

FIBRAS. ESTRUCTURA Y TOPOQUÍMICA

Dra. María Cristina Area^{1,2}

¹ *Instituto de Materiales de Misiones (IMAM) UNaM-CONICET*; ² *Facultad de Ciencias Exactas, Químicas y Naturales, Universidad Nacional de Misiones.*

Composición química de las materias primas lignocelulósicas

Los elementos fibrosos de las coníferas, latifoliadas y gramíneas (traqueidas y fibras) consisten en una pared celular que rodea una cavidad central (lúmen). Sin importar las diferencias de clase, familia o género (Figura 1 a. b. y c.), y de microestructura y elementos fibrosos (Figura 1 a'. b' y c'), en todos los casos la ultraestructura (estructura detallada que puede observarse mediante microscopía electrónica) y la topoquímica (distribución de los componentes en la pared celular), es casi idéntica (1). Sus células fibrosas en estado maduro están formadas estructuralmente por celulosa, hemicelulosas y lignina en diferentes proporciones (Tabla 1), (2-9).

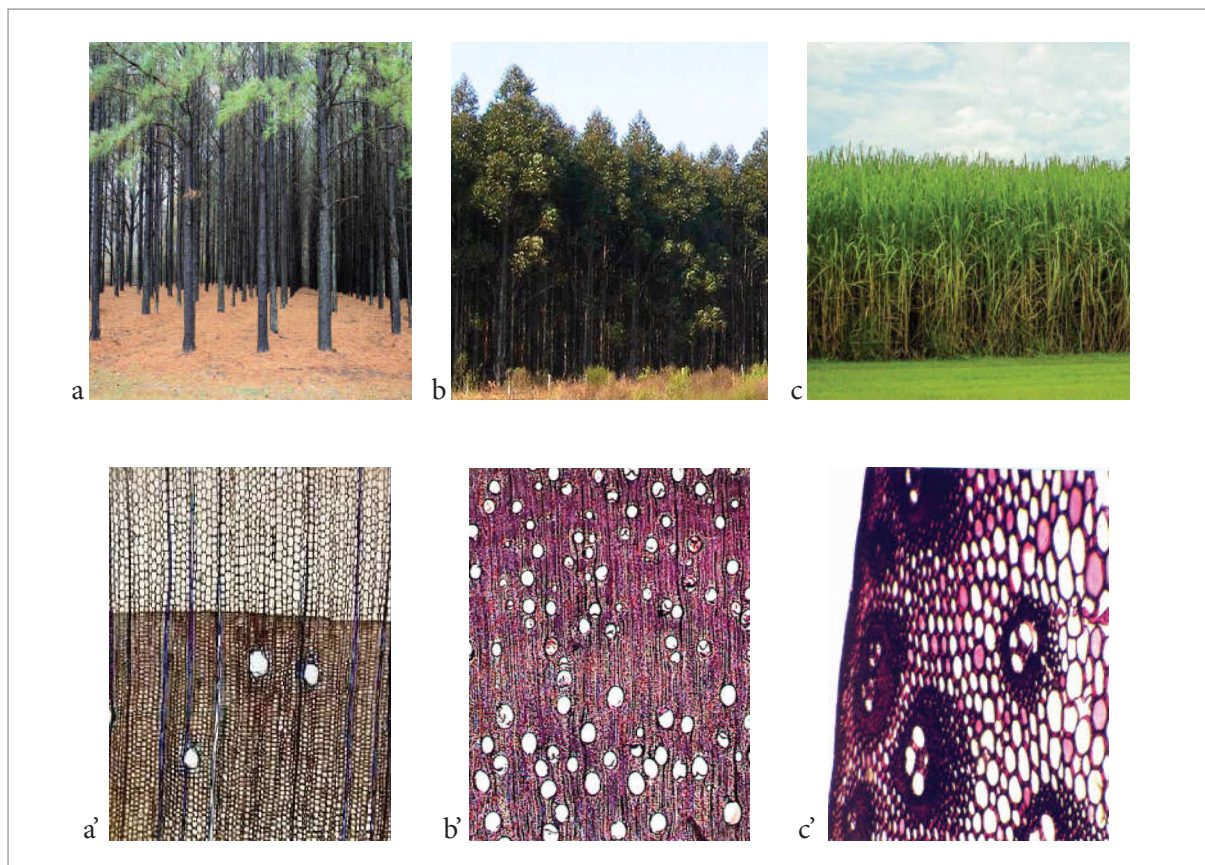


Figura 1. Aspecto de:
a. Coníferas¹. b. Latifoliadas². c. Cañas y gramíneas³. Microestructura de: a'. Pino⁴. b'. Eucalyptus⁵. c'. Caña de azúcar⁶

1 Licensed under the Creative Commons CC-BY-2.0 (etiquetada para reutilización).

2 Foto propia.

3 <https://pxhere.com/es/photo/937914> (etiquetada como gratis para uso personal y comercial).

4 Foto propiedad del PROCYP.

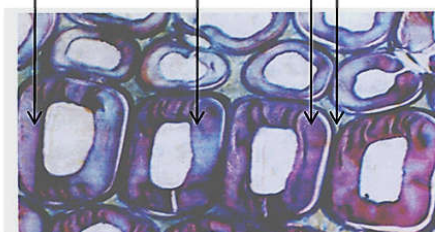
5 Foto propiedad del PROCYP.

6 Foto propiedad del PROCYP.

Tabla 1: Composición química porcentual aproximada de coníferas, latifoliadas, cañas y gramíneas (sintetizado de (2-6))⁷

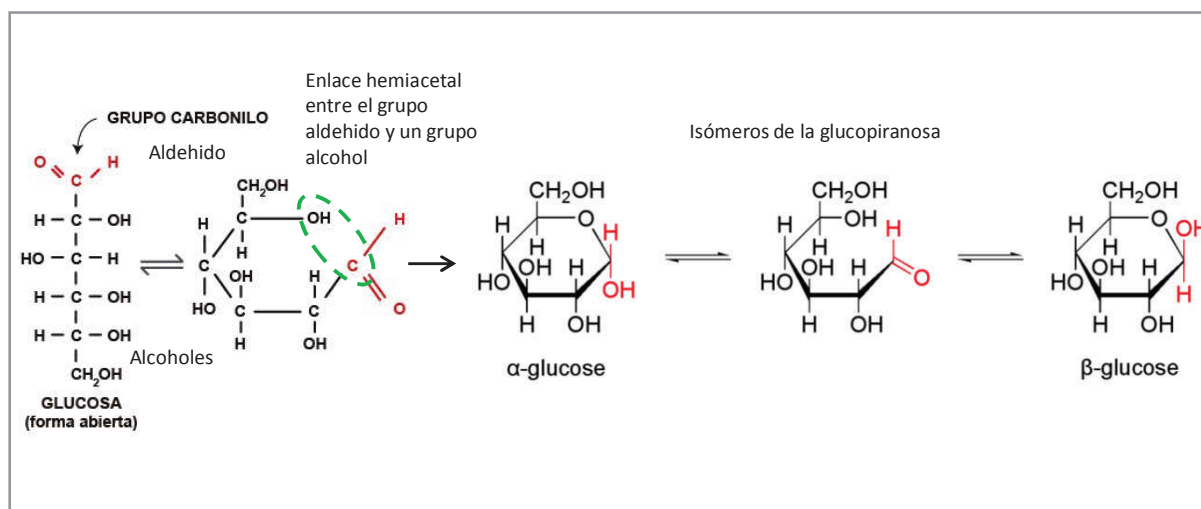
Componente	Latifoliadas	Coníferas	Bagazo de caña
Celulosa	40-50	45-50	45-58
Hemicelulosas	17-35	25-35	19-32
Lignina	18-25	25-35	18-28
Extractivos (etanol)	1-5	3-8	-
Cenizas	0,4-0,8	0,2-0,5	2-4

celulosa hemicelulosas lignina otros



Celulosa

La celulosa es un polímero lineal de unidades β (1-4) D-glucopiranosas. La glucosa es el monosacárido más abundante en la naturaleza. Es una aldohexosa, es decir, un azúcar de seis carbonos con un grupo aldehído terminal. En realidad, la glucosa se encuentra como glucopiranosas, en la cual el grupo carbonilo (C1) está combinado con el grupo hidroxilo de C5 formando un hemiacetal cíclico. Un hemiacetal resulta de la reacción entre un aldehído y un alcohol. Se forma un anillo de 6 átomos (piranosido) y se produce una reorganización de los átomos. El C1 (anomérico) determina la formación de isómeros, según sea la posición del nuevo grupo hidroxilo: en el α el grupo hidroxilo queda por debajo del plano de la molécula mientras que en el β el grupo hidroxilo queda por encima. Estos isómeros se denominan anomeros porque corresponden a un monosacárido de más de 5 átomos de carbono que ha desarrollado una unión hemiacetal (Figura 2).

**Figura 2. Formas moleculares de la glucosa. Glucopiranosas: anomeros α y β -D-Glucosa¹**

Los enlaces covalentes entre monosacáridos se producen por una condensación (pérdida de una molécula de agua) y se denominan enlaces glucosídicos (Figura 3.a). Siempre implican al aldehído del carbono anomérico y un hidroxilo de otro monosacárido. Se considera que la unidad monomérica de

⁷ Corte de pino. Foto propia PROCYP.

⁸ Todas las figuras de este subtítulo combinan esquemas de internet etiquetados para reutilización (disponible bajo la licencia CC BY-SA 3.0).

