

One-dimensional carbon nanostructures: sustainable processing in water via cellulose nanocrystals

Nanoestructuras de carbono unidimensionales: procesado sostenible en agua a través de nanocristales de celulosa

B. Vázquez-Conejo, C. Martínez-Barón, V. Calvo, E. García-Bordejé, A. Ansón-Casaos, J. M. González-Domínguez,* W. K. Maser, A. M. Benito

Grupo de Nanoestructuras de Carbono y Nanotecnología (G-CNN). Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC). C/ Miguel Luesma Castán 4. 50018 Zaragoza, España

*Autor de correspondencia: jmgonzalez@icb.csic.es

Abstract

Carbon nanostructures have attracted much attention in recent decades due to their extraordinary electrical and mechanical properties. These properties arise from the sp^2 hybridisation of carbon, subsequently forming a wide range of materials. In particular, unidimensional carbon nanostructures may be mainly classified into carbon nanofibers, single-walled and multi-walled carbon nanotubes. In order to exploit their properties, well defined processing strategies are needed for these nanostructures, preferably in water, which presents a great challenge as they are hydrophobic. Traditionally, non-volatile organic solvents have been used for such purpose, but the use of water as a solvent offers a less toxic and a more sustainable option. However, in order to comply with a full aqueous processing, carbon nanostructures require the use of surfactants, the majority of which are toxic and difficult to remove or their functionalization, thus altering their intrinsic electronic properties. For these reasons, novel and environmentally friendly alternatives are emerging, in particular through the use of natural or biologically-derived dispersants. Following this trend, we highlight the strategy developed in recent years by the G-CNN group involving cellulose nanocrystals, with a special focus on their applications in biomedicine and conductive inks.

Resumen

Las nanoestructuras de carbono han cautivado a la comunidad científica en las últimas décadas debido a sus excelentes propiedades eléctricas y mecánicas. Estas propiedades surgen de la hibridación sp^2 del carbono, capaz de derivar en una extensa gama de materiales. En particular, las nanoestructuras de carbono unidimensionales se clasifican mayormente en nanofibras de carbono, nanotubos de carbono de pared simple y de pared múltiple. Debido a su naturaleza hidrofóbica, su procesado en fase líquida supone todo un reto, y tradicionalmente se han empleado disolventes orgánicos no volátiles para trabajar con ellas, siendo necesario buscar una alternativa menos tóxica y sostenible como el agua. Sin embargo, para procesarlas en medio acuoso, se necesitan surfactantes, la mayoría de los cuales pueden ser tóxicos y difíciles de eliminar, o si no hay que funcionalizar químicamente las nanoestructuras de carbono, alterando así sus propiedades

electrónicas intrínsecas. Por esta razón, están emergiendo nuevas alternativas más sostenibles, en particular mediante el empleo de dispersantes basados en fuentes renovables o biopolímeros. En el contexto de esta estrategia emergente, destacamos las investigaciones realizadas en el grupo de investigación G-CNN, basadas en nanocristales de celulosa, con énfasis en aplicaciones en el campo de la biomedicina o las tintas conductoras.

ACRÓNIMOS

1D = unidimensional
CNCs = nanocristales de celulosa
CNFs = nanofibras de carbono
CNTs = nanotubos de carbono
DMF = <i>N,N</i> -dimetilformamida
DMSO = dimetilsulfóxido
DOC = desoxicolato sódico
G-CNN = Grupo de Nanoestructuras de carbono y Nanotecnología
GO = óxido de grafeno
IPA = alcohol isopropílico
LPP = procesado en fase líquida
MWCNTs = nanotubos de carbono de pared múltiple
NMP = <i>N</i> -metilpirrolidona
PLA = Poli(ácido láctico)
PVP = polivinilpirrolidona
SDBS = dodecilbencenosulfonato sódico
SWCNTs = nanotubos de carbono de pared simple

Las nanoestructuras de carbono han captado mucha atención en las últimas décadas, no sólo por sus notables propiedades electrónicas, ópticas y mecánicas, sino también por su escalabilidad y biocompatibilidad [1–3], las cuales resultan prometedoras para aplicaciones en electrónica, biomedicina, almacenamiento de energía [2] o incluso sensores [3].

