

# DE RESIDUO A EMPAQUE ACTIVO: NANOCELULOSA DE HOJAS DE MAZORCA Y NANOPARTÍCULAS DE ZnO EN MATRICES DE GELATINA

## FROM WASTE TO ACTIVE PACKAGING: NANOCELLULOSE FROM CORN HUSK LEAVES AND ZnO NANOPARTICLES IN GELATIN MATRICES

Eduart Gutiérrez-Pineda

Químico. Doctor en Ingeniería.

Laboratorio de Investigación y Desarrollo Agroalimentario (LIDA),  
Universidad Nacional Abierta y a Distancia (UNAD).

<https://orcid.org/0000-0002-8651-9828>

[eduart.gutierrez@unad.edu.co](mailto:eduart.gutierrez@unad.edu.co)

Laura María Reyes Méndez

Ingeniera Agroindustrial. Doctora en Ingeniería de Alimentos.

Laboratorio de Investigación y Desarrollo Agroalimentario (LIDA),  
Universidad Nacional Abierta y a Distancia (UNAD).

<https://orcid.org/0000-0002-3782-8747>

[laura.reyes@unad.edu.co](mailto:laura.reyes@unad.edu.co)

Martha Barrera Hernández

Ingeniera de Alimentos. Magíster en Ciencia y Tecnología de Alimentos.

Universidad Nacional Abierta y a Distancia (UNAD).

<https://orcid.org/0000-0003-3441-8168>

[martha.barrera@unad.edu.co](mailto:martha.barrera@unad.edu.co)

Mónica Lucía Salazar Acevedo

Ingeniera de Alimentos. Universidad Nacional Abierta y a Distancia (UNAD).

[mlsalazarac@unadvirtual.edu.co](mailto:mlsalazarac@unadvirtual.edu.co)



## RESUMEN

El presente documento de trabajo aborda la valorización de residuos agroindustriales mediante el desarrollo de películas activas basadas en gelatina y reforzadas con nanofibras de celulosa oxidadas por TEMPO (TOCNF), derivadas de hojas de mazorca de maíz, con incorporación *in situ* de nanopartículas de óxido de zinc (NP-ZnO). Las hojas de mazorca se deslignificaron mediante un pretratamiento con peróxido de hidrógeno alcalino (AHP, de sus siglas en inglés); el sólido celulósico resultante fue sometido a oxidación TEMPO para obtener TOCNF. Las suspensiones de TOCNF presentaron un alto contenido de grupos carboxilato ( $\sim 2.2 \text{ mmol g}^{-1}$ ) y potencial zeta de  $\approx -50 \text{ mV}$ , indicadores de estabilidad coloidal y capacidad para formar redes altamente entrecruzadas. La decoración sonoquímica con NP-ZnO se confirmó por XPS (Zn  $\sim 0.27 \text{ at. \%}$ ). Las películas formuladas (gelatina/TOCNF y gelatina/TOCNF-ZnO) fueron homogéneas (0.25-0.50 mm) y mostraron señales FTIR características de las amidas de la gelatina y

de los grupos carboxilato de la nanocelulosa, lo que evidenció la integración de fases. En ensayos antimicrobianos preliminares, las formulaciones con NP-ZnO exhibieron actividad frente a *Bacillus cereus*, sin efecto detectable contra *Escherichia coli* bajo las condiciones evaluadas, lo que sugiere una respuesta diferencial Gram+/Gram- y la necesidad de optimizar la carga y distribución de NP-ZnO. Estos resultados, aún preliminares, respaldan el potencial de las películas gelatina-TOCNF-ZnO para envases activos en productos cárnicos; el análisis estadístico (ANOVA multifactorial) y la evaluación integral de propiedades barrera y mecánicas están en curso.

**Palabras clave:** nanofibras de celulosa oxidadas por TEMPO (TOCNF); nanopartículas de óxido de zinc (ZnO); películas activas de gelatina; pretratamiento con peróxido de hidrógeno alcalino (AHP); envases alimentarios antimicrobianos; valorización de residuos agroindustriales.





## ABSTRACT

This working paper addresses the valorization of agro-industrial residues through the development of active gelatin films reinforced with TEMPO-oxidized cellulose nanofibers (TOCNF) derived from corn husk leaves and decorated *in situ* decorated with zinc oxide nanoparticles (NPs-ZnO). Corn husk biomass was first delignified **through** alkaline hydrogen peroxide (AHP) pretreatment, yielding cellulose-rich solids that were subsequently oxidized via the TEMPO pathway to obtain TOCNF. The nanofiber suspensions exhibited a high carboxylate content ( $\sim 2.2 \text{ mmol g}^{-1}$ ) and zeta potential  $\approx -50 \text{ mV}$ , indicative of robust colloidal stability and network-forming capability. Sonochemical decoration with NPs-ZnO was confirmed by XPS (Zn  $\sim 0.27 \text{ at. \%}$ ). Cast films (gelatin/TOCNF and gelatin/TOCNF-ZnO) were homogeneous (0.25-0.50 mm) and displayed FTIR signatures consistent with gelatin amide bands and TOCNF carboxylate

groups, confirming good phase integration. In preliminary antimicrobial assays, NPs-ZnO-containing films inhibited *Bacillus cereus*, while no detectable effect was observed against *Escherichia coli* under the tested conditions, suggesting Gram-type-dependent responses and the need to optimize ZnO loading and dispersion. Overall, these early results support the potential of gelatin-TOCNF-ZnO systems as active food-packaging materials for meat products. As this is a working paper, a multifactor ANOVA and comprehensive evaluation of barrier and mechanical properties are currently underway to guide formulation optimization.

**Keywords:** TEMPO-oxidized cellulose nanofibers (TOCNF); zinc oxide nanoparticles (ZnO); active gelatin films; alkaline hydrogen peroxide pretreatment (AHP); antimicrobial food packaging; agroindustrial residue valorization.



# INTRODUCCIÓN

De acuerdo con el Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente, para el 2030 podría duplicarse la contaminación por plásticos; por otra parte, la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura (FAO, 2012) estima que, a nivel mundial, se desecha aproximadamente una tercera parte de los alimentos destinados al consumo humano a lo largo de la cadena de suministro, desde el cultivo hasta la comercialización. Frente a este escenario, los sustitutos biodegradables a base de residuos agroindustriales surgen como una opción viable para mitigar el problema, al ofrecer menores emisiones de carbono y un menor consumo energético en comparación con los plásticos convencionales (Antonio y Cárcamo, 2013; Okeke *et al.*, 2024; Castrillón *et al.*, 2021).

Un buen empaque debe proteger el alimento de daños mecánicos, restringir la transferencia de masa y bloquear o mitigar ataques de microorganismos patógenos, además de preservar o mejorar sus propiedades físicas y químicas sin impactar negativamente en el ambiente (D'Almeida y De Albuquerque, 2024; Ferrer *et al.*, 2017; Ashfaq *et al.*, 2022). En consecuencia, la industria de alimentos transita hacia empaques más verdes, alineados con tecnologías limpias, y promueve el desarrollo de materiales de base natural, renovable y biodegradable que no emitan compuestos peligrosos durante su fabricación, uso ni disposición final. Bajo esta tendencia, diversas industrias que emplean plásticos derivados del petróleo bus-

can fuentes naturales y renovables para empaques, recubrimientos y productos con propiedades comparables o superiores a las de los polímeros convencionales (Azeredo *et al.*, 2017; Yunandar *et al.*, 2021; A.G. Soares *et al.*, 2023). En este marco, la combinación de macromoléculas naturales (proteínas, polisacáridos, lípidos) y biopolímeros ha mostrado alto desempeño en tecnologías de envasado (Mihindukulasuriya y Lim, 2014). De forma complementaria, la nanotecnología permite conferir a estos sistemas mejoras de barrera, actividad antimicrobiana y propiedades ópticas específicas mediante el uso de nanopartículas y otros nanomateriales inorgánicos.

