



Artículo

## **Aplicación y comparación de pretratamientos totalmente libres de cloro en residuos de piña (*Ananas comosus*) y zapote mamey (*Pouteria sapota*) para la obtención de carboximetilcelulosa**

Application and comparison of totally chlorine free pretreatments in waste of pineapple (*Ananas comosus*) and mamey sapote (*Pouteria sapota*) to obtain carboxymethylcellulose

José Manuel **Juárez Barrientos**<sup>1\*</sup>, Emmanuel de Jesús **Ramírez Rivera**<sup>1</sup>, Enrique **Ramírez Figueroa**<sup>2</sup>, Lorena Guadalupe **Ramón Canul**<sup>3</sup>, Jesús **Rodríguez Miranda**<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Universidad del Mar, Campus Puerto Ángel. Colonia Ciudad Universitaria, Puerto Ángel, Distrito de San Pedro Pochutla, Oaxaca, México

<sup>2</sup>Instituto Tecnológico de Tuxtepec. Calzada Dr. Víctor Bravo Ahuja, s/n, Tuxtepec, Oaxaca, México.

<sup>3</sup>Universidad de la Sierra Sur. Calle Guillermo Rojas Mijangos, s/n, Avenida Universidad, Colonia Ciudad Universidad, Miahuatlán de Porfirio Díaz, Oaxaca, México.

<sup>4</sup>Instituto Tecnológico de Durango. Calle Felipe Pescador, Colonia Nueva Vizcaya, Municipio Durango, Durango, México.

\*Autor para correspondencia: jose\_manuel\_juarez@hotmail.com

Aceptado 05-Junio-2011

### **Resumen**

Derivado del aprovechamiento de la piña y el zapote mamey en la región de Tuxtepec, Oaxaca, México, se generan grandes cantidades de residuos, siendo estos en su mayoría materiales lignocelulósicos compuestos principalmente por celulosa, hemicelulosa y lignina a través de los cuales

es posible obtener derivados como la carboximetilcelulosa (CMC) aislando previamente la fracción celulósica de los demás componentes. Estos residuos fueron caracterizados previamente en base a un análisis químico proximal, contenido de celulosa, hemicelulosa y lignina para después ser sometidos a algún pretratamiento. Se probaron tres pretratamientos: (A) Térmico-Oxidativo, (B) Térmico-Alcalino y (C) Térmico-Alcalino-Oxidativo, obteniendo con el pretratamiento C residuos con contenidos de celulosa superiores al 90 %. Posteriormente se obtuvo CMC de los residuos derivados de los tres diferentes pretratamientos por el método de eterificación directa, determinando el efecto de los pretratamientos sobre el grado de sustitución, pureza, solubilidad y comportamiento reológico al flujo de las CMCs, logrando obtener CMC únicamente a partir de los residuos de piña y zapote mamey derivados del pretratamiento C, con propiedades similares a una CMC comercial de grado alimenticio.

**Palabras claves:** carboximetilcelulosa, comportamiento reológico, derivado celulósico, materiales lignocelulósicos, pretratamiento, TLC.

### Abstract

Resulting from the exploitation of pineapple and mamey sapote in the region of Tuxtepec, Oaxaca, Mexico, large amounts of residues is generated, these being mostly lignocellulosic materials composed mainly of cellulose, hemicellulose and lignin through which it is possible to obtain derivatives such as carboxymethylcellulose (CMC) previously isolating cellulose fraction from other components. These residues were previously characterized based on a proximal chemical analysis, cellulose content, hemicellulose and lignin in order to be subjected later to a pretreatment. Three pretreatments were tested: (A) Thermal-Oxidative (B) Thermal-alkaline and (C) Thermal-alkaline-oxidative, obtaining with pretreatment C, waste with cellulose content above 90 %. Then was obtained CMC from the residues of the three different treatments by the direct etherification method, determining the effect of pretreatments on the grade of substitution, purity, solubility and rheological behavior to the flow of the CMCs. CMC with similar properties to a CMC food grade was obtained only from residues of pineapple and mamey sapote derivated of pretreatment C.

**Key words:** carboxymethylcellulose, cellulosic derivatives, lignocellulosic materials, pretreatments, rheological behavior, TCF.

## INTRODUCCIÓN

Las fibras lignocelulósicas de origen residual representan una fuente importante de materiales poliméricos de interés industrial debido a su origen renovable y biodegradabilidad de sus derivados, su composición química varía en función del tipo y origen de las fibras (Stewart *et al.*, 1997; Hon, 2000), conteniendo distintas proporciones de celulosa, hemicelulosa y lignina, que oscilan entre un 60 a 80 % de celulosa y hemicelulosa,

y un 20 a 40 % de lignina (Bledzki y Gassan, 1999), donde la celulosa representa más de un tercio de los tejidos vegetales (Goodger, 1975). Hasta ahora, el uso de estas fibras se ha enfocado únicamente en productos textiles y de papelería compitiendo constantemente con fibras madereras y sintéticas; por tanto la posibilidad de usar fibras naturales en otras aplicaciones no ha sido desarrollada extensivamente (Idarraga *et al.*, 1999; Valadez-González *et al.*, 1999; Barba *et al.*, 2002) donde la recolección y el almacenaje son las principa-

les dificultades para la explotación de este tipo de materiales. Desde el punto de vista técnico, los materiales lignocelulósicos de origen no maderero ofrecen una gran variedad de cualidades en sus fibras, que explotadas apropiadamente, se pueden utilizar en el desarrollo de pastas con propiedades innovadoras (Maddern y French, 1995). El interés por encontrar nuevos usos para fibras procedentes de cosechas ha aumentado debido a la sobreproducción de residuos agrícolas y del área alimenticia (FAO, 2011). Para convertir celulosa, componente mayoritario de los materiales lignocelulósicos, en derivados químicos de importancia comercial es necesaria la separación de la lignina del resto de carbohidratos del material lignocelulósico (Casey, 1990; Cartagena, 1994; Rydholm, 1995), para lo cual se necesitan una serie de etapas previas encaminadas a despolimerizar el sustrato lignocelulósico para conseguir la máxima separación y purificación de la fracción celulósica. Para la fabricación de derivados de celulosa se requieren pastas con un alto grado de pureza y longitud de cadena limitada, por lo que no es extraño que exista la necesidad de desarrollar procesos para la fabricación de derivados de celulosa que difieran de los procesos papeleros, modificando las condiciones de operación y utilizando materiales lignocelulósicos no convencionales (Abdul-Karim *et al.*, 1994). La nueva concientización ecológica y medioambiental de la sociedad ha potenciado que la producción mundial de pastas TCF ('Totally Chlorine Free' por sus siglas en inglés) vaya en un progresivo e indetenible aumento. La novedad de las secuencias TCF ha obligado a los científicos a buscar nuevas alternativas como agentes de blanqueo libres de cloro y como ejemplo de ello se encuentra el oxígeno y el peróxido de hidrógeno, aunque los resultados de la combinación de dichos compuestos no son comparables a los resultados obtenidos mediante la cloración (Patt *et al.*, 1991; Kang *et al.*, 1995; Kishimoto y Nakatsubo, 1998;

Quesada *et al.*, 1998) el cual es aplicado a las pastas de celulosa para la derivación de compuestos celulósicos (Hinck *et al.*, 1985; Robinson, 1990); donde los éteres de celulosa constituyen una parte importante, siendo idóneos para el uso en diversas industrias, principalmente la alimentaria (Anderson, 1968; Primo-Yúfera, 1995). Pese a que se han sintetizado una gran variedad de éteres de celulosa, con diferentes niveles de pureza, comportamientos reológicos y viscosidad, pocos han ganado importancia comercial, como ejemplo de ello la carboximetilcelulosa (CMC), la cual se produce en grandes cantidades y gracias a los altos grados de pureza ha sido aplicada con éxito en el área de alimentos, entre otras (Brandt, 1986), donde su viscosidad en dispersiones se encuentra en función de las fuerzas intermoleculares que restringen el movimiento molecular, aunque dichas fuerzas pueden verse afectadas por los cambios en la temperatura y la concentración dando como resultado fluidos no newtonianos (Rao *et al.*, 1984). Por todo lo anterior el objetivo de la presente investigación fue la obtención de CMC a partir de los residuos derivados del aprovechamiento de la piña (*Ananas comosus*) y el zapote mamey (*Pouteria sapota*) generados en la región de Tuxtepec, Oaxaca, México, mediante la aplicación de tres diferentes pretratamientos TCF para su posterior comparación y caracterización reológica.

