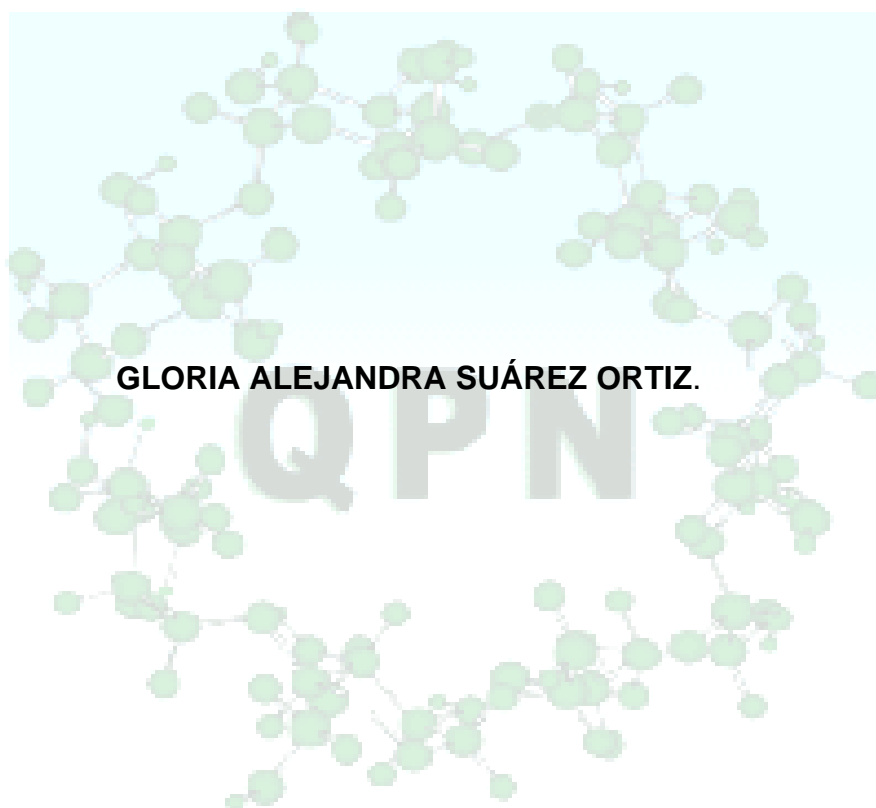


**EVALUACIÓN DE LA CALIDAD DE LA FIBRA DE
LOS SUBPRODUCTOS DEL FRUTO DEL ZAPOTE (*Matisia cordata*)
Y SU APLICACIÓN EN LA ELABORACIÓN
DE PRODUCTOS FIBROSOS**

GLORIA ALEJANDRA SUÁREZ ORTIZ.

UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
POPAYÁN
2006

**EVALUACIÓN DE LA CALIDAD DE LA FIBRA DE
LOS SUBPRODUCTOS DEL FRUTO DEL ZAPOTE (*Matisia cordata*)
Y SU APLICACIÓN EN LA ELABORACIÓN
DE PRODUCTOS FIBROSOS**



GLORIA ALEJANDRA SUÁREZ ORTIZ.

UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
POPAYÁN
2006

**EVALUACIÓN DE LA CALIDAD DE LA FIBRA DE
LOS SUBPRODUCTOS DEL FRUTO DEL ZAPOTE (*Matisia cordata*)
Y SU APLICACIÓN EN LA ELABORACIÓN
DE PRODUCTOS FIBROSOS**

GLORIA ALEJANDRA SUÁREZ ORTIZ.

Trabajo de grado presentado como requisito para obtener el título de Química

Director

OLGA LUCIA HOYOS S., Ph.D

Asesor

JULIAN ANDRES PRADO C., ING.

UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
POPAYÁN
2006

NOTA DE ACEPTACIÓN

Director

OLGA LUCIA HOYOS SAAVEDRA

Jurado 1

MAITE DEL PILAR RADA MENDOZA

Jurado 2

FERNANDO HERNÁNDEZ BLANCO

Fecha de sustentación: 17 de marzo de 2006

TABLA DE CONTENIDO

	RESUMEN	
1.	INTRODUCCIÓN	1
2.	MARCO TEÓRICO	3
2.1	ORIGEN Y CLASIFICACION DEL FRUTO DEL ZAPOTE	3
2.1.1	Descripción y hábitat	3
2.1.2	Identificación	4
2.2	COMPOSICIÓN DEL FRUTO DE ZAPOTE	5
2.3	FIBRAS NATURALES	5
2.4	DERIVADOS DE CELULOSA	13
2.4.1	Tipos de derivados	13
2.4.2	Ésteres de celulosa	14
2.4.3	Éteres de celulosa	15
2.4.4	Factores que afectan las propiedades de los derivados	16
2.5	CARBOXIMETILCELULOSA SODICA	19
2.5.1	Importancia del producto	20
2.5.2	Aplicaciones de la carboximetilcelulosa	21
2.5.3	Síntesis de carboximetilcelulosa	24
3.	OBJETIVOS	26
3.1	GENERAL	26
3.2	ESPECÍFICOS	26
4.	METODOLOGÍA	27
4.1	EQUIPOS Y REACTIVOS	27
4.1.1	Equipos y accesorios	27
4.1.2	Reactivos	28
4.2	DETERMINACIÓN DE LAS PROPIEDADES FISICAS Y DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LAS FIBRAS	39

4.2.1	Toma y tratamiento de muestras	29
4.2.2	Evaluación de las características físicas del fruto	31
4.2.3	Estandarización de la metodología utilizada	32
4.2.4	Determinación de los componentes químicos de las fibras (cáscara y testa)	32
4.3	FRACCIONAMIENTO DE LA PARED CELULAR DE LAS FIBRAS	38
4.4	PREPARACIÓN DE LA PULPA DE CELULOSA A ESCALA DE LABORATORIO Y SINTESIS DE CARBOXIMETILCELULOSA (CMC)	43
4.5	METODOLOGÍA PARA ELABORACIÓN DE TABLEROS DE PARTICULAS	45
5.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	47
5.1	CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DEL FRUTO	49
5.2	ANÁLISIS FISICOQUÍMICO	50
5.3	ESTANDARIZACIÓN DE LA METODOLOGÍA UTILIZADA PARA LA DETERMINACIÓN DE CELULOSA, LIGNINA, HOLOCELULOSA	51
5.3.1	Acondicionamiento de las muestras	51
5.3.2	Precisión	52
5.1.2.1	Repetitividad	52
5.3.2.2	reproducibilidad	53
5.1.3	Exactitud	54
5.3.4	Sensibilidad	54
5.3.4.1	Limite de detección y limite de cuantificación	54
5.4	DETERMINACIÓN DE LOS COMPONENTES QUÍMICOS DE LAS FIBRAS (CASCARA Y TESTA)	56
5.4.1	Extracción etanol-benceno	56
5.4.3	Determinación de holocelulosa	58

5.4.4	Determinación de α -celulosa	59
5.4.5	Determinación de hemicelulosa	60
5.4.2	Determinación de lignina	61
5.4.6	Determinación de la solubilidad en agua fría, agua caliente y NaOH 1%	64
5.5	FRACCIONAMIENTO DE LA PARED CELULAR DE LAS FIBRAS (CÁSCARA, TESTA)	68
5.5.1	Determinación de la fibra neutro detergente(FND)	68
5.5.2	Determinación de la fibra ácido detergente(FAD)	70
5.5.3	Determinación de la lignina ácido detergente(LAD)	71
5.6	OBTENCIÓN DE LA PULPA DE CELULOSA A ESCALA DE LABORATORIO	73
5.6.1	Obtención de carboximetilcelulosa	74
5.6.1.1	Caracterización de carboximetilcelulosa	74
5.7	ELABORACIÓN DE AGLOMERADOS (PARTICULAS DE TABLEROS)	81
6.	CONCLUSIONES	84
	RECOMENDACIONES	86
	BIBLIOGRAFIA	87
	ANEXOS	95

LISTA DE TABLAS

Tabla 1.	Composición proximal del fruto del zapote por 100 g de fruto	5
Tabla 2.	Aplicaciones de los derivados de celulosa	16
Tabla 3.	Características físicas del fruto del zapote	49
Tabla 4.	Resultados del análisis proximal del fruto del zapote (valores para 100 g de componente del fruto)	50
Tabla 5.	Porcentajes de holocelulosa para una muestra de madera de eucalipto	52
Tabla 6.	Porcentajes de celulosa para una muestra de madera de eucalipto	52
Tabla 7.	Porcentajes de lignina para una muestra de madera de eucalipto	53
Tabla 8.	Reproducibilidad del método para determinar el porcentaje de holocelulosa durante un periodo de 5 días	53
Tabla 9.	Reproducibilidad del método para determinar el porcentaje de holocelulosa durante un periodo de 5 días	53
Tabla 10.	Reproducibilidad del método para determinar el porcentaje de lignina durante un periodo de 5 días	54
Tabla 11	Determinación del porcentaje de error para determinar la exactitud del método.	55
Tabla 12.	Medición de un blanco de reactivos del método de holocelulosa para calcular el LC y LD	55
Tabla 13.	Medición de un blanco de reactivos del método de celulosa para calcular el LC y LD	56
Tabla 14.	Medición de un blanco de reactivos del método de holocelulosa para calcular el LC y LD	57
Tabla 15.	Porcentaje de las sustancias solubles en etanol-benceno.	59

Tabla 16.	Porcentaje de holocelulosa presente en la cáscara y testa del zapote	
Tabla 17.	Porcentaje de α -celulosa presente en la cáscara y testa del zapote	59
Tabla 18.	Porcentaje de hemicelulosa presente en la cáscara y testa del zapote	61
Tabla 19.	Porcentaje de lignina presente en la cáscara y testa del zapote	63
Tabla 20.	Porcentaje de solubilidad en agua fría, caliente y NaOH 1% en la Cáscara del zapote	65
Tabla 21.	Porcentaje de solubilidad en agua fría, caliente y NaOH 1% en la Testa del zapote	65
Tabla 22.	Porcentaje de extraíbles para diferentes tipos de cortezas utilizados para la producción de papel. (Madereras)	66
Tabla 23.	Caracterización de algunos residuos agrícolas	67
Tabla 24.	Parámetros de calidad de alimentos forrajeos	68
Tabla 25.	Porcentaje de fibra neutro detergente (FND) para la cáscara y testa del Zapote	70
Tabla 26.	Porcentaje de fibra ácido detergente (FAD) para la cáscara y testa del Zapote	71
Tabla 27	Porcentaje de lignina ácido detergente (LAD) para la cáscara y Testa del zapote	72
Tabla 28	Porcentaje de cenizas presentes en la cáscara y en la testa	72
Tabla 29	Solubilidad para el compuesto obtenido comparada con la del patrón	76
Tabla 30	Bandas observadas en el espectro IR para el compuesto obtenido y para el patrón	79
Tabla 31	Resumen de los resultados de los ensayos piloto para obtención de tableros de partículas utilizando la Cáscara de	81

zapote.

Tabla 32 Resumen de los resultados de los ensayos piloto para 82
obtención de tableros de partículas utilizando la testa de
zapote.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.	Fruto de zapote	4
Figura 2.	Estructura química de la celulosa	10
Figura 3.	Estructura química de la hemicelulosa	11
Figura 4.	Estructura química de la lignina	12
Figura 5.	Precusores en la formación de lignina	12
Figura 6.	Estructura química de la carboximetilcelulosa	20
Figura 7.	Curva conductimetrica para el patrón de carboximetilcelulosa	75
Figura 8.	Curva conductimetrica para el compuesto obtenido de carboximetilcelulosa	75
Figura 9.	Estructura química de la carboximetilcelulosa	77
Figura 10.	Espectro IR para carboximetilcelulosa antes del lavado con etanol	78
Figura 11.	Espectro IR para carboximetilcelulosa después del lavado con etanol	78
Figura 12.	Espectro IR para Patrón de carboximetilcelulosa (CMC)	79
Figura 13.	Aglomerado de prueba (cáscara de zapote)	83
Figura 14.	Aglomerado de prueba (testa de zapote)	83

LISTA DE ABREVIATURAS

CMC	Carboximetilcelulosa
°C	Grados centígrados
DS	Grado de sustitución
FND	Fibra neutro detergente
FAD	Fibra ácido detergente
g	Gramos
h	Horas
IR	Infrarrojo
KN	Kilo newton
LAD	Lignina ácido detergente
LC	Limite de cuantificación
LD	Limite de detección
mL	Mililitros
N	Natural
RSD	Desviación estándar relativa
s	Desviación estándar
S	Sintético
Tg	Fuerza tensil

LISTA DE DIAGRAMAS

Diagrama 1.	Fruto de zapote	4
Diagrama 2.	Estructura química de la celulosa	10

RESUMEN

En este trabajo, se desarrolló la evaluación de los subproductos del zapote (*Matisia cordata*), cáscara y testa (fracción que recubre y protege la semilla), para poder ser utilizados como una fuente de materia prima en la elaboración de productos fibrosos. La disponibilidad de este fruto y su posibilidad de aprovecharlo comercialmente, fueron las consideraciones de partida para su estudio.

Teniendo en cuenta la composición de las partes del fruto, a las fibras de la cáscara y de la testa, se les determinó propiedades físicas y químicas tales como: Color, forma, peso, longitud, solubilidad, composición proximal, así como el contenido de celulosa, hemicelulosa, α -celulosa, lignina, extractivos solubles en etanol-benceno

La metodología utilizada, en los métodos de las normas TAPPI, ASTM, AOAC..

Los resultados obtenidos, direccionaron algunas pruebas de laboratorio que permitieron utilizar estos subproductos en la obtención de pulpa de celulosa y para la fabricación de papel artesanal y de aglomerados.

De la pulpa de celulosa, se obtuvo además un derivado de alto interés industrial, la carboximetilcelulosa, la cual fue identificada mediante la determinación del grado de sustitución, solubilidad, índice de refracción, y se utilizó la espectroscopía de infrarrojo para observar los grupos más representativos de la estructura.

La información obtenida ofrece herramientas útiles para el planteamiento de estudios futuros, afines para este fruto con su posterior incursión en mercados y actividades productivas en el campo industrial.

1. INTRODUCCIÓN

Los materiales lignocelulósicos, son los recursos renovables más abundantes para la producción de energía en el mundo; estos pueden ser divididos en dos grandes grupos de acuerdo con su aplicación: a) Para la obtención de pulpa de celulosa y, por ende, la producción de papel, utilizando principalmente plantas madereras, aunque actualmente en algunos países en vía de desarrollo, los residuos agrícolas generados son ya muy aprovechados; b) Como una fuente de combustible y alimento para animales, obtenidos de los productos de la agricultura (Residuos de cosecha, cereales, paja de leguminosas, cascarilla de maíz, bagazo de caña de azúcar y residuos de madera) y de la silvicultura.

El incremento en la utilización de la madera como materia prima para la fabricación de papel, se convierte en un grave problema de abastecimiento que se agudiza con el tiempo, provocando la deforestación de los suelos y problemas medioambientales.

No existen publicados estudios ni antecedentes respecto a la utilización tradicional de las partes no comestibles del fruto, como el epicarpio y las semillas. Debido al alto contenido en fibra encontrado en la cáscara y la testa del zapote, podemos inducir que estas pueden ser utilizadas o tratadas como fibras naturales.

Con base en lo anterior, muchos de los trabajos de investigación realizados en los últimos años se han centrado en la búsqueda de nuevas materias primas anuales ^[11], sean o no madereros, como son los residuos agrícolas y vegetales de cultivos alternativos agroalimentarios. Si sustituimos parcialmente la materia prima maderera para papel, por otros materiales, disminuirán las actividades de deforestación y replantación, y por lo tanto, se reducirán los problemas ecológicos graves y dispondremos de papeles obtenidos mediante tecnologías limpias, procedentes de fibras recicladas o de vegetales no madereros.

Con el propósito de evaluar el potencial de nuevas materias primas durante los procesos de elaboración de productos fibrosos (Papel, aglomerados, tableros,

etc.), en este trabajo se caracterizan los residuos vegetales que se generan a partir del fruto del zapote (*Matisia cordata*) como la cáscara y la testa. Para ello, se determinaron propiedades físicas y químicas como: Color, forma, peso, análisis proximal, longitud, contenido de celulosa, hemicelulosa, α -celulosa, lignina y extractivos solubles en etanol-benceno.

2. MARCO TEÓRICO

2.1 ORIGEN Y CLASIFICACIÓN DEL FRUTO DEL ZAPOTE

2.1.1 Descripción y hábitat ^[1]

Distribución. Los árboles crecen de forma silvestre en las tierras bajas de la selva húmeda del Perú, Ecuador y áreas adyacentes de Brasil, especialmente alrededor de la desembocadura del río Javari; es común en la zona occidental del Amazonas, sur occidente de Venezuela y en los Valles de los ríos Cauca y Magdalena en Colombia. En la amazonía peruana abundan los “zapotales”, bosques hasta con 20 árboles por hectárea.

Adaptación. Es una especie que se adapta bien al clima tropical y subtropical existente en los piedemontes Amazónicos, siempre y cuando no se presenten heladas. Tolera suelos con inundaciones ocasionales, pero crece mejor en suelos profundos con buen drenaje y contenido de materia orgánica; requiere lluvias en el rango de 1500 a 4000 mm al año.

Descripción morfológica. Es un árbol de porte elevado, de 12 metros de altura cuando está cultivado ó aislado, aunque en ocasiones puede alcanzar los 30 metros. En los bosques llega a tener 40 a 45 metros de altura. Posee un tronco recto de 50 a 90 centímetros de diámetro con varias aletas ó raíces tablares (sapopemas), con ramificación verticilada. Sus hojas son simples, alternas, palminervadas con 30 a 40 centímetros de longitud en individuos jóvenes ó en ramas estériles, pero mucho menores en las ramas floríferas; su pecíolo mide de 20 a 25 centímetros; el limbo es subcoriáceo largo y cordiforme y el ápice obtuso. Las flores son hermafroditas y fasciculadas en números de tres a seis, de color amarillo o blanco rosáceo.

Su fruto es globoso u ovoide y se puede presentar solitario o en grupos en las ramas viejas, sostenido por un pedúnculo muy fuerte de 7 a 15 centímetros de largo por 5 a 15 centímetros de diámetro, de color marrón verdoso y polvoriento. El cáliz persiste en forma de pezón. El epicarpio o cáscara es grueso; el

mesocarpio o pulpa del fruto maduro es comestible, anaranjado, abundante, jugoso, aromático y fibroso, con hasta cinco semillas cuneiformes de 2 a 5 centímetros de longitud y de 2 a 3 centímetros de ancho. Se puede consumir en estado natural ó se utiliza en la elaboración de jugos, refrescos, dulces, mermeladas y compotas; de la parte no comestible no se han encontrado reportes del uso (figura 1).

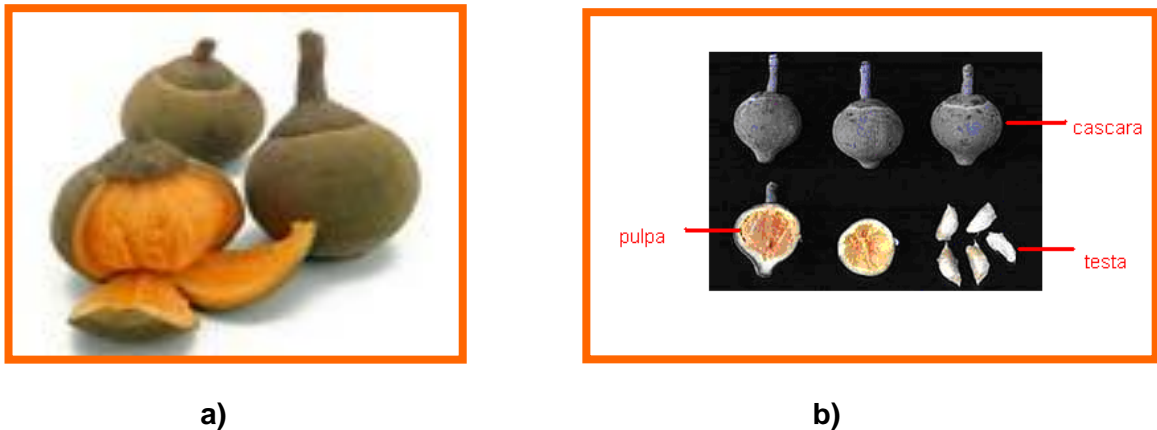


Figura 1. a) Fruto del zapote; b) Partes del fruto del zapote

Con frecuencia se encuentran frutos cuyo peso oscila entre los 150 y 200 gramos (producto de una alta fructificación por árbol), aunque se han observado frutos que llegan hasta los 1.400 gramos; sin embargo, el promedio oscila entre 400 y 500 gramos por fruto.

2.1.2. Identificación ^[2]

Nombre científico: *Matisia cordata* H. & B.

Sinónimos aceptados: *Quararibea cordata* Vischer.

Familia: *Bombacaceae*

Nombre común: Zapote, sapote, zapote de monte (Perú); sapota do solimoes, sapote, sapote do Perú (Brasil); zapote, chupa chupa (Colombia); millinillo, sapote (Ecuador); mamey colorado (Venezuela).

Estado en la naturaleza: Silvestre o domesticada (Huertas caseras); fruta de mercadeo local (p. e. Sur occidente Colombiano)

2.2 COMPOSICIÓN DEL FRUTO DE ZAPOTE

En la tabla 1 se muestra la composición bromatológica, tanto para la parte comestible como para la no comestible del fruto del zapote. Como se observa, el componente químico principal es el agua, pero en base seca las paredes de la célula están compuestas principalmente de polímeros basados en carbohidratos, que se combinan con lignina, con pocas cantidades de extractivos, proteína, almidón y de algunos compuestos inorgánicos.

