

ISLAS-HERNANDEZ, J. J.; GONZALEZ-SOTO, R. A. y GUZMAN-OZUNA, S. Nanofibras de celulosa obtenidas a partir de residuos de plátano macho y su aplicación como reforzamiento de películas biodegradables. En: INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO EN CIENCIA Y TECNOLOGÍA DE ALIMENTOS. 2020. vol. 5, p. 681-686. ISSN 2448-7503.

ISMAIL, Faris Syahiran, et al. Physical and Mechanical Properties of Paper Made from Beaten Empty Fruit Bunch Fiber Incorporated with Microcrystalline Cellulose.

Journal of Natural Fibers. 2, julio, 2020. p. 1-13. ISSN 1544-046X. DOI: 10.1080/15440478.2020.1779896.

ISOGAI, Akira; SAITO, Tsuguyuki y FUKUZUMI, Hayaka. TEMPO-oxidized cellulose nanofibers. Nanoscale. 2011. vol. 3, no. 1, p. 71-85. ISSN 2040-3372. DOI: 10.1039/c0nr00583e.

ITO, Hiroaki, et al. Cellulose nanofiber nanocomposites with aligned silver nanoparticles. Nanocomposites. 2, octubre, 2018. vol. 4, no. 4, p. 167-177. ISSN 2055-0332. DOI: 10.1080/20550324.2018.1556912.

JAWAID, M., Boufi, S., & Khalil, A. Cellulose-Reinforced Nanofibre Composites: Production, Properties and Applications. 1era Ed. Editorial Woodhead Publishing. 2017

JIA, Minghao, et al. Protective coating of paper works: ZnO/cellulose nanocrystal composites and analytical characterization. Journal of Cultural Heritage. Julio, 2019. vol. 38, p. 64-74. ISSN 1296-2074. DOI: 10.1016/j.culher.2019.02.006.

JIANG, Feng; HAN, Siyuan y HSIEH, You-Lo. Controlled defibrillation of rice straw cellulose and self-assembly of cellulose nanofibrils into highly crystalline fibrous materials. RSC Advances. 2013. vol. 3, no. 30, p. 12366. ISSN 2046-2069. DOI: 10.1039/c3ra41646a.

JIANG, Jinhuan; PI, Jiang y CAI, Jiye. The Advancing of Zinc Oxide Nanoparticles for Biomedical Applications. Bioinorganic Chemistry and Applications. 5, julio, 2018. vol. 2018, p. 1-18. ISSN 1687-479X. DOI: 10.1155/2018/1062562.

JIMENO López, A. A., López Saucedo, D. C. Análisis Dinámico de los Rodillos del Sistema de una Máquina de Conversión de Papel Tissue. Tesis Licenciatura. Ingeniería Mecánica. Departamento de Ingeniería Industrial y Mecánica, Escuela de Ingeniería y Ciencias, Universidad de las Américas Puebla. Enero. Derechos Reservados © 2007.

KALIA, Susheel, et al. Nanofibrillated cellulose: surface modification and potential applications. *Colloid and Polymer Science*. 21, noviembre, 2013. vol. 292, no. 1, p. 5-31. ISSN 1435-1536. DOI: 10.1007/s00396-013-3112-9.

KAUR, Daljeet; BHARDWAJ, Nishi Kant y LOHCHAB, Rajesh Kumar. Prospects of rice straw as a raw material for paper making. *Waste Management*. Febrero, 2017. vol. 60, p. 127-139. ISSN 0956-053X. DOI: 10.1016/j.wasman.2016.08.001.

KHORSAND ZAK, A., et al. X-ray analysis of ZnO nanoparticles by Williamson–Hall and size–strain plot methods. *Solid State Sciences* Enero, 2011. vol. 13, no. 1, p. 251-256. ISSN 1293-2558. DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2010.11.024.

KORHONEN, Jouni; HONKASALO, Antero y SEPPÄLÄ, Jyri. Circular Economy: The Concept and its Limitations. *Ecological Economics* [en línea]. Enero, 2018. vol. 143, p. 37-46. ISSN 0921-8009. DOI: 10.1016/j.ecolecon.2017.06.041.

