

Optimización del estucado de sustratos celulósicos con nanocelulosa cristalina

Noemi Huete*

Oriol Cusola

M^a Blanca Roncero

ESEIAAT. Departament d'Enginyeria Gràfica i Disseny (UPC).
CELBIOTECH (Paper Engineering Research Group)

noemi.huete@upc.edu

Resumen

La nanocelulosa (NC) es un biomaterial prometedor de alto valor añadido y de un interés creciente entre la comunidad científica e industrial. Se presenta como una posible alternativa a los materiales derivados de recursos fósiles, ya que tiene excelentes propiedades barrera y propiedades mecánicas. Dentro del mundo de las NC, la nanocelulosa cristalina (CNC), es la que presenta una formación más homogénea, es más transparente y la que presenta las menores dimensiones en longitud y diámetro. Por esos motivos se cree que puede funcionar bien como recubrimiento para mejorar propiedades de sustratos papeleros.

El presente estudio desarrolla y optimiza el proceso para estucar en el laboratorio con CNC como material de recubrimiento, de la forma más efectiva y eficiente posible.

Abstract

Nanocellulose (NC) is a promising biomaterial with high added value and growing interest in the scientific and industrial community. It is presented as a possible alternative to materials derived from fossil resources, as it has excellent barrier and mechanical properties. Within the NCs, crystalline nanocellulose (CNC) is the most homogeneous, transparent and the smallest in terms of length and diameter. For these reasons, it is believed that it can work well in coatings, with the aim to improve the properties of paper substrates.

The present study develops and optimizes a CNC coating process at laboratory scale, for the improvement of the properties of cellulose-based products.

1. Introducción

La sociedad en general está mostrando una creciente preocupación por el tema del cambio climático, respecto a la problemática asociada con la utilización de materiales derivados del petróleo. Estos materiales presentan buenas propiedades barrera, estructurales y de resistencia que les hacen muy interesantes e indispensables por diferentes aplicaciones industriales, pero suponen un gran impacto en el medio ambiente y un ciclo de vida insostenible.

En este escenario surge la necesidad de buscar alternativas a estos materiales, que puedan reemplazarlos en sus funciones, pero que sean más sostenibles, biodegradables, y respetuosos con la naturaleza. La utilización de polímeros procedentes de la biomasa se plantea como muy buena alternativa para producir biomateriales multifuncionales.

El objetivo del presente estudio es desarrollar, optimizar y evaluar un modelo de estucado con CNC que mejore las propiedades barreras de los sustratos celulósicos.

1.1. La nanocelulosa

La nanocelulosa (NC) es un nanomaterial natural que se puede extraer de la pared celular de las plantas. Tiene un tamaño nanométrico, presenta una baja densidad y ofrece propiedades mecánicas excelentes como alta resistencia, excelente rigidez y una elevada área superficial. Todo este conjunto de propiedades convierte a la nanocelulosa en una muy buena alternativa para ser aplicada como refuerzo en composites, en recubrimientos, o simplemente como films (Dufresne, 2013, 2019).

A partir del vegetal se pueden obtener dos familias de partículas celulósicas de tamaño nanométrico. La primera, es la celulosa

microfibrilada o nanocelulosa fibrilar (CNF), que puede generarse por desintegración mecánica. La CNF tiene forma larga de fibrilla con dimensiones de 1–100 nm de diámetro y 500–2000 nm de longitud (Habibi et al., 2010; Huang et al., 2018). La segunda familia, son los nanocristales de celulosa o nanocelulosa cristalina (CNC) y se pueden producir aislando la región cristalina de la celulosa mediante hidrólisis ácida. Suelen tener dimensiones de 2–20 nm de diámetro y 100–500 nm de longitud (Huang et al., 2018).