Tabla 1. Composición bromatológica del fruto del zapote (Valores para 100 g de componente del fruto) ^[3]

Fracción	Agua (%)	Cenizas (%)	Grasa (%)	Proteína (%)	Fibra (%)	Carbohidratos (%)
Pulpa	87,44	0,56	0,03	1,07	0,99	9,91
Cáscara	86,88	0,32	0,09	1,33	2,07	9,31
Testa	54,90	0,18	0,22	2,12	25,90	16,68

2.3 FIBRAS NATURALES

Las fibras son estructuras unidimensionales, largas y delgadas. Se doblan con facilidad y su propósito principal es la creación de tejidos; estas pueden ser vegetales o animales.

Las fibras vegetales están constituidas principalmente por celulosa y, a diferencia de las proteínas de las fibras de origen animal, son resistentes a los álcalis y a la mayoría de los ácidos orgánicos; sin embargo, los ácidos minerales fuertes las destruyen y la utilización incorrecta de la mayoría de los blanqueadores puede debilitarlas ó destruirlas.

Las fibras de origen vegetal tienen muchas aplicaciones en la industria del papel; así, el algodón y el lino son la base de algunos papeles rugosos de calidad,

mientras que las gramíneas, el cáñamo, el yute y el cáñamo de manila, se utilizan para fabricar papeles de embalaje y otros de menor calidad. Con fibra de madera y bagazo (Fibra de la caña de azúcar) y mediante un proceso similar al de la fabricación del papel, se obtienen tableros para la construcción^[4]; con fibra de madera tratada químicamente, se fabrica el papel de los periódicos y el papel de tipo kraft

Los polímeros útiles como fibras naturales, son los que tienen un alto grado de cristalinidad y fuerte interacción de cadenas adyacentes, esta orientación incrementa la fuerza tensil (Tg). Tienen una longitud muy superior a su diámetro (que no suele ser superior a 0,05 cm), y están orientadas a lo largo de un solo eje; su gran cohesión molecular, los hace ser más fuertes que los plásticos. Su Tg y su punto de fusión son muy importantes, ya que una Tg demasiado alta dificulta el estiramiento, y por lo tanto, la orientación de la fibra; sí, por el contrario es demasiado baja, la orientación no se mantiene a temperatura ambiente^[5].

Los componentes químicos que varían de una planta a otra según la especie, la localización, el clima, la edad y las condiciones geográficas del suelo^[5], se distribuyen a través de la pared de la célula que se compone de capas primarias y secundarias. La composición química de las fibras, se puede resumir en el diagrama 1.

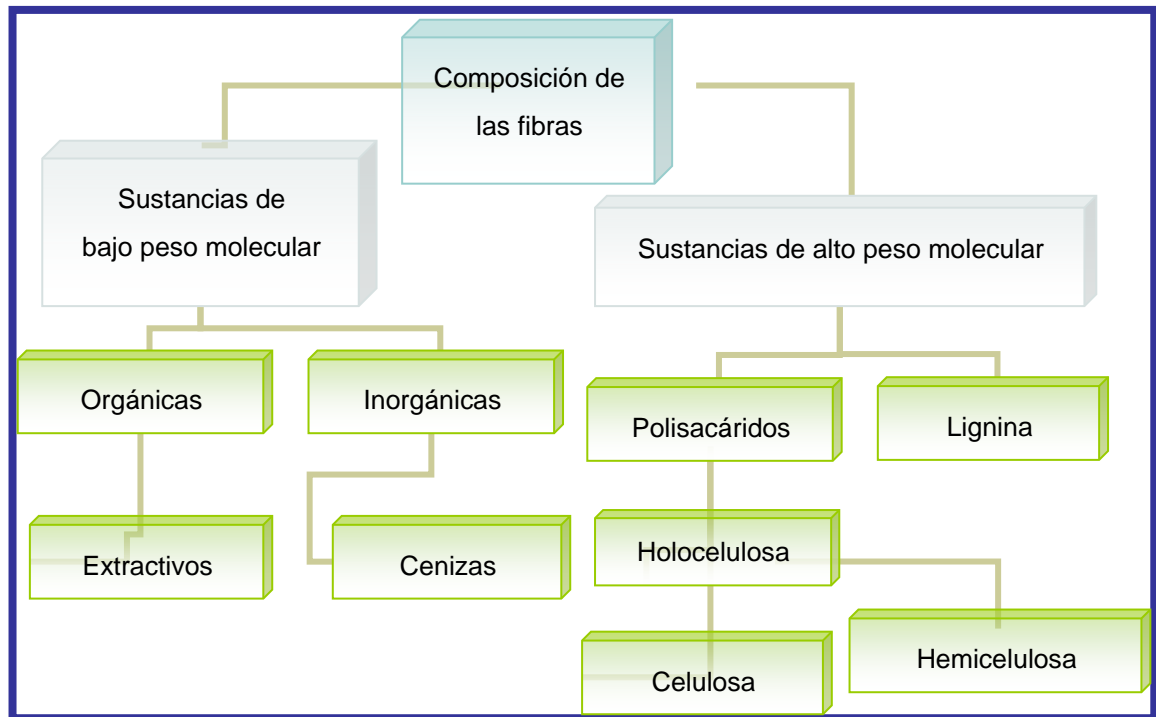


Diagrama 1. Composición química de las fibras naturales.

a. Sustancias de bajo peso molecular

Estos componentes se encuentran proporcionalmente en menor cantidad, pero tienen gran influencia en las propiedades y durante el procesamiento de los lignocelulósicos. Su función es proteger a las fibras naturales de los insectos, inhibir el blanqueo de las pastas de celulosa y son además los responsables de proporcionar olor, color y gusto a la madera. Pertenecen a él diferentes clases de compuestos químicos, pero simplificando se pueden dividir en dos tipos:

■ Extractivos

Son componentes orgánicos de bajo peso molecular. Se denominan así porque se pueden extraer de la madera por un sencillo lavado con agua o con solventes orgánicos. Se incluyen dentro de este grupo los carbohidratos de bajo peso molecular, terpenos, ácidos alifáticos y aromáticos, alcoholes, flavonoides, lignanos, taninos, alcaloides, ligninas solubles, ceras, etc. Sus funciones en la célula vegetal son de protección exterior y reserva de nutrientes.

■ Cenizas

Son las sustancias inorgánicas que se pueden determinar por incineración del material entre 550 y 600°C. Fundamentalmente, son las sales inorgánicas de calcio, potasio y magnesio, así como sílice en las maderas tropicales. Forman carbonatos, fosfatos, oxalatos y silicatos.

b. Sustancias de alto peso molecular (Macromoleculares)

■ Polisacáridos

Los carbohidratos son los componentes más importantes de la pared celular y en muchos casos forman el 65-75% del peso del material. La hidrólisis de la fracción total de los carbohidratos origina azúcares sencillos, principalmente glucosa. En las fibras blandas, la manosa y la xilosa siguen en cantidad. La mayor parte de los materiales vegetales blandos tienen cantidades más pequeñas de galactosa y arabinosa. Los hidrolizados de materiales vegetales duros, además de contener 55-75% de glucosa, son relativamente ricos en xilosa (20-40%), con cantidades más pequeñas de manosa, arabinosa y galactosa.

■ Holocelulosa

La fracción total hidrocarbonada de la madera ha sido denominada holocelulosa. Por cloración y extracción alternadas en monoetanolamina en solución alcohólica caliente, se obtienen preparados de la fracción total de carbohidratos de los compuestos lignocelulósicos, que se aproximan al rendimiento ideal. Esta fracción está compuesta principalmente de celulosa y de hemicelulosa.

Los análisis de la celulosa que se realizan para fines técnicos, expresan la composición en celulosas alfa, beta y gama. La distinción se basa en la solubilidad en los álcalis. En términos generales, la α -celulosa es insoluble en hidróxido de sodio al 17.5%; la β -celulosa es la porción soluble que se precipita al acidular y la γ -celulosa es la porción soluble que no precipita al acidular^{[6]. [7]}.

■ Celulosa

La celulosa es el polímero natural más abundante del mundo. Se estima que 830 toneladas de celulosa son producidas cada año por fotosíntesis. La plantas en base seca contiene el 40% de celulosa, por lo tanto el recurso basado en residuos agrícolas sería de 2000 millones de toneladas de celulosa al año, se puede comparar teniendo en cuenta la utilización de estos para la generacion de combustible con las 225×10^9 toneladas de la reserva estimada de petróleo y gas natural; mientras que los residuos generados por los desechos agrícolas son renovables, el petróleo y el gas natural no lo son.

La celulosa, de fórmula $(C_6H_{10}O_5)_n$ es un homopolímero lineal constituido por unidades de D-glucopiranosas, unidas entre sí por enlaces β -(1-4)-glucosídico (Figura 2).

Entre las principales propiedades fisicoquímicas de la celulosa, se encuentran el índice o grado de polimerización, la cristalinidad y la porosidad. El grado de polimerización en una molécula de celulosa, depende del número de unidades de glucosa, encontrándose pesos moleculares para la celulosa que varían de 10.000 a 150.000 unidades.

La cadena de celulosa es alargada y las unidades de glucosa están dispuestas en un solo plano debido a la presencia del anillo glicosídico y a su conformación. La configuración más estable, es en forma de silla con los grupos hidroxilos en posición ecuatorial. Los grupos OH que se encuentran en los dos extremos de la cadena, muestran un comportamiento diferente (Figura 2); mientras el grupo OH del C1 que se encuentra a uno de los extremos, es un grupo aldehído y por tanto, con propiedades reductoras, el OH del grupo C4 que está situado al extremo opuesto de la cadena, es un grupo hidroxil alcohol y en consecuencia no reductor [8], [9].

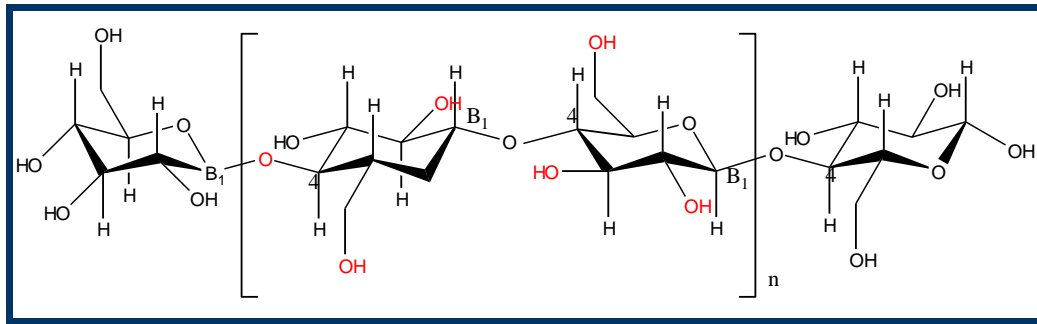


Figura 2. Estructura química de la celulosa.

■ Hemicelulosa

La hemicelulosa es una fracción de la planta que está formada por la unión de polisacáridos, que forman un polímero con un menor grado de polimerización que el de la celulosa y contiene principalmente azúcares como **D**-xilopiranososa, **D**-glucopiranososa, **D**-galactopiranososa, **L**-arabinofuranosa, **D**-manopiranososa y ácido **D**-glucorónico, con otros azúcares en menor proporción.

Las hemicelulosas, a diferencia de la celulosa, están compuestas de diferentes azúcares, formando cadenas más cortas y con ramificaciones. Los azúcares que forman las poliosas están unidas generalmente por cadenas con enlaces β - (1-4) y con ramificaciones en posiciones (1-2),(1-3) y (1-6) (Figura 3). La cadena principal de una poliosa puede consistir en una sola unidad (homopolímero), como por ejemplo, los xilanos, o en dos o más unidades (heteropolímero), como por ejemplo, los glucosanos. El contenido de hemicelulosas, tanto por cantidad, como por variedad, difiere mucho en función de las distintas especies, tanto si se trata de madera como de otros lignocelulósicos. En el caso de madera se puede apreciar una mayor cantidad de manosa y galactosa en las coníferas, mientras que la xilosa y los grupos acetilo son más abundantes en las frondosas^{[10], [11]}.

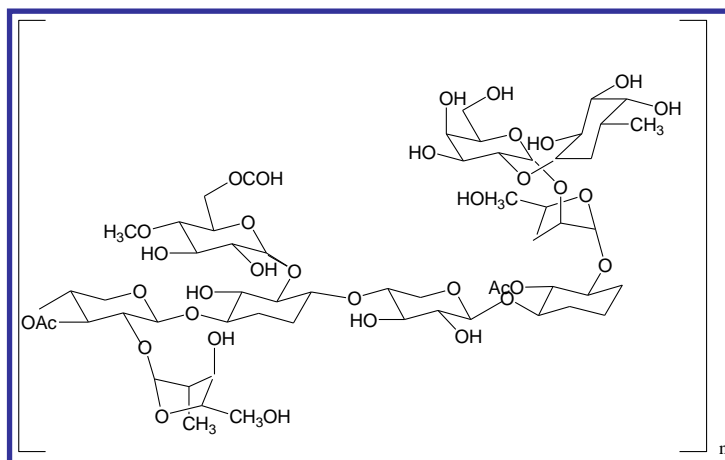


Figura 3. Estructura química de la hemicelulosa

■ Pentosanos

Es una fracción de la hemicelulosa que está constituida por azúcares de cinco carbonos, principalmente de D-xilosa y L-arabinosa. La identificación de esta fracción en la planta, es muy importante para su potencial utilización en químicos del tipo furano^[9].

■ Lignina

Después de la celulosa, es el polímero más abundante en el mundo vegetal y su función es asegurar la protección contra la humedad y los agentes atmosféricos, además de actuar como elemento aglomerante de las fibras.

Desde el punto de vista de la morfología de la pared celular, la lignina es una sustancia amorfa, de estructura muy variable, localizada en la lámina mediana y en la pared secundaria. Es un polímero altamente complejo, principalmente aromático, compuesto por unidades de fenil-propano (Figura 4). La lignina se puede clasificar de varias maneras de acuerdo a su composición estructural, donde principalmente existen unidades de guayacil, siringil y fenilpropano. La asociación entre la lignina y los polisacáridos, es la que determina la rigidez y la resistencia estructural del material; en la figura 5 se muestran algunas moléculas

precursoras de la formación de lignina. Durante el desarrollo de las células, se incorpora como el último componente de la pared celular, ínterpenetrando las fibrillas y en consecuencia reforzando la pared celular. Sin embargo, la lignina no se encuentra únicamente depositada sobre las fibras celulósicas, sino que también existen enlaces covalentes entre la lignina y los carbohidratos, como es el caso de la galactosa, la arabinosa o el ácido 4-O-metilglucorónico^{[12], [13]}.

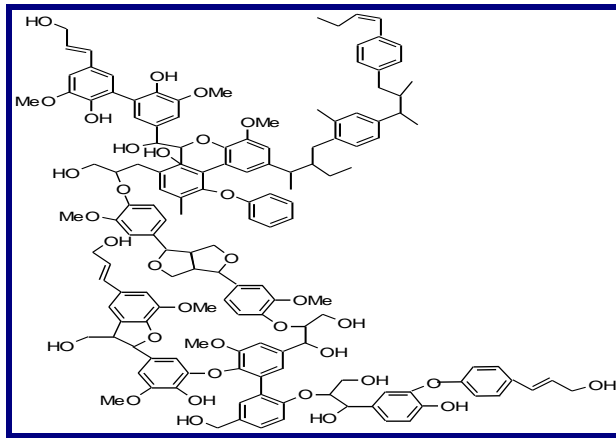


Figura 4. Estructura química de la lignina

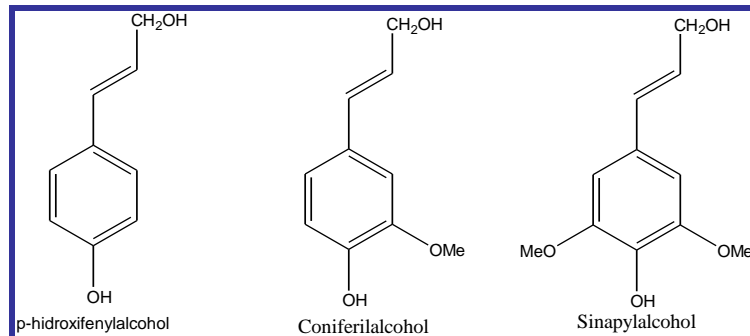


Figura 5. Precursores en la formación de lignina

La utilización de los materiales lignocelulósicos, se asocia a gran escala a la producción de madera y de pasta para papel, así como a las aplicaciones energéticas. Dada la diversidad de fracciones poliméricas que se pueden aislar a partir de distintos lignocelulósicos, cabe mencionar otras aplicaciones en el campo

de los materiales derivados que, además, en la mayoría de los casos, tienen un alto valor añadido. Uno de los principales usos de la celulosa es su utilización como materia prima para la obtención de derivados^{[14], [15], [16]}.

2.4 DERIVADOS DE CELULOSA

2.4.1 Tipos de derivados

Los derivados celulósicos constituyen uno de los grupos poliméricos más utilizados en la industria cosmética, alimentaria, farmacéutica y textil, así como en las industrias de fabricación de acetatos, pinturas, embalajes o ceras. Se pueden encontrar disponibles en el mercado dentro de una gran variedad de productos con un amplio margen de propiedades fisicoquímicas. Destacan entre otras, la utilización de celulosa como: i) Componente de pastillas (Aglomerantes, material de relleno, etc.); ii) Reguladores de viscosidad en preparados semisólidos y en fórmulas en suspensión (cremas, geles, lociones, suspensiones, champús, acondicionadores de cabello, productos alimenticios, pinturas, tintas, ceras, barros especiales, etc.); iii) Agentes enmascarantes de sabores y olores; iv) Materiales de recubrimiento de pastillas y otras formas de dosificación; v) Portadores para cosméticos y formulaciones tópicas; vi) Materia prima para la fabricación de plásticos, hilos o ropa. Estos productos de origen celulósico se agrupan según el tipo de tratamiento y reacción química utilizada en su formulación. Los más importantes a nivel comercial, tienen la siguiente clasificación ^{17]}:

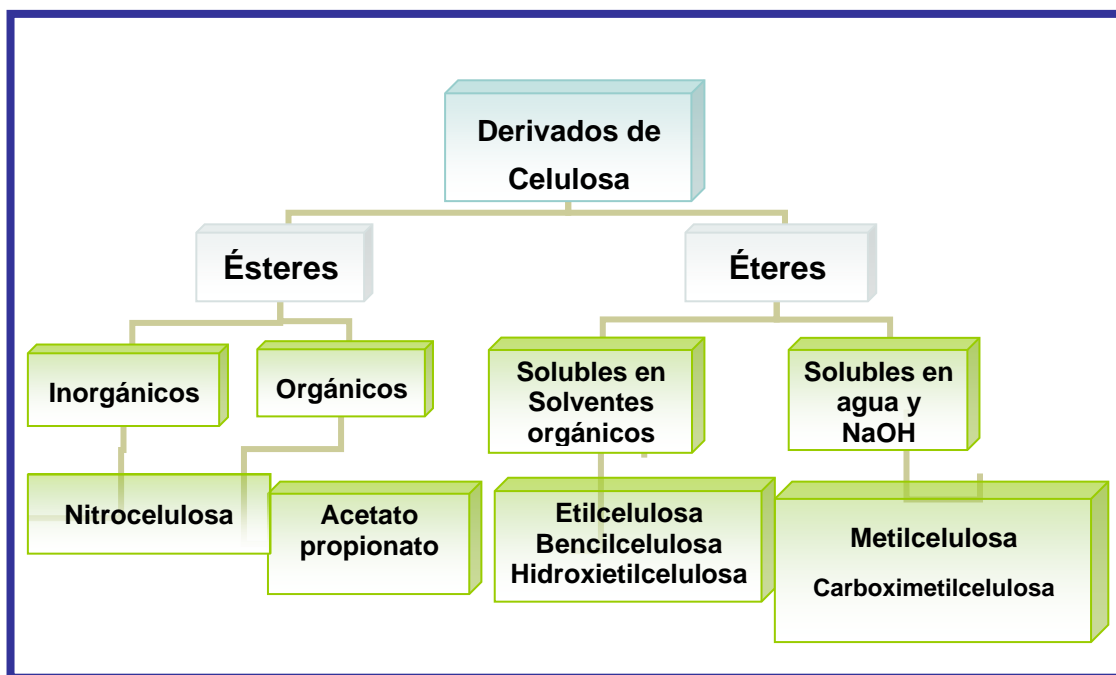


Diagrama 2. Clasificación de derivados de celulosa

2.4.2 Ésteres de celulosa

Aunque son más de 100 los ésteres de celulosa preparados y descritos, destacan entre todos ellos el nitrato y el acetato de celulosa, además del xantato de celulosa, que es un producto intermedio durante el proceso de obtención de rayón viscoso.

Los ésteres nitrados se preparan comercialmente haciendo reaccionar la celulosa con una mezcla de ácido nítrico, además de ácido sulfúrico y agua, que sirven para controlar el grado de sustitución y de polimerización. También se añaden otras sustancias como el pentóxido de fósforo y el anhídrido acético para incrementar el contenido en nitrógeno del derivado celulósico.