En particular, estas estructuras han sido ampliamente estudiadas debido a las particularidades propias de la hibridación sp^2 del carbono y también a su pequeño tamaño, presentando una variedad de características físicas y químicas que no están presentes en otros materiales. Entre ellas, su elevada resistencia mecánica en combinación con la

flexibilidad, la considerable estabilidad que poseen a pesar de tener una gran superficie expuesta, o las conductividades eléctricas y térmicas tan elevadas, debido a los electrones π deslocalizados de los orbitales p_z que sirven como portadores de carga [4]. Como resultado de la hibridación sp^2 , el carbono elemental puede formar una extensa gama de estructuras y nanoestructuras [5], que habitualmente se clasifican según su dimensionalidad. De esta forma, existirían nanoestructuras puramente de carbono sp^2 cerodimensionales (carbon dots, fulerenos), unidimensionales (nanotubos, nanofibras) y bidimensionales (grafeno) [6].

En la actualidad, la investigación y desarrollo de métodos de dispersión y funcionalización de las nanoestructuras de carbono unidimensionales (1D) se ha incrementado, con el fin de aprovechar sus excelentes propiedades [7]. Estas nanoestructuras de carbono 1D formalmente se pueden considerar de la familia del grafeno. De entre las diferentes estructuras posibles, los nanotubos de carbono (CNTs) de pared simple (SWCNTs) y CNTs de pared múltiple (MWCNTs) serían tubos simples o varios tubos concéntricos, respectivamente [8], y las nanofibras de carbono (CNFs) estarían formadas por conos de carbono apilados, formando una estructura más compleja [9]. Las propiedades de estas nanoestructuras de carbono son prometedoras para el desarrollo de dispositivos electrónicos, a través de películas conductoras basadas en sus dispersiones en medio líquido, adquiriendo un gran potencial como materiales para fabricar electrodos [10].

Los dispositivos electrónicos convencionales se fabricaban principalmente mediante métodos de varias etapas, entrañando un alto coste, como la fotolitografía o la deposición en vacío [11]. Una alternativa más asequible y escalable, pasaría por usar tintas conductoras que pudiesen ser precursores de dichos componentes electrónicos. Sin embargo, para conseguir niveles de conductividad adecuados, comúnmente se añaden metales nobles (tales como oro, plata, cobre, u óxidos de indio y estaño) a la composición de dichas tintas, así como aditivos orgánicos, generalmente en altas concentraciones [12]. Estas concentraciones tan elevadas no sólo plantean problemas de estabilidad química e interacciones con otras especies en el aire o los disolventes, sino que también supone un coste elevado sumado a problemas de toxicidad y peligrosidad ambiental. Por eso es deseable un material conductor más económico, y estable, con menos peligrosidad, como pueden ser las nanoestructuras de carbono [13-14]. Como se ha comentado, las tintas acuosas conductoras con metales críticos han demostrado ser tóxicas, citotóxicas o incluso capaces de dañar el ADN. En cambio, las tintas conductoras basadas en nanomateriales de carbono se han estudiado en ensayos de citotoxicidad *in vitro* en diversas células humanas, resultando ser biocompatibles [15].

En cuanto a la fabricación, el procesado en fase líquida (LPP), como puede ser el recubrimiento por espray (*spray coating*) o deposición por goteo (*drop*

casting) son, de hecho, procesos muy interesantes hoy en día para fabricar componentes de dispositivos electrónicos. Para ello, es necesario dispersar las nanoestructuras de carbono, lo cual es todo un reto, considerando su naturaleza hidrofóbica. Como referencia, los disolventes orgánicos no volátiles son el medio de LPP más empleado en el desarrollo de tintas. Los primeros estudios en este campo utilizaron alquilamidas para fabricar suspensiones líquidas con nanoestructuras de carbono, siendo las que mejor funcionan la *N,N*-dimetilformamida (DMF), la *N*-metil-2-pirrolidona (NMP), junto con el dimetilsulfóxido (DMSO) y el alcohol isopropílico (IPA) [16,17]. Sin embargo, el uso de disolventes orgánicos genera residuos tóxicos para el ser humano y el medio ambiente, que encarecen el procedimiento y lo hacen más contaminante.

