



UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS FORESTALES Y DE
LA CONSERVACIÓN DE LA NATURALEZA

DEPARTAMENTO DE DESARROLLO EN
PRODUCTOS FORESTALES

SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE CELULOSA DESDE
RESIDUOS DE CAFÉ Y SU POTENCIAL COMO ADITIVO DE
REFUERZO EN EL PAPEL RECICLADO

Memoria para optar al Título
Profesional de Ingeniero Forestal

SEBASTIAN IGNACIO MUÑOZ RAMIREZ

Profesor Guía: Sra. Consuelo Fritz Fuentes. Ingeniera de la Madera,
Doctora en Biomateriales Forestales

Santiago, Chile 2024

**UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS FORESTALES Y
DE LA CONSERVACIÓN DE LA NATURALEZA
DEPARTAMENTO DE DESARROLLO EN PRODUCTOS
FORESTALES**

**SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE CELULOSA DESDE
RESIDUOS DE CAFÉ Y SU POTENCIAL COMO ADITIVO DE
REFUERZO EN EL PAPEL RECICLADO**

Memoria para optar al Título
Profesional de Ingeniero Forestal

SEBASTIAN IGNACIO MUÑOZ RAMIREZ

Calificaciones:	Nota	Firma
Prof. Guía Sra. Consuelo Fritz Fuentes	5.5
Prof. consejero Sr. Rene Carmona	5.4

AGRADECIMIENTOS

Quiero comenzar expresando mi gratitud a los tres pilares fundamentales que hicieron posible este trabajo.

En primer lugar, a mi familia. A mis padres, quienes siempre me alentaron a no rendirme y a avanzar con determinación, sin importar las circunstancias. A mis amigos, cuya lealtad e inspiración constante me impulsaron a esforzarme cada día. Y a mis gatos, que, sin ser conscientes de este proceso, silenciosamente me acompañaron y me calmaron con su presencia en mis momentos de mayor angustia.

En segundo lugar, agradezco a los docentes que marcaron este camino, en especial a la doctora Consuelo Fritz y a Juan Francisco Olivera. Su conocimiento, paciencia y experiencia no solo fueron esenciales para mi formación profesional, sino también para mi crecimiento personal, gracias, profesores por empapararme con un poco de sus cualidades y dejarme ser testigo que con paciencia y perseverancia un alumno como yo puede lograr avanzar.

Finalmente, quiero reconocer a todas las personas que, de una u otra manera, dejaron una huella en este proceso. A quienes me apoyaron y ya no están conmigo, a quienes, con pequeños gestos, contribuyeron a forjar este logro. Gracias a mis amigos, compañeros y colegas por ser parte de este viaje y por cada granito de arena que depositaron en mi desarrollo.

INDICE

1. INTRODUCCIÓN	14
1.1 Nanocelulosa o nanopartículas de celulosa	2
1.2 Residuo de la industria del café.....	6
1.3 La problemática del papel reciclado.....	7
2. OBJETIVOS.....	11
3.1 Objetivo general	11
3.2 Objetivos específicos.....	11
4. MATERIAL Y MÉTODO	12
4.1 Material	12
4.2 Método	12
4.2.1. Caracterización de la materia prima	12
4.2.2. Tratamiento alcalino.....	13
4.2.3 Purificación de la celulosa.....	14
4.2.4 Obtención y caracterización de nanopartículas de celulosa	14
4.2.4.1 Obtención de nanopartículas	14
4.2.4.2 Caracterización de nanopartículas.....	16
4.2.5 Preparación de papeles con nanocelulosa	17
4.2.6 Análisis estadístico.....	18
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	20
5.1 Caracterización de materia prima.....	20
5.3 Tratamiento alcalino.....	21
5.4 Purificación de la celulosa y síntesis de nanopartículas de celulosa.....	22
5.6 Efecto de la adición de nanopartículas de café en papeles reciclados.	30
5.6.1 Prueba CMT	32
5.6.2 Prueba SCT	33
5.6.4 Prueba de Mullen	35
5.6.4 Prueba de aplicación entre capas.....	36
6. CONCLUSIONES	38
7. BIBLIOGRAFÍA.....	39
8. APENDICE I.....	45

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Esquema representativo de los distintos nanomateriales.(a) Distribuciones de Nanocristales. (b) Distribucion de nanofibras (Kumar <i>et al.</i> , 2021).....	2
Figura 2. Micrografías de nanocristales de diferentes orígenes, a) conífera; b) latifoliada; c) cáscara de tomate; d) semillas de <i>Calotropis procera</i> ; e) palma aceitera; f) algas rojas; g) plantas marinas; h) urocordados; i) celulosa bacteriana (Selin, 2017)	3
Figura 3. Imagen de una micrografia electrónica de las nanofibras de la celulosa (Nippon, 2016).	4
Figura 4. imagen obtenida mediante un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FE-SEM) que muestra la estructura de las fibras de nanocelulosa bacteriana (BNC) a nivel nanométrico. (A) superficie superior de las fibras (b) vista de la morfología transversal (Cai y Kim, 2010).	5
Figura 5. Esquema del Proceso de Reciclaje de Papel	8
Figura 6. Micrografía ejemplificando el acortamiento de fibras entre fibras vírgenes y fibras recicladas. (Lin, 2023).....	8
Figura 7. Mecanismo detallado de la reacción de oxidación utilizando TEMPO como catalizador (Ehman, 2019).	15
Figura 8. A) Muestra de SCG como fueron recibidos por la empresa. B) Muestra de los residuos después del proceso de secado y molienda, lista para la producción de nanocelulosa.	20
Figura 9. Diferencia de blanqueo en presencia y ausencia de tratamiento con etanol: A) presenta tratamiento con etanol antes del tratamiento alcalino; B). no presenta tratamiento con etanol antes del tratamiento alcalino	23
Figura 10. Etapas de la síntesis de celulosa: A) Proceso de blanqueo de la pulpa; B) Pulpa blanqueada ;C) aplicación del agitador de hélice para la disgregación de la pulpa antes del tratamiento TEMPO; D) Proceso de homogenizacion de la pulpa con el ultraturrax; E) sonicación de la muestra posterior a la homogeneización; F) nanopartículas de celulosa a partir de residuos de café.....	24
Figura 11. Curvas de conductividad para : A) nanocelulosa tratada con Tempo, B) fibras blanqueadas.	26
Figura 12. Grado de transmitancia de la suspensión de nanocelulosa en el espectro de luz visible entre 580-700 nm.	27
Figura 13. Suspensión de nanopartículas de celulosa sometidas a un ciclo de centrifugación.....	28
Figura 14. Microscopias ópticas de pulpa blanqueada de café; Aumento de 10x	29
Figura 15. microscopía electrónica (TEM) de nanopartículas de celulosa 1%.	30

Figura 16. Preparacion de hojas para las pruebas mecanicas; A) Hoja formada en maquina formadora de papel; B) Hoja de papel lista para ser prensada; C) Hoja lista para las pruebas mecánicas.	31
Figura 17. Resultados de Índice de Resistencia a la Compresión en la Dirección Transversal (CMT).	32
Figura 19. Resultados de Índice Resistencia a la Compresión en Anillo (RCT).	34
Figura 20. Resultados del test de Mullen.	35
Figura 21. Resultados de CMT, RCT, SCT y Mullen, aplicadas a papel creado con técnica entre capas con 3% de nanocelulosa.	36

INDICE DE CUADROS

Cuadro 1. Matriz experimental de tratamiento alcalino según el diseño factorial fraccionado.....	133
Cuadro 2. Porcentajes de concentración de nanopartículas de celulosa en el papel reciclado.....	188
Cuadro 3. Caracterización de SCG mediante los protocolos de extracción.....	221
Cuadro 4. Resultados obtenidos del tratamiento con etanol. N/D: no determinado	222
Cuadro 5. Rendimiento de los procesos para la obtención de nanocelulosa.....	25

RESUMEN

El manejo inadecuado de los residuos agroindustriales lignocelulósicos representa un problema relevante en la actualidad. A pesar de su alto contenido de celulosa y sus posibles aplicaciones, gran parte de estos residuos es desechada por la industria, desaprovechando su potencial. El presente estudio tiene como objetivo evaluar la utilización de nanopartículas de celulosa obtenidas de residuos de café (Spent Coffee Grounds, SCG) como aditivo de refuerzo en papel reciclado OCC (Old Corrugated Cardboard) para favorecer la economía circular. Para ello, se desarrolla un proceso que incluye la extracción de nanocelulosa mediante un tratamiento alcalino, seguido de blanqueo con peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y oxidación mediante TEMPO. Posteriormente, las fibras de celulosa se someten a tratamientos mecánicos (homogeneización y ultrasonido) para obtener nanofibras con propiedades adecuadas para su aplicación en papel.

La caracterización de las nanopartículas obtenidas muestra resultados comparables con los reportados en la literatura, incluyendo alta transparencia mediante pruebas espectroscópicas, baja cantidad de impurezas y presencia de grupos funcionales carboxilos, confirmados mediante espectroscopía FTIR. Estas propiedades destacan el potencial de la nanocelulosa obtenida como aditivo funcional.

Se incorporan distintas concentraciones de nanocelulosa desde un 0,1% hasta un 5% en peso a probetas de papel reciclado (OCC), evaluando su impacto mediante pruebas mecánicas como Resistencia a la Tracción (RCT), Compresión a Corto Alcance (SCT), Compresión en Ondulado (CMT) y Resistencia al Estallido (Mullen). Los resultados evidencian mejoras en los índices de Mullen y SCT. Sin embargo, otras propiedades muestran un desempeño menos destacado, dependiendo de la concentración de nanocelulosa utilizada.

Este trabajo resalta el potencial de los SCG como materia prima para la obtención de nanocelulosa, promoviendo la valorización de un residuo agroindustrial y contribuyendo a la sostenibilidad del sector papelerero mediante la mejora de las propiedades del papel reciclado.

Palabras clave: Nanocelulosa, Residuos de café (SCG), Papel reciclado, Aditivos de refuerzo.

ABSTRACT

The inadequate management of lignocellulosic agro-industrial residues represents a significant problem today. Despite their high cellulose content and potential applications, a large portion of these residues is discarded by the industry, wasting their potential. This study aims to evaluate the use of cellulose nanoparticles obtained from spent coffee grounds (SCG) as a reinforcing additive in recycled OCC (Old Corrugated Cardboard) paper to promote a circular economy. For this purpose, a process is developed that includes the extraction of nanocellulose through an alkaline treatment, followed by hydrogen peroxide (H₂O₂) bleaching and TEMPO-mediated oxidation. Subsequently, the cellulose fibers undergo mechanical treatments (homogenization and ultrasound) to obtain nanofibers with properties suitable for paper applications.

The characterization of the obtained nanoparticles shows results comparable to those reported in the literature, including high transparency in spectroscopic tests, a low amount of impurities, and the presence of carboxyl functional groups, confirmed by FTIR spectroscopy. These properties highlight the potential of the extracted nanocellulose as a functional additive.

Different concentrations of nanocellulose, ranging from 0.1% to 5% by weight, are incorporated into recycled OCC paper specimens, and their impact is evaluated through mechanical tests such as Ring Crush Test (RCT), Short Span Compression Test (SCT), Corrugated Medium Test (CMT), and Burst Strength (Mullen). The results show improvements in the Mullen and SCT indices. However, other properties display less prominent performance, depending on the concentration of nanocellulose used.

This work highlights the potential of SCG as a raw material for nanocellulose production, promoting the valorization of an agro-industrial residue and contributing to the sustainability of the paper sector by enhancing the properties of recycled paper.

Keywords: Nanocellulose, Spent Coffee Grounds (SCG), Recycled paper, Reinforcing additives.

1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad, la sociedad ha adquirido conciencia ecológica sobre el medioambiente. La utilización de productos fabricados con material reciclado ha ido en auge (Falquez *et al.*, 2023). El reciclaje de papel representa un aporte significativo para cuidar el medio ambiente, debido a que colabora con la protección de los bosques, y ayuda a la economía circular reutilizando residuos (Economía y negocios, 2019). Para millones de personas, el papel y el cartón son materiales utilizados de forma masiva tanto en ámbitos laborales, económicos y cotidianos, debido a esto, la demanda mundial se encuentra en crecimiento sostenido, por motivos como, desarrollo de nuevas formas de almacenamiento y embalaje de productos (packaging) y las mayores demandas sociales de bienestar, (uso del papel en el consumo doméstico), y además también existen las exigencias crecientes de la sociedad por la conservación del medio ambiente, poniendo en el contexto actual la necesidad de propulsar las propiedades biodegradables y reciclables del papel frente a otros materiales (Area, 2017). Sin embargo, existe una desventaja dentro del proceso del reciclaje de fibras de papel y cartón, la cual implica que esta fibra reciclada no puede ser reutilizada indefinidamente debido al deterioro de la fibra que compone el papel. Esto ocurre principalmente durante la etapa de “refinación”. La refinación es un proceso que se basa en la fibrilación de la celulosa para aumentar el espacio de unión entre las fibras, sin embargo, plantea un desafío. Por un lado, el refinado es necesario para recuperar la resistencia del papel en el producto final, pero por otro lado si estas fibras ya han sido refinadas más de una vez, se degradan y conduce a una generación de fibras cortas y de menor calidad aún mayor (Starkey *et al.*, 2021). Con el tiempo, el proceso de recogida, destinado y limpieza genera una degradación y debilitación de las fibras hasta el punto de que ya no son aprovechables, por lo que deben ser mezcladas con fibra virgen (Rowzie, 2021). Para mejorar las propiedades de los productos fabricados con fibras secundarias (fibras que ya han sido recicladas al menos una vez) es común la utilización de aditivos para mejorar las propiedades del producto, por lo tanto, se requiere constantemente una mejora en la funcionalidad de estos, alejándose de los aditivos tradicionales, y utilizando aditivos verdes, como la nanocelulosa, la cual presenta propiedades renovables y amigables con el medio ambiente (Li *et al.*, 2021). Además, las nanopartículas de celulosa han sido utilizadas para aumentar la resistencia del papel y cartón reciclado (Area, 2017).

1.1 Nanocelulosa o nanopartículas de celulosa

La nanocelulosa (NC) es un término utilizado para referirse a los materiales celulósicos que se encuentran a escala nanométrica; los biopolímeros en base a celulosa son particularmente abundantes, renovables y biodegradables (Li *et al.*, 2021). Estos son productos extraídos principalmente de los residuos agrícolas y forestales, debido a que puede ser encontrado en todos los productos de origen vegetal (Peralta y Medina, 2021). Al tener en cuenta estos 2 aspectos, esto refuerza la economía circular, abaratando costos y potenciando la utilización de nuevos bioproductos. Como término general se utiliza el concepto de nanocelulosa para distintos tipos de nanopartículas y partículas de tamaño micro y nano, esta es el producto de la desintegración de las fibras de celulosa en función de su estructura, por esto, se pueden distinguir 3 tipos de morfologías de la nanocelulosa: nanofibras de celulosa (NFC), nanocristales de celulosa (NCC), y nanocelulosa bacteriana (BNC) (Lavoine *et al.*, 2012). Por definición, la nanocelulosa presentan al menos una dimensión de 100 nm o menos, los nanocristales de celulosa (NCC, de 100 a 200 nm de longitud y 10 a 30 nm de diámetro) y nanofibrillas de celulosa (NCF, con un diámetro promedio de 2 a 50 nm y una longitud de 1 a 15 μm) (Kaschuk *et al.*, 2024). Una de las principales diferencias se puede apreciar en la siguiente figura, la que muestra una representación de la forma entre los nanocristales y las nanofibras (Figura 1) (UCM, 2020).