KUMAR RAI, Gangesh y SINGH, V. P. Study of fabrication and analysis of nanocellulose reinforced polymer matrix composites. *Materials Today: Proceedings*. Julio, 2020. ISSN 2214-7853. DOI: 10.1016/j.matpr.2020.06.018.

LAL, Sumit S. y MHASKE, Shashank T. TEMPO-oxidized cellulose nanofiber/kafirin protein thin film crosslinked by Maillard reaction. *Cellulose*. 23, mayo, 2019. vol. 26, no. 10, p. 6099-6118. ISSN 1572-882X. DOI: 10.1007/s10570-019-02509-7.

LI, X., et al. Role of a nanoparticle network in polymer mechanical reinforcement: insights from molecular dynamics simulations. *Physical Chemistry Chemical Physics: PCCP*, 23(38), 21797–21807. (2021) <https://doi.org/10.1039/d1cp03153h>

LIU, WS, et al. El efecto de los cationes en la agregación de una suspensión comercial de nanopartículas de ZnO. *J Nanopart Res* 14 , 1259 (2012). <https://doi-org.bibliotecavirtual.uis.edu.co/10.1007/s11051-012-1259-9>

LOONG Yiin, et al. Recovery of cellulose fibers from oil palm empty fruit bunch for pulp and paper using green delignification approach, *Bioresource Technology*, Volume 290, 121797, ISSN 0960-8524, (2019). DOI: 10.1016/j.biortech.2019.121797

LOU, Rui, et al. Facile Extraction of Wheat Straw by Deep Eutectic Solvent (DES) to Produce Lignin Nanoparticles. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 23, mayo, 2019. vol. 7, no. 12, p. 10248-10256. ISSN 2168-0485. DOI: 10.1021/acssuschemeng.8b05816.

MAŁACHOWSKA, Edyta, et al. Influence of lignin content in cellulose pulp on paper durability. *Scientific Reports*. 17, noviembre, 2020. vol. 10, no. 1. ISSN 2045-2322. DOI: 10.1038/s41598-020-77101-2

MAN, Yi, et al. Woods to goods: Water consumption analysis for papermaking industry in China. En: *Journal of Cleaner Production*. Septiembre, 2018. vol. 195, p. 1377-1388. ISSN 0959-6526. DOI: 10.1016/j.jclepro.2018.06.026.

MÁRQUEZ DURÁN, Eva, et al. Las nanopartículas y sus aplicaciones. Extremadura: Universidad de Extremadura, Servicio de Publicaciones, 2021. 76 p. ISBN 978-84-09-25218-3.

MARTIN, Joshua y HAGGITH, Mandy. The State Of The Global Paper Industry. Environmental Paper Network [página web]. (2018). Disponible: [https://environmentalpaper.org/wp-content/uploads/2018/04/StateOfTheGlobalPaperIndustry2018\\_FullReport-Final-1.pdf](https://environmentalpaper.org/wp-content/uploads/2018/04/StateOfTheGlobalPaperIndustry2018_FullReport-Final-1.pdf)

MARTÍNEZ RIASCOS, Carlos Arturo. Economía Circular y bioeconomía, pilares del desarrollo sostenible. En: *Revista Colombiana de Biotecnología*. 2020. vol. 22, no. 1, p. 3-5. ISSN 0123-3475.

MARTÍNEZ-RAMÍREZ, Andrea P., et al. Influence of reaction variables on the surface chemistry of cellulose nanofibers derived from palm oil empty fruit bunches. En: *RSC Advances*. 2023. vol. 13, no. 51, p. 36117-36129. ISSN 2046-2069 DOI: 10.1039/d3ra06933h.

MARTINS, D., et al. A dry and fully dispersible bacterial cellulose formulation as a stabilizer for oil-in-water emulsions. *Carbohydrate Polymers*. Febrero, 2020. vol. 230, p. 115657. ISSN 0144-8617. DOI: 10.1016/j.carbpol.2019.115657.

MARTINS, Natércia C. T., et al. Antibacterial paper based on composite coatings of nanofibrillated cellulose and ZnO. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* [en línea]. Enero, 2013. vol. 417, p. 111-119. ISSN 0927-7757. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2012.10.042.