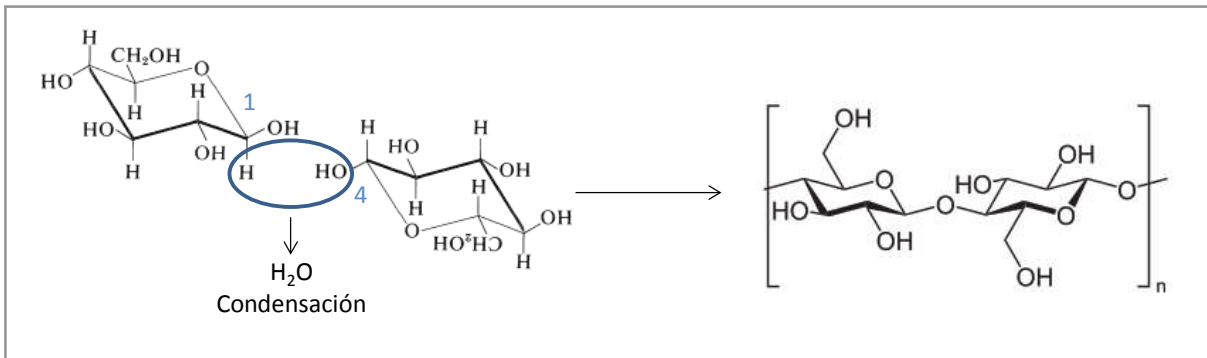


Figura 3. a. Enlace glucosídico b. Configuración estérica de la celobiosa

la celulosa es la Celobiosa, formada por dos unidades de β-D-Glucosa unidas mediante una unión β glucosídica (Figura 3.b), (2-9).

El resultado de estos enlaces dependerá del tipo de glucosa (Figura 4). La amilosa es una cadena lineal de unidades de α-D-glucosa unidas por enlaces α-1,4-glicosídicos. Debido a los enlaces de hidrógeno, la amilosa adquiere una estructura en espiral. Por el contrario, la celulosa es una cadena lineal de unidades de celobiosa unidas por enlaces β-1,4-glicosídicos. El número promedio de unidades glucosa en una molécula de celulosa es de aproximadamente 3.000 a 10.000.

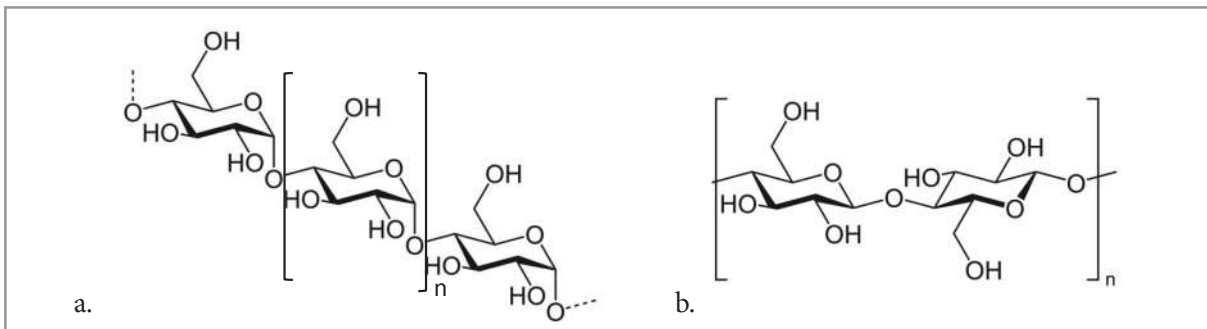


Figura 4. a. Amilosa: enlaces α glucosídico. b. Celulosa: enlaces β glucosídico (1-4-β-d-anhidroglucopiranos)

La linealidad extrema de las cadenas de celulosa permite una gran cantidad de enlaces de hidrógeno entre OH de cadenas adyacentes (Figura 5). La estructura cristalina de la celulosa es la causa de recalitrancia de la biomasa. La cristalinidad se debe a la red de enlaces H entre y dentro de las cadenas.

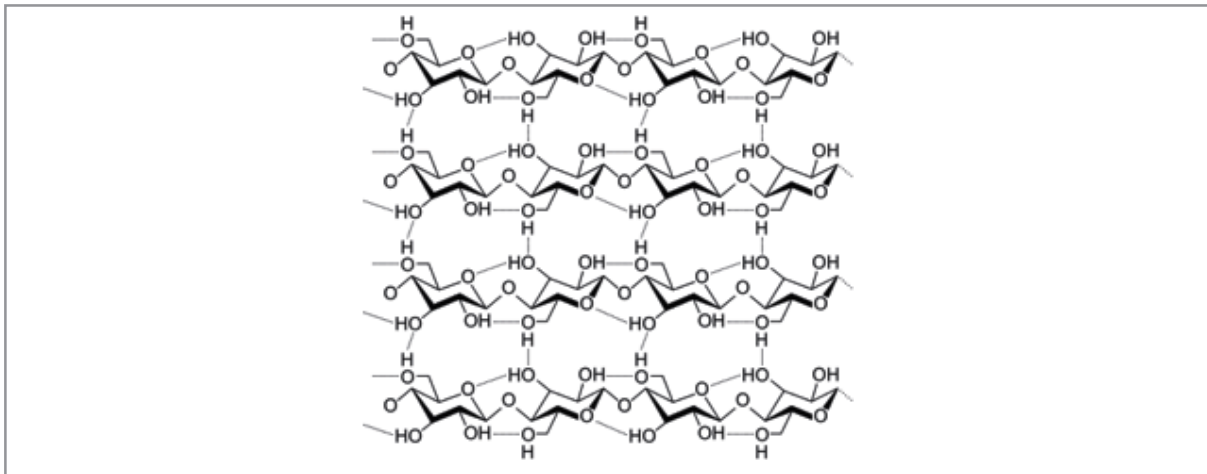


Figura 5. Cadenas de celulosa unidas mediante enlaces de hidrógeno

Hemicelulosas

Mientras que la celulosa es un homopolímero compuesto únicamente por glucosa, las hemicelulosas son heteropolímeros lineales y ramificados formados principalmente por cinco azúcares monoméricos, a saber, D-glucosa, D-manosa, D-galactosa, D-xilosa y L-arabinosa que pueden presentar sustituyentes. Las hexosas predominan en las coníferas mientras que las pentosas predominan en las latifoliadas (Figura 6).

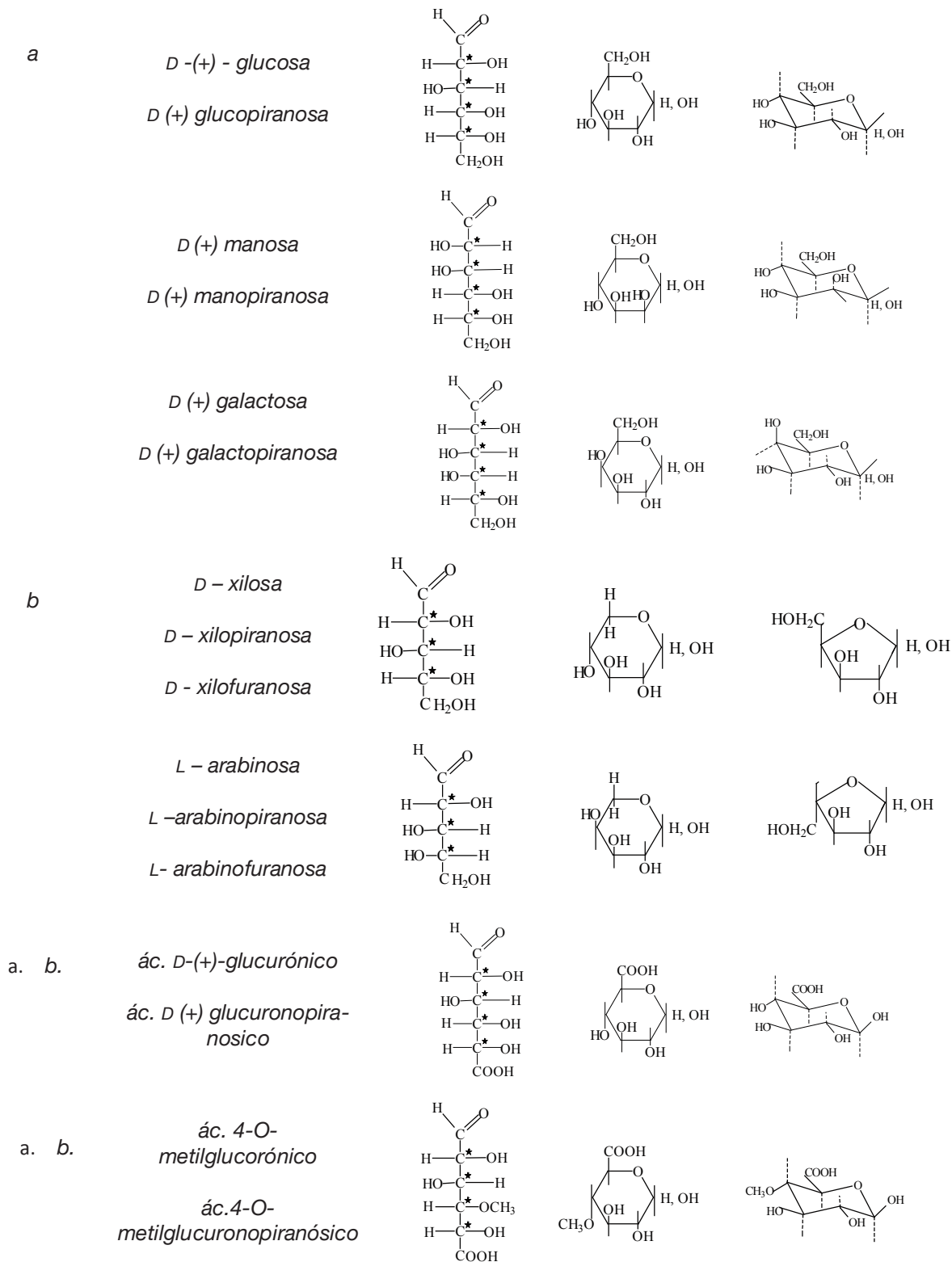


Figura 6. Azúcares y ácidos presentes en hemicelulosas de: a. Coníferas. b. Latifoliadas

