

## **Técnicas para la Caracterización de Nanomateriales de Celulosa: Avances Recientes**

### **Characterization Techniques for Cellulose Nanomaterials: an update**

Karen C. García De la Cruz<sup>a</sup>, Taiwo O. Owoyokun<sup>b</sup>, César Garcías Morales<sup>c</sup>,  
Antonia Martínez Luévanos<sup>d</sup>, Catalina M. Pérez Berumen<sup>c\*</sup>

<sup>a</sup> Maestría en Ciencia y Tecnología Química, Universidad Autónoma de Coahuila.

<sup>b</sup> Doctorado en Ciencia y Tecnología de Materiales, Universidad Autónoma de Coahuila.

<sup>c</sup> Departamento de Química Orgánica, Universidad Autónoma de Coahuila

<sup>d</sup> Departamento de Materiales Cerámicos Avanzados, Universidad Autónoma de Coahuila. Facultad de Ciencias Químicas, Blvd. V. Carranza y J. Cárdenas s/n, 25265 Saltillo, México.

Autor para correspondencia:  
Catalina M. Pérez Berumen

Correo electrónico:  
[catalinaperez@uadec.edu.mx](mailto:catalinaperez@uadec.edu.mx)

## Resumen

Los nanomateriales de celulosa (NCM) representan la familia de compuestos más promisorio de la actualidad, gracias a su amplia variedad de fuentes de obtención y a su gran diversidad de aplicaciones. El objetivo del presente estudio fue establecer un marco de referencia sobre las técnicas de caracterización en función de la fuente y tipo de nanocelulosa obtenida. Las características estructurales, químicas, físicas y térmicas de los NCM son usualmente determinados mediante espectroscopía infrarroja (FTIR), difracción de rayos X (XRD), análisis térmicos (DSC, TGA), dispersión dinámica de luz (DLS), potencial zeta y por microscopía electrónica (SEM, TEM y AFM). Este trabajo se enfoca principalmente en las técnicas de caracterización para NCM mencionadas en las publicaciones más recientes, enfatizando la incorporación de las más novedosas (como la NMR-DNP) o sus combinaciones (AFM-IR).

**Palabras clave:** nanocelulosa, nanobiomateriales, caracterización.

## Abstract

Nanocellulose materials (NCM) represent the most promising group of materials today, thanks to their wide variety of sources and their wide variety of applications. The objective of this study was to establish a reference framework on characterization techniques based on the source and type of nanocellulose obtained. The structural, chemical, physical, and thermal characteristics of nanocellulose materials are usually determined using infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), thermal analysis (DSC, TGA), dynamic light scattering (DLS), zeta-potential, and electron microscopy techniques (SEM, TEM, and AFM). This work focuses on the characterization techniques for the NCM found in the most recent publications, emphasizing the incorporation of novel techniques (such as DNP-NMR) or their combinations (AFM-IR).

**Keywords:** nanocellulose, nanobiomaterials, characterization.

## **Introducción**

Los nanomateriales de celulosa (NCM) o nanocelulosa (NC) son materiales funcionales avanzados que ofrecen enormes beneficios para el hombre, la industria, el medio ambiente y la economía. Según las más recientes especificaciones técnicas (ISO/TS 20477, 2017), la nanocelulosa de la biomasa vegetal puede encontrarse en dos formas principales: nanocristales de celulosa (CNC) y nanofibras de celulosa (CNF) (Takur y col., 2021). También se han reportado otras formas de NC, tales como la nanocelulosa bacteriana (BC), los nanohilos de celulosa (CNY) y las nanoplaquetas de celulosa (CNP), cuyos métodos de obtención, costos de producción o morfologías, no son tan comunes, caros o poco eficientes (Trache y col., 2020; Chávez-Guerrero y col., 2022). A la fecha, se han reportado procedimientos muy variados para extraer la NC, los cuales se han utilizado exitosamente para aislarla de diversas fuentes, donde se destacan los residuos agroindustriales, de carácter renovable, susceptibles de explotación sostenible y de bajo costo (Owoyokun y col., 2021).

A pesar de sus numerosas aplicaciones, la producción de los CNM aún está limitada debido a la falta de metodologías estandarizadas, rápidas y confiables para su caracterización (Foster y col., 2018). El propósito de este trabajo es describir diversas técnicas de caracterización (tanto las tradicionales, así como las más novedosas) que permiten una descripción más completa de las particularidades estructurales de la NC obtenida de diferentes fuentes. Además se mencionan algunas técnicas modificadas, enfatizando sus ventajas.

## **Fuentes y métodos de extracción de nanocelulosas**

En la tabla 1 se muestran diferentes fuentes de NC, especificando su metodología de obtención y el tipo de nanocelulosa obtenida. Como se puede ver, la diversidad de fuentes es bastante amplia, así como los métodos de obtención de NC que determinan sus características.