MATEI, A., et al. Synthesis and characterization of ZnO – polymer nanocomposites. *International Journal of Material Forming*, 1(S1), 767–770. (2008) <https://doi.org/10.1007/s12289-008-0288-5>

MAZHARI MOUSAVI, Seyyed Mohammad, et al. Papermaking potential of rapeseed straw, a new agricultural-based fiber source. *Journal of Cleaner Production*. Agosto, 2013. vol. 52, p. 420-424. ISSN 0959-6526. DOI: 10.1016/j.jclepro.2013.02.016.

MILANOVIC, Jovana, et al. Influence of TEMPO-Mediated Oxidation on Properties of Hemp Fibers. En: *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 13, julio, 2012. vol. 51, no. 29, p. 9750-9759. ISSN 1520-5045. DOI: 10.1021/ie300713x.

MILOSEVIC, Milan. Definition of Reflectance and Transmittance. En: *Internal Reflection and ATR Spectroscopy*. [s.l.]: John Wiley & Sons Inc, 2012. p. 6-10. ISBN 9780470278321.

Ministerio de Agricultura y Desarrollo Rural. [Boletín]. CADENA DE PALMA DE ACEITE Indicadores e Instrumentos. (2020) Disponible: <https://sioc.minagricultura.gov.co/Palma/Documentos/2020-03-30%20Cifras%20Sectoriales.pdf>

MOTELICA L, et al. Facile Use of ZnO Nanopowders to Protect Old Manual Paper Documents. *Materials (Basel)*. 2020 Nov 30;13 (23):5452. DOI: 10.3390/ma13235452.

MUN, Ji Sun y MUN, Sung Phil. Alkaline hydrogen peroxide delignification of three lignocellulosic biomass under atmospheric pressure. *BioResources*. 15, diciembre, 2023. vol. 19, no. 1. p. 998-1009. ISSN 1930-2126. DOI: 10.15376/biores.19.1.998-1009.

MURYANTO, et al. Alkaline Delignification of Oil Palm Empty Fruit Bunch Using Black Liquor from Pretreatment. *Procedia Chemistry*. 2015. vol. 16, p. 99-105. ISSN 1876-6196. DOI: 10.1016/j.proche.2015.12.032.

NG, Law Yong, et al. A review on cellulose nanocrystals production and characterization methods from *Elaeis guineensis* empty fruit bunches. *Arabian Journal of Chemistry*. Septiembre, 2021. vol. 14, no. 9, # 103339. ISSN 1878-5352. DOI: 10.1016/j.arabjc.2021.103339.

NGADI, Norzita y LANI, Nurul Saadiah. Extraction and Characterization of Cellulose from Empty Fruit Bunch (EFB) Fiber. *Jurnal Teknologi*. 27, mayo, 2014. vol. 68, no. 5. ISSN 2180-3722. DOI: 10.11113/jt.v68.3028

ODRIOZOLA, Verónica. Impactos de la producción de papel. [Informe] 1era Edición, Greenpeace Argentina, Campaña de Tóxicos. (1997). Consultado: 23 de marzo, 2021. Disponible: <http://www.administracion.usmp.edu.pe/institutoconsumo/wp-content/uploads/2013/08/Impactos-de-la-produccion-de-papel-GREENPEACE.pdf>

OMRAN, A.A.B.; et al Micro- and Nanocellulose in Polymer Composite Materials: A Review. *Polymers* 2021, 13, 231. <https://doi.org/10.3390/polym13020231>

ÖSTERBERG M, Vartiainen J, Lucenius J, Hippi U, Seppälä J, Serimaa R, et al. A fast method to produce strong NFC films as a platform for barrier and functional materials. *ACS Applied Materials & Interfaces* 2013;5(11):4640e7

OUN, Ahmed A.; SHANKAR, Shiv y RHIM, Jong-Whan. Multifunctional nanocellulose/metal and metal oxide nanoparticle hybrid nanomaterials. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. 27, mayo, 2019. vol. 60, no. 3, p. 435-460. ISSN 1549-7852. DOI: 10.1080/10408398.2018.1536966.

OVALLE-SERRANO, S. A., et al. Isolation and characterization of cellulose nanofibrils from Colombian Fique decortication by-products. *Carbohydrate Polymers*. Junio, 2018. vol. 189, p. 169-177. ISSN 0144-8617. DOI: 10.1016/j.carbpol.2018.02.031.

