

Universidad Nacional Autónoma de México

FACULTAD DE QUIMICA



**OPTIMIZACION Y CARACTERIZACION DE
MATERIALES COMPUESTOS LIGNOPOLIMERICOS.**

**T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A:**

RAFAEL BERNARDO FAVELA LOPEZ

1 9 8 2



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

I N D I C E

CAPITULO I

INTRODUCCION.

CAPITULO II

ANTECEDENTES.

- II.1. Antecedentes generales.
- II.2. Antecedentes históricos de la lignina.
 - II.2.1. Definición de lignina.
 - II.2.2. Fuentes primarias de ligninas.
- II.3. Antecedentes teóricos de la lignina.
 - II.3.1. Composición y estructura química de la lignina.
 - II.3.2. Formulación de la lignina.
 - II.3.3. Reacciones químicas de la lignina.
- II.4. Antecedentes prácticos.
 - II.4.1. Polímeros lignocelulósicos obtenidos de vegetales.
 - II.4.2. Ligninas aisladas.

CAPITULO III

EXPERIMENTAL.

- III.1. Materias primas.
 - III.1.1. Procesos de transformación de la materia prima.
 - III.1.2. Determinación del contenido de lignina en la materia prima.
- III.2. Obtención de un material lignopolimérico termofijo.

CAPITULO IV

RESULTADOS Y CONCLUSIONES.

- IV.1. Resultados preliminares.
 - IV.1.1. Determinación cuantitativa de lignina en la materia prima.
 - IV.1.2. Polimerización en medio seco.
- IV.2. Resultados finales.
 - IV.2.1. Proceso de elaboración de lignopolímeros.
 - IV.2.2. Equipo para elaborar tableros aglomerados.

IV.2.3. Elaboración de materiales lignopolímeros.

IV.2.4. Pruebas físico-mecánicas.

IV.2.5. Análisis económico del proceso.

IV.3. Conclusiones.

CAPITULO V

BIBLIOGRAFIA.

CAPITULO I.

INTRODUCCION.

El enfoque del presente trabajo de investigación, es hacia el aprovechamiento de algunos subproductos vegetales o excedentes agrícolas, tales como el bagazo de caña, aserrín de madera y la cáscara del coco, con el objetivo de obtener materiales lignopoliméricos de buenas características, que puedan competir con otros materiales homólogos existentes en el mercado nacional.

El subproducto de la industria azucarera es el bagazo de caña, el cual se aprovecha en parte en la industria del papel pero sin llegar a tener una completa explotación industrial. La mayoría de las veces se utiliza en el mismo ingenio azucarero, como combustible para generar vapor de agua.

El aserrín de madera se puede catalogar como desecho de la industria mueblera, de los aserraderos y de los establecimientos donde se expende madera. Este subproducto también se emplea en la fabricación del papel, pero aún no es aprovechado totalmente en la industrialización.

La cáscara de coco también es un desecho en el proceso de la copra y todavía tiene un bajo porcentaje de aprovechamiento industrial.

Son muchas las regiones del país en donde se pueden obtener estos desechos agrícolas, siendo estas regiones tropicales donde se cultiva la caña de azúcar, tales como los estados de Veracruz, Morelos, Michoacán, Jalisco, Tamaulipas, Tabasco, Nayarit, Sinaloa, San Luis Potosí y Oaxaca.

Los principales centros madereros del país se localizan en los estados de Chihuahua, Michoacán, Durango, Campeche y Chiapas.

Las regiones del país donde se produce la copra, corresponde a las costas de Guerrero, Campeche, Colima, Tabasco, Quintana Roo, Veracruz, Yucatán, Nayarit, Sinaloa, Oaxaca, Jalisco y Michoacán.

Lo anterior pone de manifiesto el gran valor que estos excedentes tienen en la economía de las distintas zonas antes mencionadas y además de la potencialidad para desarrollar agroindustrias para el aprovechamiento de estos excedentes agrícolas.

El aprovechamiento de estos excedentes, en el área de los polímeros -- lignocelulósicos presenta grandes posibilidades por su alto contenido de lignina, la cual es una resina natural que tiene como función ligar las fibras celulósicas en los vegetales, lo cual hace factible la utilización de esta resina natural para obtener materiales poliméricos.

De estudios hechos a la lignina, se considera que el tipo de unión existente en mayor proporción (70%) corresponde a un fenil-alquil. El grupo fenilo tiene insertos radicales metoxilos y un exhidrilo, el cual se une con la parte alquíllica de otra unidad monomérica. Estos grupos químicos son capaces de condensarse, ya sea con aldehídos, aminas, fenoles o grupos hidroxilos, y en base a estas propiedades se intenta darle una estructura a la lignina.

CAPITULO II.

ANTECEDENTES.

En este capítulo se exponen algunas de las generalidades de la caña de azúcar, de la madera y del cocotero.

También se dá un breve desarrollo histórico de la química de la lignina y sus componentes, así como de los estudios y trabajos que se han realizado sobre lignopolímeros y que se han encontrado en la literatura especializada. Así, este capítulo se ha dividido en antecedentes generales, históricos, teóricos y prácticos.

II.1. Antecedentes Generales.

Mencionaré algunos de los aspectos más importantes relacionados con la caña de azúcar, la madera y el cocotero, porque de estos productos será obtenida la materia prima para la ejecución del presente trabajo.

La caña de azúcar es una planta gramínea del género *Saccharum*.

Hasta tiempos relativamente recientes, toda la caña cultivada era de la especie *Saccharum Officinarum*, que existe en numerosas variedades en las regiones tropicales.

La caña de azúcar se planta antes de terminar la estación seca y crece durante la estación húmeda siguiente, las cañas pueden crecer hasta 15 y 18 pies (4.5 y 5.4 metros) de longitud, las plantas maduran cuando se acerca la estación seca, y el tiempo de cosecha varía, según las condiciones climatológicas, el grosor de las cañas pueden ser de 25 a 50 mm. aunque la mayor parte de las variedades actuales tienen tallos de 25 a 38 mm. de grueso.

Al llegar el tiempo de cosecha, la caña es cortada mediante máquinas segadoras, recolectada y transportada desde el campo a la fábrica por di--

ferentes medios según las localidades, donde es molida para extraerle el jugo, quedando como residuo el bagazo el cual posteriormente se le dan diversos usos, dependiendo de las necesidades y alcances tecnológicos de cada región.

Por otra parte, la madera está constituida principalmente por células tubulares orientadas verticalmente (fibras), cementadas por una lámina media. Los componentes químicos se encuentran distribuidos en una red que se entrelaza con esta estructura. La composición elemental de muchas especies de maderas es aproximadamente la siguiente: carbono 49%, hidrógeno 6.1% y nitrógeno de 0.1 a 0.3%.

El contenido de cenizas en la mayor parte de las maderas queda entre los límites de 0.2 a 1% y algunas maderas exóticas tienen un contenido de 8% e incluso más alto.

Al describir los componentes químicos de la madera, suele distinguirse entre componentes de la pared celular y materia extraña; los componentes de la pared celular son lignina y la fracción llamada polisacáridos totales constituida por celulosa y hemicelulosa. La materia extraña está constituida por sustancias que pueden separarse por extracción con disolventes adecuados.

La tabla siguiente da aproximadamente la composición química de maderas representativas.

Tipo de madera	Celulosa	Lignina	Otras sustancias
Abeto blanco	61.85	17.32	20.83
Pino blanco	59.71	26.44	13.85
Pino amarillo	57.41	26.65	15.94
Cedro amarillo	53.86	31.32	14.82
Cedro de incienso	41.60	37.68	20.72
Secoya	48.45	34.21	17.34

Tipo de madera	Celulosa	Lignina	Otras sustancias
Roble de casca.	58.03	24.85	17.12
Mezquite .	45.48	30.47	24.05
Balsa	54.15	26.50	19.35
Nogal	56.22	23.44	20.34
Sauce	78.03	22.00	---

En esta sección es conveniente hacer mención de algunos aspectos relacionados con el cocotero y el proceso de obtención de la copra.

El cocotero se desarrolla en regiones cálidas y húmedas bajo condiciones rústicas. Esta planta tarda de seis a ocho años en dar sus primeros frutos y el número de frutos aumenta año con año entre los diez y veinte años, después se normaliza su producción hasta el final de su ciclo vegetativo que es aproximadamente de cien años.

En México no se ha hecho una clasificación a fondo del cocotero aún cuando en las costas del golfo y del pacífico existen frutos de diferentes formas, tamaño y color. Los frutos comúnmente conocidos como "cocos de agua" presentan cambios de forma y color según la variedad.

Las partes constitutivas de un coco maduro son: una epidermis lisa, un mesocarpio fibroso y grueso color castaño, cuyo peso es el 35% del peso total de la nuez, y un endocarpio leñoso y muy duro de color oscuro y este representa el 18% del peso de la nuez.

El mesocarpio o corteza fibrosa es una masa de fibras asociadas con células prequimatosas similares al corcho que incluyen el agente de unión de la corteza; este agente de unión tiene apariencia de goma o mucílago.

El endocarpio es conocido vulgarmente como corteza o cáscara, constituye la envoltura exterior de la nuez.

Describiremos ahora brevemente el proceso de la copra y la situación de sus desechos.

El proceso de producción de la copra se lleva a cabo en dos pasos: a) -- Desfibrado y apertura de las nueces y, b) Secado de la pulpa.

En el primer paso, la operación esencial es el secado de las nueces, la cual está precedida del desfibrado o eliminación de la envoltura fibrosa. La apertura de las nueces o cocos se efectúa bajo el sol, lo cual dá como resultado una reducción del índice de humedad y mayor resistencia al ataque de las bacterias.

El segundo paso que es el secado de la pulpa se hace también bajo los rayos del sol con buenos resultados en las regiones donde se tiene mucha insolación y para asegurar un buen secado se emplea el secado artificial, hasta obtener humedades del 5 al 0,5%.