En Colombia, la investigación en polímeros naturales se ha orientado al desarrollo de materiales ambientalmente amigables por su biodegradabilidad, biocompatibilidad y sostenibilidad. Los biopolímeros son particularmente atractivos por su capacidad formadora de película, resistencia mecánica moderada y barrera a gases, asociadas a su naturaleza coloidal (Castrillón *et al.*, 2021). Además, se han aplicado en empaques, membranas y en el ámbito biomédico, entre otros. Las películas activas biodegradables se han consolidado como una estrategia eficaz para extender la vida útil y mejorar la inocuidad (A.G. Soares *et al.*, 2023; Reyes *et al.*, 2021; Bideau *et al.*, 2017; Alexandre *et al.*, 2016). En particular, la celulosa (renovable, biodegradable y no tóxica) es un componente estructural vegetal con alta versatilidad y excelentes propiedades estructurales





y funcionales; por ello, el desarrollo de películas activas basadas en nanofibras de celulosa modificadas con nanopartículas de óxido de zinc surge como una estrategia viable para prolongar la vida útil de productos cárnicos.

Contextualizando la disponibilidad de biomasa, Santander destaca en la producción de maíz: ocupa el octavo lugar entre los 17 mayores productores de maíz amarillo en el país. Según el Ministerio de Agricultura y Desarrollo Rural en 2020, se sembraron 10 000 hectáreas, cifra que podría incrementarse hasta 20 000 hectáreas (Federación Nacional de Cultivadores de Cereales, Leguminosas y Soya [Fenlace], 2023), frente a un total nacional de 98 000 hectáreas de maíz amarillo tradicional. Considerando que la fracción de hojas de mazorca representa el 8.9 % en base seca, la recolección genera volúmenes significativos de residuos, de los cuales  $\approx 50$  % no se aprovecha. Su inadecuada disposición puede ocasionar emisiones de  $\text{CO}_2$  y material particulado por quema incontrolada, contaminación de cuerpos de agua por lixiviados, además de problemas sanitarios. Estos residuos son biomasa lignocelulósica (principalmente celulosa, hemicelulosa y lignina) (Xu *et al.*, 2023; Redondo-Gómez

*et al.*, 2020; El-Fatah, 2019) y constituyen una fuente promisoría para su transformación en nanocelulosa, un material innovador, sustentable, biodegradable y altamente cristalino con propiedades únicas y amplias aplicaciones.

En este contexto, la generación y consolidación de conocimiento sobre el diseño y fabricación de películas basadas en biopolímeros, apoyadas en estrategias nanotecnológicas, resulta clave para la conservación de materias primas y productos durante la cadena productiva, al tiempo que posibilita nuevas metodologías y materiales con propiedades superiores (barrera, antimicrobianas, ópticas). El presente *working paper* se centra en la obtención de nanocelulosa a partir de hojas o cáscaras de mazorca de maíz y su integración en películas activas de gelatina reforzadas con nanofibras de celulosa e incorporación de nanopartículas de ZnO, con el objetivo de prolongar la vida útil de productos cárnicos y reducir desperdicios. Esta aproximación contribuye a la economía circular, disminuye la contaminación asociada a la disposición inadecuada de residuos y agrega valor a subproductos agrícolas, con potencial impacto socioambiental positivo.

## METODOLOGÍA

### Materia prima y pretratamiento

Las hojas de mazorca de maíz (HMM) se lavaron, secaron ( $45\text{ }^\circ\text{C}$ ) y molieron ( $\leq 2\text{ mm}$ ). Se determinaron humedad, cenizas, extractivos, holocelulosa,  $\alpha$ -celulosa y lignina. Para la deslignificación, se empleó pe-

róxido de hidrógeno alcalino: las HMM se trataron con soluciones de  $\text{H}_2\text{O}_2$  a pH 11.5 (ajustado con NaOH) a  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ; el sólido blanqueado se lavó hasta pH  $\approx 7$  y se secó.



## Obtención de TOCNF (oxidación TEMPO)

El sólido celulósico se oxidó mediante el sistema TEMPO/NaBr/NaClO, manteniendo un pH entre 10.5 y 11; la reacción se detuvo con etanol, se lavó por centrifugación y se aplicó sonicación para la desagregación.

El contenido de carboxilatos se cuantificó por titulación conductimétrica y la estabilidad coloidal mediante potencial  $\zeta$ . La presencia de grupos funcionales y la morfología se confirmaron por FTIR-ATR y SEM.

## Decoración *in situ* con ZnO (síntesis sonoquímica)

Las suspensiones acuosas de TOCNF se mezclaron con precursores de Zn<sup>2+</sup>, manteniendo la relación [OH<sup>-</sup>]/[Zn<sup>2+</sup>] adecuada, y se sometieron a baño ultrasónico (30 °C,

20 min). El material se lavó y se secó a 60 °C. La incorporación y el estado químico del ZnO se verificaron por FTIR y XPS.

## Preparación de películas

Se formuló una matriz de gelatina 3.5 % Sp/p (70 °C, 1 h), plastificada con glicerol 40 % (base gelatina). Se incorporaron TOCNF o TOCNF-ZnO (1-5 %, base gelatina) bajo agitación y posterior ultrasonido

(30 min). Las dispersiones se vertieron en placas y se secaron 48 h a temperatura ambiente. El espesor se midió con micrómetro (objetivo 0.25-0.5 mm).

## Caracterización de películas

Se registraron FTIR-ATR (bandas amida de gelatina y COOH/COO<sup>-</sup> de TOCNF) y se evaluó la actividad antimicrobiana frente a *Bacillus cereus* y *Escherichia coli* mediante métodos de difusión (halos) en medios

selectivos. Los ensayos se realizaron con réplicas técnicas; el análisis estadístico (ANOVA y comparaciones múltiples) está en elaboración.