OXIDATION OF PRIMARY ALCOHOLS TO CARBOXYLIC ACIDS WITH SODIUM CHLORITE CATALYZED BY TEMPO AND BLEACH: 4-METHOXYPHENYLACETIC ACID [Anónimo]. *Organic Syntheses*. 2005. vol. 81, p. 195. ISSN 2333-3553. DOI: 10.15227/orgsyn.081.0195.

PALAMAE, Suriya, et al. Cellulose and hemicellulose recovery from oil palm empty fruit bunch (EFB) fibers and production of sugars from the fibers. *Carbohydrate Polymers*. Enero, 2017. vol. 155, p. 491-497. ISSN 0144-8617. DOI: 10.1016/j.carbpol.2016.09.004

RAMIREZ-CONTRERAS, Nidia Elizabeth, et al. The GHG emissions and economic performance of the Colombian palm oil sector; current status and long-term perspectives. *Journal of Cleaner Production* Junio, 2020. vol. 258, p. 120757. ISSN 0959-6526. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.120757

RAVINDRAN, Lakshmi Priya; M.S., Sreekala y THOMAS, Sabu. Novel processing parameters for the extraction of cellulose nanofibres (CNF) from environmentally benign pineapple leaf fibres (PALF): Structure-property relationships. *International Journal of Biological Macromolecules*. Junio, 2019. vol. 131, p. 858-870. ISSN 0141-8130. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2019.03.134.

RÖDER, T., et al. Solutions of cellulose in N, N -dimethylacetamide/lithium chloride studied by light scattering methods. *Polymer*. Julio, 2001. vol. 42, no. 16, p. 6765-6773. ISSN 0032-3861. DOI: 10.1016/s0032-3861(01)00170-7.

ROJAS, Orlando J. ed. *Cellulose Chemistry and Properties: Fibers, Nanocelluloses and Advanced Materials*. Cham: Springer International Publishing, 2016. ISBN 9783319260136. DOI: 10.1007/978-3-319-26015-0.

ROSLI, Nurul, et al. Chemical And Physical Characterization Of Oil Palm Empty Fruit Bunch. *Malaysian Journal of Analytical Science*. 10, febrero, 2017. vol. 21, no. 1, p. 188-196. ISSN 1394-2506. DOI: 10.17576/mjas-2017-2101-22

RUBIO, Lina Quiroga. En 2023, producción de aceite de palma en Colombia volvió a registrar una cifra récord. *El Tiempo* [página web]. (11, enero, 2024). [Consultado

31, enero, 2024]. Disponible: <https://www.eltiempo.com/economia/sectores/aceite-de-palma-en-colombia-volvio-a-registrar-una-cifra-record-de-produccion-en-2023-843791>

RUSHDAN, et al COMMERCIAL-SCALE PRODUCTION OF SODA PULP AND MEDIUM PAPER FROM OIL PALM EMPTY FRUIT BUNCHES. *Journal of Tropical Forest Science*, 19(3), 121-126. (2007).

S. TANPICHAI, "A comparative study of nanofibrillated cellulose and microcrystalline cellulose as reinforcements in all-cellulose composites", *J Met Mater Miner*, vol. 28, no. 1, Jun. 2018. Disponible: <https://jmmm.material.chula.ac.th/index.php/jmmm/article/view/351>

SAFAVI-MIRMAHALLEH, Seyedeh-Arefeh; SALAMI-KALAJAHI, Mehdi y ROGHANI-MAMAQANI, Hossein. Effect of surface chemistry and content of nanocrystalline cellulose on removal of methylene blue from wastewater by poly(acrylic acid)/nanocrystalline cellulose nanocomposite hydrogels. *Cellulose*. 9, mayo, 2019. vol. 26, no. 9, p. 5603-5619. ISSN 1572-882X. DOI: 10.1007/s10570-019-02490-1.

SAITO, Tsuguyuki, et al. Cellulose Nanofibers Prepared by TEMPO-Mediated Oxidation of Native Cellulose. En: *Biomacromolecules* Agosto, 2007. vol. 8, no. 8, p. 2485-2491. ISSN 1526-4602. DOI: 10.1021/bm0703970.