## MATERIALES Y MÉTODOS

### **Obtención de la materia prima, pre-acondicionamiento de las fibras y pretratamiento de los residuos**

Para el estudio de la fragmentación de los residuos lignocelulósicos y la síntesis de CMC a partir de la fracción celulósica se utilizaron dos diferentes tipos de materiales de origen residual no maderero. El bagazo resultante de la extracción artesanal del jugo de piña (*Ananas comosus*), el cual fue recolectado

de los diferentes establecimientos existentes en el Municipio de Tuxtepec y sus alrededores; y las cáscaras de zapote mamey (*Pouteria sapota*), recolectadas en la localidad de Santa María Jacatepec, perteneciente al Municipio de Tuxtepec, Oaxaca, México.

Los residuos fueron trasladados al Laboratorio de Análisis y Tecnología de Alimentos del Instituto Tecnológico de Tuxtepec para su homogenización y lavado con agua (Barba-Pacheco, 2002). Se probaron tres diferentes pretratamientos TCF para la obtención de la fracción celulósica de los residuos, los cuales se detallan a continuación:

#### **Pretratamiento A (Térmico-Oxidativo)**

Se adicionó agua a los residuos en relación 1:2 (residuos:agua), se colocaron en un autoclave marca Aquatic, modelo LA830 (Aquatic Eco-Systems, Inc., Apopka, FL, USA) a 121 °C por 10 minutos, posteriormente los residuos fueron lavados y prensados, suspendidos en peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) en ebullición (150 °C) por 5 horas manteniendo un volumen constante de 500 mL. Finalmente los residuos fueron secados en estufa marca Felisa®, modelo FE-293A (Fabricantes Feligneo, S. A. de C. V. México) durante 24 horas a temperatura de 60 °C (Serrano, 2007).

#### **Pretratamiento B (Térmico-Alcalino)**

Los residuos (100 g) fueron suspendidos en 200 mL de NaOH 2,0 M y puestos en el autoclave a 121 °C durante 60 minutos, después se filtraron y lavaron con agua. Una vez finalizado el proceso, los residuos pretratados se secaron durante 12 horas a temperatura de 60 °C (Al Arni *et al.*, 2007).

#### **Pretratamiento C (Térmico-Alcalino-Oxidativo)**

Este pretratamiento se propuso como

una alternativa en el cual se combinaron algunas etapas de los pretratamientos A y B, adicionando agua a los residuos en relación 1:2 (residuos:agua), luego fueron puestos en el autoclave a 121 °C durante 10 minutos, posteriormente los residuos fueron lavados repetidas veces, secados, suspendidos en 200 mL de NaOH 2,0 M y puestos en el autoclave a 121 °C durante 60 minutos. Una vez concluido este paso los residuos fueron lavados, prensados y suspendidos en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a ebullición durante 5 horas manteniendo el volumen constante (500 mL), y por último se lavaron y se secaron durante 12 horas a temperatura de 60 °C (Juárez-Barrientos *et al.*, 2010).

#### **Obtención de CMC**

El método aplicado es una variante adaptada del proceso Druvacell® (Gebrüder Lödige Maschinenbau, GmbH, Paderborn, Germany) a escala de laboratorio, descrito por Barba-Pacheco (2002), soportado por Browning (1967) en el cual 4,9 g de cada uno de los dos diferentes tipos de residuos secos (piña y zapote mamey), derivados de los tres diferentes pretratamientos (A, B y C), se suspendieron en 140 mL alcohol isopropílico con agitación mecánica vigorosa (hasta su disolución) agregando paulatinamente 17 mL de NaOH al 40 % en un periodo de 30 minutos a temperatura ambiental, continuando la agitación durante una hora más. Posteriormente se añadieron 6 g de ácido monocloroacético (C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>ClO<sub>2</sub>) durante un periodo de 30 minutos, se cubrió la muestra con papel aluminio y se llevó a la estufa por 5 horas 55 °C. Transcurrido este tiempo, la mezcla se filtró y el material fibroso se mezcló con 300 mL de metanol al 70 % v/v y se neutralizó con ácido acético al 90 %. Las fibras se volvieron a separar por filtración al vacío y se mezclaron con etanol al 70 % v/v, agitándose durante 10 minutos y dejando reposar la mezcla por 10 minutos más para facilitar la separación. La filtración y agitación con etanol se repitió seis veces. Finalmente el

producto se lavó con metanol absoluto y se secó en estufa a 60 °C.

## Procedimientos analíticos

### Análisis químico

Se determinó mediante la metodología de la AOAC (2002): proteína cruda (método 954.01), extracto etéreo (método 920.39), cenizas (método 923.03), humedad (método 925.09) y pH, el cual fue determinado usando un pHmetro Radiometer, modelo PHM 93 (Copenhague, Dinamarca).

### Determinación de celulosa, hemicelulosa y lignina

La determinación de celulosa se llevó a cabo mediante el método T 203 os-74 (TAPPI, 1978a); para determinar el contenido de lignina de las muestras se utilizó el procedimiento T 222 os-74 (TAPPI, 1978b) y el contenido de hemicelulosas totales se estimó por diferencia entre el 100 % y la sumatoria de los porcentajes de celulosa y lignina en las muestras de los desechos secos.

## Caracterización de la CMC obtenida

### Determinación del grado de sustitución

El grado de sustitución de la CMC se realizó según el procedimiento establecido en el estándar ASTM D1439-03 (ASTM, 2003).

### Determinación de la pureza de la CMC obtenida

El método estándar utilizado para la determinación del grado de pureza, calcula la diferencia entre la CMC obtenida después del proceso de síntesis y el contenido residual de las sales alcalinas que se disuelven al lavarse en alcoholes. Para determinar la pureza de la CMC

se utilizó la metodología descrita en el estándar ASTM D1439-72 (ASTM, 1973).

### Determinación de la solubilidad de la CMC obtenida

Se pesaron por separado 0,5 g de cada muestra de CMC (obtenida de los desechos de piña y de las cáscaras de zapote mamey) y se colocaron en un vaso de precipitado, posteriormente se agregó 100 mL del solvente a evaluar y se agitó para verificar la solubilidad en agua, metanol, etanol, acetona y éter (Serrano, 2007).

## Comportamiento reológico al flujo

La CMC tiene una gran variedad de aplicaciones, sin embargo cada uno de estos campos de aplicación es muy complejo para poder proponer una sola correlación directa con información de la molécula que sea de utilidad para todos los campos de aplicación. La determinación del comportamiento reológico tomando en cuenta la viscosidad es un parámetro de suma importancia para determinar la calidad del producto, teniendo una relación directa con los costos de venta (Bayod *et al.*, 2007). Las investigaciones reológicas permiten determinar directa y cuantitativamente algunas propiedades del material, además de determinar el papel que tienen la concentración del polímero en las dispersiones, la temperatura y el comportamiento de dichas dispersiones al aplicar diversas velocidades de corte (Barba-Pacheco, 2002). Se prepararon dispersiones de CMC al 0,1; 0,25; 0,35 y 0,5 % diluyendo en agua destilada la CMC obtenida de los residuos de piña y la CMC de las cáscaras de zapote mamey agitando vigorosamente y dejándola reposar durante 24 horas para liberar las burbujas de aire. Las propiedades reológicas se midieron a temperaturas controladas de 25, 35 y 45 °C utilizando un viscosímetro rotacional BROOKFIELD, modelo LVDV-E (Brookfield Engineering Laboratories, Inc., Middleboro,

Massachusetts, USA), equipado con cabezal cilíndrico, camisa y circulación de agua. Se llenó el recipiente cilíndrico de acero inoxidable con las dispersiones de CMC manteniendo la profundidad del rotor constante a lo largo de las mediciones. La temperatura se controló mediante la circulación de agua alrededor del depósito que contenía la muestra. El comportamiento se midió a diferentes velocidades angulares desde 0 hasta 100 rpm. Las mediciones se llevaron a cabo en forma ascendente y descendente de la velocidad de corte, es decir llevando la velocidad angular de 0 a 100 rpm y luego reduciéndola de 100 a 0 rpm (Yaşar *et al.*, 2007). Todas las determinaciones descritas con anterioridad se realizaron por triplicado.

### **Análisis estadísticos**

Acorde al diseño experimental de bloques completos al azar, a las variables en estudio (componentes químicos y estructurales) se les realizó un análisis de varianza y prueba de comparación de medias de mínima diferencia significativa (LSD, por sus siglas en inglés) con un  $\alpha = 0,05$  y la ayuda del programa estadístico para computadora Statgraphics® Plus, versión 5.0 (Statistical Graphics Corporation, Warrenton, VA, USA).