Una alternativa es el uso de agua como disolvente, pero ésta no resuelve de forma inmediata los problemas de baja sostenibilidad, ya que exige la utilización de surfactantes, como la polivinilpirrolidona (PVP), el dodecilbencenosulfonato sódico (SDBS) [10], sales biliares como el desoxicolato sódico (DOC) [18], e incluso el detergente comercial Fairy® [19] cuyos procedimientos de eliminación son problemáticos al permanecer en la tinta indefinidamente, causando problemas medioambientales y de citotoxicidad [20]. Otras estrategias para mejorar la dispersabilidad de las nanoestructuras de carbono en agua consisten en modificar químicamente los nanotubos de carbono. Una de la más comunes es la oxidación, donde grupos como el ácido carboxílico (-COOH) se unen covalentemente a las paredes laterales de los nanotubos de carbono. Estos grupos son hidrófilos, por lo que aumentan la polaridad de la superficie, reduciendo la posibilidad de agregación de los nanotubos de carbono en medio acuoso. Sin embargo, los procesos químicos involucrados en la funcionalización no solo provocan una disruptión de la configuración sp^2 del nanotubo de carbono, sino que crean defectos sp^3 locales [21]. De esta forma, se ve reducida la conductividad de los nanotubos de carbono [13], obstaculizando su aplicación en dispositivos electrónicos. Para evitar estos problemas, sería deseable encontrar nuevos métodos para dispersar las nanoestructuras de carbono en fase líquida con enfoques más ecológicos (limitando los disolventes a agua o alcoholes). Los estudios más recientes que siguen esta tendencia utilizan biopolímeros que van desde el políacoídico láctico (PLA) hasta la carragenina o la glicerina [22,23]. Sin embargo, su elevado coste, su lenta tasa de degradación y su baja conductividad térmica y eléctrica siguen limitando su empleo [23].

Siguiendo en esta línea conceptual de sostenibilidad y biocompatibilidad, la celulosa es una extraordinaria alternativa al ser el componente estructural de la pared celular de vegetales y, consecuentemente, el biopolímero más abundante del mundo, poseyendo numerosos grupos hidroxilos que le otorgan un carácter hidrofílico (Figura 1) [24].

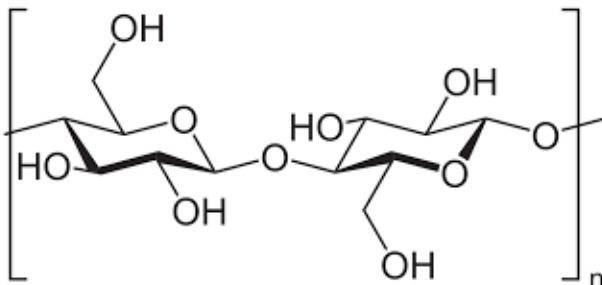


Figura 1. Esquema de la fórmula química estructural del polímero de la celulosa, formada por moléculas de β -D-glucosa unidas mediante enlaces β -1,4-O-glucosídico.

Figure 1. Schematic of the chemical structural formula of the cellulose polymer, consisting of β -D-glucose molecules linked by β -1,4-O-glycosidic bonds.

