

Efecto del método de microfibrilación sobre las propiedades de celulosa microfibrilada de henequén

G. Canche-Escamilla^{a,*}, S. Duarte-Aranda^a, M. Pereira^b, A. Berg^b.

^aCentro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., Calle 43 No. 130, Col. Chuburná de Hidalgo, 97205 Mérida, Yuc., México; ^bUniversidad de Concepción, Víctor Lamas 1290, Concepción, Chile. *gcanche@cicy.mx

Resumen:

En este trabajo se estudió el efecto del método de microfibrilación sobre las propiedades de celulosa de henequén microfibrilada. La celulosa, obtenida de las fibras de henequén, se microfibriló mediante procesos mecánico, enzimático y oxidativo (TEMPO). Se determinó su morfología mediante microscopía óptica y se caracterizaron mediante espectroscopia de infrarrojo, difracción de rayos X y análisis térmico. Se observó, que con el método TEMPO se obtuvo la mayor microfibrilación de la celulosa y un cambio en sus propiedades en comparación con los otros métodos evaluados. En este método, se obtuvo un gel translúcido, con una menor estabilidad térmica y menor índice de cristalinidad que las fibras de celulosa. Esto se podría atribuir que este método involucra la modificación de la celulosa mediante la introducción de un grupo carboxilato, como se observa en los espectros de infrarrojo, que disminuye la interacción entre las cadenas de celulosa y facilita la dispersión de las microfibrillas. Los métodos mecánicos y enzimáticos presentan una microfibrilación parcial de las fibras de celulosa, así como pequeños cambios en comparación con la celulosa original. Se puede concluir que se obtuvo la de-estructuración de las fibras de celulosa mediante los procesos evaluados, y que las propiedades de las microfibrillas dependen del método usado.

Introducción.

La obtención de nanoestructuras a partir de la celulosa y su uso en diversos campos de la ciencia, debido a las grandes ventajas que presentan tales como mayor resistencia mecánica, gran área superficial, etc., se ha incrementado en los últimos años (Peter et al., 2022; Mo et al., 2024; Rahman et al., 2025). Aunque la madera es la principal fuente de obtención de celulosa, las fibras naturales obtenidas de las plantas podrían ser una fuente no convencional para la obtención de celulosa y de nanoestructuras de celulosa (Harini y Mohan, 2020; Carene et al., 2023; Wang et al., 2024). Además, estas fibras presentan altos contenidos de celulosa (del orden del 60% como en la fibra de henequén) en comparación con la madera (40% de celulosa).

Las fibras naturales presentan una estructura jerárquica, en las que las microfibrillas de celulosa (fibras de celulosa con diámetros de micras) se encuentran unidas mediante una matriz de hemicelulosa y de lignina. Estas microfibrillas están a su vez formadas por nanofibras de celulosa (con diámetros del

orden de nanómetros) con zonas cristalinas embebidas en una matriz amorfa (Fidelis et al 2013; Khalil et al 2014). Los procesos de obtención de celulosa (procesos de pulpeo) tienen como objetivo la recuperación de las microfibrillas de la celulosa con la eliminación parcial de la lignina y hemicelulosa (Romruen et al., 2022). A su vez, la obtención de las nanoestructuras de celulosa se lleva a cabo mediante la ruptura de la estructura de las microfibrillas ya sea a través de medios mecánicos o químicos para la obtención de las nanofibras de celulosa o para la obtención de los nanocristales de celulosa (remoción de la parte amorfa), respectivamente (Kumar et al., 2014; Zeng et al., 2021); aunque también se han estudiado una combinación de métodos mecánicos con métodos químicos y/o enzimáticos (Andrade et al., 2021).

En este trabajo, se obtuvo celulosa microfibrilada (CMF) de henequén usando procesos mecánico, enzimático y TEMPO. Se determinó la morfología de las fibras obtenidas y se caracterizaron mediante microscopía óptica, espectroscopia de infrarrojo, difracción de rayos X y análisis térmico.

Materiales.