1.2. La nanocelulosa cristalina (CNC)

La extracción de regiones celulósicas cristalinas es un proceso sencillo basado en la hidrólisis ácida bajo condiciones estrictamente controladas de temperatura, agitación y tiempo, donde se obtiene celulosa cristalina (CNC) o monocristales de alta pureza (Ahmed et al., 2005). Las regiones amorfas, que se consideran defectos estructurales, son atacadas por hidrólisis ácida, dejando intactas las regiones cristalinas, el dominio más resistente (Younas et al., 2019).

Se han realizado estudios para valorar los efectos de la hidrólisis ácida, mediante el uso de ácido sulfúrico y ácido clorhídrico para producir suspensiones estables de CNC. El ácido sulfúrico proporciona suspensiones acuosas más estables que el ácido clorhídrico. La CNC preparada con ácido sulfúrico presenta una superficie cargada negativamente, debido a la esterificación de los grupos hidroxilo de la superficie para dar grupos sulfato cargados (Habibi et al., 2008).

1.3. Propiedades y aplicaciones de la nanocelulosa cristalina (CNC)

La nanocelulosa cristalina (CNC) presenta diversas propiedades, tales como: la biocompatibilidad, la biodegradabilidad (Chu et al., 2020a), la no toxicidad (Chu et al., 2020b) y su seguridad humana y ambiental

(Shahnaz et al., 2021). Algunas propiedades exclusivas de la CNC son las siguientes: es un polímero natural electroactivo (Delgado-

Canto et al., 2020), puede actuar como agente nucleante (Nunes et al., 2021), es anisotrópico (Casado et al., 2021) y tiene un costo de producción relativamente bajo (Bondancia et al., 2020).

La CNC sola o combinada con otros polímeros, muestra una amplia gama de aplicaciones. Algunas de ellas podrían ser la producción de materiales médicos y antimicrobianos, o la síntesis de materiales portadores de fármacos en medicina terapéutica y de diagnóstico (Nicu et al., 2021). La aplicación más ventajosa de la CNC es que se puede utilizar como relleno o de refuerzo para la preparación de bio-nanocomposites (Posada & Montes- Florez, 2021), para mejorar las propiedades barreras de, por ejemplo, de productos para envases de alimentos, de productos cosméticos y farmacéuticos (Liu & Kong, 2021).

1.4. El estucado como recubrimiento

El recubrimiento de papel es un proceso en el que se puede obtener una hoja con una superficie uniforme cubriendo las fibras celulósicas y llenando el espacio entre ellas con aglutinantes, pigmentos y/u otros agentes, con la finalidad de obtener un papel con mejores propiedades de encolado, impresión y barrera (Howard & Hodgson, 2015).

Normalmente, las soluciones de estucado pueden contener diferentes tipos de pigmentos, como carbonato de calcio molido (GCC), carbonato de calcio precipitado (PCC), arcilla china, dióxido de titanio, caolín y partículas de plástico (Hubbe & Gill, 2016). El sulfato de calcio (Singhal et al., 2015) y las partículas de carbonato de calcio de huevo (Yoo et al., 2009) se han identificado recientemente como pigmentos que mejoran la resistencia, las propiedades ópticas y de impresión del papel estucado.

Los pigmentos requieren aglutinantes para adherirse a las capas de recubrimiento y llenar los pequeños poros entre ellos. Por lo general, se utilizan aglutinantes como colas, almidones, látex de estireno-butadieno,

látex de estireno-acrilato, látex de poli (acetato de vinilo), poliacrilatos, gomas, proteína de caseína, proteína de soja y poli (alcohol vinílico) (PVA) para facilitar la operación de recubrimiento (Li et al., 2019).

