

Capítulo 9

Celulosa micro/nano fibrilar utilizando ácido oxálico. Interacción con complejos de polielectrolitos y fibras celulósicas

Gabriela A. Bastida^{1,2}

Roberto J. Aguado²

Marc Delgado-Aguilar²

Quim Tarrés²

Miguel Á. Zanuttini¹

María V. Galván¹

<https://doi.org/10.61728/AE20246105>

¹ Instituto de Tecnología Celulósica, UNL, Santa Fe, Argentina.

² Grupo de Investigación LEPAMAPRODIS, UdG, Girona, España.

Resumen

La nanocelulosa, derivada de fuentes renovables como fibras de madera y plantas, ha emergido como un material de gran interés en la investigación contemporánea. Su estudio experimenta un crecimiento exponencial debido a sus notables propiedades. En este marco, el presente capítulo se centra en explorar el proceso de obtención de celulosa micro/nano fibrilar (Ox-CMNF) mediante diversos tratamientos con ácido oxálico, evaluando la influencia de variables claves en dicho proceso. La variación de la presión en el homogeneizador y la concentración de ácido oxálico se ha examinado como factores determinantes para obtener Ox-CMNF con características específicas. Este análisis detallado proporciona una comprensión más profunda de cómo ajustar las condiciones del proceso para obtener resultados óptimos en términos de tamaño, forma y propiedades de las fibras de nanocelulosa. Adicionalmente, se analiza la interacción de las Ox-CMNF con un complejo natural de polielectrolito catiónico (PEC) basado en xilano y quitosano. Se estudiaron los mecanismos de floculación de suspensiones de las Ox-CMNF con un PEC en condiciones dinámicas midiendo la viscosidad, mientras que la floculación en condiciones estáticas se examinó por mediciones del punto gel, determinación del tamaño promedio de flóculo y análisis de potencial ζ . Este estudio permite evaluar el punto de máxima floculación de las Ox-CMNF, las interacciones como tal y, además, proporciona información valiosa sobre la posible aplicación de estos materiales en la fabricación de papel reciclado. En este contexto, se determinó la eficiencia del PEC para retener diferentes Ox-CMNF durante la formación del papel y cómo influye el sistema sobre las propiedades del papel de fibra reciclada sin blanquear. Una mejora simultánea en la capacidad de drenaje y las propiedades mecánicas hace que el sistema PEC/CMNF propuesto sea una solución prometedora para la producción de papel de embalaje. La investigación demuestra la versatilidad y las oportunidades de la nanocelulosa, por un lado, como un material aislado,

pero también en su interacción con otros compuestos, abriendo la puerta a potenciales aplicaciones innovadoras en diversos campos.

Introducción

La conciencia ambiental y la necesidad de dar respuestas sostenibles a la industria lleva a promover el desarrollo de nuevos materiales biodegradables obtenidos a partir de fuentes renovables. En ese contexto, la celulosa es el polímero natural más abundante que puede aportar soluciones racionales a estos problemas y la posibilidad de obtener un material a escala nanométrica con destacadas propiedades intrínsecas que hacen de las nanofibras de celulosa su destacada popularidad. Entre sus propiedades, se destacan su alta resistencia a la tracción y rigidez, bajo peso, renovabilidad, biocompatibilidad, biodegradabilidad y no toxicidad (Siró y Plackett, 2010; Habibi y col., 2010; Xie y col., 2018). En consecuencia, las celulosas nanofibrilares (CNF) se pueden utilizar en varias aplicaciones, como refuerzo en biocompuestos (Sarr y Kosaka, 2023) aplicaciones biomédicas (Pandey, 2021), aerogeles (Abdul Khalil y col., 2020), membranas (Soni y col., 2020) y como agente de resistencia en la fabricación de papel (Hu y col., 2021).

Como ya se ha discutido previamente, las CNF suelen prepararse aplicando un intenso tratamiento mecánico, en el que las fibras se someten a grandes fuerzas de cizallamiento que fibrilan y liberan microfibrillas. Los tratamientos mecánicos más comunes incluyen pasos repetidos en homogeneizadores de alta presión (Ang y col., 2019), microfluidizadores (Ferrer y col., 2012), molinos coloidales (Ehman y col., 2020), extrusión de doble tornillo (Ho y col., 2015) y ultrasonificación de alta intensidad (Chen y col., 2020). No obstante, también se puede aplicar un pretratamiento mecánico, químico o enzimático de las fibras para separarlas parcialmente y evitar obstrucciones, así como para reducir el consumo de energía en el homogeneizador (Xie y col., 2014; Tarrés y col., 2020). Entre los pretratamientos mecánicos, se encontró que el refinado, empleando en el laboratorio por ejemplo el molino PFI, producen una alta fibrilación interna, lo que facilita el tratamiento mecánico posterior (Ang y col., 2019). La homogeneización ultra-turrax también se puede utilizar como pretratamiento mecánico para

mejorar los rendimientos de la nanofibrilación y su dispersabilidad (Eyholzer y col., 2010; Melo y col., 2020).

Obtención de celulosa micro/nano fibrilar (Ox-CMNF) tratadas con ácido oxálico

El pretratamiento químico más utilizado para obtener CNF altamente fibriladas es la oxidación mediada por 2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxilo (TEMPO) (Saito y col., 2006; Besbes y col., 2011; Mishra y col., 2012). Sin embargo, este reactivo presenta el inconveniente de su elevado costo. Pese a los valiosos esfuerzos por reducir los reactivos y reutilizarlos (Sanchez-Salvador y col., 2021), en la práctica aún no se ha logrado y su eliminación genera preocupación medioambiental.

Por lo tanto, merece la pena analizar la aplicación de otros pretratamientos químicos diferentes al TEMPO. Una alternativa posible es el uso de ácidos dicarboxílicos orgánicos, como es el caso del ácido oxálico. El tratamiento con este reactivo produce carboxilación mediante esterificación de Fischer-Speier entre un grupo carboxílico del ácido oxálico y un grupo hidroxilo en la superficie accesible de la celulosa (Figura 1) (Chen y col., 2016). Además, por la acidez del medio, se produce una hidrólisis y despolimerización parcial de la celulosa.

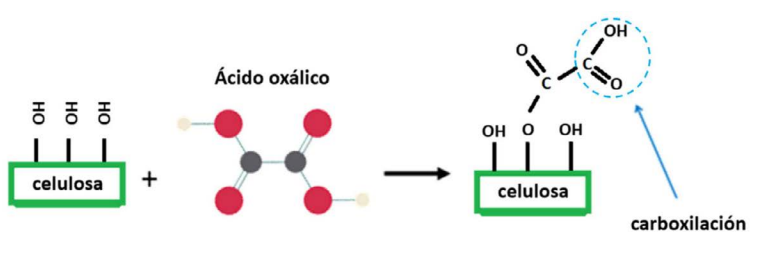


Figura 1. Representación esquemática de la Carboxilación de la celulosa mediante esterificación de Fischer-Speier

El ácido oxálico posee algunas ventajas: es económico y debido a su baja solubilidad a temperatura ambiente se puede, en parte, recuperar por cristalización y la corrosión en los equipos es controlable. Chirayil y col. (2014) fueron de los primeros en obtener nanocelulosa a partir de una planta de

helicteres isora utilizando ácido oxálico al 10 % en una autoclave bajo presión de 25 psi por 15 min. El proceso se realizó 8 veces, y luego, las fibras se pasaron por un homogeneizador. Se obtuvieron nanocelulosas con un rendimiento del 48 % y exhibieron una buena cristalinidad, gran superficie y estabilidad térmica mejorada.

El trabajo de Henschen y col. (2019) describe el uso de ácido oxálico dihidratado fundido altamente concentrado para la producción de nanocelulosa a partir de su oxalato. Como resultado de la reacción se originó simultáneamente esterificación e hidrólisis ácida obteniéndose un material muy cargado y con elevado rendimiento e índice de cristalinidad. Además, las dimensiones de las partículas obtenidas eran muy diferentes y se asemejan tanto a CNF como a nanocristales de celulosa (CNC). Esta distribución de tamaños hace de las nanopartículas preparadas, una alternativa para aplicaciones donde la longitud de las CNF puede generar problemas de viscosidad o las CNC pueden tapar los filtros.