# RESULTADOS

La caracterización inicial de la biomasa (tabla 1) revela un alto contenido de hemicelulosa (celulosa + hemicelulosas) en el material lignocelulósico estudiado, con un contenido de celulosa de aproximadamente 42 % en la matriz. Esta característica lo con-

vierte en un candidato prometedor para la obtención de nanomateriales a base de celulosa, lo que justifica un estudio más profundo de sus potencialidades. Destaca, por otro lado, el contenido de lignina, caracterizado según lo establecido previamente en la





metodología. La lignina representa un obstáculo significativo en el aprovechamiento de materiales lignocelulósicos para la obtención de diversos productos. Su función

protectora de los biopolímeros en la pared vegetal dificulta considerablemente el acceso de reactivos químicos o enzimas a su interior.<sup>[18]</sup>

**Tabla 1.** Composición química de la HMM

Compuesto	% (Base seca)
Holocelulosa	77.83 ± 5.14
a-Celulosa	42.15 ± 2.59
Lignina	17.52 ± 1.78
Cenizas	0.87 ± 0.023

Fuente: Elaboración propia

Tras la caracterización composicional, las hojas de mazorca de maíz (HMM) (libres de extractivos y con tamaño 1-2 mm) se sometieron a peróxido de hidrógeno alcalino (PHA) para solubilizar hemicelulosas y lignina y concentrar la fracción celulósica. Las HMM se pusieron en contacto con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 10 % v/v ajustado a pH 11.5 (NaOH) en relación biomasa:licor 1:2, con agitación regular. Durante la reacción se observó formación de espuma y aumento de temperatura, atribuibles a la oxidación alcalina y a la ruptura de enlaces que unen celulosa con hemicelulosa/lignina. Concluida la etapa (≈2 h), se separaron sólido y licor por filtración al vacío; el sólido blanqueado (contenido > 80 % celulosa) se lavó hasta pH 6.5-7.5 y se secó a 60 °C/24 h (véase la figura 1). El licor (enriquecido en hemicelulosas y ligninas) fue descartado en esta etapa. El material celulósico obtenido se caracterizó por FTIR y SEM para confirmar la remoción de componentes amorfos y los cambios morfológicos asociados al pretratamiento.

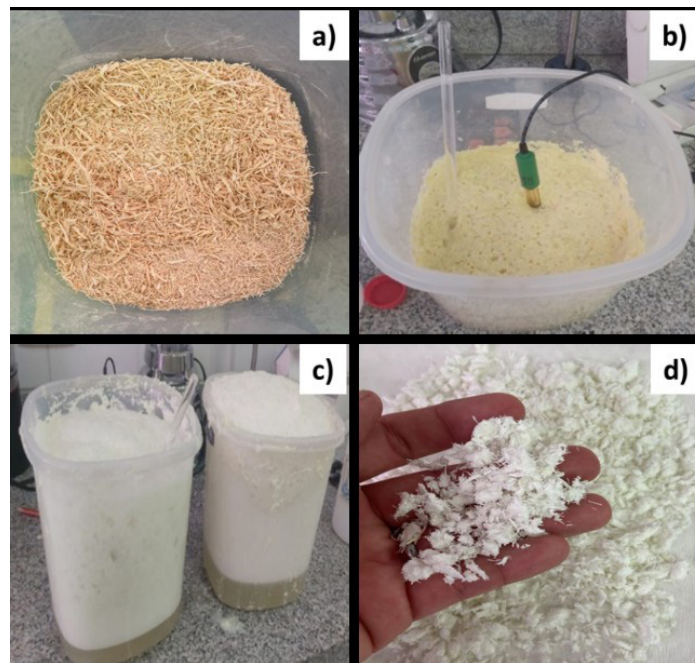
La obtención de nanocelulosa (TOCNF) a partir de hojas de mazorca de maíz (HMM) se realizó tras una delignificación previa por peróxido de hidrógeno alcalino (PHA), con la que se eliminó selectivamente lignina y hemicelulosa y se concentró la fracción celulósica. El tratamiento PHA generó un material blanqueado, coherente con la ruptura oxidativa de enlaces y la conversión de cromóforos de lignina en especies incoloras (Su *et al.*, 2015; Doner y Hicks, 1997). Posteriormente, la oxidación TEMPO —regioselectiva en C6— introdujo grupos carboxilato en la superficie de las fibrillas, lo que permitió la desagregación a escala nanométrica. La suspensión resultante (TOCNF-COO<sup>-</sup>Na<sup>+</sup>) fue translúcida y estable por repulsión electrostática y por el bloqueo de los puentes de hidrógeno. Mediante intercambio iónico con HCl se obtuvo TOCNF-COOH, y se observó una gelificación homogénea atribuible al incremento de enlaces de hidrógeno y a la mayor área específica (figura 2). Las micrografías SEM evidenciaron la deconstrucción jerárquica: re-



ducción del ancho de fibra (< 0.1 mm), mayor rugosidad y exposición de microfibrillas, en línea con el enriquecimiento celulósico ( $\geq 80\%$ )

y con una matriz más accesible para procesos de valorización subsecuentes (por ejemplo, formulación de películas).

**Figura 1.** Esquema del pretratamiento con peróxido de hidrógeno alcalino (PHA) de HMM



Nota: (a) materia prima acondicionada; (b-c) reacción PHA ( $\text{H}_2\text{O}_2$  10 % v/v, pH 11.5, biomasa:licor 1:2) y; (d) sólido delignificado ( $> 80\%$  celulosa) tras lavado (pH 6.5-7.5) y secado ( $60\text{ }^\circ\text{C}$ , 24 h)

Fuente: Elaboración propia

**Figura 2.** Evidencia visual del proceso HMM  $\rightarrow$  PHA  $\rightarrow$  TOCNF: (a) HMM sin tratar (tonos crema/marrón claro por presencia de lignina); (b) HMM delignificadas por PHA ( $\text{H}_2\text{O}_2$  10 % v/v, pH 11.5, relación biomasa:licor 1:2), con blanqueamiento por oxidación; (c) nanocelulosa obtenida por oxidación TEMPO



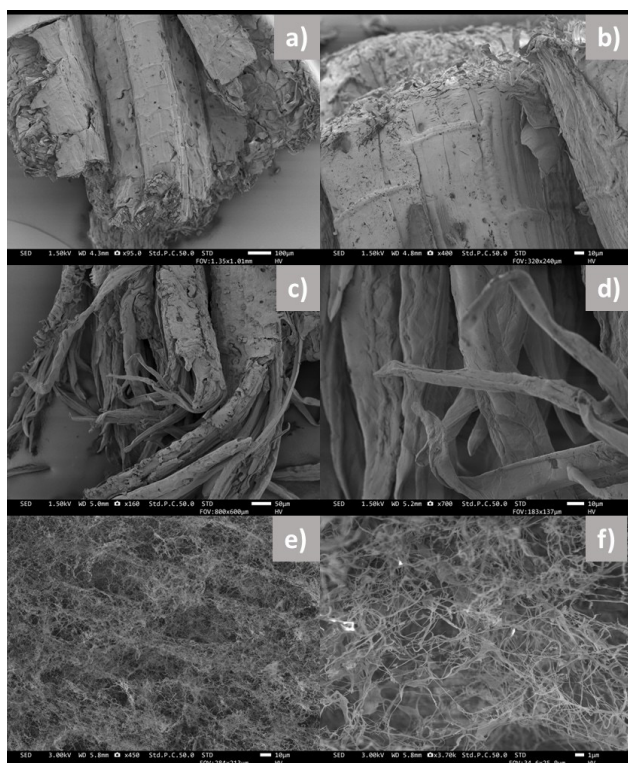
Fuente: Elaboración propia



Las micrografías SEM de la figura 3 evidencian la evolución estructural de las fibras de HMM tras la deslignificación por PHA. En el material sin tratar (figuras 3a, 3b) se observa una matriz compacta con recubrimiento lignocelulósico continuo. Tras el pretratamiento (figuras 3c, 3d), la remoción de hemicelulosa y lignina reduce el ancho de fibra a  $< 0.1$  mm, incrementa la rugosidad superficial y altera la arquitectura jerárquica

de las macrofibras, lo que favorece la separación de microfibrillas (Chávez et al., 2019). En las figuras 3e-f, se aprecia un “desenredado” de la macroestructura y mayor porosidad, consistente con un enriquecimiento celulósico (de  $\sim 42\%$  a  $\geq 80\%$ ) y la disminución marcada de lignina. Esta deconstrucción preliminar mejora la accesibilidad y proyecta un mayor rendimiento de nanocelulosa en etapas posteriores.