La NC aplicada como recubrimiento en el papel, tiene el potencial de reemplazar los materiales de recubrimiento sintéticos actuales. Se basan en recursos renovables y ofrecen numerosas ventajas medioambientales favorables como la biodegradabilidad, mejor reciclabilidad, no toxicidad y biocompatibilidad, en comparación con los polímeros sintéticos convencionales. Además, podría representar una mejora significativa de las propiedades estructurales, de resistencia, barrera y de imprimibilidad de esta capa, que se traduciría, en una mejora del material papel. Este hecho supondría un incremento del valor añadido de estos materiales (Koppolu et al., 2018; Reshmy et al., 2022; Tyagi et al., 2018)

2. Materiales y métodos

2.1. Materia prima

La CNC utilizada fue proporcionada por la Universidad de Maine (Maine, Estados Unidos), con unas dimensiones de cristal de aproximadamente 5 nm de diámetro y unos 150-200 nm de longitud. La CNC se presenta al 12,1 % en peso seco, en su formato comercial. En cuanto al sustrato, se utiliza el papel office Navigator de 80 g/m² con unas dimensiones de 18x30 cm.

2.2. Proceso de estucado

Para el estucado se utiliza una estucadora automática RK Control Coater, con combinación de 8 varillas que proporcionan hasta 8 espesores distintos de capa de estucado.

Cuanto mayor es el número de la varilla, más gruesa es la capa de estucado que permitirá realizar. En el estudio, se usa la varilla #0, #3 y #6 (Tabla 1). La velocidad designada es la #3, el equipo trabaja de 2 a

15 m/m.pulg. Se sigue el método ASTM D823 – 95(2001). El ensayo se realiza en condiciones de temperatura entre 23 y 25 °C.

Nº	Color	Diámetro alambre varilla			
		inch	mm	inch	µm
0	Blanco	2	0.05	0.00015	4
3	Verde	12	0.30	0.0010	24
6	Naranja	30	0.76	0.0025	60

Se realiza el recubrimiento con CNC en 1 cara del sustrato, mediante una micropipeta. El rango utilizado de CNC por capa es desde 250 a 2000 µl dependiendo de la varilla.

2.3. Proceso de secado

El proceso de secado es necesario para mantener la capa de estucado unida al sustrato celulósico. Al terminar de estucar la muestra, se estabiliza durante 5 minutos a temperatura ambiente. Seguidamente, se seca durante 10 minutos a 80 °C en un tambor cilíndrico de secado, para evitar deformaciones y fijar el estucado por la eliminación de la humedad residual.

2.4. Acondicionamiento de las muestras estucadas

El proceso de acondicionamiento de las muestras se lleva a cabo siguiendo la norma UNE-EN 20187, en sala acondicionada de 50 % de HR y 23 °C, durante 24 horas.

2.5. Caracterización de las muestras

Se realizan 3 mediciones por serie para establecer la media. Se establece un intervalo de confianza del 95 % en los resultados obtenidos.

Se nombran las muestras según la varilla utilizada (#0=V0, #3 =V3 y #6=V6) y se repite la secuencia según las capas que tenga la muestra (siendo V0V0 = 2 capas de #0).

La permeancia al aire se realizó siguiendo la norma UNE-ISO 5636-2013 por método Bendtsen. Para la determinación de blancura de las muestras estucadas, se sigue el método ISO 3688: 1999 por medio del equipo espectrofotómetro Technydyne® PC Color Touch. Se determinó la opacidad con el mismo equipo, de acuerdo con la norma TAPPI 425M-

60. También se utilizó el mismo equipo para determinar la curva espectral. Las mediciones de WCA se realizaron usando un goniofotómetro de ángulo de contacto Dataphysics OCA15EC con una relación de captura de imagen de 25 imagen/s. Para la medida, se depositó, en la superficie de la muestra, una microgota de agua destilada con la ayuda de una jeringa Hamilton de 500μL. La determinación de la velocidad de transmisión al vapor de agua (WVTR) de los sustratos celulósicos estucados, se basó en la norma UNE 53097:2002 con el equivalente europeo ISO 2528/2007 a 25 ° C y a dos humedades relativas (HR): 50 y 90 % HR. Las series se ensayaron por duplicado para hallar la media. El WVTR se determinó utilizando la ecuación:

$$WVTR = \frac{m * 24 * 10^4}{S * t}$$

donde “m” es el aumento de masa, en gramos, del conjunto durante el tiempo “t”, “S” es el área en la superficie probada de la pieza de prueba en cm², y “t” es la duración total, en horas. El resultado obtenido se normaliza con el espesor de la misma muestra. Y, por último, para la determinación del espesor del sustrato celulósico, se utilizó un micrómetro Frank® GmbH digital, siguiendo los parámetros establecidos por la UNE-EN ISO 534:2012 e UNE EN ISO 12625-3.