Basados en esta idea ha surgido un enfoque nanotecnológico para el procesado de nanoestructuras de carbono, utilizando nanocristales de celulosa (CNCs). Estos nanocristales pueden presentar diferentes morfologías según el procedimiento sintético que se haya seguido, así como unas propiedades mecánicas excepcionales al tener una elevada resistencia a la tracción y módulos mecánicos de hasta 140 GPa [25]. Asimismo, posee una elevada área superficial y enorme posibilidad de funcionalización en superficie, que unido a su biocompatibilidad garantiza un futuro prometedor en el desarrollo de materiales y sensores.

En cuanto a su síntesis, los CNCs se obtienen a partir de biomasa celulósica utilizando procesos tanto químicos como mecánicos. Si bien, el más desarrollado se basa en la hidrólisis ácida selectiva de los dominios no cristalinos [24-26]. En términos estructurales, en función de la direccionalidad de las cadenas de celulosa, encontramos 2 tipos principales, los tipo I y II [27]. Por un lado, los CNCs tipo I son los predominantes en los recursos naturales con una organización paralela de las cadenas de celulosa, con una morfología en forma de aguja, mientras que los CNCs tipo II presentan cadenas poliméricas en disposición antiparalela, dando lugar a nanocristales con forma de trenza, y se sintetizan artificialmente siguiendo procesos agresivos como el de mercerización [28]. No obstante, varios estudios han demostrado la viabilidad de obtener tanto CNCs tipo I como tipo II sin mercerización, únicamente con

un tratamiento con ácido sulfúrico [26,29], facilitando el desarrollo de dispersiones acuosas coloidales de CNCs capaces de dispersar SWCNTs [26]. Recientemente, en el Grupo de Nanoestructuras de Carbono y Nanotecnología (G-CNN) del Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC) en Zaragoza, hemos obtenido resultados prometedores al dispersar SWCNTs en agua con CNCs (tanto de tipo I como II) [26,30,31], con concentraciones de al menos 0.1 mg/mL del nanomaterial de carbono [26] y hasta llegar a 0.75 mg/mL [31]. Sin embargo, no sólo los SWCNTs se han conseguido procesar en agua, sino que también el óxido de grafeno (GO) y los MWCNTs mediante un tratamiento hidrotermal en autoclave [14]. Más específicamente, se realizó un estudio paramétrico de diferentes experimentos hidrotermales en un autoclave, mezclando cantidades variables de CNCs y CNTs con una cantidad constante de GO. De esta manera, se determinaron las condiciones precisas en las que se forman las tintas, pastas o hidrogeles, y se desarrollaron formulaciones de viscosidad a medida, ajustada al tipo de aplicación (tintas de baja viscosidad, pastas de alta viscosidad e hidrogeles) (Figura 2) [14]. Entre ellos, se desarrollaron nuevas películas conductoras mediante técnicas de deposición o materiales porosos derivados de hidrogeles, con un gran potencial en el campo de la electrónica.

Estos métodos de procesado, actualmente en estado de solicitud de patente europea (referencia EP22383184.3) han dado pie a la deposición de películas de carbono conductoras por distintos métodos (deposición por rodillo o por spray), con funcionalidad en el ámbito de los electrodos en dispositivos de generación o almacenamiento de energía, aplicaciones que están siendo ya investigadas en el G-CNN.

En el campo de la biomedicina, hemos demostrado que al dispersar SWCNTs usando CNCs de tipo cristalino II surge un nanomaterial híbrido con morfología diferente al caso de CNCs de tipo I, que influye en la bioactividad selectiva de las dispersiones acuosas resultantes frente a células de cáncer de colon en un modelo *in vitro* celular humano (Caco-2) (Figura 3) [26].