Así, el albumen obtenido con un contenido de humedad entre el 5 y el 6% es lo que se llama copra.

Posteriormente el albumen se somete a otros tratamientos para extraer el aceite y la pasta de coco.

El cultivo del cocotero (cocos nucífera) constituye una importante producción agrícola, por lo cual los productos y subproductos en lugar de emplearse como simples combustibles, debe destinarse al aprovechamiento. Por lo que respecta a las fibras que es la materia prima aprovechable de nuestro trabajo, se tiene que en la gran mayoría de los países productores, estas fibras se entierran o se tiran.

11.2. Antecedentes históricos de la lignina.

La lignina es el componente más importante de los lignopolímeros, por lo cual se hará la descripción de su naturaleza química y física, así como de las reacciones más importantes que puede experimentar, también se tratará de explicar el término lignina ya que hay una gran variedad de definiciones y conceptos, que se han desarrollado.

11.2.1. Definición de lignina.

La lignina (del latín Lignum:leño) es, después de la celulosa, el principal componente de la madera, siempre íntimamente asociada a la celulosa en el tejido leñoso y es probable que esté químicamente combinada con celulosa, carbohidratos u otros componentes.

El término lignina se usaba ya en los comienzos del siglo XIX, pero designó primero la sustancia de la madera misma y después toda la porción - que no era celulosa. Al progresar los conocimientos y la destreza de los químicos, se separaron e identificaron diversas sustancias en la porción - no celulósica de la madera, tales como: carbohidratos, taninos, resinas y otros compuestos orgánicos; y al residuo siguió llamándose lignina.

A medida que se fueron separando más sustancias y se fueron acumulando datos sobre este residuo, los químicos se convencían de que sus propiedades eran suficientemente específicas para considerarlo como un grupo de - sustancias estrechamente relacionadas, y era tal vez un polímero de una molécula de lignina definida, y ésta es la opinión que hasta hoy prevalece.

Para muchos, lignina es todavía el término aplicado a un residuo.

Así cuando se analiza la pulpa de la madera, todo el material insoluble en ácido sulfúrico al 72%, se designa como lignina.

Muchos materiales derivados de la madera se designan hoy laxamente como lignina y se ha extendido la costumbre de adicionar al término lignina, - términos auxiliares que indican el origen del producto o el método empleado para su preparación, y, preferiblemente ambas cosas a la vez; hay por - consiguiente, muchas ligninas. Los fabricantes en su mayoría han recurrido, para evitar errores, a nombres comerciales y designaciones en clave.

La estructura de la lignina en la madera sigue desconociéndose; pero - cuando se separa de otras sustancias, la lignina es una sustancia polimérica que tiene grupos hidroxilos y metoxilos; pero no obstante, la estructura química no ha sido elucidada y requiere de mucha teoría y problemas --- prácticos para resolver su estructura satisfactoriamente.

11.2.2. Fuentes primarias de lignina.

Los árboles son, por supuesto, la fuente más abundante de lignina en la naturaleza. Tanto la corteza como la madera contienen cantidades significativas de lignina. Las maderas de coníferas (maderas blandas) suelen contener más lignina, (en promedio 28%) que las maderas de los árboles de hoja-

caediza (maderas duras) que en promedio contienen un 24%.

La mayor parte de la lignina en la madera se encuentra en la sustancia -
incrustante que está entre las fibras y las paredes celulares.

El contenido de la lignina varía según la especie del árbol y también va-
ría con otros factores, por ejemplo, la madera de verano tiene más lignina-
que la de primavera; las células radiales tienen más lignina que el tejido-
ordinario de la madera; el corazón de la madera contiene más lignina que la
albura y los árboles maduros tienen más lignina que los árboles jóvenes.

Las plantas anuales también contienen lignina, pero en menor proporción-
que el leño de los árboles, las plantas anuales contienen en promedio de 12
a 13% de lignina. La lignina se produce, pues, en cantidades enormes en la-
naturaleza.

11.3. Antecedentes teóricos de la lignina.

Aquí se expondrán algunos antecedentes sobre la composición y la estruc-
tura química, así como la formulación y reacciones y tipos de ligninas. Aun-
que la estructura química de la lignina comprende un estudio bastante am-
plio y de la cual han sido propuestas numerosas formulaciones para tratar -
de explicarla, en esta sección se exponen solo los trabajos más representa-
tivos que se han desarrollado para definir su estructura, así como las más-
importantes reacciones que puede experimentar.

11.3.1. Composición y estructura química de la lignina.

La composición elemental de la lignina varía entre 61 y 65% de carbono,-
de 5 a 6.2% de hidrógeno, y el resto de oxígeno.

El calor de combustión se ha cifrado en 6278 Kilocalorías/Kg.

Las ligninas parecen consistir en una mezcla de polímeros de un monómero
de peso molecular de 840-880. La unidad molecular es, por lo menos parcial-
mente, de estructura aromática y se caracteriza por un hidroxilo fenólico y
tres o más hidroxilos alcohólicos secundarios o terciarios. También hay un
número variable de metoxilos. Se cree que existe un grupo carbonilo en algu-
nas ligninas y en otras falta este grupo carbonilo o no ha podido demostrar-
se por las pruebas usuales.

El número de grupos metoxilos depende del origen de la lignina y del procedimiento empleado para su separación de otros componentes de la madera. - Así las maderas duras dan ligninas que contienen más grupos metoxilos que las maderas blandas. El 20-21% de metoxilo en las ligninas de maderas duras corresponden a seis grupos metoxilos por monómero; el 14-15% de metoxilo en las ligninas de maderas blandas corresponden cuatro grupos metoxilo por monómero.

El estudio de los espectros de absorción ultravioleta, indican un anillo bencénico con un átomo de oxígeno y la presencia de grupos cromofóricos, como carbonilos o enlaces dobles conjugados con el anillo bencénico.

El espectro infrarrojo sugiere también un núcleo aromático y muestra una cantidad elevada de grupos alifáticos saturados C-H.

También aparecen hidróxilos y carbonilos de aldehídos y cetonas. El estudio con rayos X, muestra imágenes típicas de red cristalina de las sustancias orgánicas de peso molecular elevado.

La baja viscosidad específica de las soluciones de lignina indica que el grado de polimerización es mucho menor que el de la celulosa, y también indica que los polímeros no están formados por cadenas largas.

La estructura de la lignina ha sido estudiada por una variedad de métodos, incluyendo el método analítico y degradativo en la experimentación paralela de las reacciones de la lignina y compuestos modelos. Debido a la complejidad del problema, se han considerado muchas especulaciones en la química de la lignina.

La vieja hipótesis de Klason (1897) consideraba que la lignina está químicamente y genéticamente relacionada con la coniferina y con algunos compuestos homólogos (esto es una guía en la química de la lignina), también consideraba a la lignina como compuesto macromolecular.

La hipótesis de Klason expone que las ligninas se forman de componentes C_6-C_3 , y esto ayudó a establecer una teoría mas fundamentada para trabajos posteriores, realizados por Adkins y Harris como Hibbert y colaboradores, encontrando una considerable cantidad de compuestos C_6-C_3 .

Freudenberg y sus colaboradores, especialmente Laustch, hicieron una gran contribución a la química de la lignina, al descubrir la degradación -

de ligninas en nitrobenceno alcalino, para dar derivados de benzaldehído en gran proporción.

Sin embargo, hay mucha evidencia en favor de la naturaleza aromática de la lignina, y una gran parte de químicos sostiene que la lignina está formada por la aromatización de constituyentes desconocidos de la madera.

Otra hipótesis, la cual fué tomada para hacer posteriores investigaciones, fué la desarrollada por B. Holmberg (1935 y 1936).

De sus experiencias concluía que las ligninas deben contener una gran cantidad de grupos bencil-alcóholicos $-C_6H_4-CH_2-OH$ y que estos grupos, libres o esterificados son responsables de muchas de las reacciones de las ligninas, y estos resultados han sido muy importantes en las técnicas del proceso de pulpeo en la fabricación del papel.

11.3.2. Formulación de la lignina.

Se han propuesto un gran número de fórmulas para la lignina y aunque se ha estudiado a la lignina por más de un siglo, solo en las tres últimas décadas han aparecido formulaciones prácticas de ella, observándose un rápido cambio en estas formulaciones, debido a la creciente información al respecto durante los relativos pocos años.

Primera formulación de Brauns.- En 1948, Brauns propuso una formulación para la lignina, tomando como base estudios anteriores de Freudenberg, así como sus propios estudios. La fórmula presenta una lignina con unidades monoméricas consistentes de cinco grupos fenil-propano, correspondiendo a un peso molecular de 840.

La fórmula se presenta en la figura 2.1.

La fórmula ilustra un enlace éter simple entre las unidades C y D, un anillo de furano entre las unidades B y C, anillos de pirano entre las unidades A y D y entre D y E.

La fórmula también presenta cuatro grupos metoxilos, un grupo hidroxilofenólico, tres grupos hidroxilos de varios tipos y un grupo carbonilo. Este tipo de formulación fué aceptada por muchos químicos, con ligeras modificaciones para encajar resultados experimentales obtenidos respecto a los grupos funcionales con configuraciones de cadena lateral y algunas reacciones químicas importantes tales como sulfonación y alcoholisis.

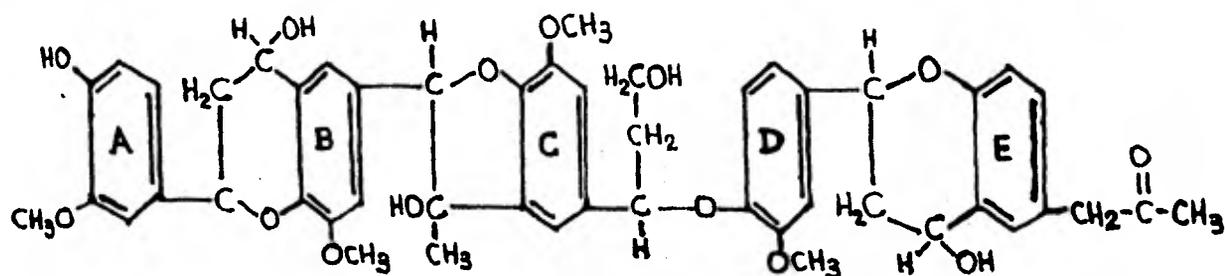


Figura 2.1. Primera formulación de Brauns para la lignina (1948).