3. Resultados y discusión

Cada varilla de la estucadora proporciona un grueso de capa diferente, a mayor numero de la varilla, mayor es el grueso de capa de CNC superficial que se deposita. Se llega a obtener un recubrimiento de entre 2 y 3 g/m² de CNC al 12,1 % dependiendo de la cantidad de capas y de las varillas utilizadas.

3.1 Resultados de permeancia al aire

El control correspondiente al papel office (sin estucar), presenta un valor de permeancia de 124,3 $\mu\text{m}/\text{Pa}\cdot\text{s}$.

Según los resultados obtenidos en el ensayo (Figura 1), se puede observar que, en general, hay una disminución de valores en todas las muestras estucadas con varillas #0 y #3 respecto al control.

Se observa que, a mayor cantidad de CNC depositada, se obtiene una superficie más cerrada, es decir, con menos capacidad para el paso del

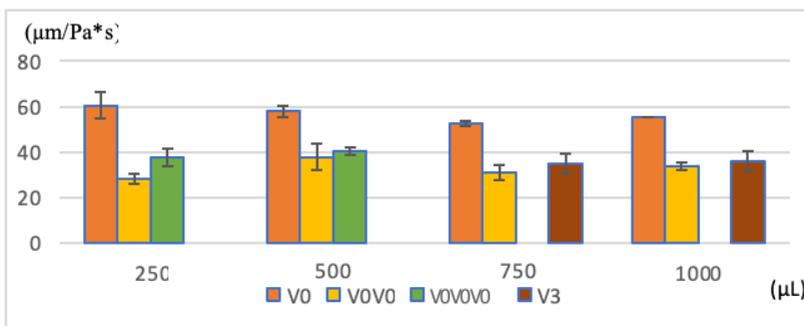


Figura 1. Valores de permeancia al aire de diferentes cantidades de CNC y diferentes capas de estucado

aire. También se observa una ligera tendencia a la baja al comparar los

volúmenes de la serie V0, obteniendo disminuciones ligeramente mayores cuanto mayor es el volumen utilizado de CNC al 12,1 %. Por último, se observan disminuciones ligeramente mayores en las muestras de la serie V0V0 respecto a las muestras de la serie V3 que igualan el volumen (V0V0 y V3 con volumen de 750 μL). Se puede comprobar que, usar más volumen de CNC no implica mayor reducción de la permeancia en el aire.

Se determinan volúmenes óptimos de CNC al 12,1 % para cubrir un área mínima de 10x15 cm de sustrato de papel office: para la varilla #0 utilizar 500 μL , para la varilla #3 utilizar 750 μL y para la varilla #6 utilizar 1800 μL de CNC al 12,1 %

La optimización del proceso dio pie a realizar diversas combinaciones de varillas para dos capas, con la finalidad de evaluar el efecto en la permeancia al aire (Figura 2).

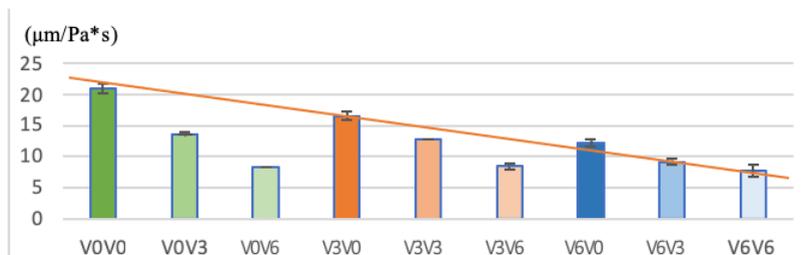


Figura 2. Valores de permeancia al aire de combinaciones de varillas

En el análisis de las combinaciones de varillas, se puede observar cómo se produce una disminución general de la permeancia al aire en todas las muestras estucadas respecto al sustrato control (papel office con 124,3 $\mu\text{m}/\text{Pa}\cdot\text{s}$). También, se observa una ligera tendencia a la baja en cuanto mayor es el número de la varilla que se ha usado, es decir, las muestras que presentan mayor volumen depositado de CNC al 12,1 %. Así pues, los resultados más satisfactorios los encontramos en las