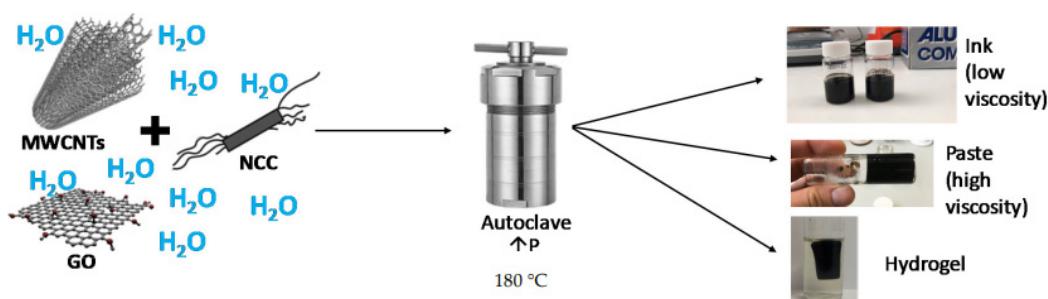


Figura 2. Esquema de las diferentes preparaciones de formulaciones conductoras basadas en nanoestructuras de carbono dispersadas en agua con la ayuda de los CNCs. Imagen reproducida de la referencia [14], de acceso abierto.

Figure 2. Diagram of the different preparations of conductive formulations based on carbon nanostructures dispersed in water with CNCs. Image reproduced from the open access reference [14].

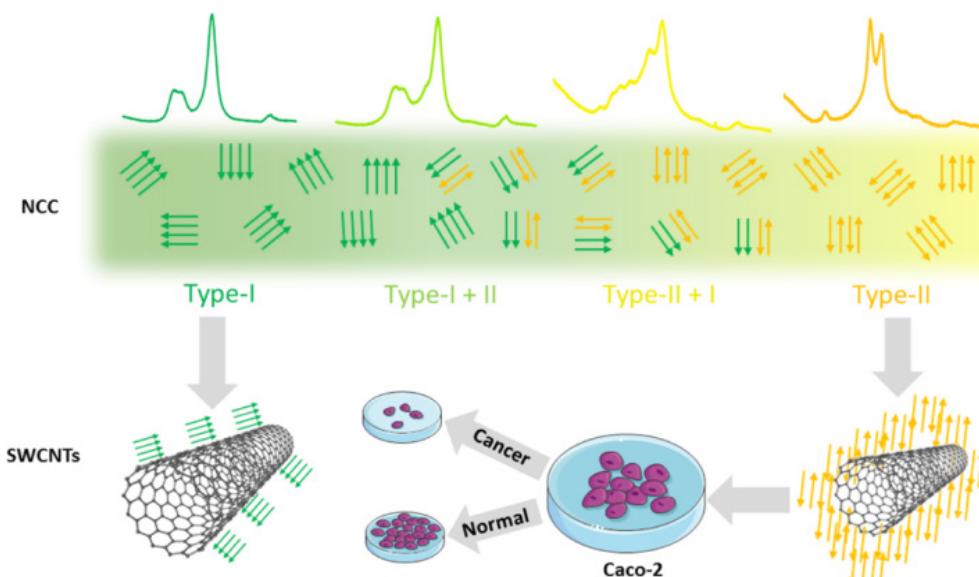


Figura 3. Esquema representativo de la diferente bioactividad en células de colon humano (Caco-2) con dispersiones de SWCNTs-CNCs con tipo I y tipo II. Imagen reproducida de la referencia [26]. Acceso abierto

Figure 3. Schematics of the different bioactivity in human colon cells (Caco-2) of SWCNTs-CNCs type I and type II dispersions. Image reproduced from the open access reference [26].

En este estudio se ensayaron coloides acuosos únicamente formados por CNCs en células normales y cancerosas, resultando ser inocuos independientemente del tipo cristalino o de la concentración (0-5 ng/μL). En cambio, en los híbridos si se encontraron diferencias. Por su parte, el híbrido SWCNTs-CNC tipo I mostró inocuidad similar al de los coloides CNCs solos, mientras que los nanohíbridos SWCNTs-CNC con tipo II resultaron ser citotóxicos para células cancerosas a dosis de 5 ng/μL, a la vez que mejoraban el metabolismo mitocondrial de células de colon sanas [26]. Además, esta bioactividad pudo ser potenciada al funcionalizar los SWCNTs químicamente con fluoresceína y ácido fólico, hasta el punto de que el complejo SWCNTs-CNCs tipo II con nanotubos funcionalizados exhibió una mayor citotoxicidad frente a células cancerosas Caco-2 que el tratamiento solo con capecitabina (fármaco quimioterapéutico de referencia), unas 2.5 veces menor su parámetro farmacológico IC_{50} , manteniendo la inocuidad para las células de colon sanas [30].