**Tabla 1.** Obtención de nanocelulosas a partir de distintas fuentes.

| Fuente de celulosa  | Método de extracción   | Tipo de nanocelulosa | Referencia                 |
|---|--|----------------------|----------------------------|
| Bagazo de caña de azúcar  | Enzimático   | CNC                  | Pereira y Arantes, 2020.   |
|   | Explosión de vapor   | CNF                  | Waghmare y Khan, 2021.     |
| Residuos de poda de arándanos                                     | Oxidativa (TEMPO)  | CNC                  | Pacheco y col., 2020.      |
| Residuos de tablero de fibra de densidad media                    | Oxidación con persulfato de amonio                                   | CNC                  | Khanjanzadeh y Park, 2021. |
| Celulosa microcristalina  | Hidrólisis ácida, oxidación con H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> y CBTA | CNC                  | Bao y col., 2021.          |
|   | Hidrólisis mecanoenzimática  | CNC                  | Zhang y col., 2021a.       |
|   | Disolventes eutécticos   | CNC                  | Douard y col., 2021.       |
|   | Sales inorgánicas  | CNC                  | Liu y col., 2020.          |
|   | Microondas - solvotermal   | CNC                  | Li et al., 2021.           |
| Cascarilla de ajonjolí  | Agua supercrítica  | CNC                  | Zhang y col., 2021b.       |
| Residuos de yute  | Extrusión  | CNF                  | Banvillet y col., 2021.    |
| Fibra de hoja de piña   | Molienda   | CNF                  | Amirulhakim y col., 2021.  |
| Pseudotallo de banano, tronco de palma aceitera y fibras de kenaf | Ultrasonido  | CNF                  | Razab y col., 2021.        |
| Fibras de ramio crudas  | Molienda de bolas  | CNF                  | Yu y col., 2021.           |
| Jacinto de agua   | Homogenización   | CNF                  | Tanpichai y col., 2021.    |
| Residuos de pulpa kraft blanqueada de maderas blandas             | Microfluidización  | CNF                  | Zeng y col., 2021.         |

### Avances en las técnicas clásicas de caracterización de nanocelulosas

Entre las metodologías para el análisis de los CNM que pueden clasificarse como clásicas, están las técnicas fisico-químicas (titulación conductimétrica, dispersión de luz, potencial zeta, viscosimetría), las espectroscópicas

(ultravioleta-visible, infrarroja, Raman y resonancia magnética nuclear), las térmicas (TGA, DSC, DMA) y las de microscopía (TEM, SEM, AFM principalmente) (Chakraborty y col., 2022). Con el avance tecnológico, estas técnicas han podido relacionarse con alguna otra y por lo tanto, avanzar en el conocimiento estructural de los CNM. Inclusive, se ha logrado determinar el espesor de CNP, utilizando un microscopio óptico mediante un método estandarizado (Chávez-Guerrero y col., 2021).

Otro de los métodos analíticos clásicos para la NC, es la titulación potenciométrica. En la figura 1 se muestra una gráfica de la titulación potenciométrica de CNC oxidados con TEMPO, utilizada en la determinación del contenido de grupos carboxilos.

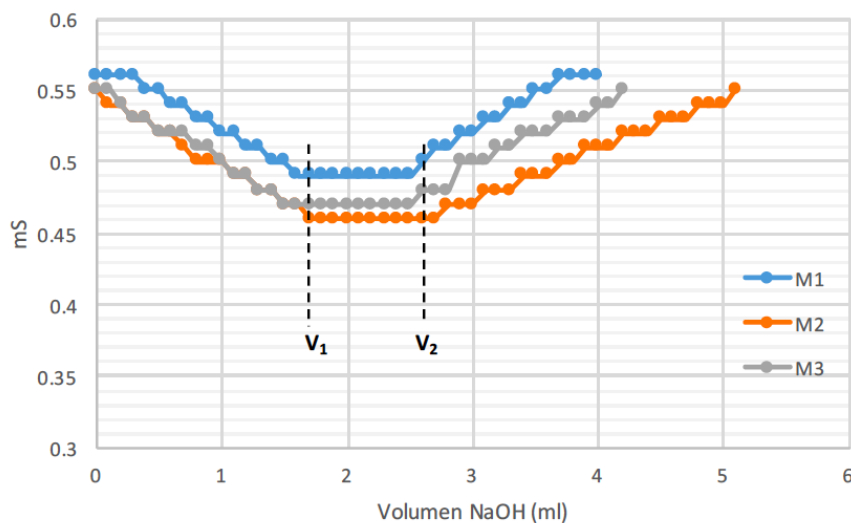


Figura 1. Curva de titulación potenciométrica para la determinación del grado de funcionalización de CNC oxidados con TEMPO (De la Cruz, 2018).

La determinación de la densidad de carga superficial se ha utilizado desde hace muchos años para conocer los grupos funcionales sobre la superficie de la NC. El tipo y cantidad de estos dependen de la metodología de funcionalización y su rendimiento, así como de las propiedades físicas de las NC (dimensiones,

distribución de tamaño y área superficial total). Para los CNC, la densidad de carga superficial determina su estabilidad coloidal en suspensiones acuosas; en el caso de los CNF, es muy útil para conocer la energía requerida para separarlas (delaminación) (Dhali y col., 2021). En la figura 2 se muestra un esquema de la distribución de la densidad de carga superficial de los CNM, que será decisivo en sus posibles aplicaciones.