combinaciones en las que se ha usado la varilla #6. Se observa que, se obtienen disminuciones ligeramente mayores cuando la varilla de número más pequeño es la primera en usarse para la capa de estucado, en las combinaciones con orden intercalado: V0V3 y V3 V0, V0V6 y V6V0, y por último V3V6 y V6V3.

3.2. Relación entre el incremento porcentual del volumen de CNC al 12,1 % y el incremento porcentual de la reducción de la permeancia al aire

En la muestra V0V0 se ha depositado un total de 1000 μL de CNC al 12,1 % y ha dado un porcentaje de reducción de la permeancia en el aire de 83,27 %. Comparándolo con el porcentaje de volumen de CNC al 12,1 % que se ha de incrementar (partiendo de 1000 μL) y con tal de incrementar el porcentaje de reducción de la permeancia en el aire, se observa que, a partir un incremento del 50 % (es decir, a partir de depositar 1500 μL), se estabiliza en torno al 1,1 % el incremento del porcentaje de reducción de la permeancia (Figura 3).

Por tanto, las tres combinaciones que nos aportarían el resultado más optimo, respecto al menor gasto de volumen de CNC, son: V0V3, V3V0 y V3V3. Dicho de otra forma, no es económicamente rentable

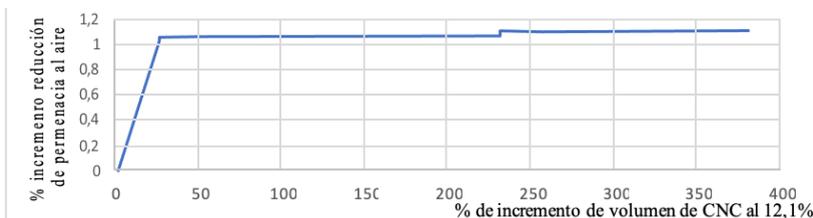


Figura 3. Relación entre el incremento porcentual de la reducción de la permeancia al aire y el incremento porcentual del volumen de CNC al 12,1%, de la muestra V0V0

seleccionar un estucado por encima del 50 % si el proceso de estucado debiera llevarse a gran escala. Por lo que, a pesar de haber observado una ligera tendencia a la baja (Figura 1) en cuanto mayor es el volumen de CNC depositado, la Figura 3 nos muestra que existe un máximo de permeancia alcanzable.

3.3. Propiedades ópticas: blancura, opacidad y curva espectral

Se observa que las disminuciones entre los porcentajes de blancura de las diferentes combinaciones de varilla no son significativas, obteniendo un máximo de disminución del 1,32 % en la muestra V6V3 y un mínimo del 0,64 % respecto al valor control del papel office sin estucar (98,8 %). Por otro lado, según el análisis de los resultados de la opacidad, no se observan diferencias significativas entre las diferentes combinaciones de estucados de doble capa ni entre la comparativa con el valor control (95 %) del papel office. Los valores tienden a estabilizarse en torno al 95,1 % en todas las muestras. Respecto a las curvas espectrales de las diferentes combinaciones, no se observan diferencias significativas entre los espectros de las muestras estucadas con doble capa, así como en la comparativa con el control.

3.4 Ángulo de contacto estático

El valor del ángulo de contacto estático del control del papel office (sin estucar), fue de 109°.

Los resultados obtenidos muestran una disminución general de los ángulos de contacto estáticos en todas las muestras estucadas con CNC respecto al control (Figura 4).