Segunda formulación de Brauns.- En 1960, Brauns presentó otra formulación de la lignina, la cual satisfizo muchas de las propiedades hasta entonces conocidas. En esta formulación, el elemento estructural A lleva un grupo coniferil aldehído que es responsable de las reacciones coloridas de la lignina. Una porción de A puede ser sustituida por el grupo A' de coniferil alcohol.

Las unidades A y B forman un enlace de aril-glicerol-beta-aril-éter y B y C forman un anillo de cumarona, el cual puede encontrarse también en su forma abierta como en B' y C'. Este anillo de cumarona o las estructuras abiertas relacionadas forman un enlace carbono-carbono entre el átomo de carbono beta de la cadena lateral de C y el átomo de carbono 5 del anillo bencénico de B. Las unidades C y D son combinadas a través de un enlace bifenil en los átomos de carbono 5 de los anillos bencénicos y D y E forman una estructura de pinoresinol. Los elementos E y F están unidos por un enlace aril-glicerol-beta-éter oxidado, llevando un grupo carbonilo sobre F, y F y G están unidos por un enlace guayacil-glicerol-beta-aril-éter normal.

Las unidades C y H están unidas por un enlace arilpropanodiol-beta-aril-éter, y H e I son unidas por un enlace de carbono alfa-beta.

Finalmente, las unidades I y J son unidas por gamma-aril-éter de un agropamiento aril-propanol conteniendo carbonilo.

Esta fórmula se presenta en la figura 2.2.

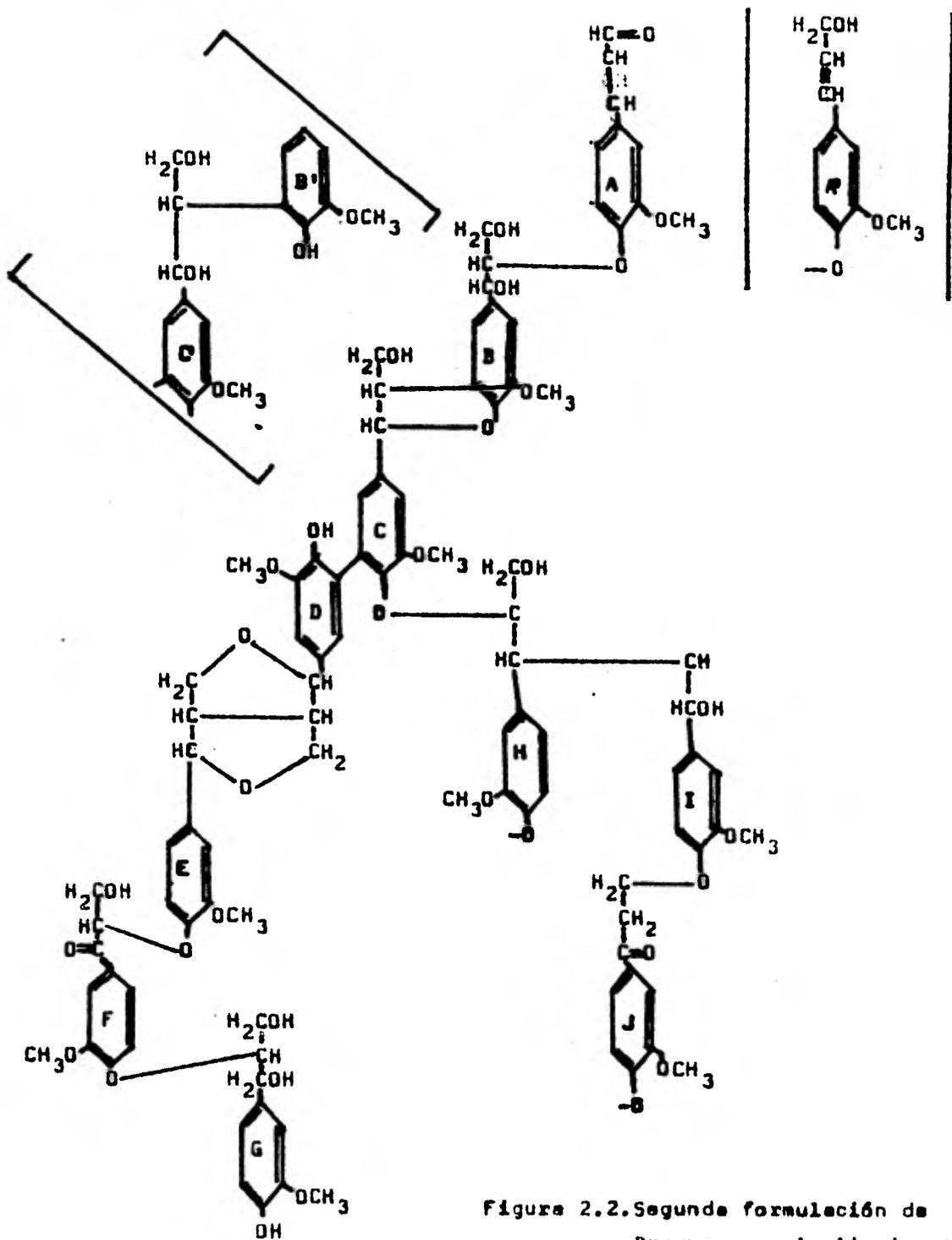


Figura 2.2. Segunda formulaci3n de Braune para la lignina (1960)

Formulación de Freudenberg (1965). Freudenberg propuso la formulación que se muestra en la figura 2.3, como un modelo constitucional para lignina de abeto. Enfatizó Freudenberg que este diagrama esquemático fué desarrollado de los intermediarios de la biosíntesis de la lignina y de datos analíticos de investigación.

La formulación resultante contiene 18 unidades estructurales que están inter-enlazadas de un modo correspondiente al desarrollo bio-químico de la molécula de lignina.

Las formulaciones y discusiones anteriores han sido referidas a la lignina de coníferas en general y a la lignina de abeto en particular, esto demuestra de que en el pasado la mayor parte de la investigación sobre lignina fué hecha con ligninas de maderas coníferas de interés para la industria de la pulpa y el papel.

Como se señaló anteriormente, se ha demostrado a través de los años, -- que las ligninas de maderas duras contienen unidades de 3,5 dimetoxi-4 hidroxifenilpropano, además de las unidades de guayacil propano. Las ligninas de monocotiledóneas angiospermas contienen a ambas unidades de 3,5 dimetoxi-4-hidroxifenilpropano y 4-hidroxifenilpropano además de las unidades de guayacil propano.

A excepción de las diferencias básicas en las unidades estructurales, -- muy poco se ha aprendido de la naturaleza fundamental de las ligninas de plantas angiospermas.

Investigaciones referentes a la degradación y biosíntesis de ligninas de angiospermas indican que estas ligninas son aún más complejas que las ligninas de coníferas o gimnospermas.

Se han reportado valores de peso molecular de 28000 para ligninas alcalinas y de 1300 para ligninas Kraft; mediante el empleo de un método combinado de difusión y viscosidad se encontraron valores de 3300 a 50000 para ligninas de abeto.