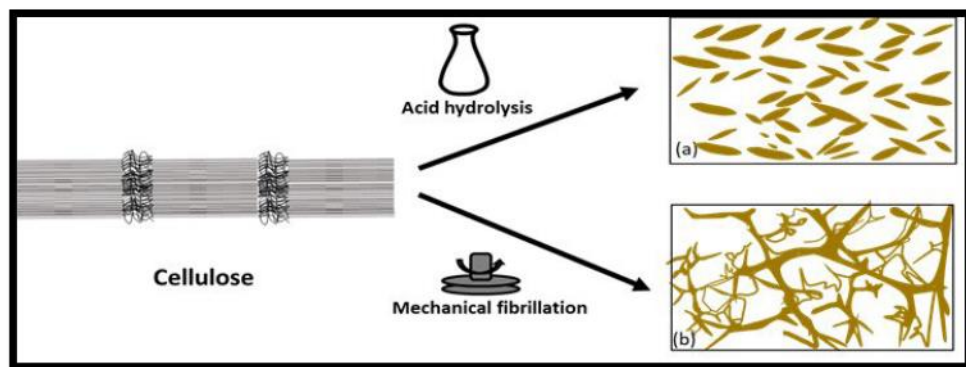


Figura 1. Esquema representativo de los distintos nanomateriales. (a) Distribuciones de Nanocristales. (b) Distribución de nanofibras (Kumar *et al.*, 2021)

Los nanocristales de celulosa (NCC) tienen unas dimensiones y cristalinidad que pueden variar dependiendo de la materia prima de origen y del procesamiento que se lleve a cabo. El diámetro está comprendido entre los 5 y 50 nm y la longitud tiene un rango de 100 a 500 nm. Para la extracción de NCC, uno de los mecanismos más utilizados es mediante una hidrólisis ácida, que consiste básicamente en romper los enlaces glucosídicos de las cadenas de celulosa. A menudo la hidrólisis ácida se lleva a cabo empleando ácido mineral, el más común es el H_2SO_4 (concentración entre 50-72%). La pureza de los nanocristales obtenidos depende en gran medida del tipo de ácido empleado para su obtención, del tiempo de reacción, la procedencia de la celulosa empleada para realizar la reacción y de la temperatura que se emplee para llevar a cabo la hidrólisis ácida (Hernández *et al.*, 2023). En la siguiente figura se muestran distintos tipos de NCC obtenidos de distintos tipos de materiales celulósicos (Figura 2) (UCM, 2020).

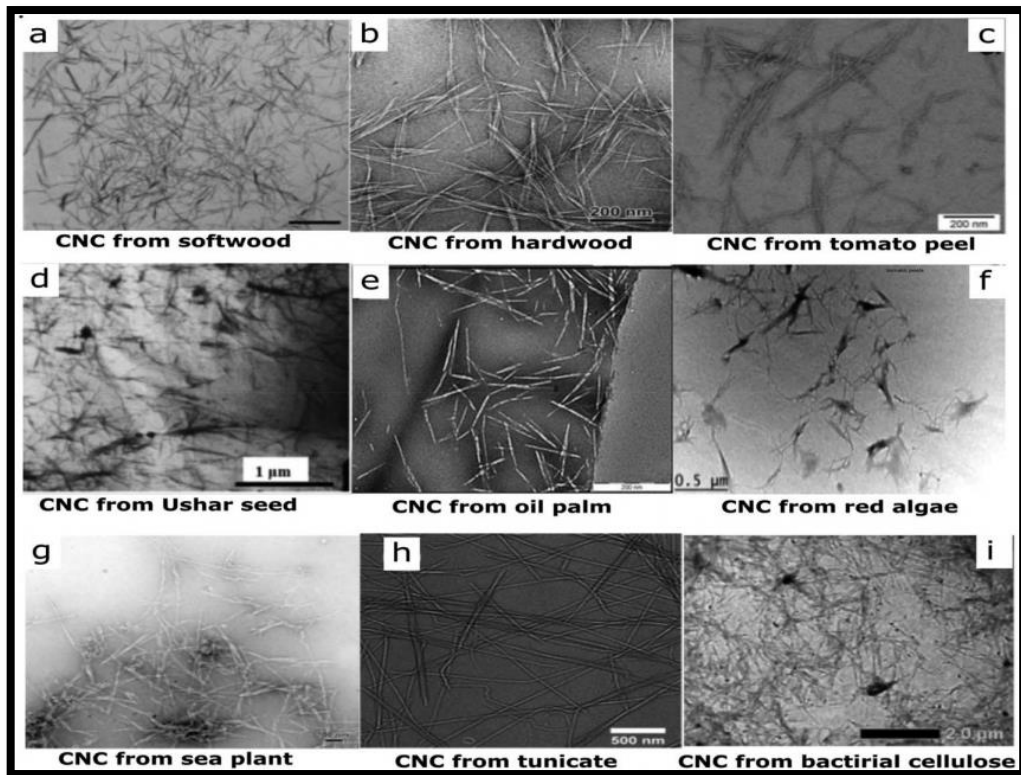


Figura 2. Micrografías de nanocristales de diferentes orígenes, a) conífera; b) latifoliada; c) cáscara de tomate; d) semillas de *Calotropis procera*; e) palma aceitera; f) algas rojas; g) plantas marinas; h) urocordados; i) celulosa bacteriana (Selin, 2017)

Por otro lado, está la celulosa nano fibrilada o nanofibras de celulosa (NFC), corresponde a un material que tiene un diámetro promedio entre 20–50 nm y una longitud que varía entre los 500 a 2000 nanómetros. Las nanofibras se obtienen mediante pre-tratamiento mecánicos, enzimáticos y/o químicos seguidos de una etapa de desestructuración mecánica preservando la región no-cristalina. Para lograr producir esta estructura es necesario someter a estas fibras a un tratamiento mecánico altamente energético de desintegración con el fin de obtener y aislar las NFC. Sin embargo, este proceso requiere un elevado consumo energético, por lo cual para reducir este consumo y aumentar la eficacia se han desarrollado diferentes pretratamientos a los cuales se somete la fibra de celulosa (Habibi, 2008). Besbes *et al.*, (2011), señalaron que uno de los pretratamientos más eficientes para que las fibras realicen una repulsión electrostática que supera la unión base, es la oxidación vía catalizador TEMPO (la oxidación catalítica con 2,6,6-tetrametil piperidina 1-oxilo). El método TEMPO es uno de los métodos más comunes para producir NFC, esto convierte los grupos alcoholes primarios en la superficie de la celulosa a grupos carboxílicos (Nechyporchuk *et al.*, 2016; Fleur *et al.*, 2019; Kim *et al.*, 2021). Por otro lado, Saïto *et al.* (2007) señalaron que este pretratamiento es muy utilizado y eficaz, reduciendo hasta 100 veces el consumo energético del proceso de desintegración mecánica. En la siguiente figura se muestra una micrografía electrónica de nanofibras de celulosa, en esta se pueden apreciar sus dimensiones y morfología (Figura 3).

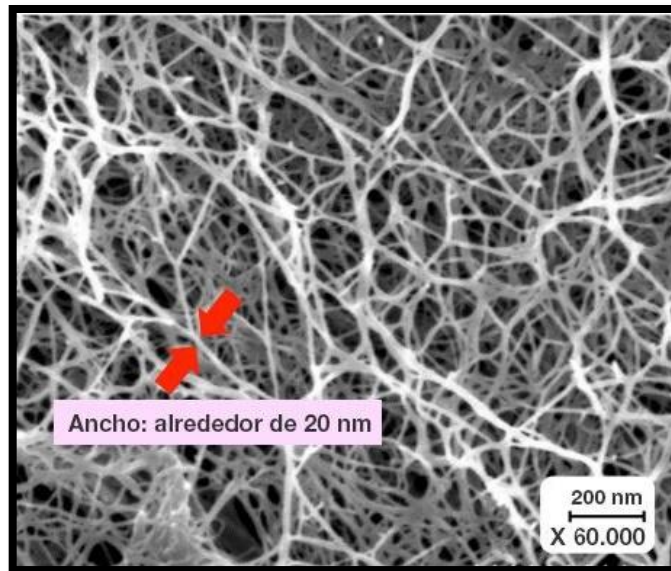


Figura 3. Imagen de una micrografía electrónica de las nanofibras de la celulosa (Nippon, 2016).

El tratamiento TEMPO modifica los grupos funcionales de la celulosa, oxidando el alcohol primario del carbono 6 de las cadenas de celulosa, sin embargo, este cambio no aplica a las cadenas centrales de las fibras de celulosa, debido a su menor tamaño y a su disposición. La finalidad de esta reacción es modificar ese grupo hidroxilo por un ácido carboxílico.

Por último, la nanocelulosa bacteriana (NCB) es un biopolímero natural sintetizado por ciertas especies bacterianas como un *exopolisacárido* de β -D glucopiranososa. A pesar de contener un 99 % de agua, la BNC tiene propiedades mecánicas excepcionales. Su capacidad de retención de agua y su morfología nanoestructurada, similar a la proteína de la matriz extracelular, es decir, el colágeno hace que la BNC sea altamente compatible para la inmovilización y adhesión celular. La nanocelulosa bacteriana (BNC) se distingue por su alta absorción, resistencia a la humedad y temperaturas extremas, inercia química, y propiedades mecánicas superiores. Estas características permiten su uso en una amplia gama de aplicaciones. Además, la BNC es biocompatible y biodegradable, lo que la hace versátil en el diseño de productos que requieren descomposición controlada y resistencia estructural. Gracias a estas propiedades, la BNC es ampliamente utilizada en el ámbito médico, pero también encuentra aplicaciones en empaques avanzados y otros campos donde se valoran sus cualidades únicas. (Sharma y Bhardwaj, 2019). En la siguiente figura se muestra una micrografía de la nanocelulosa bacteriana (Figura 4).

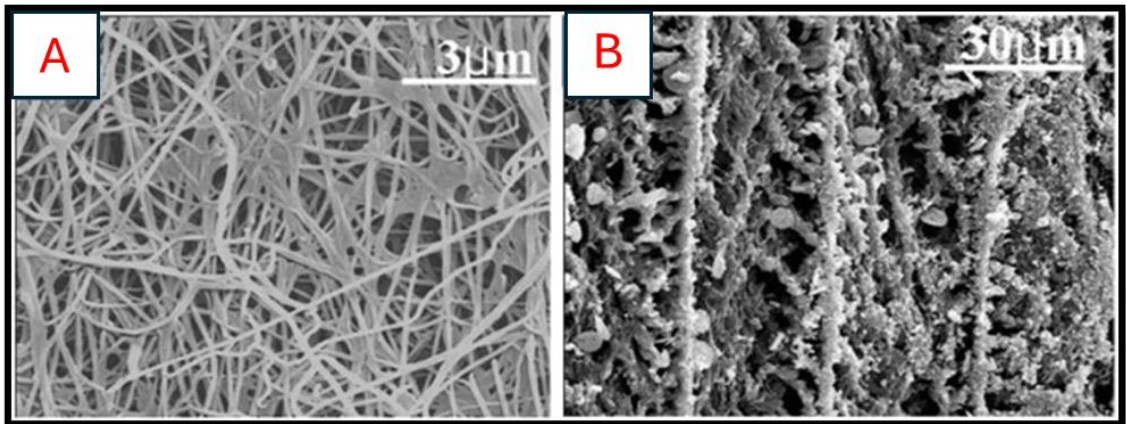


Figura 4. imagen obtenida mediante un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FE-SEM) que muestra la estructura de las fibras de nanocelulosa bacteriana (BNC) a nivel nanométrico. (A) superficie superior de las fibras (b) vista de la morfología transversal (Cai y Kim, 2010).

Las propiedades ópticas de la nanocelulosa, como la transparencia y el brillo, están estrechamente relacionadas con su la pureza y el tamaño y la estructura de las nanopartículas. Factores como la orientación de las nanofibras, su morfología y el proceso de secado influyen en cómo interactúan con la luz, afectando su transparencia y comportamiento en aplicaciones optoelectrónicas (Kaschuk *et al.*, 2024). Debido que el producto obtenido en esta investigación no es completamente puro ni se ajusta estrictamente a las características de los dos tipos principales de nanocelulosa (NFC, NCC), se decidió utilizar el nombre de nanopartículas de celulosa. Este término se usa para describir materiales de celulosa con dimensiones nanométricas que no cumplen con los criterios específicos para nanocristales y nanofibras según la norma ISO (2017), Así

se reconoce la naturaleza nanométrica del producto y se refleja con mayor precisión su composición y características.

1.2 Residuo de la industria del café

Los subproductos agroindustriales son aquellos materiales que resultan de la transformación industrial de productos primarios y que se consideran de escaso valor. Estos subproductos pueden surgir del procesamiento de diversos alimentos, como cereales, frutas, legumbres, entre otros (Pérez *et al.*, 2023). Los subproductos agroindustriales comparten similitudes en su composición química, ya que contienen celulosa, hemicelulosa, lignina y extraíbles. No obstante, el porcentaje de estos polímeros varía según el origen de los residuos. El aprovechamiento adecuado de estos subproductos agroindustriales tiene un impacto en la prevención de la contaminación en diferentes sistemas y como indicó Pivnenko *et al.* (2016), impulsar la economía circular de las empresas que tengan a su disposición estos residuos industriales utilizándolos de una manera innovadora. Peralta y Medina (2021) determinaron que los residuos agrícolas son aprovechables para la síntesis de nanomateriales gracias a su contenido lignocelulósico. Además, investigaciones como la de Cai y Kim (2010), sobre estos materiales lignocelulósicos han demostrado que poseen un alto nivel de biodegradabilidad, baja densidad y excelentes propiedades mecánicas, como gran rigidez y resistencia además los residuos agroindustriales y agroalimentarios ofrecen diferentes ventajas competitivas, como su bajo o casi nulo costo o su alto volumen (Vallejos *et al.*, 2024). Según la ICO (International Coffee Organization)(2024), el consumo mundial de café alcanza aproximadamente 170 millones de sacos de 60 kg por año. Durante el proceso de cultivo e industrialización del café, solo se aprovecha el 5% del peso del fruto fresco en la preparación de la bebida, mientras que el 95% restante se convierte en residuos. Entre los principales subproductos generados en este proceso se encuentran la pulpa, el mucílago, el cisco, las pasillas, la borra y los tallos de café (Fernández *et al.*, 2020). La borra del café o granos de café usados (spent coffee grounds SCG) es un subproducto generado durante la producción de café instantáneo, posterior a su liofilización. Según diversos estudios, el SCG contiene entre un 30% y 40% de celulosa (Chen, 2015), un contenido de hemicelulosa que varía entre el 30% y 40% de su peso seco, y entre un 19.8% y 29.8% de lignina (Kanai *et al.*, 2020). Otros autores señalan que este subproducto puede contener aproximadamente un 49% de celulosa, hasta un 32% de hemicelulosa y hasta un 35% de lignina (Chávez y Domine, 2013). En Chile, la Compañía Papelera Pacífico¹, como parte de un consorcio de empresas que incluye una dedicada a la recuperación y gestión de residuos, ha informado que recibe aproximadamente 600 toneladas mensuales de SCG húmeda. Debido al alto contenido celulósico de estos residuos y a su considerable volumen, el SCG tiene un gran potencial como subproducto para ser utilizada en la aislación y purificación de celulosa, que eventualmente podría emplearse en la síntesis de nanomateriales basados en celulosa. Para la extracción y purificación de celulosa a partir de los residuos de café, es necesario llevar a cabo una serie de pretratamientos en función

de su composición química. El proceso alcalino es uno de los métodos más utilizados para la aislación de celulosa, ya que se realiza con materiales que no representan mayores riesgos para el usuario que lleva a cabo el proceso (Kim *et al.*, 2021).

Sobre la extracción de celulosa a partir de residuos de café utilizando métodos alcalinos, basándose en el estudio reciente de Gondim *et al.* (2024), se logró un rendimiento de nanocelulosa cristalina (CNC) del 7% mediante un proceso de extracción que incluyó tratamientos químicos específicos. La hidrólisis ácida que menciona el autor, utilizando ácido sulfúrico (H₂SO₄) al 65%, permitió obtener nanocelulosa con dimensiones de aproximadamente 120 nm de longitud y un diámetro promedio de 16.03 ± 4.70 nm. Estos métodos demostraron ser efectivos en la purificación y mejora de las propiedades de la celulosa, lo que sugiere un alto potencial para su uso en la producción de nanomateriales con aplicaciones en biomateriales (Gondim *et al.*, 2024).