La celulosa altamente nitrada (Con un grado de sustitución DS comprendido entre 2.4 y 2.8), se utiliza en la fabricación de explosivos y combustibles sólidos, mientras que los productos menos nitrados se emplean en la elaboración de películas, adhesivos, lacas y plásticos.

El acetato de celulosa cuenta con diferentes aplicaciones dependiendo del DS. En este sentido, para valores de DS de 2.4, el acetato se utiliza para la fabricación de

fibras ó películas fotográficas; valores superiores del DS, ofrecen mejores propiedades mecánicas que en el caso anterior, aunque la dificultad de su disolución en disolventes adecuados para la fabricación de filamentos ó filmes, ha limitado su utilización^[10].

2.4.3 Éteres de celulosa

Los éteres de celulosa comprenden una de las clases de derivados de celulosa. Estos derivados, solubles en agua ó en disolventes orgánicos, se utilizan como espesantes, controladores del flujo de fluidos, suspensores, coloides e inhibidores de pérdida de agua. Sus propiedades los hacen idóneos para usarlos en una gran variedad de aplicaciones en diferentes industrias alimentarias, para la recuperación de aceites, papel, cosméticos, farmacia, adhesivos, impresión, agricultura, cerámica, textiles y materiales para la construcción. A pesar de que se han sintetizado muchos éteres de celulosa desde 1900, sólo algunos han ganado importancia comercial^[11]. El primer reporte que se tuvo de los éteres de celulosa fue en 1905; en 1912 aparecieron las primeras patentes. Para mediados de los años 30, la metilcelulosa y la bencilcelulosa se fabricaron en grandes cantidades. Hasta 1950 composiciones solubles en agua como la carboximetilcelulosa (CMC), hidroxietilcelulosa (HEC) y metilcelulosa (MC), crecieron en importancia comercial y ésta aumentó a finales de los años 60 y 70, cuando por intereses ambientales se comenzó a dar más auge a los derivados solubles en agua. En la actualidad, los únicos éteres de celulosa que se disuelven en su totalidad en disolventes orgánicos y que se encuentran disponibles son la etilcelulosa y la etilhidroxietilcelulosa. Estos derivados son producidos en pequeñas cantidades, si se compara con los solubles en agua.

La carboximetilcelulosa (CMC), es el éter soluble en agua más importante; su producción anual mundial en el año 2000, se calculó en 277000 toneladas^[18].

En la tabla 2, se resumen algunas aplicaciones de los derivados de celulosa.

Tabla 2. Aplicaciones de los derivados de celulosa

MATERIAL	TIPO	APLICACIÓN
Ésteres de celulosa (Inorgánicos)	Nitrocelulosa	Plásticos Películas
Ésteres de celulosa (Orgánicos)	Acetato Propionato Butirato	Plásticos Hilos Carga para plásticos
Éteres de celulosa (Solubles en disolventes orgánicos)	Etilcelulosa	Plásticos Tintas
Éteres de celulosa (Solubles en agua y NaOH)	Carboximetilcelulosa Hidroxietilcelulosa Metilcelulosa Hidroxipropilcelulosa Carboximetilhidroxietil celulosa	Detergentes Textil Cosméticos Lodos de perforación Alimentos Pinturas Aceites Farmacia.

2.4.4 Factores que afectan las propiedades de los derivados

Para establecer la utilización de los derivados de celulosa, es importante tener en cuenta las propiedades químicas y físicas del producto final que dependen fundamentalmente de los siguientes parámetros:

- El grado de sustitución (DS) o número relativo de grupos hidroxilos sustituidos y libres.
- La uniformidad de la reacción.
- El grado de polimerización de las moléculas finales.
- La polidispersidad.

a. Grado de sustitución (DS)

Resulta muy difícil sustituir totalmente todos los grupos hidroxilo de la celulosa en grupos derivados; esto se debe principalmente a factores estéricos y de accesibilidad, dado que las reacciones tienen lugar en condiciones heterogéneas. Además, no todos los grupos hidroxilo accesibles son igualmente reactivos. Como regla general, la mayoría de los principales derivados de celulosa son productos de reacciones sólo parciales que contienen una cierta proporción de grupos hidroxilos no alterados.

Las propiedades físicas y químicas de los derivados de celulosa se determinan en

buena medida por el grado de sustitución (DS), entendido como el número promedio de grupos hidroxilo sustituidos entre los tres disponibles de las unidades de anhidroglucosa. De entre las propiedades que resultan más afectadas al cambiar el grado de sustitución, se encuentran la solubilidad del producto, la hinchazón y la plasticidad. Los derivados con un grado de sustitución bajo son con frecuencia más sensibles al agua que la celulosa original, pudiendo incluso disolverse en ella. Por el contrario, aquellos derivados que cuentan con un grado de sustitución elevado con grupos no polares, presentan menos solubilidad en el agua así como una menor absorción de la misma, en tanto que aumenta la solubilidad en disolventes orgánicos. Por otra parte, la plasticidad aumenta por la sustitución de grupos no polares. Así, cuanto mayor sea la longitud de la cadena del grupo de sustitución, mayor es la plasticidad, dado que las cadenas individuales son forzadas a separarse^[19].

b. Uniformidad de la reacción

El grado de conversión de la reacción de derivación o de la formación del derivado celulósico, también resulta muy importante en cuanto a las propiedades finales del producto obtenido. En este sentido, cualquier impureza que no reaccione completamente durante el proceso de conversión permanece con toda probabilidad insoluble en el medio de reacción, dificultando la fabricación de algunos derivados.

c. Grado de Polimerización (DP)

El grado de polimerización medio o DP, desempeña el papel más importante de todas las variables que toman parte en el proceso de fabricación de un derivado celulósico. No solamente las propiedades físicas y mecánicas están absolutamente relacionadas con la longitud media de las cadenas del polímero (fuerza de impacto, resistencia a la tensión y al dobléz, estiramiento, etc.), sino que además el tipo de producto a obtener depende exclusivamente de este parámetro, según sean las cualidades funcionales de cada uno de los derivados

que se deseen producir [20], [21], [22]. Así, el papel necesita valores relativamente altos, mientras que las lacas y pinturas precisan de valores bastante más bajos si se pretende conseguir disoluciones de elevada consistencia, con viscosidades fácilmente manejables.

El valor mínimo de DP para obtener derivados útiles de celulosa, se halla comprendido en el rango de 50 a 100. Por debajo de este margen, no se han logrado fabricar fibras, plásticos ó películas que fueran adecuadas para su comercialización. El grado de polimerización de la celulosa natural, puede llegar hasta 15000, dependiendo del tipo de planta estudiada, aunque resulta imposible conocer con exactitud este valor porque las propias técnicas analíticas empleadas en su caracterización provocan a su vez, degradación de estas fibras. El DP original se degrada por medios físicos, químicos o por combinación de los dos hasta alcanzar el valor requerido para la fabricación del polímero deseado. En este sentido, difícilmente se puede conseguir una repolimerización de la celulosa para obtener fibras con valores de DP superiores a los que corresponden al material de partida.[23].

d. Polidispersidad (P)

Este parámetro determina la dispersión de los pesos moleculares de todas las cadenas del polímero respecto a un valor central. Además de la polidispersidad, la curva de distribución de pesos moleculares está caracterizada por otra serie de valores denominados momentos, que hacen referencia a diferentes pesos medios, según la zona de la curva que interesa estudiar. Destacan entre ellos, el peso molecular medio en número M_n , en peso M_w y peso molecular viscoso M_v .

Muchas pastas de celulosa presentan cualidades diferentes a pesar de tener un mismo valor de viscosidad. Las razones de estas discrepancias se creen debidas a las distintas formas de degradación que pueden experimentar las fibras celulósicas, dependiendo del tratamiento a las que se han sometido. De esta manera, ataques muy localizados sobre la fracción celulósica implican una menor

resistencia de las propiedades mecánicas frente a los ataques realizados aleatoriamente sobre toda la estructura del polímero. Estas cualidades únicamente se pueden deducir a partir de la distribución de los pesos moleculares [24].

2.5 CARBOXIMETILCELULOSA SÓDICA

Históricamente, existen datos de la aparición de la carboximetilcelulosa sódica (CMC), durante la Primera Guerra Mundial en Alemania, como un sustituto potencial de la gelatina. Sin embargo, por problemas técnicos y altos costos de manufactura, evitaron la comercialización del producto en aquella época.

En 1935, se encontró que la CMC mejoraba el lavado al usar detergentes que la contuvieran, evitando la redeposición de la suciedad en la ropa. La CMC imparte una carga electronegativa a la ropa, que repele la suciedad que también tiene carga negativa.

Con la llegada de la Segunda Guerra Mundial, los materiales usados normalmente para hacer limpiadores naturales de ropa (Como los ácidos grasos), fueron utilizados con fines bélicos, dando pie a una mayor utilización y auge de las gomas solubles en agua, renovándose así el interés en la fabricación de la CMC. En esta época, la empresa *Kalle and Company* ofrecía la primera CMC comercial en Europa. El interés en la CMC empezó en los estados Unidos cuando *Hercules Incorporated* desarrollaba un proceso comercial durante 1943. Para 1946 la producción a gran escala del derivado, fue una realidad en la compañía *Hercules* en Hopewell, Virginia.^{[23] [24] [25]}

La primera aplicación alimenticia de la CMC fue en los helados, cuyo éxito se debió en parte a la escasez de gelatina después de la Segunda Guerra Mundial; para mediados de 1950, la CMC se estableció como un estabilizador de helados. A partir de esta fecha, su utilización, además de alimentos, ha tenido un gran auge en productos farmacéuticos, cosméticos, cementos, adhesivos y textiles ^{[25], [26], [27], [28]}.

2.5.1 Importancia del producto

La carboximetilcelulosa sódica (CMC), es una sal soluble en agua y las moléculas son algo más cortas que la celulosa con sustituciones de algunos grupos hidroxilo por grupos acetato como se muestra en la Figura 6. Es fabricada por muchas compañías alrededor del mundo y destaca su producción en Europa y América. La producción de CMC es más simple que la de otros éteres de celulosa debido a que todos los reactivos que se emplean son sólidos o líquidos y permiten trabajar a presión atmosférica. El agente eterificante es el cloroacetato de sodio o el ácido cloroacético que es fácil de manipular y muy eficaz. Por esta razón y a causa de su versatilidad como espesante, formador de películas, coloide protector y agente retenedor de agua, la CMC ha llegado a ser el principal éter de celulosa producido industrialmente. Se produce en grandes cantidades, en grados comerciales crudos sin ningún refinamiento para emplearlo en detergentes, fluidos de perforación y en la industria papelera. En grados de pureza más altos se emplea como aditivo alimenticio^{[29], [30]}.

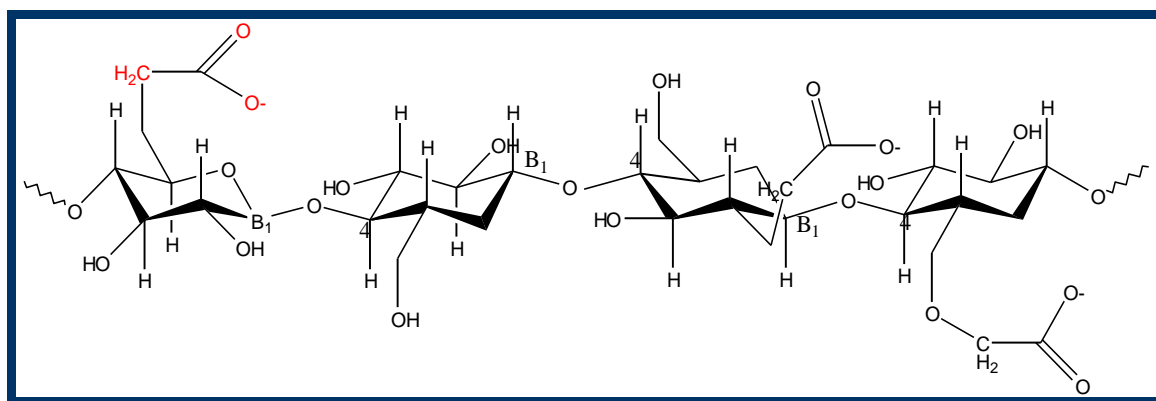


Figura 6. Estructura química de la carboximetilcelulosa.

2.5.2 Aplicaciones de la carboximetilcelulosa

Su carácter hidrofílico, alta viscosidad en soluciones diluidas, buenas propiedades para formar películas, inocuidad y excelente comportamiento como coloide protector y adhesivo, determinan los usos de la carboximetilcelulosa.

Las principales funciones de la carboximetilcelulosa de acuerdo a sus propiedades, tiene diferentes aplicaciones industriales, por ejemplo: ^[31]:

a. Industria de la construcción

La CMC se utiliza en la mayoría de las composiciones de cementos y materiales para la construcción, debido a que actúa como estabilizador, suspensor y agente hidrofílico. Este éter, mejora la dispersión de la arena en el cemento, además intensifica la acción adhesiva del cemento. También se utiliza como pegamento en los papeles de tapicería.

b. Detergentes

La industria de los detergentes es el mayor consumidor de CMC. En su mayoría utilizan CMC de grado técnico como componente de jabones y detergentes.

La CMC actúa como inhibidor de la redeposición de grasa en las telas después de que ha sido eliminada por el detergente.

c. Industria papelera

CMC de bajo DS se diseña específicamente como aditivo interno para promover la hidratación de las fibras; una mejor hidratación, incrementa la resistencia a la sequedad y mejora sus propiedades mecánicas. DS mayores, se aplican con una prensa sobre el papel; este recubrimiento reduce el consumo de cera en papeles y cartones encerados, debido a que hay menos penetración de la cera en el papel. De la misma manera, el consumo de la tinta de impresión se reduce, teniéndose como resultado una superficie con más brillo. Además, la superficie presenta más suavidad y mayor resistencia a la grasa y la unión entre fibras es mejor debido a que se incrementan los enlaces hidrógeno, mejorando la coloración del papel. La CMC también se utiliza como dispersante auxiliar en la extrusión de las fibras de la pasta de celulosa y para evitar la floculación de las mismas.

d. Agricultura

En pesticidas y sprays a base de agua, la CMC actúa como agente suspensor. Además, funciona como pegamento después de aplicarlo para unir el insecticida a las hojas de las plantas. En algunas ocasiones, la CMC es utilizada como auxiliar en la degradación de algunos fertilizantes que son altamente contaminantes como el aldicarb^{[24], [25], [26]}.

e. Adhesivos

La CMC es añadida a varias composiciones de colas y para pegamentos para casi cualquier material. Es muy eficaz en la industria de la piel. También se ha probado hacer mezclas de CMC con almidón y fenol formaldehído para fabricar adhesivos que permitan unir madera con madera.

f. Cosméticos

La CMC se utiliza en materiales de impresión dental y en pastas ó geles dentífricos. Este éter soluble en agua sirve como espesante, estabilizador, agente suspensor y formador de películas en cremas, lociones y es muy utilizada en productos para el cuidado del cabello. Provee de una barrera protectora en la deposición de sustancias solubles en grasas y aceites, permitiendo de esta manera usarse en cremas protectoras contra irritantes como pinturas. Además se han hecho estudios sobre la carboximetilación parcial del algodón, que al contener grupos carboximetil, puede absorber fluidos como el agua y usarse con fines cosmetólogos.

g. Pinturas

La CMC es utilizada en pinturas de aceite y barnices. Actúa como espesante y suspensor de los pigmentos en el fluido. Cuando se ajusta la reología de pseudoplástico a casi newtoniano, la pintura fluye mejor sin producir goteos y el aspecto es más opaco^[32].

h. Industria petrolera

La CMC cruda o purificada se utiliza en los lodos de perforación como un coloide espesante que se aplica al momento de retirar el taladro de perforación del agujero y así evitar asentamientos. Los tipos de CMC utilizadas para lodos de perforación, deben llenar ciertas especificaciones como compatibilidad con sales, viscosidad, capacidad de retención de agua para evitar pérdidas de fluido. Cuando se tiene que perforar en terrenos porosos, se puede minimizar la pérdida de fluido añadiendo CMC con un DS alto ^[32] ^[33]

i. Industria farmacéutica

Para recubrimientos de tabletas se utilizan CMC con altos grados de pureza y baja viscosidad. La CMC es insoluble en el ambiente ácido del estómago pero soluble en el medio básico del intestino. También es utilizada como formador de geles, portador del medicamento, desintegrador de la tableta y estabilizador para suspensiones, emulsiones, sprays y bioadhesivos en tabletas que se adhieren internamente a la mucosa de alguna parte del cuerpo. Se administra al paciente como parte de un laxante que se dispersa en suficiente agua y no se metaboliza. La acción suspensora de la CMC se utiliza para una mejor dispersión del sulfato de bario en los diagnósticos de rayos-X.

j. Alimentos

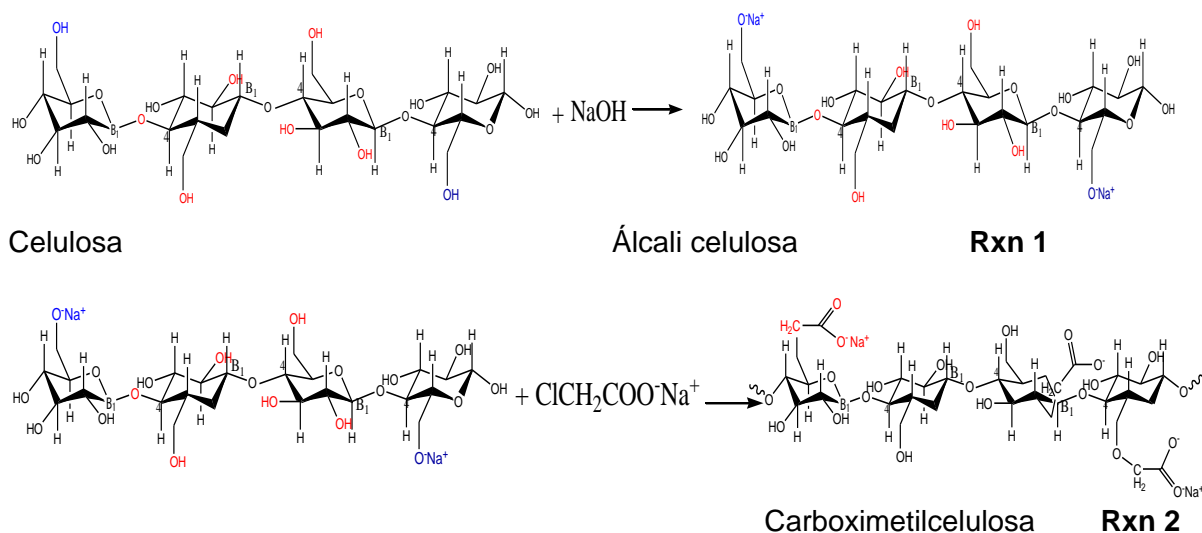
La CMC ha sido aprobada como aditivo interno alimenticio en la Unión Europea, Estados Unidos y muchos otros países. La toxicología de la CMC ha sido ampliamente evaluada por la FDA. El ADI (Consumo diario aceptado) es de 25 mg/Kg de la persona.^[34]

La CMC es utilizada en alimentos como agente auxiliar en el batido de helados, cremas y natas, como auxiliar para formar geles en gelatinas y pudines, como espesante en aderezos y rellenos, como agente suspensor en jugos de frutas, como coloide protector en emulsiones y mayonesas^[18], como agente protector

para cubrir la superficie de las frutas y estabilizador en productos listos para hornear. La CMC tiene la propiedad de no causar sinéresis del agua a temperaturas de congelación, es decir, una separación espontánea del agua debido a la contracción del gel, por lo que se utiliza como estabilizador en alimentos congelados (Mezclas de carnes, pescado y vegetales). Mientras el alimento es congelado, el éter de celulosa ayuda a mantener la humedad y evita que los vegetales o las frutas se quemen; además ayuda a estabilizar la solubilidad de jugos de fruta congelados. La habilidad que tiene la CMC para evitar la cristalización, es utilizada en la fabricación de helados y productos derivados del azúcar como mieles. Los alimentos congelados fritos pueden contener hasta 1% de CMC; cuando la congelación se produce, la CMC que se congela en contacto con el aceite o grasa, produce una barrera alrededor del alimento frito, reduciendo en gran medida la absorción de grasa; esto es debido a que la CMC no es metabolizada por el cuerpo humano y ha sido aprobada su utilización en los alimentos bajos en calorías [23].

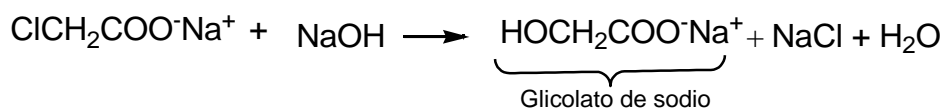
2.5.3 Síntesis de la carboximetilcelulosa

La carboximetilcelulosa se fabrica por la reacción del ácido cloro acético con álcali celulosa, como se muestra en las reacciones 1 y 2



A diferencia de lo que sucede en la preparación de éteres de celulosa a partir de epóxidos, en la reacción de álcali celulosa con cloroacetato de sodio se consume sosa para formar cloruro de sodio. Por esta razón, es necesario adicionar inicialmente un exceso de álcali o bien reposarlo en etapas posteriores de reacción [36].

Además, existe una reacción secundaria en la que se forma glicolato de sodio como subproducto.