SAKA, S et al. Chemical constituents of the different anatomical parts of the oil palm (*Elaeis guineensis*) for their sustainable utilization. In: *Seminar Proceedings - Natural Resources & Energy Environment JSPS-VCC Program on Environmental Science, Engineering and Ethics (Group IX)*, 24-25 November 2008, Kyoto, Japan.

SALEHUDIN, Mohd Harfiz, et al. Starch based Active Packaging Film Reinforced with Empty Fruit Bunch (EFB) Cellulose Nanofiber. *Procedia Chemistry*. 2014. vol. 9 p. 23-33. ISSN 1876-6196. DOI: 10.1016/j.proche.2014.05.004

SALLA, Jayashree; PANDEY, Krishna K. y SRINIVAS, Kavyashree. Improvement of UV resistance of wood surfaces by using ZnO nanoparticles. En: *Polymer*

Degradation and Stability. Abril, 2012. vol. 97, no. 4, p. 592-596. ISSN 0141-3910. DOI:10.1016/j.polymdegradstab.2012.01.013.

SEGARRA, Ferrando María del Carmen. Estudio de la dispersión de nanopartículas en medio acuoso para su posterior aplicación como fluido térmico. Doctoral thesis. [s.l.]: Universitat Jaume I, 2020. 361 p. Disponible en TDX (Tesis Doctorals en Xarxa): <http://hdl.handle.net/10803/670239>

SEHAQUI, H., Zimmermann, T. & Tingaut, P. Nanopapel de celulosa hidrofóbica mediante un procedimiento de esterificación suave. Celulosa 21 , 367–382 (2014). DOI: 10.1007/s10570-013-0110-5

SELA, I. G.. El silicio y sus beneficios para las plantas. (2020, noviembre 1) Cropaia. <https://cropaia.com/es/blog/silicio-beneficios-para-las-plantas/>

SEPTEVANI, A. A. et al. A systematic study on the fabrication of transparent nanopaper based on controlled cellulose nanostructure from oil palm empty fruit bunch. Journal of Polymers and the Environment, 30(9), 3901-3913 (2022). DOI: 10.1007/s10924-022-02484-4.

SHI, Chun, et al. Contribution of surface carboxyl of cellulose in the formation mechanism and interfacial catalysis activity of ZnO/cellulose nanocomposites. Applied Surface Science. Febrero, 2023. p. 156633. ISSN 0169-4332. DOI: 10.1016/j.apsusc.2023.156633.

SHI, Fuxi, et al. Directional Structure Modification of Poplar Biomass-Inspired High Efficacy of Enzymatic Hydrolysis by Sequential Dilute Acid–Alkali Treatment. ACS Omega. 21, septiembre, 2020. vol. 5, no. 38, p. 24780-24789. ISSN 2470-1343. DOI: 10.1021/acsomega.0c03419.

SUDIYANI, Yanni, et al. Utilization of Biomass Waste Empty Fruit Bunch Fiber of Palm Oil for Bioethanol Production Using Pilot–Scale Unit. Energy Procedia. 2013. vol. 32, p. 31-38. ISSN 1876-6102. DOI: 10.1016/j.egypro.2013.05.005.

SUPIAN, Muhammad Arif Fahmi, et al. Production of cellulose nanofiber (CNF) from empty fruit bunch (EFB) via mechanical method. En: Journal of Environmental

Chemical Engineering. Febrero, 2020. vol. 8, no. 1, # 103024. ISSN 2213-3437. DOI: 10.1016/j.jece.2019.103024.

SUPRAMANIAM et al. Facile Synthesis and Characterization of Palm CNF-ZnO Nanocomposites with Antibacterial and Reinforcing Properties. Int J Mol Sci. 2021 May 28;22(11):5781. doi: 10.3390/ijms22115781. PMID: 34071337; PMCID: PMC8197859.