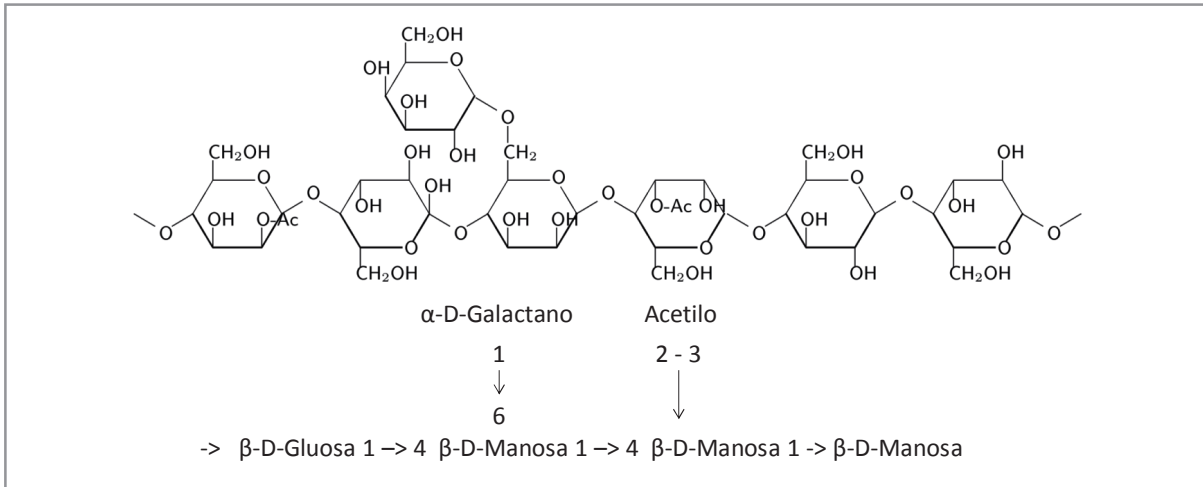


Figura 7. Estructura principal de los Galactoglucomanos

La glucosa forma parte de los glucomanosos y xiloglucanos; la D-manosa de los glucomanosos; la D-xilosa de los xilanos y xiloglucanos; la D-galactosa de los glucomanosos, y galactanos; la L-arabinosa de los xilanos y los ácidos O-metil-D glucurónicos de los xilanos. Los principales tipos de hemicelulosas en las coníferas son galactoglucomanosos, arabinoglucuronoxilanos y arabinogalactanos, mientras que en las latifoliadas y gramíneas son glucuronoxilanos y glucomanosos, así como galactoglucomanosos, arabinoxilanos y glucuronoarabinoxilanos (Figura 7).

Las diferencias entre la celulosa y las hemicelulosas se sintetizan en la Tabla 2.

Lignina

La lignina es un polímero amorfo, aromático, insoluble en agua, heterogéneo, tridimensional y reticulado. Se considera que está formada por copolímeros aleatorios derivados de alcoholes insaturados de fenilpropano (Figura 8).

Tabla 2: Diferencias entre hemicelulosas y celulosa

	Grado de polimerización	Ramificaciones	Heterogeneidad	Estructura
Celulosa	1.000-15.000	No	Solo glucosa	Cristalina
Hemicelulosas	200-300	Si	Varios sacáridos	Amorfa

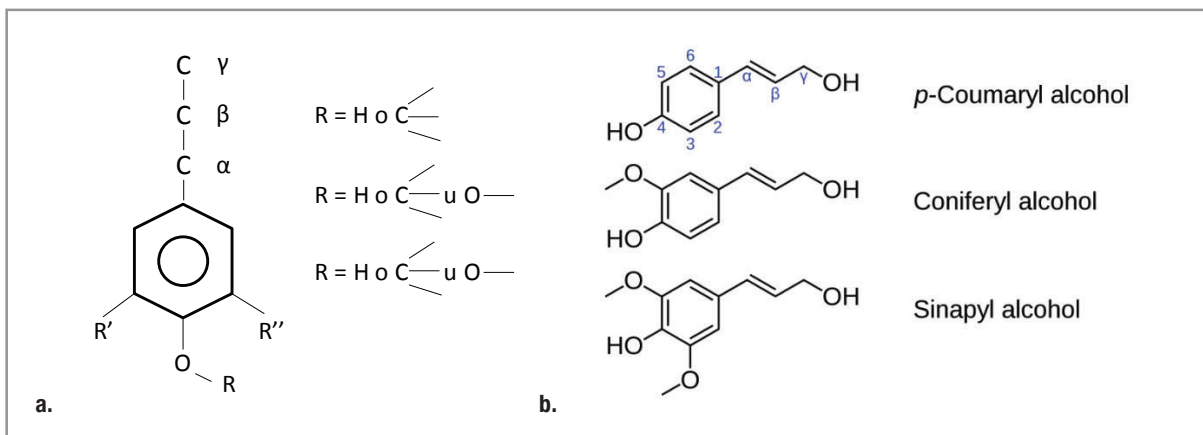


Figura 8: Lignina. a. Unidad estructural. b. Unidades fenilpropano precursoras de las ligninas de cañas y gramíneas, coníferas y latifoliadas (en ese orden).

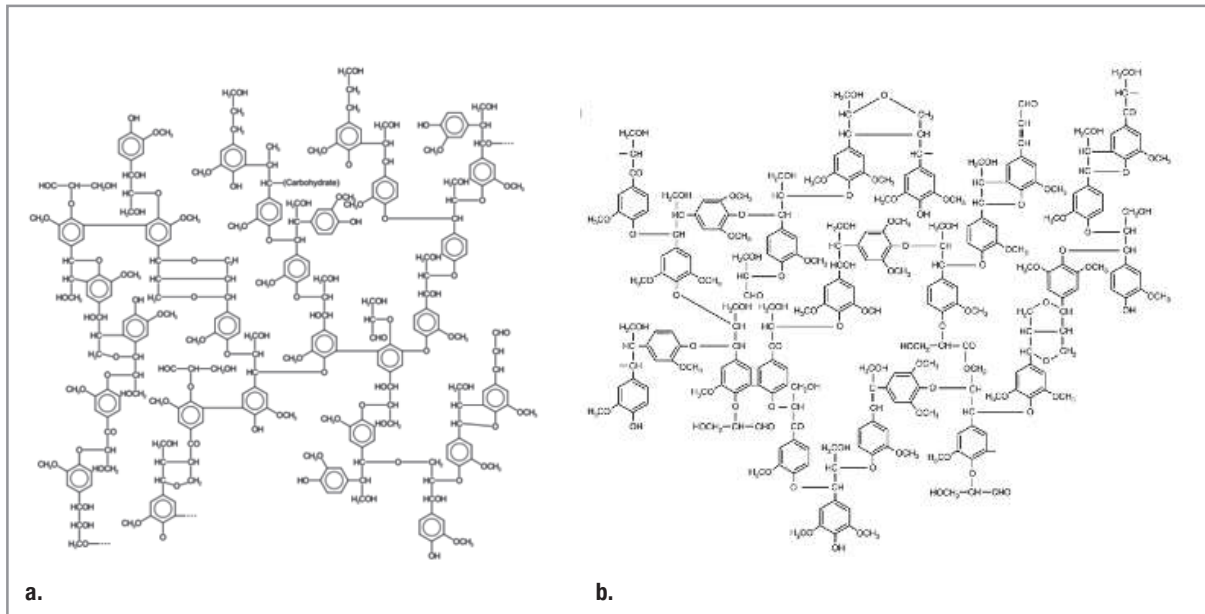


Figura 9. Estructura simplificada de la lignina de: a. Coníferas. b. Latifoliadas.

Las unidades fenilpropanoides están unidas por más de diez tipos diferentes de enlaces de éter de arilo y carbono-carbono. Además de los grupos metoxilo, la lignina tiene otros grupos funcionales, que incluyen fenil hidroxilo, alcohol bencílico y carbonilo. Además de mantener unidas a las fibras, la función de esta red es proporcionar un material compuesto mecánicamente fuerte. La lignina se puede describir más exactamente como una macromolécula que como un polímero ya que no está compuesta de unidades que se repiten (Figura 9), (6, 10).

Las hemicelulosas y la lignina se unen en forma covalente, y esta unión proporciona una resistencia adicional a los materiales lignocelulósicos naturales (complejos lignina-carbohidratos), como se representa en la Figura 10.

Información detallada acerca de la química de materiales lignocelulósicos puede encontrarse en las referencias (2-10).

Ultraestructura y topoquímica de la pared de las fibras

Los árboles y cañas pueden considerarse materiales lignocelulósicos compuestos, formados por una estructura celulósica embebida en hemicelulosas y lignina. La distribución de estos componentes

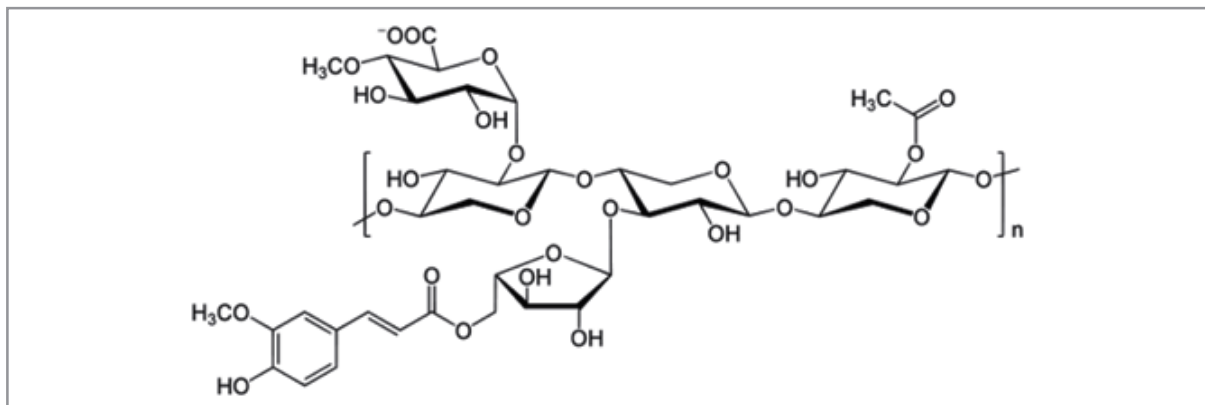


Figura 10. Representación de la unión lignina-carbohidratos.

en la pared fibrosa es de gran importancia ya que afecta la reactividad, la degradación y las propiedades físicas y mecánicas de la madera (1). Las interacciones de los compuestos en la madera se producen en varios niveles, desde la relación entre los compuestos cristalino y amorfos en la fibrila, la estructura en capas de diferente composición química de la pared celular, entre las paredes celulares de células vecinas, por las posibles diferencias de orientación de la estructura celulósica, entre diferentes tipos de tejido y en el tejido de diferentes edades dentro de una misma planta (11).