Se usaron fibras largas de henequén, las que fueron proporcionadas por la Desfibradora San Carlos situada en Baca, Yucatán, México. La celulosa se obtuvo de las fibras de henequén usando el procedimiento desarrollado en el Centro de Investigación Científica de Yucatán. El ácido sulfúrico (>95 % peso) y el hidróxido de sodio fueron grado reactivo de Sigma-Aldrich. El hipoclorito de sodio (6% de cloro libre) fue grado comercial. Se usó una enzima Q-Enzima de Novazymes para el procedimiento enzimático. Para el procedimiento TEMPO se usó 2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxi grado reactivo.

Obtención de celulosa de henequén. Las fibras largas de henequén colocaron en una solución de ácido sulfúrico al 1% y se calentó a ebullición, para remover impurezas sobre la superficie de la fibra y mejorar la accesibilidad de los reactivos. Las fibras se lavaron con agua destilada y se colocaron en una solución de hipoclorito de sodio al 3.5%, cuando se alcanzó un pH de 9.2 se removió la solución de cloro y las fibras se lavaron con agua destilada. Las fibras se colocaron en una solución hidróxido de sodio al 20% y se agitó durante una hora. La pulpa celulósica obtenida en esta etapa, se lavó con agua destilada y se blanqueó con una solución de hipoclorito de sodio al 0.5%. La fibra se lavó con agua destilada y se secó en una estufa de convección a 60 °C hasta peso constante.

Obtención de celulosa microfibrilada (CMF). La celulosa CMF se obtuvo usando tres procedimientos:

Procedimiento mecánico (CMFm). A 30 g de la celulosa de henequén se le añadieron 270 ml de agua destilada para tener una suspensión de fibras del 10% de consistencia y se sometieron a un refinado usando un molino PFI a 25,000 revoluciones, posteriormente se añadió agua para tener una consistencia del 1% y la suspensión se pasó 15 veces a través de un homogenizador GEA Niro Soavi (Panda Plus 2000). La suspensión se centrifugó en una centrifuga refrigerada Combi 514R de Hamil Science Industrial.

Procedimiento enzimático (CMFe). A 30 g de la celulosa de henequén se le añadieron 270

ml de agua destilada para tener una suspensión de fibras del 10% de consistencia y se sometieron a un refinado usando un molino PFI a 4,000 revoluciones. La suspensión se colocó en un baño a 50 °C, se le añadieron 16.95 microlitros de Quimizyme B y se mantuvo el tratamiento durante 2 horas. La suspensión se filtró y al sólido obtenido se le añadió agua destilada para tener una suspensión con 10% de consistencia y se sometieron a un refinado usando un molino PFI a 21,000 revoluciones; posteriormente se añadió agua para tener una consistencia del 1% y la suspensión se pasó 15 veces a través del homogenizador. La suspensión se centrifugó en una centrifuga refrigerada Combi 514R de Hamil Science Industrial.

Procedimiento TEMPO (CMFt). Se pesaron 30 g de celulosa de henequén y se le añadió agua destilada hasta obtener una suspensión con 1% de consistencia. La suspensión se agitó durante 15 minutos, se añadieron 3 g de bromuro de sodio (NaBr) y 0.48 g de 2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxi (TEMPO) y se agitó otros 15 minutos. Se agregaron 558 ml de una solución de hipoclorito de sodio al 6%, poco a poco de tal forma que se mantuviera un pH mayor de 10. La reacción se llevó a cabo durante 3 horas manteniendo un pH de 10 mediante la adición de una solución de NaOH 0.1 N; posteriormente se lavó el gel obtenido con agua destilada, se añadió agua para tener una consistencia del 1.5% y el gel se pasó 2 veces a través del homogenizador.

Caracterización de la CMF.

La morfología de la celulosa y de las CMF se obtuvieron usando microscopia óptica (MOP) y electrónica (SEM). Se usó un microscopio óptico de la marca Carl Zeiss modelo primo star. Se depositaron unas gotas de una suspensión de las fibras (celulosa o CMF) sobre un portamuestras y se observaron las fibras con un lente 10X. Se usó un microscopio electrónico de la marca JEOL modelo JM6300. Se depositaron unas gotas de una suspensión de las fibras (celulosa o CMF) sobre un portamuestras, se secaron a temperatura ambiente y se recubrieron con una capa de oro para evitar la degradación de la CFM y mejorar el contraste. Se obtuvieron los espectros de infrarrojo en modo transmisión usando un espectrofotómetro