TA INSTRUMENTS. DMA Q800 SPECIFICATIONS. (2010)  
<https://www.tainstruments.com/pdf/brochure/dma.pdf>

TAKEUCHI, M. et al. Preparation and characterization of zinc oxide/TEMPO-oxidized cellulose nanofibril composite films. Cellulose 24, 4861–4870 (2017).  
<https://doi-org.bibliotecavirtual.uis.edu.co/10.1007/s10570-017-1480-x>

TAN, Huey Ling Ling, et al. Recovery of Pulp from Oil Palm Empty Fruit Bunch and Used Paper for Sustainable Paper Production. ASM Science Journal.16, agosto, 2023. vol. 18. p. 1-12. ISSN 2682-8901. DOI: 10.32802/asmscj.2023.1419

TESCHKE, K., & Demers, P. Enciclopedia de Salud y Seguridad en el Trabajo. Cap. 72 Industria del papel y de la pasta del papel. Ministerio de Trabajo y Asuntos Sociales: Centro de Publicaciones. (2006). Disponible:  
<https://www.virtualpro.co/biblioteca/industria-del-papel-y-de-la-pasta-del-papel>

UDEAJAH, Ray A. y CHRISTIAN, Nche George. Ecological Impact of Paper Production: A Case for the Abolition of Print Media. Academic Journal of Interdisciplinary Studies. 1, diciembre, 2013. ISSN 2281-4612. DOI: 10.5901/ajis.2013.v2n13p139.

VALDÉS RODRÍGUEZ, OFELIA et al. Determinación de las Curvas Esfuerzo-Deformación sobre Cargas Axiales de una Raíz Tropical. (2014).

VAN Dam, J. Subproductos de la palma de aceite como materias primas de biomasa. Palmas, 37 (Especial Tomo II), 2016. pp. 149-156.

VAN OEL, P. R. y HOEKSTRA, A. Y. Towards Quantification of the Water Footprint of Paper: A First Estimate of its Consumptive Component. *Water Resources Management*. 16, noviembre, 2011. vol. 26, no. 3, p. 733-749. ISSN 1573-1650. DOI: 10.1007/s11269-011-9942-7.

VARGAS URBANO, William Alexander. COMPARACION DEL EFECTO ANTIBACTERIANO DE NANOPARTICULAS DE ZnO DE DIFERENTE MORFOLOGIA SOBRE Escherichia col. Trabajo de grado modalidad investigación. Popayán: UNIVERSIDAD DEL CAUCA, 2016. 15 p.

VERDESOTO TOLEDO, Juan Carlos. "Gestión de lodos generado por la PTAR de una industria papelera. Tesis de Maestría. Guayaquil, Ecuador: Universidad de Guayaquil, 2020. Disponible en DSpace: <https://repositorio.ug.edu.ec/server/api/core/bitstreams/1dd5fa3a-9436-40ad-9ecd-29494cbd9a9f/content>

W. GINDL, J. KECKES, All-cellulose nanocomposite, *Polymer*, Volume 46, Issue 23, 2005, Pages 10221-10225, ISSN 0032-3861, <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.08.040>

WOHLERT, M., Benselfelt, T., Wågberg, L. et al. Cellulose and the role of hydrogen bonds: not in charge of everything. *Cellulose* 29, 1–23 (2022). <https://doi.org/10.1007/s10570-021-04325-4>

XU, Wei, et al. Effects of Porosity on Mechanical Properties and Corrosion Resistances of PM-Fabricated Porous Ti-10Mo Alloy. En: *Metals*. 15, marzo, 2018. vol. 8, no. 3, p. 188. ISSN 2075-4701. DOI: 10.3390/met8030188.

YIIN, Chung Loong, et al. Recovery of cellulose fibers from oil palm empty fruit bunch for pulp and paper using green delignification approach. *Bioresource Technology*. Octubre, 2019. vol. 290, # 121797. ISSN 0960-8524. DOI: 10.1016/j.biortech.2019.121797

ZHANG, Zheng, et al. Degradation of methyl orange through hydroxyl radical generated by optically excited biochar: Performance and mechanism. *Colloids and*

Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. Septiembre, 2020. vol. 601, p. 125034. ISSN 0927-7757. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2020.125034.

ZHENG, Ming, et al. Cellulose nanofiber induced self-assembly of zinc oxide nanoparticles: Theoretical and experimental study on interfacial interaction. Carbohydrate Polymers. Septiembre, 2018. vol. 195, p. 525-533. ISSN 0144-8617. DOI: 10.1016/j.carbpol.2018.05.016.

ZHU H, Fang Z, Preston C, Li Y, Hu L. Transparent paper: fabrications, properties, and device applications. Energy & Environmental Science 2014;7(1):269e87.