Rxn 3

Generalmente, el proceso industrial de producción de CMC se realiza utilizando celulosa procedente de madera de eucalipto y linters de algodón, aunque en los últimos años se ha probado utilizar diferentes maderas como *Musanga*, materiales de deshecho como el mesocarpio de naranja, plantas silvestres acuáticas y plantas anuales como paja de arroz, *Cassava* y bagazo de caña para la fabricación del derivado [10], [29], [33], [34].

3. OBJETIVOS

3.1. GENERAL

Evaluar la composición y calidad de la fibra de la cáscara y la testa del zapote como una fuente potencial de materia prima para la industria de los productos fibrosos.

3.2 ESPECÍFICOS

Estandarizar y aplicar la metodología analítica adecuada para la cuantificación de celulosa, hemicelulosa y lignina en los subproductos fibrosos (cáscara y testa) del fruto del zapote (*Matisia cordata*).

Establecer los parámetros para el proceso de obtención de la pulpa celulósica, utilizada en la fabricación de subproductos fibrosos a escala de laboratorio, a partir de la fibra del zapote.

Obtener un derivado de importancia industrial, a partir de la fibra del fruto del Zapote (cáscara y testa).

Proponer alternativas adecuadas para el empleo de estos subproductos en la elaboración de productos fibrosos, partiendo del conocimiento sobre la calidad de la fibra.

4. METODOLOGÍA

4.1 EQUIPOS Y REACTIVOS

4.1.1 Equipos y accesorios

Para llevar a cabo la estandarización de la metodología, se utilizaron los siguientes equipos

- Balanza analítica METTLER AE 200 (200g/ 0.0001)
- Baño maría ISOTEMP 205 Fisher Scientific
- Bloque metálico circular (9,5cm diámetro x 6cm de alto)
- Conductímetro THERMO ORION – Modelo 135 A
- Horno WTB WINDER
- Molde metálico circular (10 cm de diámetro x 9 cm de alto)
- Molino de aspas
- Mufra WINDER
- Pistón metálico y suplido (9,5cm de diámetro)
- Planchas CORNING PC -240
- Prensa hidráulica
- Tamiz U.S.A STANDARD No. 18 y No. 40
- Thermo electronics IR-200
- Refractómetro THERMO ORION

4.1.2 Reactivos

- Para llevar a cabo el desarrollo de este trabajo se utilizaron reactivos y solventes de grado analítico
- Acetona, 99,9% (Mallinckrodt)
- Ácido acético, 99% (Merck)
- Ácido cloro acético, (Fisher Scintific)
- Ácido clorhídrico 35-37%(Mallinckrodt)

- Ácido Etilendiamino tetraacético disódico EDTA-disódico, 100% (Fisher Scientific)
- Ácido nítrico, 65% (Merck)
- Ácido sulfúrico, 95-97% (Mallinckrodt)
- Alcohol amílico, 99,5% (Mallinckrodt)
- Benceno, 99% (Fisher Scientific)
- Borato de sodio decahidratado, ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) 99,5% (Carlo Erba)
- Bromuro de cetil trimetil amonio, ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$) 99% (Acros)
- Carboximetilcelulosa, (DS: 0.7) (Acros)
- Etanol, 99,8% (Merck)
- Éter etílico, 99,9% (Mallinckrodt)
- Etilenglicol, 99% (Mallinckrodt)
- Fosfato disódico, (Na_2HPO_4) 99% (Carlo Erba)
- Hidroxido de sodio, 98% (Merck)
- Hipoclorito de sodio, 98% (Carlo Erba)
- Isopropanol, 99,98% (Mallinckrodt)
- Laurilsulfato de sodio, ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na}$) 98% (Carlo Erba)
- Metanol, 99.99% (EM SCIENTIFIC)
- Madera de eucalipto
- Resina sintética commercial (adhesivo a base de acetato de polivinil)
- Resina natural de pinus patula

La metodología en la parte experimental consta de cinco secciones.

La primera que comprende la determinación de las propiedades físicas y la composición química de las fibras presentes en la cáscara y la testa del fruto del zapote.

La segunda es la estandarización de la metodología utilizada. Y la evaluación de la composición química de las fibras.

La tercera parte es una metodología utilizada para determinar los componentes de la pared celular.

La cuarta parte consiste en la obtención de pulpa celulósica y su transformación en un derivado como la carboximetilcelulosa ampliamente utilizado a nivel industrial. La quinta parte elaboración de tableros de particulas.

4.2 DETERMINACIÓN DE LAS PROPIEDADES FÍSICAS Y LA COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LAS FIBRAS

4.2.1 Toma y tratamiento de muestras^[35]

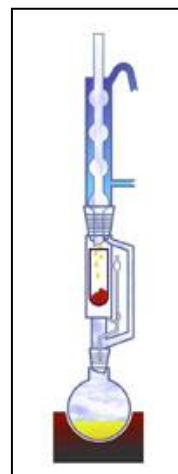
Las muestras se adquirieron en la plaza de mercado del barrio Bolívar de la ciudad de Popayán, entre los meses de febrero y mayo para los frutos de procedencia ecuatoriano. La selección se realizo completamente al azar teniendo en cuenta las características físicas de los frutos, rechazando aquellos que presentaron deterioro por ataque de hongos, insectos o por golpes. Se seleccionaron 200 frutos de donde se obtienen las fracciones a estudiar (cáscara y testa), éstas sufren un proceso de deshidratación para luego ser sometidas a análisis. Se obtuvo una muestra representativa de estas fracciones (5Kg). Para ser analizada, se utilizaron 2kg, mientras que el resto de la muestra fue destinada a pruebas piloto.

Para llevar a cabo la determinación de cada uno de los parámetros a evaluar se hizo una reducción de tamaño por tamiz No.40 y una extracción en etanol-benceno.

Extracción etanol- benceno

La fibra para la mayoría de los análisis químicos debe estar libre de extractivos; La muestra se sometió a un proceso de extracción con etanol- benceno utilizando un equipo de extracción soxhlet. Se pesó $250 \pm 0.001\text{g}$ de muestra tanto patrón de eucalipto como cáscara y testa de zapote y se sometió a una extracción durante 4h con una mezcla de etanol- benceno (1:2V/V).

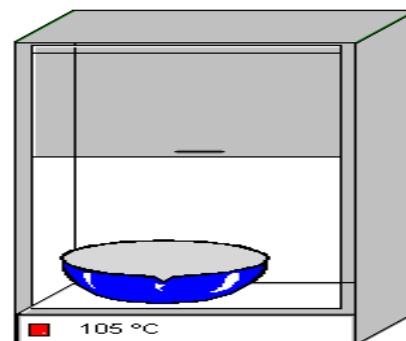
Posteriormente se realizó un lavado con etanol al 95% aplicando vacío y otra extracción con etanol al 95% durante 4h después se lavo cinco veces con agua destilada y se dejó secar al aire libre.



La muestra libre de extractivos se seco para llevar a cabo las metodologías

Determinación de humedad en la muestra libre de extractos

Se pesó 0.5g (± 0.0001) de muestra libre de extractos en una caja de petri de peso conocido. Luego se seco en estufa durante 3h a 105°C. hasta obtener un peso constante Se dejó enfriar en desecador y se pesa



El porcentaje de humedad se calculo según la ecuación 1.

$$\% \text{ Humedad} = \frac{W_1 - W_2}{W_1} \times 100$$

W_1 = peso muestra húmeda (**Ecuación 1**)
 W_2 = peso muestra seca

4.2.2 Evaluación de las características físicas del fruto

Se determinaron los principales parámetros físicos de los diferentes componentes del fruto estudiado.

Tamaño, forma y peso Se determina su diámetro, posteriormente y por observación, se establece la forma más común que presentan y por ultimo los frutos fueron pesados de manera individual.

Color y textura del fruto El color se evalúa por observación directa y posterior comparación con la reportada en la literatura, y la textura se hace con observación y utilizando el tacto.

4.2.3 Estandarización de la metodología utilizada

Con la estandarización de la metodología utilizada, se pretende obtener en forma experimental y para las condiciones de laboratorio, los valores de los parámetros que servirán como criterio de confianza del método. Los parámetros que se tienen en cuenta son: sensibilidad (límite de detección y límite de cuantificación), y precisión (repetibilidad y reproducibilidad), y exactitud.

Sensibilidad

Para calcular el límite de detección se realizaron 10 repeticiones utilizando un blanco para cada uno de los métodos a estandarizar (holocelulosa, α -celulosa y lignina); de igual forma se hizo para calcular el límite de cuantificación.

Precisión

Para calcular la repetibilidad del método se realizaron cinco mediciones utilizando una muestra de madera de eucalipto y para la reproducibilidad se hicieron cinco mediciones durante cinco días consecutivos.

Exactitud

Para hallar la exactitud del método se toman los valores obtenidos para holocelulosa, celulosa y lignina con la madera de eucalipto como patrón de comparación, y se comparan con los datos reportados para esta madera.

4.2.4. Determinación de los componentes químicos de las fibras (cáscara y testa)

La preparación de las muestras y el análisis de la mayor parte de los componentes químicos se llevó a cabo siguiendo las normas ASTM Y TAPPI (Technical Association of the Pulp and Paper Industry, 1978) ^[48]. Las diferentes normas especifican que cada una de las determinaciones debe realizarse por lo menos por duplicado; En este estudio, se realizaron cinco mediciones para la estandarización y que se llevo a cabo con una muestra patrón de madera de eucalipto donde se conocen los valores para cada parámetro evaluado,(holocelulosa, α -celulosa y lignina). Para la determinación de la muestra de cascara y testa de zapote se hicieron seis mediciones.

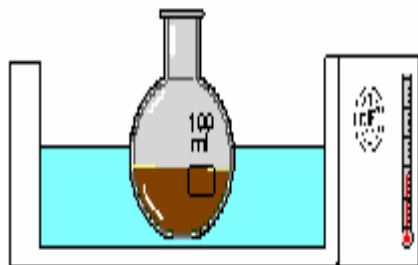
A las muestras se les realizó un proceso de deshidratación a 60°C, posteriormente se hace una reducción de tamaño en un molino de aspas, y una selección de tamaño a través de un Tamiz No 40 (0.45mm) U.S.A. STANDARD.

La metodología que se siguió para la determinación de los componentes químicos, es la utilizada a nivel industrial.

Con la muestra seca y libre de extractivo se llevo a cabo la determinación del porcentaje de holocelulosa presente en la muestra.

Determinación de holocelulosa

Para la determinación de la holocelulosa se procede a realizar una deslignificación de la muestra por tratamiento básico.



Se pesó 2,5g (± 0.0001) de muestra seca y libre de extractivos, en un erlenmeyer de 250mL; se adicionó 80mL de agua destilada y 0,5mL de ácido acético al 99% y 1mL de hipoclorito de sodio al 98%, la mezcla se calentó en un baño de agua a 70°C. Después, de cada hora se le adicionó 0,5mL de ácido acético y 1mL de hipoclorito de sodio al 98% hasta completar 6h. La mezcla se dejó en el baño hasta completar 24h de reacción.

Después se retira la mezcla del baño y se enfría a temperatura ambiente, se filtró al vacío a través de una tela de dril, y se lavó con suficiente agua caliente sin perder muestra. El residuo obtenido se transfiere a un crisol de peso conocido y se secó en horno a 105°C durante 24h.

$$\% \text{ Holocelulosa} = \frac{W_1}{W_2} \times 100\% \quad \begin{array}{l} W_1 = \text{peso muestra seca} \\ W_2 = \text{peso de holocelulosa} \end{array} \quad \text{Ecuación 3}$$

Posteriormente, utilizando el residuo de holocelulosa se llevó a cabo la determinación de la α -celulosa.

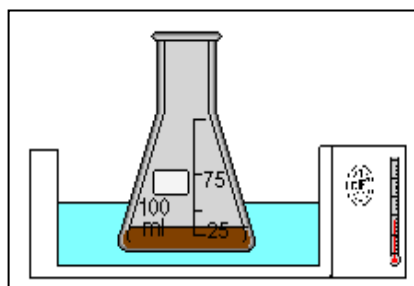
Determinación de α -celulosa

Este método consiste en la utilización de una base fuerte donde el único componente no soluble es la α -celulosa

Se pesó 2,0 g (± 0.0001) del residuo de holocelulosa en un erlenmeyer de 250mL y se le agregaron 10mL de NaOH al 17,5% a 20°C, esta mezcla se colocó en un baño de agua durante 2 minutos con agitaron constante; cada 5 minutos se le agregaron 5mL de NaOH al 17.5% hasta completar un periodo de 30 minutos.

A la mezcla anterior se le agregaron 33mL de agua destilada a 20°C, esta mezcla se filtra al vacío, lavando el residuo con 100mL de NaOH al 8,3%, seguidamente el hidróxido es lavado con abundante agua destilada.

Después se agrega 15mL de ácido acético 10% al residuo, se deja durante tres minutos, pasado este tiempo se lava con agua y se filtra al vacío a través de una tela de dril. El residuo obtenido se transfiere a un crisol de peso conocido y se seca en horno a 105°C durante 24h.



$$\% \alpha\text{-celulosa} = \frac{W_1}{W_2} \times 100\%$$

W_1 = peso muestra seca

W_2 = peso de holocelulosa

Ecuación 4

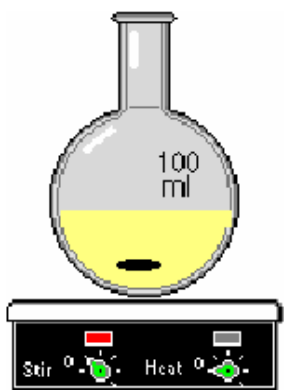
Para determinar la cantidad de compuestos extraíbles en la muestra de cáscara y testa de zapote se realizó una extracción con etanol-benceno.

Determinacion de hemicelulosa

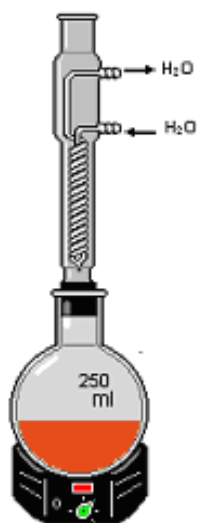
Esta determinación se realiza restando el porcentaje de α - celulosa del encontrado para la holocelulosa

Determinación de lignina

Este procedimiento es una hidrólisis ácida para eliminar todos los componentes solubles y obtener solamente la lignina.



Se pesó 0.5 g ($\pm 0.0001\text{g}$) de la muestra deshidratada libre de extractivos en un balón de fondo plano, adicionando lentamente en porciones de 2mL H_2SO_4 72% hasta llegar a un volumen de 10mL, esta mezcla se mantiene en constante agitación durante un periodo de 1h.



A la mezcla que queda en el balón se le adicionaron 150mL de agua destilada hasta alcanzar una concentración aproximada de 5%. Posteriormente se conectó el balón en un sistema de reflujo durante 3h.

Después se retira la mezcla del reflujo y se filtra al vacío a través de una tela de dril, se lavo con suficiente agua caliente sin perder muestra, hasta obtener un pH neutro. El residuo obtenido se transfiere a un crisol de peso conocido y se seca en estufa a 105°C durante 2h.

El porcentaje de lignina se calculo como:

$$\% \text{ lignina} = \frac{W_1}{W_2} \times 100\%$$

W_1 = peso muestra seca

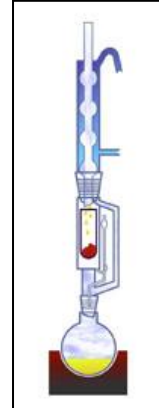
W_2 = peso de lignina

Ecuación 2

Determinación de solubles en etanol- benceno

Se pesó 3.0g (± 0.0001) de muestra seca y molida, en un balon y se adicionó 90mL del solvente extractor, etanol-benceno (1:2 V/V) y se llevo a reflujo en un sistema Soxhlet convencional durante 6h. El extracto se transfirió a un crisol de peso conocido, lavándolo con pequeñas cantidades de etanol al 95%.

Después se secó por 1h a 105 °C.



$$\text{Extractivos (\%)} = \frac{(W3 - w2) \times 100}{W1} \text{ Ecuación 5}$$

W1 = peso anhidro de la muestra

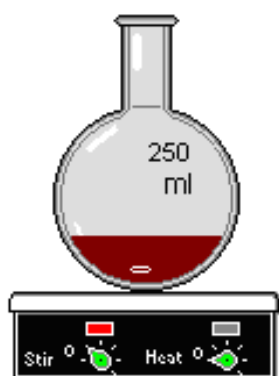
W2 = peso anhidro del residuo del solvente

W3 = peso anhidro del extracto

Para determinar los compuestos solubles como las azúcares y otras sustancias de bajo peso molecular se llevo a cabo la determinación de solubilidad en agua fría y agua caliente

Determinación de la solubilidad en agua fría

Este método consiste en la impregnación de la muestra en agua durante un periodo determinado.



Se pesó 1,0g (± 0.0001) de muestra seca, libre de extractos en un balón de fondo plano y se le adicionó 150mL de agua destilada; la mezcla se mantuvo en agitación constante durante 48h a temperatura ambiente. Posteriormente se filtró al vacío a través de una tela de dril, y se lavó con agua destilada fría.

El residuo se transfirió a un crisol de peso conocido, y se secó durante 4h a 105 °C y se pesó.

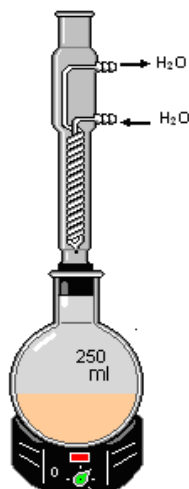
$$\% \text{ solubilidad} = \frac{W_1 - W_3}{W_1} \times 100$$

Ecuación 6

W1 = peso muestra

W2 =-peso muestra seca

Determinación de la solubilidad en agua caliente



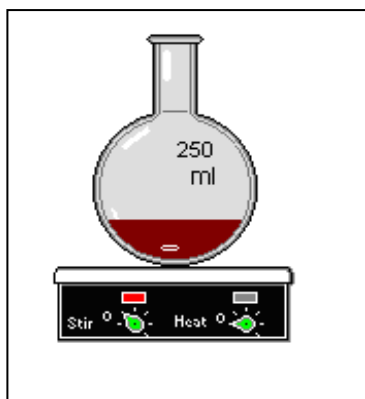
Se pesó 0,5g (± 0.0001) de muestra seca libre de extractos, en un balón de fondo plano de 250 mL, al cual se adicionaron 100mL de agua destilada. Seguidamente conecto en un sistema de reflujo durante 3h con calentamiento constante. (70°C) Se filtro al vacío a través de una tela de dril y se lavó con agua destilada fría. El residuo se transfirió a un crisol de peso conocido y después se secó por 4h a 105 °C y se pesó.

$$\% \text{ solubilidad} = \frac{W_1 - W_3}{W_1} \times 100$$

Ecuación 7

W1 = peso muestra W2 =-peso muestra seca

Determinación de la solubilidad en hidróxido de sodio (NaOH 1%)



Se pesó 1,0g (± 0.0001) de muestra seca, libre de extractos en un balón de fondo plano y se le adicionó 150mL de NaOH 1%, la mezcla se mantuvo en agitación constante durante 48h a temperatura ambiente. Luego se filtró al vacío a través de una tela de dril y se lavó con agua destilada fría. Después el residuo se transfirió a un crisol de peso conocido, y se dejó secar por 4h a 105 °C y se pesó.

$$\% \text{ solubilidad} = \frac{W_1 - W_2}{W_1} \times 100$$

Ecuación 8

W₁ =peso muestra húmeda

W₂= peso muestra seca

4.3 Fraccionamiento de la pared celular de las fibras

Esta metodología se realiza para determinar la composición química en las paredes celulares de la muestra; el uso que se le da a esta metodología es para la fabricación de alimentos para animales.

Determinación de la fibra neutro detergente (FND)

Esta técnica se utilizó para la determinación de los constituyentes de la pared celular es un método rápido que permite separar la fracción fibrosa de la fracción soluble. Se fundamenta en la acción de un detergente sobre la muestra que al final deja todos los componentes de la pared celular, celulosa, lignina, incluso la hemicelulosa.

Preparación de la solución neutra detergente

Se pesan 30,0g de laurilsulfato de sodio ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na}$), 18,61g de ácido Etilendiamino tetraacético disódico, 6.81 g de borato de sodio decahidratado ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 99.5%) y 4.56 g de fosfato disódico (Na_2HPO_4 99%). Se mezclan en un matraz aforado de 1L con aproximadamente 500 mL de agua y agitar evitando la formación de espuma luego se añaden 10 mL de 2-etoxietanol (etilenglicol) y se afora con agua destilada.

Nota :la muestra deshidratada y molida es pasada por un tamiz No 18 (1mm).

Se pesó 0,5 g (± 0.0001) de muestra molida y seca en un matraz de fondo redondo de 250mL, y se fue agregando en orden, 100 mL de detergente neutro a temperatura ambiente, 5 gotas de antiespumante (alcohol amílico) y 10 mL de etilenglicol, se colocó a reflujo y se calentó a una temperatura constante para que la solución hierviera de 5 a 10 minutos. En el momento de iniciar la ebullición se redujo la temperatura para evitar la formación de espuma. Se ajustó la temperatura para que la solución ebulliciera suavemente y se mantuvo en reflujo por 60 minutos a partir del instante en que empezó la ebullición. Se filtró con poco vacío para evitar la formación excesiva de espuma y se agregó agua destilada caliente (80°C), repitiendo el lavado varias veces. Finalmente se lavó dos veces con acetona sin remover la muestra del filtró y se secó a vacío.