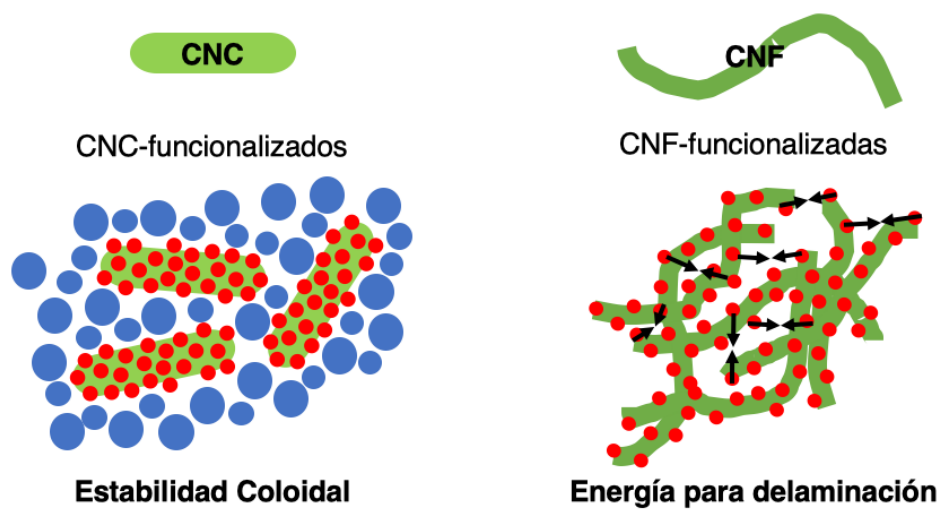


Figura 2. Densidad de carga superficial en los nanomateriales de celulosa.  
 (Imagen propia, basada en Dhali y col., 2021)

En este aspecto, se ha logrado demostrar la relación entre la carga superficial y el comportamiento reológico de las suspensiones, correlacionando la viscosidad con la densidad de carga superficial (Moberg y col., 2017) o para conocer la concentración de los CNM en suspensiones acuosas (Liao y col., 2020). En años recientes, la medición del potencial zeta como referencia para la dispersabilidad, se ha popularizado enormemente gracias a la facilidad del análisis con los equipos disponibles en el mercado, que pueden realizar mediciones simultáneas de dispersión de luz (DLS) y potencial zeta (Severini y col., 2022). Sin embargo, hay que recordar que el potencial zeta mide directamente la estabilidad coloidal,

es decir, la movilidad electroforética de las nanopartículas, que depende del pH, la temperatura y de la presencia de electrolitos en la suspensión (Lee y col., 2019), lo que muchas veces genera resultados que no reflejan la realidad del sistema de ese CNM.

### **Avances en técnicas espectroscópicas**

Otras de las técnicas clásicas, comúnmente utilizadas para la caracterización de los CNM, son la espectroscopías infrarroja (FTIR) y Raman. Existen numerosas referencias para la asignación de las bandas de absorción correspondientes a los CNM, dependiendo de su tipo y fuente. Los avances más recientes del análisis FTIR de las nanocelulosas, se han obtenido mediante la integración de la espectroscopía infrarroja y la microscopía de fuerza atómica (AFM) (Zhu y col., 2021). Esta técnica denominada AFM-IR permite una resolución muy fina de las bandas de absorción, que aunada a la imagen química del material analizado y posibilita un resultado cuantitativo a partir del análisis de imágenes, lo que resulta de especial interés para el caso de los nanobiomateriales compuestos. De igual manera, la microscopía óptica de barrido de campo cercano con escaneo de dispersión en el infrarrojo (IR-sSNOM) permite alcanzar una resolución espacial de hasta 10 nm, posibilitando el análisis de la distribución de micro y nanodominios en materiales compuestos de NC, e inclusive en las paredes celulares de plantas (Charrier y col., 2021).

Por otro lado, la espectroscopía Raman ha sido utilizada desde hace casi 50 años para el análisis de materiales de celulosa. Sin embargo, no fue sino hasta 2005 que se utilizó por primera vez para determinar la cristalinidad de la celulosa. Recientemente, Agarwal y col.(2021) publicaron las relaciones entre las señales observadas en Raman y las fases cristalinas corroboradas por difracción de rayos X (XRD), lo que permite estimar de manera muy acertada la cristalinidad de la celulosa, los cambios que sufre debido a la humedad y al fenómeno de la co-cristalización observada en NC de algodón. Además, la aplicación de la espectroscopía Raman de superficie mejorada (SERS, por sus siglas en inglés

Surface-Enhanced Raman Scattering), ha sido utilizada para la caracterización de nanocristales de celulosa de origen bacteriano (BCNC) (Rahman y col., 2022). Estos BCNC modificados con lectinas y nanopartículas de oro se han utilizado para la detección selectiva de bacterias, lo que pone en evidencia el gran potencial de estos CNM como biosensores.

Otra publicación reciente propone una técnica simple para la determinación del contenido de grupos hidroxilo mediante espectroscopía ultravioleta (UV-Vis). Los autores utilizan azul de metileno (MB), llevando a cabo la medición de la absorción a diferentes longitudes de onda del complejo del carboxilato de celulosa con el MB (cel-COO-MB). Esta técnica se comparó con la titulación tradicional con hipoclorito de sodio, a diferentes condiciones, resultando diferencias menores al 5%, lo que comprueba su validez y resalta su facilidad para llevarlo a cabo (Yan y col., 2021).

Otra de las técnicas más eficaces para el análisis de la estructura química de los CNM, es la espectroscopía de resonancia magnética nuclear en estado sólido. La más utilizada es la NMR de  $^{13}\text{C}$  con polarización cruzada por rotación en ángulo mágico (CP-MAS-NMR). Y a pesar de ser una metodología antigua (de 1950), la polarización nuclear dinámica (DNP) ha permitido resolver retos donde la NMR clásica resulta inútil.