La forma en que se organiza la celulosa en las paredes celulares ha sido objeto de investigación y controversia desde hace muchos años. Gracias a la aparición de equipamiento de alta tecnología, se ha logrado una mejor identificación de las estructuras y mediciones más exactas, pero la polémica continúa. La diferencia en dimensiones reportadas por los distintos autores depende principalmente de la materia prima, ya que la celulosa presenta diferencias en las diferentes especies. Por ejemplo, no tienen la misma proporción de celulosa cristalina y paracristalina. Otra diferencia surge de los equipos de medición (12). Sin embargo, hay un cierto consenso en algunos aspectos básicos que se describen a continuación.

La cristalinidad de la celulosa permite la formación de fibrilas poliméricas estables denominadas por algunos autores **fibrilas elementales**. Las fibrilas elementales son arreglos cristalinos por asociación de las moléculas de celulosa en láminas apiladas. Están formadas por aproximadamente 40 moléculas de celulosa cada una, siendo los diámetros de sus unidades básicas de 2 a 4 nm (13, 14). Entre secciones cristalinas se encuentran regiones menos ordenadas, denominadas paracristalinas o amorfas (Figura 11).

Las fibrilas elementales se reagrupan en sistemas mayores denominados microfibrilas, formadas por varias fibrilas elementales totalmente cristalinas entre las cuales se encuentran las cadenas menos regulares (regiones paracristalinas). Como las zonas no cristalinas están dispuestas arbitrariamente, las propiedades de las microfibrilas no son uniformes (las regiones amorfas reducen su resistencia mecánica). Las microfibrilas son consideradas la unidad estructural básica de la celulosa. Los diámetros son muy variables dependiendo de la fuente de celulosa y la forma de medición, variando en la madera entre 4 y 5 nm (dispersión de rayos X) o entre 10 y 30 nm (microscopía electrónica de transmisión). Pueden considerarse como hilos de celulosa de hasta 5 µm de longitud que comprenden hasta 20 fibrilas

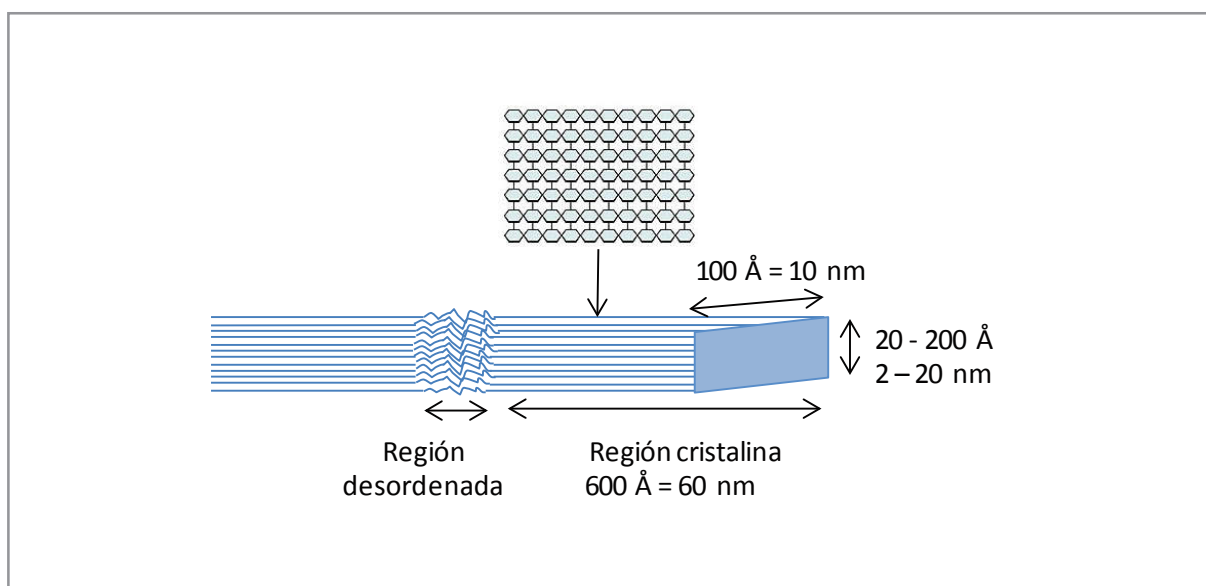


Figura 11: Fibrila elemental⁹

9. Todos los esquemas correspondientes a este subtítulo son de elaboración propia, salvo que se especifique otra cosa.

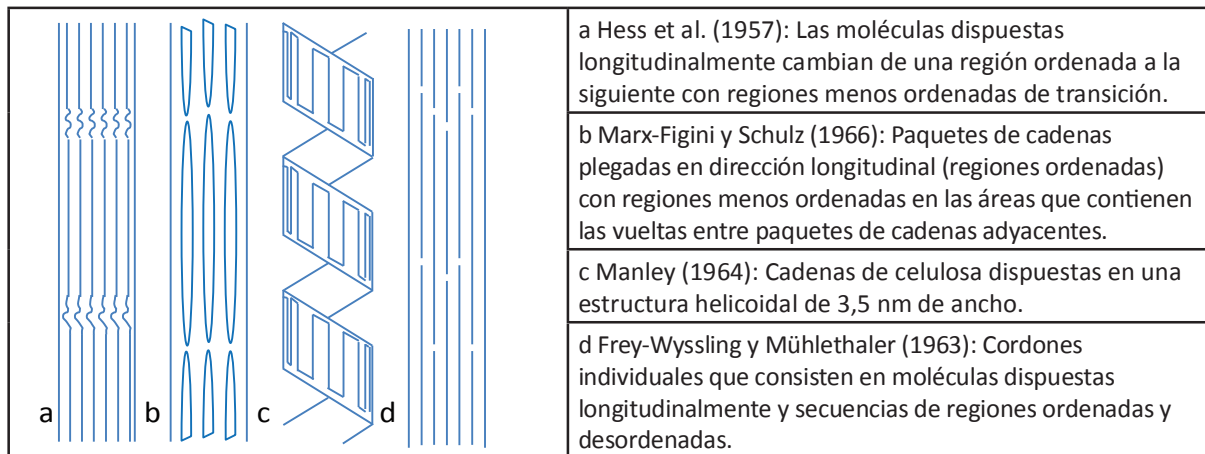


Figura 12. Modelos idealizados de microfibrilas (Adaptado de (15)).

elementales. Presentan una estructura de cinta plana con una dimensión transversal cuatro veces mayor que la otra. Diferentes autores han representado modelos idealizados de microfibrilas (Figura 13), (15).

Las microfibrilas se unen en macrofibrilas (visibles con microscopio óptico), que se estructuran formando la red tridimensional que conforma las paredes celulares. Las macrofibrilas se mantienen unidas mediante otros componentes químicos, como son las macromoléculas de hemicelulosas y pectinas. Estas sustancias pegan toda la estructura en capas de fibras (Figura 13). El ancho de estas estructuras medido por AFM (microscopio de fuerza atómica) es de 0.45 a 0.82 μm (450 a 820 nm), (16).

La delaminación de la pared de las fibras por medios mecánicos evidencia la presencia de capas (17). Las fibras se encuentran unidas por la denominada **Lámina media** (LM), amorfa, formada casi enteramente de lignina y hemicelulosas. El punto de unión entre 4 fibras se denomina “*Corner*”. La pared celular está formada por una estructura en capas, en la que se diferencian tres paredes: **Pared primaria** P (una sola capa), **Pared secundaria** compuesta por 2 o 3 capas, denominadas S_1 , S_2 , S_3 y eventualmente,

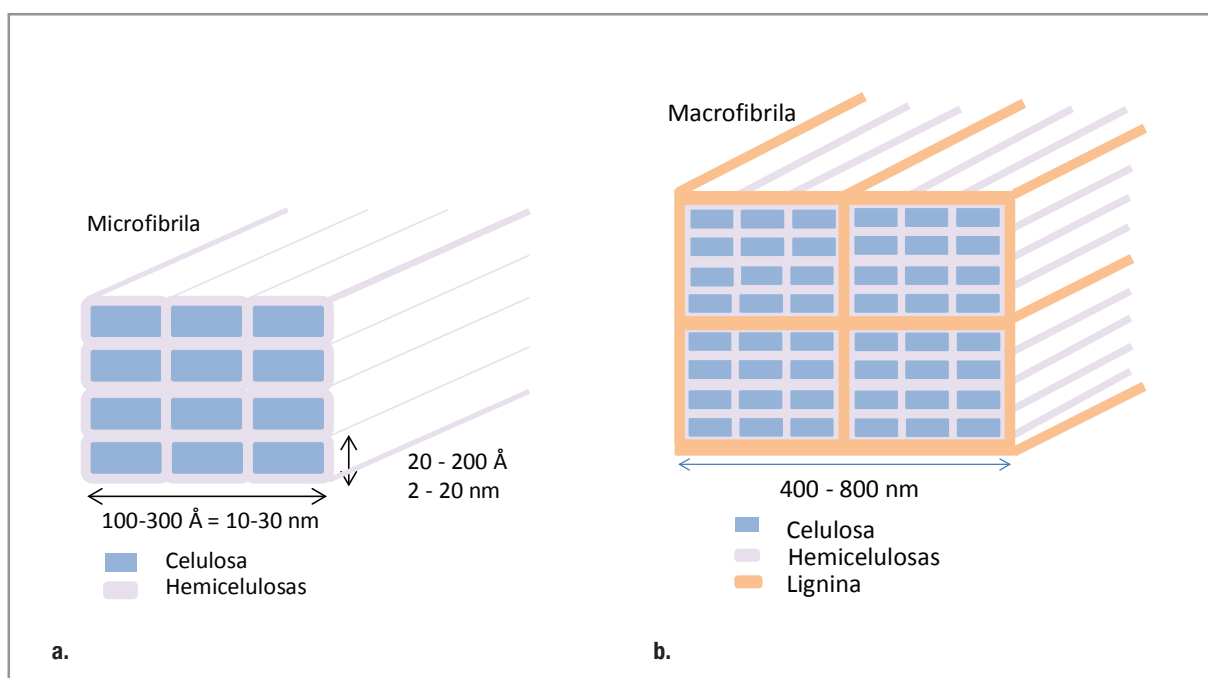


Figura 13: Topoquímica de la pared celular

Pared terciaria T (Figura 14.b.). A su vez, En esta disposición multicapa, las microfibrilas de celulosa en orientación S (hacia la izquierda) o Z (hacia la derecha) tienen una disposición helicoidal a lo largo del eje de la fibra (Figura 14.a.), (18).