También se puede observar una tendencia a la baja de los diferentes ángulos de contacto estáticos en cuanto mayor es el número de la varilla usada, es decir, a mayor cantidad de CNC depositada. Esto se debe, al carácter hidrofílico de la CNC al estar en contacto con agua.

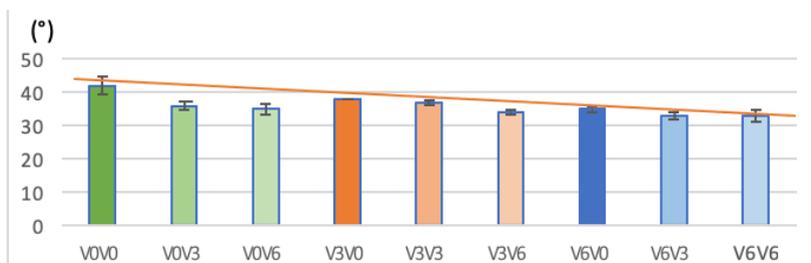


Figura 4. Valores de ángulo de contacto estático de estucados con CNC para diferentes combinaciones de varillas

3.5. Relación entre el incremento porcentual del volumen de CNC al 12,1 % y la reducción del ángulo de contacto estático

Se obtiene resultados de ángulo de contacto estático por debajo de los 33° en la muestra V6V6, la muestra con mayor carga de CNC (Figura 5).

Al igual que en la Figura 3, se observa que no saldría económicamente rentable seleccionar un estucado por encima del 50 %, si el proceso de estucado debiera llevarse a gran escala, ya que depositaríamos mucha más cantidad de CNC y no obtendríamos unos resultados directamente proporcionales. Por tanto, a pesar de haber observado una ligera tendencia a la baja, en cuanto mayor volumen depositado de CNC, la Figura 5 muestra que existe un máximo de ángulo de contacto estático alcanzable. Así que, las combinaciones que nos aportarían los mejores resultados, con un menor gasto de volumen de CNC, son: V0V3, V3V0 y V3V3.

3.6. Resultados de la velocidad de transmisión de vapor de agua (WVTR), normalizado con el espesor

Se obtiene el valor control del papel office (sin estucar), de 30,30 g/(día*m²*μm) para el análisis del WVTR/Espesor.

Según los resultados obtenidos en el ensayo (Figura 6), no se observan cambios significativos entre las muestras estucadas y el control. Tampoco se observan evidencias que indiquen una relación directa entre las WVTR/Espesor de las diferentes muestras y el volumen de CNC al 12 % incorporado, de hecho, las muestras V0V0, V3V3 y el control presentan resultados similares. Esto es consecuencia de que la CNC es un material hidrofílico, y que tiene alta afinidad por el agua (efecto observado en el ensayo del ángulo de contacto estático), y aunque esté en estado gaseoso, la molécula de agua atraviesa la estructura del papel estucado sin problemas.

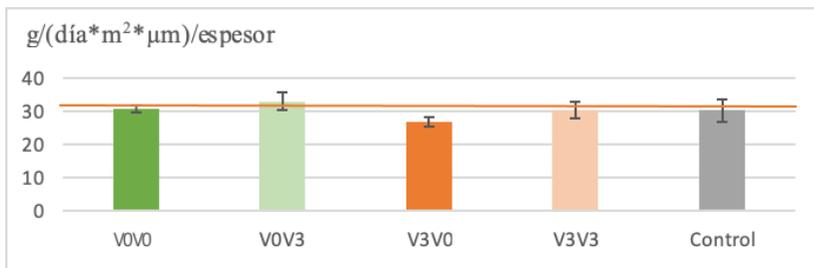


Figura 6. Valores de WVTR/espesor de combinaciones de varillas.