1.3 La problemática del papel reciclado

Uno de los principales desafíos del reciclaje de papel es que, después del proceso de reciclaje, las fibras tienden a perder sus propiedades. La mayor parte de esta degradación ocurre durante el primer ciclo de reciclaje, después del cual el efecto disminuye progresivamente (Brancato *et al.*, 2007). Esto se debe a la presencia de fibras secundarias, que difieren de las fibras vírgenes porque ya han sido recicladas al menos una vez y presentan una mezcla de fibras. La degradación de estas fibras se relaciona con la acumulación de fibras cortadas y finos generados en los sucesivos repulpeos, así como con la acumulación de materiales y el debilitamiento de la flexibilidad de las fibras debido a los procesos a los que fueron sometidas (Aguilar, 2004). El papel de cartón corrugado viejo (OCC) es la categoría más importante de papeles usados para reciclar, en términos de porcentaje de tasa de recuperación y tonelaje (Hamzeh *et al.*, 2013; Alireza *et al.*, 2008) este tipo de cartón consta de una tasa descrita por la empresa de fibras vírgenes mezcladas con fibras secundarias. Sin embargo, a medida que aumenta el número de ciclos de reciclaje de las fibras y la concentración de fibras secundarias en el cartón, la resistencia del papel disminuye gradualmente, lo que se debe principalmente a la reducción de la fuerza de unión de las fibras, a través del fenómeno de hornificación (Jin *et al.*, 2013).

Según la información proporcionada por la Compañía Papelera, el proceso de reciclaje del papel consta de varias etapas. Éstas incluyen la recolección, separación y clasificación del papel reciclado, así como el corte, secado y formado de las hojas de papel (Figura 4). Sin embargo, la etapa en la que las fibras sufren mayor daño es durante el proceso de refinado.

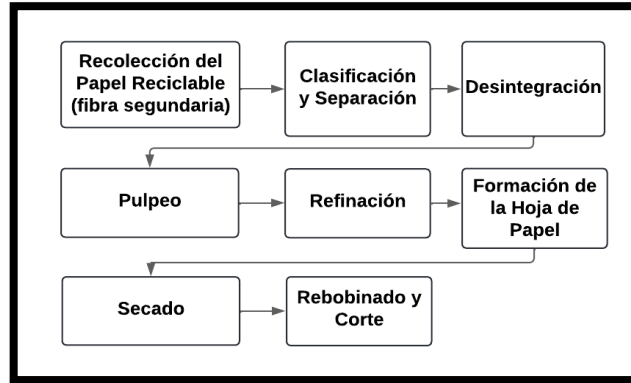


Figura 5. Esquema del Proceso de Reciclaje de Papel .

La refinación provoca un delaminado interno y una apertura de la estructura de la pared celular de las fibras, el secado invierte en gran parte este proceso, por lo que la unión interna producida por el secado no se desintegra cuando la fibra se vuelve a humedecer y recicla provocando el endurecimiento y rompimiento de las fibras; así, la refinación puede restaurar hasta cierto grado la estructura abierta de la fibra; sin embargo este proceso permite 4 o 5 ciclos hasta que la fibra se desintegra totalmente. En cada ciclo es necesario incorporar cada vez más fibra virgen para no disminuir las propiedades de resistencia y drenado de las fibras del papel.



Figura 6. Micrografía ejemplificando el acortamiento de fibras entre fibras vírgenes y fibras recicladas. (Lin, 2023)

Se han utilizado varias estrategias para mejorar las propiedades mecánicas y físicas del papel reciclado, como el refinado de fibras, o la combinación con aditivos de resistencia, por ejemplo, almidón catiónico o polímeros sintéticos como poliacrilamidas, polivinil aminas o alcoholes polivinílicos (Sánchez *et al.*, 2022). La razón química del funcionamiento de los aditivos en el papel recae en las cargas que estos tienen. Las fibras celulósicas están cargadas negativamente debido a la presencia de grupos ácidos (carboxilo, ácido sulfónico, grupos fenólicos o hidroxilo), que se originan en los constituyentes de la pared celular o se introducen durante la fabricación de pulpa o el blanqueo de las fibras (Sood *et al.*, 2010) por ejemplo, con el tratamiento TEMPO. Mientras que aditivos tienen cargas positivas como los almidones catiónicos tienen principal uso en la industria del papel, debido a esta diferencia de carga, estos aditivos sirven para agregar y aglutinar partículas finas presentes en una suspensión acuosa y mejorar la resistencia del papel (Contreras *et al.*, 2013), Formando puentes iónicos con las fibras cargadas negativamente, lo que mejora la adhesión entre las fibras y refuerza la estructura del papel. Además, pueden establecerse enlaces de hidrógeno entre las cadenas de celulosa y los aditivos, aumentando la resistencia mecánica y la rigidez del papel. Además de los aditivos convencionales, el uso de nanomateriales en el papel ha mostrado resultados prometedores en la mejora de las propiedades mecánicas. Las nanofibras de celulosa (CNF), por ejemplo, actúan como refuerzos entre las fibras a nivel nanométrico, mejorando la resistencia a la tracción y la resistencia al aplastamiento del papel. Este tipo de aditivo no solo mejora la resistencia, sino que también reduce la necesidad de otros químicos que podrían ser menos sostenibles desde el punto de vista ambiental (Li *et al.*, 2020).

El rápido desarrollo económico ha generado una creciente demanda de productos de papel en la industria del embalaje. Uno de los avances más significativos en este ámbito es la incorporación de nano aditivos ecológicos para optimizar el rendimiento y las características del papel. Esto se logra mediante la introducción de nanopartículas de celulosa. Se ha demostrado que la adición de nanocelulosa mejora el índice de estiramiento del papel en aproximadamente un 57% respecto a los grupos controles, también se ha observado un aumento en la resistencia a la tracción en un 23%, según señala Li *et al.* (2021). Este autor concluye que las NFC tienen amplias perspectivas en términos de fortalecimiento del papel, aumentar la tasa de retención de fibras finas, y mejorar las propiedades del papel como agente de recubrimiento. Fidan *et al.* (2021) expone que los nanomateriales a base de celulosa tienen un notable potencial para mejorar las propiedades del papel, en su estudio, se utilizó nano fibras de celulosa (CNF) para mejorar las propiedades del papel, sus resultados indicaron que mejoró significativamente las propiedades del papel, se observaron aumentos del 52,2% en los índices de tracción y del 194,4% en los índices de estallido del papel. Además, la permeabilidad al aire disminuyó en un 69,8%.

Estudios como el de Ehman *et al.* (2023) exponen que la adición de nanofibras de celulosa (NFC) y microfibras de celulosa (MFC) en una mezcla de fibra corta sin refinar y fibra larga refinada tienen mejoras en las pruebas mecánicas índice de tracción (SCT), índice de estallido (CMT), estallido de Mullen y rigidez a la flexión (RCT). El estudio indica que en las pruebas de SCT la adición de NFC obtuvo un incremento de 36% en mezcla de fibra corta sin refinar y fibra larga refinada y un incremento de 67.4% en elongación en la misma mezcla mientras que la adición de MFC obtuvo un incremento de 25.3% en mezcla de fibra corta sin refinar y fibra larga refinada e indica que se apreció una mejora significativa en la elongación. La prueba CMT la adición de NFC obtuvo un incremento de 32.3% con 3% en peso de nanocelulosa y por otro lado la adición de MFC obtuvo valores de estallido hasta un 10% más altos, y por último en la prueba RCT, la adición de NFC obtuvo una reducción de hasta un 10% en rigidez a la flexión en mezcla de pulpa sin refinar e indican que la adición de MFC obtuvo una menor reducción en rigidez a la flexión en comparación con NFC. Estos resultados destacan la eficacia de las nanopartículas de celulosa para mejorar las propiedades mecánicas y de barrera. Las propiedades de barrera se definen como las propiedades en el papel reciclado para resistir la penetración de sustancias externas como líquidos, gases, grasas y vapores (Atúnca *et al.*, 2024).

2. OBJETIVOS

3.1 Objetivo general

Evaluar la utilización de nanopartículas de celulosa obtenidas de residuos de café para su incorporación como aditivo de refuerzo en papel reciclado.

3.2 Objetivos específicos

- Sintetizar nanopartículas de celulosa a partir de residuos de café mediante tratamiento químicos y mecánicos.
- Evaluar la propiedades físicas y químicas de las nanopartículas de celulosa
- Investigar el efecto de las nanopartículas de celulosa como aditivo de refuerzo en las propiedades mecánicas y físicas del papel reciclado.

4. MATERIAL Y MÉTODO

4.1 Material

El lugar físico donde se realizó esta investigación fue en el Laboratorio de Celulosa y Biomateriales del Departamento de Desarrollo en Productos Forestales, dependiente de la Facultad de Ciencias Forestales y de la Conservación de la Naturaleza. Está ubicado en la ciudad de Santiago, dentro del campus Antumapu de la Universidad de Chile. La materia prima con la que se realizó esta tesis fue proporcionada por la Compañía Papelera Pacífico, la cual facilitó granos de café usados (spent coffee grounds SCG), la pulpa OCC (Old Corrugated Cardboard), además se usó el laboratorio de control de calidad para realizar la formación de las hojas y la caracterización de las propiedades mecánicas.

4.2 Método

Antes de ser utilizadas en los experimentos de laboratorio, el SCG fue sometido a una preparación previa. Este proceso incluyó el secado en horno a 50 °C por 48 horas. Luego, se ajustó la granulometría del material seco tamizándola a un tamaño de entre 0,25 mm a 0,4 mm, adecuada para los diversos experimentos realizados.

4.2.1. Caracterización de la materia prima

Se determinaron las cantidades de lignina, celulosa, hemicelulosa y extraíbles presentes en los granos de café usados (spent coffee grounds SCG). En la primera etapa de caracterización se cuantificó la cantidad de extraíbles de acuerdo con lo indicado por Sluiter *et al.*, (2005) (Determination of Extractives in Biomass). En la segunda etapa, se procedió a la cuantificación de la lignina utilizando el protocolo “Determination of Structural Carbohydrates and Lignin in Biomass” (Sluiter *et al.*, 2008). Y, por último, se realizó la determinación de la cantidad de holocelulosa según el protocolo de Fengel y Wegener, (1984); para la determinación de celulosa se utilizó la norma ASTM D1103-60 (1960).

4.2.2. Tratamiento alcalino

Se utilizaron 3 variables significativas para realizar el diseño muestral del tratamiento alcalino, estas fueron temperatura (°C), concentración de NaOH (% p/v) y tiempo de reacción (horas). Se realizó un diseño estadístico factorial que consistió en 8 tratamientos con las distintas combinaciones que se presentan en el cuadro 1.

Cuadro 1. Matriz experimental de la etapa de tratamiento alcalino según el diseño factorial.

Tratamiento	Temperatura (°C)	Tiempo (horas)	NaOH (% p/v)
1	70	1	4
2	90	1	4
3	70	1	12
4	90	1	12
5	70	3	4
6	90	3	4
7	70	3	12
8	90	3	12

La finalidad del tratamiento alcalino fue eliminar parcialmente la lignina y los compuestos extraíbles de la materia prima. Este proceso se basó en el uso de un pH alcalino, que favorece la solubilización de la lignina, dado que el pH superior a 7 facilita esta disolución (Torres *et al.*, 2017).

Para realizar estos tratamientos, se prepararon soluciones de diferentes concentraciones de NaOH, las cuales se combinaron con SCG en una relación peso/volumen de 1:10 (g:mL), utilizando 30 gramos de café y 300 mL de la solución. La mezcla se calentó en un balón de fondo plano de 500 mL con un agitador magnético y acoplado a un condensador tipo serpentín para evitar la evaporación de la solución y mantener la concentración constante. La agitación se mantuvo continua para asegurar una reacción homogénea, y se realizaron todas las pruebas por duplicado para asegurar una mayor precisión en los resultados. Los tratamientos duraron 1 y 3 horas dependiendo del tratamiento.

Tras completar las reacciones, el producto sólido resultante se dispersó en agua y se neutralizó con ácido acético al 90% hasta alcanzar un pH neutro. Luego, la mezcla fue lavada y filtrada en un embudo Büchner utilizando una bomba de vacío y agua destilada. Adicionalmente, se determinó la cantidad de lignina residual en los materiales resultantes, con el objetivo de evaluar la efectividad del tratamiento alcalino en la eliminación de este biopolímero. La información obtenida de esta determinación se empleó para seleccionar el tratamiento que removió la mayor cantidad de lignina y así continuar con las siguientes etapas de la investigación.

4.2.3 Purificación de la celulosa

Para aislar la celulosa, se realizó una etapa de blanqueo utilizando peróxido de hidrógeno (H_2O_2) e hidróxido de sodio (NaOH) al 4% (p/v) con el objetivo de eliminar el porcentaje restante de lignina en la muestra. El proceso se realizó con una relación sólido-líquido de 1:10 (g:ml), empleando una muestra de 5 g de pulpa seca tratada alcalinamente. La reacción se mantuvo a un pH controlado entre 11 y 12 (García *et al.*, 2019). Se añadieron 20 ml de H_2O_2 de manera gradual para controlar el avance de la reacción. Tras completar la adición de H_2O_2 , la mezcla se dejó reaccionar durante 15 minutos. Finalmente, las muestras purificadas fueron filtradas mediante un sistema de vacío y un embudo Büchner, lavadas con agua destilada y secadas a 40 °C.

4.2.4 Obtención y caracterización de nanopartículas de celulosa

4.2.4.1 Obtención de nanopartículas

Se realizó el tratamiento químico TEMPO (2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxilo) 0,016 g de catalizador TEMPO;g celulosa) para facilitar la obtención de nanopartículas de celulosa junto con bromuro de sodio (NaBr)(0,1 g de NaBr:g celulosa,). La reacción se realizó a pH 10 durante 2 horas a temperatura ambiente. El mecanismo de la oxidación con TEMPO se detalla en la Figura 6. Se utilizó hipoclorito de sodio (NaClO) como oxidante principal, Primero, el hipoclorito de sodio oxida el radical TEMPO para formar un catión TEMPO+; el NaBr ayuda en la regeneración del TEMPO+ a partir de su forma reducida (N-hidroxi-TEMPO). Este catión reacciona con los grupos hidroxilos primarios de la celulosa para formar enlaces covalentes. Bajo condiciones alcalinas, estos enlaces se forman más rápidamente. La ruptura de estos enlaces genera grupos aldehídos y moléculas N-hidroxi-TEMPO, que eventualmente se transforman en grupos carboxilos.

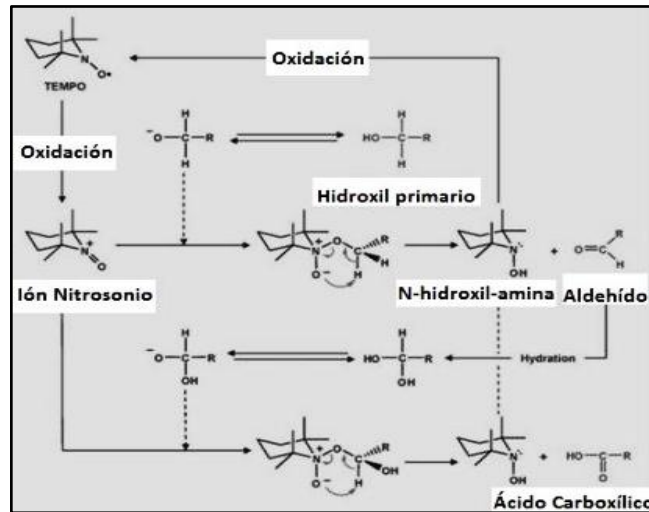


Figura 7. Mecanismo detallado de la reacción de oxidación utilizando TEMPO como catalizador (Ehman, 2019).

Para realizar esta reacción, se preparó una solución de NaBr (0,067 % p/v) y TEMPO (0.011 % p/v) un vaso precipitado de 750 ml utilizando como solvente agua destilada, y se utilizaron 5 gramos de pulpa por reacción, el pH se controló entre 9.5 y 10.5, siendo ajustado con el hipoclorito de sodio (5 mmol/g pulpa) gradualmente, supervisando el pH con ayuda de un electrodo de medición de pH; una vez terminado el hipoclorito de sodio, se utilizó NaOH para mantener el pH en el intervalo deseado. El proceso que se extendió por una hora. Esto en constante agitación a una velocidad de 600 Rpm, además una vez finalizada la reacción, el resultado de esta será lavado con agua destilada, y filtrado en el embudo buchner con ayuda de una bomba de vacío. El resultante de esta reacción fueron partículas de celulosa modificada, el tratamiento mecánico posterior permitirá que se transformen en nanopartículas de celulosa

Posterior al tratamiento con TEMPO se realizó una solución de partículas de celulosa al 1% p/v, con ayuda del revolovedor magnético se mantuvieron 15 minutos en agitación, con la finalidad de tener una mezcla homogénea. se aplicó tratamientos mecánicos para separar las fibras. Primero se utilizó un homogeneizador (IKA T25 Digital Ultra Turrax), en este caso, utilizo cizallamiento para desintegrar las fibras de celulosa, promoviendo una distribución uniforme en la suspensión. Se aplico a una velocidad de 12.000 rpm en 10 ciclos de 2 minutos cada uno, y finalmente se utilizó la máquina de ultrasonido, que realizo un proceso mecánico similar, pero con una mayor precisión a niveles más pequeños de la estructura. La máquina de ultrasonido (Labsonic 1510), se utilizó durante lapsos de 3 minutos con una intensidad de 400 w durante 10 ciclos. obteniendo así las nanopartículas de celulosa desde SCG.