La pared P se suele catalogar como amorfa, ya que está compuesta de microfibrilas de celulosa desordenadas (en cantidad muy limitada) de hemicelulosas y proteínas. Las fibrilas celulósicas están arregladas en delgadas capas entrecruzadas (Figura 14. b.).

La pared secundaria (S) es mucho más gruesa que la primaria y la mayor parte de la pared. Su matriz fibrilar está fuertemente orientada, interpenetrada por los elementos constituyentes no celulósicos (hemicelulosas y lignina), lo que la vuelve rígida y resistente a la compresión. La disposición estructural de las microfibrilas de celulosa le confiere otras cualidades mecánicas, como su baja elasticidad y gran tenacidad (resistencia a la tracción). La capa S1 posee una gran pendiente helicoidal de las fibrilas. Presenta varias láminas de hélices opuestas, viéndose como un sistema cruzado. Es la capa de la pared secundaria que posee el mayor porcentaje de lignina y le confiere a la fibra resistencia a la compresión según su eje. La S2 es la capa más gruesa (aproximadamente 90% del total de la pared celular). Las fibrilas se encuentran orientadas en un ángulo menor con respecto a la vertical, por lo que proporciona a la fibra la resistencia a la tracción en sentido longitudinal (Figura 14. b.). La capa S3 es más delgada que la S1 y tiene una estructura fibrilar horizontal.

La pared terciaria (T) posee una orientación fibrilar con gran ángulo de hélice, pero no en forma estrictamente paralela. Está formada por cierta cantidad de celulosa y sustancias pépticas. Su elevada concentración de sustancias no estructurales le da un aspecto verrugoso (Figura 14. b.).

Una representación de la estructura de capas se muestra en la Figura 14.c. La figura 15 muestra a las macrofibrilas de celulosa en la pared secundaria S₂ de una fibra de pulpa termomecánica, expuestas por arrancamiento de la pared primaria y la S₁ (19).

Considerando la distribución de los componentes de la pared de la fibra, puede decirse que la lignina presenta su máxima concentración en la lámina media y mínima concentración en la capa S3 de la pared S, mientras que la capa S2 posee la mayor cantidad, debido a que la pared secundaria posee alrededor

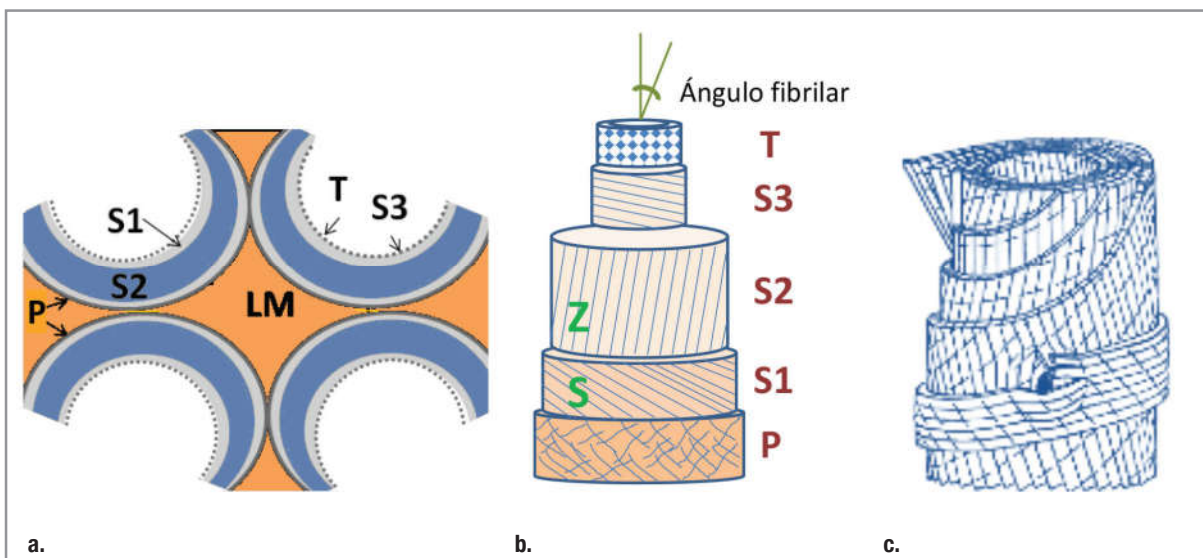


Figura 14.a. Capas de la pared celular. b. Ángulo y orientación helicoidal de las macrofibrilas. c. Representación de la estructura en capas de la pared fibrosa¹⁰

10. <https://www.flickr.com/photos/internetarchivebookimages/20662068796/> (etiquetada para reutilización).

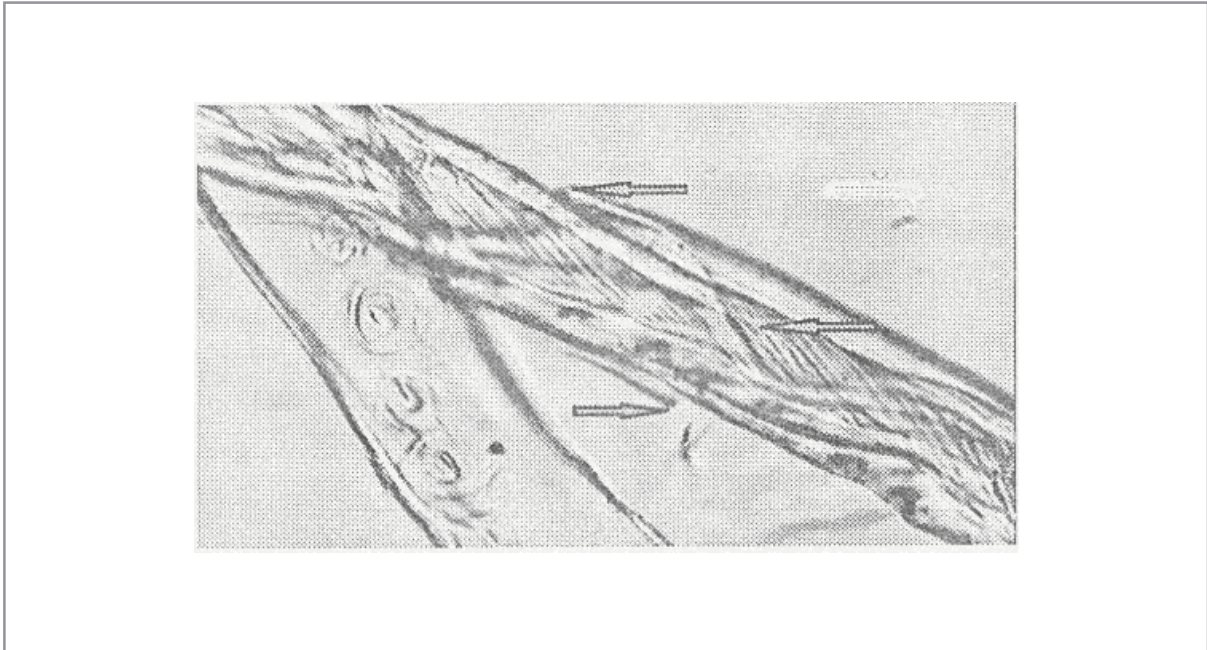


Figura 15. Macrofibrilas de celulosa en la pared de la fibra en una pulpa termomecánica (19).

de 10 veces el espesor (5μ o más) que la lámina media ($0,5\mu$). La lámina media no contiene celulosa. La mayor concentración de celulosa se encuentra en la capa S3 de la pared S, pero la mayor cantidad en la capa S2. El mayor tenor de hemicelulosas se ubica en la capa S3 y la pared T (Figura 16), (20).