Nicolet protegé 8700 de Thermo Scientific. Las muestras se dispersaron en bromuro de potasio y la dispersión se comprimió en una prensa hidráulica para la obtención de una pastilla transparente que se colocó en el equipo para obtención de los espectros en el rango de 4000 a 500 cm^{-1} . Se determinó la estabilidad térmica de las muestras usando una balanza termogravimétrica TGA-7 de Perkin Elmer. Se pesaron 10 mg de la muestra y se colocaron en un crisol de platino, se colocó en la balanza y se calentó en el rango de 50-700 $^{\circ}\text{C}$ usando una rampa de calentamiento de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y bajo atmósfera de nitrógeno. Se obtuvieron los difractogramas de las muestras usando un difractómetro Siemens D5000 provisto de una fuente de radiación Cu-K α

Resultados y discusión.

Las fibras de henequén, obtenidas comercialmente de la desfibración de las hojas de la planta de Henequén (*Agave fourcroydes*) son fibras largas de 90-120 cm de longitud con diámetros promedio de 500 micras. En la figura 1 se muestra la morfología de las fibras de henequén y de la celulosa obtenida a partir de dichas fibras. Se puede observar que, en las fibras de henequén, el lumen está compuesto de microfibras de celulosa (20 micras de diámetro) arregladas en forma helicoidal, recubiertas de hemicelulosa y lignina. El proceso de pulpeo modifica esta estructura mediante la remoción de lignina y hemicelulosa, obteniendo microfibras con longitudes de 1-2 mm y diámetros promedio de 20 micras. Se ha reportado que las dimensiones de las fibras recuperadas dependen de las condiciones de pulpeo.

En la figura 2 y 3 se muestran el efecto de los tratamientos de microfibrilación sobre las fibras de celulosa. Se puede observar que los tratamientos mecánicos y enzimático resultan en una reducción del tamaño de las fibras de celulosa, así como una deestructuración parcial de las mismas (Figuras 2b y 2c); observando en la microfotografías de MOP la presencia de nanofibras de celulosa en forma de red adheridas a las microfibras de celulosa. Este efecto es más notorio en las CMFe debido a la degradación parcial de las hemicelulosa que actúa como aglomerante de las nanofibras de

celulosa. Este comportamiento está de acuerdo con lo reportado en la literatura de que las microfibras de celulosa están conformadas por nanofibras de celulosa.

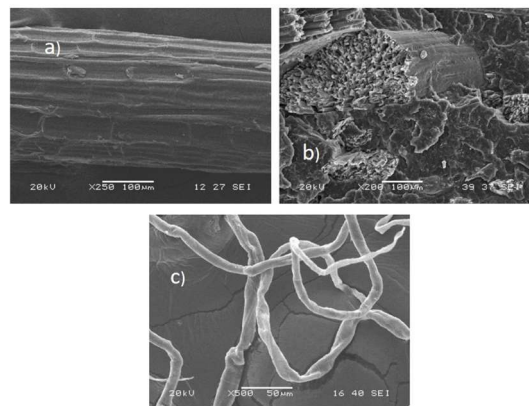


Figura 1. Sección longitudinal (a) y transversal (b) de fibra de henequén; celulosa obtenida de las fibras de henequén (c)

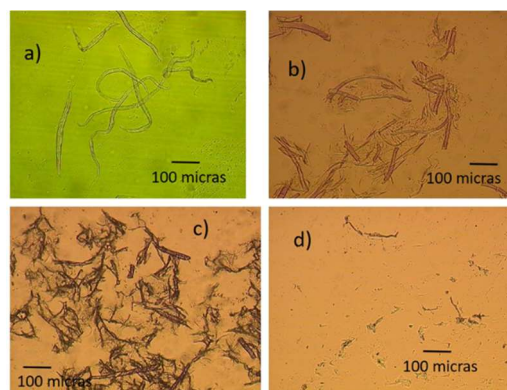


Figura 2. Micrografías de MOP de celulosa de henequén (a) y de la celulosa microfibrilada obtenida con diversos tratamientos: mecánico (b), enzimático (c) y TEMPO (d).