Posteriormente, Chen y col. (2016) obtuvieron CNF utilizando ácido oxálico a diferentes concentraciones (50 % - 70 %p/p), temperaturas (90 -120 °C) y tiempos de reacción (30-240 min). Las CNF mostraron una alta estabilidad térmica y una alta relación de aspecto, lo que sugiere que podrían usarse como un componente de refuerzo en biocompuestos para diferentes aplicaciones.

Nuestro grupo de trabajo analizó y caracterizó la obtención de diferentes Ox-CMNF partiendo de una pulpa blanqueada de eucaliptus, la cual se le realizó un pretratamiento mecánico utilizando un refino PFI a 10 000 revoluciones. Luego, se aplicó un pretratamiento químico con ácido oxálico utilizando dos concentraciones: 25 % y 50 %(p/p) (Bastida y col. 2022). Esta reacción química se llevó a cabo en un reactor a 90 °C por 60 min, bajo agitación constante. Finalmente, se pasó 5 veces por un homogeneizador presurizado a diferentes presiones: 300, 600 y 900 bar. La Figura 2 muestra las distintas etapas de obtención de las CMNF.

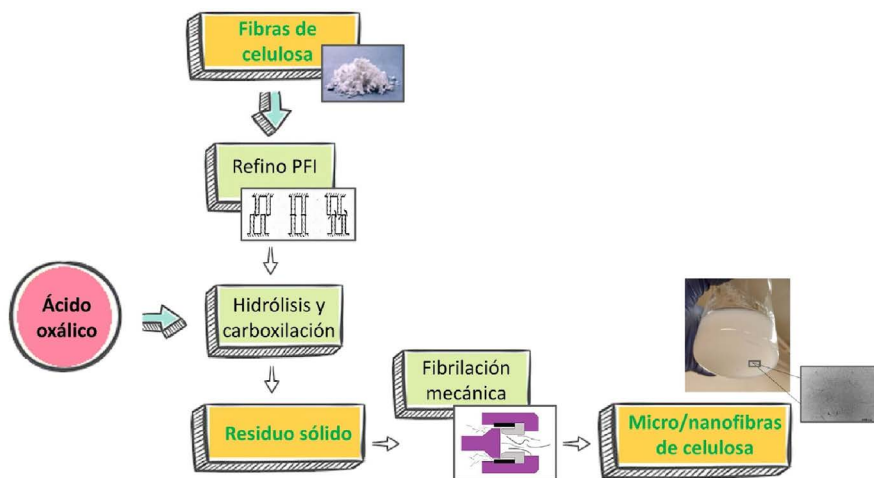


Figura 2: Esquema de las etapas en el proceso de obtención de celulosa micro/nanofibrilar pretratadas con ácido oxálico (Ox-CMNF)

De esta manera, se obtuvieron Ox-CMNF de diferentes características. La Tabla 1 muestra la identificación de las diferentes Ox-CMNF obtenidas.

Tabla 1. Identificación de las Ox-CMNF obtenidas

Identificación de las Ox-CMNF	Refino PFI (revoluciones)	Concentración de ácido oxálico (% p/p)	Homogeneizador presurizado (bar)
Ox-CMNF _{25,300}	10 000	25	300
Ox-CMNF _{25,600}	10 000	25	600
Ox-CMNF _{25,900}	10 000	25	900
Ox-CMNF _{50,300}	10 000	50	300
Ox-CMNF _{50,600}	10 000	50	600
Ox-CMNF _{50,900}	10 000	50	900

Usualmente, los pretratamientos químicos diferentes al TEMPO o la ausencia de pretratamiento químico dan lugar a dos fracciones: la celulosa nanofibrilar (CNF) y la celulosa microfibrilar (CMF). Dependiendo de la

aplicación considerada, una de estas fracciones puede resultar más útil que la otra y variando la intensidad de los tratamientos se puede diseñar un material con determinadas propiedades, según su rendimiento de nanofibrilación y su carga superficial. El tratamiento con ácido oxálico resulta flexible en este sentido.

El efecto químico buscado en el pretratamiento químico con ácido oxálico se comprobó mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) donde se constató la presencia de un pico característico a 1735 cm^{-1} correspondiente a la banda de estiramiento vibratorio del éster $\text{C}=\text{O}$. Este pico está ausente en el espectro de la celulosa sin tratar, y se intensifica cuando se duplica la concentración del ácido oxálico, confirmando la esterificación de Fischer-Speier (Figura 3).

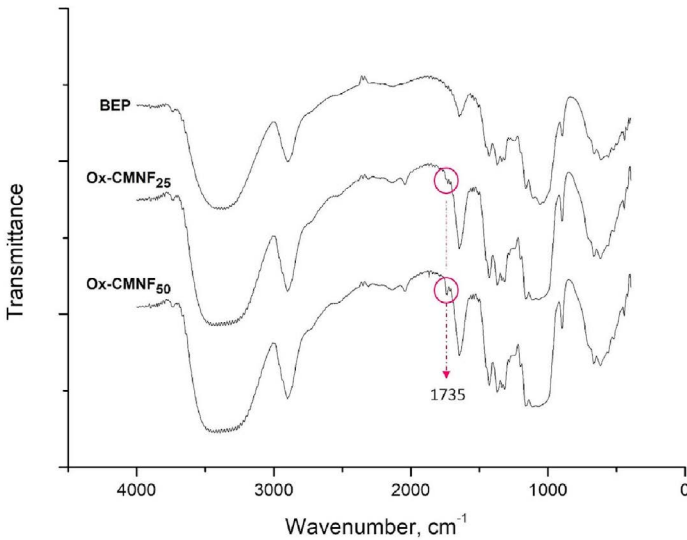


Figura 3. Espectros de FTIR de la pulpa blanqueada de eucalipto (BEP) y las Ox-CMNF tratadas con 25 % (p/p) y 50 % (p/p) de ácido oxálico

Efecto de la presión en el homogeneizador presurizado

En la obtención de las Ox-CMNF uno de los costos más importantes es el consumo de energía por el uso del homogeneizador presurizado. Por lo tanto, la presión máxima utilizada es una variable por considerar. Es de esperar que mientras más presión se aplique, el rendimiento de la nanofibrilación aumente. Sin embargo, es importante destacar que la morfología de las Ox-CMNF también pueden cambiar.

Una característica importante a determinar en la suspensión de Ox-CMNF es el porcentaje de CNF y de CMF. Esto se puede determinar por medidas de rendimiento de nanofibrilación determinadas por gravimetría. Donde primero se realiza una centrifugación de la suspensión, y luego se determina el peso del precipitado. Otra forma de determinar el nivel de nanofibrilación es a través de medidas de transmitancia de las suspensiones. Un aumento de la transmitancia indica una reducción en el contenido de fibra residual y mayor contenido de nanofibras ópticamente inactivas (mayor rendimiento de nanofibrilación) en las suspensiones de Ox-CMNF. Se ha informado que la transmitancia de la suspensión es un indicador del rendimiento de la nanofibrilación, encontrado buenas correlaciones entre ambos parámetros, principalmente debido a la baja capacidad de dispersión de la luz de las fibras nanométricas (Serra-Parareda y col., 2021; Xu y col., 2016).

Se realizaron estas determinaciones para todas las Ox-CMNF obtenidas según Tabla 1. Los resultados se muestran en la Figura 4a. Como es de esperar, tanto la transmitancia como el rendimiento de la nanofibrilación mejoran al aumentar la severidad del tratamiento con ácido oxálico y al aumentar la presión de la homogeneización. En el caso del tratamiento con ácido oxálico, el aumento en el rendimiento de la nanofibrilación y la transmitancia es atribuible a la mayor presencia de grupos carboxílicos en la celulosa, que producen fuerzas repulsivas. Estas facilitan la desfibrilación de la celulosa durante el proceso mecánico (Xu y col., 2016). De hecho, el rendimiento de la nanofibrilación aumentó considerablemente cuando se duplicó la concentración de ácido oxálico e incrementó de manera logarítmica al incrementar la presión de 300, a 600 y 900 Bar, respectivamente. Esto revela la alta influencia de la concentración de ácido oxálico sobre las

características resultantes de las suspensiones de Ox-CMNF y el marcado efecto de la presión en la desestructuración fibrilar. Además, la transmitancia de las suspensiones aumentó con el rendimiento de la nanofibrilación, siguiendo en ambos casos (25 % y 50 % (p/p) de ácido oxálico) una tendencia lineal a medida que aumentaba la presión en el homogeneizador.