## **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

### **Caracterización de los residuos**

Los contenidos de humedad para zapote mamey y piña fueron de  $24,8 \pm 0,15$  y  $85,3 \pm 0,03$  % y pH  $6,1 \pm 0,04$  y  $3,93 \pm 0,10$ ; ambos respectivamente. Los resultados de los análisis se muestran en el Cuadro 1, donde se observa que no existieron diferencias significativas ( $p > 0,05$ ) en los contenidos de ceniza y lípidos; sin embargo para hemicelulosa y especialmente para celulosa se encontraron diferencias significativas ( $p < 0,05$ ) entre los desechos, siendo los residuos de piña los que poseen mayor contenido de celulosa, lo cual pudo de-

berse a que está constituido por mayor cantidad de material fibroso, aunque para ambos casos existió una cantidad considerable tanto de hemicelulosa como de lignina, siendo esencial la separación de la lignina del resto de los componentes (Casey, 1990; Rydholm, 1995; Wenzel, 1970; Cartagena, 1994), ya que estructuralmente se encuentra fuertemente asociada a las fibrillas de la celulosa (Fengel y Wegener, 1984; Glasser, 1990).

### **Aplicación y comparación de los pretratamientos**

#### **Térmico Oxidativo (A)**

Los efectos del pretratamiento A se observan en el Cuadro 2, mediante la aplicación del pretratamiento térmico oxidativo (A) se observó una reducción drástica significativa ( $p < 0,05$ ) del contenido de lípidos, proteína y hemicelulosa en ambos tipos de desechos, donde la eliminación de hemicelulosa pudo deberse a que en parte su composición química está basada en fracciones hidrosolubles (Fengel y Wegener, 1984; Glasser, 1990). Lignina disminuyó significativamente ( $p < 0,05$ ) en un 20 % (de 28,1 % a 22,3 %) aproximadamente para las cáscaras de zapote mamey y para el caso de los desechos de piña disminuyó un 19 % aproximadamente (de 30,3 % a 24,5 %). En el caso de celulosa también se encontraron diferencias significativas ( $p < 0,05$ ) con la aplicación de este pretratamiento ya que el contenido de la misma se incrementó de un 31,4 % a 68,1 % y de un 45,1 % a un 68 % para los residuos de zapote mamey y piña, respectivamente, indicando que dicho pretratamiento contribuye al incremento en el contenido de celulosa de un 50 % a un 100 %, sin embargo, para el caso de lignina la reducción no fue considerable aunque significativa estadísticamente ( $p > 0,05$ ), por lo que el pretratamiento no fue eficiente para una mayor remoción de la misma, no viéndose afectada principalmente por la complejidad de su estructura.

**Cuadro 1.-** Análisis químico y estructural de los desechos de piña y zapote mamey.

Componente (%)*	Materia prima	
	Zapote mamey	Piña
Cenizas	3,9 ± 0,15 <sup>a</sup>	3,7 ± 0,08 <sup>a</sup>
Lípidos	1,6 ± 0,12 <sup>a</sup>	1,2 ± 0,03 <sup>b</sup>
Proteína	7,9 ± 0,12 <sup>a</sup>	4,4 ± 0,15 <sup>b</sup>
Celulosa	31,4 ± 0,09 <sup>a</sup>	45,1 ± 0,11 <sup>b</sup>
Hemicelulosa	21,1 ± 0,12 <sup>a</sup>	10,1 ± 0,14 <sup>b</sup>
Lignina	28,1 ± 0,07 <sup>a</sup>	30,3 ± 0,05 <sup>b</sup>

Los resultados representan la media de 3 determinaciones ± desviación estándar.

\* Porcentajes en base a 100 g de desechos lignocelulósicos secos.

Letras iguales en una misma fila indican que no existe diferencia significativa, según la prueba de la mínima diferencia significativa con  $p > 0,05$ .

**Cuadro 2.-** Efecto del pretratamiento A sobre los componentes de la materia prima en base a 100 g de desechos lignocelulósicos secos.

Componente (%)	Zapote Mamey (s/p)	Zapote Mamey (A)	Piña (s/p)	Piña (A)
Cenizas	3,9 ± 0,10 <sup>a</sup>	3,5 ± 0,06 <sup>b</sup>	3,7 ± 0,08 <sup>a</sup>	2,3 ± 0,04 <sup>b</sup>
Lípidos	1,6 ± 0,09 <sup>a</sup>	0,0 <sup>b</sup>	1,2 ± 0,08 <sup>a</sup>	0,0 <sup>b</sup>
Proteína	7,9 ± 0,07 <sup>a</sup>	0,0 <sup>b</sup>	4,4 ± 0,10 <sup>a</sup>	0,0 <sup>b</sup>
Celulosa	31,4 ± 0,12 <sup>a</sup>	68,1 ± 0,15 <sup>b</sup>	45,1 ± 0,13 <sup>a</sup>	68,0 ± 0,16 <sup>b</sup>
Hemicelulosa	21,1 ± 0,31 <sup>a</sup>	0,0 <sup>b</sup>	10,1 ± 0,16 <sup>a</sup>	0,0 <sup>b</sup>
Lignina	28,1 ± 0,11 <sup>a</sup>	22,3 ± 0,13 <sup>b</sup>	30,3 ± 0,19 <sup>a</sup>	24,5 ± 0,21 <sup>b</sup>

(s/p): residuos sin pretratar. (A): residuos derivados del pretratamiento A.

Los resultados representan la media de 3 determinaciones ± desviación estándar.

Letras iguales en una misma fila indican que no existe diferencia significativa, según la prueba de la mínima diferencia significativa con  $p > 0,05$ .

### Térmico Alcalino (B)

Los resultados obtenidos de la aplicación del pretratamiento B se muestran en el Cuadro 3 donde el contenido de lípidos, proteína y hemicelulosa para ambos desechos fueron removidos significativamente ( $p < 0,05$ ).

Para lignina también se encontraron diferencias significativas ( $p < 0,05$ ), alcanzándose una disminución de un 46 % (de 28,1% a 10,6 %) y un 61 % (de 30,3 % a 11,9 %), aproximadamente, para las cáscaras de zapote mamey y bagazo de piña, respectivamente; esta solubilización de la lignina podría deberse a

**Cuadro 3.-** Efecto del pretratamiento B sobre los componentes de la materia prima en base a 100 g de desechos lignocelulósicos secos.

Componente (%)	Zapote Mamey (s/p)	Zapote Mamey (B)	Piña (s/p)	Piña (B)
Cenizas	3,9 ± 0,10 <sup>a</sup>	1,80 ± 0,07 <sup>b</sup>	3,7 ± 0,08 <sup>a</sup>	2,10 ± 0,11 <sup>b</sup>
Lípidos	1,6 ± 0,09 <sup>a</sup>	0,0 <sup>b</sup>	1,2 ± 0,08 <sup>a</sup>	0,0 <sup>b</sup>
Proteína	7,9 ± 0,07 <sup>a</sup>	0,0 <sup>b</sup>	4,4 ± 0,10 <sup>a</sup>	0,0 <sup>b</sup>
Celulosa	31,4 ± 0,12 <sup>a</sup>	81,5 ± 0,12 <sup>b</sup>	45,1 ± 0,13 <sup>a</sup>	80,8 ± 0,12 <sup>b</sup>
Hemicelulosa	21,1 ± 0,31 <sup>a</sup>	0,0 <sup>b</sup>	10,1 ± 0,16 <sup>a</sup>	0,0 <sup>b</sup>
Lignina	28,1 ± 0,11 <sup>a</sup>	10,6 ± 0,15 <sup>b</sup>	30,3 ± 0,19 <sup>a</sup>	11,9 ± 0,17 <sup>b</sup>

(s/p): residuos sin pretratar. (B): residuos derivados del pretratamiento B.

Los resultados representan la media de 3 determinaciones ± desviación estándar.

Letras iguales en una misma fila indican que no existe diferencia significativa, según la prueba de la mínima diferencia significativa con  $p > 0,05$ .

que el pretratamiento empleado se basa en el uso de álcalis (NaOH), incrementando así las propiedades hidrofílicas de los residuos; de esta forma la lignina puede ser solubilizada eficientemente (Singh, 1979; Fengel y Wegener, 1984; Sánchez-Riaño *et al.*, 2010). Para el caso de celulosa los resultados mostraron un aumento significativo ( $p < 0,05$ ) de un 31,4 % a un 81,5 % para las cáscaras de zapote mamey y un 45,1 % a un 80,8 % para la piña; estos valores representan el doble del valor inicial, donde la disminución del contenido de lignina, hemicelulosa y otros componentes favoreció porcentualmente el aumento en los valores de celulosa. Aunque se encontraron diferencias significativas, el contenido de lignina no se logró eliminar lo cual puede comprometer la porción celulósica y ocasionar dificultades durante la obtención del derivado celulósico (Hinck *et al.*, 1985; Robinson, 1990); sin embargo dicho pretratamiento fue más eficiente para la eliminación de la fracción.