La DNP es una técnica de resonancia magnética nuclear de polarización, lo que permite detectar núcleos difíciles. La sensibilidad de esta técnica varía en función de la composición del material, el tamaño de cristalito, la fuerza del campo magnético, la temperatura, la concentración de la muestra, etc. La polarización del espín del electrón es varias órdenes de magnitud mayor que el de los espines nucleares a una determinada intensidad de campo magnético y temperatura. Al introducir una fuente de electrones desapareados, es posible inducir DNP transfiriendo la polarización de espín desde los electrones a los núcleos vecinos (Hooper y col., 2020). De esta manera, es posible conocer la regioselectividad



de grupos protectores de silicio en compuestos modelo de metil celulosa (Berruyer y col., 2021). Esta técnica también ha sido empleada exitosamente en la determinación inequívoca de la formación de enlaces químicos y en comprobar que no sólo son fenómenos de adsorción entre CNF y un fármaco (metronidazol) (Kumar y col., 2020). En este estudio, la NMR-DNP permitió determinar la presencia de otras especies que normalmente interferirían en los análisis clásicos, como el análisis elemental y la titulación conductimétrica. En la figura 3 se muestra la diferencia de las señales obtenidas por CP-MAS-NMR común y la NMR-DNP.

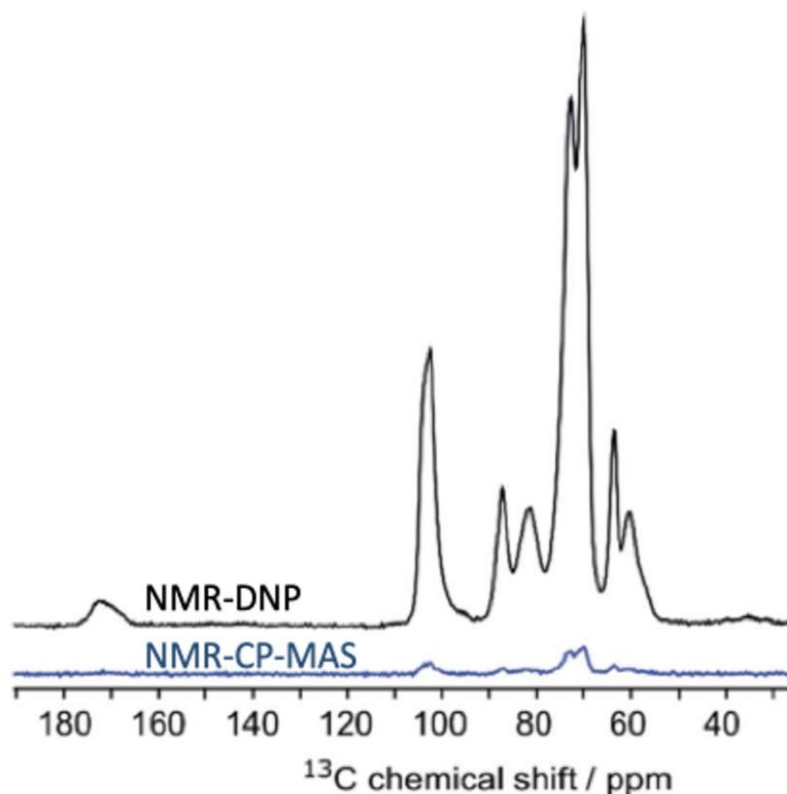


Figura 3. Espectros de resonancia magnética nuclear NMR-CP-MAS y NMR-DNP de CNF funcionalizadas con metronidazol (Imagen modificada de Kumar y col., 2020).

Otra técnica de resonancia magnética nuclear que ha sido usada recientemente, es la NMR de fósforo 31 (NMR-<sup>31</sup>P) para la caracterización de CNF fosforiladas (CNF-f). La fosforilación de la NC con ácido fosfórico y urea, se usa para modificar las características de absorción y también como retardante de flama. En este caso, el análisis de NMR-<sup>31</sup>P de las CNF-f en estado líquido y a temperatura variable, permite cuantificar los grupos fosfato que se adicionan (mono, di, tri-fosfatos) sobre los oxígenos en posiciones 2 y 6 de la celulosa (figura 4). Esta novedosa técnica de NMR se complementó con otras (HSQC <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C y HMBC <sup>1</sup>H-<sup>31</sup>P) y además la cuantificación se validó comparando los resultados obtenidos mediante titulación potenciométrica. (Zhao y col., 2021).