Del mismo modo, se han llevado a cabo estudios relacionados con aplicaciones electroquímicas entre los CNCs tipo I y II, revelando diferencias entre las distintas situaciones. Este estudio evaluó el rendimiento analítico como sensores electroquímicos a electrodos fabricados a partir de los híbridos SWCNTs-CNC con tipo I y SWCNTs-CNC con tipo II, en comparación con electrodos serigrafiados de carbono y SWCNTs dispersados en DMF, mostrando ambos híbridos un rendimiento electroanalítico superior, en términos de sensibilidad y selectividad para la detección de compuestos diana de interés clínico. Esta diferencia fue notoria, pero lo que más sorprendió fue que SWCNTs-CNC tipo II mostró una sensibilidad 20 veces mayor que SWCNTs-CNC tipo I [31].

En definitiva, desde el grupo G-CNN hemos demostrado que la estrategia de dispersión con CNCs, y en especial con los CNCs tipo II, es una prometedora forma de aprovechar las propiedades de las nanoestructuras de carbono, ya que facilitan un acceso directo a su procesado en agua, preservando

todas sus propiedades a la vez que aportando nuevas ventajas a los coloides resultantes de su dispersión. Gracias a esto, se abre una importante vía hacia el procesado y deposición a mayores escalas (p.ej. por spray) con posibles aplicaciones en fabricación de componentes de sensores o de dispositivos electrónicos. El estudio toxicológico de los nanohíbridos resultantes, no solo muestra una inocuidad generalizada, sino que híbridos específicos (basados en SWCNTs y CNCs de tipo II) presentan una bioactividad selectiva que puede ser relevante en el campo de la medicina teranóstica. Esta metodología de procesado, diseñada en nuestros laboratorios del ICB-CSIC, supone una drástica mejora en el perfil de sostenibilidad de todo el proceso, haciéndolo verdaderamente compatible con los preceptos de la química verde, la economía circular y la biocompatibilidad en nanoestructuras de carbono de una manera escalable y asequible.

REFERENCIAS

- [1] H. Liu, L. Zhang, M. Yan, and J. Yu, "Carbon nanostructures in biology and medicine," *Journal of Materials Chemistry B*, vol. 5, no. 32. Royal Society of Chemistry, pp. 6437–6450, 2017. doi: 10.1039/c7tb00891k.
- [2] Y. Wang, H. Wei, Y. Lu, S. Wei, E. K. Wujcik, and Z. Guo, "Multifunctional carbon nanostructures for advanced energy storage applications," *Nanomaterials*, vol. 5, no. 2. MDPI AG, pp. 755–777, May 08, 2015. doi: 10.3390/nano5020755.
- [3] R. G. Mendes et al., "Carbon nanostructures as a multi-functional platform for sensing applications," *Chemosensors*, vol. 6, no. 4. MDPI Multidisciplinary Digital Publishing Institute, Dec. 01, 2018. doi: 10.3390/chemosensors6040060.
- [4] V. Meunier, A. G. Souza Filho, E. B. Barros, and M. S. Dresselhaus, "Physical properties of low-dimensional sp₂-based carbon nanostructures," *Rev Mod Phys*, vol. 88, no. 2, May 2016, doi: 10.1103/RevModPhys.88.025005.
- [5] V. N. Popov, "Carbon nanotubes: Properties and application," *Materials Science and Engineering R: Reports*, vol. 43, no. 3. Elsevier Ltd, pp. 61–102, Jan. 15, 2004. doi: 10.1016/j.mser.2003.10.001.