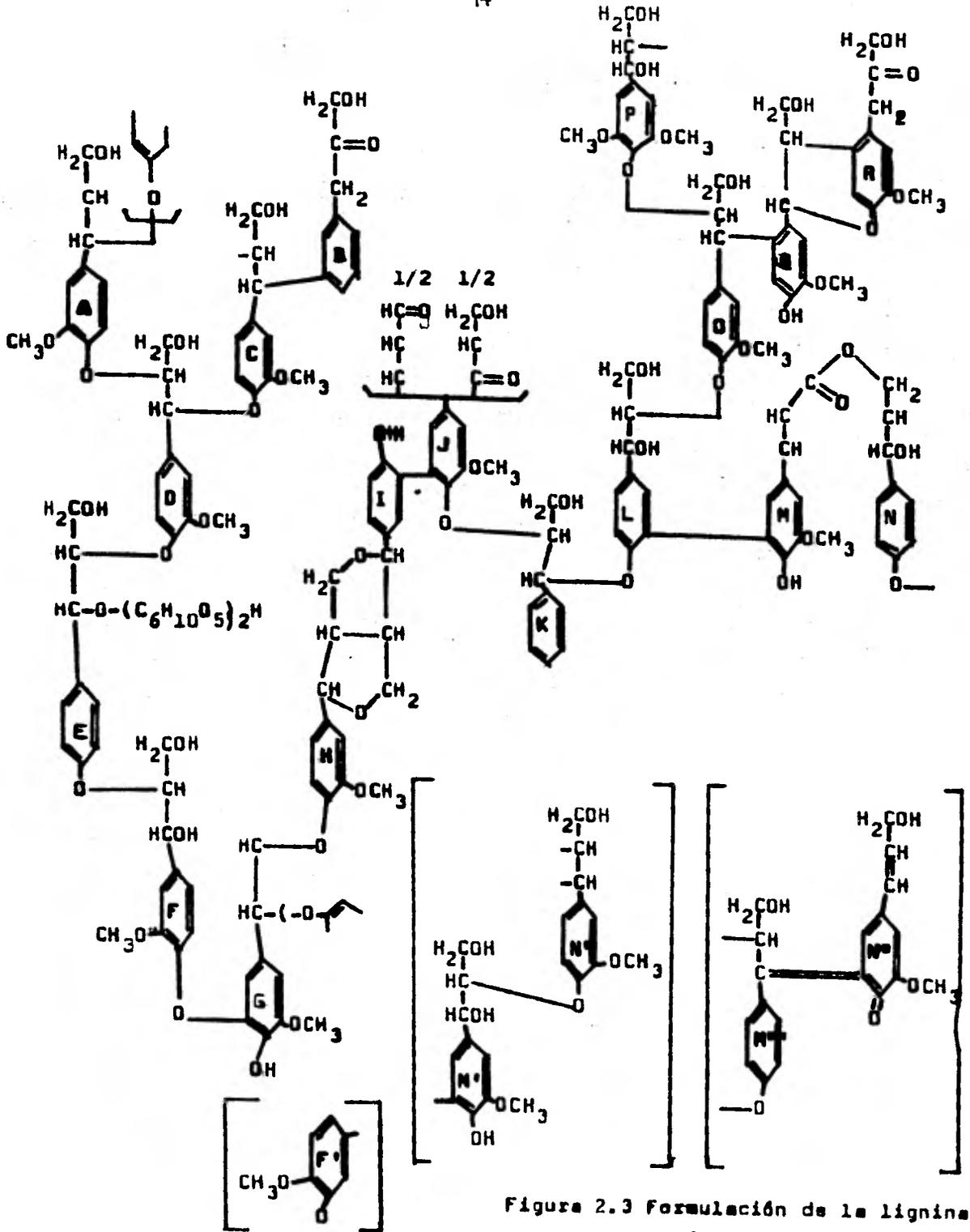


Figure 2.3 Formulación de la lignina según Freudenberg (1965).

11.3.3 Reacciones químicas de la lignina.

Se han discutido una cantidad de reacciones químicas de la lignina, tratando de desarrollar algunos métodos de obtención y de su estructura química, aquí se mencionarán algunas de las reacciones químicas más importantes.

Sulfonación.- Esta es una reacción muy importante de la lignina, la cual consiste en hacer reaccionar la lignina con ácido sulfuroso y sus sales para obtener sulfonatos o comúnmente llamados lignosulfonatos.

Hidrólisis en solución ácida o neutra.- Avances recientes en la química de la lignina indican que bajo condiciones apropiadas los componentes de la madera considerados como lignina pueden ser hidrolizados por soluciones ácidas.

El calentamiento de la madera con agua y sometida a presión ha servido como la primera etapa en la pre-hidrólisis del pulpeo al sulfato. John y L_g nel estudiaron el extracto de éter de licores de pre-hidrólisis de madera de pino y hallaron indicaciones de coniferil aldehído. Goldschmidt analizó la porción soluble de éter de los licores de pre-hidrólisis de maderas de abeto por medio de cromatografía y encontró que este extracto contenía un número considerable de compuestos como productos de degradación de la lignina.

Sakakibar y Nakayama intentando reducir cualquier condensación de productos de hidrólisis primaria, trataron madera con un agente hidrolizante moderado, dioxano-agua (1:1) a 140-180°C. Obtuvieron alcohol coniferílico, paracumaril-alcohol, vainillina y parahidroxibenzaldehído.

Hidrólisis en solución alcalina.- Las ligninas obtenidas de los líquidos residuales del procedimiento al sulfato y a la sosa en la fabricación de la pasta para papel son las llamadas ligninas alcalinas.

Alcoholisis.- La preparación de ligninas de la madera por reacción con alcohol en presencia de ácido clorhídrico a temperaturas elevadas, es una reacción de alcoholisis de la lignina.

11.4. Antecedentes prácticos.

En esta sección se expondrán los diferentes trabajos que se han realizado sobre los polímeros lignocelulósicos hechos a partir de residuos vegetales, así como también de las ligninas aisladas y de los plásticos elaborados a partir de la lignina.

11.4.1. Polímeros lignocelulósicos obtenidos de vegetales.

El desarrollo de los plásticos lignocelulósicos se vió reforzado por la necesidad de crear una nueva fuente de materia prima para elaborar plásticos más económicos.

Haciendo historia, en el año de 1929, William H. Mason en los Estados Unidos; antiguo socio de Thomas A. Edison, tuvo la idea de utilizar los desperdicios de madera que resultaban de la obtención de esencia de trementina, colofonía y acelte de pino por destilación de los trozos de madera de serrías. Conocía el efecto macerador del vapor de agua en la madera y emprendió un trabajo experimental para combinar esta acción con un método en que el vapor de agua a alta presión rompía explosivamente la ligazón entre las fibras. Halló que era necesario elevar la presión hasta 70 Kg/cm² para conseguir el grado conveniente de liberación de las fibras, después que el vapor a baja presión había ablandado la materia aglutinante. Las fibras así-estalladas formaban una masa esponjosa, a la que se dá el nombre de fibra de cañón.

Esta masa dió muy buenos resultados en la fabricación de lámina aislante estructural, y Mason dedicó su atención a este mercado. Sin embargo, continuó el trabajo experimental en busca de una lámina de pequeño grosor y alta densidad para fines de construcción.

Después de numerosos fracasos, Mason logró producir, por aplicación simultánea de calor y presión una lámina formada por estas fibras, un producto de alta densidad, gran resistencia mecánica y resistencia al agua.

Se dió el nombre de "Presswood" al producto y Mason registró el nombre comercial Masonite y fundó la mayor empresa productora de lámina dura: The Masonite Corporation.

El proceso de la Masonite fué aceptado en Europa y en 1929 se fundó en Suecia una fábrica de lámina dura.

La lámina dura se fabrica en el intervalo de grosor 3.25 a 8.13 mm., 4 - pies (1.20 m.) de anchura y hasta 16 pies (4.88 m.) de longitud. La lámina dura es demasiado dura y compacta para usarse como aislante del calor y del sonido, pero es útil para cubrir paredes de partición; y si se impermeabilizan suficientemente, sirve para superficies exteriores. En la construcción residencial, la lámina dura se usa en suelos, cielos rasos y paredes interiores. En construcción no residencial se usa mucho para formas de hormigón y divisiones interiores que forman partes permanentes de un edificio. También se adopta para muchos usos, como revestimientos de muros exteriores, en particiones y para depósitos y arcones; se usa además en carrocerías de vehículos de motor, en rótulos, juguetes, etc.

Los procesos de fabricación de lámina dura se clasifican así :

A.- Proceso húmedo.

A.1. Proceso de la Masonite.

A.2. Proceso Asplud.

A.3. Procesos húmedos diversos.

B.- Proceso semiseco; con adición de resina.

C.- Proceso seco.

C.1. Con resina o adhesivos.

C.2. Con productos químicos.

A.- Proceso húmedo.

A.1. Proceso de la Masonite.- En la fabricación de lámina dura por este método, se emplean maderas duras y maderas blandas.

Entre las primeras, el eucalipto, la magnolia y el álamo, y entre las segundas, el pino de hoja corta y el pino de hoja larga.

Las maderas se guardan en almacenes separadamente y luego se mezclan en proporciones adecuadas para que el producto acabado tenga las propiedades que se desean.

El proceso de explosión para la producción de fibras consiste en someter las astillas de madera a alta presión de vapor dentro de cañones; el tiempo de cocción en el "cañón" depende del tipo de madera, tamaño de la astilla y contenido de humedad. Todo el ciclo en el cañón dura algo menos de un minuto y comprende el llenado, calentamiento previo, elevación de la presión, sostenimiento de la alta presión y el estallido de las fibras. Se usa una presión de 70 Kg/cm^2 equivalente a 285°C .

Con las fibras y haces de fibras se forman láminas en las cuales se entrecruzan las fibras y haces de fibras en varias direcciones, de modo que resulte un producto sin grano y que tenga sustancialmente resistencia y rigidez por igual en todas las direcciones de su superficie.

La napa húmeda y gruesa se recorta en piezas, las cuales se transportan sobre una lámina de acero cubierta de alambre al tablero de carga de la prensa caliente. La prensa tiene, por lo general, veinte aberturas y capacidad para comprimir hojas de 1.20 m. de ancho por 2.4 a 4.8 m. de longitud.

Para lámina dura de 3.2-8.1 mm. de grueso, las condiciones de operación en la prensa son las siguientes: tiempo de 8-20 minutos, presión 70 kg/cm^2 , temperatura 177°C . Las láminas secas, calientes "curadas", se recortan y luego se humedecen a 80% de humedad relativa, generalmente por medio de vapor a la presión atmosférica.

La tabla resultante tiene color pardo, es lisa por un lado y tiene marcas de rejillas por el otro lado. A menudo la tabla caliente que sale de la prensa se temple por cocción en un horno o bien se sumerge en un baño de aceite secante (que puede contener resinas) y luego se somete a un tratamiento térmico para curar la mezcla de aceite y resina.

A.2. Proceso Asplud.- La principal diferencia entre el proceso -

Asplud y el de la Masonite está en el medio de obtener las fibras sueltas. En el proceso de la Masonite, las fibras se separan unas de otras por explosión de las astillas de madera en un "cañón" y en el proceso Asplud se separan por medio de un desfibrador Asplud.

El principio básico de este proceso es el calentamiento de la madera o lignocelulosa a 150°C , o a mayor temperatura y presión de vapor de 10.5 - 11.2 Kg/cm^2 . Esto ablanda la "lámina media" rica en lignina que sirve como aglutinante de las fibras de celulosa.

Esta acción de reblandecimiento comienza a temperatura superior a 100°C y es más intensa por encima de 150°C . Las astillas (no serrín ni virutas) se introducen en un precalentador horizontal del desfibrador Asplud por medio de un émbolo o husillo de movimiento alternativo. Las astillas se aprietan en los llamados tobos de taponamiento, donde forman un cierre contra el vapor.