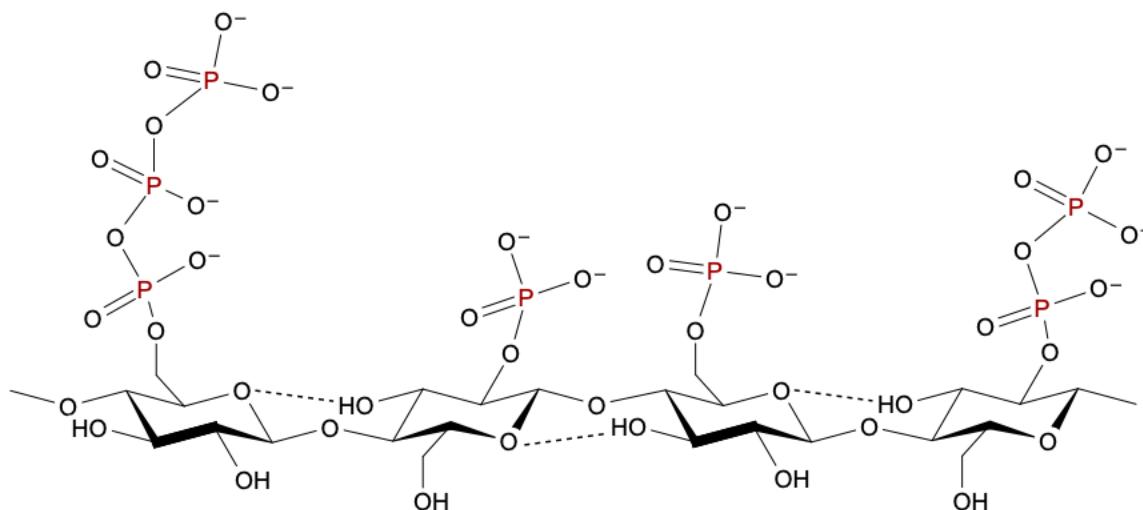


Figura 4. Estructura química de CNF-fosforilada, cuyo grupos fosfatos se determinan por NMR <sup>31</sup>P. (Imagen propia basada en Zhao y col., 2021).

### Avances en técnicas para el análisis de composición elemental

El análisis elemental es de gran utilidad cuando se intenta verificar diferentes elementos dentro de una muestra o medir la pureza de un compuesto conocido o desconocido. Con estos métodos de análisis químico se logró la validación y cuantificación de la modificación química dentro de los CNM funcionalizados. Algunas de las técnicas empleadas recientemente para llevar a cabo este tipo

de análisis para detectar impurezas o compuestos metálicos o salinos en una muestra de nanomateriales, es mediante el uso de técnicas de espectroscopia de emisión atómica que incluyen el plasma acoplado inductivamente (ICP) (Mudalige y col., 2019).

El comportamiento de adsorción de los CNC de metales en solución acuosa, tales como  $Ag^+$ , se ha analizado por espectroscopía de emisión óptica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES), también conocida como espectroscopia de emisión atómica ICP (ICP-AES), es otra técnica de análisis elemental que se basa en la detección de radiación electromagnética emitida por iones y átomos (Liu y col., 2020).

El uso de desechos agroindustriales para la producción de los diferentes CNM es una de las grandes áreas de interés hoy en día, por ser una fuente de materia prima renovable, barata y amigable con el medio ambiente. En estos casos, resulta importante identificar de manera completa las diferentes impurezas o trazas de compuestos que pueda tener la materia prima para su identificación y determinar sus aplicaciones. Tal es el caso de la síntesis de CNF y CNC a partir de la cáscara de naranja, donde se realizó el análisis elemental mediante ICP-OES y se logró confirmar la presencia de oxalato de calcio, además de otros minerales como el cobre, el cual se explica debido a la presencia de oxidasas dentro de la cáscara de los cítricos (Melo y col., 2017).

Otra técnica que ha sido empleada para el análisis elemental es la espectroscopía de rayos X de energía dispersiva (EDX), en este proceso se identifica y cuantifica elementos presentes en cualquier material (Orasugh y col., 2020), como es el caso del análisis de CNC a partir de residuos de bambú, con el cual se pudo corroborar la obtención de estos en forma de varillas con un porcentaje alto de carbono (Rasheed y col., 2020).

La modificación de fibras de celulosa con diferentes sales de fosfato para la

posterior obtención de CNF modificados ha sido evaluado con múltiples técnicas. Una de ellas fue con EDX acoplado a SEM, mediante el cual se evaluó la posición del grupo fosfato en la fibra, demostrando que el fósforo está presente la mayor parte de la superficie de esta y que cubre completamente la muestra de manera homogénea. (Rol y col., 2020).

El EDX se ha empleado para la caracterización de otras nanocelulosas modificadas para aplicaciones tecnológicas avanzadas, tales como la creación de pintura luminiscente de larga duración con CNC (Al-Qahtani y col., 2021), películas delgadas flexibles de alto coeficiente dieléctrico a base de CNF (Abdelkarim y col., 2022), películas delgadas a base de CNC a partir de aserrín para la filtración de agua (Adeniy y col., 2020), entre otros.

Sin duda, nuevas técnicas de análisis aplicadas a la caracterización de CNM siguen desarrollándose día a día. Y considerando que la fuente de celulosa define principalmente las propiedades de la NC, la definición de sus características tales como su funcionalidad, relación de aspecto, cristalinidad y estabilidad térmica, son determinantes para delimitar las aplicaciones en las cuales serán utilizadas.

## **Conclusión**

Los CNM, a través de su funcionalización y adaptación de sus propiedades inherentes para las numerosas aplicaciones en la industria, deben ser analizadas de manera sencilla e indiscutible para que puedan ser utilizadas ampliamente. Las técnicas de caracterización aquí presentadas no son las únicas, pero son las que han tenido un mayor desarrollo e impacto en los últimos cinco años. Todas ellas se distinguen por la relativa facilidad para determinar diversas características de los CNM (técnicas espectroscópicas, titulación conductimétrica), y en el caso de la DNP, a pesar de que se requiere un equipo y recursos humanos altamente especializados, representa toda una nueva era

en la caracterización de los materiales de nanocelulosa, y un gran avance para la ciencia de materiales en general.