### Térmico-Alcalino-Oxidativo (C)

Los resultados del Cuadro 4 muestran que con la aplicación del pretratamiento C, los lípidos, proteína, hemicelulosa y lignina de los desechos tanto de piña como de zapote mamey se redujeron de manera significativa ( $p < 0,05$ ), donde un posible hinchamiento de las fibras provocado por la aplicación del tratamiento térmico facilitó el fraccionamiento de algunos componentes tales como lignina, posteriormente con los lavados se eliminó la fracción hidrosoluble (Barba-Pacheco, 2002), entrando así a la fase alcalina donde se logró solubilizar gran parte de la lignina, ya que los medios alcalinos hidrolizan lignina y favorecen su posterior solubilización (Kocurek *et al.*, 1989; Kumakura y Kaetsu, 1989; Jiménez-Alcaide *et al.*, 1993), sin embargo, hasta esta etapa en el pretratamiento C no se logró la solubilización y eliminación total de lignina, aplicando de esta forma la tercera fase que fue una etapa oxidativa con la cual se degradó y se

**Cuadro 4.-** Efecto del pretratamiento C sobre los componentes de la materia prima en base a 100 g de desechos lignocelulósicos secos.

Componente	Zapote Mamey (s/p)	Zapote Mamey (C)	Piña (s/p)	Piña (C)
Cenizas	3,9 ± 0,10 <sup>a</sup>	1,20 ± 0,11 <sup>b</sup>	3,7 ± 0,08 <sup>a</sup>	1,30 ± 0,09 <sup>b</sup>
Lípidos	1,6 ± 0,09 <sup>a</sup>	0,0 <sup>b</sup>	1,2 ± 0,08 <sup>a</sup>	0,0 <sup>b</sup>
Proteína	7,9 ± 0,07 <sup>a</sup>	0,0 <sup>b</sup>	4,4 ± 0,10 <sup>a</sup>	0,0 <sup>b</sup>
Celulosa	31,4 ± 0,12 <sup>a</sup>	92,6 ± 0,13 <sup>b</sup>	45,1 ± 0,13 <sup>a</sup>	93,5 ± 0,17 <sup>b</sup>
Hemicelulosa	21,1 ± 0,31 <sup>a</sup>	0,0 <sup>b</sup>	10,1 ± 0,16 <sup>a</sup>	0,0 <sup>b</sup>
Lignina	28,1 ± 0,11 <sup>a</sup>	0,0 <sup>b</sup>	30,3 ± 0,19 <sup>a</sup>	0,0 <sup>b</sup>

(s/p): residuos sin pretratar. (C): residuos derivados del pretratamiento C.

Los resultados representan la media de 3 determinaciones ± desviación estándar.

Letras iguales en una misma fila indican que no existe diferencia significativa, según la prueba de la mínima diferencia significativa con  $p > 0,05$ .

decoloró el remanente de lignina en los residuos (Hinck *et al.*, 1985).

En los Cuadros 5 y 6 se observa la comparación de los diferentes pretratamientos sobre los componentes principales de interés en cáscaras de zapote mamey y bagazo de piña, respectivamente, apreciándose que para el caso de celulosa, los tres pretratamientos tuvieron un efecto significativo ( $p < 0,05$ ), logrando incrementar el contenido de celulosa al compararlos con el contenido inicial de los residuos. También existió diferencia estadísticamente significativa entre los diferentes pretratamientos utilizados, siendo el pretratamiento C el que logró el mayor incremento con respecto al contenido de celulosa al compararlo con los otros dos pretratamientos. Para el caso de hemicelulosa se aprecia que hubo diferencia estadísticamente significativa ( $p < 0,05$ ), entre los residuos sin pretratar y los pretratados, sin embargo no existe diferencia entre los diferentes pretratamientos ya que los tres lograron disminuir el contenido de hemicelulosa. Para el caso de lignina se observa que existió

diferencia estadísticamente significativa ( $p < 0,05$ ), entre los residuos sin pretratar y los pretratados, lo cual indicó que los tres pretratamientos redujeron significativamente el contenido en los residuos, aunque también existió diferencia entre los distintos pretratamientos siendo el pretratamiento C el que logró reducir el contenido de lignina de los residuos hasta hacerla indetectable en los análisis.

### Obtención de CMC

Durante el proceso de eterificación al momento de formar el álcali de celulosa no se observó ningún problema. Al momento de adicionar el agente eterificante y formar el éter de celulosa se presentaron algunas dificultades para el caso específico de los residuos derivados de los pretratamientos A y B ya que a medida que el tiempo de eterificación avanzaba, el producto tendía a volverse más viscoso lo cual dificultó su correcta agitación. Este problema se debió a que los pretratamientos A y B no redujeron en su

**Cuadro 5.-** Efecto de los pretratamientos sobre los componentes estructurales en las cáscaras de zapote mamey.

Componente	S/P	Pretratamientos		
		A	B	C
Celulosa	31,4 ± 0,12 <sup>a</sup>	68,1 ± 0,15 <sup>b</sup>	81,5 ± 0,12 <sup>c</sup>	92,6 ± 0,13 <sup>d</sup>
Hemicelulosa	21,1 ± 0,31 <sup>a</sup>	0,0 <sup>b</sup>	0,0 <sup>b</sup>	0,0 <sup>b</sup>
Lignina	28,1 ± 0,11 <sup>a</sup>	22,3 ± 0,13 <sup>b</sup>	10,6 ± 0,15 <sup>c</sup>	0,0 <sup>d</sup>

S/P: sin pretratar. A: pretratamiento térmico oxidativo. B: pretratamiento térmico alcalino. C: pretratamiento térmico alcalino oxidativo.

Los resultados representan la media de 3 determinaciones ± desviación estándar.

Letras iguales en una misma fila indican que no existe diferencia significativa, según la prueba de la mínima diferencia significativa con  $p > 0,05$ .

**Cuadro 6.-** Efecto de los pretratamientos sobre los componentes estructurales en el bagazo de piña.

Componente	S/P	Pretratamientos		
		A	B	C
Celulosa	45,1 ± 0,13 <sup>a</sup>	68,0 ± 0,16 <sup>b</sup>	80,8 ± 0,12 <sup>c</sup>	93,5 ± 0,17 <sup>d</sup>
Hemicelulosa	10,1 ± 0,16 <sup>a</sup>	0,0 <sup>b</sup>	0,0 <sup>b</sup>	0,0 <sup>b</sup>
Lignina	30,3 ± 0,19 <sup>a</sup>	24,5 ± 0,21 <sup>b</sup>	11,9 ± 0,17 <sup>c</sup>	0,0 <sup>d</sup>

S/P: sin pretratar. A: pretratamiento térmico oxidativo. B: pretratamiento térmico alcalino. C: pretratamiento térmico alcalino oxidativo.

Los resultados representan la media de 3 determinaciones ± desviación estándar.

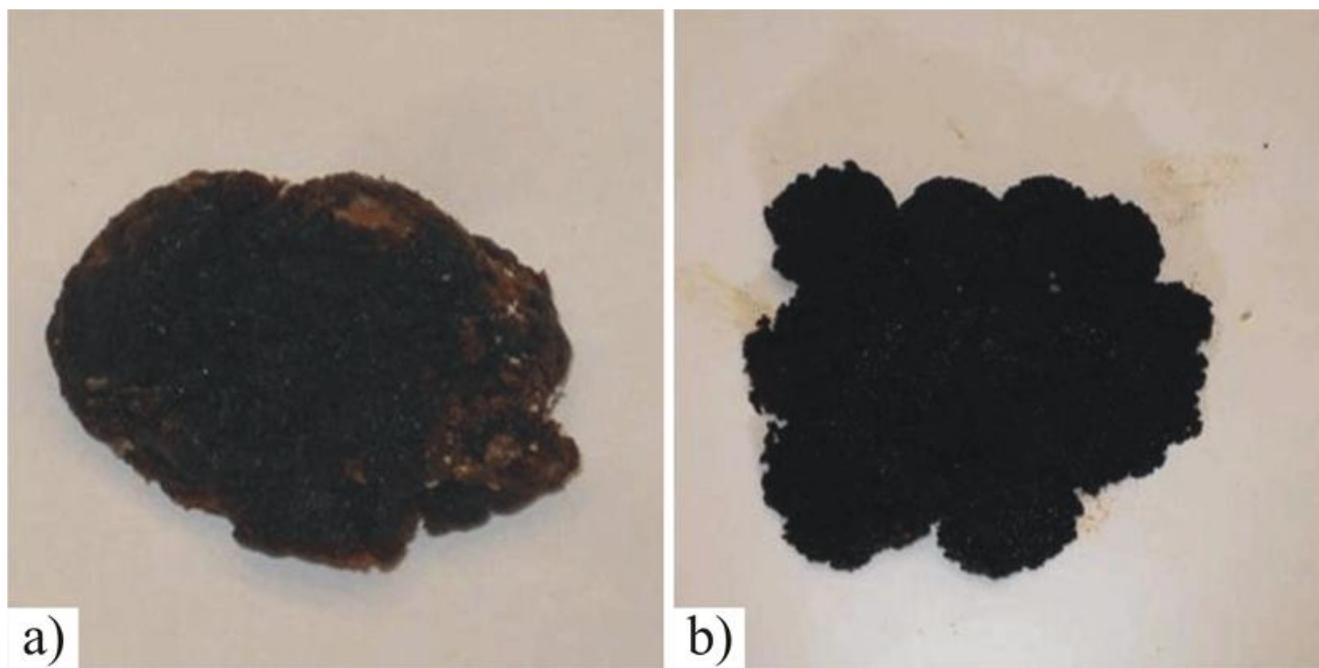
Letras iguales en una misma fila indican que no existe diferencia significativa, según la prueba de la mínima diferencia significativa con  $p > 0,05$ .