4.2.4.2 Caracterización de nanopartículas

El análisis y caracterización se realizó utilizando, microscopía óptica y electrónica, determinación de cargas para conocer el grado de funcionalización, un análisis de grado de fibrilación y por último se midió la transmitancia a la luz.

Primero, se empleó microscopía óptica. El microscopio óptico utiliza la luz visible para obtener la imagen aumentada de una muestra. Es un aparato de observación microscópica por transparencia. Al emplear la longitud de onda del espectro visible, como elemento de iluminación, la muestra se observa con sus colores naturales. Las mediciones se hicieron a muestras de celulosa utilizando un microscopio óptico de marca Labomed modelo Lx500 con el aumento de 10x. Para ayudar a la observación de éstas se utilizó un método de tinción con anilina roja, se capturaron imágenes utilizando un adaptador de lente conectado a un computador, y se utilizó el programa USB camera driver (UVC) para tomar fotografía de las imágenes. Para la observación de las imágenes nanométricas, se utilizó una microscopía electrónica de transmisión (TEM), estas mediciones fueron realizadas en la unidad de microscopía electrónica de la Universidad Austral de Chile.

También se realizó la cuantificación de cargas para determinar el grado de funcionalización. Se realizó una titulación conductimétrica; para esto se utilizó un instrumento llamado conductímetro, de marca Peak Instrument, un método electroquímico que mide la conductividad iónica. El proceso comenzó dispersando 0,1 g de nanopartículas de celulosa en 100 ml de una solución de NaCl al 1 mM. Para asegurar una dispersión uniforme, se aplicó sonicación durante 3 minutos. Posteriormente, la suspensión de nanopartículas se agitó usando una placa magnética y se ajustó el pH con HCl hasta alcanzar un valor entre 2,5 y 3, seguido de una agitación constante por 15 minutos. La titulación conductimétrica, comenzó con la adición de 100 μ L de NaOH a una concentración de 0,1 M (disuelto en NaCl 1 mM.) cada minuto. Se registraron los valores de conductividad después de cada adición de NaOH hasta que el pH alcanzó 11, y se construyó una curva de consumo de NaOH versus el valor de conductividad. Para conocer el grado de funcionalización se utilizó la ecuación (1) que se muestra a continuación.

$$\text{Total grupos carboxílicos } \left(\frac{\text{mol}}{\text{g}}\right) = \frac{\text{Concentración de NaOH (M)} * \text{Volumen de NaOH consumido (ml)}}{\text{Masa seca de la muestra (g)}} \quad (1)$$

El análisis del grado de fibrilación, se refiere al análisis del proceso y grado de formación de nanofibras a partir de fibras más grandes, especialmente en el contexto de pulpa de celulosa. Cuando las fibras de celulosa se someten a procesos mecánicos o químicos, se descomponen en fibrillas más pequeñas y delgadas, aumentando la superficie específica y mejorando ciertas propiedades del material. Para determinar el rendimiento de nano fibrilación, se preparó una suspensión al 0,1% p/v de las nanopartículas de celulosa, seguido de un proceso de sonicación de 2 minutos para homogeneizar la muestra. Posteriormente, se centrifugó a 4000 rpm durante 20 minutos utilizando una centrifuga de marca Rotofix 32a. Se calculó el rendimiento en base al peso del material seco obtenido. Además, se determinó el contenido de sólidos del sobrenadante utilizando una

termobalanza marca RADWAG, modelo MA 50.R.WH. Este procedimiento fue realizado en duplicado para asegurar la precisión de los resultados, y, por último, se utilizó la siguiente ecuación (2) para calcular el grado de fibrilación porcentual de las nanopartículas.

$$\text{Grado de fibrilación (\%)} = \frac{\text{Masa sólida sobrenadante}}{\text{Masa sólida total inicial}} \times 100 \quad (2)$$

Para evaluar las propiedades ópticas de la nanocelulosa, se empleó la técnica de espectroscopía UV-Visible que permite medir la transmitancia de luz a través de una muestra. Para esta medición se utilizó un equipo de marca Lab-Tec modelo Rayleigh UV-1800. Esta técnica es útil para caracterizar cómo la nanocelulosa interactúa con la luz en diferentes longitudes de onda, lo cual es relevante para determinar su comportamiento óptico. Se preparó una suspensión de nanocelulosa con una consistencia del 0,1%, y se realizaron dos mediciones de esta muestra para asegurar la precisión de los resultados. El análisis se llevó a cabo utilizando un espectrofotómetro, escaneando la muestra en un rango de longitud de onda de 580-700 nm para obtener un perfil detallado de la transmitancia de la luz.

4.2.5 Preparación de papeles con nanocelulosa

Una vez sintetizada la nanocelulosa, se procedió a la formación de 5 muestras de papel reciclado con el fin de evaluar sus propiedades como aditivo. Estas fueron elaboradas en el laboratorio de control de calidad de la Compañía Papelera Pacifico a través de una máquina formadora de hojas. Se siguieron las medidas estándar establecidas por la empresa para la elaboración de hojas que consistieron en utilizar un gramaje aproximado de 120 g/m², y se adiciono una cantidad distinta en cada muestra, como se observa en el cuadro 2. Para comenzar, se determinó el contenido de humedad de la pulpa OCC con el fin de calcular la masa seca disponible. Posteriormente, se agregó la cantidad adecuada de nanopartículas de celulosa en función del porcentaje de masa deseada para cada muestra. Las mezclas se procesaron bajo la técnica "en masa" la cual consta de mezclar el aditivo con la pulpa de celulosa, con la finalidad de realizar una mezcla uniforme antes de ser procesada en la maquina formadora de papel. Adicionalmente se realizó una prueba con una técnica llamada "entre capas" que consistió en formar 2 probetas en ausencia de aditivo en la masa, debido a que este se adicionó entre estas 2 probetas antes de ser prensadas. Una vez formadas, las hojas de papel fueron prensadas con una prensa hidráulica para eliminar el exceso de agua, y luego se secaron parcialmente en un horno a temperatura controlada, evitando la formación de arrugas durante el proceso. Finalmente, las hojas fueron secadas a temperatura ambiente, bajo un contrapeso, para prevenir deformaciones causadas por el secado. Además, se prepararon hojas de papel sin la adición de nanopartículas de celulosa, las cuales sirvieron como muestras de control. Estas

muestras fueron esenciales para establecer un punto de comparación y evaluar los efectos de la adición de nanopartículas como aditivo en las propias.

Cuadro 2. Porcentajes de concentración de nanopartículas de celulosa en el papel reciclado.

Prueba	Nanopartículas (%)	Nanopartículas (g)
1	0,5	1,14
2	1	2,28
3	1,5	3,42
4	3	6,84
5	5	11,4

Una vez que se crearon estas muestras, se llevaron a cabo pruebas mecánicas para evaluar la resistencia de las probetas de papel de pulpa reciclada con nanopartículas agregadas. Estas pruebas se centraron en la prueba de resistencia al aplastamiento en plano (CMT), medida según las especificaciones de la norma TAPPI T 809, (2019), norma utilizada para medir la resistencia de cartones corrugados a la compresión en la dirección transversal. La prueba de compresión a corto alcance (SCT), que se realizó según las especificaciones de la norma ISO 9895, (2008) o Norma TAPPI T 826, (2012), describen el método para medir la resistencia a la compresión a corto alcance en papel y cartón. Por último, la prueba de resistencia a la compresión en anillo (RCT) se midió según especifica la norma ISO 12192, (2011) o la norma TAPPI T 822, (2022), para medir la resistencia a la compresión en anillo de papeles y cartones y la prueba de estallido de Mullen, la cual se midió según especifica la norma TAPPI T 403, (2019) y la norma ISO 2759, (2014).

4.2.6 Análisis estadístico

Para el análisis estadístico se empleó el método ANOVA (Análisis de la Varianza). El ANOVA es una técnica utilizada para comparar las medias de tres o más grupos independientes y determinar si existen diferencias significativas entre ellos (Minitab, s.f.). Los datos correspondientes al tratamiento alcalino fueron procesados después de la normalización de estos, para esto se realizó una transformación de Bliss normalizar los datos conseguidos, esta transformación se aplicará en el tratamiento alcalino. Este es un método utilizado en la estadística y el análisis de datos para estabilizar la varianza de datos que siguen una distribución binomial. Se aplica combinadas en estudios donde se tienen proporciones que pueden ser problemáticas, como en situaciones con pocos eventos que pueden conducir a una variación no constante.

El programa Minitab se utilizó para procesar los datos obtenidos, se emplearon los datos obtenidos del tratamiento alcalino para evaluar la significancia de los factores involucrados. Las variables de entrada consideradas fueron el porcentaje de NaOH, la

temperatura y el tiempo de reacción. La variable de salida fue el porcentaje de remoción de masa, que permitió determinar la significancia de cada una de estas variables en el proceso.

Para llevar a cabo las pruebas mecánicas en los papeles, se empleó un diseño unifactorial, utilizando como variable de entrada la cantidad de nanocelulosa aplicada a las probetas. Se realizó un análisis de varianza (ANOVA) con el objetivo de evaluar las diferencias entre los grupos control y los grupos modificados con nanopartículas de celulosa. Se fijó un nivel de significancia (alfa) de 0,05 para la ejecución del ANOVA. Si se confirma la hipótesis alternativa, se realizó una prueba de Tukey para determinar si existen diferencias significativas entre las pruebas en comparación con el grupo control. Para llevar a cabo estos análisis, se utilizó el analizador de datos de Excel.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los SCG fueron recibidos en el laboratorio con un contenido de humedad de $56,93 \pm 0,37\%$ y una granulometría heterogénea, luego fueron secados y molidos a una granulometría de entre a 0,40 mm y 3,50 mm, con un porcentaje de humedad final de $6,48 \pm 0,35 \%$ tal como se observa en la figura 7.

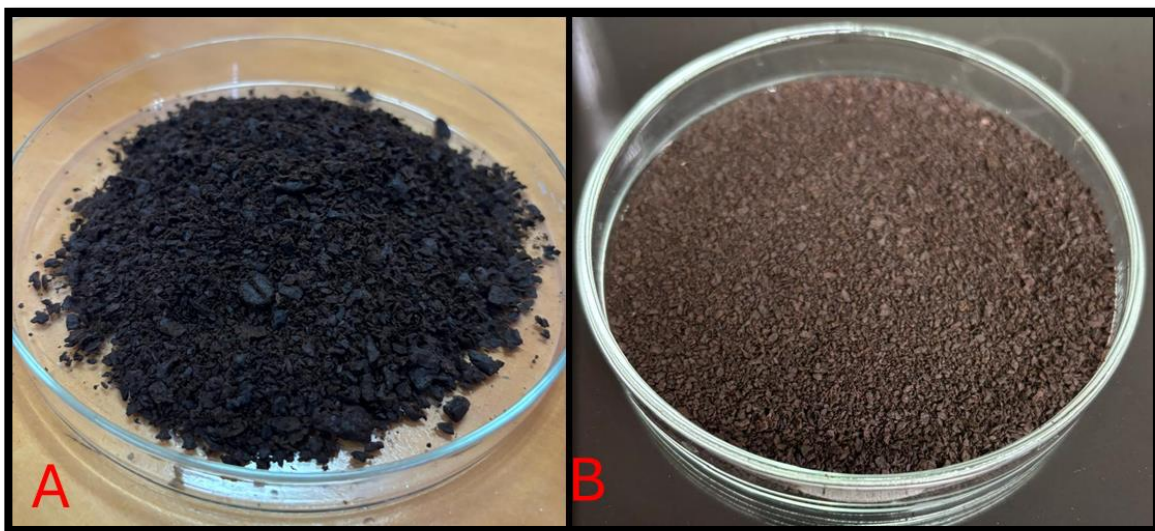


Figura 8. A) Muestra de SCG como fueron recibidos por la empresa. B) Muestra de los residuos después del proceso de secado y molienda, lista para la producción de nanocelulosa.

5.1 Caracterización de materia prima

La caracterización de la materia prima se resume en el Cuadro 3. El análisis reveló un porcentaje de extraíbles en etanol de 22% y en agua de 3,45%, resultando en un total de extraíbles del 25,45%. La holocelulosa representó el 51,71% de la muestra, mientras que el contenido de lignina fue del 22,77%. Estos resultados son consistentes con los datos reportados por Chávez y Domine (2013), quienes encontraron aproximadamente un 49% de celulosa, 32% de hemicelulosa y hasta un 35% de lignina. Estos resultados fueron alentadores para el avance de esta tesis, dado que el contenido de celulosa en SCG es significativo. Según diversos estudios, el SCG contiene entre un 30% y 40% de celulosa. La cantidad de celulosa encontrada en estos residuos es comparable los otros estudios realizados, debido a que se encontró un % de celulosa parecido a los estudios de Chen (2015), y además también es comparable con otras fuentes de celulosa, como lo es la madera, que contiene aproximadamente entre el 40% y el 50% de celulosa en su peso total, siendo este el principal componente de la madera (Zhang *et al.*, 2021). Además, es importante destacar que el SCG sigue siendo un subproducto de la industria del café sin un uso alternativo, lo que incrementa su potencial como subproducto, siendo este una fuente viable de celulosa.

Cuadro 3. Caracterización de SCG mediante los protocolos de extracción.

SCG	Composición (%)
Extraíbles en agua (A)	3,5 ± 0,71
Extraíbles en etanol (B)	22,0 ± 1,38
Extraíbles totales (A+B)	25,5 ± 0,88
Holocelulosa	51,7 ± 0,14
Lignina	22,8 ± 0,24

5.3 Tratamiento alcalino

A continuación, se presentan los resultados del tratamiento alcalino (TA) aplicado a las muestras de materia prima. En el cuadro número 4 se detallan los porcentajes de remoción de masa obtenidos en cada uno de los ocho tratamientos realizados. Estos resultados reflejan la efectividad del tratamiento en la eliminación de la lignina y los extraíbles.

En el transcurso de los experimentos, se puede observar que las diferencias de condiciones si afectan al porcentaje de remoción de masa, entre más agresivo el tratamiento, más porcentaje de masa remueve. De los ocho tratamientos realizados durante el tratamiento alcalino, se obtuvieron los siguientes resultados en términos de porcentaje de remoción de masa, variando significativamente entre los diferentes tratamientos. El tratamiento con condiciones más agresivas logró la mayor remoción de masa con un 59,67%, mientras que el con condiciones menos agresivas obtuvo el menor porcentaje con un 28,95%. El segundo experimento con mayor remoción fue el más agresivo en termino de concentración y temperatura, pero con menor tiempo de reacción, con un 52,81%. Otros autores han expuesto que el tratamiento alcalino en otros residuos, como el aserrín han tenido porcentajes de remoción de hasta 55%, valores superiores al 41% en bagazo de caña y del 28% en cascarilla de arroz (Torres *et al.*, 2017). Estos valores son comparables con los resultados que se realizaron en el laboratorio.

Además de cuantificar la cantidad en masa total removida por los diferentes tratamientos alcalino, se determinó el porcentaje de lignina que fue extraído, cuyos resultados también se presentan en el cuadro 4. Se observó que la combinación de variable usadas en el tratamiento 8 permitieron remover un 9% de lignina, el valor más alto de remoción bajo las condiciones investigadas.