El residuo se pasó a un crisol previamente pesado, se secó en horno a 105°C durante 12 h se enfrió en desecador y se pesó.



Cálculos

% de pared celular o

$$\text{FND} = (w_2 - w_1 \cdot 100) / w_3 \quad \text{Ecuación 9}$$

w_1 - tara del crisol

w_2 - peso de crisol más la muestra
seca

w_3 - peso de la muestra

Determinación de la fibra ácido detergente (FAD)

Preparación de la Solución ácida detergente

Se pesó 20g de Bromuro de cetil trimetil amonio (99%) y se aforó a 1L con una solución de H_2SO_4 (1 N).

Se pesó 0,5 g (± 0.0001) de residuo de la FND en un balón de 250mL y se le adicionaron 100 mL de solución ácida detergente y 5 gotas de antiespumante (alcohol amílico). Se dejó en reflujo durante 60 minutos. Después de que el reflujo ha comenzado, se graduó la temperatura para evitar el burbujeo violento y la formación de espuma



Una vez de completando el reflujo, se filtró a vacío en un filtro de tela de dril lavando el residuo varias veces con agua caliente (80-90°C) y con porciones de acetona, hasta que la solución salió incolora. Luego se transfirió el residuo a un crisol previamente tarados y se secó en estufa a 105°C durante 12 h se enfrió en desecador y se pesó.

$$\% \text{ FAD} = \frac{W_2 - W_1}{W_3} \times 100\% \quad \text{Ecuación 10}$$

w_1 - tara del crisol

w_2 - peso de crisol más la muestra seca

w_3 - peso de la muestra

Determinación de lignina ácido detergente (LAD)



Se pesó 0,5g (± 0.0001) del residuo resultante de la FAD, en un balón de 250mL y se le adicionó 7,5mL de H_2SO_4 (72%) esta mezcla se mantiene en constante agitación durante un periodo de 1h. A la mezcla que quedó en el balón, se le adicionaron 150mL de agua destilada hasta alcanzar una concentración aproximada del 3%. Posteriormente se conectó el balón a un sistema de reflujo durante 2h

Después se retiró la mezcla del reflujo y se filtra al vacío a través de una tela de dril, se lavó con suficiente agua caliente sin perder muestra, el lavado se realizó hasta obtener un pH neutro.

El residuo obtenido se transfiere a un crisol de peso conocido y se seco en estufa a 105°C durante 2h se enfrió en desecador y se pesó.

$$\% \text{ FAD} = \frac{W_2 - W_1}{W_3} \times 100\% \quad \text{Ecuación 11}$$

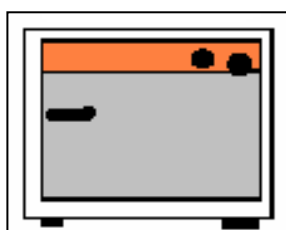
w_1 - tara del crisol

w_2 - peso de crisol más la muestra seca

w_3 - peso de la muestra

Determinación de cenizas

Para determinar el contenido de cenizas se peso 1,0g (± 0.0001 g) de muestra libre de extractos en un crisol de peso conocido, se colocó en una mufla aumentando la temperatura gradualmente hasta llegar a un máximo de 550 °C y se mantuvo a este nivel durante un periodo de 3 horas. Pasado este tiempo se deja enfriar en un desecador a temperatura ambiente y se pesó.



Calcinación 550°C



muestra seca

El porcentaje de cenizas se calculó mediante la siguiente ecuación:

$$\% \text{ cenizas} = (W_3 - W_2 / W_1) \times 100 \quad \text{Ecuación 12}$$

W_1 = peso anhidro de la muestra

W_2 = peso crisol

W_3 = peso crisol+cenizas

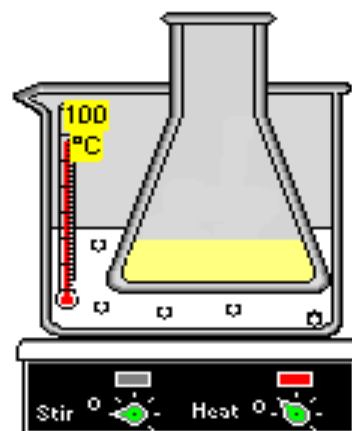
4.4 PREPARACIÓN DE LA PULPA DE CELULOSA A ESCALA DE LABORATORIO Y SÍNTESIS DE CARBOXIMETILCELULOSA (CMC)

Preparación de la pulpa de celulosa a escala de laboratorio

Se pesó 0,5 g (± 0.0001) de muestra seca pasada por tamiz No. 40 en un balón de 250mL, se colocó en precolación con 25mL de agua durante un periodo de 30 minutos, a continuación se adicionó 50mL de una mezcla de solución ácida de HNO_3 y CH_3COOH (1:9 v/v).

La mezcla se colocó en un baño de agua 80°C durante 30 minutos. Después se retiró la mezcla del baño y se filtró al vacío a través de una tela de dril, y se lavó con suficiente agua sin perder muestra.

Al residuo obtenido se le adicionan 400mL de agua destilada y se mezclaron en un procesador de alimentos. La mezcla resultante se filtró al vacío con una tela de dril adicionando 15mL de



Preparación de carboximetilcelulosa

Se pesó 4,9g (± 0.0001) de pulpa de celulosa seca en un erlenmeyer de 250mL y se le agregaron 140ml de isopropanol, se agregó 17mL de NaOH al 40% dejó con agitación constante durante una hora.

Posteriormente, se agregaron 6,0 g de ácido cloro acético en un período de 30min, se cubrió con papel aluminio y se dejó en estufa a 55°C por 5 horas; se retiró de la

estufa y se dejó enfriar por 24 horas.

El líquido se eliminó por decantación, y luego se agregó metanol al 70% hasta cubrir el producto y se agregó ácido acético al 90% hasta alcanzar un pH levemente ácido. Posteriormente se separaron las fibras mediante filtración al vacío, las fibras se dejaron impregnar con etanol al 70% y se dejó reposar durante 10 min, este procedimiento se repitió cuatro veces. Las fibras obtenidas se lavaron con metanol absoluto y se secaron a 60°C.

Caracterización de carboximetilcelulosa

Grado de Sustitución (DS)

El grado de sustitución o eterificación (DS) se puede medir por conversión a la forma ácida libre, la cual fue analizada por titulación, para ello se pesó 0,4g de muestra y se seca a 100°C y se pesó en un recipiente de 50mL y, se le agregó 15 mL de una solución de metanol al 70% y se agitó por 10 min. Después se agregó 200mL de agua destilada libre de CO₂, y 3 mL de una solución de NaOH 0.5N. El frasco se tapó y se agitó hasta que la muestra estuvo disuelta. La muestra se tituló adicionando HCl 0.33N y se mide la conductividad con ayuda de un conductímetro,

$$\frac{(V_2 - V_1) N}{\text{g de muestra}} = A$$

$$DS = \frac{0.16A}{(1 - 0.080A)}$$

Ecuación 13

V_2 Y V_1 = volúmenes donde la titulación es una línea recta

N = normalidad del ácido

A = constante

Solubilidad

Se agregó 0,05g de CMC en un tubo de ensayo con 3 mL de Agua (fría y caliente), acetona, etanol, éter etílico, para luego agitar y comprobar su solubilidad

Índice de refracción

Se pesaron 0,2g de muestra de CMC y se mezclaron con 10mL de agua destilada en un tubo de ensayo se calentó hasta diluir la CMC y se midió el índice de refracción utilizando un refractómetro

Espectroscopia de Infrarrojo

Se tomó un espectro infrarrojo para observar los grupos funcionales más importantes que están presentes en la molécula.

4.5 METODOLOGÍA PARA ELABORACIÓN DE TABLEROS DE PARTICULAS

Adecuación de la muestra

Se deshidrató la muestra decascara de zapote y testa a una temperatura máxima de 70°C, posteriormente se sometió a reducción de tamaño por molienda y finalmente, se tamizó en un tamiz de malla No. 18.

Preparación del adhesivo

Se utilizaron dos tipos de adhesivos; Una resina sintética (adhesivo a base de acetato de polivinil) y una resina natural (resina de pinus patula). En un recipiente

aparte se disolvió el agente adhesivo en agua caliente, cuidando de evitar el apelmazamiento del compuesto.

Mezclado

En una cápsula, se pesaron 100g (± 0.001)g de la muestra (cáscara y testa) y se agregó un volumen conocido de agua (no superior al 25% del peso total de la mezcla final). Se mezcló con ayuda de un a cuchara o espátula durante un periodo de 5 minutos hasta alcanzar una distribución adecuada del agua. Posteriormente, adicionó una cantidad de adhesivo que varía entre el 25 y 60% del peso de la muestra y se mezcló durante 10 minutos hasta alcanzar la distribución uniforme en el sistema.

Pre calentamiento

Se sometió la mezcla a pre calentamiento durante 30 a 40 minutos a temperaturas de 90, 110 y 130°C, con el fin de facilitar la distribución del adhesivo en la mezcla.

Prensado

La mezcla se colocó en la prensa Hidráulica y se aplicó una precarga de 20KN. Una vez alcanzada la precarga, se llevó el sistema hasta 50KN y se sostuvo con esa presión durante dos (2) minutos. El prensado se realizó a temperaturas de 70, 90 y 110°C.

Secado

El producto se desmoldo de la prensa y se secó a una temperatura de 50°C durante 24 horas, hasta obtener un producto completamente seco.

Se realizaron varios en sayos repitiendo el mismo procedimiento con 40KN de precarga y carga de 75 a100KN durante 4 minutos y 200KN durante 3 minutos.

Esta fue la forma como se obtuvieron los pellets de prueba para los tableros de partículas.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 CARACTERÍSTICAS FÍSICAS DEL FRUTO

El fruto utilizado es de una variedad ecuatoriana, la escogencia de este fruto se debe a que es muy comercializado en el departamento del Cauca y por lo tanto genera una gran cantidad de residuos vegetales causando contaminación ambiental por acumulación y posterior degradación. Se espera que los resultados obtenidos se apliquen a variedades colombianas especialmente a las cosechadas en el Cauca, ya que con estudios realizados anteriormente se observa que estas variedades presentan una composición fisicoquímica similar.

El fruto presenta forma globosa (redondeada), achatada en los extremos y abultada en la parte media. En la tabla 3 se presenta un resumen de las características físicas del fruto.

Tabla.3 Características físicas del fruto del zapote

Parámetro evaluado	Fruto zapote
Tamaño promedio (diámetro)	95.0mm
Forma	Globosa
Peso promedio	500g
Color	Verde-marrón
Textura	Blando

Estas características que presentan estos frutos, corresponden a estudios realizados anteriormente para esta variedad. De todo el fruto la parte que se utilizó en este trabajo fue la cáscara y la testa (recubrimiento de la semilla) que representan un 40% del fruto. La testa es la parte de la semilla que le da dureza a la vez que aísla sus componentes internos del medio exterior, su color es amarillo, áspera al tacto, esto debido en gran medida a la presencia de fibras adheridas provenientes de la pulpa. La parte interna es lisa y suave y presenta tonalidades que van desde amarillo a café claro. Esta fracción es dura, difícil de manipular y

fracturar. Las cáscaras son de color marrón, muy flexible y fibroso; su grosor esta entre los 2 a 3mm. Las cáscaras deshidratadas son duras y más fáciles de quebrar, independientemente del grado de madurez del fruto, aunque esta característica se ve influenciada por el tipo de secado al cual se somete.

5.2 ANÁLISIS FÍSICOQUÍMICO

Se realizó un análisis proximal para establecer la composición nutricional de estas dos fracciones. Su composición está resumida en la tabla 4. Los resultados se presentan en base seca, puesto que estos residuos deben someterse a una deshidratatación, con el fin de conservarlos y posteriormente aprovecharlos.

En esta tabla se puede observar que hay un alto contenido de fibra en las dos fracciones, lo que direcciona su utilidad como una posible fuente de materia prima para productos fibrosos. También se aprecia que el contenido de proteína y el valor calórico es alto para la cáscara de zapote y puede constituirse en una buena fuente de este nutriente utilizándose como alimento para animales.

Tabla 4. Resultados del análisis proximal del fruto del zapote (valores para 100 g de componente del fruto)

Parámetro (%)	Cáscara (g/100 g)		Testa (g/100 g)	
	Base seca	Base húmeda	Base seca	Base húmeda
Humedad	83.9		47.3	
Materia seca	16.1		52.7	
Minerales	2.61	0.42	0.53	0.28
Proteína	26.8	4.32	2.47	1.30
Extracto etéreo	1.68	0.27	0.44	0.23
Fibra bruta	16.7	2.69	55.4	29.2
Carbohidratos totales	52.17	11.1	58.84	50.9
Valor calórico (Kcal/Kg)	331.12	64.11	249.2	210.8

5.3 ESTANDARIZACIÓN DE LA METODOLOGÍA UTILIZADA PARA LA DETERMINACIÓN DE CELULOSA, LIGNINA, HOLOCELULOSA

Primero se estandarizó la metodología para establecer las condiciones de trabajo utilizando una muestra de madera de eucalipto la cual sirvió de base para posteriormente determinar el contenido de celulosa, lignina y holocelulosa en la muestra de cáscara y testa del fruto del zapote.

La estandarización del método permite obtener en forma experimental y para las condiciones particulares del laboratorio, los parámetros que servirán como criterios de confianza del método analítico; los parámetros establecidos fueron son: precisión, exactitud, y sensibilidad,.

Para los tres métodos celulosa, lignina y holocelulosa se realizaron cinco mediciones utilizando la madera de eucalipto como patrón de referencia.

5.3.1 Acondicionamiento de las muestras

Para realizar la determinación de celulosa, lignina y holocelulosa en fibras vegetales, la muestra debe tener un tamaño adecuado de partícula y se debe hacer una extracción con solventes orgánicos de aquellas sustancias que pueden causar interferencia en los análisis. Por esta razón la muestra se debe pasar por un tamiz de 0.4mm y hacer una extracción previa con etanol-benceno donde se eliminan sustancias como: ceras, grasas, resinas, aceites, colorantes orgánicos, taninos, gomas e incluso materiales solubles en agua.

5.3.2 Precisión

5.3.2.1 Repetitividad.

Para determinar la precisión del método se analizó haciendo cinco repeticiones de cada una de las metodologías para determinar el porcentaje de celulosa, holocelulosa y lignina. Se calculó la desviación estándar y la desviación estándar relativa de los valores obtenidos para evaluar la repetitividad del método.

Los tres métodos tienen buena precisión ya que se observa buena repetibilidad con desviaciones estándar y coeficientes de variación bajos, como se indica en la tabla 5, 6 y 7.

Tabla 5. Porcentajes de holocelulosa para una muestra de madera de eucalipto

Replica 1 holocelulosa (%)	Replica 2 holocelulosa (%)	Replica 3 holocelulosa (%)	Replica 4 holocelulosa (%)	Replica 5 holocelulosa (%)	promedio holocelulosa (%) ¹	S*	RSD ^o (%)
80,15	80,36	80,46	80,22	80,40	80,32	0,13	0,16

* Desviación estándar ^o Coeficiente de variación

Tabla 6. Porcentajes de celulosa para una muestra de madera de eucalipto

Replica 1 celulosa (%)	Replica 2 celulosa (%)	Replica 3 celulosa (%)	Replica 4 celulosa (%)	Replica 5 celulosa (%)	promedio celulosa (%) ¹	S*	RSD ^o (%)
45,01	45,48	44,89	45,16	44,78	45,06	0,27	0,60

Tabla 7. Porcentajes de lignina para una muestra de madera de eucalipto

Replica 1 lignina (%)	Replica 2 lignina (%)	Replica 3 lignina (%)	Replica 4 lignina (%)	Replica 5 lignina (%)	promedio lignina (%) ¹	S*	RSD ^o (%)
27,73	27,50	27,63	27,89	26,99	27,55	0,34	1,24

5.3.2.2 Reproducibilidad

Para saber si este método es reproducible se realizó cinco veces la determinación durante cinco días consecutivos, utilizando la madera de eucalipto. Los resultados obtenidos se muestran en las siguientes tablas.

Tabla 8. Reproducibilidad del método para determinar el porcentaje de holocelulosa durante un periodo de 5 días

No. replicas	Día 1 holocelulosa (%)	Día 2 (%)	Día 3 (%)	Día 4 (%)	Día 5 (%)	Promedio (%)	s	%RSD
5	80,16	80,55	80,02	79,96	80,87	80,31	0,39	0,48

Tabla 9 Reproducibilidad del método para determinar el porcentaje de celulosa durante un periodo de 5 días

No. replicas	Día 1 celulosa (%)	Día 2 (%)	Día 3 (%)	Día 4 (%)	Día 5 (%)	Promedio (%)	s	%RSD
5	45,16	45,69	44,85	45,70	44,98	45,28	0,40	0,88

Tabla 10. Reproducibilidad del método para determinar el porcentaje de lignina durante un periodo de 5 días

No. replicas	Día 1 lignina (%)	Día 2 (%)	Día 3 (%)	Día 4 (%)	Día 5 (%)	Promedio (%)	s	%RSD
5	27,73	27,40	27,89	27,93	27,32	27,65	0,28	1,01

Como se puede observar en las tablas 8, 9 y 10, la reproducibilidad es buena; ya que tanto la desviación estándar como los coeficientes de variación son bajos, lo que asegura que los datos obtenidos son confiables.

5.3.3 Exactitud

Para determinar la exactitud del método, se compararon los valores obtenidos para la madera de eucalipto con los reportados para la especie de eucalipto, obteniéndose porcentajes de error bajos, indicando que el método es exacto, estos valores se muestran en la tabla 11.

Tabla 11. Determinación del porcentaje de error para determinar la exactitud del método.

Parámetro	Valor experimental Madera eucalipto (%)	Valor teórico Madera eucalipto ^[53] (%)	% error
Holocelulosa	80,31	77,47	3,66
Celulosa	45,06	48,79	7,64
lignina	27,65	28,96	4,52

5.3.4 Sensibilidad

5.3.4.1 Límite de detección (LD) y límite de cuantificación (LC). Para calcular el LD y LC en la determinación de holocelulosa, celulosa y lignina, se realizaron diez mediciones utilizando un blanco de reactivos, con el fin de evaluar la sensibilidad del método.

De los datos reportados en las tablas 12,13 y 14 se obtuvo un LD para holocelulosa de 0,52 %, para α -celulosa de 3.89% y para la lignina de 1,52%.

El LC obtenido para la holocelulosa fue de 1,72%, para α -celulosa 12,96% y lignina 5,10%.

Dada la naturaleza de las muestras utilizadas, que por lo general tienen altos contenidos de estos compuestos, los valores calculados muestran que los métodos utilizados tienen límites de detección y cuantificación bajos, por lo tanto, se puede decir que estos métodos tienen una alta sensibilidad.

Tabla 12. Medición de un blanco de reactivos del método de holocelulosa para calcular el LC y LD

No. réplicas	Peso solventes (g)	Promedio (g)	s	%RSD
1	0,0029	0,0027	0,0001	3,72
2	0,0027			
3	0,0028			
4	0,0026			
5	0,0027			
6	0,0026			
7	0,0028			
8	0,0026			
9	0,0028			
10	0,0027			

Tabla 13. Medición de un blanco de reactivos del método de celulosa para calcular el LC y LD

No. réplicas	Peso solventes (g)	Promedio (g)	s	%RSD
1	0,01130	0,01145	0,0027	2,32
2	0,01170			
3	0,01200			
4	0,01153			
5	0,01165			
6	0,01136			
7	0,01125			
8	0,01134			
9	0,01111			
10	0,01129			

Tabla 14. Medición de un blanco de reactivos del método de holocelulosa para calcular el LC y LD

No. réplicas	Peso solventes (g)	Promedio (g)	s	%RSD
1	0,0028	0.0027	0.0005	1.99
2	0,0027			
3	0,0027			
4	0,0027			
5	0,0027			
6	0,0028			
7	0,0028			
8	0,0027			
9	0,0026			
10	0,0026			

5.4 DETERMINACIÓN DE LOS COMPONENTES QUÍMICOS DE LAS FIBRAS (CASCARA Y TESTA)

5.4.1 Extracción etanol- benceno

Los componentes que se extraen con etanol-benceno se encuentran en cantidades pequeñas en las fibras, pero tienen gran influencia en las propiedades y durante el procesado de los materiales lignocelulósicos. Estos son compuestos orgánicos de bajo peso molecular e influyen en varias propiedades organolépticas de las fibras, como el olor y el color. El contenido de extraíbles aumenta el grado de resistencia natural al ataque de insectos y hongos, ya que incluyen compuestos tóxicos en su composición química que inhibe su ataque^[17]. Además, influyen en la permeabilidad y en las propiedades físicas de la fibra, como por ejemplo en la densidad básica, dureza y en la resistencia a la compresión.

Pero la importancia de los extractivos no puede medirse por las cantidades en que se presentan sino por los efectos que producen, aunque los extraíbles en las fibras

se presentan en cantidades relativamente pequeñas, durante el proceso que éstas sufren pueden originar reacciones químicas que modifican su estructura y generan propiedades no deseables en las pulpas celulósicas y en el papel, contribuyendo así a la calidad del producto final. Las pulpas de fibras destinadas a la obtención de celulosa regenerada o derivados de celulosa, deben tener un bajo contenido de resinas (0,15 % - 0,30 %) ya que estas hacen parte de los extractivos. En las pulpas destinadas a la elaboración de envases para alimentos, de papel, aglomerados y cartón es importante asegurar que los extraíbles no estén presentes ya que pueden causar olores y sabores indeseables en los alimentos y deterioro de los productos obtenidos. [54]

En la tabla 15 se observa que la testa del zapote tiene un mayor contenido de estos compuestos (8,21%) comparado con la cáscara (5,21%) por lo tanto, en la testa estos compuestos se encuentran en mayor proporción ayudando a conservar por más tiempo esta parte de la fracción, en especial contra el ataque de insectos. Sin embargo la cáscara, por tener menor contenido de estos compuestos, podría ser destinada a producción de pulpa celulósica ya que no causaría mayores efectos secundarios en la obtención de esta.