## Bibliografía

Abdel-karim, A.M., Salama, A.H., Hassan, M.L. (2022). High Dielectric Flexible Thin Films Based on Cellulose Nanofibers and Zinc Sulfide Nanoparticles. *Materials Science and Engineering: B*. 276, 115538. DOI: 10.1016/j.mseb.2021.115538

Adeniyi, A., Gonzalez-Ortiz, D., Pochat-Bohatier, C., Oyewo, O., Sithole, B., Onyango, M. (2020). Incorporation of Cellulose Nanocrystals (CNC) Derived from Sawdust into Polyamide Thin-Film Composite Membranes for Enhanced Water Recovery. *Alexandria Engineering Journal*. 59 (6), 4201–4210. DOI: 10.1016/j.aej.2020.07.025

Agarwal, U.P., Ralph, S.A., Baez, C., Reiner, R.S. (2021). Contributions of crystalline and noncrystalline cellulose can occur in the same spectral regions: evidence based on Raman and IR and its implications for crystallinity measurements. *Biomacromolecules*, 22, 1357-1373. DOI: 10.1021/acs.biomac.0c01389.

Al-Qahtani, S. D.; Al-Nami, S. Y.; Alkhamis, K.; Al-Ahmed, Z. A.; Binyaseen, A. M.; Khalifa, M. E.; El-Metwaly, N. M. (2021). Simple Preparation of Long-Persistent Luminescent Paint with Superhydrophobic Anticorrosion Efficiency from Cellulose Nanocrystals and an Acrylic Emulsion. *Ceramics International*. 41 (5), 6363-6371. DOI: 10.1016/j.ceramint.2021.11.179

Amirulhakim, H., Juwono, A. L., & Roseno, S. (2021). Isolation and characterization of cellulose nanofiber from subang pineapple leaf fiber waste produced using ultrafine grinding method. *IOP Conference Series: Materials*

Science and Engineering, 1098, 062067. DOI: 10.1088/1757-899X/1098/6/062067.

Banvillet, G., Gatt, E., Belgacem, N., Bras, J. (2021). Cellulose fibers deconstruction by twin-screw extrusion with in situ enzymatic hydrolysis via bioextrusion. *Bioresource Technology*, 327, 124819. DOI: 10.1016/j.biortech.2021.124819.

Bao, C., Chen, X., Liu, C., Liao, Y., Huang, Y., Hao, L., Yan, H., Lin, Q. (2021). Extraction of cellulose nanocrystals from microcrystalline cellulose for the stabilization of cetyltrimethylammonium bromide-enhanced Pickering emulsions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 608, 12542. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2020.125442.

Berruyer, P., Gericke, M., Moutzouri, P., Jakobi, D., Bardet, M., Karlson, L., Schantz, S., Heinze, T., Emsley, L. (2021). Advanced characterization of regioselectively substituted methylcellulose model compounds by DNP enhanced solid-state NMR spectroscopy. *Carbohydrate Polymers*, 262, 117944. DOI: 10.1016/j.carbpol.2021.117944.

Chakraborty, I., Rongpipi, S., Govindaraju, I., B, R., Mal, S. S., Gomez, E. W., Gomez, E. D., Kalita, R. D., Nath, Y., & Mazumder, N. (2022). An insight into microscopy and analytical techniques for morphological, structural, chemical, and thermal characterization of cellulose. *Microscopy Research and Technique*.85 (5), 1990– 2015. DOI: 10.1002/jemt.24057.

Charrier, A.M., Normand, A.C., Passian, A., Shaefer, P., Lereu, A.L. (2021). In situ plant materials hyperspectral imaging by multimodal scattering near-field optical microscopy. *Communications Materials*, 2: 59. DOI: 10.1038/s43246-021-00166-7.

Chávez-Guerrero, L., Toxqui-Terán, A., Pérez-Camacho, O. (2022). One-pot isolation of nanocellulose using pelagic *Sargassum* spp. from the Caribbean coastline. *Journal of Applied Phycology*. 34, 637-645. DOI: 10.1007/s10811-021-02643-5.

Chávez-Guerrero, L., Silva-Mendoza, J., Toxqui-Terán, A., Vega-Becerra, O.E., Salinas-Montelongo, J.A., Pérez-Camacho, O. (2021). Direct observation of endoglucanase fibrillation and rapid thickness identification of cellulose nanoplatelets using constructive interference. *Carbohydrate Polymers*. 254, 117463. DOI: 10.1016/j.carbpol.2020.117463.

De la Cruz García, K.C. (2018). Nanocristales de celulosa: obtención, funcionalización y aplicaciones. Tesis de licenciatura, Universidad Autónoma de Coahuila.

Dhali, K., Ghasemlou, M., Daver, F., Cass, P., Adhikari, B. (2021). A review of nanocellulose as a new material towards environmental sustainability. *Science of the Total Environment*. 775, 145871. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.145871.

Douard, L., Bras, J., Encinas, T., Belgacem, M. N. (2021). Natural acidic deep eutectic solvent to obtain cellulose nanocrystals using the design of experience approach. *Carbohydrate Polymers*. 252, 117136. DOI: 10.1016/j.carbpol.2020.117136.

Foster, E.J., Moon, R.J., Agarwal, U.P., Bortner, M.J., Bras, J., Camarero-Espinosa, S., Chan, K.J., Clift, M.J.D., Cranston, E., Eichhorn, S.J., Fox, D.M., Hamad, W.Y., Heux, L., Jean, B., Korey, M., Nieh, W., Ong, K.J., Reid, M.S., Renneckar, S., Roberts, R., Shatkin, J.A., Simonsen, J., Stinson-Bagby, K., Wanasekaraq, N., Youngblood, J. (2018). Current characterization methods for cellulose nanomaterials. *Chemical Society Reviews*. 47, 2609-2679. DOI: 10.1039/C6CS00895J.