Por otro lado, la Figura 4b muestra el consumo de energía del homogeneizador en función del rendimiento de la nanofibrilación. Como era de esperar, el consumo de energía aumentó al aumentar la presión del homogeneizador. Además, a presión constante en el homogeneizador, el consumo de energía disminuyó ligeramente con la concentración de ácido oxálico. Sorprendentemente, las diferencias en el consumo de energía entre los dos tratamientos con ácido oxálico no fueron significativas, mientras que tanto la transmitancia como el rendimiento de la nanofibrilación mejoraron notablemente.

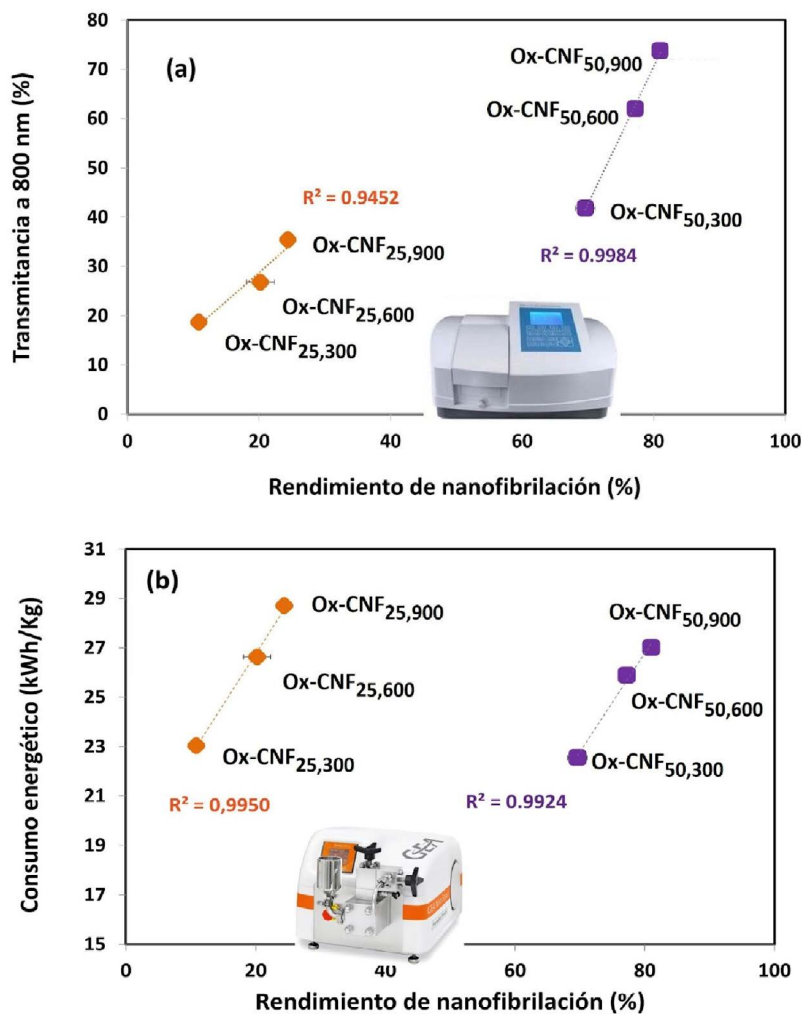


Figura 4. Transmittancia de la suspensión de las Ox-CMNF (a) y consumo de energía de homogeneizador (b) en función del rendimiento de nanofibrilación para dos niveles de concentración de ácido oxálico (25 % y 50 % p/p) en el tratamiento químico y tres niveles de presión en la homogeneización (300, 600 y 900 bar) [24]

Otra característica importante es la morfología de las Ox-CMNF, ya que su tamaño y forma nos podrían indicar que uso potencial podrían tener. La morfología se puede analizar por distintas microscopías como, por

ejemplo: por microscopía de fuerza atómica (AFM), microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía electrónica de transmisión (TEM). En general, se puede observar que el diámetro de las CNF se puede medir fácilmente, pero su longitud y su relación de aspecto es más difícil, debido a los entrelazamientos de nanofibras que no permiten determinar el inicio y el final de estas (Zhang y col., 2012). El mecanismo mediante el cual se llevan a cabo las transformaciones fisicoquímicas durante el proceso de obtención de celulosa micro y nanofibrilar a partir de un pretratamiento químico con ácido oxálico puede describirse, en parte, en la Figura 5. Esta imagen revela el estado intermedio de la fibrilación, donde se observan cintas que provienen de la estructura de las paredes de las fibras naturales parcialmente delaminadas. Permite ver en retrospectiva cómo, en la naturaleza, se forman las paredes de los materiales lignocelulósicos, con un crecimiento en capas. Forgacs (1969) analizó el fundamento del pulpado mecánico, particularmente el pulpado mecánico de piedra, describiendo la generación de cintas como un proceso favorable para la generación de los finos fibrilares de la pulpa.

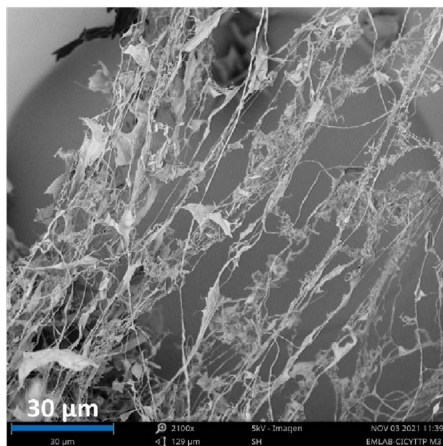


Figura 5. Imagen SEM de una Ox-CMNF. Escala de 30 micrones

Caracterización de la fracción nanométrica (Ox-CNF) de las suspensiones de Ox-CMNF

En este apartado se caracteriza la fracción nanométrica de las después del fraccionamiento por centrifugación de las suspensiones de Ox-CM-NF como se describió anteriormente. La morfología se analiza utilizando microscopía TEM y las cargas con medidas de potencial Z utilizando un Zetasizer Nano. La Tabla 2 muestra el diámetro y longitud promedio determinados por TEM de las nanofibrillas. No se observaron diferencias significativas en los diámetros promedio de las Ox-CNF (de $10,3 \pm 2,6$ nm a $12,5 \pm 4,2$ nm). Sin embargo, se observó una disminución en las longitudes promedios y las relaciones de aspecto para los casos de las Ox-CNF tratadas con ácido oxálico al 50 % (p/p) en comparación con las tratadas con 25 % (p/p). El mismo efecto de reducción de longitud se observó cuando se aumentó la presión del homogeneizador. Las imágenes de las Ox-CNF determinados por TEM y los histogramas de diámetro y longitud para uno de los casos se muestran en la Figura 6.

Es importante tener en cuenta que el ácido oxálico también hidroliza la cadena de celulosa. Esta hidrólisis conduce a una reducción de la longitud de las fibras/nanofibras y a estructuras en forma de varillas en condiciones severas como ha sido indicado por Bakar y col. (2022) para otros tratamientos con ácidos. El grado de polimerización de la BEP es de 7750, y se reduce luego del tratamiento químico a 333 y 230 para una concentración de 25 y 50 % de ácido oxálico, respectivamente. Por otro lado, el potencial ζ de las suspensiones de Ox-CNF aumentó ligeramente cuando la concentración de ácido oxálico aumentó del 25 % al 50 % (p/p). El valor absoluto fue superior a 25 mV en todos los casos, un valor suficiente para lograr estabilidad de una suspensión según Lieberman y col. (2020). La introducción de grupos carboxilato en la celulosa conduce a una mayor estabilidad, ya que confieren una fuerte repulsión electrostática entre las nanofibrilas (Malucelli y col., 2019).