totalidad o al menos en un porcentaje más considerable el contenido de lignina causando que los restos de ésta, contenidos en las zonas amorfas entre las fibrillas de celulosa de los residuos (Fengel y Wegener, 1984; Glasser, 1990) interactuaran con el agente eterificante o al estar interactuando aún con los radicales carboxilo de las cadenas de celulosa, no permitió que estos radicales tuvieran el contacto adecuado con el agente eterificante, formando de esta manera cadenas entrelazadas y redes

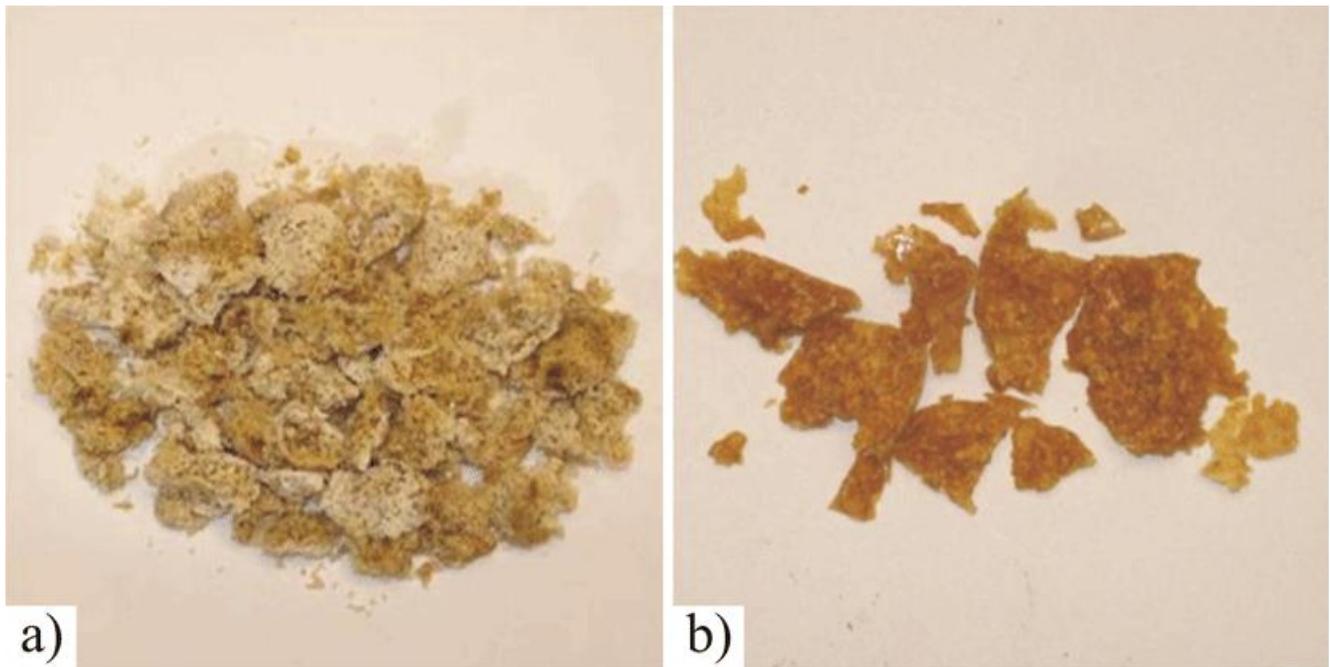
tridimensionales, otra razón pudo deberse a que los restos de lignina remanentes en los pretratamientos A y B ocuparon espacios interfibrilares en las cadenas de celulosa lo cual causó las dificultades en el proceso de eterificación ya que la reacción para producir CMC, es una reacción heterogénea que depende de la velocidad de difusión de los reactivos NaOH y cloroacetato de sodio ( $\text{ClCH}_2\text{COONa}$ ) dentro de las partículas de celulosa. Por lo tanto, el estado de agregación de las partículas

de celulosa, su pureza y su espacio interfibril juegan un papel decisivo, (Coffey *et al.*, 1995). Serrano (2007) usó un pretratamiento térmico oxidativo para la obtención de CMC informando características contrarias a una CMC comercial. En las Figs. 1 y 2 se muestran los resultados obtenidos de los pretratamientos A y B, respectivamente, donde se observa un color oscuro en las muestras, lo cual no es deseable ni característico del producto a obtener aunque el pretratamiento C mostró un efecto contrario, donde las características macroscópicas de las CMC obtenidas son comparables con las de una CMC comercial (Fig. 3). Las diferencias en el aspecto de las muestras pudo deberse a que con el pretrata-

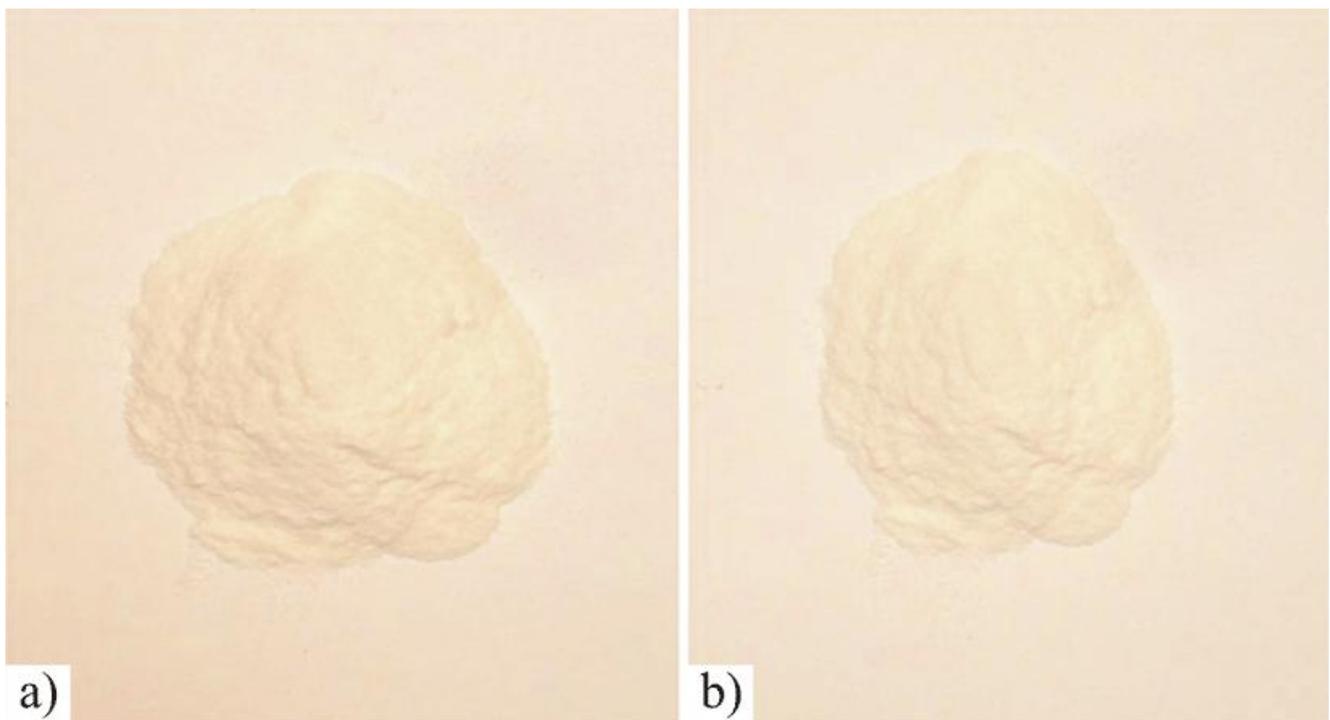
miento C se obtuvieron valores superiores al 90 % en el contenido celulósico (Hinck *et al.*, 1985; Robinson, 1990) mientras que para los pretratamientos A y B un contenido bajo de celulosa implica la presencia de celulosa de bajo peso molecular en conjunto con los fragmentos de impurezas de lignina dificultando la sustitución de los grupos hidroxilo de la celulosa alcalina en grupos y por ende afecta el rendimiento y la calidad del derivado (Painter y Coleman, 2009) por tal motivo es necesario utilizar materiales lignocelulósicos con contenidos de celulosa superiores al 90 % para obtener derivados celulósicos de buena calidad (Hinck *et al.*, 1985; Robinson, 1990).