Hooper, R.W., Klein, B.A., Michaelis, V.K. (2020). Dynamic Nuclear Polarization 101: a new era for materials. *Chemistry Materials*. 32, 4425-4430. DOI: 10.1021/acs.chemmater.0c01801.

ISO/TS 20477 (2017). *Nanotechnologies - Standard terms and their definition for cellulose nanomaterial*. International Organization for Standardization.

Khanjanzadeh, H., Park, B.-D. (2021). Optimum oxidation for direct and efficient extraction of carboxylated cellulose nanocrystals from recycled MDF fibers by ammonium persulfate. *Carbohydrate Polymers*. 251, 117029. DOI: 10.1016/j.carbpol.2020.117029.

Kumar, A., Durand, H., Zeno, E., Balsollier, C., Watbled, B., Sillard, C., Fort, S., Baussanne, I., Belgacem, N., Lee, D., Hediger, S., Demeunynck, M., Bras, J., Paëpe, G. (2020). The surface chemistry of a nanocellulose drug carrier unraveled by MAS-DNP. *Chemical Science*. 11, 3868. DOI: 10.1039/C9SC06312A.

Lee, H.-J., Lee, H.-S., Seo, J., Kang, Y.-H., Kim, W., Kang, T.H.-K. (2019). State of the art of cellulose nanocrystals and optimal method for their dispersion for construction-related applications. *Applied Sciences*. 9, 426, 1-14. DOI: 10.3390/app9030426.

Li, Q., Wu, Y., Fang, R., Lei, C., Li, Y., Li, B., Pei, Y., Luo, X., S. Liu. (2021). Application of nanocellulose as particle stabilizer in food Pickering emulsion: scope, merits and challenges. *Trends in Food Science & Technology*. 110, 573–583. DOI: 10.1016/j.tifs.2021.02.027.

Liao, J., Pham, K.A., Breedveld, V. (2020). Rheological characterization and modeling of cellulose nanocrystals and TEMPO-oxidized cellulose nanofibril suspensions. *Cellulose*. 27, 3741-3757. DOI: 10.1007/s10570-020-03048-2.



Liu, P., Sehaqui, H., Tingaut, P., Wichser, A.; Oksman, K., Mathew, A. P. (2014). Cellulose and Chitin Nanomaterials for Capturing Silver Ions (Ag<sup>+</sup>) from Water via Surface Adsorption. *Cellulose*. 21 (1), 449–461. DOI: 10.1007/s10570-013-0139-5

Liu, W., Du, H., Liu, H., Xie, H., Xu, T., Zhao, X., Liu, Y., Zhang, X., & Si, C. (2020). Highly efficient and sustainable preparation of carboxylic and thermostable cellulose nanocrystals via FeCl<sub>3</sub>-catalyzed innocuous citric acid hydrolysis. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 8, 16691–16700. DOI: 10.1021/acssuschemeng.0c06561.

Melo, E. M. de; Clark, J. H.; Matharu, A. S. (2017). The Hy-MASS Concept: Hydrothermal Microwave Assisted Selective Scissoring of Cellulose for in Situ Production of (Meso) Porous Nanocellulose Fibrils and Crystals. *Green Chem*. 19 (14), 3408–3417. DOI: 10.1039/C7GC01378G.

Moberg, T., Sahlin K., Yao, K., Geng, S., Wesman, G., Zhou, Q., Oksman, K., Rigdahl, M. (2017). Rheological properties of nanocellulose suspensions: effects of fibril/particle dimensions and surface characteristics. *Cellulose*. 24, 2499-2510. DOI: 10.1007/s10570-017-1283-0.

Mudalige, T., Qu, H., Van Haute, D., Ansar, S.M., Paredes, A., Ingle, T., (2019). Chapter 11 - Characterization of Nanomaterials: Tools and Challenges. In *Nanomaterials for Food Applications*; López Rubio, A., Fabra Rovira, M. J., Martínez-Sanz, M., Gómez-Mascaraque, L. G., Eds.; Micro and Nano Technologies; Elsevier, 2019; pp 313–353. DOI: 10.1016/B978-0-12-814130-4.00011-7.

Orasugh, J. T.; Ghosh, S. K.; Chattopadhyay, D. (2020) Chapter 10 - Nanofiber-Reinforced Biocomposites. In *Fiber-Reinforced Nanocomposites: Fundamentals and Applications*; Han, B., Sharma, S., Nguyen, T. A., Longbiao, L., Bhat, K. S.,

Eds.; Micro and Nano Technologies; Elsevier. pp 199–233. DOI: 10.1016/B978-0-12-819904-6.00010-4.

Owoyokun, T., Pérez Berumen, C.M., Martínez Luévanos, A., Cantú, L., Lara Cenicerros, A.C. (2021). Cellulose nanocrystals: obtaining and sources of a promising bionanomaterial for advanced applications. *Biointerface Research in Applied Chemistry*. 11, 11797-11816. DOI: 10.33263/BRIAC114.1179711816.

Pacheco, C. M., A. C. B., Reyes, G. (2020). Cellulose nanocrystals from blueberry pruning residues isolated by ionic liquids and TEMPO-oxidation combined with mechanical disintegration. *Journal of Dispersion Science and Technology*. 41, 1731–1741. DOI: 10.1080/01932691.2020.1775092.