Fuente: elaboración propia

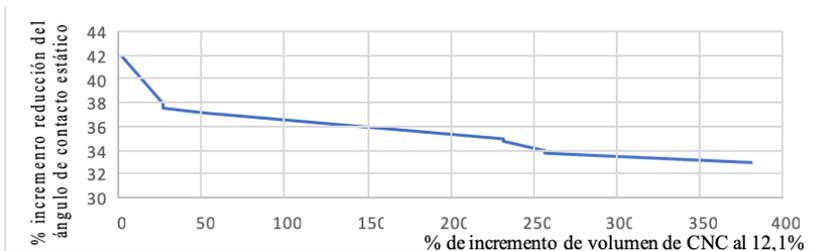


Figura 5. Relación entre el incremento porcentual de la reducción del ángulo de contacto estático y el incremento porcentual del volumen de CNC al 12,1 %, de la muestra V0V0

4. Conclusiones

Estucar con CNC al 12,1 % permite reducir significativamente la permeancia al aire. Se ha observado que, cuanto mayor es el numero de varilla, se obtienen mejores resultados en cuanto a reducción de permeancia al aire. La adición de 2 capas combinadas #0 y #3 presentan resultados más satisfactorios que utilizar una sola varilla, siendo mejor utilizar primero la de la varilla de número inferior. Al aplicar dos capas de estucado de CNC, se obtiene una mayor reducción de la permeancia al aire que aplicar una sola del mismo volumen. Las combinaciones que aportan mejores resultados, con un menor gasto de volumen de CNC, son: V0V3, V3V0 y V3V3. Las propiedades ópticas de las muestras y el ángulo de contacto (WCA) no se ven afectadas significativamente por cualquiera de las combinaciones de varillas de las muestras. No existe una relación directa entre el volumen de CNC y la velocidad de transmisión de vapor de agua.

Agradecimientos

Esta publicación es parte del proyecto de I+D+i PID2020-114070RB-I00 (CELLECOPROD), financiado por MCIN/AEI/10.13039/501100011033. Agradecemos también a la Beca Serra Húnter otorgada a Oriol Cusola.

Referencias

- Ahmed, M., Azizi, S., Alloin, F., & Dufresne, A. (2005). Review of Recent Research into Cellulosic Whiskers, Their Properties and Their Application in Nanocomposite Field. *Biomacromolecules*, 612–626.
- Bondancia, T. J., De Aguiar, J., Batista, G., Cruz, A. J. G., Marconcini, J. M., Mattoso, L. H. C., & Farinas, C. S. (2020). Production of Nanocellulose Using Citric Acid in a Biorefinery Concept: Effect of the Hydrolysis Reaction Time and Techno-Economic Analysis. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 59(25), 11505–11516.
- Casado, U., Mucci, V. L., & Aranguren, M. I. (2021). Cellulose nanocrystals suspensions: Liquid crystal anisotropy, rheology and films iridescence. *Carbohydrate Polymers*, 261(February).
- Chu, Y., Sun, Y., Wu, W., & Xiao, H. (2020a). Dispersion Properties of Nanocellulose: A Review. *Carbohydrate Polymers*, 250(July), 116892.
- Chu, Y., Sun, Y., Wu, W., & Xiao, H. (2020b). Dispersion Properties of Nanocellulose: A Review. *Carbohydrate Polymers*, 250(June), 116892.
- Delgado-Canto, M. A., Fernández-Silva, S. D., Roman, C., & García-Morales, M. (2020). On the Electro-Active Control of Nanocellulose-Based Functional Biolubricants. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 12(41), 46490–46500.
- Dufresne, A. (2013). Nanocellulose: a new ageless bionanomaterial. *Materials Today*, 16(6), 220–227.
- Dufresne, A. (2019). Nanocellulose Processing Properties and Potential Applications. *Current Forestry Reports*, 76–89.
- Habibi, Y., Goffin, A. L., Schiltz, N., Duquesne, E., Dubois, P., & Dufresne, A. (2008). Bionanocomposites based on poly(ϵ -caprolactone)-grafted cellulose nanocrystals by ring-opening polymerization. *Journal of Materials Chemistry*, 18(41), 5002–5010.
- Habibi, Y., Lucia, L. A., & Rojas, O. J. (2010). Cellulose Nanocrystals: Chemistry, Self-Assembly, and Applications. *Chemicals reviews*, 6, 3479–3500.
- Howard, K. W., & Hodgson, K. T. (2015). Influence of pigment packing behavior on the adhesive requirements of aqueous paper coatings. *Journal of Coatings Technology and Research*, 12(1), 237–245.
- Huang, L., Zhang, X., Xu, M., Chen, J., Shi, Y., Huang, C. et al. (2018). Preparation and mechanical properties of modified nanocellulose/PLA composites from cassava residue. *AIP Advances*, 8(2).
- Hubbe, M. A., & Gill, R. A. (2016). Fillers for Papermaking: A Review of their Properties, Usage Practices, and their Mechanistic Role. *BioResources*, 11(1), 2886–2963.