Cuadro 4. Resultados obtenidos del Tratamiento Alcalino

	Temperatura (°C)	Tiempo (horas)	Hidróxido de sodio (% p/v)	Masa total removida (%)	Lignina removida (%)
Tratamiento 1	70	1	4	28,95 ± 0,18	3,19 ± 2,12
Tratamiento 2	90	1	4	38,44 ± 2,04	N/D
Tratamiento 3	70	1	12	32,06 ± 2,16	N/D
Tratamiento 4	90	1	12	52,81 ± 2,03	0,62 ± 1,89
Tratamiento 5	70	3	4	33,33 ± 2,69	3,90 ± 2,05
Tratamiento 6	90	3	4	48,36 ± 1,72	1,42 ± 0,39
Tratamiento 7	70	3	12	45,54 ± 2,59	N/D
Tratamiento 8	90	3	12	59,67 ± 5,85	9,05 ± 0,12

N/D: no determinado

El análisis estadístico reveló que no hay una variable significativamente más influyente que las demás, ya que el tiempo, la temperatura y el porcentaje de concentración de hidróxido de sodio presentaron valores p menores a 0,001 (Cuadro AI.1). Esto indica que todas estas variables son significativas en relación con la variable respuesta, la remoción de masa parcial de lignina, hemicelulosa y extraíbles. Los resultados muestran que, a medida que se incrementa la intensidad de estas variables, también aumenta el porcentaje de remoción de estos componentes. Para la continuidad de esta tesis se utilizó el tratamiento 8, puesto a que es el tratamiento que más masa total removió y además de mayor cantidad de lignina, lo que ayudo a las siguientes etapas de la tesis. El rendimiento total del tratamiento 8 en las siguientes repeticiones del experimento fue de un $46,716 \pm 3,91\%$.

5.4 Purificación de la celulosa y síntesis de nanopartículas de celulosa

Durante los tratamientos alcalinos con valores de temperatura y concentración de hidróxido de sodio más altos (tratamientos 4 y 8), se observó la presencia de un residuo viscoso de aspecto gelatinoso sobre el material tratado en la etapa de filtración, lo cual fue atribuido a compuestos oleosos que existen en los granos de café (Kanai *et al.*, 2020). Este residuo viscoso entorpeció el filtrado, saturando los filtros e impidiendo este proceso. Por lo tanto, se realizó una etapa de pretratamiento con etanol antes de someter los residuos de café (SCG) a esos tratamientos alcalinos con la finalidad de eliminar estos residuos y poder realizar la etapa de filtrado con normalidad. Esta etapa adicional se realizó solo al tratamiento 8, ya que fue con el cual se removió la mayor cantidad de lignina.

El tratamiento con etanol consistió en sumergir el material SCG en etanol con el fin de eliminar parcialmente extraíbles solubles en solventes apolares. Esta reacción se realizó durante 18 horas a temperatura ambiente, se lavó con una solución al 50% v/v de etanol en agua destilada, finalizando con un secado en la estufa a 50 °C. El líquido residual posterior al lavado cambio a una tonalidad amarillenta, siendo la presencia de coloración y viscosidad en este líquido la señal de la efectividad que tuvo este pretratamiento, además de una reducción de masa total posterior a estos tratamientos de un $8,38 \pm 0,94\%$. Por otro lado, en las pruebas preliminares se comparó el proceso de blanqueo con y sin el pretratamiento con etanol. Los resultados visuales mostraron que el blanqueo fue más efectivo cuando se aplicó el pretratamiento con etanol. Estos resultados están ilustrados en la Figura 8.



Figura 9. Diferencia de blanqueo en presencia y ausencia de tratamiento con etanol: A) presenta tratamiento con etanol antes del tratamiento alcalino; B). no presenta tratamiento con etanol antes del tratamiento alcalino

Una vez completado el blanqueo, se procedió a filtrar el producto obtenido (Figura 9A). La muestra filtrada se sometió a un proceso de secado para evaluar con precisión el contenido de sólidos en la muestra final. La eliminación de la humedad aseguró mediciones de masa exactas, lo que permitió una evaluación precisa del rendimiento del experimento y el rendimiento de esta resultó en un $40,65 \pm 5,84\%$. Posterior a esto se realizó una mezcla al 0,01% P/v, y se realizó el tratamiento TEMPO utilizando un agitador de hélice (Figura 9C), para después realizar el tratamiento con el homogeneizador y la máquina de ultrasonido (Figura 9E); en la utilización del ultrasonido se suspendió la muestra en un contenedor con agua y hielo debido a la energía liberada por esta maquinaria subió la temperatura de la mezcla. Al finalizar el proceso, se midió el porcentaje de humedad de la muestra, que resultó ser del 99%, lo que indica que las nanopartículas constituyen el 1% de la muestra final.

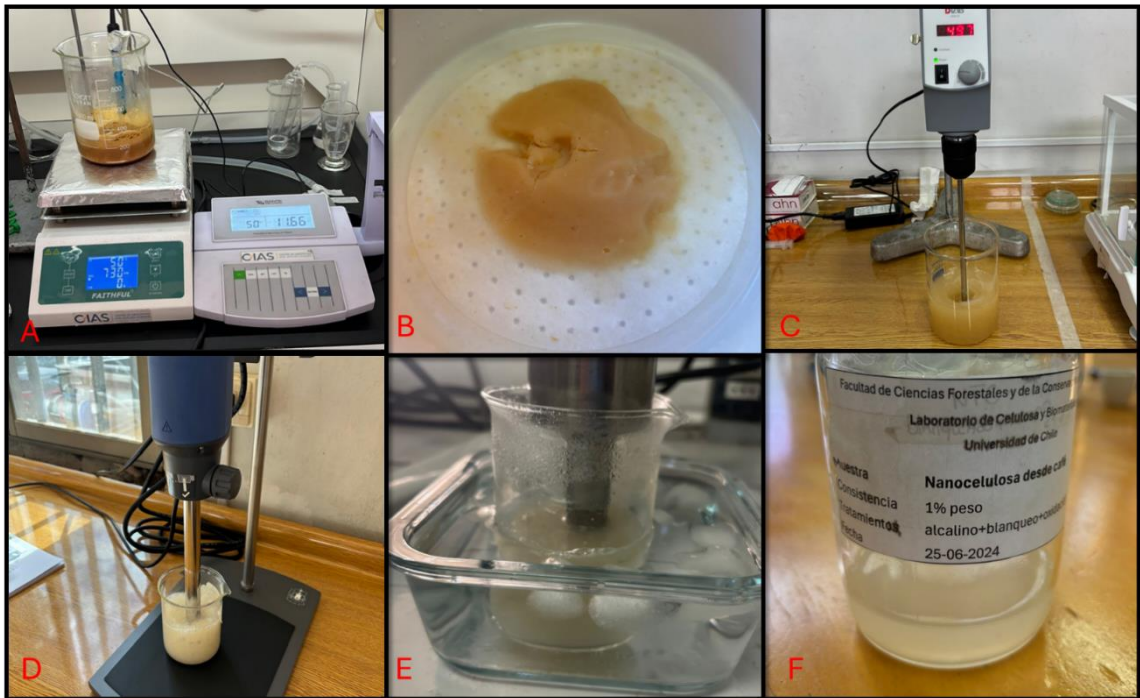


Figura 10. Etapas de la síntesis de celulosa: A) Proceso de blanqueo de la pulpa; B) Pulpa blanqueada ;C) aplicación del agitador de hélice para la disgregación de la pulpa antes del tratamiento TEMPO; D) Proceso de homogeneización de la pulpa con el ultraturrax; E) sonicación de la muestra posterior a la homogeneización; F) nanopartículas de celulosa a partir de residuos de café.

Finalmente, el rendimiento de la obtención de nanocelulosa se presenta en una tabla de resultados detallada. Esta tabla resume los rendimientos en masa de cada uno de los procesos involucrados en la producción, mostrando cómo las muestras perdieron masa a lo largo de las distintas etapas del proceso. A partir de estos datos, se calcula el porcentaje de rendimiento final, proporcionando una visión clara de la eficiencia de cada etapa del proceso de obtención de nanocelulosa.

Cuadro 5. Rendimiento de los procesos para la obtención de nanocelulosa.

Proceso	Rendimiento %
Pretratamiento con etanol	91,62
Tratamiento alcalino	46,71
Blanqueo	40,65
Rendimiento global del proceso	17,39

Al comparar los valores obtenidos del spent coffee grounds (SCG) con estudios similares que utilizan otros subproductos agroindustriales, se observa que el rendimiento obtenido (17,39%), es inferior a los reportados en otros estudios. Pérez *et al.* (2023) obtuvo un rendimiento de entre 29-41% en sus investigaciones sobre subproductos similares. Khan *et al.* (2020), quienes trabajaron con una concentración de NaOH al 5%, obtuvieron un rendimiento del 28% tras el tratamiento. En un estudio comparable realizado por Peralta (2021), quien utilizó concentraciones de NaOH al 2% y 5% para tratar la hoja de mazorca, los rendimientos fueron del 30% y 35%. Aunque los rendimientos obtenidos en esta investigación son menores en comparación con estos estudios previos, los resultados reflejan el potencial de valorización de los SCG como subproducto agroindustrial. Este bajo rendimiento también podría estar relacionado con la naturaleza particular de los SCG o las diferentes metodologías de extracción de estos.

5.5 Caracterización de la nanocelulosa

La medición de la conductividad se realizó en triplicado, y los resultados mostraron una alta similitud entre las tres pruebas efectuadas. En esta evaluación se utilizaron las nanopartículas de celulosa finales, las cuales se compararon con la pulpa blanqueada antes del tratamiento con TEMPO. Los resultados entregados en las pruebas de conductividad de la nanocelulosa con la aplicación de un tratamiento TEMPO fueron similares a los resultados obtenidos al realizar esta prueba a una muestra de fibras blanqueadas, dificultándose la apreciación del aumento de grupos hidroxilos en las nanopartículas. Esta comparación se ilustra en la Figura 10.

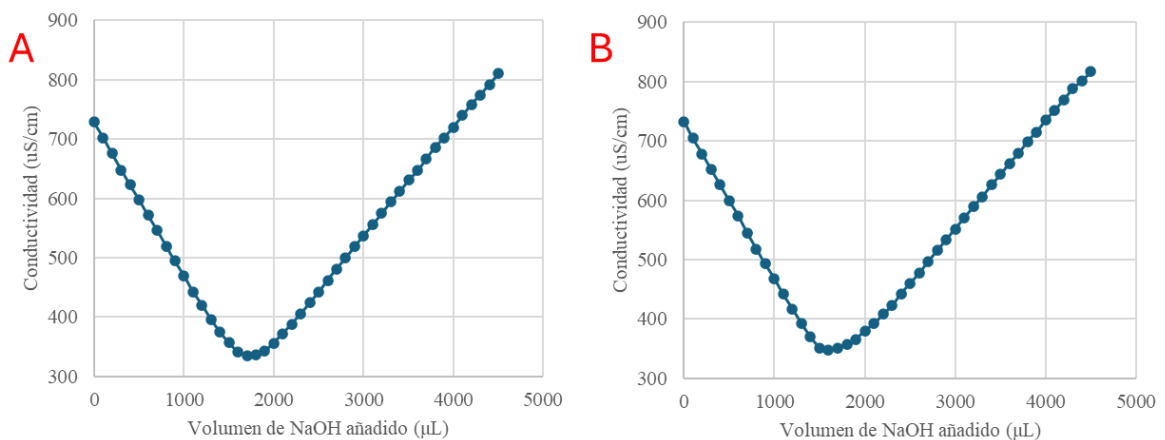


Figura 11. Curvas de conductividad para : A) nanocelulosa tratada con Tempo, B) fibras blanqueadas.

A partir de estas curvas, se llevaron a cabo una serie de pasos para determinar la conductividad de la nanocelulosa. Los resultados obtenidos fueron los siguientes: en las pruebas, el total de grupos carboxilos fue de $0,442 \pm 0,04$ mmol/g, y, por otro lado, en la prueba con la muestra blanqueada, el total de grupos carboxilos fue de $0,457$ mmol/g.

Los resultados obtenidos fueron comparados con el trabajo de Zhan et al. (2020), quienes trabajaron con cascarilla de arroz y obtuvieron un valor de $1,10$ mmol/g. siendo estos superiores a los conseguidos en el laboratorio. Además, Jirón y Rodríguez (2022) señala que la cantidad de grupos carboxílicos tiene un impacto significativo en las propiedades de la nanocelulosa, esto es debido a que una mayor funcionalización de esta refleja una mejora en las propiedades, mejorando las uniones mediante enlaces químicos que estas pueden lograr. Esta propiedad se puede mejorar en las nanopartículas de café cambiando la intensidad del tratamiento con TEMPO.

Para verificar la efectividad del tratamiento TEMPO en la funcionalización de la nanocelulosa, y dado que los resultados obtenidos de la medición de la conductividad no mostraron diferencias significativas, se realizó un análisis adicional mediante FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) (Figura AI.2), estos datos fueron conseguidos con un equipo marca Thermo Scientific SMART ITX, Modelo: Nicolet IS10 por parte del Departamento de Ingeniería Química, Biotecnología y Materiales de la Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas de la Universidad de Chile. Este análisis se llevó a cabo con el objetivo de confirmar si las nanopartículas de celulosa habían experimentado un incremento en los grupos carboxilos. En el espectro FTIR, la presencia de estos grupos se puede identificar por dos picos característicos: un pico amplio entre 2500 y 3300 cm^{-1} , asociado con la vibración O-H del grupo hidroxilo (-OH), y un pico más agudo cerca de 1700 cm^{-1} , correspondiente al estiramiento de C=O del grupo carboxilo. Los resultados obtenidos mostraron un aumento significativo en la presencia de estos picos, lo que confirma la efectividad del tratamiento en la funcionalización de la nanocelulosa. En base a la espectroscopia, se observó que la transmitancia aumenta a mayores longitudes de onda, comenzando en una transmitancia lumínica de 87,8% en los colores amarillos correspondientes a los rangos de longitud de onda de entre 580-590 nm, llegando a un peak de 90,6% de luz transmitida en los rangos de longitud de onda de 700 nm pertenecientes a la luz roja. Autores como Snyder *et al.* (2013) exponen una transmitancia promedio de 89,9% en las partículas de nanocelulosa, esto concuerda con los valores regulares de otros tipos de nanocelulosa.

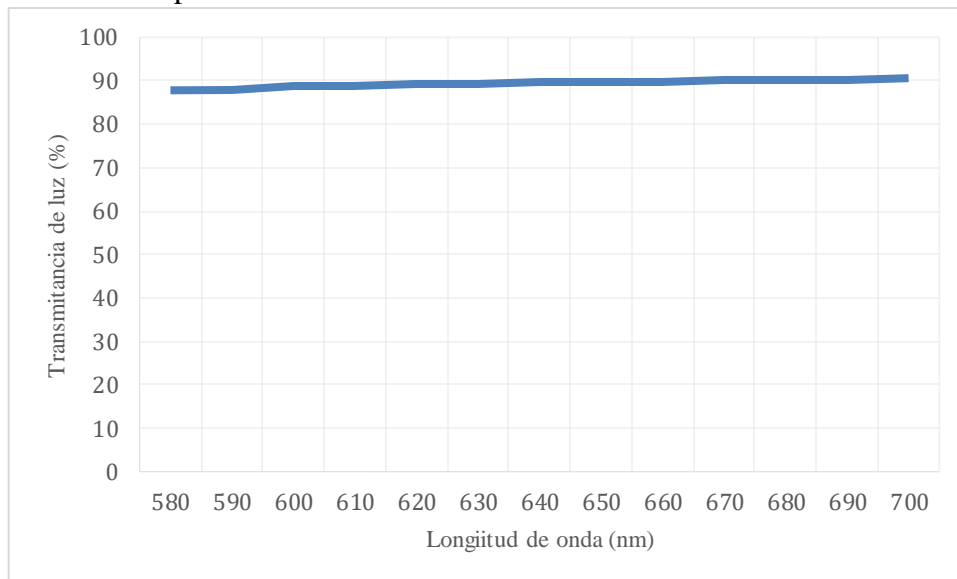


Figura 12. Grado de transmitancia de la suspensión de nanocelulosa en el espectro de luz visible entre 580-700 nm.

En la medición del grado de fibrilación (Figura 12), posterior a la centrifugación de las muestras, la cantidad de sólidos decantados fue baja, lo que no permitió que estos fueran pesados, sin embargo, la casi ausencia de decantación de los residuos sólidos se debe a una mayor repulsión electrostática, causada por el tratamiento TEMPO y las cargas que la nanocelulosa posee en su capa más externa, esto ayuda a que las nanopartículas se mantengan suspendidas, por otro lado, el tamaño nanométrico de las nanopartículas que se encuentran presentes en la muestra es responsables de que se mantengan suspendidas y que estas no decanten. Esto demostraría la presencia de las nanopartículas.