El tratamiento tempo (CMFe) desestructura completamente a la microfibras de celulosa y en las microfotografías MOP, debido a la resolución del microscopio, solamente se aprecian algunas microfibras que no reaccionaron (Figura 2d). En verdad, en este tratamiento se obtuvo un gel translúcido que al secarse formó una película transparente. En el tratamiento TEMPO, se introducen grupos COOH en el carbono 6 de la unidad de anhidroglucosa que facilita la desestructuración de las microfibras al reducir las interacciones de puente de hidrógeno

entre las cadenas de celulosa y favorecer el hinchamiento de las mismas debido a la presencia de grupos carboxilatos. En las microfotografías por SEM se observan las microfibras de celulosa de henequén con diámetros promedio de 18 micras, así como la reducción de la longitud de fibra tanto en el tratamiento mecánico como enzimático. También se aprecian zonas de aglomeración de las nanofibras (marcados con flechas) que muestran apariencia de película continua. En el caso del tratamiento TEMPO se obtiene una película continua con superficie rugosa.

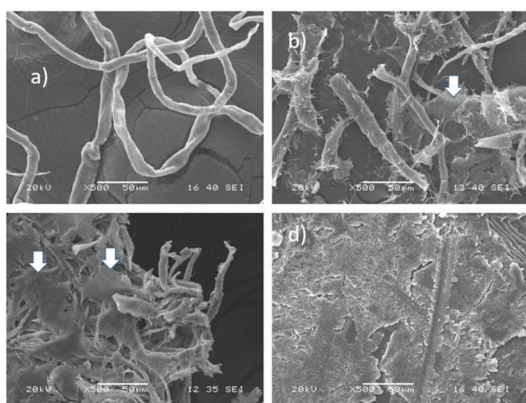


Figura 3. Micrografías de SEM de celulosa de henequén (a) y de la celulosa microfibrilada obtenida con diversos tratamientos: mecánico (b), enzimático (c) y TEMPO (d).

Caracterización de CMF.

En la figura 4 se muestra el espectro de infrarrojo de las CMF obtenidas por diversos tratamientos. Se puede observar que los espectros de FTIR de las CMFm y CMFe son muy parecidos a los de las macrofibras de celulosa, indicando que no existe un cambio en la estructura química de las mismas. Se aprecian la banda ancha de 3600 a 3000 cm^{-1} característico de grupos OH con puentes de hidrógeno, el pico a 2900 cm^{-1} debido a los grupos metilo y metileno, un pico a 1630 cm^{-1} debido a la vibración de OH de agua absorbida, así como los picos en la región de 1200-1000 cm^{-1} debido a la absorción de grupos C-O de enlaces etéricos y grupos OH de las unidades de anhidroglucosa. Las CMFt además de los picos característicos de celulosa, presentan un pico intenso a 1600 cm^{-1} , debido a vibración de los grupos carbonilo (C=O) de carboxilatos, con lo que se

corroborar la modificación química de la celulosa debido a la incorporación de grupo carboxilo en el carbono 6 de la unidad de anhidroglucosa.

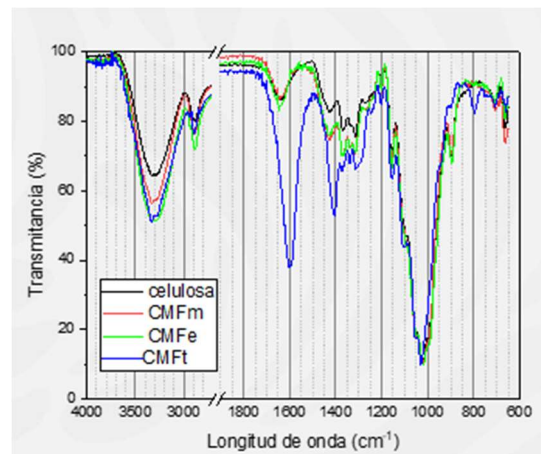


Figura 4. Espectros de infrarrojo de CMF.