Cuando las astillas llegan al precalentador, el tapón de astillas se rompe. El calentamiento de las astillas de madera en una atmósfera de vapor a 11.2 Kg/cm^2 de presión dura breve tiempo, por lo general un minuto. Del precalentador las astillas pasan a unos discos desfibradores, en los que se verifica la disociación de la fibra, éstas se descargan al aire libre por medio de un sistema de dos válvulas a una cámara de descarga. Al abrir la primera válvula, se llena la cámara, poco después se cierra la primera válvula, y al abrirse la segunda válvula, la pulpa y el vapor son aspirados a un ciclón, en el que hay aspersión de agua; de este modo se condensa el vapor y se forma una suspensión de fibras en agua.

A partir de esta etapa, los pasos siguientes son semejantes a los del proceso de la Masonite: Refinación, Cribado y otras operaciones de preparación de las fibras; formación de la papilla, formación de la napa y el prensado final del manto de fibras.

En las láminas fabricadas por el proceso Masonite, no se emplea resina ni aglutinante y solo se añade a veces algún agente de impermeabilización. En el proceso Asplud, se hace precipitar un pequeño porcentaje de resina sobre las fibras.

A.3. Procesos húmedos diversos.- Una variación del proceso húmedo continuo es el proceso húmedo intermitente. Astillas de madera del tamaño usado en la fabricación del papel se reducen por atricción o en los desfibradores Asplud a una masa fibrosa que se mezcla con un pequeño porcentaje de resina fenólica.

La mezcla de fibras, resina y agua se pasan, en cantidad regulada, a una caja delimitada por un bastidor, en la que el agua escurre a través de una rejilla. Los pasos que siguen para la fabricación de la lámina dura son semejantes a los del proceso continuo. El producto también es pardo y es liso por una cara.

A mediados de 1952, la Oregon Lumber Co. estableció una planta para la producción de lámina dura que utilizó con éxito 30-50% de varias cortezas, entre ellas las del pino Douglas, Pino blanco y abeto del oeste, juntamente con las astillas de madera. La corteza proporciona a la lámina dura buena resistencia a la humedad y estabilidad dimensional y elimina el uso de todos los productos químicos aditivos.

B.- Proceso semiseco.

La diferencia esencial entre el proceso semiseco y el proceso húmedo continuo es que no se emplea agua para llevar las fibras durante la operación de formación. Para producir la misma calidad de lámina por este proceso es indispensable la adición de resina.

La línea de operaciones en una planta típica comienza con el transporte de las astillas al depósito de la fábrica. Del depósito, las astillas van por un transportador de banda a la sección de cocción para que sufran una cocción previa.

Al salir de la caldera de cocción, se añaden las resinas y otras sustancias impermeabilizantes. El material, que entonces tiene 50% de humedad, es llevado al molino desfibrador. Después de esto, el material fibroso que contiene 20% de humedad, pasa a la mesa de fabricación, donde se depositan las fibras en forma de fieltro, o bien se hace el depósito en un sistema intermitente. De la mesa de depósito se lleva el fieltro por medios mecánicos, al cargador de la prensa y de éste a la prensa caliente para que se le haga el ciclo de compresión. Por último, de la prensa caliente pasa a la mesa que recibe los paneles y de allí es transportado a la cámara de humidificación, en esta cámara se alivian las tensiones de la tabla al establecer el equilibrio en el contenido de humedad, de modo que la lámina quede plana.

De la cámara de humidificación pasa la lámina a la sierra de recorte para igualar los bordes y los extremos y dejarla lista para el almacenaje y embalaje.

C.- Proceso seco.

En este procedimiento el manto fibroso es suministrado a la prensa de platina caliente en estado seco. Si la lámina a de ser aglutinada (sin adición de productos químicos ni resinas, en todo el proceso), la materia prima es madera desfibrada que se comprime y cura en una prensa hasta convertirla en un fieltro de resistencia y densidad deseadas. Si se han de añadir resinas entonces la materia prima consiste en partículas de madera que tienen forma y tamaño determinados. En uno y otro caso, la tabla resultante es por su densidad un material intermedio entre la lámina dura y la semidura.

C.1. Lámina dura aglutinada con resinas. Las resinas empleadas en este método pueden añadirse en estado seco o en forma líquida según el contenido de humedad de las partículas de madera y según la especie de resina empleada.

Se emplean principalmente resinas termoestables de dos tipos:

De fenol-formaldehído y de urea-formaldehído. Otras resinas aplicables son las del alcohol furfurílico condensado con un catalizador, las de melamina-formaldehído, cresol-formaldehído, resorcinol-formaldehído, etc. Las más estimadas en esta industria son las de fenol-formaldehído.

Las resinas fenólicas son de color más oscuro, algo más claras y dan mejores resultados que las resinas de urea.

La línea típica de operaciones comienza en la estación receptora del material seco procedente de un taller de cepillado o de otras empresas manufactureras. También puede aceptarse para tratamiento, material en plancha-húmeda de una serrería, postes enteros o troncos de árboles, lo mismo que leña en trozos.

El material seco va directamente a la máquina cortadora y luego al depósito de astillas, de aquí, el material seco pasa a un molino de martillos o a un molino de atricción para reducirlo al tamaño conveniente. Luego el material molido se criba y el residuo de las cribas se vuelve al molino; del depósito de material así preparado, se toma éste en cantidad pesada, se añaden las resinas u otros agentes aglomerantes o los compuestos impermeabilizantes, en la adecuada proporción, y se mezcla todo perfectamente cuidando de que estén distribuidos el material fino y el grueso.

Se llenan bandejas de acero y se transportan al cargador mecánico, sobre la prensa caliente para el adecuado ciclo de "curación".

Finalmente de la prensa caliente van los paneles a la mesa transportadora donde se separa la tabla, éstas se recortan, se pulen y se les almacena para su embalaje y expedición.

La rápida aceptación del proceso en seco en la fabricación de lámina dura se debía principalmente al bajo costo del equipo de producción, al aprovechamiento de desperdicios de madera y de piezas defectuosas y a la posibilidad de emplear como materia prima gran variedad de especies arbóreas.

C.2. Lámina dura con productos químicos.- A partir de 1947, Smith, Othmar y Ricciardi, desarrollaron un método de fabricación de lámina para

paredes que no requiere el uso de resina ni de aglutinantes usuales y lo llevaron al estado de planta piloto.

El método consiste en la adición de una pequeña cantidad (algo así como el 6%) de productos químicos baratos, como azufre, lignina, silicatos y homólogos del fenol, que se mezclan perfectamente con desperdicios de madera finamente divididos. Esta mezcla se comprime en una prensa caliente a presión de 35-49 Kg/cm² y se retira la tabla formada en unos diez minutos.

La operación se realiza sin necesidad de la costosa evaporación de toda el agua retenida en esta fase del proceso húmedo.

La planta no requiere gran capital de primera inversión y el proceso de fabricación puede hacerse casi enteramente automático.

El proceso se funda en la "reactivación" de la lignina. Hasta 2.5% de azufre se une a la lignina de la madera en las condiciones de trabajo de la prensa; esto es, alta temperatura y posiblemente humedad. El compuesto que se forma con la lignina liga el material granular o fibroso. También el silicato sódico se combina con la lignina y algunas especies de maderas contienen suficiente lignina para la producción de este efecto pero otras no, y estas requieren la adición de lignina en forma del material de poco precio recuperado como subproducto de la industria del papel y de la pasta para papel.

Estos aditivos baratos permiten el aprovechamiento de desperdicios de madera, bagazo, etc., para fabricar una tabla artificial fuerte, dura y resistente al agua, y evita el uso de resinas, que son mucho más caras.

Las operaciones empiezan recogiendo en un depósito el serrín y las virutas, se criba el material; la porción gruesa va a un molino de martillos; la porción fina, a un molino de atricción.

Se hace el mezclado con los productos químicos y la mezcla se carga a máquina en bandejas que son llevadas automáticamente a una prensa caliente.

Las reacciones químicas de reformación de la madera se realiza en unos diez minutos, aplicando presión a la temperatura determinada para la operación. La mezcla que tiene poco más de 32 mm. de espesor, se comprime con calor y alta presión hasta un espesor final de 5 mm. aproximadamente. La lámina resultante es dura y fuerte, pero algo plástica en la alta temperatura de acabado.

Su máxima fortaleza se desarrolla en pocas horas, se enfría, se humidifica y se recorta a los tamaños normales.

Tabla fibrosa artificial.- La tabla fibrosa artificial para construcción en esta clase intermedia comprende láminas entre 25 y 50 libras/pie cúbico (400.45 - 800.90 Kg/cm³). A veces se dá el nombre de lámina dura, pero son más descriptivas las denominaciones "semidura" y "densidad intermedia".

El uso principal de la lámina fibrosa semidura es el revestimiento de paredes interiores. Estas tablas tienen algún uso en la fabricación de muebles; sirven muy bien para fondos de cajones y para divisiones en baúles, como tabla trasera de armarios y muebles semejantes.

La tabla toma y conserva bien la pintura, aunque a veces conviene ocluir las superficies para evitar que la pintura penetre en el espesor de la tabla. La tabla fibrosa semidura puede fabricarse por cualquiera de los procesos húmedos o por el método semiseco descrito para la lámina dura. En general, las principales diferencias son: 1) Aumento en el grueso o en el peso original de el manto de fieltro; 2) Menor presión en la prensa; 3) Mayor tiempo de compresión.

Lámina semidura de partículas de madera aglutinadas con resinas.- Este tipo de tabla es un buen medio para aprovechar residuos de trabajo de talleres de fabricación de muebles y operaciones similares. Se usa en paneles de interiores en edificios y en la confección de muebles.

El método de fabricación de este tipo de lámina es muy semejante al proceso seco, salvo el aumento en el tiempo de compresión, disminución de la presión en la prensa y aumento en el grueso o peso original de la napa o manto de fieltro.

Tablas especiales.- En muchos países se han lanzado al comercio o se han ensayado experimentalmente gran variedad de productos especiales de lámina artificial de madera.

a) Novopan.- Este producto es una lámina resinosa obtenida por el proceso intermitente y consta de un núcleo granular de baja resistencia mecánica revestido en ambas caras con virutas preparadas de gran contenido de resina, que dan a la superficie un efecto perlino. El núcleo representa 84% en peso de la tabla de 1 pulgada (25.4 mm.) y 60% en peso de la 1/4 de pulgada (6.4 mm.).