- Koppolu, R., Abitbol, T., Kumar, V., Jaiswal, A. K., Swerin, A., & Toivakka, M. (2018). Continuous roll-to-roll coating of cellulose nanocrystals onto paperboard. *Cellulose*, 25(10), 6055–6069.
- Li, H., Qi, Y., Zhao, Y., Chi, J., & Cheng, S. (2019). Starch and its derivatives for paper coatings: A review. *Progress in Organic Coatings*, 135(April), 213–227.
- Liu, L., & Kong, F. (2021). The behavior of nanocellulose in gastrointestinal tract and its influence on food digestion. *Journal of Food Engineering*, 292(January 2020), 110346.
- Nicu, R., Ciolacu, F., & Ciolacu, D. E. (2021). Advanced functional materials based on nanocellulose for pharmaceutical/medical applications. *Pharmaceutics*, 13(8).
- Nunes, F. C., Ribeiro, K. C., Martini, F. A., Barrioni, B. R., Santos, J. P. F., & Melo Carvalho, B. (2021). PBAT/PLA/cellulose nanocrystals biocomposites compatibilized with polyethylene grafted maleic anhydride (PE-g-MA). *Journal of Applied Polymer Science*, 138(45), 1–11.
- Posada, J. C., & Montes-Florez, E. (2021). Revisión: materiales poliméricos biodegradables y su aplicación en diferentes sectores industriales. *Informador Técnico*, 86(1), 94–110.
- Reshmy, R., Philip, E., Madhavan, A., Pugazhendhi, A., Sindhu, R., Sirohi, R., Awasthi, M. K., Pandey, A., & Binod, P. (2022). Nanocellulose as green material for remediation of hazardous heavy metal contaminants. *Journal of Hazardous Materials*, 424(PB), 127516.
- Shahnaz, T., Vishnu Priyan, V., Pandian, S., & Narayanasamy, S. (2021). Use of Nanocellulose extracted from grass for adsorption abatement of Ciprofloxacin and Diclofenac removal with phyto, and fish toxicity studies. *Environmental Pollution*, 268, 115494.
- Singhal, A. K., Kumar, S., Gupta, S., Bhardwaj, N. K., & Varadhan, R. (2015). Calcium sulphate as pigment for improved functional properties of coated paper. *Progress in Organic Coatings*, 79(C), 31–36.
- Tyagi, P., Hubbe, M. A., Lucia, L., & Pal, L. (2018). High performance nanocellulose-based composite coatings for oil and grease resistance. *Cellulose*, 25(6), 3377–3391.
- Yoo, S., Hsieh, J. S., Zou, P., & Kokoszka, J. (2009). Utilization of calcium carbonate particles from eggshell waste as coating pigments for ink-jet printing paper. *Bioresource Technology*, 100(24), 6416–6421.
- Younas, M., Noreen, A., Sharif, A., Majeed, A., Hassan, A., Tabasum, S., Mohammadi, A., & Zia, K. M. (2019). A review on versatile applications of blends and composites of CNC with natural and synthetic polymers with mathematical modeling. *International Journal of Biological Macromolecules*, 124, 591–626.