En la figura 5 se muestran los difractogramas de rayos X (DRX) de la celulosa y de la CMF obtenidas con diferentes tratamientos. Las muestras de celulosa, así como las de CMFe y CMFm fueron muy similares, con la presencia de un pico agudo en 22 y un hombro a 20 2θ ; también presentan un doblete en 15-18 2θ , los picos son característicos de la estructura cristalina de celulosa tipo II. La CMFt muestra dos picos bien definidos a 22 y 15 2θ , indicando que hubo un cambio en el ordenamiento de las zonas cristalinas de la celulosa debido a los grupos carboxilatos

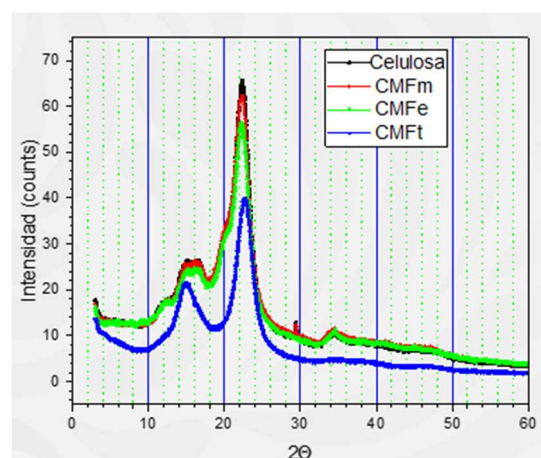


Figura 5. Difractogramas de difracción de rayos X de CMF.

Con respecto a la degradación térmica de la CMF, en la figura 6 se puede observar que la degradación térmica de las CMFm y CMFe es muy parecida a la de la microfibrilla de celulosa. Se observa una pérdida de masa (<10%) cercana a 100 °C debida a la pérdida de humedad; la descomposición principal de la celulosa se presenta en el rango de 250-380 °C, con una pérdida de peso del 80% y finalmente se obtiene una masa residual (<10%) a 700 100 °C. La pérdida brusca de peso en las curvas de TGA se observa como un pico en las curvas de DTGA con un máximo a 342 °C, el máximo del pico corresponde a la temperatura de degradación máxima (TDmax).

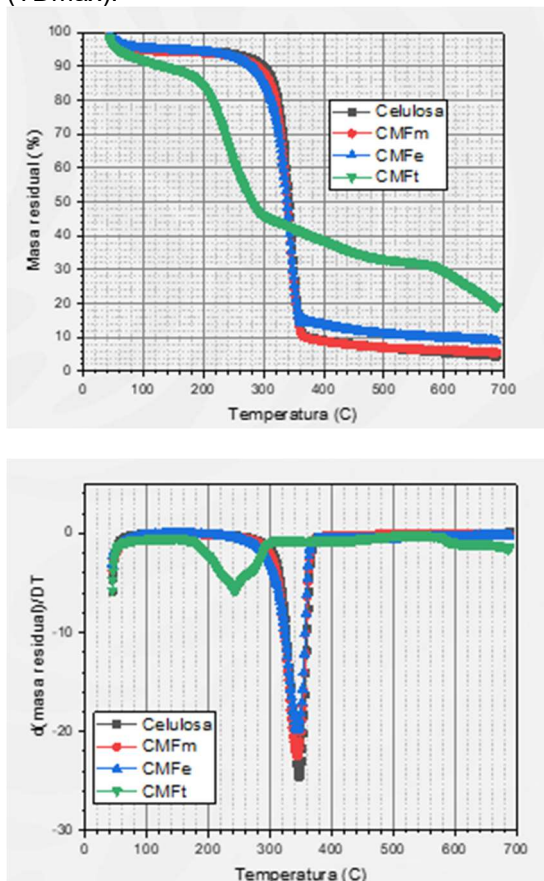


Figura 6. Curvas de degradación térmica de CMF.

La CMFt muestra una menor estabilidad térmica en comparación con la celulosa y las CMF mecánica o enzimática y presenta cuatro zonas de pérdida de peso. La degradación principal se presenta en el rango de 200 a 300 °C con una pérdida de masa del 50% y una

TDmax de 240 °C. Este comportamiento se puede atribuir a la presencia de grupos carboxilato en la CMFt que catalizan la degradación de las cadenas de celulosa.

Conclusiones.