Tabla 15. Porcentaje de las sustancias solubles en etanol-benceno.

Muestra	solubles Et-B (%) 1	solubles Et-B (%) 2	solubles Et-B (%) 3	solubles Et-B (%) promedio	s	RSD %
Cáscara	5.25	5.17	5.22	5.21	0.04	0.77
Testa	8.19	8.24	8.21	8.21	0.03	0.31

5.4.2 Determinación de holocelulosa

La holocelulosa es el componente más abundante en los materiales lignocelulósicos y esta compuesto por α -celulosa y hemicelulosa. El método empleado para la determinación de holocelulosa, consiste en aplicar varios ataques al material lignocelulósico con ácido y con hipoclorito de sodio que degrada la lignina a productos solubles. De esta manera, restan como fracción sólida la celulosa y hemicelulosa.

En la tabla 16 se recogen los valores de holocelulosa obtenidos para la cáscara y la testa, las dos fracciones tienen un alto contenido de este compuesto comparados con los reportados para algunos residuos de cosecha. ^[35]. Este valor también depende del grado de madurez del fruto, el fruto utilizado se encontraba en un nivel de madurez propio para consumir, no muy maduro ni muy verde. La zona del cultivo, la época del año en que fue recolectado el fruto, lo cual podría ser una explicación del alto contenido de holocelulosa y que esta es la estructura fundamental de la pared celular en el fruto.

Este valor es muy importante y se puede pensar que estas dos fracciones se pueden utilizar como una posible fuente de pulpa celulósica, que a nivel industrial sería muy comercializada.

Tabla 16. Porcentaje de holocelulosa presente en la cáscara y testa del zapote

No. réplicas	Holocelulosa Cáscara (%)	Holocelulosa Testa (%)	Paja de trigo (%)	Madera eucalipto (%)
1	62.93	89.12		
2	62.17	89.45		
3	62.00	89.63		
4	62.39	89.75		
5	62.12	89.73		
6	62.34	89.59		
Promedio % holocelulosa	62.33	89.45	76,20	81,0
s	0.33	0.23		
RSD (%)	0.53	0.26		

5.4.3 Determinación de α -celulosa

A pesar de que la celulosa está formada por glucosa, el hombre no puede utilizarla como fuente de energía, ya que no cuenta con la enzima necesaria para romper los enlaces β -1,4-glucosídicos. Sin embargo, es importante incluirla en la dieta humana (fibra dietética) porque contribuye a mejorar el funcionamiento del tracto digestivo. La celulosa es la forma más abundante de biomasa de la corteza terrestre y constituye la materia prima del papel y de los tejidos de fibras naturales.

El método empleado consiste en el tratamiento de la muestra en medio básico con el fin de eliminar los sistemas lignocelulósicos presentes en el material separando la celulosa contenida en él. En la tabla 17 se observan los porcentajes de alfa-celulosa obtenidos, aunque la testa presenta un contenido más alto que la cáscara los dos presenta una muy buena cantidad de este componente comparado con otros materiales muy utilizados para la fabricación de papel como la paja de trigo los tallos de girasol, y el pino ciprés. El porcentaje de celulosa en la cáscara y en la testa los coloca al nivel de estos materiales, aunque hay que tener en cuenta otras propiedades para afirmar esto. ^[53]

La celulosa es un compuesto muy importante industrialmente, además de que es requerido para la producción de papel, y la manufacturera también se pueden obtener muchos derivados de celulosa que son muy utilizados en alimentos, drogas, fabricación de pinturas. Con el alto contenido de este compuesto en las fracciones utilizadas para este trabajo podrían ser aprovechados y destinados en alguno de estos campos.

Tabla 17. Porcentaje de α -celulosa presente en la cáscara y testa del zapote

No. réplicas	Cáscara α -celulosa (%)	Testa α -celulosa (%)	Paja de trigo (%)	Tallos de girasol (%)	Pino ciprés (%)
1	41.12	44,28			
2	41.25	44,35			
3	41.20	44,15			
4	40.99	44,52			
5	41.19	44,26			
6	41.27	44,24			
Promedio % α-celulosa	41.17	44.30	39.72	42,10	32,0
s	0.10	0.13			
RSD (%)	0.23	0.28			

5.4.4 Determinación de hemicelulosa

Otro compuesto que hace parte de la pared celular es la hemicelulosa que está compuesta por diversos monosacáridos de elevado peso molecular, acompañado de restos de azúcares de galactosa, malosa, arabinosa, xilosa, así como bajas concentraciones de ácidos. Las hemicelulosas poseen un gran poder adherente, favoreciendo en gran medida el poder de unión de las fibras, esto hace que el porcentaje de este compuesto sea de gran importancia en los procesos de pulpage, ya que los residuos con mayor contenido de hemicelulosa son más utilizados para la obtención de la pulpa de celulosa, ya que la pulpa que se obtiene es mucho más fina y resistente y le da mejores propiedades al producto final, particularmente idóneas para la producción de papeles impermeables a las grasas y de papel cristal.

El porcentaje de hemicelulosa se calculó por diferencia del porcentaje de holocelulosa menos el porcentaje de α -celulosa. En la tabla 18 se observa que este componente se encuentra en mayor proporción en la testa (45,15%).

Se considera a la hemicelulosa como el agente cementante que mantiene aglomeradas las microfibrillas y evita fisuras cuando las fibras son sometidas a esfuerzos de torsión, flexión o compresión que actúan sobre ellas, este valor es alto en la testa, y contribuirá a mantener compactas los productos fibrosos en este material.^[12]

El alto contenido de hemicelulosa de la testa, lo hace también interesante como materia prima para la obtención de azúcares y a partir de estas obtener etanol, este es un uso que se le está dando actualmente a muchos residuos de cosecha entre estos están, la paja de trigo, tallos de algodón observando el valor obtenido para la testa esta por encima de estos (45.15%)^[55], se piensa que esta podría ser una posibilidad de aprovechamiento para esta fracción.

Tabla 18. Porcentaje de hemicelulosa presente en la cáscara y testa del zapote

Hemicelulosa Cáscara (%)	Hemicelulosa Testa (%)	Paja de trigo (%)	Tallos de algodón (%)
21.16	45.15	36,48	30,60

5.4.5 Determinación de lignina

La lignina es un polímero altamente complejo, principalmente aromático, compuesto por unidades de fenilpropano. Su clasificación varía según la composición estructural que presente.

En la naturaleza, la asociación entre la lignina y los polisacáridos determina la rigidez y la resistencia estructural del material; de ahí la importancia de la

determinación de este compuesto, especialmente en materiales potencialmente utilizables en campos como los empaques, la construcción y las estructuras de soporte.

Actualmente, se han desarrollado muchos estudios incluyendo a las fibras vegetales como refuerzo de concreto y en la fabricación de compuestos con propiedades más resistentes. Se ha encontrado que las fibras del rastrojo de piña tienen un contenido de lignina del 27 %, lo cual ha demostrado ser un material muy interesante dando mejores propiedades en cuanto a resistencia al poliéster.^[4] La determinación de lignina consiste en una hidrólisis ácida que permite eliminar todos aquellos elementos solubles, separándolos de la lignina (insoluble). En la tabla 19 se muestran los porcentajes obtenidos de lignina para la testa y la cáscara, donde se presenta un valor mas alto en la testa (30%) que comparado con otras especies no madereras es mayor, por ejemplo la paja de trigo ,madera eucalipto ^{[49] [53]}. Esto puede deberse a que la fibra que hace parte de la testa es mucho más dura y la función principal es proteger a la semilla del fruto. El alto contenido de este compuesto en la testa, lo convierte en una parte negativa para la fabricación de papel, porque este compuesto contribuye con el deterioro del color en el papel a causa de la oxidación; las moléculas de la lignina se combinan con el oxígeno, cambian y se vuelven menos estables, sobre todo cuando reciben luz solar. Al cambiar su composición, la lignina absorberá una mayor cantidad de luz, y mostrará entonces un color más oscuro, y es por esta razón que el papel se puede volver más quebradizo. Además, esta información es indicadora de que la fibra de la testa requiere procesos de pulpeo químico con mayor cantidad de reactivos y tiempo de cocción, que los aplicados a la madera de pino y a otras materias primas cuyo contenido de lignina son más bajos.

Sin embargo, la testa podría dirigirse hacia otro uso ya que la lignina en el papel también tiene sus ventajas en la elaboración de papel de las bolsas de compras porque en estos procesos no se utilizan blanqueadores, y al incluir un alto contenido de lignina, son más resistentes.

Sin embargo un uso importante sería probar las fibras de la testa como un refuerzo de materiales, ya que por el alto contenido de este compuesto podría darle mejores propiedades en estructura y resistencia a materiales como el concreto y el plástico. A parte de la utilización en la producción de papel y aglomerados, se han propuesto muchos usos para las ligninas y algunos tienen carácter industrial cada vez más importante. Las ligninas sirven como aglutinantes, como rellenos y como extendedores. Otros usos, que se fundan en la naturaleza de la lignina, son su conversión en vainillina, en materiales curtientes, en dispersantes para reforzar materiales de relleno para caucho. En conclusión la testa podría ser una fuente potencial para este tipo de productos.^[56]

Tabla 19. Porcentaje de lignina presente en la cáscara y testa del zapote

No. réplicas	Lignina Cáscara (%)	Lignina Testa (%)	Paja de trigo (%)	Madera eucalipto (%)
1	22.06	30.94		
2	22.05	30.70		
3	22.02	30.66		
4	22.03	30.69		
5	22.05	30.77		
6	22.07	30.62		
Promedio % lignina	22.05	30.70	17,0	28,0
s	0.019	0.11		
RSD (%)	0.084	0.37		

En cuanto al contenido de holocelulosa y de lignina se encuentran bastante alto para la testa, inclusive más alto que los valores reportados para algunas especies de maderas ^[53]. Esto hace que el complejo lignocelulósico sea más difícil de romper y el contenido de holocelulosa en la testa sea menos aprovechable para la producción de pulpa y de papel, se necesitaría mayor tiempo y más cantidad de reactivos para tener un buen proceso de deslignificación y obtener una pasta más limpia, pero este mismo complejo le da propiedades a la testa de fabricar un

producto con mayor resistencia, y ser aprovechado en compuestos fibrosos como los aglomerados y refuerzos de otros materiales^[49]

5.4.6. Solubilidad en agua fría, agua caliente, e hidróxido de sodio 1%.

Son muchos los factores que influyen al momento de determinar el campo industrial hacia el cual se enfocará la utilización de una materia prima fibrosa. Dentro de estos factores se encuentran: Sustancias extraíbles (grasas, taninos, entre otros), longitud de fibras, solubilidad en agua y en soluciones básicas, entre otros.

La determinación de la solubilidad de los materiales fibrosos frente a agua fría, caliente y soluciones de hidróxido de sodio, sirve como medida de la calidad de dichos materiales en procesos de obtención de pulpa de celulosa para industria papelera. Por ejemplo, valores elevados de solubilidad en hidroxido y agua caliente determinarán bajos rendimientos en pulpa de celulosa y por tanto materias primas poco atractivas en la industria papelera.

Estos métodos son sencillos y prácticos y permiten formar una imagen preliminar sobre la calidad de estos materiales. La metodología tanto para solubilidad en agua fría y hidróxido de sodio al 1% consiste en la exposición del material a estas soluciones durante un tiempo máximo de 48 horas. Al final de este periodo se establece por diferencia de pesos la pérdida de material por efecto de la solubilización en estos medios. En las tablas 20 y 21 se muestran los valores obtenidos por la casara y la testa.

Tabla 20. Porcentaje de solubilidad en agua fría, caliente y NaOH 1% en la Cáscara del zapote

No Replicas	cáscara Solubilidad en agua fría (%)	cáscara Solubilidad en agua caliente (%)	Cáscara Solubilidad en NaOH 1% (%)
1	3,82	45,80	61,39
2	3,79	45,96	61,28
3	4,10	45,90	61,23
4	3,65	45,92	61,19
5	3,92	45,76	61,3
6	3,95	45,83	61,17
Promedio % solubilidad	3.87	45.86	61.26
s	0.15	0.08	0.08
RSD (%)	3.98	0.17	0.13

Tabla 21. Porcentaje de solubilidad en agua fría, caliente y NaOH 1% en la Testa del zapote

No Replicas	Testa Solubilidad en agua fría (%)	Testa Solubilidad en agua caliente (%)	Testa Solubilidad en NaOH 1% (%)
1	11,38	10,92	23,47
2	11,21	10,76	23,65
3	11,39	10,62	23,99
4	11,46	11,05	23,58
5	11,41	10,88	23,79
6	11,43	11,04	23,72
Promedio % solubilidad	11.38	10.88	23.70
s	0.09	0.17	0.18
RSD (%)	0.77	1.60	0.76

En las tablas 20 y 21 se puede observar que el porcentaje de solubilidad en agua caliente y en hidróxido de sodio al 1% es mucho mayor para la cáscara, lo que

haría pensar en que para los procesos de despulpado sería mejor utilizar la testa que tiene unos porcentajes de solubilidad mucho menores (11.38 y 23.47), y según esto daría unos mejores rendimientos.

Comparando los resultados obtenidos de la testa del zapote con otras materias primas no madereras y madereras utilizadas para la fabricación de papel que se muestran en las tablas 20 y 21 se puede observar que el porcentaje de solubilidad en agua caliente, agua fría e hidróxido al 1%, se encuentran muy cercanos, pero los valores obtenidos para la cáscara se encuentran por encima de los valores reportados. Esto podría ser un problema cuando se hace el pulpeo con soluciones básicas o cuando la obtención de la pulpa es mecánica porque se perdería gran parte de la fracción en el lavado con agua.

Tabla 22. Porcentaje de extraíbles para diferentes tipos de cortezas utilizados para la producción de papel. (Madereras)

parámetro	paulownia	Paja de trigo	Tallos de girasol	Podas de olivo
Solubles en agua fría %	8.60	10.13	22.66	15.50
Solubles en agua caliente%	9.60	12.49	22.72	17.26
Solubles en NaOH 1%	31.52	41.19	47.81	30.04
Solubles etanol-benceno %	5.46	4.01	4.07	12.24

Tabla 23. Porcentaje de extraíbles para diferentes tipos de residuos agrícolas.

Solvente empleado	Extraíbles por tipo de corteza (% bms) ^[54]			
	Coigüe	tepa	Canelo	Arrayán
Agua fría	5.01	12.16	11.96	13.18
Agua caliente	11.45	15.58	16.39	24.00
NaOH (1%)	30.13	37.90	36.88	50.43

Para la cáscara los valores de lignina y celulosa se encuentran cercanos, el contenido de lignina es mucho menor, así el complejo lignina celulosa es menos difícil de romper y se puede dar una mejor utilización a la cáscara en cuanto extracción de pulpa de celulosa. El inconveniente de utilizar la cáscara para la mayoría de los procesos utilizados en la de obtención de pulpa es la solubilidad de este material en base ya que la mayoría de estos procesos se realizan con digestión básica y se perdería gran parte de la muestra. La pulpa celulosa para este material daría mejores rendimientos obteniéndola por procesos mecánicos o por digestiones ácidas.

5.5 FRACCIONAMIENTO DE LA PARED CELULAR DE LAS FIBRAS (CASCARA, TESTA)

Los parámetros de calidad con que serán evaluados los valores obtenidos para FND y FAD se muestran en la tabla 24 mostrada a continuación.

Tabla 24. Parámetros de calidad de alimentos forrajesos^[52]

Clasificación	FND	FAD
Excelente	<45	<31
Primera	40-46	31-35
Segunda	47-53	36-40
Tercera	54-60	41-42
Cuarta	61-65	43-45
quinta	>65	>45

5.5.1 Determinación de la fibra neutro detergente (FND)

En este procedimiento se utilizó una solución detergente neutra que disuelve las pectinas de la pared celular que son fácilmente digestibles y sustancias solubles como proteínas, azúcares y lípidos, obteniendo un residuo que representa el contenido de la pared (celulosa, hemicelulosa y lignina). La solución de detergente contiene EDTA que es empleado como agente quelante de minerales como el calcio, y también ayuda a eliminar pectinas a la temperatura de ebullición. La solución neutra contiene etilenglicol que elimina parte de la materia no fibrosa de los alimentos concentrados.

El objetivo de este análisis es fraccionar el alimento en componentes químicos de acuerdo a su disponibilidad nutritiva y digestibilidad del alimento; a mayor valor de la FND menor será la capacidad de consumo.

La testa que es la cubierta de la semilla, es una fracción dura, difícil de partir y con claros signos de lignificación, esto último es comprobado con los resultados

mostrados en la tabla 25. Los valores para FND, celulosa y lignina, permiten considerar este material como de baja calidad nutricional, según la tabla 24 que muestra de calidad de alimentos forrajes ^[54]; se clasifica como un alimento de quinta calidad ya que para estos el valor esta por encima de 65% y por tanto su aprovechamiento debe enfocarse primordialmente hacia la producción de compuestos para construcción, elaboración de polímeros biodegradables, refuerzo de polímeros con fibras naturales y en general, compuestos en los cuales sea posible aprovechar las características mecánicas de estos materiales. ^[57]

En la tabla 25 también se puede apreciar que la cáscara, presenta menores contenidos de celulosa y lignina, debidos posiblemente a la presencia de estructuras asociadas que intervienen en los procesos de maduración (hidrocoloides y carbohidratos solubles). Esta fracción, debido a su composición probablemente no es aprovechable en la obtención de productos de soporte o construcción; sin embargo, es significativo el potencial que presenta en productos derivados de la celulosa que se emplean como aditivos alimentarios, especialmente la carboximetilcelulosa, la hidroxipropilcelulosa, la metilcelulosa y la hidroxipropilmetilcelulosa, que pueden ser obtenidas por hidrólisis ácida de fibras vegetales. ^[37]

La cáscara del zapote es un material de mayor digestibilidad (FND) que la testa (semilla), siendo potencialmente utilizable en alimentación animal, como complemento de raciones deficientes en fibra dietaria, como por ejemplo en alimentación en épocas secas. Es de destacar, que a pesar de contar con niveles de celulosa relativamente cercanos a los presentados por algunos forrajes de media-alta calidad, el contenido de lignina que presenta este material, podría restringir su utilización como base de alimentación de rumiantes, limitando su empleo como complemento o parte de una ración, ya que este compuesto es mas difícil de degradar contribuyendo a una menor digestibilidad.

Tabla 25. Porcentaje de fibra neutro detergente (FND) para la cáscara y testa del Zapote

No. replicas	Cáscara FND (%)	Testa FND (%)
1	50.06	80.99
2	49.99	80.96
3	49.93	80.86
4	49.90	80.30
5	49.94	80.92
6	49.81	80.96
Promedio % FND	49.94	80.83
s	0.08	0.26
RSD (%)	0.17	0.33

5.5.2 Determinación de fibra ácido detergente

Para disolver las sustancias solubles de la pared celular, las hemicelulosas y los minerales solubles utilizan una solución ácida de un detergente cuaternario, donde se obtiene un residuo formado por celulosa, lignina, cenizas insolubles y proteína ligada a la pared celular, este parámetro determina el valor energético de la ración y como se puede observar en la tabla 26 los valores para la cáscara y la esta son 39,76 y 57,85% respectivamente. El valor de la cáscara se encuentra muy cercano con el reportado para la alfalfa (36,15%) que es un arbusto muy utilizado para la elaboración de forrajes.^[59]

Estos valores corroboran lo dicho anteriormente, sobre el posible uso de la cáscara como forrajeo para la fabricación de alimentos para animales.

La fibra detergente ácida es el porcentaje de la fibra altamente indigesta o lentamente digestible en una alimentación o un forraje. Contiene celulosa así como lignina que se asocian a digestibilidad baja. Cuanto más baja es la fibra detergente ácida, más digestible la es alimentación y más alto es el valor de la

energía de la alimentación por lo tanto la testa no sería un buen alimento forrajero para animales, ya que gastarían más energía y serían menos aprovechables otros nutrientes.

Tabla 26. Porcentaje de fibra ácido detergente (FAD) para la cáscara y testa del Zapote

No. replicas	Cáscara (%)FAD	Testa (%)FAD
1	39,76	58,02
2	39,71	57,96
3	39,72	57,84
4	39,7	57,28
5	39,72	57,96
6	39,92	58,02
Promedio % FAD	39.76	57.85
s	0.08	0.28
RSD (%)	0.21	0.49

5.5.3 Determinación de lignina ácido detergente

Para la determinación de la lignina ácido detergente se utiliza una digestión con ácido sulfúrico donde se elimina la celulosa. En la tabla 27 se muestra que el valor calculado de lignina es mayor en la testa, estos valores muestran una buena correlación con los valores de lignina mostrados en la tabla 18, por lo que pueden considerarse individualmente como un buen parámetro de la calidad de los forrajes.

La lignina es la parte indigestible de la pared celular de las plantas, que aumentan a medida que la planta madura. La alimentación con alta cantidad de lignina, hace que otros nutrientes sean menos aprovechables para la digestión porque este compuesto evita que las bacterias en el estómago alcancen la parte de la pared celular que es digestible.