- [6] O. A. Shenderova, V. V. Zhirnov, and D. W. Brenner, "Carbon nanostructures," *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, vol. 27, no. 3–4, pp. 227–356, 2002, doi: 10.1080/10408430208500497.
- [7] E. Hammel *et al.*, "Carbon nanofibers for composite applications," in *Carbon*, 2004, pp. 1153–1158. doi: 10.1016/j.carbon.2003.12.043.
- [8] M. Lamberti, P. Pedata, N. Sannolo, S. Porto, A. De Rosa, and M. Caraglia, "Carbon nanotubes: Properties, biomedical applications, advantages and risks in patients and occupationally-exposed workers," *International Journal of Immunopathology and Pharmacology*, vol. 28, no. 1. SAGE Publications Inc., pp. 4–13, Mar. 01, 2015. doi: 10.1177/0394632015572559.
- [9] D. Yadav, F. Amini, and A. Ehrmann, "Recent advances in carbon nanofibers and their applications – A review," *European Polymer Journal*, vol. 138. Elsevier Ltd, Sep. 05, 2020. doi: 10.1016/j.eurpolymj.2020.109963.
- [10] A. Ansón-Casaos, O. Sanahuja-Parejo, J. Hernández-Ferrer, A. M. Benito, and W. K. Maser, "Carbon nanotube film electrodes with acrylic additives: Blocking electrochemical charge transfer reactions," *Nanomaterials*, vol. 10, no. 6, Jun. 2020, doi: 10.3390/nano10061078.
- [11] A. Kamyshny and S. Magdassi, "Conductive nanomaterials for printed electronics," *Small*, vol. 10, no. 17. Wiley-VCH Verlag, pp. 3515–3535, Sep. 10, 2014. doi: 10.1002/smll.201303000.
- [12] M. Singh, H. M. Haverinen, P. Dhagat, and G. E. Jabbour, "Inkjet printing-process and its applications," *Advanced Materials*, vol. 22, no. 6, pp. 673–685, Feb. 2010, doi: 10.1002/adma.200901141.
- [13] R. P. Tortorich and J. W. Choi, "Inkjet printing of carbon nanotubes," *Nanomaterials*, vol. 3, no. 3. MDPI, pp. 453–468, Sep. 01, 2013. doi: 10.3390/nano3030453.
- [14] J. M. González-Domínguez *et al.*, "Waterborne graphene-and nanocellulose-based inks for functional conductive films and 3d structures," *Nanomaterials*, vol. 11, no. 6, Jun. 2021, doi: 10.3390/nano11061435.
- [15] P. G. Karagiannidis *et al.*, "Microfluidization of Graphite and Formulation of Graphene-Based Conductive Inks," *ACS Nano*, vol. 11, no. 3, pp. 2742–2755, Mar. 2017, doi: 10.1021/acsnano.6b07735.
- [16] J. N. Coleman, "Liquid exfoliation of defect-free graphene," *Acc Chem Res*, vol. 46, no. 1, pp. 14–22, Jan. 2013, doi: 10.1021/ar300009f.
- [17] C. Backes *et al.*, "Guidelines for exfoliation, characterization and processing of layered materials produced by liquid exfoliation," *Chemistry of Materials*, vol. 29, no. 1. American Chemical Society, pp. 243–255, Jan. 10, 2017. doi: 10.1021/acs.chemmater.6b03335.
- [18] Y. Shi, L. Ren, D. Li, H. Gao, and B. Yang, "Optimization Conditions for Single-Walled Carbon Nanotubes Dispersion," *J Surf Eng Mater Adv Technol*, vol. 03, no. 01, pp. 6–12, 2013, doi: 10.4236/jsemat.2013.31002.
- [19] K. R. Paton *et al.*, "Scalable production of large quantities of defect-free few-layer graphene by shear exfoliation in liquids," *Nat Mater*, vol. 13, no. 6, pp. 624–630, 2014, doi: 10.1038/nmat3944.