El núcleo y las capas artificiales se forman y comprimen simultáneamente. Esta tabla se produce en Suiza desde 1945. La U.S. Plywood Corporation, ha construido en California una planta para fabricar este tipo de lámina semidura.

El contenido total de resina (urea-formaldehído) es menor de 10%.

b) Lámina CTH.- Esta es una lámina semidura fabricada por el proceso seco intermitente con resina urea-formaldehído, creado por la empresa Chalmers Teknika Hogskola, de Goterborg, Suecia.

Se muelen virutas, recortes y serrín (10-15 % de humedad) descartando las fibras menores de 3 mm., se tamiza y se añade la resina y luego la carga se pesa automáticamente y pasa a las formas o moldes. Estos moldes ya cargados se comprimen en prensa hidráulica con corriente de alta frecuencia como medio de calentamiento.

Se separan las tablas formadas y se cortan al tamaño conveniente; la superficie es esmerilada ligeramente y se pule.

c) Tabla aislante.- Diecisiete fabricantes hacen lámina aislante en los Estados Unidos y el Canadá. Comenzó la fabricación de lámina aislante en 1914 por la Minnesota and Ontario Paper Company, International Falls, en Estados Unidos. La producción creció con lentitud hasta 1920, año en que la Celotex Company inició la producción de tabla aislante en Marrero, Louisiana, aprovechando el bagazo de caña de azúcar.

El carácter distintivo de la lámina aislante es que la estructura se mantiene por el entrelazamiento de las fibras y por el efecto cohesivo del agua absorbida y no por la acción aglutinante de la lignina plastificada o de la resina aditiva.

La tabla artificial aislante es más susceptible al fuego que la lámina dura a causa de su menor densidad. Un metro cuadrado de tabla aislante de 1/2 pulgada al arder, contribuye con la misma cantidad de calor que un metro cuadrado de lámina dura de 1/8 de pulgada o que un metro cuadrado de lámina dura de partículas de 1/4 de pulgada.

Muchas clases de fibras pueden usarse en la fabricación de lámina aislante. Se emplean madera en pulpa, bagazo de caña, los residuos de los tonos de pino, la raíz de regaliz y la paja de lino, además papel viejo de periódicos y residuos de cribas de la madera en la fabricación de papel.

En la fabricación de lámina aislante no se emplean resinas ni otros aglutinantes, excepto el asfalto, que se usa mezclado o en revestimiento para la tabla que se aplica en los enmaderados exteriores de muros o techos.

Algunos fabricantes emplean como aditivo pequeñas cantidades de almidón crudo o modificado, el cual parece que mejora algo las propiedades físicas de la lámina. Para reducir la afinidad que la tabla aislante tiene por el agua se incluye cera o algún material de apresto, tal como una colofonia modificada.

Tres son los usos principales de la tabla aislante: forro exterior de la armadura de viviendas, aislamiento industrial bajo techo integral y revestimiento interior en viviendas.

En el año de 1933, la United Forest Products Laboratory de Madison, - - Wisconsin, propuso varios métodos para obtener resinas y compuestos moldeables procedentes del aserrín de madera y de otros materiales de alto contenido de lignina-celulosa.

En 1938, la Color Farwest Division of Chemistry and Soils en Washington D.C. y la United Forest Products Laboratory, presentaron un estudio sobre - los plásticos de la lignina derivados de la madera. Trataron la madera con ácido clorhídrico y vapor en una autoclave para que hidrolizara la celulosa y dejara libre la lignina activa.

Tomando como base los estudios anteriores, la Fundación of the agricultural by products laboratory en Ames, Iowa, llevó a cabo métodos similares de tratamiento con el bagazo de caña, obteniendo resultados prometedores. - La primera vez que se logró digerir el bagazo para obtener plásticos, fué - mediante tratamiento con anilina en presencia de agua y bajo presión.

En 1939 se construyó una planta piloto en el estado de Louisiana, para la producción de polvos moldeables, tomando como base los métodos desarrollados por la Agricultural by Products Laboratory.

Las fallas en el proceso fueron, el excesivo tiempo de curado de la resina, la deficiente calidad de flujo y una gran cantidad de gases liberados durante el moldeo. Posteriormente se decidió mejorar el proceso, y en 1944 en virtud de la gran demanda de compuestos moldeables termofijos del bagazo, se decidió ampliar la capacidad de la planta piloto a escala comercial.

En 1946, Celotex Co. patentó un método para obtener compuestos termofijos, dicho método consiste en calentar a $160-188^{\circ}\text{C}$ ($345-395^{\circ}\text{F}$) fibras de - bagazo de caña conteniendo entre 7 y 11% de celulosa, bajo una presión de - $500-1000 \text{ Lb/in}^2$ ($35-73 \text{ Kg/cm}^2$), durante 10-12 minutos en un molde herméticamente cerrado. En el tiempo del proceso la lignina contenida en el bagazo de caña es convertida en resina termofija con una firme adherencia de las fibras celulósicas.

En este mismo año fué otorgada otra patente a la Hercules Power Co. don de se describe la formación de un compuesto resinoso por la acción del calor y un material de lignina semejante a la fibra del bagazo con agua y un ácido graso de alto peso molecular, conteniendo un sistema conjugado de doble ligadura. Se aplica calor (240 a 330°C.) y presión hasta que la estructura molecular condense por remoción de agua. La resina obtenida es de color oscuro y flexible, esta resina se puede usar en plásticos como ligador para diferentes tipos de laminados a presión.

La materia prima para la obtención de las resinas a partir del bagazo de caña la constituyen la lignina y celulosa del bagazo y el fenol.

Los métodos para obtener estas resinas y polvos moldeables consisten en la hidrólisis o digestión del bagazo de caña a temperaturas y presiones elevadas con fenol y ácido sulfúrico. Estos métodos son los siguientes:

Obtención de la resina Novolak.- Se hace reaccionar bagazo seco y fenol en relación 1:1 con 5% de ácido sulfúrico, en una autoclave con vapor vivo a 15 atm. de presión durante 30 minutos, después de este tiempo se saca el producto y se seca.

Obtención de un compuesto moldeable de bajo costo.- En un molino o mezclador se agrega resina Novolak (obtenida mediante el método anterior), 4% de hidróxido de calcio, 4% de hexametilentetramina y 2% de estearato de zinc. Se añade el rellenedor en la misma proporción que la resina (relación 1:1) y se sigue mezclando hasta homogenización completa. En este caso, la presencia de hexametilentetramina es para lograr la termofijación de la resina fenol-lignina.

Obtención de un compuesto moldeable de alta calidad.- Se colocan la resina Novolak con el fenol en relación 1:1, 22% en peso de hidróxido de sodio y formaldehído en una proporción tres veces mayor que la resina - - -

Novolak en una autoclave con camisa de vapor y agitador; se calienta a reflujo durante una hora. Transcurrido este tiempo, se destila al vacío una parte del agua y el producto se deja enfriar. Este es parcialmente soluble en acetona y mediante calentamiento se logra termofijarlo.

El objetivo de los métodos anteriores es el de hacer reaccionar el fenol y el material lignocelulósico bajo condiciones determinadas para que se liberen aldehídos y cetonas, pudiendo así reaccionar éstas en el fenol produciendo una resina del tipo fenol-lignina-celulosa.

11.4.2. Ligninas aisladas.

La protolignina, que es la lignina que se encuentra en la madera es insoluble sino está modificada por tratamientos físicos o químicos que cambian su estado de polimerización o hidrolizan sus enlaces con otros componentes de la madera. Se han ensayado muchos métodos para aislarla con un mínimo de alteración y en general estos métodos se proponen disolver la lignina o la celulosa y otros componentes.

Hasta ahora las ligninas aisladas parecen tener tantas designaciones -- como plantas leñosas existen y como métodos se han empleado para su obtención, y existe una extensa literatura sobre las numerosas ligninas aisladas, aquí solo mencionaré algunas de las más comunes.

Ligninas comerciales.- Los usos que se han encontrado hasta ahora para la lignina pueden ser satisfechos por las propiedades de las ligninas procedentes de fuentes secundarias (procesos de la celulosa).

Estas ligninas se obtienen como subproductos de procesos relacionados con la celulosa u otros productos primarios.

En la tabla 2.1 se indican las diversas ligninas disponibles comercialmente.

TABLA 2.1

Nombre comercial	Fuente primaria	Producto primario
Benaloid	Madera de pino	Fibra de madera
Binderine	Maderas mezcladas	Pulpa al sulfito
Furafil	Residuos de cereales	Furfural
Glutrin	Maderas mezcladas	Pulpa al sulfito
Goulac	Maderas mezcladas	Pulpa al sulfito
Indulin	Madera de pino	Pulpa al sulfato
Isofil	Residuos de cereales	Furfural
Marasperse	Maderas mezcladas	Pulpa al sulfito
Maratan	Maderas mezcladas	Pulpa al sulfito
Maratex	Maderas mezcladas	Pulpa al sulfito
Meadol	Maderas duras	Pulpa a la sosa
Silvacon	Corteza de pino Douglas	Madera de construcción y madera pura y pulpa.
Tomlinite	Maderas duras	Pulpa de semisulfato.

Algunos de los fabricantes han aumentado la utilidad de sus productos - ofreciendo diversas calidades, distinguidas por letras o números en clave.- No ha aparecido aún ninguna clasificación racional aceptable de las ligni--nas; hay demasiadas variables para poder hacer cualquier agrupamiento bien definido. Sin embargo, la costumbre ha impuesto una clasificación basada - en el proceso primario del que se deriva la lignina como subproducto.

Ligninas de sulfito.- Las ligninas de esta clase son: Binderine, Glu---trin, Goulac, Maracell, Marasperse, Maratan y Maratex.