**Figura 3.** Microestructura por SEM de HMM



Nota: (a-b) sin tratar (matriz compacta); (c-d) tras PHA, con reducción de ancho ( $< 0.1$  mm), mayor rugosidad y fibrilación; (e-f) exposición de microfibrillas y “desenredado” de la arquitectura, en concordancia con el enriquecimiento celulósico ( $\geq 80\%$ )

Fuente: Elaboración propia

La figura 4 compara los espectros ATR-FTIR de HMM sin tratar, HMM tratadas con PHA y TOCNF\_HMM obtenidas a partir de HMM/PHA. Se observan diferencias marcadas entre la fibra sin tratamiento y la tratada con PHA en las bandas típicas de he-

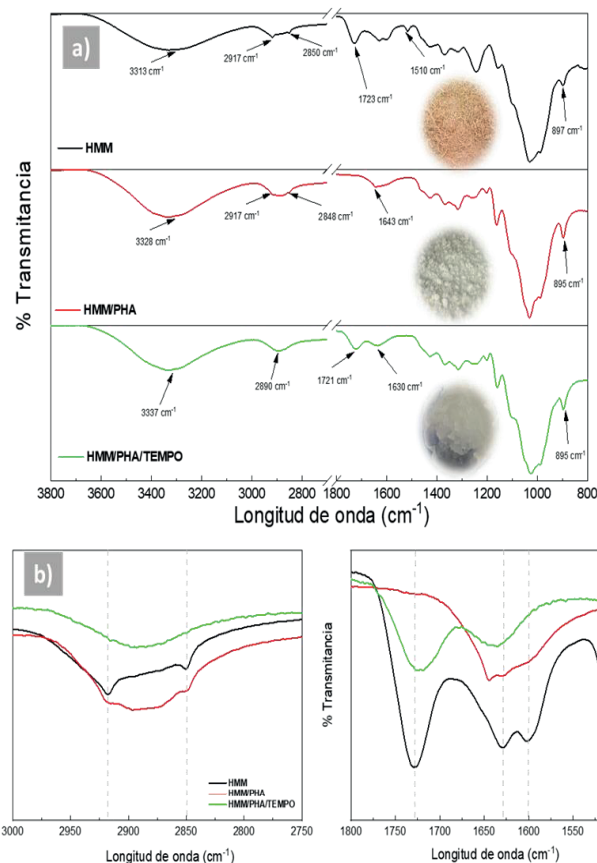
micelulosas y lignina: las señales en  $1731\text{ cm}^{-1}$  (estiramiento C=O de grupos carbonilo) y  $1240\text{ cm}^{-1}$  (vibraciones C-O-C de enlaces éter aromáticos), claramente visibles en la HMM cruda, disminuyen de forma significativa o desaparecen tras PHA, lo que indica



remoción efectiva de lignina y hemicelulosas en medio alcalino. En contraste, las bandas características de la celulosa se conservan en las tres muestras: ancha O-H 3650-3000  $\text{cm}^{-1}$ , C-H alifático en  $\sim 2901 \text{ cm}^{-1}$ , deformaciones CH/CH<sub>2</sub> 1424-1315  $\text{cm}^{-1}$ , C-O-C del anillo piranósico en  $\sim 1160 \text{ cm}^{-1}$ , C-O 1055-1032  $\text{cm}^{-1}$  y el modo anomérico C1-H  $\sim 900 \text{ cm}^{-1}$  (Spence *et al.*, 2011; Ovalle-Serrano *et al.*, 2015; Calderón-Vergara *et al.*, 2020). En la muestra TOCNF-COOH aparece una ban-

da en  $\sim 1722 \text{ cm}^{-1}$  atribuida al C=O de ácidos carboxílicos libres, lo que confirma la oxidación superficial inducida por TEMPO sobre las HMM deslignificadas. La persistencia del resto de las bandas celulósicas sugiere que la oxidación es principalmente superficial, sin alterar el esqueleto glucánico. La estabilidad coloidal de las dispersiones de TOCNF se relaciona con el grado de oxidación (contenido de carboxilato), cuantificado mediante titulación conductimétrica con NaOH.

**Figura 4.** Espectros FTIR-ATR de HMM sin tratar (línea negra), HMM tratada con PHA (línea roja) y TOCNF-COOH de HMM (línea verde)



Nota: (a) vista general; (b) región alta (3800-2750  $\text{cm}^{-1}$ ) con O-H y C-H; (c) región de huella (1800-1400  $\text{cm}^{-1}$ ), destacando la desaparición de bandas de lignina/hemicelulosas (1731 y 1240  $\text{cm}^{-1}$ ) tras PHA y la aparición de  $\sim 1722 \text{ cm}^{-1}$  en TOCNF-COOH, indicativa de grupos carboxílicos.

Fuente: Elaboración propia

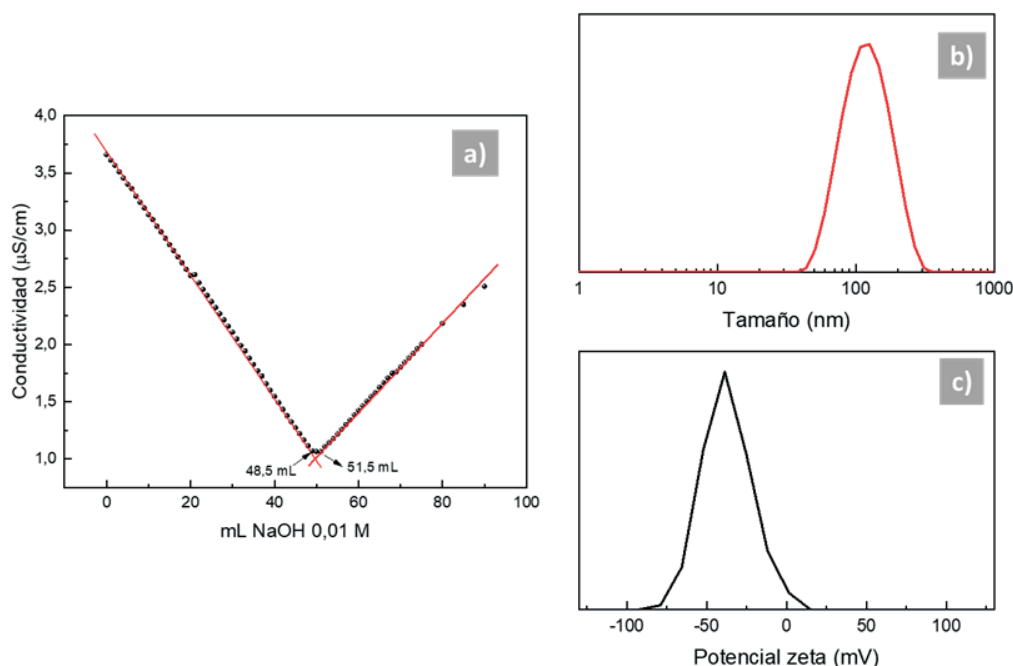




La figura 5a presenta la titulación conductimétrica de las TOCNF obtenidas a partir de HMM previamente deslignificadas (PHA) y oxidadas por TEMPO bajo ultrasonido. La meseta de neutralización de los grupos carboxilo con NaOH 0.01 M se ubica entre 48.5 y 51.5 mL, a partir de la cual se calculó un grado de oxidación (DO) = 0.35 y un contenido de carboxilato = 2.2 mmol·g<sup>-1</sup> (ecuaciones 1 y 2). Estos valores confirman que la combinación PHA + ultrasonido incrementa la densidad de -COO<sup>-</sup> en la super-