Tabla 2. Diámetro y longitud promedio determinada por TEM, y potencial ζ determinada por DLS

Ox-CNF	Diámetro promedio (nm) ^a	Longitud promedio (nm) ^b	Relación de aspecto (Longitud/diámetro)	Potencial ζ (mV) ^c
Ox-CNF _{25,300}	12,5 ± 4,2	1204 ± 298	96,3	-26,5 ± 4,6
Ox-CNF _{25,600}	12,5 ± 3,7	622 ± 161	49,8	-27,1 ± 5,2
Ox-CNF _{25,900}	12,4 ± 2,8	601 ± 181	46,2	-29,6 ± 5,8
Ox-CNF _{50,300}	12,0 ± 3,5	793 ± 227	66,1	-32,3 ± 4,2
Ox-CNF _{50,600}	11,9 ± 2,4	474 ± 174	39,8	-33,2 ± 4,2
Ox-CNF _{50,900}	10,3 ± 2,6	358 ± 84	34,8	-34,6 ± 6,2

a. Valores promedio de trescientas determinaciones.

b. Valores promedio de cien determinaciones.

c. Valores promedio de dos determinaciones.

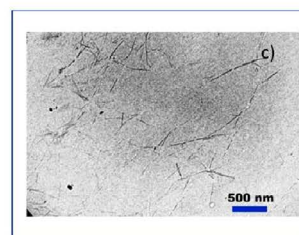
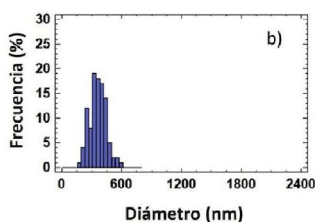
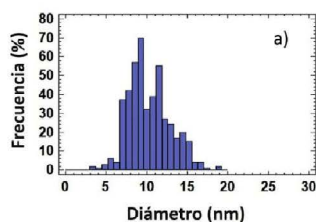


Figura 6. Histogramas de diámetro (a), longitud(b). Imagen TEM de la Ox-CNF50, 900 (c.)

Algunos autores han utilizado el diámetro hidrodinámico determinado por dispersión de luz dinámica (DLS) combinado con microscopías TEM

o SEM para estimar las longitudes de las nanofibrillas (Gamelas y col., 2015; Kunaver y col., 2016; Mao y col., 2017). Sin embargo, hay que tener en cuenta que DLS es una técnica basada en el movimiento browniano de macromoléculas en solución y relaciona este movimiento con el tamaño de partícula. La técnica DLS asume geometrías esféricas, lo que proporciona resultados engañosos cuando se miden partículas con una determinada relación de aspecto. Esto suele solucionarse calculando el diámetro esférico equivalente de un cilindro. Esta técnica puede utilizarse solo con la celulosa nanofibrilar, ya que, si se trabaja además con la fracción microfibrilar, la suspensión empieza a decantar y no permite informar el resultado por falta de estabilidad.

Considerando que los resultados de DLS deben ser analizados críticamente, la Figura 7 muestra el tamaño promedio de partícula determinado por esta técnica en función de la longitud de nanofibras determinada por TEM para la fracción Ox-CNF. Es importante aclarar que la microscopía TEM mide las dimensiones de las partículas en estado seco, mientras que DLS se mide en solución con las consideraciones descritas anteriormente. A pesar de las diferencias en ambas técnicas, se encontró una correlación lineal entre el tamaño de partícula medido por DLS y los valores de longitud promedio medidos por TEM, exhibiendo factores de correlación (R^2) de 0,9051 y 0,9835 para los CNF tratados con 25 % y 50 % (p/p) de oxálico ácido, respectivamente.

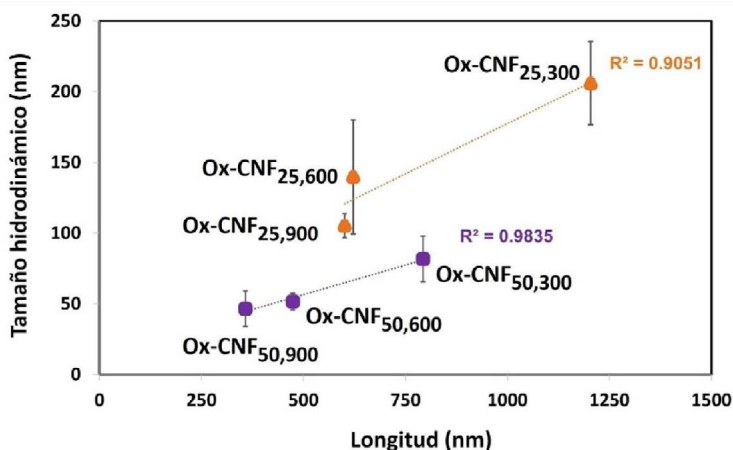


Figura 7. Tamaño promedio determinado por DLS en función de la longitud de las nanofibras determinada por TEM para diferentes suspensiones de CNF obtenidas por tratamiento químico con ácido oxálico al 25 % y 50 % (p/p). Las fracciones nano y micro fueron separadas por centrifugación y evaluadas de manera aislada

Estimaciones de relación de aspecto por punto gel y viscosidad de las suspensiones de Ox-CMNF

Existen métodos sencillos y rápidos para estimar la relación de aspecto de las suspensiones de Ox-CMNF conteniendo tanto la fracción nanofibrilar como la microfibrilar. Uno es el método de sedimentación, donde se determina la concentración del punto gel (Varanasi y col., 2013). El punto gel se define como la concentración a partir del cual se forma una red continua de fibras en suspensión. Este método utilizado para nanocelulosas es una adaptación del método propuesto por Martínez y col. (2001) para fibras de pulpas celulósicas.

El método consiste en preparar suspensiones de Ox-CMNF de diferentes concentraciones, las cuales se agitan y se agregan a buretas hasta una altura inicial (h_0). Luego de 48 hs, se mide la altura del sedimento en la bureta (h_s). Las concentraciones iniciales de Ox-CMNF (C_0) se grafican versus (h_s/h_0) y los datos se ajustan con una ecuación cuadrática. Finalmente, la intersección con el eje de la primera derivada de la curva da el punto gel (C_g). En este contexto, Bastida y col. (2022) han analizado el

efecto de las diferentes variables del proceso sobre las propiedades de las Ox-CMNF. La Figura 8 muestra la determinación del punto gel para la Ox-CMNF_{25,300}.

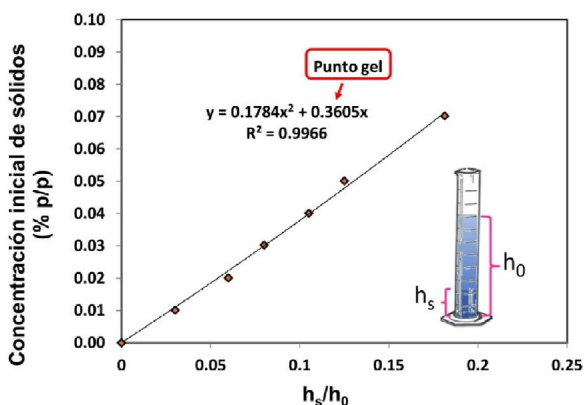


Figura 8. Concentración inicial de sólidos en función de la altura de la suspensión final (h_s) / altura inicial (h_0) para la suspensión de Ox-CMNF_{25,300}. El punto gel (C_c) se determina como la intersección del eje Y de la primera derivada de la curva, dando un valor de 0.36 % (p/p)

Para estimar la relación de aspecto (A) se puede utilizar la teoría de números de aglomeración que considera que las CMNF tienen forma de cilindros rectos. Se utiliza la siguiente ecuación:

$$A = 6 C_C^{-0,5}$$

La relación de aspecto obtenida para la Ox-CMNF_{25,300} fue de 100 (longitud/diámetro). Es importante mencionar que esta técnica tiene algunas limitaciones ya que la altura final de sedimentación de la Ox-CMNF_{50,300} no se pudo observar. Esto es debido a que estas tienen mayor contenido de grupos ácidos, y esto provoca una mayor fuerza repulsiva entre las nanofibrilas, generando así, que las suspensiones coloidales sean más estables e impidiendo su aglomeración y sedimentación.