Tabla 27. Porcentaje de lignina ácido detergente (LAD) para la cáscara y Testa del zapote

No replicas	Cáscara (%)LAD	Testa (%)LAD
1	10,48	20,16
2	10,46	20,12
3	10,49	19,94
4	10,46	20,12
5	10,49	20,17
Promedio % LAD	10.48	20.10
s	0.01	0.06
RSD (%)	0.10	0.31

Determinación de cenizas

Los minerales están relacionados con la digestibilidad de los alimentos, a mayor contenido menor la digestibilidad. Su contenido es muy variable en los alimentos pues depende de varios factores como el tipo de suelo donde se cultivó el alimento, el clima la región y la cantidad de nutrientes que el suelo puede aportar.,

Tabla 28. Porcentaje de cenizas presentes en la cáscara y testa de zapote.

No replicas	Cascara (%)cenizas	Testa (%)cenizas
1	2.61	0.52
2	2.63	0.51
3	2.64	0.50
4	2.68	0.55
5	2.61	0.53
6	2.59	0.54
Promedio % cenizas	2.63	0.53
s	0.03	0.02
RSD (%)	1.19	3.64

Las cenizas obtenidas después de eliminar en una muestra de alimento la materia

orgánica por incineración, estima el valor nutritivo aproximado del contenido de minerales. De acuerdo a los resultados de este trabajo se evidencia porcentajes bajos de minerales en los dos materiales que no contribuyen significativamente al aumento de la tasa de crecimiento de los animales o la desaparición de cualquier anormalidad causada por su ausencia.

5.6 OBTENCIÓN DE PULPA DE CELULOSA A ESCALA DE LABORATORIO

El procedimiento utilizado para la obtención de la pasta fue una digestión ácida ya que como se había mencionado anteriormente la cáscara es muy soluble cuando se utilizan procedimientos básicos, posteriormente se realiza un blanqueamiento utilizando hipoclorito de sodio.

La digestión ácida fue realizada con una mezcla de ácido nítrico ácido acético. la reacción del ácido nítrico con la lignina forma compuestos nitro y esto permite que se solubilice quedando aislada solamente la celulosa, el blanqueamiento con hipoclorito de sodio termina de eliminar los residuos de lignina por acción del cloro. El objetivo de la obtención de una buena pulpa es el de separar eficientemente las fibras celulósicas de la lignina sin modificar las características iniciales de la celulosa, la cual puede verse alterada durante el proceso

La pasta solo se obtuvo a partir de la cáscara, ya que de la testa solo se obtuvieron las fibras duras y el blanqueamiento no fue eficaz. Esto es debido probablemente a la facilidad de separar el complejo lignocelulósico en la cáscara, mientras que en la testa, por su alto contenido en lignina es más difícil la separación de este. Después de hacer esta digestión, se obtuvo una pasta de color crema, y aceitosa; Al realizar el secado a 50°C, se obtuvo una lamina de papel un poco áspero al tacto, y bastante grueso. Este tipo de papel se puede utilizar para fabricar papeles gruesos como cartulina, papel cartón, aunque faltarían muchas pruebas para poder afirmar este posible uso.

5.6.1 OBTENCIÓN DE LA CARBOXIMETILCELULOSA (CMC)

La obtención de la carboximetilcelulosa se realizó a partir de la pulpa de celulosa preparada anteriormente con la cáscara de zapote. Para ello se hizo un ensayo utilizando ácido tricloroacético, y se obtuvo un sólido de color crema muy parecido al color del patrón de carboximetilcelulosa pero el tamaño de los cristales es un poco mas grande.

5.6.1.1 CARACTERIZACIÓN DE LA (CMC)

con el fin de comprobar el tipo de derivado obtenido se realizó la caracterización teniendo en cuenta características físicas como solubilidad, punto de fusión e índice de refracción, también se realizo un infrarrojo y el grado de sustitución, esto se realizo a el sólido obtenido y el patrón para comprobar la validez del método

Grado de sustitución

El grado de sustitución se determinó a partir de una conversión a la forma ácida libre de la CMC, la cual fue analizada por titulación. Ya que la CMC tiene en su estructura ácidos carboxílicos que con un exceso de base se convierten en carboxilatos estos son los que se valoran con ácido para encontrar el grado de sustitución en la molécula.

La CMC se disuelve en agua destilada y un pequeño exceso de solución de NaOH 0.5N estandarizada para convertir cualquier ácido libre en solución en la sal sódica. La solución es valorada conductimétricamente con una solución estándar de ácido clorhídrico 0.33N, y a partir de los datos obtenidos se realizó una curva donde se grafica la conductividad en función del volumen de HCl adicionado.

La representación del recíproco de la resistencia respecto al volumen de ácido clorhídrico define tres líneas rectas y el volumen entre las dos intersecciones ($V_2 -$

V1) es la medida de ácido requerido para convertir la sal sódica de la CMC en ácido libre.

La curva potenciometrica obtenida para el patrón se muestra en la figura 7.

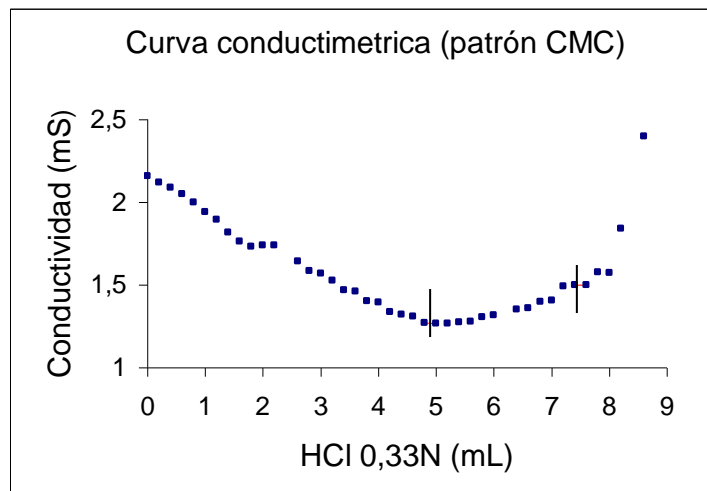


Figura 7. Curva conductimétrica para el patrón de carboximetilcelulosa

De la gráfica obtenida se sacó el rango de volumen (5,2 a 7,6 mL de HCl) con que se trabajó para obtener el valor del DS, dando un grado de sustitución para el patrón de DS: 0.68, este compuesto viene referenciado con un DS de 0.7 y por lo tanto el error encontrado para este valor fue 2.7% que es menor del 10% por lo tanto con este método se puede calcular un valor confiable del compuesto obtenido.

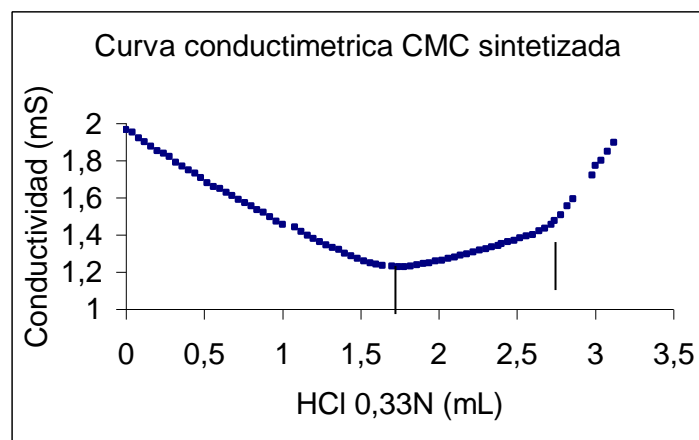


Figura 8. Curva conductimétrica para el compuesto obtenido de carboximetilcelulosa

En la figura 8 se observa la curva conductimétrica para el compuesto obtenido, el grado de sustitución este a partir de la pasta blanqueada de la cáscara de zapote es DS: 0.50 y el rango de volumen con que se trabajó es de 1,78 a 2,68mL, según la literatura este valor se compara con la CMC preparada a partir de pasta sin blanqueamiento proveniente de pino, que están alrededor de 0,5; estos valores, a pesar de no ser los más comunes en el mercado, encuentran aplicaciones en la industria papelera y textil (Greminger, 1979; Brandt,1986) ya que mejoran mucho las propiedades de resistencia.

Solubilidad de carboximetilcelulosa

Se determino la solubilidad del compuesto obtenido y la del patrón en etanol, éter etílico, acetona, agua 25°C, agua caliente 60°C y se obtuvieron los siguientes resultados que se muestran en la tabla 30.

Tabla 29. Solubilidad para el compuesto obtenido comparada con la del patrón

Solvente	Patrón CMC	CMC obtenida
Etanol	insoluble	insoluble
Éter etílico	insoluble	insoluble
Acetona	insoluble	insoluble
Agua 25°C	soluble	soluble
Agua caliente	Parcialmente soluble	Parcialmente soluble

En la tabla 30 se puede observar que las características de solubilidad que presentaron tanto el patrón como el compuesto obtenido son iguales, son solubles en agua, corroborando que la molécula tiene en su estructura ácidos carboxílicos, y por lo tanto, la solubilidad de este compuesto en agua es debida a la formación de puentes de hidrógeno.

Índice de refracción

El índice de refracción es una característica propia de cada compuesto y nos da información sobre la calidad del compuesto, este parámetro podría ser evidencia la formación de este producto.

Ind.Ref.: 1,3345 Carboximetilcelulosa obtenida

Ind.Ref.: 1,3355 Carboximetilcelulosa patrón

El índice de refracción del compuesto obtenido es mayor al del patrón, esto puede ser debido que el grado de pureza y calidad de este compuesto es menor, debido a las condiciones de obtención y también a la calidad de la pulpa de celulosa de partida.

Espectroscopia de infrarrojo

Se le tomó un espectro IR antes de realizar un lavado con etanol y después para observar la influencia de este solvente sobre el compuesto obtenido.

Estos espectros se compararon con un patrón de CMC con el fin de observar la correlación de las bandas obtenidas.

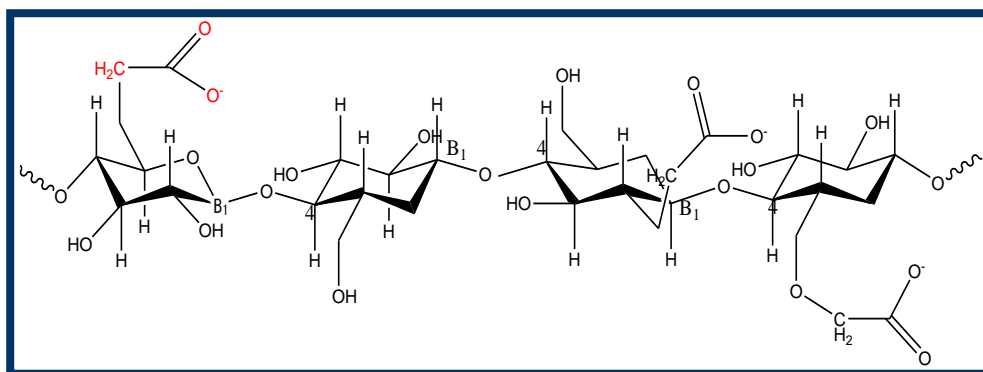


Figura 9. Estructura química de la carboximetilcelulosa.

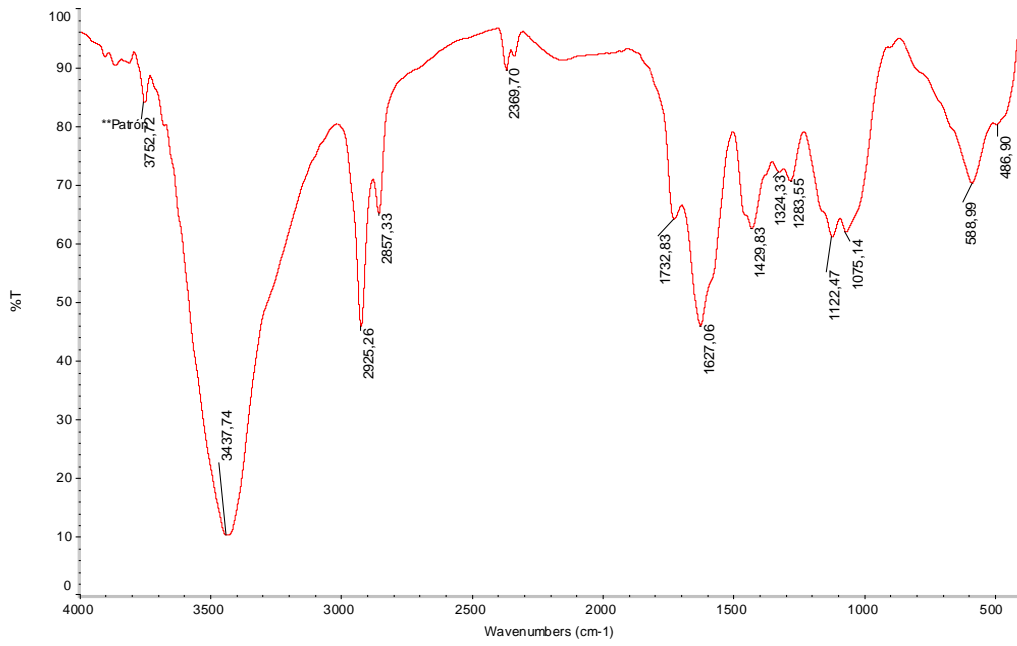


Figura 10. Espectro IR para Patrón de carboximetilcelulosa (CMC)

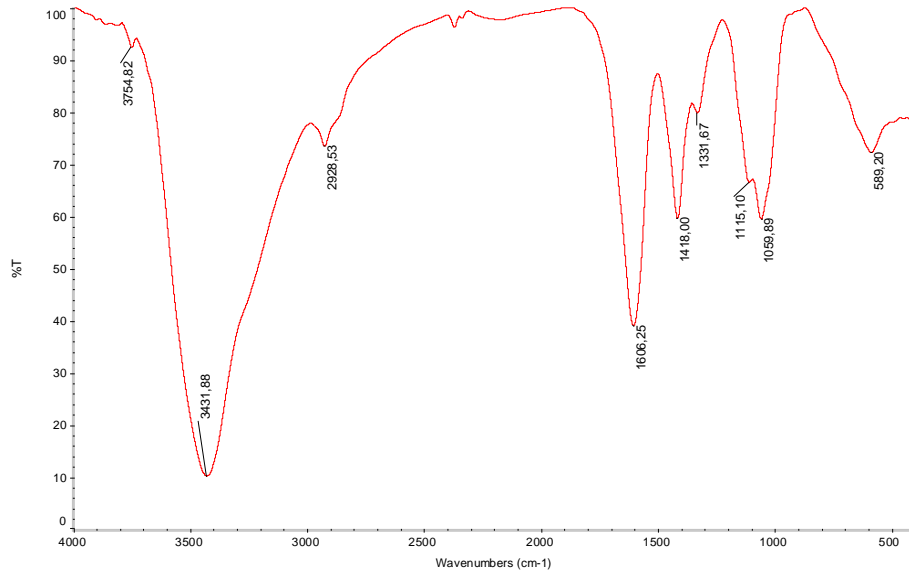


Figura 11. Espectro IR para carboximetilcelulosa antes del lavado con etanol

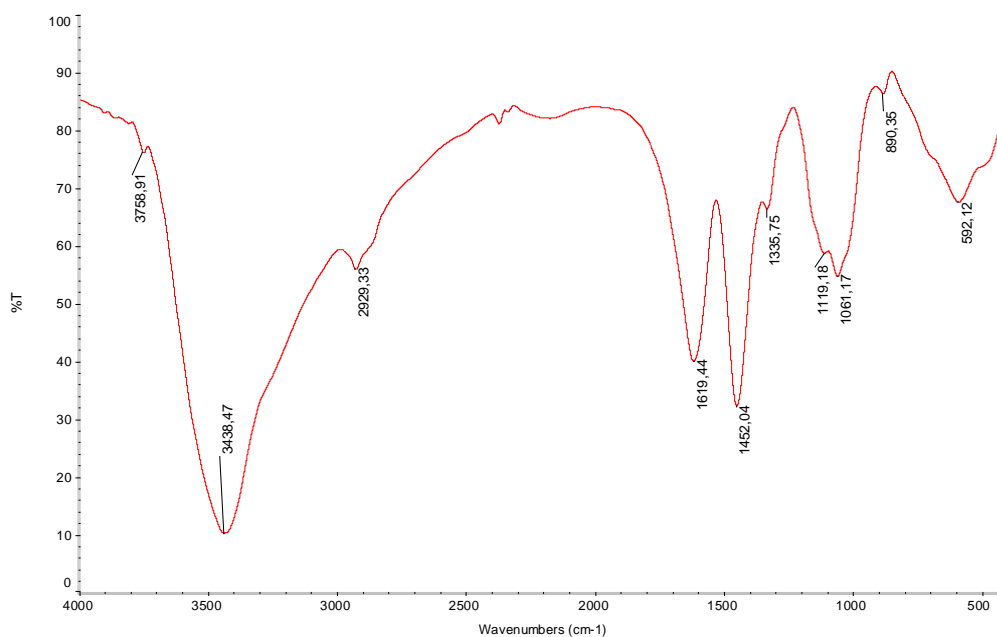


Figura 12. Espectro IR para carboximetilcelulosa obtenida

Tabla 29. Bandas observadas en el espectro IR para el compuesto obtenido y para el patrón

compuesto obtenido Frecuencia cm^{-1}	Patrón Frecuencia cm^{-1}	Tensión
3431-3438	3437	Tensión O-H
2928-2929	2925-2857	Asimétrica C-H
1619-1606	1627	Simétrica C=O
1418	1429	Simétrica C=O

Los espectros IR de las figuras 11 y 12 muestran una banda en 3431 cm^{-1} y 3438 cm^{-1} respectivamente, esta es una banda bien pronunciada y es debida a

vibraciones de tensión de grupos O-H presentes en la molécula, y que también esta presente en el patrón de CMC utilizado.

En la región de 2928 cm^{-1} y 2929 cm^{-1} se observa una banda muy pequeña que dado por la región en donde se encuentra es característica de grupos metilenos y corresponde a una vibración de tensión C-H; el espectro del patrón presenta dos bandas en esta región bien definidas.

En 1619 cm^{-1} se observa una banda intensa para el producto antes del lavado, al compararla con el espectro del producto final esta banda todavía aparece pero con una menor intensidad, esto puede ser debido a que en el proceso de lavado con etanol se eliminan sales residuales que pueden estar presentes, como el glicolato de sodio que se forma por una reacción secundaria. Esta banda es debida a vibraciones de tensión C=O. En los espectros también se observa una banda menos intensa a 1418 cm^{-1} que es debida a vibraciones de tensión simétrica C=O. Estas dos bandas están presentes en el patrón pero menos definidas y con una menor intensidad.

En 1122 cm^{-1} y 1096 cm^{-1} se observan dos bandas muy débiles y poco definidas para los dos compuestos, que se encuentran en el patrón y pueden ser debidas a tensiones C-O de alcoholes secundarios que presentan en la estructura de la molécula de CMC.

Una comparación muy importante que se podría hacer es con lo reportado por W. Marseno y colaboradores (2005). En el espectro IR que ellos muestran para la carboximetilcelulosa, se observan tres bandas características de este compuesto en 3430 cm^{-1} , 1620 cm^{-1} y 1423 cm^{-1} , estas también se observan en los espectros para el compuesto obtenido de carboximetilcelulosa.^[36]

Aunque las pruebas realizadas son preliminares, se tienen varios parámetros de referencia para poder asegurar la formación de la carboximetilcelulosa, pero se debe utilizar otras técnicas espectroscópicas como la de resonancia magnética nuclear ^1H y ^{13}C para corroborar la formación de este compuesto.

5.7 ELABORACIÓN DE AGLOMERADOS (PARTICULAS DE TABLEROS)

Las tecnologías en operación incluyen la producción de tableros finos y gruesos, de fibra y de partículas, recubiertos con melaninas ó enchapados, con excelentes acabados, que incorporan los más recientes desarrollos y en general son competitivos en relación con los tableros de madera.

Las tecnologías de producción son muy parecidas para ambas materias primas con la excepción de las áreas de preparación de materia prima lo cual es en particular determinante de la buena calidad del tablero y lograr que los parámetros tecnológicos de la formación y prensado sean óptimos.

Con los resultados arrojados en el análisis químico de la cáscara y la testa se diseccionaron pruebas en la elaboración de tableros.

En la tabla 31 y 32 se muestran los resultados obtenidos con los ensayos en la fabricación de partículas para tableros.

Tabla 31. Resumen de los resultados de los ensayos piloto para obtención de tableros de partículas utilizando la Cáscara de zapote.