Esto no quiere decir que todas ellas tengan propiedades semejantes, si--no solo que tienen un origen común; esto es, el líquido residual de sulfito

de las fábricas de pulpa por el procedimiento de sulfito y ácido.

En realidad, la mayoría de ellas no contienen lignina, sino solamente derivados sulfónicos.

Las maderas usadas en el procedimiento del sulfito son mezclas muy variables de maderas de coníferas y de árboles de hojas caduca, la composición depende del punto en que está instalada la fábrica, del costo de la madera para pulpa, de las especificaciones de la pulpa y de otras consideraciones.

La pulpa se hace descortezando y desmenuzando la madera y cociéndola -- después a presión con una solución de un bisulfito y anhídrido sulfuroso. -- La base usada puede ser calcio, magnesio, sodio o amoníaco. La solución de bisulfito de calcio es la más empleada.

Durante la cocción, las sustancias incrustantes de la madera entre ellas la lignina, se disuelven y dejan en libertad la celulosa.

El líquido sulfítico gastado se arroja a las corrientes de agua, pero se está generalizando el uso de procedimientos para aprovecharlo. El líquido sulfítico contiene ácidos lignosulfónicos muy solubles, cuyas sales de calcio son igualmente solubles, también contiene hexosana y pentosanas, -- ácidos orgánicos y otras materias orgánicas complejas. El líquido sulfítico con base de calcio contiene de 8-15% de sólidos de la siguiente composición:

Lignina (como sulfonato)	50 - 65 %
Azúcares	15 - 22 %
Acidos sulfónicos de azúcares.....	5 - 8 %
Calcio (expresado en CaO).....	7 - 10 %
Azufre (expresado en SO ₂).....	8 - 12 %

Los ácidos lignosulfónicos en el líquido sulfítico son polímeros con pesos moleculares que varían entre 2000 y 15000.

Los ácidos lignosulfónicos pueden separarse como precipitados de lignosulfonato cálcico básico por tratamiento con hidróxido de calcio. Los lignosulfonatos pueden ser desulfonados en grados diversos por calentamiento con

álcalis. Cuando es prolongada esta acción, produce rupturas en la unidad monómera de lignina con separación de anillos bencénicos.

Ligninas alcalinas.- Las ligninas obtenidas de los líquidos residuales de los procesos al sulfato y a la sosa en la fabricación de la pasta para papel se llaman ligninas alcalinas. A veces se distinguen ligninas de sulfato y ligninas de sosa. Son ejemplo de lignina de sosa los productos Meadol y Tomlinite. Indulin es una lignina derivada del procedimiento al sulfato. El fabricante de Indulin anuncia su producto con este análisis elemental aproximado: 65% de carbono, 5% de hidrógeno y 30% de oxígeno.

El líquido de desecho del que se extraen las ligninas alcalinas se conoce con el nombre de agua negra. Las ligninas alcalinas se obtienen en un proceso que tiene dos fases. En la primera fase se reduce la elevada alcalinidad del líquido residual a un punto en el cual se separa una cantidad suficiente de lignato de sodio. En la segunda fase, el lignato de sodio separado es refinado o más acidulado para dar lignina.

El agua negra contiene entre 1250 y 1700 Kg. de sólidos por tonelada de pulpa (base 10% de humedad).

Como ácido para reducir el PH del líquido de desecho, se prefiere el CO_2 de los gases de combustión por su bajo costo. Son fuentes de abastecimiento los hogares de calderas.

Al reducir el PH desde cerca de 12 a 9.5, esto provoca la precipitación de la mitad de las $3/4$ partes de la lignina como lignato de sodio, y así se obtienen 200-250 Kg. de lignina por tonelada de pulpa.

Las ligninas alcalinas tienen propiedades poco variables a pesar de la diversidad de maderas de que proceden.

Las ligninas alcalinas pueden sulfonarse calentándolas con solución de sulfito para formar ácidos lignosulfónicos que se parecen a los aislados de los líquidos residuales al sulfito. También pueden eterificarse, esterificarse, nitrarse, halogenarse y oxidarse. Reaccionan bien con fenoles, aminas, aldehídos, sulfuros y sulfitos.

Usos Generales.- Los ácidos lignosulfónicos y lignosulfonatos, se emplean como retardantes de la fijación del tanino en las primeras etapas de la curtición, y como agentes acidificantes ó como cargas en las mezclas de recurtido. A pesar de su poder no curtierte, han reemplazado a los taninos vegetales en proporciones hasta del 30 %.

Entre muchos de los otros usos de los lignosulfonatos tenemos que:

- Controlan la fluidez de lodos utilizados en la perforación de pozos petroleros.
- Son agentes dispersantes del negro de humo.
- Se utilizan como defloculantes.
- Con alcohol polivinílico producen excelentes adhesivos.
- Son agentes secuestrantes de iones metálicos.
- Se emplean como mezcla en cementos, cuerpos de cerámica y en ladrillos.

CAPITULO III. EXPERIMENTAL.

Este capítulo se dividió básicamente en tres partes. En la primera parte - se hace una descripción de los procesos previos que sufren las materias primas que se emplearon para efectuar el trabajo experimental. La segunda parte expone una descripción somera de las condiciones a las cuales se efectuaron los procesos de obtención de compuesto lignopolimérico, y la tercera - parte habla de las determinaciones de las propiedades de los materiales obtenidos.

III.1 Materias primas.

Las materias primas utilizadas para este trabajo experimental, son como se dijo anteriormente: el bagazo de caña, el aserrín de madera y la cáscara de coco, las cuales son desechos vegetales que contienen cierta cantidad de lignina.

III.1.1 Proceso de transformación para utilizar las materias primas.

Las materias primas después de haber sido obtenidas como desecho industrial y de ser secada al sol, se lleva a la molienda, empleando para ésta, - un molino de discos para obtener diferentes tamaños de partícula y fibra, y posteriormente en un tamizador se separan los diferentes tamaños de partícula y fibras, seleccionando los tipos de malla 80, malla 40, malla 20, malla 10 y malla 4. Con esto se tiene lista la materia prima para la experimentación y la producción de paneles.

III.1.2 Determinación del contenido de lignina en la materia prima.

Existen dos formas para determinar la lignina en un material vegetal; - una consiste en disolver la lignina con un solvente adecuado y hacer la extracción, y la otra consiste en disolver la celulosa que es fácilmente hidrolizable, quedando la lignina como sustancia insoluble. Se escogió el segundo método porque presenta mayor facilidad y exactitud, además se tiene - previa experiencia dando buenos resultados.

Para efectuar el análisis cuantitativo de la lignina en la materia prima se emplea el Método Standar de Análisis Cuantitativo.

Este método para determinar ligninas, tiene tres tratamientos extractivos previos, estos son:

- 1) Extracción con alcohol etílico al 96%, para remover los taninos y catecoles existentes en la muestra.
- 2) Extracción con solución alcohol-benceno (33% en volúmen de alcohol etílico y 67% en volúmen de benceno) para quitar las resinas, aceites, ceras y grasas.
- 3) Extracción con agua caliente para remover las sustancias solubles en agua, que puedan quedar como residuos.

El procedimiento del método se explica a continuación:

Se pesa cuidadosamente una muestra de materia prima (malla 80) aproximadamente 1 gramo, en un pesafiltro a peso constante. Esta muestra se seca durante 2 horas en un horno a 105°C, quitando el tapón para igualar presiones y se deja enfriar en un desecador para después pesar. Se repite el proceso de secado por períodos de una hora hasta obtener peso constante y se calcula el porcentaje de humedad.

Hecho lo anterior se toma la muestra y se coloca en un aparato Soxhlet y se realiza la extracción con alcohol etílico al 96% durante 4 horas. Se seca hasta obtener peso constante y se calcula el porcentaje de taninos y catecoles.

Después se realiza una segunda extracción con solución de alcohol-benceno durante 4 horas, posteriormente se remueve el solvente por succión hasta donde sea posible y se lava con 50 ml. de alcohol para remover el benceno residual, se remueve el exceso de alcohol y se seca hasta peso constante y se calcula el porcentaje de resinas y grasas.

La muestra se transfiere a un recipiente para digerir con 400 ml. de agua caliente aproximadamente a 100°C, durante 3 horas. Se filtra y se lava la muestra con 100 ml. de agua caliente y finalmente con 50 ml. de alcohol etílico para facilitar el desalojamiento de la muestra, se deja secar al aire y se calcula el porcentaje de materias solubles en agua.

La muestra seca, se pasa a un pesafiltro y se adicionan lentamente y -- con agitación, 15 ml. de ácido sulfúrico caliente al 72% (aproximadamente a 20°C). La muestra se mezcla bien, con agitación constante durante 1 minuto y se sigue agitando durante 2 horas a una temperatura de 18 a 20°C. La con centración del ácido sulfúrico al 72% se diluye a un 3% mediante la adición de 560 ml. de agua destilada y se hierve a reflujo con la muestra durante - 4 horas.

Finalmente se transfiere la muestra a un crisol de filtración, el cual es previamente secado a 105°C, se coloca en un pesafiltro y se enfría en un desecador y se pesa. Se repite el secado y pesado hasta obtener peso constante y se calcula el porcentaje de lignina en la muestra.

En el método del ácido sulfúrico, utilizado para determinar el contenido de lignina en la materia prima; el ácido sulfúrico disuelve a la celulosa y deja como residuo a la lignina contenida en el material vegetal.

Los resultados obtenidos al aplicar este método se reportan en el Capítulo IV.

III.2 Obtención de un material lignopolimérico termofijo.

Al tratar de obtener un material lignopolimérico termofijo, se debe hacer pruebas preliminares basadas en anteriores experiencias, estas pruebas consisten en polimerizar en seco, la lignina contenida en las materias primas; aplicando presión y temperatura a tiempos determinados. Para que la - polimerización se lleve a cabo en medio seco, se emplean reactivos adecuados, tales como diácidos orgánicos y catalizadores generadores de formaldehído.