Interacción de las suspensiones de Ox-CMNF con complejos de polielectrolitos (PEC)

Se ha realizado un análisis exhaustivo de los mecanismos que subyacen a la acción de los complejos de polielectrolitos naturales (PEC) cuando se emplean como floculantes de las Ox-CMNF (Bastida y col., 2023a). Este estudio mostró un escenario novedoso que trasciende el ámbito convencional de la neutralización de cargas. Estos PEC desafían la clasificación típica de puentes o parches; en cambio, catalizan la creación de partículas completamente nuevas. Este intrincado proceso implica una confluencia de diversos efectos, lo que resulta en una acción combinada que impacta significativamente en el sistema Ox-CMNF/PEC.

Específicamente, este agente usado como floculante desencadena un aumento de las interacciones entre partículas, intensificando así la resistencia al flujo incluso con mínimos dosajes. Además, como la distribución del tamaño de partículas exhibe una naturaleza bimodal debido a la presencia de fibrillas, comprende componentes tanto macroscópicos como a nanoescala. Esta composición dualista introduce una interacción compleja entre las dos fracciones de tamaño, capaz de mitigar y amplificar los efectos. Por un lado, las entidades a nanoescala (representadas por las Ox-CMNF_{50,300}) funcionan como lubricantes, lo que demuestra su utilidad para reducir la fricción. Por el contrario, las contrapartes a microescala (Ox-CMNF_{25,300}) inducen irregularidades en la superficie que fomentan una mayor viscosidad al reforzar la probabilidad de interacciones entre partículas.

La suspensión de PEC se preparó añadiendo una solución de xilano (X) obtenido del bagazo de caña de azúcar a una solución de quitosano (Q), en agitación continua, a pH 5,0 y flujo controlado. Se consideró una relación de masa de X/Q de 80/20. Las interacciones se analizaron en condiciones estáticas y dinámicas.

Para evaluar la interacción de los PEC con las Ox-CMNF se realizó una adaptación del método de sedimentación explicado anteriormente para la determinación del punto gel, pero en este caso, agregando a cada concentración de suspensión de Ox-CMNF un dosaje diferente de PEC. Luego, se graficó los valores de punto gel obtenidos para cada dosaje de PEC para

la Ox-CMNF_{25,300} y Ox-CMNF_{50,300} (Figura 9a). Se debe tener en cuenta que el mínimo punto gel se relaciona con el máximo flóculo. Se puede observar que el mínimo punto gel resulta de 1 mg para Ox-CMNF_{25,300} y de 7 mg para Ox-CMNF_{50,300}, indicando que se requieren bajas dosis de PEC para flocular eficazmente. Además, se puede observar que existe una clara diferencia de las tendencias del punto gel de las suspensiones, lo que indica que la red formada tiene estructuras diferentes. Estos descubrimientos evidencian el importante efecto de la relación de aspecto y las cargas eléctricas, que gobiernan las interacciones entre partículas inducidas por las PEC. Básicamente, las soluciones con mayor contenido de microfibras (Ox-CMNF_{25,300}) tienen más flexibilidad debido a su mayor relación de aspecto; sin embargo, la carga eléctrica es menor que la carga eléctrica de las nanofibras (Ox-CMNF_{50,300}). En consecuencia, se puede inferir que las Ox-CMNF_{25,300} tienen mejor predisposición a enredarse en condiciones estáticas.

La Figura 9b ilustra los tamaños de flóculos promedios obtenidos para las dos suspensiones Ox-CMNF_{25,300} y Ox-CMNF_{50,300} mediante imágenes fotográficas directas y microscopía óptica, respectivamente. Las suspensiones se volcaron en una placa de Petri y se agregaron unas gotas de colorante rojo congo para mejorar la visualización. Las imágenes se analizaron utilizando el software de procesamiento Image J. Como se esperaba, el tamaño promedio del flóculo fue significativamente mayor cuando se usó Ox-CMNF_{25,300} en comparación con Ox-CMNF_{50,300}, debido al mayor tamaño de las microfibrillas. Es importante remarcar que, en ambos casos, los tamaños máximos de flóculos coinciden con las mismas dosis de PEC donde se alcanzaron los mínimos puntos gel.

Para simular el efecto de las interacciones en condiciones dinámicas, se estudió la reología utilizando un viscosímetro Brookfield a 73,38 1/s de velocidad de corte. La Figura 9c muestra la viscosidad aparente de las Ox-CMNF en función del dosaje de PEC. Se observa que el máximo de viscosidad se encontró alrededor de 4 y 6 mg de PEC por g de fibra. Tal como se esperaba, la viscosidad de CMNF_{50,300} es mayor que la de CMNF_{25,300}.

Los resultados del potencial ζ de los diferentes dosajes de PEC agregados a las suspensiones (Figura 9d) resaltan que los dosajes de PEC re-

queridos para lograr la neutralización de ambas suspensiones son significativamente mayores que los dosajes necesarios para alcanzar el floculo máximo; es decir, el sistema es aniónico en máxima floculación.

Con base en los resultados se puede decir que, si el mecanismo de floculación estuviese basado únicamente en la neutralización de carga, el punto gel mínimo estaría en el punto de carga cero. Sin embargo, este no es el caso. Entonces, ¿tenemos un nuevo mecanismo? En primer lugar, cabe considerar que las nanofibras son más flexibles y pequeñas que los PEC. Como resultado, las nanofibras pueden ser atraídas hacia la superficie esférica, protegiendo así las cargas positivas del complejo. Sin embargo, una parte de los grupos carboxilo de las CNF puede permanecer sin neutralizar. En segundo lugar, la longitud de las microfibras supera el tamaño hidrodinámico de las esferas de PEC, lo que permite que los complejos actúen como enlaces, generando una red débil. Esta débil formación se debe al hecho de que la superficie de las microfibras no está completamente cubierta por el PEC y, por lo tanto, persisten cargas negativas libres.

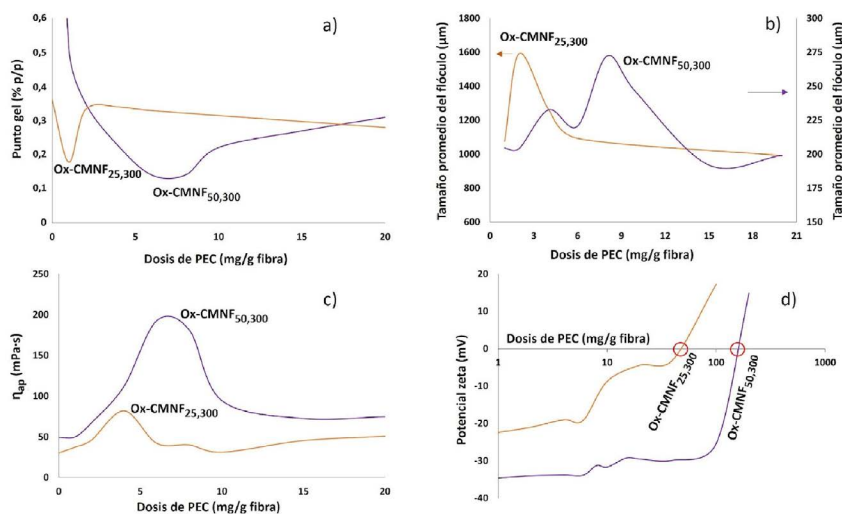


Figura 9. Interacción de celulosas micro/nanofibrilar con un complejo natural de polielectrolito (PEC)

Aplicación de Ox-CMNF en el reforzamiento de papeles

En la fabricación de papel, el uso de nanocelulosa como agente de refuerzo ha tenido un importante impulso en las últimas décadas. Un desafío en la producción de papeles con la incorporación de nanocelulosas es el retardo en la formación debido a las dificultades de drenaje. Por otro lado, resulta necesario maximizar la retención de las nanocelulosas y los finos del empaste. Para controlar estos aspectos, se han utilizado polielectrolitos catiónicos sintéticos o naturales como por ejemplo el almidón catiónico (Delgado-Aguilar y col., 2016). En estos casos, el nivel de agitación y el control de la formación de flóculos después de la adición de un polielectrolito catiónico son críticos para lograr una buena formación del papel. Sin embargo, existe un nivel de dosaje óptimo de floculante, el cual, si se trabaja más allá del mismo, la formación del papel se deteriora rápidamente (Blanco y col., 2016). Alternativamente, los PEC catiónicos ofrecen otra posible solución. Estos complejos se forman mediante interacciones electrostáticas y ganancia de entropía entre polielectrolitos con cargas opuestas en solución. Si se forman adecuadamente, pueden resultar ventajosos para diversas aplicaciones, incluidas la producción de películas (Schnell y col., 2017; Solier y col., 2022), recubrimientos (Schnell y col., 2022), materiales de usos biomédicos (Jagtap y col., 2021), purificación de agua (Esfahani y col., 2020) y como agente de resistencia para papel (Mocchiutti y col., 2016).