Se han reportado varios modelos del arreglo ultraestructural de la pared de las fibras, como los de Kerr y Goring (1975), en que las microfibrilas forman laminillas interrumpidas e incrustadas en una matriz de lignina y hemicelulosas; el de Fengel y Wegener (1984), en que las fibrilas elementales están rodeadas de monocapas de hemicelulosas y macrofibrilas encerradas por hemicelulosas y lignina. El

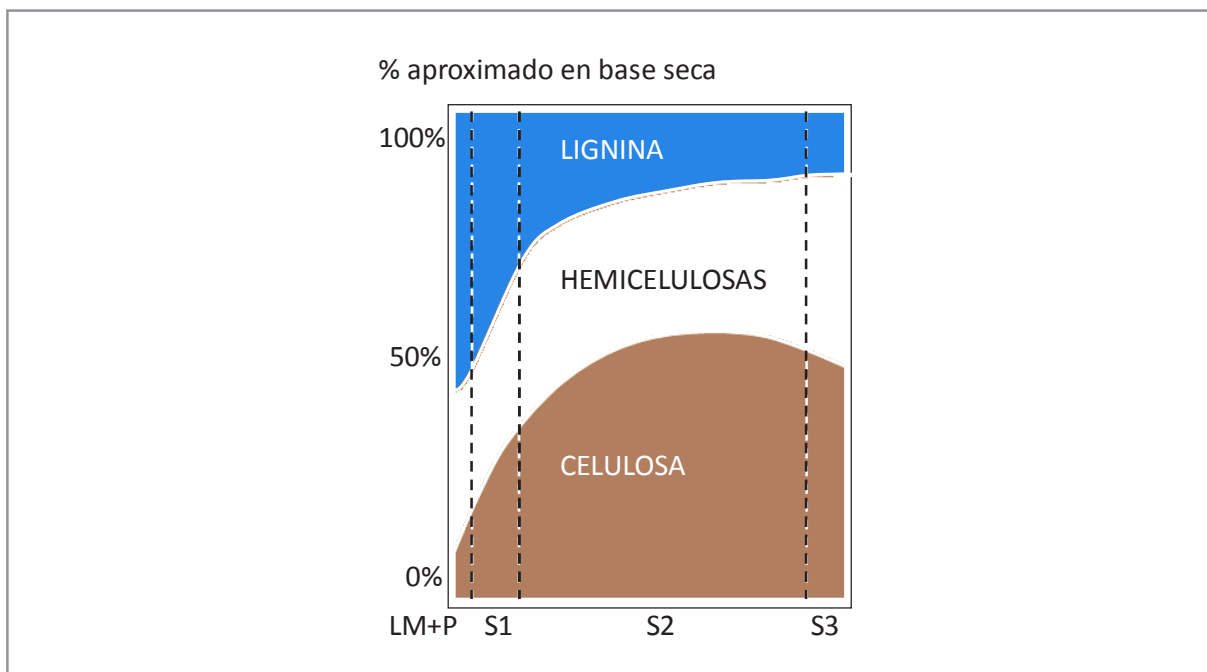


Figura 16. Distribución de los principales constituyentes químicos en las capas de la pared celular de coníferas (adaptado de (20))

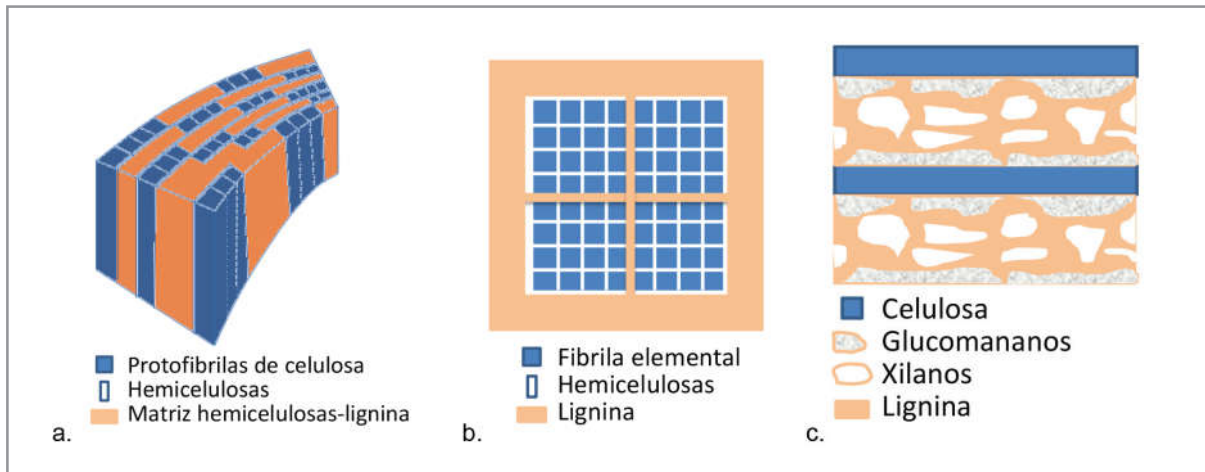


Figura 17. Modelos del arreglo ultraestructural de la pared celular. a. Kerr y Goring (1975). b. Fengel y Wegener (1984). c. Salmén y Olsson (1998). Adaptado de (4, 18, 21).

último, correspondiente a Salmén y Olsson (1998), plantea que los glucomanos están estrechamente relacionados con la celulosa y los xilanos con la lignina (17, 19), (Figura 17).

En síntesis, la celulosa está compuesta de cadenas de glucosa formando haces de fibrilas elementales de 36 moléculas de celulosa alineadas en paralelo de 3-10 nm de ancho, 1,5-5 nm de espesor y 1.5-5.0 micras largo. Las fibrilas se agregan en microfibrilas de 5-50 nm de ancho, visibles con microscopio electrónico. Las microfibrilas pueden agregarse en macrofibrilas organizadas concéntricamente en las capas de la pared celular de la madera, visibles con microscopio óptico. Las hemicelulosas son amorfas, están asociadas a la celulosa y orientadas a lo largo de la fibra. La lignina es amorfa e isotrópica e incrusta a las hemicelulosas y a la celulosa (Figura 18).

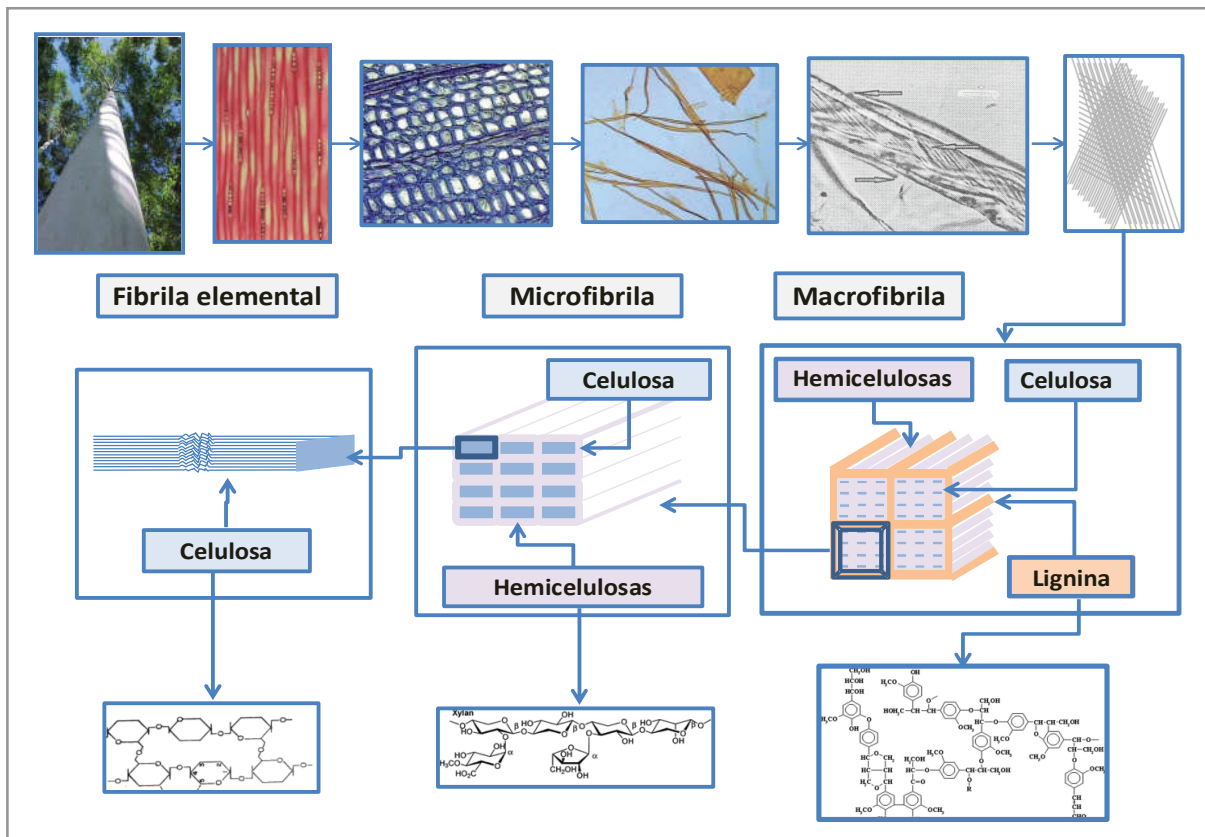


Figura 18. Síntesis de la ultraestructura y topoquímica de las fibras.

Identificación de estructuras en materiales lignocelulósicos

En la ciencia de los materiales las estructuras celulósicas han sido descubiertas recientemente. Dado que los tratamientos químicos y sobre todo, los mecánicos, no separan estructuras puras, hablamos de materiales denominados celulosa nanocristalina (CNC), celulosa nanofibrilada (CNF) y celulosa microfibrilada (CMF), (22). Por ese motivo sus nombres difieren de la nomenclatura tradicional de la biología. Sin embargo, existen en cada uno de esos materiales estructuras preponderantes que pueden asimilarse a los elementos estructurales de las fibras.

De acuerdo con el tratamiento que se aplica a la materia prima pueden obtenerse diferentes estructuras. Por ejemplo, los “*Wiskers*” (bigotes) o **nanocristales de celulosa** se obtienen por hidrólisis con ácido concentrado. Las dimensiones de los nanocristales varían entre 200-400 nm de longitud y menos de 10 nm de ancho. Otros autores con diferentes técnicas determinaron dimensiones de 100-300 nm de longitud y 10-15 nm de ancho (23-27).

Como se mencionó, las cadenas de celulosa se organizan alternando regiones cristalinas interrumpidas por zonas desordenadas. Los denominados nanocristales son cristalitas sin defectos (o casi sin defectos). Es decir que los nanocristales se corresponderían a las regiones cristalinas de las fibrilas elementales (Figura 19), (27).