**Figura 1.-** a) desechos de piña y b) cáscaras de zapote mamey, derivados del pretratamiento A, después de haber sido sometidos al proceso de eterificación.



**Figura 2.-** a) desechos de piña y b) cáscaras de zapote mamey, derivados del pretratamiento B después de haber sido sometidos al proceso de eterificación.



**Figura 3.-** CMC obtenida de: a) desechos de piña y b) cáscaras de zapote mamey, derivados del pretratamiento C.

## Rendimiento

El rendimiento final durante el proceso de obtención de CMC se muestra en el Cuadro 7 y fueron de 43 % y 29 % para el bagazo de piña y las cáscaras de zapote mamey, respecti-

vamente. Las pérdidas observadas en cuanto al rendimiento se debieron a que los pretratamientos fueron agresivos no solo para lignina, sino también en cierto grado, logró afectar o solubilizar mínimamente la fracción celulósica (Barba-Pacheco, 2002).

**Cuadro 7.-** Rendimiento en la obtención de la CMC en base a 100 g de desechos (base seca).

Desechos	Celulosa inicial	Rendimiento
100 g bagazo de piña	45,1 % de celulosa	43 %
100 g de cáscaras de zapote mamey	31,4 % de celulosa	29 %

## Caracterización de la CMC

### Determinación del grado de sustitución (GS) y pureza

Los resultados del GS son presentados en el Cuadro 8, donde se muestra que los valores promedios fueron de 0,80 para ambos casos. El intervalo de GS de una CMC comercial de grado alimenticio comercial es de 0,65 a 0,85 por lo que la CMC obtenida vía pretratamiento C se encuentra dentro del intervalo mencionado (Coffey *et al.*, 1995; Kaloustian *et al.*, 1996) y ambas CMCs revisten interés de aplicación en la industria alimentaria, de cosméticos o medicina (Brandt, 1986). La similitud de las CMCs obtenidas con la comercial puede deberse a la morfología del material lignocelulósico de partida; grupos hidroxilo de celulosa presentando buena accesibilidad a la reacción de eterificación gracias a un adecuado pretratamiento (Coffey *et al.*, 1995). Los resultados obtenidos de GS fueron comprobados con la determinación de la pureza donde las muestras de CMCs obtuvieron un valor de 99,5 %  $\pm$  0,01 en ambos casos, superando el requerido para CMC de grado

comercial que es de 98 % e igualando el valor mínimo requerido para una CMC comercial de grado alimenticio (Izeboud, 1992; VanGinkel y Gayton, 1996).

**Cuadro 8.-** Caracterización y comparación de las CMCs obtenidas con una CMC comercial de acuerdo a su grado de sustitución.

Muestra	GS
CMC piña	0,80 $\pm$ 0,01
CMC zapote mamey	0,80 $\pm$ 0,02
CMC comercial	0,65 – 0,85

Los resultados representan la media de 3 determinaciones  $\pm$  desviación estándar. GS: grado de sustitución.

### Pruebas de solubilidad

En el Cuadro 9 se observan los resultados de la solubilidad donde se muestra que las CMCs obtenidas de los residuos (piña y zapote mamey) así como la CMC comercial, fueron insolubles en los solventes ensayados; sin embargo tanto las CMCs obtenidas de los residuos como la CMC comercial lograron ser

**Cuadro 9.-** Solubilidad de la CMC en diversos solventes.

Solventes	CMC piña	CMC zapote mamey	CMC comercial
Metanol	insoluble	insoluble	insoluble
Etanol	insoluble	insoluble	insoluble
Acetona	insoluble	insoluble	insoluble
Éter	insoluble	insoluble	insoluble
Agua	soluble	soluble	soluble

completamente solubles en agua lo cual es característico de los éteres de celulosa (Anderson, 1968). Debido a su GS las CMCs obtenidas pudieron ser disueltas en agua completamente ofreciendo soluciones exentas de fibras y altamente higroscópicas (Rácz y Borsa, 1997; Berthold *et al.*, 1998; Barbucci *et al.*, 2000) con las mismas características de solubilidad que una CMC comercial de grado alimenticio (Izeboud, 1992; VanGinkel y Gayton, 1996).

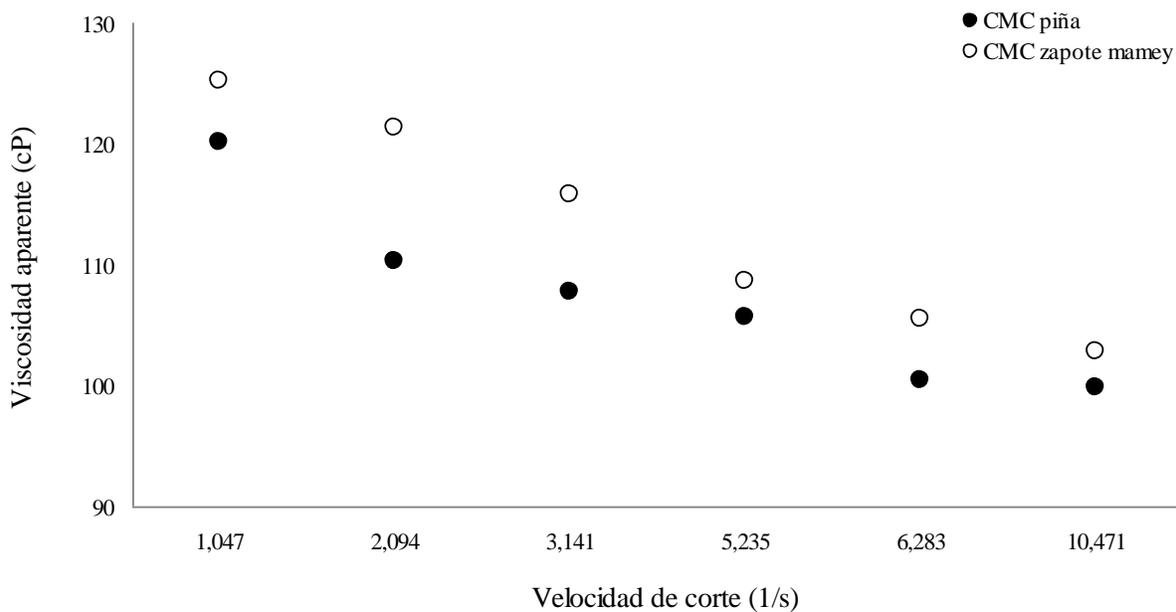
### **Comportamiento reológico al flujo de dispersiones de la CMC obtenida**

La viscosidad aparente de las dispersiones de CMC obtenida tanto de los residuos de piña como de zapote mamey, disminuyó con el aumento de la velocidad de corte, como se observa en la Fig. 4, lo que significa que las dispersiones de CMC analizadas son del tipo pseudoplástico (Lewis, 1987). El adelgazamiento se puede atribuir a la ruptura de los agregados macromoleculares. Los agregados son muy comunes en los polisacáridos en soluciones acuosas (D'Almeida y Dias, 1997). La caída de la viscosidad aparente con respecto al aumento de la velocidad de corte parece ser el resultado de la destrucción de las interacciones moleculares (Abu-Jdayil *et al.*, 2001). Estos estudios concluyen que las dispersiones de las CMCs