ficie de las nanofibras. La distribución de tamaños (DLS) muestra un perfil monomodal (figura 5b), con un diámetro hidrodinámico centrado en torno a ~300 nm (rango principal ≈ 250-350 nm), lo que sugiere suspensiones con fibrillas individualizadas y pequeños haces, coherentes con la desagregación inducida por TEMPO. El potencial zeta (ζ) de las dispersiones TOCNF-COOH es ≈ -50 mV (figura 5c), lo que indica alta estabilidad coloidal por repulsión electrostática derivada del elevado contenido de carboxilatos.

**Figura 5.** (a) Titulación conductimétrica de TOCNF-COOH (HMM/PHA, TEMPO + ultrasonido) con NaOH 0.01 M; (b) distribución de tamaño (DLS), y (c) potencial zeta



Fuente: Elaboración propia

$$GO = \frac{162 (C)(V_2 - V_1)}{w - 36(C)(V_2 - V_1)} \quad [1]$$

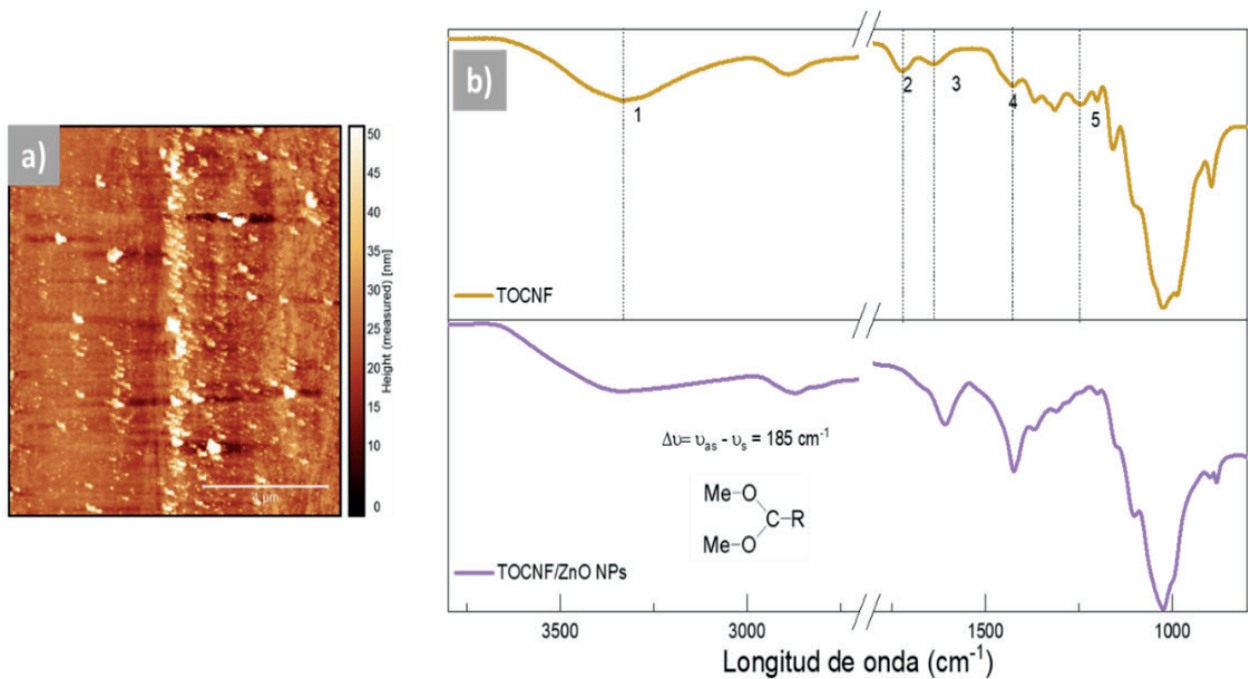
$$\text{Contenido de carboxilo} \left( \frac{\text{mmol}}{\text{g}} \right) = \frac{\Delta V C_{\text{NaOH}}}{m} \quad [2]$$



La deposición de nanopartículas de ZnO (ZnO NP) sobre TOCNF-COOH obtenidas de HMM se realizó por vía sonoquímica (Ovalle-Serrano *et al.*, 2015; Ovalle-Serrano *et al.*, 2018; Ovalle *et al.*, 2013). Al ajustar los parámetros de síntesis se obtuvieron tamaños de NP diferenciados, lo que permitió controlar propiedades (p. ej., actividad antimicrobiana). La FTIR-ATR (figura 5b) evidenció interacciones entre ZnO y grupos funcionales de TOCNF: la banda O-H

( $\sim 3340 \text{ cm}^{-1}$ ) y el C-H/CH<sub>2</sub> (de 2929 a 2876  $\text{cm}^{-1}$  tras ZnO) mostraron desplazamientos; además, aparecieron nuevas señales en 2376 y 2321  $\text{cm}^{-1}$ . La desaparición de la banda C=O  $\sim 1712 \text{ cm}^{-1}$  y el debilitamiento de señales entre 1450-1260  $\text{cm}^{-1}$  sugieren coordinación/quelación  $\text{COO}^- \text{-Zn}^{2+}$  en la superficie de las fibrillas. La AFM (figura 6a) confirmó la decoración superficial con ZnO y permitió evaluar tamaño y distribución de las NP sobre las nanofibras.

**Figura 6.** (a) AFM de TOCNF-COOH/HMM decoradas con ZnO NP (*in situ*); (b) FTIR-ATR mostrando desplazamientos en O-H y C-H y la pérdida de C=O  $\sim 1712 \text{ cm}^{-1}$ , evidenciando interacción TOCNF-ZnO



Fuente: Elaboración propia

Los espectros XPS de barrido (figura 7a) de TOCNF-COOH y TOCNF-COOH-ZnO registraron Zn 3d, 3p, 3s, LMN, O1s, Zn 2p y C1s, confirmando la incorporación de ZnO. La composición atómica pasó de