Muestra	Adhesivo (%)	Agua (%)	Condiciones de prensado	Características
Cáscara	S 26-30	15-20	SIN PRENSADO	Forma definida, textura firme, tendencia a desmoronamiento. Deformación durante el secado
Cáscara	S 25-35	15-25	Carga: 50 - 75KN Tiempo: 2 - 4 minutos	Forma definida. Textura poco firme, resquebrajamiento en la superficie, deformaciones durante el secado y desmoronamiento.
Cáscara	S 35	15	Carga 100KN Tiempo 4 minutos	Forma definida. Mejora la textura, desmoronamiento, fracturas en la superficie.
Cáscara	N 28	0	Carga 100KN Tiempo 4 minutos	Forma definida. Textura firme, tendencia a fracturas y desmoronamiento. No hay deformación durante el secado.
Cáscara	N 56	0	Carga 200KN Tiempo 3 minutos	Forma definida. Mejoras en al textura, mayor dureza y rigidez. Disminuye el desmoronamiento.
Cáscara	N 28-35	0	Carga 100 - 200KN Tiempo 4 minutos Temperatura: 70°C	Forma definida. Mayor dureza y rigidez. Ausencia de desmoronamiento. Comportamiento similar a 100 y 200KN
Cáscara	N 28-35	0	Carga 100 - 200KN Tiempo 4 minutos Temperatura: 90°C	Forma definida. Mayor dureza y rigidez (similar al ensayo anterior). Ausencia de desmoronamiento. Comportamiento similar a 100 y 200KN

Tabla 32. Resumen de los resultados de los ensayos piloto para obtención de tableros de partículas utilizando la testa de zapote.

muestra	Adhesivo %	% Agua	Condiciones de prensado	Características
Testa	S 25-35	20-25	SIN PRENSADO	Forma definida, textura poco firme, tendencia a desmoronamiento, poca firmeza.
Testa	S 25-35	15-25	Carga 50- 75KN Tiempo 2 -4minutos	Forma definida. Textura poco firme, tendencia a fracturas, deformaciones durante el secado, desmoronamiento.
Testa	S 35	15	Carga 100KN Tiempo 4 minutos	Forma definida. No hay cambios respecto a los ensayos anteriores
Testa	N 28	0	Carga 100KN Tiempo 4 minutos	Forma definida. Textura firme, tendencia a fracturas y desmoronamiento. No hay deformación durante el secado.
Testa	N 56	0	Carga 200KN Tiempo 3 minutos	Forma definida. Mejoras en al textura, mayor dureza y rigidez. Disminuye el desmoronamiento.
Testa	N 28-35	0	Carga 100 - 200KN Tiempo 4 minutos Temperatura: 70°C	Forma definida. Mayor dureza y rigidez en comparación a la cáscara. Ausencia de desmoronamiento. Comportamiento similar a 100 y 200KN
Testa	N 28-35	0	Carga 100 - 200KN Tiempo 4 minutos Temperatura: 90°C	Forma definida. Mayor dureza y rigidez (similar al ensayo anterior). Ausencia de desmoronamiento. Comportamiento similar a 100 y 200KN
Testa	N 28-35	0	Carga 100 - 200KN Tiempo 4 minutos Temperatura: 110°C	Forma definida. Mayor dureza y rigidez. Ausencia de desmoronamiento. Pérdida de adhesivo durante el prensado. Deposito de adhesivo en la superficie, confiriéndole una apariencia ligeramente brillante. Pegajosa al tacto

En las tablas 31 y 32 se puede observar que tanto para la cáscara como para la testa las condiciones donde se obtuvo un mejor producto en cuanto a una forma mas definida y dureza son utilizando el adhesivo natural (resina de pinus patula) con un porcentaje entre 28-35 %, y con un prensado de 100 a 200 KN, manteniendo esta carga durante un periodo de cuatro minutos, y con temperaturas de 70, 90 y 110°C. Después de todas las pruebas realizadas se encontró que los

productos obtenidos con la testa eran más rígidos, mas duros y con mejor forma que los obtenidos con la cáscara, esto confirma la presencia de mayor cantidad de componente ligninocelulosico en la testa y que esta es mas aprovechable que la cáscara para la producción de tableros de partículas y que definitivamente el mejor uso de esta materia prima es utilizada como refuerzo de materiales ya que les aportaría mayor resistencia y durabilidad.



Figura 13. Aglomerado de prueba de cáscara zapote



Figura 14. Aglomerado de prueba de testa de zapote

El las figuras 13 y 14 se observan los aglomerados de prueba para tableros de partículas, para los obtenidos con la cáscara de zapote se observa un color mucho mas oscuro. La testa es más compacta y con mejor apariencia.

Estas propiedades son similares en cuanto a color y dureza en la elaboración de tableros, triples fabricados a partir de madera, pero también se pueden comparar con algunos reportes que muestran la producción de pánels a partir de muchos residuos vegetales entre los que figuran el kenaf, el abacá, la cáscara de arroz, la paja de trigo y la cáscara de maní que muestran propiedades fisicoquímicas muy similares a los de las fracciones de cáscara y testa de zapote.^[58]

Auque las pruebas de los tableros presentaron muy buenas características de resistencia para los dos materiales es, se recomienda hacer pruebas de resistencia y rigidez de estos.

6. CONCLUSIONES

Los métodos utilizados para la cuantificación de holocelulosa, α -celulosa y lignina, demostraron ser una alternativa viable y útil para la determinación de estos compuestos, ya que se obtuvieron buenos parámetros analíticos como la precisión y sensibilidad del método, arrojando resultados favorables.

La determinación de la composición de los residuos fibrosos del zapote ha permitido establecer las potencialidades de este fruto. La importancia de estos resultados radica en que lejos de limitar la utilización de estos materiales hacia un solo sector, ha demostrado el potencial que poseen en diversas industrias, ampliando el aspecto de su aprovechamiento y por tanto sentando las bases para el desarrollo de nuevos estudios relacionados con este tema.

Con los resultados obtenidos de la composición química en la cáscara y testa de zapote se comprueba la amplia posibilidad de utilización de estos residuos como materia prima en la elaboración de papel y la fabricación de productos aglomerados como partículas de tableros.

Otro uso que se le puede dar a la cáscara de zapote por su alto contenido en proteína y su valor medio en la digestibilidad (FND) es en la fabricación de alimento para animales del tipo forrajeo.

Siendo la cáscara y testa del zapote desechos vegetales, que en la mayoría de los casos se queman o se permite su putrefacción a cielo abierto, produciendo una alta contaminación en el aire y el agua, se logra dar una solución de descontaminación que puede ser empleada en un futuro próximo.

En general, las pruebas realizadas mostraron la viabilidad de obtener CMC similar a las comerciales partiendo de materiales no convencionales. Además, se confirma la posibilidad de producir derivados de celulosa a partir de pastas haciendo una digestión rápida, ampliándose de esta manera las opciones de estudio de otros derivados de celulosa de interés industrial.

RECOMENDACIONES

Seria un buen aporte al trabajo realizado si se evaluara la calidad de los productos obtenidos, papel y aglomerados, en cuanto a dureza y fuerza que resisten estos materiales, y el papel la suavidad dureza y utilización.

Es necesario verificar la formación de carboximetilcelulosa utilizando otros métodos espectroscópicos como RMN para comprobar la estructura de la molécula obtenida.

BIBLIOGRAFÍA

- [1]. <http://www.amazonas.rds.org.co/libros/44/texto04.html>, Frutales y Hortalizas Promisorios de la Amazonía. Lima, Perú. 1996
- [2]. http://www.ciat.cgiar.org/ipgri/fruits_from_americas/frutales/family.htm, FRUITS FROM AMERICA, An ethnobotanical inventory: *Matisia cordata*. CIAT 2001
- [3]. ALEGRÍA J.; HOYOS O.; PRADO J. (2001). Características físico-químicas de dos variedades del fruto del zapote (*Matisia cordata*) comercializadas en el departamento del cauca (Colombia). Grupo de Investigación en Química de Productos Naturales Departamento de Química, FACENED, Universidad del Cauca, Sede Tulcán, Colombia.
- [4]. QUESADA K.; ALVARADO P.; SIBAJA R.; VEGA J.; Utilización de las fibras del rastrojo de piña (*Ananas comusus*, variedad *champaka*) como material de refuerzo en resinas de poliéster; Revista Iberoamericana de Polímeros Volumen 6(2), Junio de 2005 Quesada et al. Fibras del rastrojo de piña.
- [5]. BASAÑEZ C.; GOICOECHEA N., HERMOSILLA BUSTO A.; RUIZ AIZPURU L.; Fibras Naturales y Artificiales; Escuela Universitaria de Ingeniería Técnica Industrial, San Sebastián-Donostia; 2002.
- [6]. MOJTABA ZAHEDIFAR; novel uses of lignin and hemicellulosic sugars from acidhydrolysed lignocellulosic materials; University of Aberdeen; carbohydrate polymers, September 1996.
- [7]. ROGER M. ROWELL.; JAMES S.; HAN AND JEFFREY S. Characterization and Factors Effecting Fiber Properties; Natural Polymers and Agrofibers Composites; São Carlos - Brazil – (2000)

- [8]. CR RAHN, GD BENDING, RD LILYWHITE AND MK YURNER; chemical characterisation of vegetable and arable crop residue materials: a comparison of methods, journal of the Science of food and agriculture vol 79 pg 1715-1721, 1999
- [9]. BASILE DE CASTRO F; The use of steam treatment to upgrade lignocellulosic materials for animal feed, University of Aberdeen September 1994. J. Anim. Sci. 70, 1262-1270.
- [10]. ABARCA R.; BLANCO L.; SOLANO P.; Composición química de la tectona grandis; Productos forestales; diciembre de 2000, México.
- [11]. PACHECO C. MONTANÉ I CALAF D. FARRIOL ROIGÉS X.; Síntesis de carboximetilcelulosa (cmc) a partir de pastas de plantas anuales; Tarragona, abril de 2002. http://www.tdx.cesca.es/TESIS_URV/AVAILABLE/TDX-0812102-093854//Fundamentos-5.pdf
- [12]. RALF F, ANDREAS S.; REINHOLD C; Determination of the fruit content of cherry fruit preparations by gravimetric quantification of hemicellulose; Food Chemistry 95 (2006) 163–168
- [13]. MANTANIS, R.; A. YOUNG AND R M. ROWELL, Swelling of compressed cellulose fiber webs in organic liquids; Department of Forestry, University of Wisconsin-Madison, Madison, CELLULOSE (1995) 2, 1-22
- [14]. HANS G.; JUNG, F. S.LAMB; Prediction of cell polysaccharide and lignin concentrations of alfalfa stems from detergent fiber analysis; BIOMASS & BIOENERGY 27 (2004) 365-373.
- [15]. LEMOS DE MORAIS S.; DO NASCIMENTO E.; CARRIJO DE MELO D; Chemical analysis of pinus oocarpa wood part i – quantification of macromolecular components and volatile.

- [16]. GONZALES GARCIA E; Use of fibrolytic enzymes in dairy goats. In vitro evaluation of activity and fermentative characteristics; UNIVERSITAT AUTÒNOMA DE BARCELONA, Tesis Doctoral, Bellaterra, Barcelona 2004.
- [17]. ÁRVORE R., VIÇOSA-MG.; *Extractives* Sociedade de Investigações Florestais, v.29, n.3, p.461-470, 2005
- [18]. MOYA M.; DURAN M.; SIBAJA M.; Obtencion de derivados celulosicos apartir de desechos de café; *Agronomía Costarricense*: 14(2): 169-174. 1990.
- [19]. ESAT G, MUSTAFA U; Crystalline Structure Properties of Bleached and Unbleached Wheat Straw (*Triticum Aestivum*L.) Soda-Oxygen Pulp. *Turk J Agric For* 26 (2002) 247-252.
- [20] HINK, J.F., CASEBIER, R.L. Y HAMILTON, J.K. (1985) *Dissolving Pulp Manufacture. A Sulfite Science and technology*. Ingruber, O.V. Kokurek, M. J. y Wong, A. (Eds). TAPPI,Atlanta.
- [21] ROBINSON, J.V. (1990). Unión de las fibras. En: *Pulpa y papel. Química y Tecnología química.*, Vol II. J.P. Casey, ed., Limusa, 137-195.
- [22] KIRK, R.E. Y OTHMER, D.F. eds. (1949). *Encyclopedia of chemical technology.*, Vol.III,Interscience. New York London, 357-390.
- [23]. FERNÁNDEZ I.; PONCE J.; escuela universitaria de ingenieria técnica industrial.<http://www.sc.ehu.es/iawfemaf/archivos/materia/industrial/libro-9a.PDF>
- [24]. L.A. RAMOS, E.; FROLLINI, TH. HEINZE,;Carboxymethylation of cellulose in the new solvent dimethyl sulfoxide/tetrabutylammonium fluoride; Received 13 April 2004; revised 12 January 2005; accepted 26 January 2005
- [25]. JARDEBY, K.; GERMGÅRD, U.; KREUTZ, B.; HEINZE, T.; HEINZE, U.; LENNHOLM, H.; Effect of pulp composition on the characteristics of residuals in CMC made from such pulps; *Journal of Chemical Technology & Biotechnology Cellulose*, Volume 12, Number 4, August 2005, pp. 385-393(9) ,

- [26]. GUEST JF.; RUIZ FJ.; Modelling the cost implications of using carboxymethylcellulose dressing compared with gauze in the management of surgical wounds healing by secondary intention in the US and UK, Current Medical Research and Opinion, Volume 21, Number 2, February 2005, pp. 281-290(10)
- [27]. WHISTLER, L.R. (1973) Sodium Carboxymethylcellulose. En: Industrial Gums.Polysaccharides and their derivatives. Academic Press. New York/London. Capítulo XXXI, 695-729.
- [28]. KELLER, J. (1984) Sodium carboxymethylcellulose. Special Report. New York State Agricultural Experiment Station. 53, 9-19
- [29]. GUEST, J F.; RUIZ, J; MIHAI, A; LEHMAN, A. Cost effectiveness of using carboxymethylcellulose dressing compared with gauze in the management of exuding venous leg ulcers in Germany and the USA;Current Medical Research and Opinion, Volume 21, Number 1, January 2005, pp. 81-92(12).
- [30]. BRANDT, L. (1986). Cellulose Ethers. Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry Vol A5. Gerhartz, W. De. VCH, Weneim-NewYork, 461-487.
- [31]. GREENWAY, T.M. (1994) Water-Soluble Cellulose Derivatives and their Commercial Use.En: Cellulosic Polymers, Blends and composites. Ed. Gilbert, R. Hanser Publishers. Viena/New York. 173-188.
- [32]. BARBESTA, F., BOUSFIELD, D. Y RIGDAHL, M. (2001) Modeling of rheological properties of coating colors. Journal of Rheology. 45 (1). 139-160.
- [33]. BARBA, C., MONTANÉ D., RINAUDO, M. Y FARRIOL, X. (2002a) Synthesis and Characterization of Carboxymethylcelluloses (CMC) From Non-Wood Fibers I. (Accessibility of cellulose fibers and CMC synthesis). Aceptado en *Cellulose* para su publicación.

- [34]. TRIANA, F.C Y LÓPEZ, D. A. (1972) Síntesis y evaluación del derivado químico carboximetilcelulosa a partir de bagazo de la caña de azúcar. *Cuba Azúcar*, enero-marzo.
- [35]. Norma NCR 230 1995. Productos hortícolas frescos, muestreo, MINISTERIO DE ECONOMÍA, INDUSTRIA Y COMERCIO
- [36]. ADINUGRAHA MP.; MARSENO DW.; Haryadi Synthesis and characterization of sodium carboxymethylcellulose from cavendish banana pseudo stem (*Musa cavendishii* LAMBERT) Received 7 February 2005; revised 28 June 2005; accepted 20 July 2005 Available online 23 September 2005; *Carbohydrate Polymers* 62 (2005) 164–169, www.elsevier.com/locate/carbpol.
- [37]. DALLA-VECCHIA R.; DAMIANNI SEBRÃO, MARIA DA GRACIA NASCIMENTO.; VALDIR SOLDI.; Carboxymethylcellulose and poly(vinyl alcohol) used as a film support for lipases immobilization, *Process Biochemistry* 40 (2005) 2677–2682.
- [38]. DELNO I.; PICCOLO CH.; LEPORE M.; Experimental study of short- and long-time diffusion regimes of spherical particles in carboxymethylcellulose solutions, *European Polymer Journal* 41 (2005) 1772–1780, www.elsevier.com/locate/europolj.
- [39]. C.W.Y. YIP, D. NIKEZIC, J.P.Y. HO, K.N. YU. Chemical etching characteristics for cellulose nitrate. *Materials Chemistry and Physics* 95 (2006) 307–312
- [40]. S. DAPÍA, V. SANTOS; J.C. PARAJÓ; Carboxymethylcellulose from totally chlorine free-bleached mill pulps, *Bioresource Technology* 89 (2003) 289–296.
- [41]. VERVERIS C.; GEORGHIOU K.; HRISTODOULAKIS N.; SANTAS P., SANTAS R; Fiber dimensions, lignin and cellulose content of various plant

materials and their suitability for paper production , Industrial Crops and Products 19 (2004) 245–254

[42]. GRÖNROOS A.; PIRKONEN P.A., RUPPERT O, Ultrasonic depolymerization of aqueous carboxymethylcellulose Ultrasonics Sonochemistry 11 (2004) 9–12

[43]. SALAZAR J.; HERNÁNDEZ J; Determinación de componentes químicos de la madera de cinco especies de encino del estado de Puebla; Madera y Bosque 4(2), 1998:79-93

[44]. ESAT G, MUSTAFA U; Crystalline Structure Properties of Bleached and Unbleached Wheat Straw (Triticum AestivumL.) Soda-Oxygen Pulp;, Turk J Agric For 26 (2002) 247-252

[45]. SELMA I.; ROSTHOJ L; LOURDES N.; determinación de los nutrientes digestibles totales en ovinos a partir del pennisetum purpureum y variedades; Revista de Ciencia y Tecnología Dirección de Investigaciones – UNA Vol. 1 N° 3, 2001.

[46]. ARIAS A Y HERNÁNDEZ H.; composición química del pasto aguja (*brachiaria humidicola*) sometida a pastoreo en una finca del municipio guanare estado portuguesa, Revista Científica Vol. XII-Suplemento 2, Octubre, 562-565, 2002.

[47]. SINGH R, SINGH S., TRIMUKHE K.D., PANDARE K.V., BASTAWADE K.B, GOKHALE D.V., VARMA A.J. Lignin–carbohydrate complexes from sugarcane bagasse: Preparation, purification, and characterization ;Carbohydrate Polymers 62 (2005) 57–66

[48]. Anual Book of ASTM STANDARS. VOL.04.09 FEB.1985

[49]. PASQUINI D.; BORGES PIMENTA M.; FERREIRA L.; DA SILVA CURVELO A.; Extraction of lignin from sugar cane bagasse and *Pinus taeda* wood chips using

ethanol–water mixtures and carbon dioxide at high pressures. J. of Supercritical Fluids 36 (2005) 31–39

[50]. JUNG H.G; MERTENS D.R; AND.PAYNE A.J; correlation of acid detergent lignin and klason lignin with digestibility of forage dry matter and neutral detergent fiber.

[51]. CONTRERAS LARA, D., L. GUTIÉRREZ CHÁVEZ, I. VALDIVIA MACEDO,R. GOVEA CASARES AND J.T. RAMÍREZ CARRILLO; two techniques for measuring neutral detergent (ndf) and acid detergent fibers (adf) in forages and by –products; Arch. Zootec. 48: 351-354. 1999.

[52]. CALIDAD FORRAGES <http://www.afgc.org/pufl001.html>

[53]. JIMÉNEZ, L., FERRER, J.L., RODRÍGUEZ, A., ANGULO, V, CALERO, A.M. Y JIMÉNEZ, R.M.; la paulownia: una planta de rápido crecimiento como materia prima para la fabricación de papel; congreso iberoamericano de investigación en celulosa y papel; (2002).

[54]. AGUILAR RIVERA N; Importancia, manejo y control de extraíbles e incrustaciones (*pitch*) en la fabricación de papel; Madera y Bosques 10(1), 2004:89-99

[55]. VAN GERPEN J; Biodiesel processing and production. Fuel Processing Technology 86 (2005) 1097– 1107.

[56]. R. SINGH, S. SINGH, K.D. TRIMUKHE, K.V. PANDARE, K.B. BASTAWADE, D.V. GOKHALE, A.J. VARMA; Lignin–carbohydrate complexes from sugarcane bagasse: Preparation,purification, and characterization, Carbohydrate Polymers 62 (2005) 57–66.

[57]. JUAREZ ALVARADO C; RODRIGUEZ LOPEZ P; uso de fibras naturales de lechuquilla como refuerzo en concreto; biopolímeros, 19 (2004) 545-254.

[58]. MEDINA JC; AMBROGI A; cáscara de maní en la elaboración de aglomerados, Quebracho, N° 2 pp. 47 - 53

[59]. ROMERO L A, MÉNDEZ JM Y. BRUNO O; comparación de sistemas de conservación de alfalfa; http://rafaela.inta.gov.ar/productores97_98/p24.htm

ANEXOS

Anexo a

Media de la muestra:

Es el valor promedio de una muestra limitada obtenida de una población de datos y se define por la ecuación:

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n}$$

Precisión: indica el grado de concordancia entre los resultados obtenidos de una misma muestra, aplicando el mismo procedimiento experimental bajotas mismas condiciones. Usualmente se expresa en términos de la desviación estándar (s), la desviación estándar relativa o coeficiente de variación (RSD)

Desviación estándar: es la medida de la precisión o dispersión de una población de datos:

$$s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

Desviación estándar relativa o coeficiente de variación: $RSD = \frac{s}{\bar{x}} \times 100\%$

Sensibilidad: corresponde a la mínima cantidad de analito que puede producir un resultado significativo

Para llevar a cabo la determinación del límite de cuantificación y el límite de detección de los métodos de holocelulosa lignina y celulosa se siguió el procedimiento mencionado en el apartado 4.2.4.

El LC y LD calculados como la cantidad necesaria para obtener un valor de 3 y 10 en la relación señal/ruido para cada uno de los casos.