Si se aplica a una pulpa celulósica blanqueada un tratamiento de oxidación con hipoclorito de sodio y bromuro de sodio catalizado con TEMPO (2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-yl)oxyl) seguido de una acción mecánica intensa, se separarán partículas de tamaño nanométrico con zonas cristalinas y amorfas y algo de hemicelulosas, denominadas celulosa nanofibrilada (CNF) o nanocelulosa (Figura 20), (28).

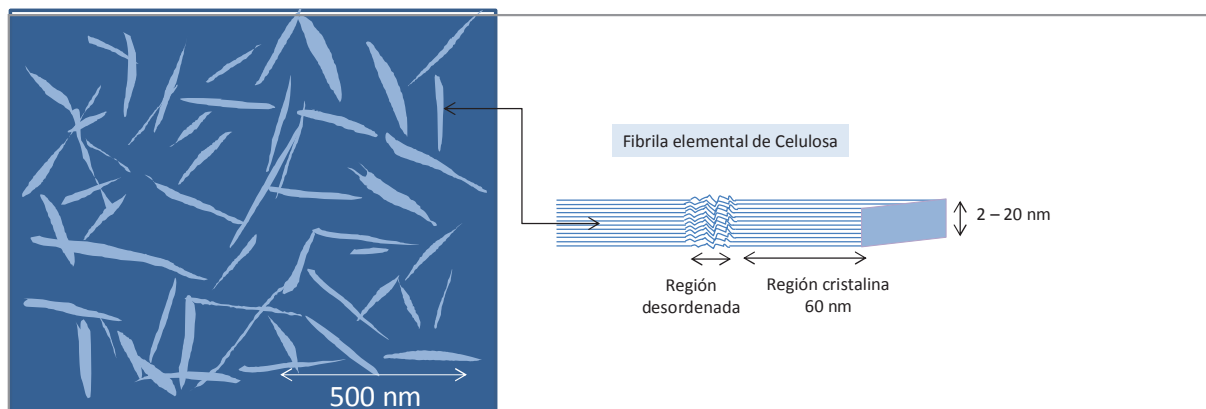


Figura 19: Wiskers de celulosa de 5-15 nm de ancho por 75-195 nm de largo (adaptado de (27)) y fibrilas elementales de celulosa.

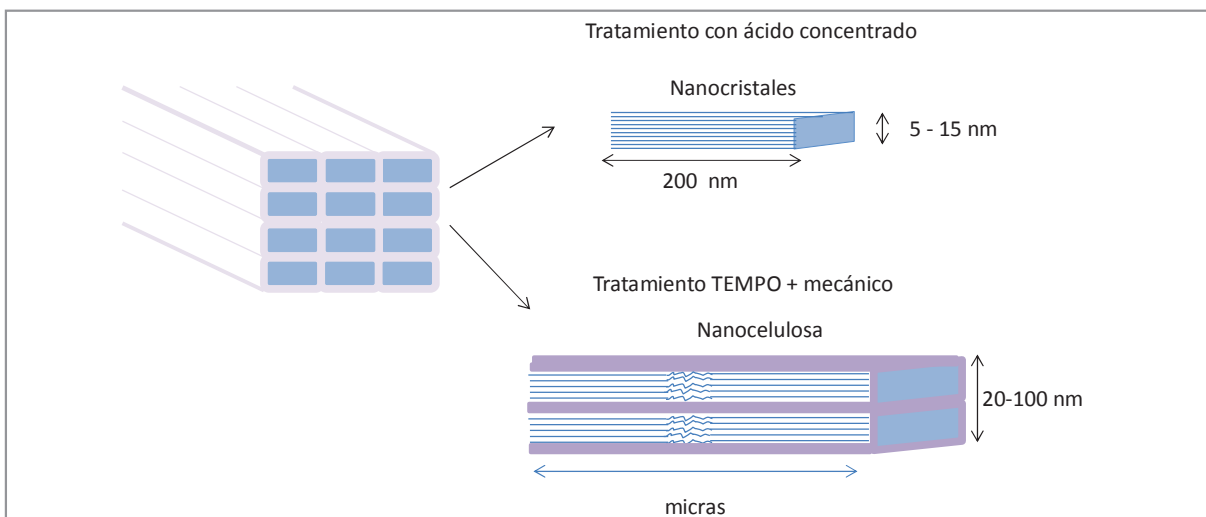


Figura 20: Obtención de nanocristales de celulosa y de celulosa nanofibrilada.

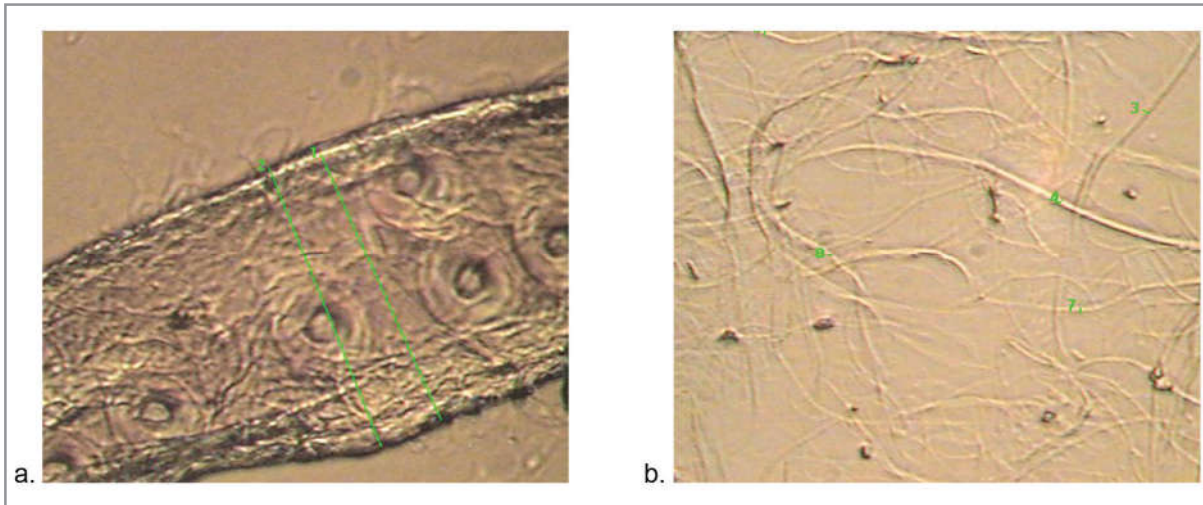


Figura 21: a. Traqueida de pino (40x), ancho: 60 µm. b. Celulosa microfibrilada de pulpa blanqueada de pino con tratamiento mecánica (40x), partículas más anchas: 300-600 nm¹¹

El material denominado CNF presenta anchos entre 20 y 100 nm y longitudes de varias decenas de micrómetros. Algunos autores les llaman simplemente “fibrilas” (27). Sin embargo, como la definición de microfibrila es anterior al concepto de estructuras de tamaño nanométrico, en botánica se denominan microfibrilas a estructuras de 5-50 nm de ancho en vez de nanofibrilas. Actualmente las estructuras con dimensiones < 100 nm se consideran nanomateriales (28-30).

Finalmente, la celulosa microfibrilada (CMF) se corresponde mejor al concepto de macrofibrilas. En general se obtiene por tratamiento mecánico de una pulpa blanqueada (casi totalmente deslignificada), pero también puede obtenerse de una pulpa no blanqueada o semiblanqueada, en cuyo caso se denomina lignocelulosa microfibrilada (LCMF). La CMF está compuesta por partículas tipo cinta, con una distribución de diámetros dada por efecto de la acción mecánica, que no superan los 1000 nm (16). La figura 21 muestra la diferencia de tamaños entre el ancho de una traqueida y las cintas de CMF vistas con microscopio óptico. Las de mayor tamaño miden 300-600 nm. Vistas al microscopio electrónico es evidente su aspecto acintado y su gran longitud, consistente con una macrofibrila “desenrollada” de la pared fibrosa (Figura 22).

Un resumen de las estructuras y nomenclatura se presenta en la Figura 21.

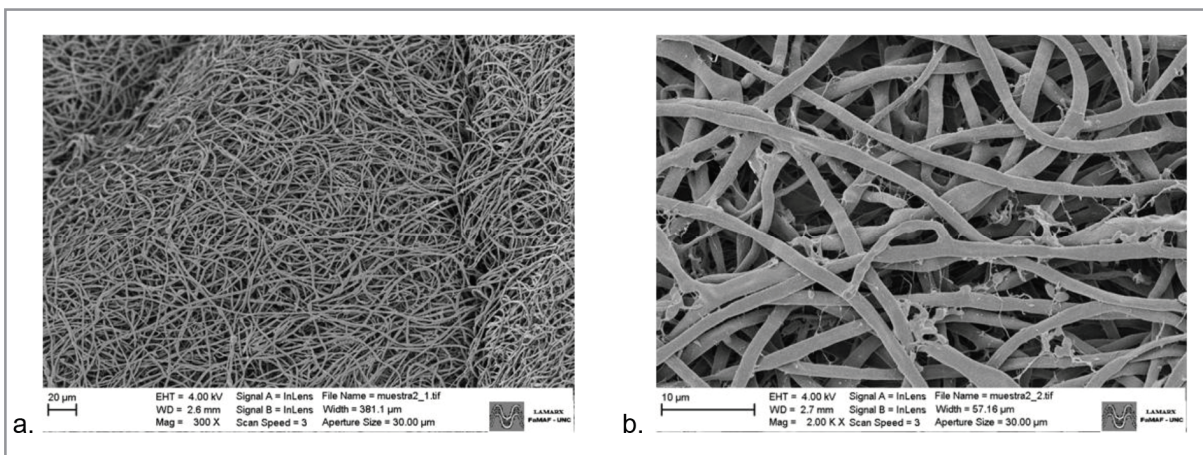


Figura 22. Celulosa microfibrilada obtenida por tratamiento mecánico de una pulpa a la soda de Moringa oleifera¹²

¹¹ Fotos propiedad del PROCYP.