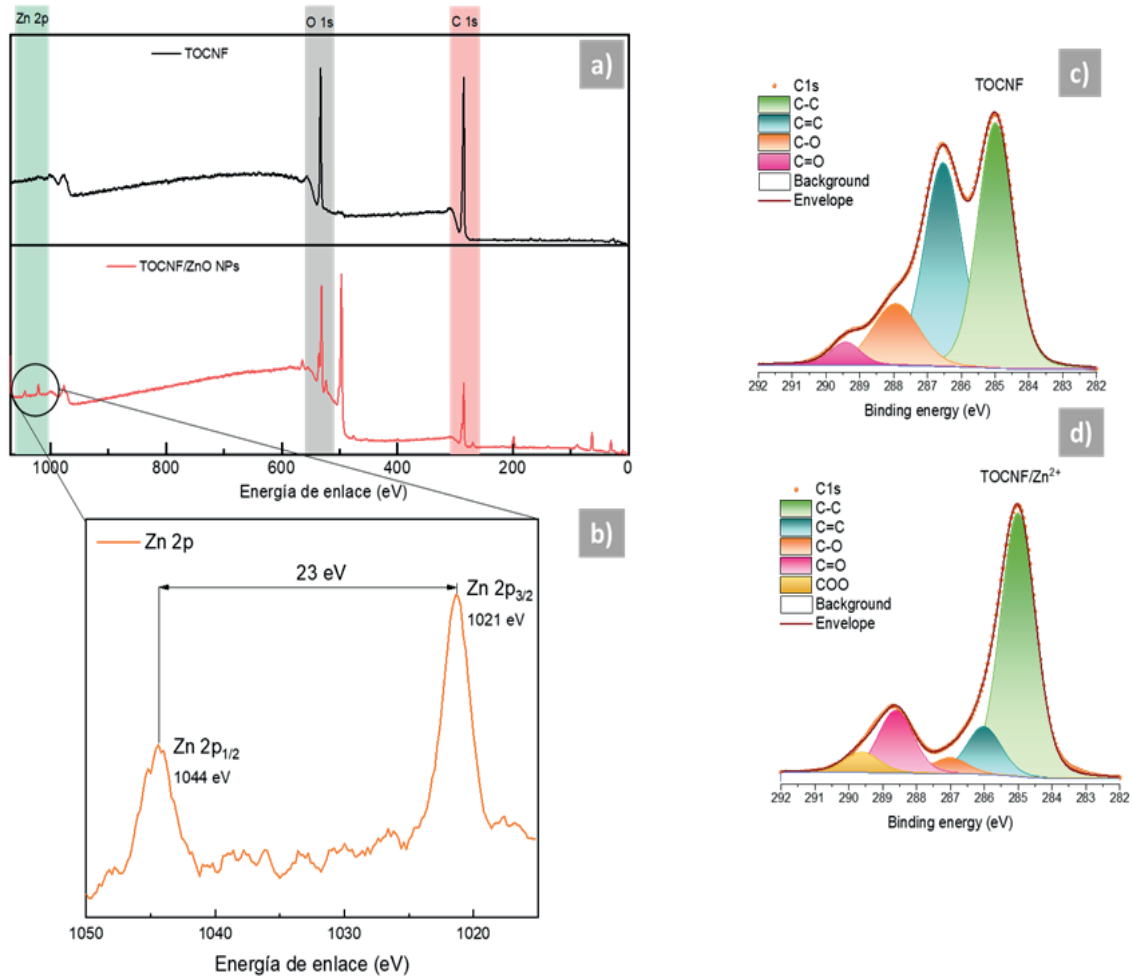
C  $\sim 72.68 \%$  / O  $27.32 \%$  (TOCNF-COOH) a C  $\sim 61.73 \%$  / O  $\sim 38 \%$  / Zn  $\sim 0.27 \%$  (TOCNF-COOH-ZnO), coherente con el oxígeno aportado por ZnO. En C1 (figuras 13c-d) se detectaron componentes a 284.8 eV (C-C/



C-H/C=C), 286.5 eV (C-O), ~288 eV (C=O) y 289-290 eV asignables a COOH/COO-Zn tras la modificación. El doblete Zn 2p (figura

7b) a 1021,7 y 1044,8 eV ( $\Delta E \approx 23.1$  eV) es consistente con ZnO.

**Figura 7.** (a) XPS de barrido de TOCNF-COOH (negro) y TOCNF-COOH-ZnO (rojo); (b) Zn 2p (1021,7/1044,8 eV,  $\Delta \approx 23,1$  eV) indicativo de ZnO; (c) C1s de TOCNF-COOH; (d) C1s de TOCNF-COOH-ZnO con señal COO-Zn



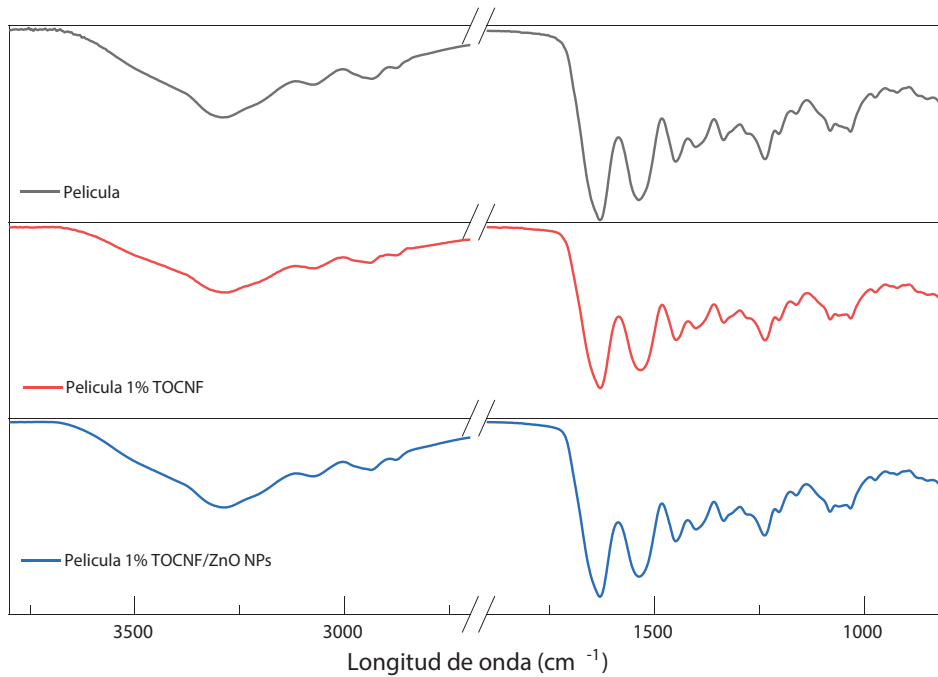
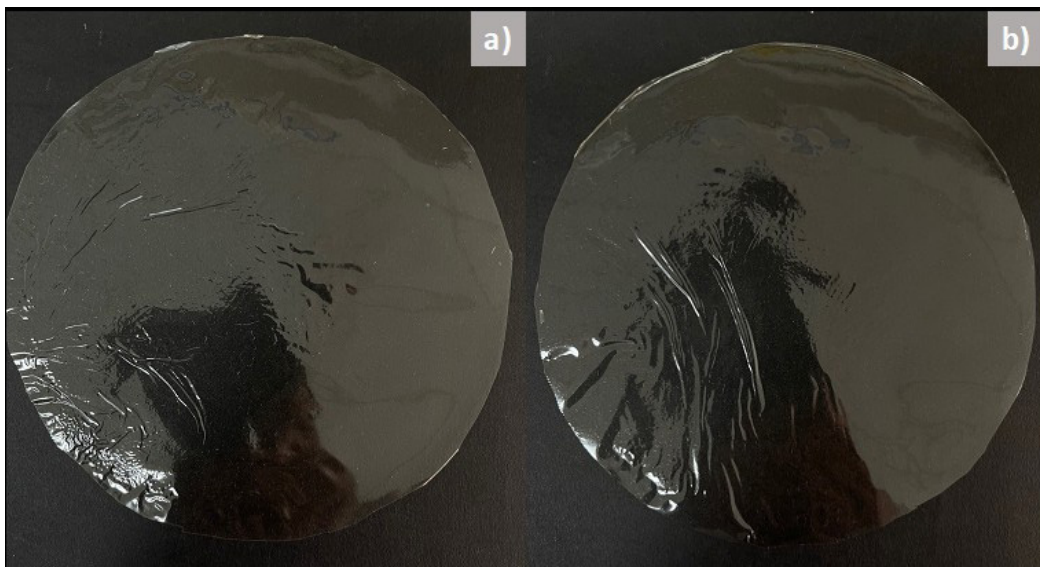
Fuente: Elaboración propia.