- [20] L. Dong, K. L. Joseph, C. M. Witkowski, and M. M. Craig, "Cytotoxicity of single-walled carbon nanotubes suspended in various surfactants," *Nanotechnology*, vol. 19, no. 25, Jun. 2008, doi: 10.1088/0957-4484/19/25/255702.
- [21] J. Zhao, H. Park, J. Han, and J. P. Lu, "Electronic Properties of Carbon Nanotubes with Covalent Sidewall Functionalization," *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 108, no. 14, pp. 4227–4230, Apr. 2004, doi: 10.1021/jp036814u.
- [22] M. P. Motloung, T. G. Mofokeng, V. Ojijo, and S. S. Ray, "A review on the processing–morphology–property relationship in biodegradable polymer composites containing carbon nanotubes and nanofibers," *Polymer Engineering and Science*, vol. 61, no. 11. John Wiley and Sons Inc, pp. 2719–2756, Nov. 01, 2021. doi: 10.1002/pen.25798.
- [23] M. Almoiqli, A. Aldalbahi, M. Rahaman, P. Govindasami, and S. Alzahli, "Influence of biopolymer carrageenan and glycerine on the properties of extrusion printed inks of carbon nanotubes," *Polymers (Basel)*, vol. 10, no. 10, Oct. 2018, doi: 10.3390/polym10101148.
- [24] A. H. Bhat, Y. K. Dasan, I. Khan, H. Soleimani, and A. Usmani, "Application of nanocrystalline cellulose: Processing and biomedical applications," in *Cellulose-Reinforced Nanofibre Composites: Production, Properties and Applications*. Elsevier Inc., 2017, pp. 215–240. doi: 10.1016/B978-0-08-100957-4.00009-7.
- [25] R. J. Moon, A. Martini, J. Nairn, J. Simonsen, and J. Youngblood, "Cellulose nanomaterials review: Structure, properties and nanocomposites," *Chem Soc Rev*, vol. 40, no. 7, pp. 3941–3994, Jun. 2011, doi: 10.1039/c0cs00108b.
- [26] J. M. González-Domínguez *et al.*, "Unique Properties and Behavior of Nonmercerized Type-II Cellulose Nanocrystals as Carbon Nanotube Biocompatible Dispersants," *Biomacromolecules*, vol. 20, no. 8, pp. 3147–3160, Aug. 2019, doi: 10.1021/acs.biomac.9b00722.
- [27] N. H. Kim, T. Imai, M. Wada, and J. Sugiyama, "Molecular directionality in cellulose polymorphs," *Biomacromolecules*, vol. 7, no. 1, pp. 274–280, Jan. 2006, doi: 10.1021/bm0506391.
- [28] H. Kargarzadeh *et al.*, "Advances in cellulose nanomaterials," *Cellulose*, vol. 25, no. 4. Springer Netherlands, pp. 2151–2189, Apr. 01, 2018. doi: 10.1007/s10570-018-1723-5.
- [29] G. Sèbe, F. Ham-Pichavant, E. Ibarboure, A. L. C. Koffi, and P. Tingaut, "Supramolecular structure characterization of cellulose II nanowhiskers produced by acid hydrolysis of cellulose I substrates," *Biomacromolecules*, vol. 13, no. 2, pp. 570–578, Feb. 2012, doi: 10.1021/bm201777j.
- [30] J. M. González-Domínguez *et al.*, "Intrinsic and selective activity of functionalized carbon nanotube/nanocellulose platforms against colon cancer cells," *Colloids Surf B Biointerfaces*, vol. 212, Apr. 2022, doi: 10.1016/j.colsurfb.2022.112363.
- [31] S. Dorte *et al.*, "Effect of nanocellulose polymorphism on electrochemical analytical performance in hybrid nanocomposites with non-oxidized single-walled carbon nanotubes," *Microchimica Acta*, vol. 189, no. 2, Feb. 2022, doi: 10.1007/s00604-021-05161-w.