¹² Fotos propiedad del PROCYP.

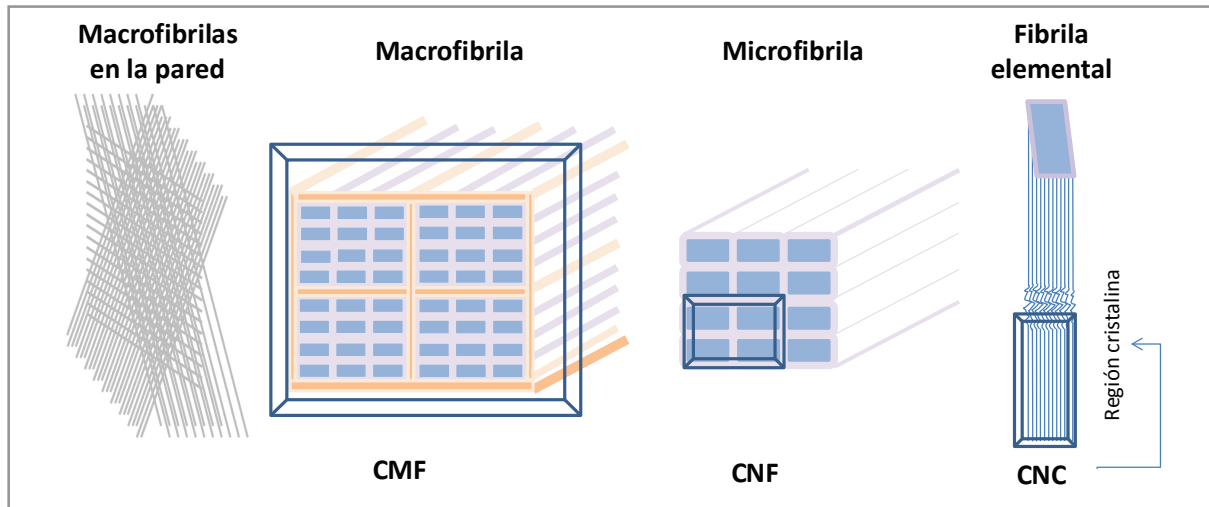


Figura 21. Resumen de las estructuras y nomenclatura de la celulosa.

Conclusiones

A lo largo del capítulo se ha repasado la forma en que se va formando la fibra celulósica a partir de sus componentes químicos básicos, y posteriormente la forma en que se van desestructurando las fibras para llegar a los materiales conocidos como nanocrisales, celulosa nanofibrilada y celulosa microfibrilada.

Pese a que los tratamientos químicos y físicos a los que se sometan las fibras son importantes en la definición del tamaño final de las partículas, un conocimiento de la ultraestructura, cristalinidad de la celulosa, proporciones de los diferentes compuestos químicos y su distribución en la pared de la misma es fundamental para conocer las dimensiones que podrían obtenerse a partir de cada materia prima.

Referencias

1. Area, M.C., Popa, V. Wood Fibres for Papermaking. Publisher: Smithers Pira Limited, Shrewsbury Road, Shawbury, Shropshire, SY4 4NR, UK. 120 pp. 2014. ISBN: 978-1-90903-086-2 (hardback), 978-1-90903-087-9 (ebook).
2. Wise L. in Wood chemistry, Reinhold Publishing Co., New York, NY, USA, 1946.
3. Pettersen R.C., The Chemical Composition of Wood in The Chemistry of Solid Wood. May 5, 1984, 57-126. DOI:10.1021/ba-1984-0207.ch002
4. Fengel D., Wegener G., in Wood - Chemistry, Ultrastructure, Reactions, Walter de Gruyter, Berlin, Germany, 1989.
5. Lewin M., Goldstein I., in Wood Structure and Composition, Marcel Dekker, New York, NY, USA, 1991.
6. Sjöström, E., Wood Chemistry, Fundamentals and Applications, 2nd Edition, Academic Press, Inc., 1993.
7. Hon N-S., Shiraishi N., in Wood Cellulosic and Chemistry, Marcel Dekker, Inc., New York, NY, USA, 2001.

8. Henriksson, G., Lennholm, H. Chemistry, in Pulp and Paper Chemistry and Technology Vol 1 - 1st Edition. Ek, M., Gellerstedt, G., Henriksson, G. Walter de Gruyter, 2009.
9. Arthur Jr. J.C., Cellulose Chemistry and Technology, Ed. 4. Structures of Native and Regenerated Celluloses. John Blackwell, Francis J. Kolpak, and Kennecorwin H. Gardner. American Chemical Society, 1977.
10. Le Floch, A., Jourdes, M., Teissedre, P.-L., Polysaccharides and lignin from oak wood used in cooperage: Composition, interest, assays: A review, In Carbohydrate Research, Volume 417, 2015, Pages 94-102, <https://doi.org/10.1016/j.carres.2015.07.003>
11. Schniewind, A.P., Berndt, H. (1991) The composite nature of wood. In: Lewin, M. and Goldstein, I.S., eds, Wood Structure and Composition. Marcel Dekker Inc., New York 1991. <https://doi.org/10.1002/prac.19923340821>
12. Berglund, L. Cellulose-Based Nanocomposites in Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites, Mohanty A.K., Misra, M., Drzal, L.T. Taylor and Francis, 2005.
13. Salmén, L. & Burgert, I. (2008). Cell wall features with regard to mechanical performance. A review COST Action E35 2004–2008: Wood machining – micromechanics and fracture. Holzforschung, 63(2), pp. 121-129. doi:10.1515/HF.2009.011
14. Zhou, Ch., Wu, Q. (2012). Recent Development in Applications of Cellulose Nanocrystals for Advanced Polymer-Based Nanocomposites by Novel Fabrication Strategies. DOI: 10.5772/48727
15. Zugenmaier, P., Crystalline Cellulose and Derivatives: Characterization and Structures. Springer Series in Wood Science. Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2008.
16. Paiva AT, Sequeira SM, Evtuguin DV, Kholkin AL, Portugal I: Nanoscale structure of cellulosic materials: challenges and opportunities for AFM. In Modern Research and Educational Topics in Microscopy. Edited by: Méndez-Vilas A, Díaz J. Badajoz: Formatex Research Center, Badajoz, Spain; 2007:726-733.
17. Clark, James d' A., "Pulp Technology and Treatment for Paper" Second Edition" Miller Freeman Publications, Inc. (1985). p. 135.
18. Daniel, G., Wood and fibre morphology. Ch. 3 in: in Ek, M., Gellerstedt, G., Henriksson, G. Pulp and Paper Chemistry and Technology Vol 1 - 1st Edition. Walter de Gruyter, 2009.
19. Area, M.C.; Lanouette, R.; Valade, J.L. "Caracterización de los efectos del refino sobre las fibras mediante el tratamiento de imágenes", Investigación y Técnica del Papel (España), N°130, pp.719-731, 1996. ISSN: 0368-0789
20. Salmén, L., Structure and properties of fibers in Ek, M., Gellerstedt, G., Henriksson, G. Pulp and Paper Chemistry and Technology Vol 3 - 1st Edition. Walter de Gruyter, 2009.
21. Neagu R. C., Gamstedt E. K., Bardage S.L., Lindstrom M (2006) Ultrastructural features affecting mechanical properties of wood fibres. Wood Mat Sci Eng 1(3-4):146-170.
22. Chinga-Carrasco: Cellulose fibres, nanofibrils and microfibrils: The morphological sequence of MFC components from a plant physiology and fibre technology point of view. Nanoscale Research Letters 2011 6:417. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-6-417>.
23. Bondeson D., Kvien I., Oksman K., Strategies for Preparation of Cellulose Whiskers from Microcrystalline Cellulose as Reinforcement in Nanocomposites, Cellulose Nanocomposites, 2006, 10-25, DOI:10.1021/bk-2006-0938.ch002

24. Tanem, B.S., Kvien I., van Helvoort A.T. J., Oksman K. Morphology of Cellulose and Its Nanocomposites in Cellulose Nanocomposites. 2006, 48-62. DOI:10.1021/bk-2006-0938.ch005
25. Bhat, A. H., Dasan, Y. K., Khan, I., Soleimani, H., Usmani, A. (2017). Application of nanocrystalline cellulose: Processing and biomedical applications. In Cellulose-Reinforced Nanofibre Composites: Production, Properties and Applications (pp. 215-240). Elsevier Inc. DOI: 10.1016/B978-0-08-100957-4.00009-7
26. Börjesson M., Westman, G., Crystalline Nanocellulose - Preparation, Modification, and Properties, Ch. 7 in "Cellulose - Fundamental Aspects and Current Trends" Poletto M., Ornaghi H.L. Jr. 2015, ISBN 978-953-51-2229-6
27. Thomas, S., Paul, S.A., Pothan, L.A., Deepa, B. Natural Fibres: Structure, Properties and Applications Chapter 1 in Cellulose Fibers: Bio- and Nano-Polymer Composites Green Chemistry and Technology. Susheel Kalia | B. S. Kaith | Inderjeet Kaur (Editors), DOI 10.1007/978-3-642-17370-7. # Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2011.
28. Zimmermann, T., Pöhler, E. Geiger, T., Schleuniger, J., Schwaller, P., Richter, K. Cellulose Fibrils: Isolation, Characterization, and Capability for Technical Applications in Cellulose Nanocomposites. 2006, 33-47. DOI:10.1021/bk-2006-0938.ch004
29. Spence, K., Habibi, Y., Dufresne, A., Nanocellulose-Based Composites, Ch.7 in: Cellulose Fibers: Bio- and Nano-Polymer Composites, Kalia, S., Kaith, B.S., Kaur, (Eds.). Springer, 2017.
30. Chakraborty, A., Sain, M., Kortschot, M. Cellulose Microfibers as Reinforcing Agents for Structural Materials. Ch 12. in Cellulose Nanocomposites. Processing, Characterization, and Properties. Oksman, K., Sain, M. (Eds.), 2006, American Chemical Society.