Se fabricaron películas por *casting* con gelatina plastificada (glicerol) y TOCNF-COOH (con y sin ZnO). Todas fueron homogéneas, sin partículas visibles, con espesor 0.25-0.27 mm, como se ilustra en las figuras 8 a y b. En FTIR (figura 8c) se observaron las amidas

A, B, I, II y III de gelatina (3288, 2932, ~1629, 1541, 1232  $\text{cm}^{-1}$ ). Las bandas en ~1600  $\text{cm}^{-1}$  incluyen contribuciones COOH/COO-Zn de TOCNF; señales 1000-1100  $\text{cm}^{-1}$  corresponden a C-O-C (polisacáridos) y NH/CH/CCN de la matriz.



**Figura 8.** Películas por casting



Nota. (a) gelatina/TOCNF-COOH; (b) gelatina/TOCNF-COOH-ZnO (superficies uniformes; 0.25–0.27 mm). FTIR-ATR de películas: amidas de gelatina y contribuciones COOH/COO-Zn de TOCNF

Fuente: Elaboración propia

Se evaluaron, de forma preliminar y cualitativa, películas de gelatina/TOCNF-COOH y gelatina/TOCNF-COOH-ZnO frente

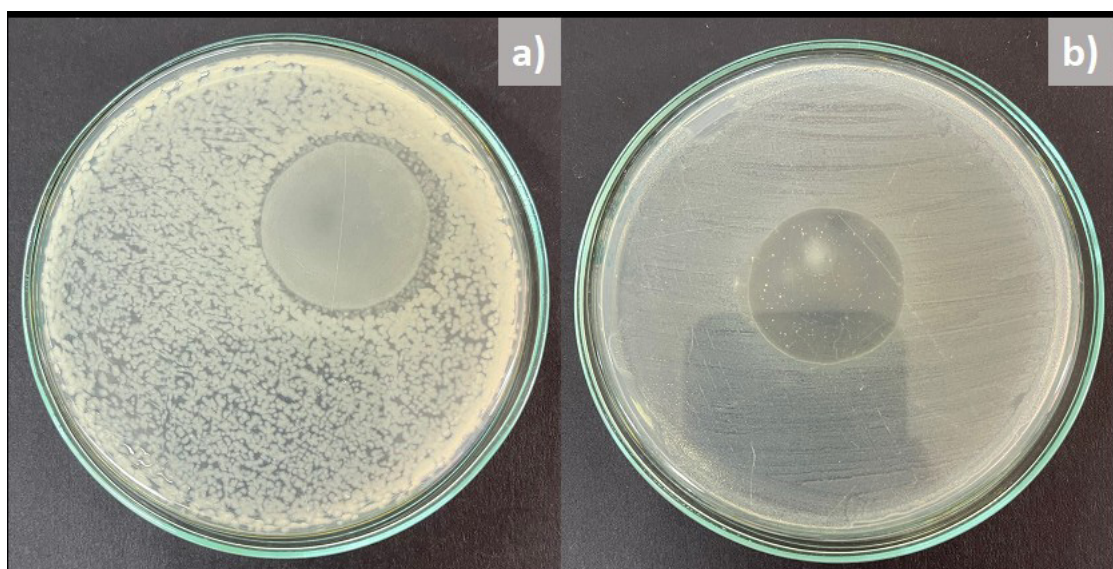
a *Bacillus cereus* (Gram+) y *Escherichia coli* (Gram-). Las formulaciones con ZnO mostraron inhibición detectable contra *B.*



*cereus*, mientras que no se observó efecto frente a *E. coli* bajo las condiciones ensayadas (figura 9). Estos resultados indican factibilidad de generar actividad antimicrobiana mediante la decoración con ZnO y sugieren una respuesta diferencial Gram+/Gram-, compatible con una acción dependiente de la

superficie/carga/ros del ZnO y de la permeabilidad de la pared bacteriana (A.G. Soares *et al.*, 2023; Lee *et al.*, 2021). Dado su carácter exploratorio, los datos no son concluyentes y se emplean únicamente para demostrar viabilidad del enfoque de empaque activo.

**Figura 9.** Ensayos de actividad antimicrobiana de películas en gelatina/TOCNF-COOH-ZnO frente a *B. cereus* y *E. coli*



Fuente: Elaboración propia

## CONCLUSIONES

Se obtuvieron y caracterizaron TOCNF-COOH a partir de HMM mediante PHA (etapa clave para remover lignina/hemicelulosa y exponer celulosa) y oxidación TEMPO asistida por ultrasonido, lo que permitió alcanzar un mayor grado de oxidación y contenido de carboxilato. El análisis SEM evidenció fibrilación y reducción del diámetro; la conductimetría y FTIR confirmaron la presencia de grupos car-

boxilo, y XPS verificó la presencia de ZnO en TOCNF-COOH-ZnO. Se fabricaron películas de gelatina (con y sin ZnO) homogéneas (0.25-0.27 mm); las que incorporan ZnO mostraron actividad frente a *B. cereus* y no frente a *E. coli*.

El enfoque propuesto es eficiente y produce TOCNF-COOH y TOCNF-COOH-ZnO con propiedades fisicoquímicas adecuadas para refuerzo en nanocompuestos y



empaques activos. La optimización de carga y distribución de ZnO, así como la evaluación integral de propiedades de barrera y

mecánica, se plantean como líneas inmediatas de trabajo en el presente *working paper*.