Figura 13. Suspensión de nanopartículas de celulosa sometidas a un ciclo de centrifugación.

La medición del porcentaje de humedad en el líquido sobrenadante fue de 99,9%, lo cual indica que la mayor parte del peso seco se encuentra en suspensión, esto se concluye a partir de que la cantidad de nanocelulosa agregada inicialmente fue de un 0,1% al esta mantenerse suspendida, en base a lo que dice Hernández (2023) señala que el centrifugado es un paso esencial en la obtención de nanocelulosa, ya que permite separar las nanopartículas de celulosa de subproductos y residuos no deseados. Esto asegura que, al mantener un porcentaje de peso seco similar a la inicial en el sobrenadante, la cantidad de impurezas es baja, lo que indica una nanocelulosa con pocos residuos indeseados y por ende más pura.

En el análisis realizado mediante microscopía, se evaluaron las fibras de celulosa blanqueada utilizando un microscopio óptico con un lente de aumento de 10x (Figura 13). Las imágenes obtenidas mostraron una estructura predominante de fibras con presencia de parénquima residual. Las fibras observadas presentan dimensiones que varían entre 88,453 μm y 100,651 μm , lo cual es consistente con el tamaño esperado para fibras de celulosa blanqueada. La presencia de parénquima, aunque significativa, no afecta la visibilidad de las fibras principales.

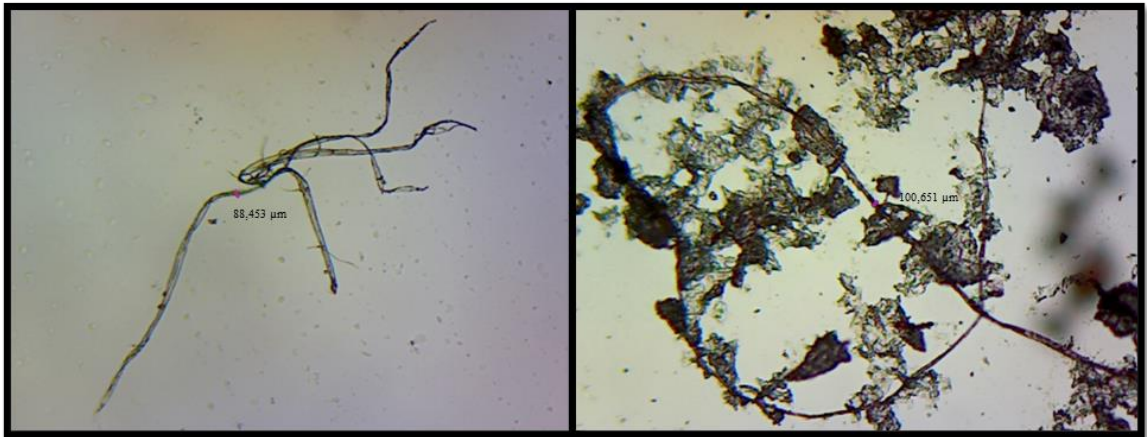


Figura 14. Microscopias ópticas de pulpa blanqueada de café; Aumento de 10x

Dado que las nanopartículas de celulosa no son observables mediante microscopía óptica, se utilizó microscopía electrónica de transmisión (TEM) para su análisis. En la figura 14, se evidenció la presencia de nanopartículas de celulosa con diámetro promedio de $10,46 \pm 0,95$ nm. Estos tamaños concuerdan con los valores reportados por los estudios de Kaschuk *et al.* (2024) el cual describe a las fibras de nanocelulosa (NCF), con diámetros promedio de 2 a 50 nm y una longitud de 1 a 15 μm y Nippon (2016) que expone que los valores en una microscopía de nanofibras de celulosa son de aproximadamente 20 nm.

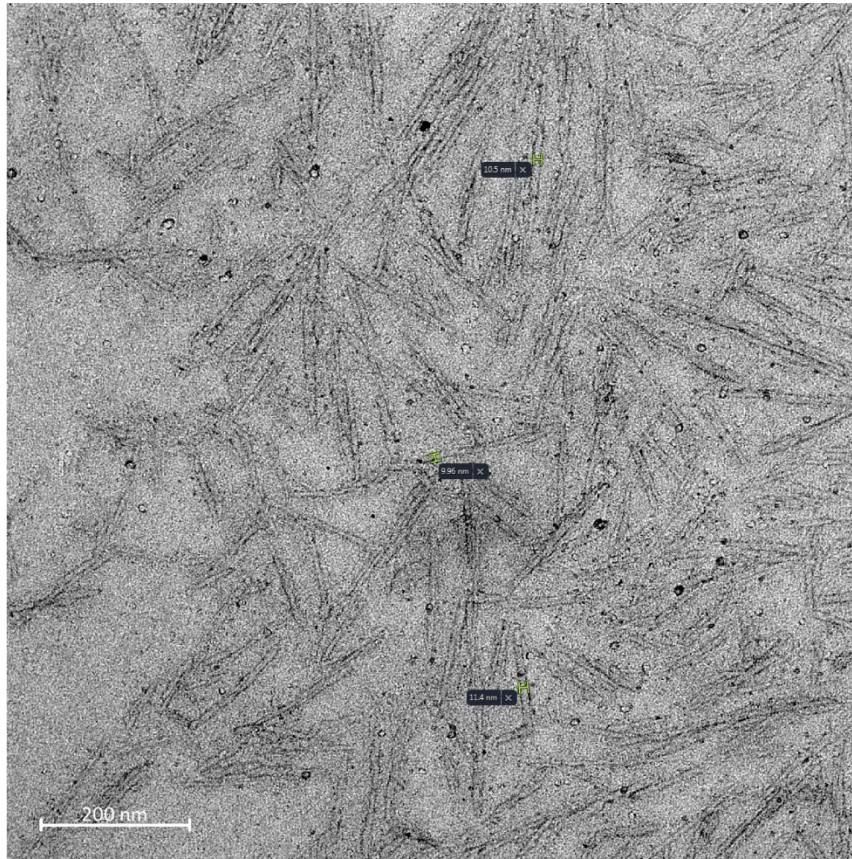


Figura 15. microscopía electrónica (TEM) de nanopartículas de celulosa 1%.

La caracterización de la nanocelulosa mostró resultados comparables con los reportados en la literatura. Las mediciones de conductividad, transmitancia y los análisis mediante microscopía arrojaron resultados acordes con lo esperado, de acuerdo con los objetivos de esta investigación. Por lo tanto, se puede concluir que se logró con éxito la síntesis de nanopartículas de celulosa a partir spent coffee ground (SCG). Esta nanocelulosa fue la que se utilizó en la siguiente etapa del estudio, para evaluar las propiedades mecánicas del papel reciclado luego de su adición.

5.6 Efecto de la adición de nanopartículas de café en papeles reciclados.

Los papeles fueron creados utilizando la máquina papelera proporcionada por la Compañía Papelera Pacífico. Se asistió a sus instalaciones y se siguieron los protocolos de seguridad y los procedimientos estándar establecidos por la empresa para la fabricación de papel (Figura 15). Una vez creadas las probetas, se dejaron a disposición de la compañía, que se encargó de realizar las pruebas mecánicas correspondientes. Los resultados de dichas pruebas fueron entregados a través de correo electrónico y posteriormente analizados para su inclusión en esta investigación.

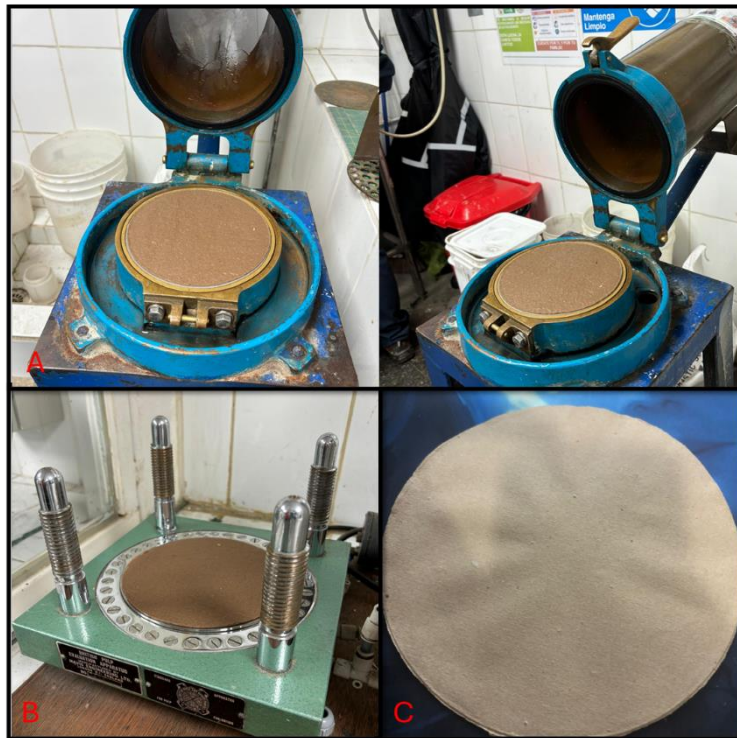


Figura 16. Preparación de hojas para las pruebas mecánicas; A) Hoja formada en máquina formadora de papel; B) Hoja de papel lista para ser prensada; C) Hoja lista para las pruebas mecánicas.

Los resultados de las pruebas mecánicas se presentan la Figura 16, 17 y 18 los resultados del papel creado con la técnica en la masa (In bulk) y posteriormente se muestra el resultado de la técnica entre capas, los resultados son mostrados en el Figura 19, se detallan los resultados obtenidos en cada una de estas pruebas, las distintas muestras que sean estadísticamente significativas serán denominadas con la letra A, y las muestras que no sean estadísticamente significativas ser tan denominadas con la letra B .

5.6.1 Prueba CMT

En la prueba CMT, el índice que representa la relación entre el gramaje y el valor de compresión se mantuvo relativamente constante, fluctuando ligeramente entre 1,82 y 1,94. Esto indica que, aunque hubo variaciones en el gramaje y en la resistencia de las muestras, la eficiencia relativa del material en soportar cargas de compresión se mantuvo en un rango similar para todas las muestras. Estos resultados se muestran en el Figura 16.

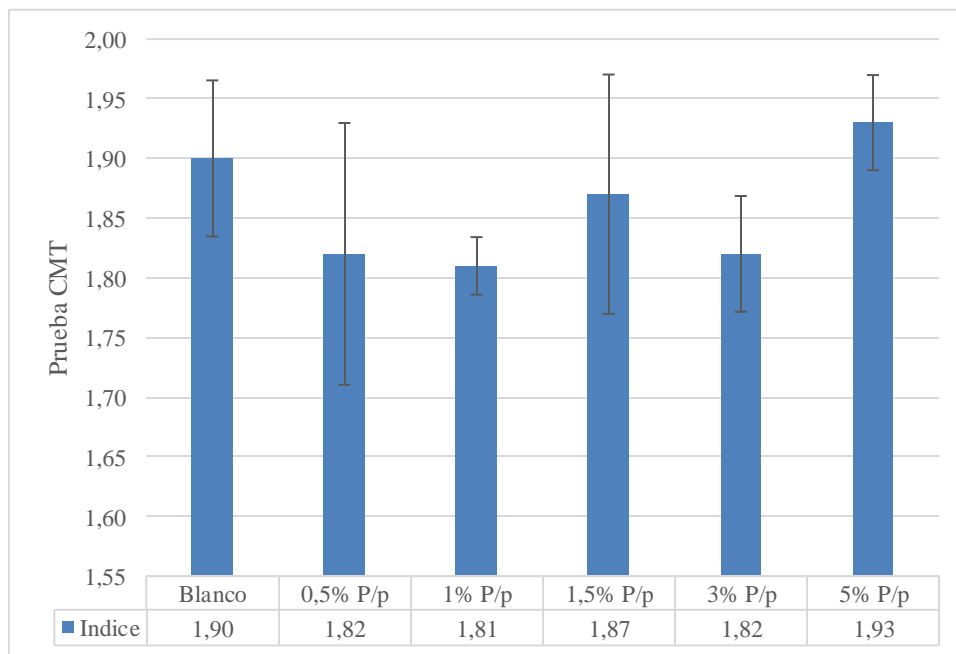


Figura 17. Resultados de Índice de Resistencia a la Compresión en la Dirección Transversal (CMT).

En el análisis estadístico realizado, el ANOVA mostró que se aceptó la hipótesis nula, ya que el valor de F calculado (1,912) fue mayor que el valor de F tabular (2,772). Por lo tanto, no se encontró una diferencia significativa entre las medias para asegurar que la variable de entrada (la adición de nanopartículas de celulosa) tiene influencia sobre la variable respuesta (índice CMT).

5.6.2 Prueba SCT

El índice SCT, que relaciona el gramaje con el valor de compresión, se mantuvo en un rango de 21,68 a 24,13. La muestra control presentó el índice más alto, lo que sugiere que, a pesar de no tener nanopartículas, la eficiencia relativa en soportar la compresión fue superior en comparación con las muestras con nanopartículas. Estos resultados sugieren que la adición de nanopartículas de café tiene un efecto complejo en las propiedades mecánicas del papel, que no se refleja linealmente en el índice, indicando que otros factores pueden estar influyendo en el comportamiento del material, los resultados se exponen en el Figura 17.

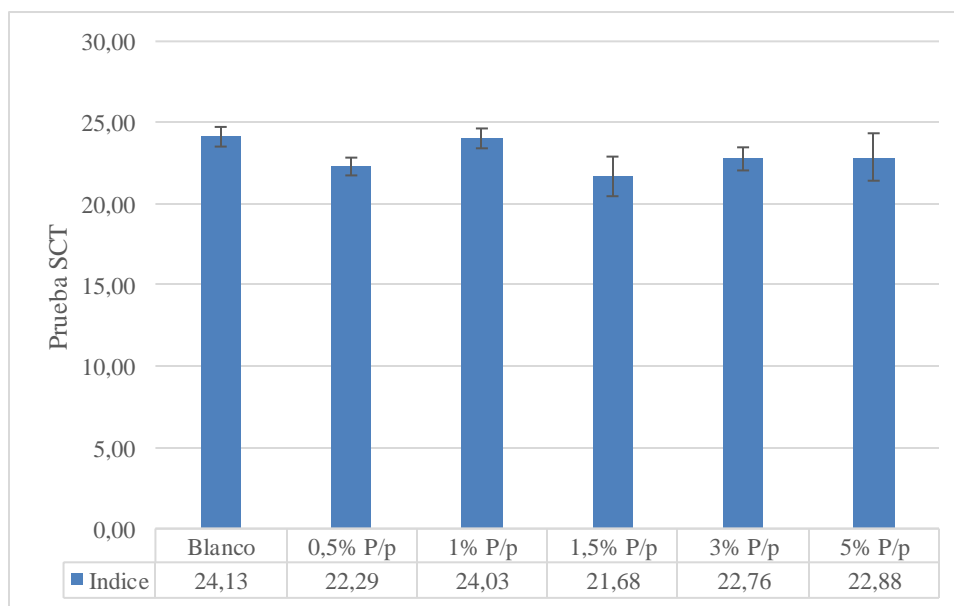


Figura 18. Resultados de Índice Resistencia a la Compresión en Corto Alcance (SCT).

En el análisis estadístico de la prueba SCT, se aceptó la hipótesis nula, ya que el valor de F tabular (2,533) fue mayor que el valor de F calculado (2,2491). Por lo tanto, no se encontró una diferencia significativa entre las medias para asegurar que la variable de entrada (la adición de nanopartículas de celulosa) tiene influencia sobre la variable respuesta (índice SCT).

5.6.3 Prueba RCT

El índice de resistencia disminuyó en la muestra con la mayor cantidad de nanopartículas (50 kg/ton), alcanzando un valor de 16,89, el más bajo del grupo. Esto indica que, la eficiencia del material en soportar la compresión fue menor, lo que sugiere que una mayor concentración de nanopartículas de café podría estar comprometiendo la estructura del papel reciclado. Estos resultados son consistentes con los datos previamente analizados y refuerzan la idea de que la adición de nanopartículas de café tiene un impacto variable en las propiedades mecánicas del papel reciclado, siendo necesario un equilibrio adecuado para optimizar las características finales del material. Estos resultados se muestran en el Figura 18.