Se ha evaluado el efecto de la adición de las Ox-CMNF25,300 y Ox-CMNF50,300 y un 1,2 % (p/p) de dosaje de PEC catiónico mencionado anteriormente con una relación de masa de xilano/quitosano de 80/20 en la producción de papel. Se ha considerado una pulpa industrial test liner reciclada (TLRP) con un contenido de finos de 37,2 % (Bastida y col., 2023b). El dosaje de las Ox-CMNF se estableció en 3 % (p/p) sobre pulpa.

Retención y drenabilidad

Se ha mostrado que pueden obtenerse altos niveles de retención (entre 79,8 % y 98,4 %) por el agregado de la suspensión de PEC sobre una pulpa con y sin el agregado de 3 % (p/p) de Ox-CMNF (Bastida y col.,

2023b). Estos resultados correspondieron a una agitación a 900 rpm durante 20 min utilizando una malla metálica de la jarra Britt (con perforaciones de 75 μm) sin interrumpir la agitación. No es fácil diferenciar la retención de finos de pulpa y de CNMF y, por lo tanto, la suma de la masa de CMNFs agregada y masa de los finos presentes en la pulpa se consideró como 100% de retención.

Para la pulpa TLRP ya mencionada, se observa que favorablemente, el $^{\circ}\text{SR}$ puede ser disminuido significativamente cuando se incorpora PEC (Tabla 3). Por otro lado, como es de esperar, la resistencia al drenaje aumenta en presencia de la Ox-CMNF. Este aumento en el $^{\circ}\text{SR}$ se puede atribuir a la capacidad de llenado de poros de las nanocelulosas, junto con la mayor capacidad de retención de agua en comparación con las fibras de pulpa. Estos efectos han sido señalados por Sharma y col., (2020) y Taipale y col., (2010).

Debe destacarse que, para el sistema Ox-CMNF/PEC se muestra una muy favorable mejora de drenabilidad para la pulpa industrial considerada. En todos los casos, las tasas de drenaje obtenidas estuvieron por debajo de 33 $^{\circ}\text{SR}$, lo que asegura una buena operabilidad en la máquina papelera (Delgado-Aguilar y col., 2015).

Tabla 3. Valores de resistencia al drenaje para la pulpa de referencia y para el agregado de 1,2 % (p/p) de PEC. Se informa el valor medio para los casos de agregado de 3 % (p/p) de diferentes Ox-CMNF

	Pulpa industrial de recicló	1,2 % (p/p) PEC	1,2 % (p/p) PEC + 3 % (p/p) Ox-CMNF_{25,300}	1,2 % (p/p) PEC + 3 % (p/p) Ox-CMNF_{50,300}
Drenaje ($^{\circ}\text{SR}$)	45	19	23	24

El efecto de los complejos se puede atribuir a un aumento en la floculación de fibras y finos y, mejorando así, el drenaje de agua durante la formación del papel. La floculación pudo ser observada visualmente en las hojas formadas (Figura 10). En las imágenes puede notarse la presencia de pequeños aglomerados.

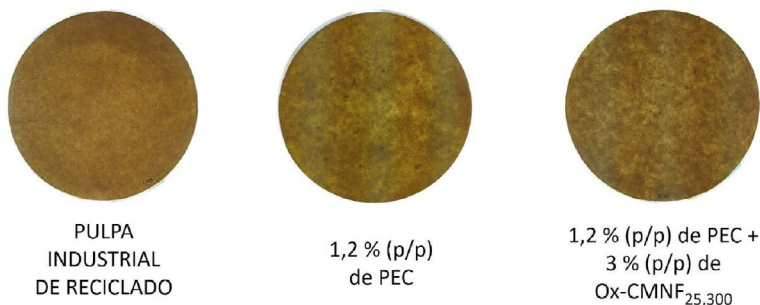


Figura 10. Fotografía de las hojas de papel preparadas con diferentes composiciones

Propiedades del papel

Cuando se diseña un papel reciclado con potencial aplicación en empaques, por ejemplo, se han de tener en cuenta las características físicas y mecánicas requeridas para su buen desempeño en su función específica. La Tabla 4 muestra valores de permeabilidad, resistencia a la tracción, resistencia a la delaminación y resistencia a la compresión SCT y CMT.

- Permeabilidad al aire: Se ha mostrado que la permeabilidad al aire puede mejorarse con agregado de PEC, pero se reduce con el agregado de PEC y Ox-CMNF. La adición de PEC produce una floculación de las fibras y finos. No obstante, cuando se incorporan las Ox-CMNF disminuye la porosidad por la disminución del tamaño de los poros del papel (Tanpichai y col., 2019), lo que resulta en una permeabilidad inferior. La permeabilidad al aire del papel indica no solo la porosidad (volumen de huecos/volumen total) del papel, sino también la complejidad de la estructura de la red. Esto se relaciona principalmente con una mayor fibrilación, flexibilidad de la fibra y generación de finos.
- Índice de tracción: Respecto a la resistencia a la tracción puede decirse que aumenta con el agregado de PEC sin mayor efecto del agregado de las Ox-CMNF.
- Resistencia a la delaminación interna: La unión interna (Scott Bond) aumenta notablemente, debido a una mayor fibrilación, área de superficie y mayor número de enlaces entre fibras cuando se adicionan Ox-CM-

NF y PEC. Esta mejora se intensifica al utilizar nanofibras obtenidas a alta presión. Se espera que las Ox-CMNF recubran la superficie de las fibras facilitando el contacto a nivel molecular durante el secado y llenen los poros, ampliando así la posible área adherida, lo que daría como resultado una mayor resistencia.

- Resistencias a la compresión: Pueden conseguirse importantes aumentos en las resistencias a la compresión. Al agregar las Ox-CMNF y el PEC, se observó un aumento del 30 % y del 70 % para el SCT y CMT respectivamente. En estos ensayos también se evaluó la predisposición del papel al corrugado, lo que sugiere que estos sistemas son una alternativa prometedora para su aplicación en papel de embalaje.

Tabla 4. Propiedades del papel (gramaje: 75 g/m²) para la pulpa industrial de referencia, con una adición del 1,2 % (p/p) de PEC y sistemas Ox-CMNF/PEC que contienen 3 % (p/p) de micro/nano fibras con diferente grado de oxidación y 1,2 % (p/p) del complejo de polielectrolitos.

	Pulpa industrial de recicló	Pulpa + 1,2 % (p/p) PEC	Pulpa + 1,2 % (p/p) PEC + 3,0 % (p/p) Ox-CMNF_{25,300}	Pulpa + 1,2 % (p/p) PEC + 3,0 % (p/p) Ox-CM-NF_{50,300}
Permeabilidad al aire (μm / Pa.s)	23 ± 2	30 ± 2	16 ± 2	11 ± 1
Índice de tracción (Nm/g)	26 ± 3	32 ± 1	30 ± 1	28 ± 4
Resistencia a la delaminación interna (J/m²)	165 ± 6	280 ± 5	350 ± 23	345 ± 13
Índice SCT (Nm/g)	18,6 ± 1,7	17,3 ± 1,6	19,5 ± 2,6	19,2 ± 0,1
Índice CMT (N)	54 ± 5	54 ± 1	74 ± 2	69 ± 1

Conclusiones

El uso del tratamiento con ácido oxálico permite obtener OCMNF particulares cuyas características dependen fuertemente de los pretratamientos realizados. La fracción microfibrilar se muestra como una red de fibrilas o cintas parcialmente desfibradas mientras que la fracción nano resulta de pocos nanómetros de diámetro. La esbeltez (relación de aspecto) resulta aceptable y quizás preferible para ciertas aplicaciones, pero es mucho menor que la esbeltez de las nanocelulosas TEMPO. El peso molecular de la celulosa de las nanofibras obtenidas mediante el tratamiento con ácido oxálico es un aspecto importante por considerar en su aplicación. Este tratamiento implica una hidrólisis ácida que degrada la fibra. Un rendimiento másico superior al 95 % señala que la degradación es moderada. Sin embargo, el uso del reactivo TEMPO también resulta en una degradación de la cadena de celulosa y aunque el proceso de hidrólisis es diferente, ambos métodos pueden afectar la resistencia y el peso molecular de las nanofibras. Además del tratamiento químico, la acción mecánica tiene un impacto significativo ya que, durante los procesos de desfibrilación y homogeneización, las fuerzas aplicadas rompen las cadenas de celulosa, lo que deriva en una disminución de la resistencia. Considerando todo esto, se podría decir que las propiedades clave de las suspensiones de Ox-CMNF se encuentran entre las TEMPO-CNF y las de las típicas CNC. En consecuencia, se espera que las Ox-CMNF formen redes fibrilares como las primeras, pero con un carácter anfífilico que se asemeje a las segundas.