## REFERENCIAS

- A.G. Soares Silva, F., Carvalho, M., Bento De Carvalho, T., Gama, M., Poças, F., y Teixeira, P. (2023). Antimicrobial activity of in-situ bacterial nanocellulose-zinc oxide composites for food packaging. *Food Packaging and Shelf Life*, 40, 101201. <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2023.101201>
- Alexandre, E. M. C., Lourenço, R. V., Bittante, A. M. Q. B., Moraes, I. C. F., y Sobral, P. J. D. A. (2016). Gelatin-based films reinforced with montmorillonite and activated with nanoemulsion of ginger essential oil for food packaging applications. *Food Packaging and Shelf Life*, 10, 87-96. <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2016.10.004>
- Ashfaq, A., Khursheed, N., Fatima, S., Anjum, Z., y Younis, K. (2022). Application of nanotechnology in food packaging: Pros and Cons. *Journal of Agriculture and Food Research*, 7, 100270. <https://doi.org/10.1016/j.jafr.2022.100270>
- Azeredo, h. M. C., Rosa, M. F., y Mattoso, L. h. C. (2017). Nanocellulose in bio-based food packaging applications. *Industrial Crops and Products*, 97, 664-671. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.03.013>
- Bideau, B., Bras, J., Adoui, N., Loranger, E., y Daneault, C. (2017). Polypyrrole/nanocellulose composite for food preservation: Barrier and antioxidant characterization. *Food Packaging and Shelf Life*, 12, 1-8. <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2017.01.007>
- Calderón-Vergara, L. A., Ovalle-Serrano, S. A., Blanco-Tirado, C., y Combariza, M. Y. (2020). Influence of post-oxidation reactions on the physicochemical properties of TEMPO-oxidized cellulose nanofibers before and after amidation. *Cellulose*, 27(3), 1273-1288. <https://doi.org/10.1007/s10570-019-02849-4>
- Castrillón, h. D. C., Aguilar, C. M. G., y Álvarez, B. E. A. (2021). Circular economy strategies: Use of corn waste to develop biomaterials. *Sustainability*, 13(15), 8356. <https://doi.org/10.3390/su13158356>
- Chávez-Guerrero, L., Vazquez-Rodriguez, S., Salinas-Montelongo, J., Roman-Quirino, E. y García-Gómez, N., (s.f.) Preparation of all-cellulose composites with optical transparency using the banana pseudostem as a raw material, *Cellulose*, 1, pp. 3777-3786. <https://doi.org/10.1007/s10570-019-02369-1>





- D'Almeida, A. P., y De Albuquerque, T. L. (2024). Innovations in food packaging: From bio-based materials to smart packaging systems. *Processes*, 12(10), 2085. <https://doi.org/10.3390/pr12102085>
- Doner, L. W., y Hicks, K. B. (1997). Isolation of hemicellulose from corn fiber by alkaline hydrogen peroxide extraction. *Cereal Chemistry*, 74(2), 176-181. <https://doi.org/10.1094/CCHEM.1997.74.2.176>
- Gutiérrez-Pineda, E., (2011). *Estudio de la hidrólisis ácida del pseudotallo del plátano para la producción de etanol*, Universidad del Quindío.
- El-Fatah Abomohra, A. (Ed.). (2019). *Biomass for bioenergy - Recent trends and future challenges*. IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/intechopen.77410>
- FAO. (2012). *Pérdidas y desperdicio de alimentos en el mundo – Alcance, causas y prevención*. Roma. <https://www.fao.org/4/i2697s/i2697s.pdf>
- FENALCE, (2023), *Boletín Técnico Agroclimático*, Departamento de Santander, [Online]. Available: [www.fenalce.co](http://www.fenalce.co)
- Ferrer, A., Pal, L., y Hubbe, M. (2017). Nanocellulose in packaging: Advances in barrier layer technologies. *Industrial Crops and Products*, 95, 574-582. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2016.11.012>
- G. de C. Ministerio de Trabajo, Programa de las Naciones Unidas para el Desarrollo, Corporación Héritage, 2013.
- R. Antonio y S. Cárcamo, (2013), Perfil Productivo Municipio de Sandinata. Caracterización Productiva Local, [Online]. Available: <https://www.researchgate.net/publication/331071192>
- Lee, S. W., Said, N. S., y Sarbon, N. M. (2021). The effects of zinc oxide nanoparticles on the physical, mechanical and antimicrobial properties of chicken skin gelatin/tapioca starch composite films in food packaging. *Journal of Food Science and Technology*, 58(11), 4294-4302. <https://doi.org/10.1007/s13197-020-04904-6>
- Mihindukulasuriya, S. D. F., y Lim, L. T. (2014). Nanotechnology development in food packaging: A review. *Trends in Food Science & Technology*, 40(2), 149-167. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2014.09.009>
- Okeke, F. O., Ahmed, A., Imam, A., y Hassanin, H. (2024). A review of corncob-based building materials as a sustainable solution for the building and construction industry. *Hybrid Advances*, 6, 100269. <https://doi.org/10.1016/j.hybadv.2024.100269>
- Ovalle, S. A., Blanco-Tirado, C., y Combariza, M. Y. (2013). Síntesis *in situ* de nanopartículas de plata sobre fibras de fique. *Revista Colombiana de Química*, 42(1), 7-15. <https://doi.org/10.15446/rev.colomb.quim>



- Ovalle-Serrano, S. A., Carrillo, V. S., Blanco-Tirado, C., Hinestroza, J. P., y Combariza, M. Y. (2015). Controlled synthesis of ZnO particles on the surface of natural cellulosic fibers: Effect of concentration, heating and sonication. *Cellulose*, 22(3), 1841-1852. <https://doi.org/10.1007/s10570-015-0620-4>
- Ovalle-Serrano, S. A., Gómez, F. N., Blanco-Tirado, C., y Combariza, M. Y. (2018). Isolation and characterization of cellulose nanofibrils from Colombian Figue decortication by-products. *Carbohydrate Polymers*, 189, 169-177. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.02.031>
- Panorama de la seguridad alimentaria y nutricional en América Latina y el Caribe 2019*. (2019). FAO, OPS, WFP and UNICEF. <https://doi.org/10.4060/CA6979ES>
- Redondo-Gómez, C., Rodríguez Quesada, M., Vallejo Astúa, S., Murillo Zamora, J. P., Lopretti, M., y Vega-Baudrit, J. R. (2020). Biorefinery of biomass of agro-industrial banana waste to obtain high-value biopolymers. *Molecules*, 25(17), 3829. <https://doi.org/10.3390/molecules25173829>
- Reyes, L. M., Landgraf, M., y Sobral, P. J. A. (2021). Gelatin-based films activated with red propolis ethanolic extract and essential oils. *Food Packaging and Shelf Life*, 27, 100607. <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2020.100607>
- Spence, K., habibi, Y., y Dufresne, A. (2011). Nanocellulose-based composites. En S. Kalia, B. S. Kaith, y I. Kaur (Eds.), *Cellulose Fibers: Bio- and Nano-Polymer Composites* (pp. 179-213). Springer Berlin heidelberg. [https://doi.org/10.1007/978-3-642-17370-7\\_7](https://doi.org/10.1007/978-3-642-17370-7_7)
- Su, Y., Du, R., Guo, h., Cao, M., Wu, Q., Su, R., Qi, W., y he, Z. (2015). Fractional pretreatment of lignocellulose by alkaline hydrogen peroxide: Characterization of its major components. *Food and Bioproducts Processing*, 94, 322-330. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2014.04.001>
- Xu, Y., Sun, S. C., Zhang, C., Ma, C. Y., Wen, J. L., y Yuan, T. Q. (2023). Complete valorization of bamboo biomass into multifunctional nanomaterials by reactive deep eutectic solvent pretreatment: Towards a waste-free biorefinery. *Chemical Engineering Journal*, 462, 142213. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.142213>
- Yunandar, Y., Effendi, h., Widiatmaka, W., y Setiawan, Y. (2021, 3 de agosto). *Spatial distribution and structure of plankton in Paminggir Swamp of the hulu Sungai Utara Regency, South Kalimantan Indonesia* [Ponencia]. 3rd International Conference on Fisheries, Aquatic, and Environmental Sciences (ICFAES 2021), Virtual, Indonesia. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 869, 012026. <https://doi.org/10.1088/1755-1315/869/1/012026>