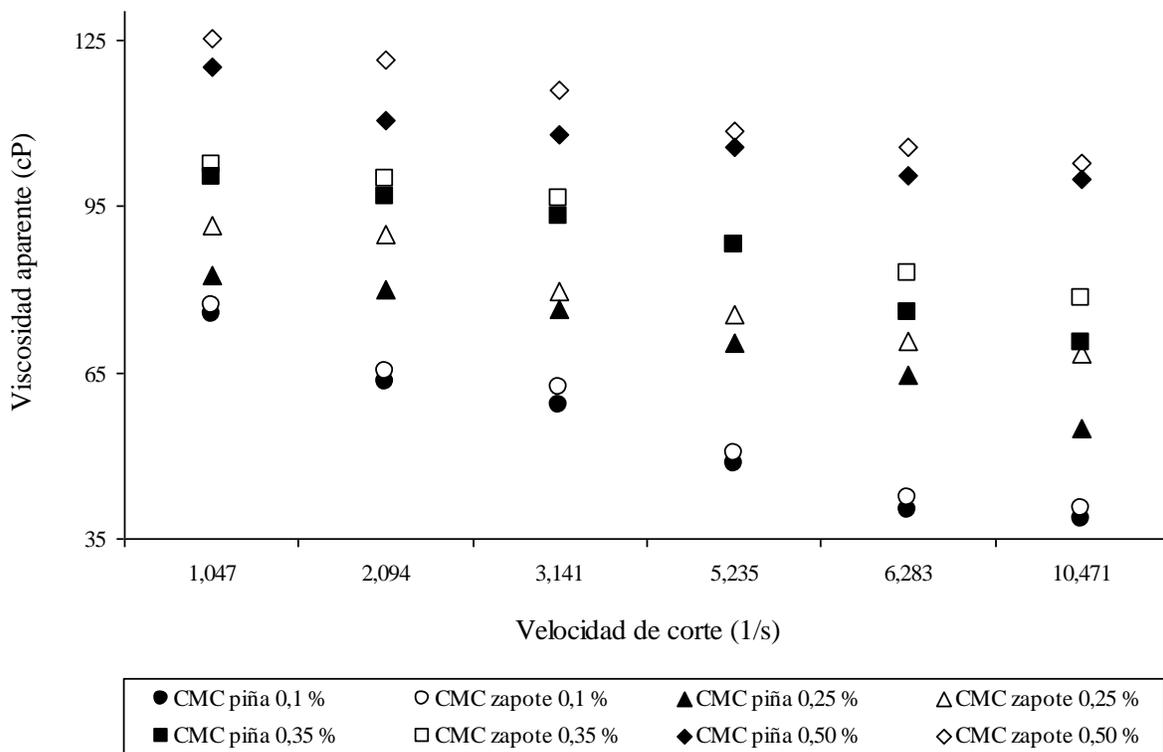
obtenidas tanto de los residuos de piña y zapote mamey son fluidos de tipo no newtoniano con un comportamiento pseudoplástico (Lindberg *et al.*, 1987).

En cuanto al efecto de las concentraciones como se observa en la Fig. 5, al aumentar la concentración de las dispersiones, la viscosidad aparente aumentó. Este comportamiento ha sido informado en otros trabajos en los cuales se observó que las soluciones de CMC exhibieron un comportamiento pseudoplástico y su viscosidad aparente se incrementó con el aumento de la concentración (Dapía *et al.*, 2005; Charpentier-Valenza *et al.*, 2005) ya que a baja concentración de CMC, la resistencia al flujo y la interacción entre las partículas disminuye y la viscosidad aparente de las dispersiones se ve afectada (Coia y Stauffer, 1987), por lo que las propiedades reológicas de la CMC dependen en gran medida de la concentración (Cheng *et al.*, 1999).

Al evaluar el efecto de la temperatura sobre las dispersiones de CMC se observó que la viscosidad aparente de las dispersiones disminuyó al aumentar la temperatura como se aprecia en el Cuadro 10; esto se debe a que cuando una solución se calienta, la energía térmica de las moléculas se incrementa, aumentando las distancias intermoleculares debido a la expansión térmica, causando el decremento en la viscosidad aparente (Holdsworth, 1971).



**Figura 4.-** Evaluación de la viscosidad aparente contra la velocidad de corte de dispersiones de CMCs de piña y zapote mamey al 0,5 % a 25 °C.



**Figura 5.-** Efecto de la concentración en dispersiones de CMCs de piña y zapote mamey sobre la viscosidad aparente a 25 °C.

**Cuadro 10.-** Efecto de la temperatura sobre la viscosidad aparente de dispersiones de las CMCs obtenidas.

Temperatura (°C)	Viscosidad aparente (cP) de dispersiones de CMC	
	Piña	Zapote mamey
25	119,8 ± 0,02	121,3 ± 0,06
35	117,9 ± 0,04	118,3 ± 0,09
45	115,5 ± 0,04	116,1 ± 0,05

Los resultados representan la media de 3 determinaciones ± desviación estándar.

### CONCLUSIONES

- Fue posible obtener pastas a partir de residuos lignocelulósicos no madereros con contenidos de celulosa mayores al 90 % utilizando un pretratamiento TCF.
- El pretratamiento térmico-alcalino-oxidativo propuesto en el presente trabajo permitió obtener residuos pretratados con un contenido de celulosa superior al 90 %.
- El pretratamiento térmico-alcalino-oxidativo contribuyó facilitando el proceso de eterificación por adecuado fraccionamiento y aislamiento de la fracción celulósica.
- Fue posible obtener CMC a partir de residuos derivados del aprovechamiento de la piña y el zapote mamey con grado de sustitución de 0,80 y 99,5 % de pureza.
- Las dispersiones de las CMCs obtenidas de los residuos de piña y zapote mamey son fluidos de tipo no newtoniano con comportamiento pseudoplástico.

### REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Abdul-Karim, L.A.; Rab, A.; Polyànszky, E. and Rusznàk, I. 1994. Optimization of process variables for production of

dissolving pulps from wheat straw and hemp. *Tappi Journal*. 77(6):141-150.

Abu-Jdayil, B.; Azzam, M.O.J. and Al-Malah, K.I.M. 2001. Effect of glucose and storage time on the viscosity of wheat starch dispersions. *Carbohydrate Polymers*. 46(3):207-215.

Al Arni, S.; Zilli, M. and Converti, A. 2007. Solubilization of lignin components of food concern from sugarcane bagasse by alkaline hydrolysis. *Ciencia y Tecnología Alimentaria*. 5(4):271-275.

Anderson, A. 1968. Chapter 1. In *Water soluble resins*. (pp. 1-12). New York: Reinhold Book Corporation.

AOAC. 2002. *Association of Official Analytical Chemist. Official Methods of Analysis*. (17ma. ed.). Arlington, VA, USA.

ASTM. 1973. *American Society for Testing and Materials (ASTM International). Methods for testing carboxymethyl cellulose. Standard ASTM D1439-72*.

ASTM. 2003. *American Society for Testing and Materials (ASTM International). Standard test methods for sodium carboxymethylcellulose. Standard ASTM D1439-03*.

Barba, Claudia; Montané Daniel, Rinaudo, Marguerite and Farriol, Xavier. 2002. *Synthesis and characterization of carboxymethylcelluloses (CMC) from*

- non-wood fibers I. Accessibility of cellulose fibers and CMC synthesis. *Cellulose*. 9(3-4):319-326.
- Barba-Pacheco, Claudia. 2002. Síntesis de carboximetilcelulosa a partir de pastas de plantas anuales. Tesis Doctoral. Departament d'Enginyeria Química, Escola Técnica Superior d'Enginyeria Química, Universitat Rovira i Virgili. Tarragona, España.
- Barbucci, Rolando; Magnani, Agnese and Consumi, Marco. 2000. Swelling behavior of carboxymethylcellulose hydrogels in relation to cross-linking, pH, and charge density. *Macromolecules*. 33(20):7475-7480.
- Bayod, Elena; Willers, Ene Pilman and Tornberg, Eva. 2007. Rheological and structural characterization of tomato paste and its influence on the quality of ketchup. *Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie (LWT) - Food Science and Technology*. 41(7):1289-1300.
- Berthold, Jesper; Olsson, Ralf J.O. and Salmén, Lennart. 1998. Water sorption to hydroxyl and carboxylic acid groups in carboxymethylcellulose (CMC) studied with NIR-spectroscopy. *Cellulose*. 5(4):281-298.
- Bledzki, A.K. and Gassan J. 1999. Composites reinforced with cellulose based fibres. *Progress in Polymer Science*. 24(2):221-274.
- Brandt, Lothar. 1986. Cellulose ethers. In Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry. (pp. 461-488). Weinheim, Germany: VCH Verlagsgesellschaft.
- Browning, B.L. 1967. Carboxymethylcellulose. In *Methods of wood chemistry*. Vol. II. (pp. 490-492). New York, USA: Interscience Publishers, Inc.
- Cartagena, María del Carmen. 1994. La biosfera IV: el árbol muerto como fuente de materias primas. En *Introducción a la química industrial*. (pp. 527-556). Barcelona, España: Editorial Reverté, S. A.
- Casey, James P. 1990. *Pulpa y papel*. Química y tecnología química. México: Editorial Limusa S. A. de C. V.
- Charpentier-Valenza, D.; Merle, L.; Mocanu, G.; Picton, L. and Muller, G. 2005. Rheological properties of hydrophobically modified carboxymethylcelluloses. *Carbohydrate Polymers*. 60(1):87-94.
- Cheng, H.N.; Takai, Mitsuo and Ekong, Ekong A. 1999. Rheology of carboxymethylcellulose made from bacterial cellulose. *Macromolecular Symposia*. 140(1):145-153.
- Coffey, Donald G.; Bell, David A. and Henderson, Alan. 1995. Cellulose and cellulose derivatives. In *Food polysaccharides and their applications*. (pp. 123-153). New York: Marcel Dekker, Inc.
- Coia, K.A. and Stauffer, K.R. 1987. Shelf life study of oil/water emulsions using various commercial hydrocolloids. *Journal of Food Science*. 52(1):166-172.
- D'Almeida, Arnaldo R. and Dias, Marcos L. 1997. Comparative study of shear degradation of carboxymethylcellulose and poly (ethylene oxide) in aqueous solution. *Polymer Degradation and Stability*. 56(3):331-337.
- Dapía, Sonia; Tovar, Clara Asunción; Santos, Valentín and Parajó, Juan Carlos. 2005. Rheological behaviour of carboxymethylcellulose manufactured from TCF-bleached milox pulps. *Food Hydrocolloids*. 19(2):313-320.
- FAO. 2011. Food and Agriculture Organization of the United Nations. Situación de los bosques del mundo 2011. Depósito de documentos de la FAO. Roma. <http://www.fao.org/docrep/013/i2000s/i2000s.pdf>
- Fengel, Dietrich and Wegener, Gerd. 1984. *Wood. Chemistry, ultrastructure,*