Se obtuvo una microfibrilación parcial de las microfibras de celulosa mediante los procedimientos mecánico y enzimático, mientras que el procedimiento TEMPO resultó en una destructuración completa debido a los grupos carboxilato incorporados mediante este procedimiento, obteniéndose un material con consistencia de gel translúcido.

La microfibrilación mecánicas o enzimática no afecta significativamente las propiedades fisicoquímicas de la celulosa, mientras que en las CMFt se observa cambios en estas propiedades, principalmente en la estabilidad térmica de la muestra.

Agradecimientos.

Los autores agradecen a la SECIHTI por el apoyo brindado al proyecto CBF2023-2024-3289.

Referencias.

- Romruen O., Karbowski T., Andrade A., Henríquez-Gallegos S., Albornoz-Palma G., Pereira M.. Effect of the chemical and structural characteristics of pulps of Eucalyptus and Pinus on the deconstruction of the cell wall during the production of cellulose nanofibrils. *Cellulose* **2021**, 28, 5387-5399. <https://doi.org/10.1007/s10570-021-03848-0>
- Carene M., Picot-Allain N., Emmambux M.N. Isolation, Characterization, and Application of Nanocellulose from Agro-industrial By-products: A Review. *Foods Rev. Int.* **2023**, 39, 941-969. <https://doi.org/10.1080/87559129.2021.1928689>
- Fidelis M.E.A., Castro Pereira T.V., Martins Gomes O.F., Silva F.A., Toledo Filho R.D. The effect of fiber morphology on the tensile strength of natural fibers. *J. Mater. Res. Technol.* **2013**, 2, 149-157. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmrt.2013.02.003>
- Harini K., Mohan C.C. Isolation and characterization of micro and nanocrystalline cellulose fibers from the walnut shell, corncob

and sugarcane bagasse. *Int. J. Biol. Macromol.* **2020**, 163, 1375-1383. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.07.239>

Khalil H.P.S.A, Davoudpour Y., Islam M.N., Mustapha A., Sudesh K., Dungani R., Jawaaid M. Production and modification of nanofibrillated cellulose using various mechanical processes: A review. *Carbohydr. Polym.* **2014**, 99, 649-665. <https://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.08.006>

Kumar A., Negi Y.S., Choudhary V., Bhardwaj N.K. Characterization of Cellulose Nanocrystals Produced by Acid-Hydrolysis from Sugarcane Bagasse as Agro-Waste. *J. Mat. Phys. Chem.* **2014**, 2, 1-8. <https://doi.org/10.12691/jmpc-2-1-1>

Mo Y., Hunag X., Yue M., Hu L., Hu C. Preparation of nanocellulose and application of nanocellulose polyurethane composites. *RSC Adv.* **2024**, 14, 18247. <https://doi.org/10.1039/d4ra01412j>

Peter S., Lyczko N., Gopakumar, et al (2022) Nanocellulose and its derivative materials for energy and environmental applications. *J. Mat. Sci.* **2022**, 57, 6835-6880. <https://doi.org/10.1007/s10853-022-07070-6>

Rahman A.F.A., Arsad A., Abdurrahman M. Sustainable sensor technologies: intrinsically conductive polymer-biowaste cellulose nanocomposites. *Cellulose.* **2025**, 32, 3529-3566. <https://doi.org/10.1007/s10570-025-06511-0>

Romruen O., Karbowski T., Tongdeesoontorn W., Shiekh K.A., Rawdkuen S. Extraction and Characterization of Cellulose from Agricultural By-Products of Chiang Rai Province, Thailand. *Polym.* **2022**, 14, 1830. <https://doi.org/10.3390/polym14091830>

Wang Y., Wang Z., Lin Y., Qin Y., He R., Wang M., Sun Q., Peng Y. Nanocellulose from agro-

industrial wastes: A review on sources, production, applications, and current challenges. *Food research Int.* **2024**, 192, 114741. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2024.114741>

Zeng J., Hu F., Cheng Z., Wang B., Chen K. Isolation and rheological characterization of cellulose nanofibrils (CNFs) produced by microfluidic homogenization, ball-milling, grinding and refining. *Cellulose* **2021**, 28, 3389-3408. [https://doi.org/10.1007/s10570-021-03702-3\(0123456789](https://doi.org/10.1007/s10570-021-03702-3(0123456789)