Pereira, B., Arantes, V. (2020). Production of cellulose nanocrystals integrated into a biochemical sugar platform process via enzymatic hydrolysis at high solid loading. *Industrial Crops and Products*. 152, 112377. DOI: 10.1016/j.indcrop.2020.112377.

Rahman, A., Kang, S., Wangs, W., Huang, Q., Kim, I., Vikesland, P.J. (2022). Lectin-modified bacterial cellulose nanocrystals decorated with Au nanoparticles for selective detection of bacteria using Surface-Enhanced Raman Scattering coupled with machine learning. *ACS Applied Nano Materials* 5, 1, 259-268. DOI: 10.1021/acsanm.1c02760.

Rasheed, M.; Jawaid, M.; Parveez, B.; Zuriyati, A.; Khan, A. (2020). Morphological, Chemical and Thermal Analysis of Cellulose Nanocrystals Extracted from Bamboo Fibre. *International Journal of Biological Macromolecules*. 160, 183–191. DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2020.05.170.

Razab, M. K. A. A., Ghani, R. S. M., Zin, F. A. M., Yusoff, N. A. A. N., Noor, A. M. (2021). Isolation and characterization of cellulose nanofibrils from banana

pseudostem, oil palm trunk, and kenaf bast fibers using chemicals and high-intensity ultrasonication. *Journal of Natural Fibers*. 0, 1–14. DOI: 10.1080/15440478.2021.1881021.

Rol, F., Sillard, C., Bardet, M., Yarava, J.R., Emsley, L., Gablin, C., Léonard, D., Belgacem, N.; Bras, J. (2020). Cellulose Phosphorylation Comparison and Analysis of Phosphate Position on Cellulose Fibers. *Carbohydrate Polymers*. 229, 115294. DOI: 10.1016/j.carbpol.2019.115294.

Severini, L, De France, K.J., Sivaraman, D., Kummer, N., Nyström, G. (2022). Biohybrid nanocellulose-lysozyme amyloid aerogels via electrostatic complexation. *ACS Omega*. 7, 578-586. DOI: 10.1021/acsomega.1c05069.

Takur, V., Guleria, A., Kumar, S., Sharmand, S., Singh, K. (2021). Recent advances in nanocellulose processing, functionalization and applications: a review. *Materials Advances*. 2, 1872-1896. DOI: 10.1039/d1ma00049g.

Tanpichai, S., Mekcham, S., Kongwittaya, C., Kiwijaroun, W., Thongdonsun, K., Thongdeelerd, C., Boonmahitthisud, A. (2021). Extraction of nanofibrillated cellulose from water hyacinth using a high-speed homogenizer. *Journal of Natural Fibers*. 0, 1–21. DOI: 10.1080/15440478.2021.1889432.

Trache, D., Tarchoun, A.F., Mehdi D., Hamidon, T.S., Masruchin, N., Brosse, N., Hussin, H. (2020). Nanocellulose: from fundamentals to advanced applications. *Frontiers in Chemistry*. 8, 392. DOI: 10.3389/fchem.2020.00392.

Waghmare, N. K., Khan, D. S. (2021). Extraction and characterization of nanocellulose fibrils from indian sugarcane bagasse, an agro-waste. *Journal of Natural Fibers*. (0), 1–9. DOI: 10.1080/15440478.2021.1907831.

Yan, N., Chai, X.-S., Runge, T. (2021). A simple multi-wavelength spectroscopic

method for the determination of carboxyl group content in nanocellulose. *Cellulose*. 28, 2805-2811. DOI: 10.1007/s10570-021-03731-y.

Yu, W., Wang, C., Yi, Y., Wang, H., Yang, Y., Zeng, L., Tan, Z. (2021). Direct pretreatment of raw ramie fibers using an acidic deep eutectic solvent to produce cellulose nanofibrils in high purity. *Cellulose*. 28, 175–188. DOI: 10.1007/s10570-020-03538-3.

Zeng, J., Hu, F., Cheng, Z., Wang, B., Chen, K. (2021). Isolation and rheological characterization of cellulose nanofibrils (CNFs) produced by microfluidic homogenization, ball-milling, grinding and refining. *Cellulose*. 28, 3389–3408. DOI: 10.1007/s10570-021-03702-3.

Zhang, Q., Lu, Z., Su, C., Feng, Z., Wang, H., Yu, J., & Su, W. (2021). High yielding, one-step mechano-enzymatic hydrolysis of cellulose to cellulose nanocrystals without bulk solvent. *Bioresource Technology*. 331, 125015. DOI: 10.1016/j.biortech.2021.125015.

Zhang, R.Y., Liu, H.-M., Hou, J., Yao, Y.-G., Ma, Y.-X., Wang, X.-D. (2021). Cellulose fibers extracted from sesame hull using subcritical water as a pretreatment. *Arabian Journal of Chemistry*. 14, 103178. DOI: 10.1016/j.arabjc.2021.103178.

Zhao, M., Fujisawa, S., Saito, T. (2021). Distribution and quantification of diverse functional groups on phosphorylated nanocellulose surfaces. *Biomacromolecules*. 22, 5214-5222. DOI: 10.1021/acs.biomac.1c01143.

Zhu, Q., Zhou, R., Liu, J., Sun, J., Wang, Q. (2021). Recent progress on the characterization of cellulose nanomaterials by nanoscale infrared spectroscopy. *Nanomaterials*. 11, 1353, 1-18. DOI: 10.3390/nano11051353.