- reactions. Berlin, Germany: Walter de Gruyter GmbH & Co. KG.
- Glasser, W.G. 1990. Lignina. En pulpa y papel. Química y tecnología Química. (pp. 71-88). México: Editorial Limusa S. A. de C. V.
- Goodger, Eric Martin. 1975. Hydrocarbon fuels: production, properties and performance of liquids and gases. London: Macmillan.
- Hinck, J.F.; Casebier, R.L. and Hamilton, J.K. 1985. Dissolving pulp manufacture. In Sulfite science and technology (pulp and paper manufacture series). (pp. 213-243). Atlanta: The Joint Textbook Committee of the Paper Industry (Technical Association of the Pulp and Paper Industry, TAPPI) – Montreal: Canadian Pulp and Paper Association (CPPA).
- Holdsworth, S.D. 1971. Applicability of rheological models to the interpretation of flow and processing behaviour of fluid food products. *Journal of Texture Studies*. 2(4):393-418.
- Hon, D.N.S. 2000. Pragmatic approaches to utilization of natural polymers: challenges and opportunities. In Natural polymers and agrofibers based composites. (pp. 1-14). Brasil: Universidade de São Paulo-Instituto de Química de São Carlos, Embrapa Instrumentação Agropecuária, Universidade Estadual Paulista-Faculdade de Ciências Agrônômicas.
- Idarraga, Gonzalo; Ramos, Juan; Zuñiga, Virgilio; Sahin, Turgut and Young, Raymond A. 1999. Pulp and paper from blue agave waste tequila production. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 47(10):4450-4455.
- Izeboud, E. 1992. Biocompatibility of cellulose and cellulose derivatives. *Das Papier*. 46(12):722-725.
- Jiménez-Alcaide, Luis; López-Baldovin, Francisco and Ferrer-Herranz, José Luis. 1993. Evaluation of agricultural residues for paper manufacture. *Tappi Journal*. 76(3):169-173.
- Juárez-Barrientos, J.M.; Ramírez-Figueroa, E.; Herman-Lara, E.; Nogueira-Terrones, H. and Ramírez- Rivera, E. 2010. Properties of carboxymethyl cellulose (CMC) obtained from pineapple (*Ananas comosus*) and mamey sapote peel (*Pouteria sapota*) mixes. In Innovations in food science and food biotechnology in developing countries. (pp. 281-290). México: Asociación Mexicana de Ciencia de los Alimentos, A. C. ISBN: 978-607-95455-0-5.
- Kaloustian, J.; Pauli, A.M. and Pastor, J. 1996. Caractérisation par analyse thermique de la lignine, de la cellulose et de quelques uns de ses dérivés étherifiés. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 46(1):91-104.
- Kang, Goujun; Zhang, Yijing; Ni, Yonghao and van Heiningen, Adriaan R.P. 1995. Influence of lignins on the degradation of cellulose during ozone treatment. *Journal of Wood Chemistry and Technology*. 15(4):413-430.
- Kishimoto, Takao and Nakatsubo, Fumiaki. 1998. Non-chlorine bleaching of kraft pulp. V. Participation of radical species in ozonation of methyl 4-O-ethyl-β-D-glucopyranoside. *Holzforschung*. 52(2):185-190.
- Kocurek, M.J.; Grace, T.M. and Malcolm, E. 1989. Alkaline pulping (pulp and paper manufacture series). Atlanta: The Joint Textbook Committee of the Paper Industry (Technical Association of the Pulp and Paper Industry, TAPPI) – Montreal: Canadian Pulp and Paper Association (CPPA).
- Kumakura, M. and Kaetsu, I. 1988. Pretreatment of sawdust and its hydrolysis with immobilised enzymes. *Process Biochemistry*. 23(2):51-54.
- Lewis, Michael J. 1987. Physical properties of foods and food processing systems.

- Chichester, UK: Ellis Horwood Ltd. pp. 108-135.
- Lindberg, J.J.; Sirviö, H. and Martinmaa, J. 1987. Rheological studies on CMC. *Cellulose Chemistry and Technology*. 21:379-385.
- Maddern, K.N. and French, J. 1995. The potential application of non-wood fibres in papermaking: an Australian perspective. *Appita Journal*. 48(3):191-196.
- Painter, Paul C. and Coleman, Michael M. 2009. *Essentials of polymer science and engineering*. Lancaster, Pennsylvania, USA: DEStech Publications, Inc.
- Patt, R.; Hammann, M. and Kordsachia, O. 1991. The role of ozone in chemical pulp bleaching. *Holzforschung*. 45:87-92.
- Primo-Yúfera, Eduardo. 1995. *Química orgánica básica y aplicada. De la molécula a la industria. Tomo II*. Barcelona, España: Editorial Reverté, S. A. pp. 904-907.
- Quesada, J.; Rubio, M. y Gómez, D. 1998. Actuación directa del ozono molecular sobre la lignina y sus compuestos modelo. *Afinidad*. LV(478):413-421.
- Rácz, Ilona and Borsa, Judit. 1997. Swelling of carboxymethylated cellulose fibres. *Cellulose*. 4(4):293-303.
- Rao, M.A.; Cooley, H.J. and Vitali, A.A. 1984. Flow properties of concentrated juices at low temperatures. *Food Technology*. 38(3):113-119.
- Robinson, J.V. 1990. Unión de las fibras. En: *pulpa y papel. Química y tecnología química*. (pp. 137-195). México: Editorial Limusa S. A. de C. V.
- Rydholm, Sven A. 1965. *Pulping processes*. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc.
- Sánchez-Riaño, A.M.; Gutiérrez-Morales, A.I.; Muñoz-Hernández, J.A. y Rivera-Barrero, C.A. 2010. Producción de bioetanol a partir de subproductos agroindustriales lignocelulósicos. *Revista Tumbaga*. 1(5):61-91.
- Serrano, J.C. 2007. *Obtención y caracterización de carboximetilcelulosa (CMC) a partir del bagazo de piña*. Tesis de Maestría. Instituto Tecnológico de Tuxtepec, Oaxaca, México.
- Singh, R.P. 1979. *The bleaching of pulp*. (3rd. ed.). Atlanta, GA, USA: TAPPI Press.
- Stewart, Derek; Azzini, Anisio; Hall, Anne T and Morrison, Ian M. 1997. Sisal fibres and their constituent non-cellulosic polymers. *Industrial Crops and Products*. 6(1):17-26.
- TAPPI. 1978a. Technical Association of Pulp and Paper Industry. Alpha-, Beta-, and Gamma-Cellulose in pulp. Test method T 203 os-74. Norcross, Georgia: TAPPI Press.
- TAPPI. 1978b. Technical Association of Pulp and Paper Industry. Acid-insoluble lignin in wood and pulp. Test method T 222 os-74. Norcross, Georgia: TAPPI Press.
- Valadez-González, A.; Cervantes-Uc, J.M.; Olayo, R. and Herrera-Franco, P.J. 1999. Chemical modification of henequén fibers with an organosilane coupling agent. *Composites Part B: Engineering*. 30(3):321-331.
- VanGinkel, Cornelis G. and Gayton, Sarah. 1996. The biodegradability and nontoxicity of carboxymethyl cellulose (DS 0.7) and intermediates. *Environmental Toxicology and Chemistry*. 15(3):270-274.
- Wenzel, H.F.J. 1970. *The chemical technology of wood*. New York, USA: Academic Press. pp. 101-139.
- Yaşar, Fevzi; Toğrul, Hasan and Arslan Nurhan. 2007. Flow properties of cellulose and carboxymethyl cellulose from orange peel. *Journal of Food Engineering*. 81(1):187-199.