Las Ox-CMNF son versátiles, lo que las convierte en candidatas para múltiples usos y adaptables a diversas aplicaciones. No obstante, conocer la factibilidad del proceso requiere estudios de evaluación de la recuperación del ácido oxálico, de la aplicación otros tratamientos mecánicos incluyendo, por ejemplo, un molino coloidal tipo Masuko y de los requerimientos energéticos en escala comercial.

La adición de esta Ox-CMNF en combinación con PEC basados en polielectrolitos naturales como el quitosano y el xilano ha permitido mejorar la velocidad de drenaje de una pulpa celulósica reciclada con una alta retención de CMNF y finos. Se ha encontrado un aumento notable de los valores de resistencias a la compresión CMT, SCT, y simultáneamente, de

resistencia a la delaminación interna del papel. Las experiencias indican que estos sistemas de PEC y Ox-CMNF son una alternativa prometedora para aplicaciones de embalaje. Además, el efecto de estos PEC naturales sobre suspensiones de CMF o de CNF pretratadas con ácido oxálico es diferente con lo cual se justifica un análisis por separado de las interacciones con cada una de ellas.

Referencias

- Abdul Khalil, H. P. S., Adnan, A. S., Yahya, E. B., Olaiya, N. G., Safrida, S., Hossain, M. S., & Pasquini, D. (2020). A review on plant cellulose nanofibre-based aerogels for biomedical applications. *Polymers*, *12*(8), 1759.
- Albornoz-Palma, G., Betancourt, F., Mendonça, R. T., Chinga-Carrasco, G., & Pereira, M. (2020). Relationship between rheological and morphological characteristics of cellulose nanofibrils in dilute dispersions. *Carbohydrate polymers*, *230*, 115588.
- Ang, S., Haritos, V., & Batchelor, W. (2019). Effect of refining and homogenization on nanocellulose fiber development, sheet strength and energy consumption. *Cellulose*, *26*, 4767-4786.
- Bakar, N. A., Abd Rahman, N., Mahadi, M. B., Zuki, S. M., Amin, K. M., Wahab, M. Z., & Lenggoro, I. W. (2022). Nanocellulose from oil palm mesocarp fiber using hydrothermal treatment with low concentration of oxalic acid. *Materials Today: Proceedings*, *48*, 1899-1904.
- Bastida, G. A., Schnell, C. N., Mocchiutti, P., Solier, Y. N., Inalbon, M. C., Zanuttini, M. Á., & Galván, M. V. (2022). Effect of oxalic acid concentration and different mechanical pre-treatments on the production of cellulose micro/nanofibers. *Nanomaterials*, *12*(17), 2908.
- Bastida, G. A., Tarrés, Q., Aguado, R., Delgado-Aguilar, M., Zanuttini, M. Á., & Galván, M. V. (2023a). Flocculation of Cellulose Microfiber and Nanofiber Induced by Chitosan–Xylan Complexes. *Nanomaterials*, *13*(17), 2420.
- Bastida, G. A., Zanuttini, M. A., Tarrés, Q., Fiol, N., Delgado-Aguilar, M., & Galván, M. V. (2023b). Innovative system based on natural polyelectrolyte complex and cellulose micro/nanofibers to improve drainability and properties of recycled paper. *Cellulose*, 1-16.
- Besbes, I., Alila, S., & Boufi, S. (2011). Nanofibrillated cellulose from TEMPO-oxidized eucalyptus fibres: effect of the carboxyl content. *Carbohydrate Polymers*, *84*(3), 975-983.
- Blanco, A., Negro, C., Fuente, E., & Tijero, J. (2005). Effect of shearing forces and flocculant overdose on filler flocculation mechanisms and

- floc properties. *Industrial & engineering chemistry research*, 44(24), 9105-9112.
- Chen, L., Zhu, J. Y., Baez, C., Kitin, P., & Elder, T. (2016). Highly thermal-stable and functional cellulose nanocrystals and nanofibrils produced using fully recyclable organic acids. *Green Chemistry*, 18(13), 3835-3843.
- Chen, Y., Zhang, L., Mei, C., Li, Y., Duan, G., Agarwal, S., Greiner A., Chunxin Ma., & Jiang, S. (2020). Wood-inspired anisotropic cellulose nanofibril composite sponges for multifunctional applications. *ACS applied materials & interfaces*, 12(31), 35513-35522.
- Chirayil, C. J., Joy, J., Mathew, L., Mozetic, M., Koetz, J., & Thomas, S. (2014). Isolation and characterization of cellulose nanofibrils from *Helicteres isora* plant. *Industrial Crops and Products*, 59, 27-34.
- Delgado-Aguilar, M., González, I., Pèlach, M. A., De La Fuente, E., Negro, C., & Mutjé, P. (2015). Improvement of deinked old newspaper/old magazine pulp suspensions by means of nanofibrillated cellulose addition. *Cellulose*, 22, 789-802.
- Delgado-Aguilar, M., González, I., Tarrés, Q., Pèlach, M. À., Alcalà, M., & Mutjé, P. (2016). The key role of lignin in the production of low-cost lignocellulosic nanofibres for papermaking applications. *Industrial Crops and Products*, 86, 295-300.
- Ehman, N. V., Lourenço, A. F., McDonagh, B. H., Vallejos, M. E., Felissia, F. E., Ferreira, P. J. T., Chinga-Carrasco, G. & Area, M. C. (2020). Influence of initial chemical composition and characteristics of pulps on the production and properties of lignocellulosic nanofibers. *International journal of biological macromolecules*, 143, 453-461.
- Esfahani, A. R., Zhang, Z., Sip, Y. Y. L., Zhai, L., & Sadmani, A. A. (2020). Removal of heavy metals from water using electrospun polyelectrolyte complex fiber mats. *Journal of Water Process Engineering*, 37, 101438.
- Eyholzer, C., Bordeanu, N., Lopez-Suevos, F., Rentsch, D., Zimmermann, T., & Oksman, K. (2010). Preparation and characterization of water-redispersible nanofibrillated cellulose in powder form. *Cellulose*, 17, 19-30.
- Ferrer, A., Filpponen, I., Rodríguez, A., Laine, J., & Rojas, O. J. (2012). Valorization of residual Empty Palm Fruit Bunch Fibers (EPFBF) by microfluidization: production of nanofibrillated cellulose and EPFBF