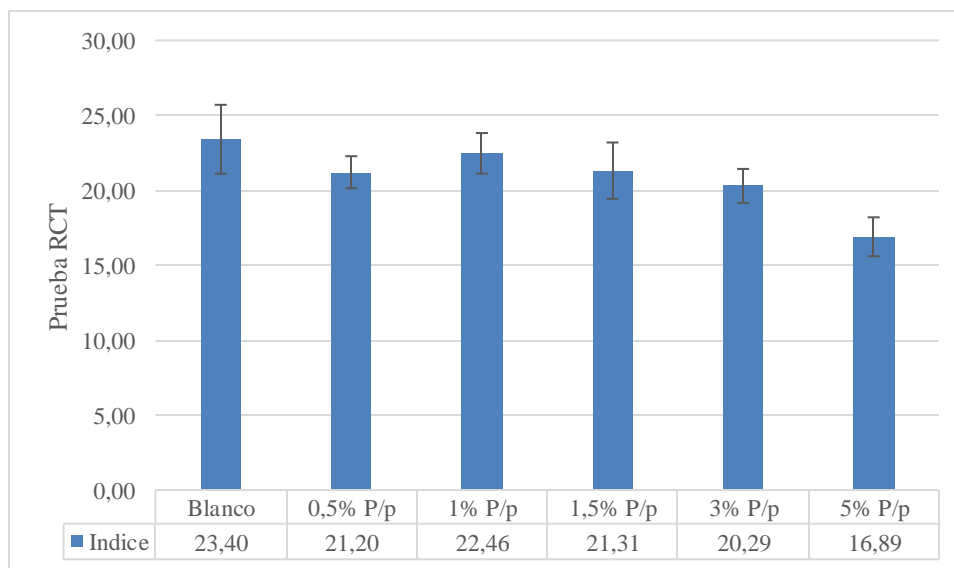


Figura 19. Resultados de Índice Resistencia a la Compresión en Anillo (RCT).

En el análisis estadístico de la prueba RCT, el ANOVA indicó que se aceptó la hipótesis alternativa, ya que el valor de F calculado (12,132) fue superior al valor de F tabular (2,772). Posteriormente, se realizó la prueba de Tukey, el cual reveló que las muestras con el porcentaje de 0,5%, 1,5%, 3% y 5% presentaron diferencias significativas en comparación al grupo control.

5.6.4 Prueba de Mullen

El índice de Mullen mostró un incremento en la muestra con la mayor concentración de nanopartículas (50 kg/ton), alcanzando un valor de 3,74, el más elevado del grupo. Esto sugiere que se requiere una mayor fuerza para romper el material cuando se le aplica presión en una pequeña área. Estos resultados son coherentes con los análisis previos y refuerzan la hipótesis de que la incorporación de nanopartículas de café influye de manera variable en las propiedades mecánicas del papel reciclado (Figura 19).

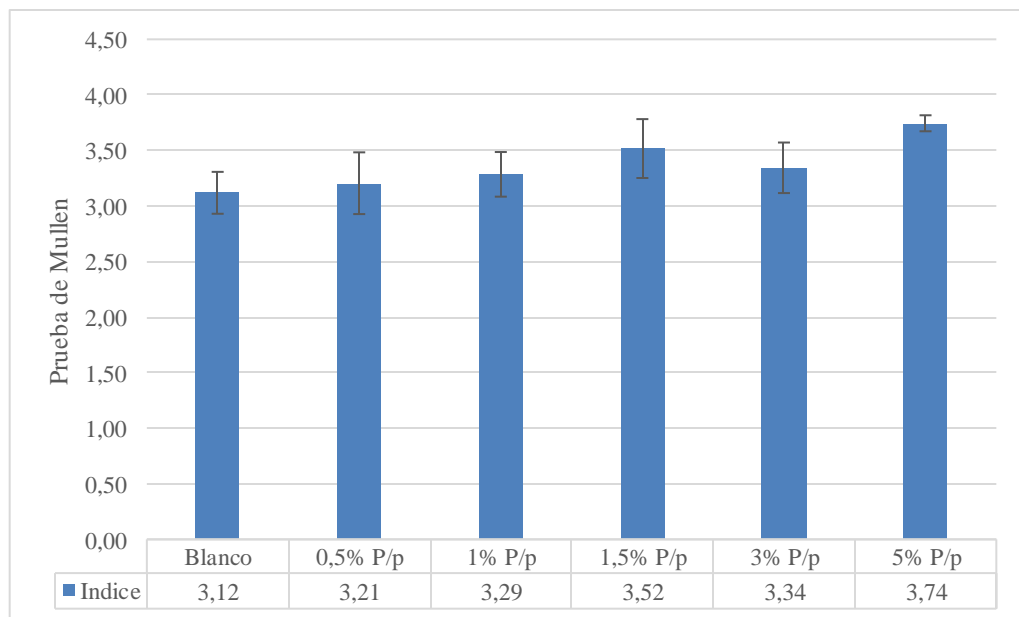


Figura 20. Resultados del test de Mullen.

En análisis estadístico de la prueba de Mullen indica lo siguiente, el ANOVA indicó que se aceptó la hipótesis alternativa, ya que el valor de F calculado (6,682) fue superior al valor de F tabular (2,533). Posteriormente, se realizó la prueba de Tukey, el cual reveló que tanto la muestra con un 1,5% como la muestra con un 5% de nanocelulosa presentó diferencias significativas en comparación con el grupo control además se ve una tendencia creciente en el índice de resistencia.

5.6.4 Prueba de aplicación entre capas

Adicionalmente, se evaluó la adición de un 3% de nanopartículas de celulosa en papel reciclado usando la aplicación “entre capas”, es decir las nanopartículas de café se emplearon para adherir dos papeles y los resultados fueron comparados con la muestra control, es decir sin adición de nanopartículas de celulosa, en esta prueba se evaluaron los índices CMT, RCT, SCT y Mullen al igual que en la preparación anterior de los papeles. Los resultados muestran variaciones en la resistencia del papel reciclado con y sin aditivos. En la prueba de CMT, al adicionar un 3% de aditivo, se observa una mejora en el índice de $1,10 \pm 0,08$ en relación con la prueba en blanco cuyo índice es $1,0 \pm 0,03$, indicando que los aditivos mejoran la resistencia a la tracción transversal aproximadamente un 10%. En la prueba SCT, al adicionar 3% de aditivo, se evidencio una ligera disminución en el índice. Estos resultados sugieren los aditivos pueden tener un efecto negativo en algunas propiedades mecánicas del papel reciclado esto debido a una disminución del índice desde $22,21 \pm 0,87$ a $21,05 \pm 1,03$. Para la prueba RCT, la muestra con 3% de aditivo mostró una ligera reducción en la resistencia con un índice de $18,78 \pm 1,51$ en comparación a la muestra en blanco la cual tiene un índice de $20,52 \pm 2,55$ sugiriendo que, la resistencia se ve levemente afectada con la aplicación de un aditivo de nanocelulosa. Y, por último, en la prueba de Mullen, la aplicación de nanocelulosa sugiere una mejora en las propiedades del papel, subiendo el índice desde un $2,30 \pm 0,153$ a un valor de $3,20 \pm 0,06$ lo que resulta aproximadamente en un 39,13% de mejora, estos resultados están expresados en la Figura 20.

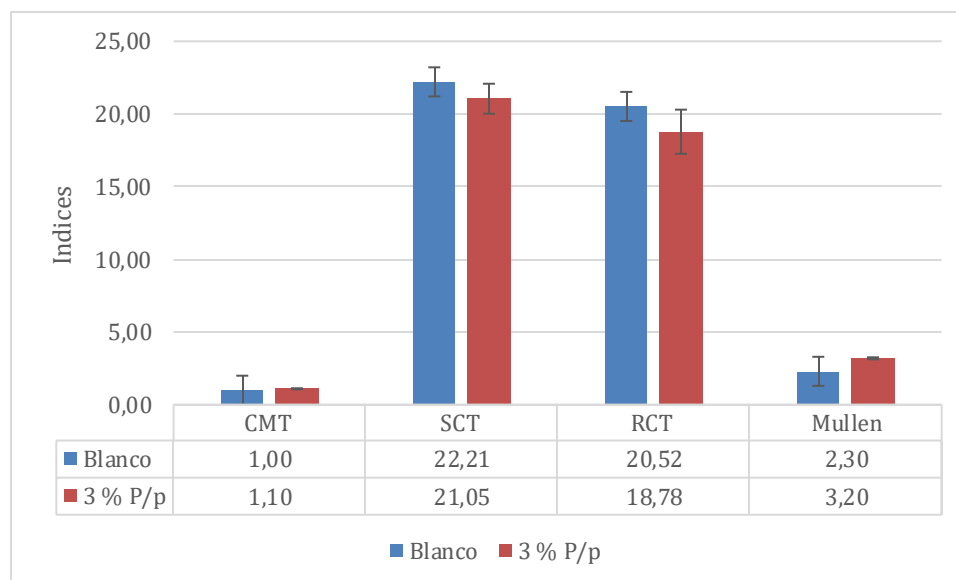


Figura 21. Resultados de CMT, RCT, SCT y Mullen, aplicadas a papel creado con técnica entre capas con 3% de nanocelulosa.

En el análisis estadístico de los papeles fabricados con la técnica entre capas, tanto en las pruebas CMT como SCT, se aceptó la hipótesis nula tras el análisis ANOVA, esto quiere decir que el aditivo no está afectando las propiedades mecánicas de del papel. Esto se debió a que los valores de F tabular (5,987 y 4,964, respectivamente) fueron mayores que los valores de F calculados (4,280 y 0,917, respectivamente). En el caso de la prueba RCT y Mullen, se aceptó la hipótesis alternativa, ya que el valor de F calculado (6,575 y 170,810 respectivamente) fue mayor que el F tabular (5,987 y 4,964 respectivamente). Por lo tanto, se procedió a realizar la prueba de Tukey, el cual mostró que en la prueba RCT tanto como la prueba de Mullen tuvieron diferencias significativas entre el grupo control y el grupo con un 3% de contenido de nanocelulosa.

Los resultados obtenidos en este estudio no muestran los aumentos de propiedades mecánicas reportados por Ehman *et al.* (2023) ni a otros estudios como Ehman *et al.* (2020), menciona mejoras de los índices que tampoco concuerdan con los resultados obtenidos, mejoras entre 23% y 37% en el test de Mullen de hasta 21% en las pruebas CMT. Esto podría atribuirse a diversos factores relacionados con las condiciones experimentales. Entre los posibles motivos se encuentra el tipo de material empleado en la síntesis de la nanocelulosa, el gramaje de los papeles fabricados, así como las variaciones en el proceso de producción, donde se aplicó un encolado a pH 5 y se incorporaron aditivos como sulfato de aluminio ($Al_2(SO_4)_3$) y colofonia de manera individual a cada hoja. Otro aspecto que podría influir es la metodología de secado, ya que las fibras celulósicas son higroscópicas y tienden a absorber o liberar humedad según las condiciones ambientales. En el secado, las muestras de Ehman *et al.* (2023) se mantuvieron en un ambiente controlado a 23 °C y 50 % de humedad relativa durante 24 horas antes de las pruebas, a diferencia de la metodología que se utilizó en este estudio, que constaba de un secado brusco en un horno, y un posterior secado durante 24 horas acompañado de un peso sobre las probetas. Los estudios de Sánchez (2020) muestran que la incorporación de nanocelulosa en el papel reciclado mejora la resistencia a la compresión (SCT) hasta en un 23% y eleva el índice de estallido hasta en un 27% en comparación con hojas sin tratamiento. El uso de nanofibras también incrementa el índice de tracción en un 25,5%, aunque dosis elevadas de nanofibras pueden reducir este índice, afectando negativamente las propiedades mecánicas del papel.

Estos estudios de igual manera fueron acompañados de otro tipo de aditivos, como lo es el almidón catiónico esta diferente metodología de aplicación puede ver afectada la diferencia de rendimiento en los resultados. Para optimizar los índices de resistencia y mejorar el rendimiento de las nanopartículas de celulosa, podría considerarse la modificación de la metodología de aplicación. En el estudio de Ehman *et al.* (2023), se exploraron distintas estrategias, incluyendo la aplicación de nanofibras en la superficie del papel, lo cual resultó en mejoras de las propiedades mecánicas. Por lo tanto, se podrían probar diferentes técnicas de aplicación, como la integración de nanopartículas en combinación con otros aditivos o la aplicación selectiva en distintas capas del papel, para evaluar su efecto sobre la resistencia y otras propiedades del material.

6. CONCLUSIONES

El presente estudio logró cumplir con el objetivo de evaluar la utilización de nanopartículas de celulosa obtenidas de residuos de café como aditivo de refuerzo en papel reciclado. Los SCG presentan potencial como fuente de nanocelulosa, debido a que la caracterización de las propiedades de las nanopartículas obtenidas es comparable a las reportadas en la literatura científica, lo que sugiere su viabilidad como materia prima en la producción de nanopartículas, esta idea se ve reforzada debido a que la SCG es actualmente un desecho para la industria. Además de ofrecer la posibilidad de mejorar las propiedades actuales a través de la optimización de las técnicas de obtención y la purificación mediante diversos tratamientos. Esta similitud refuerza la idea que el SCG podría ser una fuente prometedora y eficaz para la producción de nanocelulosa.

Por último, los resultados obtenidos al aplicar nanocelulosa como refuerzo en la fabricación de papel reciclado indican que su incorporación presenta variaciones significativas en las propiedades del papel. En particular, las pruebas Mullen evidencian mejoras notables en ciertos índices, lo que sugiere un efecto positivo en la calidad del papel reciclado. Sin embargo, también se observó una disminución en los índices, como es el caso de la prueba RCT, donde se apreció una reducción en las propiedades. Asimismo, en las pruebas CMT y SCT no se logró una mejora tangible. Estos hallazgos subrayan la necesidad de continuar investigando este material para mejorar su uso en aplicaciones de refuerzo en papel reciclado.

Para futuros estudios, se recomienda explorar distintas condiciones de extracción de nanocelulosa, ya que la aplicación de nuevos tratamientos podría aumentar el aprovechamiento de este recurso. Además, evaluar nuevas técnicas de incorporación en el papel, así como la combinación con otros aditivos, podría optimizar las propiedades mecánicas del producto final. La investigación sobre el efecto de la nanocelulosa en diferentes modificaciones de cargas iónicas puede resultar interesante, considerando las cargas de la pulpa y de las fibras de celulosa.

7. BIBLIOGRAFÍA

- AGUILAR, N. 2004. El reciclado de papel y cartón. Elementos: Ciencia y cultura. 53:54-56.
- ALIREZA, A. WARWICK, D. RAVERTY, B. NAFTY, V. JOHN, V. WARD, B. 2008. Improving wet and dry strength properties of recycled old corrugated carton (OCC) pulp using various polymers. science direct. (99):404-410.
- AREA, M. 2017. El reciclado en la fabricación de papel y cartón (La Revista del Corrugado). MEDIO AMBIENTE.
- ASTM INTERNATIONAL. 1960. Standard test method for lignin in wood and pulp. ASTM D1103-60. 1ª ed. West Conshohocken, ASTM International.
- ATÚNCAR, W. GONZALES, H. ARANGO, S. CÁRDENAS, A. 2024. Elaboración de papel con fibra virgen y reciclada reforzada con celulosa nanofibrilada de *Guadua angustifolia* . 27 (2).
- BESBES, I. ALILA, S. BOUFI, S. 2011. Nanofibrillated cellulose from TEMPO-oxidized eucalyptus fibres: Effect of the carboxyl content. Carbohydr. Polym. 84(3): 975-983p.
- BRANCATO, A. WALSH, F. SABO, R. BANERJEE, S. 2007. Effect of Recycling on the Properties of Paper Surfaces. Industrial & Engineering Chemistry Research 46. DOI: 10.1021/ie070826a.
- CAI, Z. KIM, J. 2010. Preparation and characterization of novel bacterial cellulose/gelatin scaffold for tissue regeneration using bacterial cellulose hydrogel. Journal of Nanotechnology in Engineering and Medicine 1(2):021002.
- CHÁVEZ, M. DOMINE, E. 2013. Lignin, structure and applications: depolymerization methods for obtaining aromatic derivatives of industrial interest. Avances en Ciencias e Ingeniería 4(4):15-46.
- CHEN, H. 2015. Biotechnology of Lignocellulose: Theory and Practice. Dordrecht, Springer. 719p.
- CONTRERAS, K., SALCEDO, J. ESTRADA, F. 2013. Caracterización funcional de almidón catiónico de yuca (*Manihot esculenta*). Bucaramanga, Universidad Industrial de Santander. 31-38p.