- nanopaper. *Bioresource technology*, 125, 249-255.
- Forgacs, O.L. (1969) Groundwood Pulp Evaluation: *Review of Recent Development. Paper Technol*, 8(3), 232-239.
- Gamelas, J. A., Pedrosa, J., Lourenço, A. F., Mutjé, P., González, I., Chinga-Carrasco, G., Singh, G. & Ferreira, P. J. (2015). On the morphology of cellulose nanofibrils obtained by TEMPO-mediated oxidation and mechanical treatment. *Micron*, 72, 28-33.
- Habibi, Y., Lucia, L. A., & Rojas, O. J. (2010). Cellulose nanocrystals: chemistry, self-assembly, and applications. *Chemical reviews*, 110(6), 3479-3500.
- Henschen, J., Li, D., & Ek, M. (2019). Preparation of cellulose nanomaterials via cellulose oxalates. *Carbohydrate polymers*, 213, 208-216.
- Ho, T. T. T., Abe, K., Zimmermann, T., & Yano, H. (2015). Nanofibrillation of pulp fibers by twin-screw extrusion. *Cellulose*, 22, 421-433.
- Hu, F., Zeng, J., Cheng, Z., Wang, X., Wang, B., Zeng, Z., & Chen, K. (2021). Cellulose nanofibrils (CNFs) produced by different mechanical methods to improve mechanical properties of recycled paper. *Carbohydrate Polymers*, 254, 117474.
- Jagtap, P., Patil, K., & Dhatrak, P. (2021, September). *Polyelectrolyte complex for drug delivery in biomedical applications: A Review*. In IOP Conference Series: Materials Science and Engineering (Vol. 1183, No. 1, p. 012007). IOP Publishing.
- Kunaver, M., Anžlovar, A., & Žagar, E. (2016). The fast and effective isolation of nanocellulose from selected cellulosic feedstocks. *Carbohydrate Polymers*, 148, 251-258.
- Lieberman, H., Rieger, M., & Banker, G. S. (Eds.). (2020). *Pharmaceutical dosage forms: Disperse systems*. CRC Press.
- Malucelli, L. C., Matos, M. D., Jordão, C., Lomonaco, D., Lacerda, L. G., Carvalho Filho, M. A. S., & Magalhães, W. L. E. (2019). Influence of cellulose chemical pretreatment on energy consumption and viscosity of produced cellulose nanofibers (CNF) and mechanical properties of nanopaper. *Cellulose*, 26, 1667-1681.
- Mao, Y., Liu, K., Zhan, C., Geng, L., Chu, B., & Hsiao, B. S. (2017). Characterization of nanocellulose using small-angle neutron, X-ray, and dynamic light scattering techniques. *The Journal of Physical Chemistry B*,

121(6), 1340-1351.

- Martinez, D. M., Buckley, K., Jivan, S., Lindstrom, A., Thiruvengadaswamy, R., Olson, J. A., & Kerekes, R. J. (2001, September). *Characterizing the mobility of papermaking fibres during sedimentation*. In *The science of papermaking: transactions of the 12th fundamental research symposium*, Oxford. The Pulp and Paper Fundamental Research Society, Bury, UK (pp. 225-254).
- Melo, A. R. A., Dutra Filho, J. C., Neto, R. P. C., Ferreira, W. S., Archanjo, B. S., Curti, R. V., & Tavares, M. I. B. (2020). Effect of ultra-turrax on nanocellulose produced by acid hydrolysis and modified by nano ZnO by sol-gel method. *Materials Sciences and Applications*, 11(02), 150.
- Mishra, S. P., Manent, A. S., Chabot, B., & Daneault, C. (2012). The use of sodium chlorite in post-oxidation of TEMPO-oxidized pulp: Effect on pulp characteristics and nanocellulose yield. *Journal of wood chemistry and technology*, 32(2), 137-148.
- Mocchiutti, P., Schnell, C. N., Rossi, G. D., Peresin, M. S., Zanuttini, M. A., & Galván, M. V. (2016). Cationic and anionic polyelectrolyte complexes of xylan and chitosan. Interaction with lignocellulosic surfaces. *Carbohydrate polymers*, 150, 89-98.
- Pandey, A. (2021). Pharmaceutical and biomedical applications of cellulose nanofibers: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 19(3), 2043-2055.
- Saito, T., Nishiyama, Y., Putaux, J. L., Vignon, M., & Isogai, A. (2006). Homogeneous suspensions of individualized microfibrils from TEMPO-catalyzed oxidation of native cellulose. *Biomacromolecules*, 7(6), 1687-1691.
- Sanchez-Salvador, J. L., Campano, C., Negro, C., Monte, M. C., & Blanco, A. (2021). Increasing the Possibilities of TEMPO-Mediated Oxidation in the Production of Cellulose Nanofibers by Reducing the Reaction Time and Reusing the Reaction Medium. *Advanced Sustainable Systems*, 5(4), 2000277.
- Sarr, M. M., & Kosaka, T. (2023). Effect of cellulose nanofibers on the fracture toughness mode II of glass fiber/epoxy composite laminates. *Helijon*, 9(2).
- Schnell, C. N., Galván, M. V., Peresin, M. S., Inalbon, M. C., Vartiainen, J., Zanuttini, M. A., & Mocchiutti, P. (2017). Films from xylan/chitosan complexes: preparation and characterization. *Cellulose*, 24, 4393-4403.

- Schnell, C., Mohit S., Pedrosa, J. F. S., Inalbon, M. C., Zanuttini, M. A., Mocchiutti, P., Ferreira, P. J.T. (2022). *Natural Polyelectrolyte Complexes with Micro/Nano Fibrillated Cellulose for Improving Paper Barrier Properties*. Congreso Iberoamericano de Investigación en Celulosa y Papel (CIA-DICYP). 28 al 1 de julio del 2022, Girona, España.
- Serra-Parareda, F., Tarrés, Q., Mutjé, P., Balea, A., Campano, C., Sánchez-Salvador, J. L., Negro C. & Delgado-Aguilar, M. (2021). Correlation between rheological measurements and morphological features of lignocellulosic micro/nanofibers from different softwood sources. *International Journal of Biological Macromolecules*, 187, 789-799.
- Sharma, M., Aguado, R., Murtinho, D., Valente, A. J., De Sousa, A. P. M., & Ferreira, P. J. (2020). A review on cationic starch and nanocellulose as paper coating components. *International journal of biological macromolecules*, 162, 578-598.
- Siró, I., & Plackett, D. (2010). Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review. *Cellulose*, 17, 459-494.
- Solier, Y. N., Schnell, C. N., Galván, M. V., Mocchiutti, P., Zanuttini, M. Á., & Inalbon, M. C. (2022). Fast preparation of flexible wet-resistant and biodegradable films from a stable suspension of xylan/chitosan polyelectrolyte complexes. *Journal of Polymers and the Environment*, 30(1), 114-124.
- Soni, R., Asoh, T. A., & Uyama, H. (2020). Cellulose nanofiber reinforced starch membrane with high mechanical strength and durability in water. *Carbohydrate polymers*, 238, 116203.
- Taipale, T., Österberg, M., Nykänen, A., Ruokolainen, J., & Laine, J. (2010). Effect of microfibrillated cellulose and fines on the drainage of kraft pulp suspension and paper strength. *Cellulose*, 17, 1005-1020.
- Tanpichai, S., Witayakran, S., Srimarut, Y., Woraprayote, W., & Malila, Y. (2019). Porosity, density and mechanical properties of the paper of steam exploded bamboo microfibers controlled by nanofibrillated cellulose. *Journal of Materials Research and Technology*, 8(4), 3612-3622.
- Tarrés, Q., Oliver-Ortega, H., Boufi, S., Pèlach, M. À., Delgado-Aguilar, M., & Mutjé, P. (2020). Evaluation of the fibrillation method on lignocellulosic nanofibers production from eucalyptus sawdust: A comparative study between high-pressure homogenization and grinding. *Interna-*

- tional journal of biological macromolecules*, 145, 1199-1207.
- Varanasi, S., He, R., & Batchelor, W. (2013). Estimation of cellulose nanofibre aspect ratio from measurements of fibre suspension gel point. *Cellulose*, 20, 1885-1896.
- Xie, H., Du, H., Yang, X., & Si, C. (2018). Recent strategies in preparation of cellulose nanocrystals and cellulose nanofibrils derived from raw cellulose materials. *International Journal of Polymer Science*, 2018.
- Xu, X., Zhou, J., Jiang, L., Lubineau, G., Ng, T., Ooi, B. S., Liao, H., Shen, C., Chen, L. & Zhu, J. Y. (2016). Highly transparent, low-haze, hybrid cellulose nanopaper as electrodes for flexible electronics. *Nanoscale*, 8(24), 12294-12306.
- Zhang, L., Batchelor, W., Varanasi, S., Tsuzuki, T., & Wang, X. (2012). Effect of cellulose nanofiber dimensions on sheet forming through filtration. *Cellulose*, 19, 561-574.