ECONOMÍA Y NEGOCIOS. 2019. El cartón y el papel han sido tradicionalmente el mayor volumen de reciclaje en Chile. [en línea] <<http://www.economiaynegocios.cl/noticias/noticias.asp?id=562347>> [consulta: 09 julio 2024]

EHMAN, N. AGUERRE, Y. VALLEJOS, M. FELISSIA, F. AREA, M. 2023. Adición de nanocelulosa a pulpas recicladas en dos escenarios emulando procesos industriales para la producción de cartón. *Maderas. Ciencia y tecnología* 25:38.

EHMAN, V. 2019. Nanocelulosa a partir de residuos agro y forestoindustriales. Tesis para optar al grado de doctor en ciencias aplicadas. Posadas. Argentina. Universidad Nacional de Misiones, Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales. 149p.

EHMAN, V., FELISSIA, E. TARRÉS, Q. 2020. Efecto de la adición de nanofibras en las propiedades físico-mecánicas de hojas de pulpa quimiomecánica para embalaje. *Celulosa*. 27:10811–10823.

FALQUEZ, C. BOHÓRQUEZ, F. GALARZA, C. HOLGUIN, B. 2023. La fabricación de cajas de cartón con material reciclado a través del marketing ecológico a nivel empresarial. *Polo del Conocimiento*. 3(9):231-239p

FENGEL, D. WEGENER, G. 1989. *Wood Chemistry, Ultrastructure, Reactions*. Berlín, Walter de Gruyter. 613p.

FERNÁNDEZ, Y. SOTTO, D. VARGAS, A. 2020. Impactos ambientales de la producción del café, y el aprovechamiento sustentable de los residuos generados. 15(1), 93-110

FIDAN, H. TOZLUOĞLU, A. TUTUŞ, A. POYRAZ, B. ARSLAN, R. SERTKAYA, S. SÖZBİR, T. KILLI, U. 2021. Application of modified cellulose nanofibrils as coating suspension on recycled paper using size press. *Nordic Pulp & Paper Research Journal* 36(3):523-535.

FLEUR, R. MOHAMED, N. GANDINI, A. JULIEN, B. 2019. Recent advances in surface-modified cellulose nanofibrils. *Progress in Polymer Science* Volume 88, January, 241-264p.

GARCÍA, S. SALGADO, S. CÓRDOVA, S. RINCÓN, A. BOLIO, G. CASTAÑEDA, R. SAUCEDO, R. FALCONI, R. VALERIO, C. 2019. Blanqueo de la fibra de celulosa de paja de caña de azúcar (*Saccharum* spp.) con peróxido de hidrógeno. *Revista Agroproductividad* 12(7).

GONDIM, F. RODRIGUES, P. AGUIAR, O. MARQUES, F. MONTEIRO, N. 2024. Biocomposites of cellulose isolated from coffee processing by-products and incorporation in poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) matrix: 16(3):314.

HAMZEH, Y. SABBAGHI, S. ASHORI, A. ABDULKHANI, A. SOLTANI, F. 2013. Improving wet and dry strength properties of recycled old, corrugated carton (OCC) pulp using various polymers. Carbohydrate Polymers 94(1):577-583.

HERNÁNDEZ, R. ÁLVAREZ, A. OLARTE, A. SALGADO, A. 2023. Obtención de nanocelulosa a partir de residuos postcosecha. Mundo nano. 16 (30)

INTERNATIONAL COFFEE ORGANIZATION (ICO). 2024. International Coffee Organization. [en línea] <https://icocoffee.org/es/> [consulta: 09 junio 2024].

ISO. 2017. Nanotechnologies — Standard terms and their definition for cellulose nanomaterial. 1ª ed. Ginebra, International Organization for Standardization.

ISO 9895. 2008. Paper and Board—Compressive Strength—Short-span Test. International Organization for Standardization.

ISO 12192. 2011. Paper and Board—Compressive Strength—Ring Crush Test. International Organization for Standardization.

ISO 2759. 2014. Board—Determination of Bursting Strength. International Organization for Standardization.

JIN, Z. LIU, W. GUO, Y. TAO, Y. LIU, C. YAO, M. LIU, Y. 2013. Preparation of chitin nanocrystals through ball milling and their reinforcements in biodegradable polymer nanocomposites. Carbohydrate Polymers 95(1):332-337.

JIRÓN, E. RODRÍGUEZ, K. 2022. Funcionalización de nanocelulosa de raquis de palma como adsorbente de cationes metálicos del agua. InterSedes 23(48):1-10.

KANAI, N. HONDA, T. YOSHIHARA, N. OYAMA, T. NAITO, A. UEDA, K. KAWAMURA, I. 2020. Structural characterization of cellulose nanofibers isolated from spent coffee grounds and their composite films with poly(vinyl alcohol): a new non-wood source. Cellulose 27(5):5017-5028.

KASCHUK, J. AL HAJ, Y. VALDEZ, J. KAMPPINEN, A. ROJAS, O. ABITBOL, T. MIETTUNEN, K. VAPAAVUORI, J. 2024. Processing factors affecting roughness, optical and mechanical properties of nanocellulose films for optoelectronics. Carbohydrate Polymers. 332:121877.

KHAN, M.; REHMAN, N.; SHARIF, A.; AHMED, E.; FAROOQI, Z.; DIN, M. 2020. Extracción respetuosa con el medio ambiente de celulosa de fibra de dunchi para la fabricación de nanocelulosa. *Revista Internacional de Macromoléculas Biológicas*. 70-82p.

KIM, H. ROY, S. RHIM, J. 2021. Effects of various types of cellulose nanofibers on the physical properties of the CNF-based films. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2021, 9(5), 10604p

KUMAR, R. RAI, B. GAHLYAN, S. KUMAR, G. 2021. “A comprehensive review on production, surface modification and characterization of nanocellulose derived from biomass and its commercial applications,” *Express Polymer Letters* 15(2), 104-120. DOI: 10.3144/expresspolymlett.2021.11

LAVOINE, N. DESLOGES, I. DUFRESNE, A. BRAS, J. 2012. Microfibrillated cellulose—Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review. *Carbohydr. Polym.* 90, 735–764p.

LI, A. XU, D. LUO, L. ZHOU, Y. YAN, W. LENG, X. DAI, D. ZHOU, Y. AHMAD, H. RAO, J. FAN, M. 2021. Descripción general de la nanocelulosa como aditivos en el procesamiento de papel y productos de papel. *Bioaditivos de nanocelulosa*. 10: 264–281.

LIN, J. 2023. The difference between recycled paper and virgin paper. [en línea] <<https://www.linkedin.com/pulse/difference-between-recycled-paper-virgin-jill-lin>> [consulta: 09 julio 2024].

MINITAB. [s.f.]. ¿Qué es ANOVA? [en línea] <https://support.minitab.com/es-mx/minitab/help-and-how-to/statistical-modeling/anova/supporting-topics/basics/what-is-anova/> [consulta: 9 junio 2024].

NECHYPORCHUK, O. MOHAMED, N. JULIEN, B. 2016. Production of cellulose nanofibrils: A review of recent advances. *Industrial Crops and Products* 93, 2-25p.

NIPPON. 2016. El gran potencial de las nanofibras extraídas de la celulosa. [en línea] <<https://www.nippon.com/es/behind/100151/>> [consulta: 09 julio 2024].

PERALTA, W. MEDINA, C. 2021. El papel de los residuos agrícolas en la extracción de nanocristales de celulosa. *Revista bases de la ciencia*. 6(2): 57-74p.

PERALTA, S. 2021. Obtención de nanocelulosa a partir de la hoja de mazorca de maíz (*Zea mays L.*) mediante el proceso de hidrólisis ácida. Tesis ingeniera química. Riobamba, Ecuador. Escuela superior politécnica de Chimborazo, facultad de ciencias. 1-111p.

PÉREZ, H.; CASTILLO, A.; PAREDES, O.; DELGADO, S. 2023. Obtención de nanocelulosa a partir de residuos postcosecha. *Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria en Nanociencias y Nanotecnología*, 16(30): 1-47p.

PÉREZ, M. PAREDES, A. DELGADO, R. SALGADO, A. MEDRANO, A. CANDIA, F. 2023. Manejo de la cascarilla de arroz y su conversión en nanocelulosa. *Mundo nano*. 16(30): 1-17p.

PIVNENKO, K. OLSSON, M. GÖTZE, R. ERIKSSON, E. ASTRUP, T. 2016. Quantification of chemical contaminants in the paper and board fractions of municipal solid waste. *Science direct*. 51: 43-54p.

ROWZIE, K. 2021. Virgin or Recycled Fiber Packaging? The Answer is Both. *Two sides*. SAITO, T. KIMURA, S. NISHIYAMA, Y. ISOGAI. 2007. A. Cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation of native cellulose. *Biomacromolecules*, 8: 2485–2491p.

SANCHEZ, J, BALEA, A. MONTE, M. 2020. Comparación de nanocelulosa mecánica y química como aditivos para reforzar cartón reciclado

SELIN, NUR. 2019. Cellulose Nanocrystals: Potential Replacement for Food Packaging.

SHARMA, C. BHARDWAJ, N. 2019. Bacterial nanocellulose: Present status, biomedical applications and future perspectives. *Materials Science and Engineering: C* 104:109963.

SLUITER, A. HAMES, B. RUIZ, R. SCARLATA, C. SLUITER, J. TEMPLETON, D. CROCKER, P. (2008). Determination of structural carbohydrates and lignin in biomass. *Laboratory analytical procedure*. 1617(1): 1-16p.

SLUITER, A. RUIZ, R. SCARLATA, C. SLUITER, J. TEMPLETON, P. 2005 b. Determination of extractives in biomass. *Laboratory analytical procedure (LAP)*. 1617(4): 1-16p.

SOOD, Y. TYAGI, R. TYAGI, S. PANDE, P. 2010. Carga superficial de diferentes materias primas para la fabricación de papel y su influencia en las propiedades del papel. *Revista de investigación científica e industrial* 69(4).

STARKEY, H. CHENOWETH, A. JOHNSON, C. SAMAHER, K. JAMEEL, H. PAL. 2021. Lignin-containing micro/nanofibrillated cellulose to strengthen recycled fibers for lightweight sustainable packaging solutions. *Science direct*. 100135.

TAPPI T 809. 2019. Bursting Strength of Paperboard and Linerboard. *Technical Association of the Pulp and Paper Industries Standards*.

TAPPI T 826. 2012. Short-span Compression Test for Containerboard. Technical Association of the Pulp and Paper Industries Standards.

TAPPI T 822. 2022. Ring Crush of Paperboard (Rigid Support Method). Technical Association of the Pulp and Paper Industries Standards.

TAPPI T 403. 2019. Bursting Strength of Paper. Technical Association of the Pulp and Paper Industries Standards.

TORRES, D. MORALES, P. QUINTERO, J. 2017. Chemical pretreatments evaluation on lignocellulosic materials. *Ingeniare. Revista chilena de ingeniería* 25(4):733-743.

VALLEJOS, M. E., SULBARÁN, B. AREA, M. C. 2024. Producción de celulosa nanofibrilada y microfibrilada en Iberoamérica. *Nanocelia*. Guadalajara, México. Primera edición. ISBN: 978-84-10215-61-0. <https://doi.org/10.61728/AE20246006>

ZHAN, C. SHARMA, R. HE, H. SHARMA, K. MCCAULEY, A. WANG, R. HSIAO, S. 2020. Rice husk based nanocellulose scaffolds for highly efficient removal of heavy metal ions from contaminated water. *Environmental Science: Water Research & Technology*. 6(11): 3080-3090p.

ZHANG, C. MO, J. FU, Q. LIU, Y. WANG, S. NIE, S. 2021. Wood-cellulose-fiber-based functional materials for triboelectric nanogenerators. *Nano Energy* 81:105637.

8. APENDICE I

Cuadro AI.1. Análisis de Varianza en tratamiento alcalino

Análisis de Varianza					
Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
%P/v	1	0.04368	0.04368	37.38	0,000
Tiempo	1	0.03168	0.03168	27.12	0,000
Temperatura	1	0.09242	0.09242	79.09	0,000
Error	12	0.01402	0.00117		
Falta de ajuste	4	0.00725	0.00181	2.14	0.167
Error puro	8	0.00678	0.00085		
Total	15	0.1818			

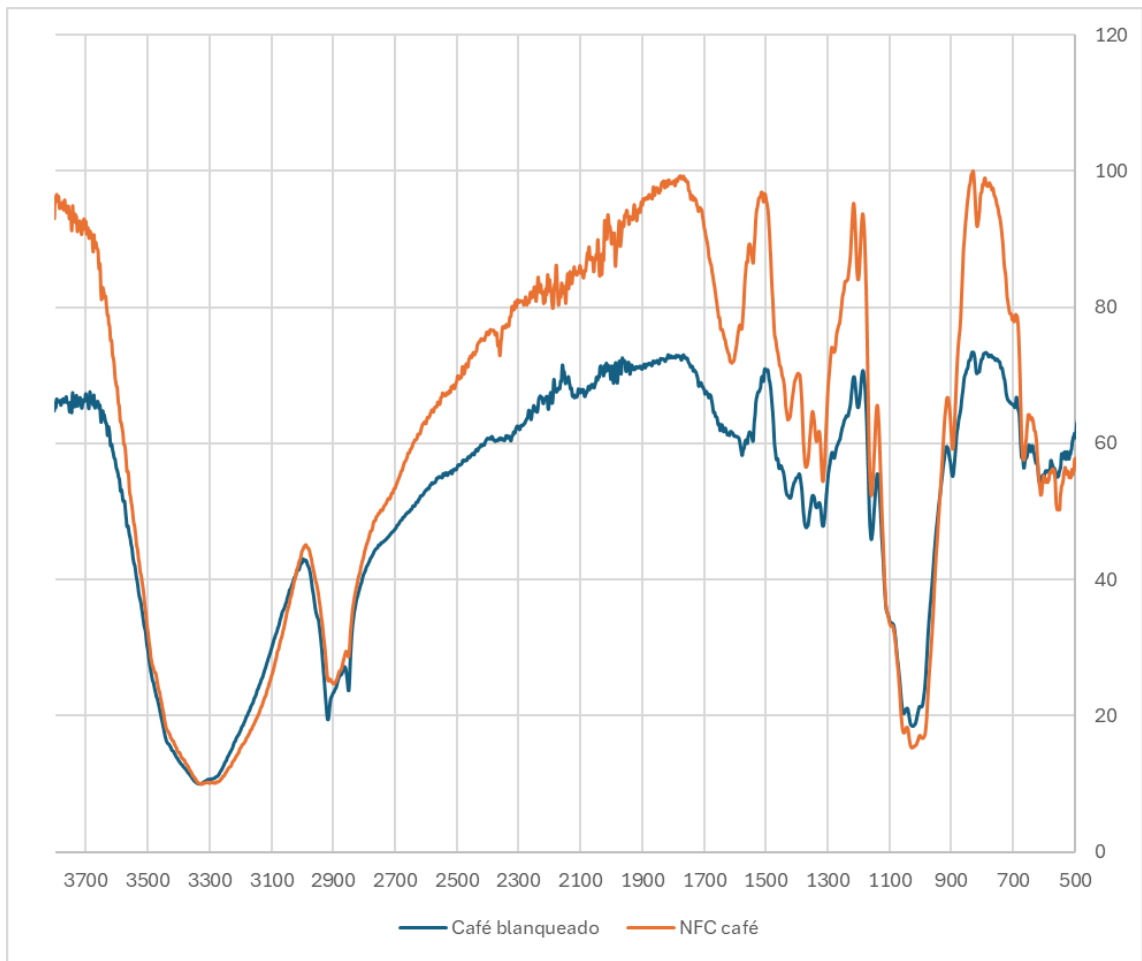


Figura AI.2. Análisis FTIR.