Además de la presión, temperatura y tiempo, se añaden otros parámetros, como son la relación en peso de los reactivos, la relación en peso del tamaño de partícula y el porcentaje de humedad de la materia prima.

Primeramente, para realizar las pruebas de polimerización en seco de la

lignina contenida en las materias primas, se utilizó el equipo existente en el Laboratorio de Polímeros del Instituto de Investigación en Materiales de la U.N.A.M., este equipo consta de una prensa hidráulica de 20 toneladas de capacidad y de un molde de acero inoxidable del tipo macho-hembra.

Para verificar la polimerización en seco, se moldearon paneles lignopoliméricos, tomando como base las condiciones siguientes:

- | | |
|---|---|
| 1.- Presión de moldeo..... | 360.0 Kg/cm ² |
| 2.- Temperatura de moldeo..... | 140 a 150°C. |
| 3.- Tiempo de moldeo..... | 40 minutos. |
| 4.- Reactivos..... | Diácidos orgánicos; Acido Adípico, Acido Oxálico, Acido Sebásico y Acido Isoftálico.
Catalizadores: Hexametilentetramina y Trioxano. |
| 5.- Proporciones de reactivos..... | 1% de Diácido, 1% de catalizador y 98% de materia prima. |
| 6.- Proporciones del tamaño de partícula. | 25%, 50%, 75% y 100% de malla-4, 10, 20 y 80. |
| 7.- Porcentaje de Humedad..... | 10%, 20% y 30%. |

Teniendo establecidas las condiciones se hicieron las diferentes pruebas, éstas fueron:

- a) Bagazo de caña con ácido adípico y hexametilentetramina.
- b) Bagazo de caña con ácido oxálico y hexametilentetramina.
- c) Bagazo de caña con ácido sebásico y hexametilentetramina.
- d) Bagazo de caña con ácido isoftálico y hexametilentetramina.
- e) Bagazo de caña con ácido adípico y trioxano.
- f) Bagazo de caña con ácido oxálico y trioxano.
- g) Aserrín de madera con ácido adípico y hexametilentetramina.

- h) Aserrín de madera con ácido oxálico y hexametilentetramina.
- i) Aserrín de madera con ácido sebásico y hexametilentetramina.
- j) Aserrín de madera con ácido isoftálico y hexametilentetramina.
- k) Aserrín de madera con ácido adípico y trioxano.
- l) Cáscara de coco con ácido adípico y hexametilentetramina.
- m) Cáscara de coco con ácido oxálico y hexametilentetramina.
- n) Cáscara de coco con ácido sebásico y hexametilentetramina.
- o) Cáscara de coco con ácido isoftálico y hexametilentetramina.
- p) Cáscara de coco con ácido adípico y trioxano.

Bajo estas condiciones, se determinó que las pruebas d, e, f, j, k, o, - y p, dan productos sumamente frágiles, ya que se despedazan al sacarlos del molde, lo que no ocurrió con las demás pruebas en las cuales se obtuvo un material resistente y de buenas características, por lo cual se decidió emplear mezclas de diácidos orgánicos y hexametilentetramina.

Por experiencias anteriores se determina que el diácido orgánico tiene la función de actuar como agente entrelazante entre moléculas de lignina y la hexametilentetramina o hexamina tiene la función de catalizador para la formación de formaldehído, de acuerdo a la reacción :



La hexametilentetramina al aplicarle calor, suelta fácilmente el formaldehído y el amoníaco, los cuales actúan como catalizadores, activos en la polimerización.

Hechas las distintas pruebas de moldeo de acuerdo a las condiciones establecidas anteriormente, se procedió a hacer otras series de pruebas variando la presión, la temperatura, y el tiempo de polimerización, con la finalidad de encontrar las mejores condiciones de operación.

Para la realización de estas pruebas, se recurre a la planta piloto ubicada en el Instituto de Investigación en Materiales.

Para la fabricación de paneles en Planta Piloto, se utilizó un molino - de discos, un tamizador, una prensa hidráulica de 300 toneladas de capaci-- dad y como molde dos placas de acero galvanizado con dimensiones de 25 cm.- x 25 cm.

Se realizan las pruebas de moldeo, bajo las condiciones siguientes :

- 1.- Presión de moldeo De 457 a 196 Kg/cm²
- 2.- Temperatura de moldeo..... De 125 a 150°C.
- 3.- Tiempo de moldeo..... De 10 a 20 minutos.
- 4.- Reactivos..... Acido Adípico, Acido Sebásico, Acido Oxálico y Hexametilentetramina.
- 5.- Proporciones de reactivos.... 1% de Diácido, 1% de catalizador y - 98% de materia prima.
- 6.- Proporciones en peso del tama-- ño de partícula. 25%, 50%, 75% y 100% de malla 4, 10, 20 y 40.
- 7.- Porcentaje de Humedad..... 10%, 20% y 30%.

Procedimiento para elaborar los paneles de material lignopolimérico a - nivel de planta piloto.

Como se dijo anteriormente, después de haber molido y tamizado la mate-- ria prima, está lista para emplearse en la elaboración de paneles.

- 1.- Pesado de la materia prima y los reactivos.

En un recipiente previamente tarado, se pesan 400 gramos de materia prima de los diferentes tamaños de partícula y por otra parte se pe-- san 4 gramos del diácido a emplear y 4 gramos del catalizador.

- 2.- Mezclado de los reactivos y la materia prima.

Antes de adicionar los reactivos a la materia prima, se deben mez-- clar hasta lograr una buena homogenización. Logrado esto, los reac-- tivos se adicionan a la materia prima dando agitación hasta lograr una buena distribución de los reactivos en la materia prima.

3.- Formación de los paneles.

En una placa de acero galvanizado, se deposita la materia prima preparada, procurando que el fieltro formado tenga una distribución uniforme y un espesor uniforme.

4.- Polimerización.

Las placas de acero galvanizado conteniendo el fieltro, se colocan en una prensa hidráulica, cuyas platinas han sido previamente calentadas hasta 125-150°C, con la finalidad de realizar la reacción de polimerización. Colocado el fieltro, se ejerce una presión entre las platinas de la prensa, para que a un determinado tiempo se efectuó el fraguado, curado o polimerización.

Se obtienen paneles con un espesor de 4 mm. Terminado el tiempo de moldeo o polimerización, se despresiona, se sacan los paneles y se enfrían y se recortan quedando listos para hacerles las pruebas necesarias.

Se hicieron las siguientes pruebas de moldeo:

- a) Bagazo de caña, combinando el 75% en peso de malla 10 y 25% en peso de malla 20, empleando como reactivos ácido adípico y hexametilentetramina (al 1% en peso), variando la presión de moldeo.

Panel	Presión (Kg/cm ²)	Temp. (°C)	Tiempo de moldeo (min.)
1	457.60	150	20
2	326.60	150	20
3	260.00	150	20

- b) Bagazo de caña, combinando el 25% en peso de malla 4 y 75% en peso de malla 20, empleando como reactivos ácido adípico y hexametilentetramina ambos al 1% en peso.

Panel	Presión (Kg/cm ²)	Temp. (°C)	Tiempo de moldeo (min.)
4	457.60	150	20

- c) Bagazo de caña pasado por malla 4, empleando como reactivos ácido sébico y hexametilentetramina al 1% en peso y variando la presión de moldeo.

Panel	Presión (Kg/cm ²)	Temp. (°C)	Tiempo de moldeo (min)
5	457.60	170	10
6	326.60	150	20
7	260.00	150	20

d) Bagazo de caña, combinando el 25% en peso de malla 10 y 75% en peso de malla 20, empleando como reactivos ácido oxálico y hexametilente tramina al 1% en peso, variando la presión de moldeo y bajando la temperatura.

Panel	Presión (Kg/cm ²)	Temp. (°C)	Tiempo de moldeo (min).
8	457.60	125	20
9	326.60	125	20
10	260.00	125	20

e) Aserrín de madera, combinando los diferentes tipos de mallas a diferentes proporciones de peso y manteniendo constante la presión de moldeo, la temperatura y el tiempo.

Panel	Presión (Kg/cm ²)	Temp. (°C)	Tiempo (min)	Porcentaje en peso
A	457.60	150	20	25% malla 4. 75% malla 20
B	457.60	150	20	25/75 de 4/40
C	457.60	150	20	25/75 de hojuelas /40
D	457.60	150	20	25/75 de 10/40
E	457.60	150	20	50/50 de 10/20

f) Aserrín de madera, combinando el 75% en peso de polvo sin tamizar y - 25% en peso de hojuelas o escamas, empleando como reactivos ácido oxálico y hexametilentetramina al 1% en peso.

Panel	Presión (Kg/cm ²)	Temp. (°C)	Tiempo de moldeo (min).
F	457.60	150	20

g) Aserrín de madera, combinando el 75% en peso de polvo sin tamizar y - 25% en peso de malla 10, empleando como reactivos ácido oxálico y he-

hexametilentetramina al 2% en peso.

Panel	Presión (Kg/cm ²)	Temp. (°C)	Tiempo de moldeo (min.)
G	326.60	150	10

h) Cáscara de coco, combinando el 25% en peso de fibra y 75% en peso de --
malla 20, empleando como reactivos ácido adípico y hexametilentetramina
al 1% en peso.

Panel	Presión (Kg/cm ²)	Temp. (°C)	Tiempo de moldeo (min.)
H	457.60	150	20
I	457.60	125	10

CAPITULO IV.

RESULTADOS Y CONCLUSIONES.

Este capítulo comprende básicamente los resultados obtenidos del trabajo experimental detallado en el capítulo anterior, y a partir del análisis de resultados se exponen las viabilidades de aplicación y utilidad del material obtenido, en base a sus características y propiedades más importantes.

Los resultados están divididos en preliminares y finales, con el objeto de hacer notar las diferentes etapas del trabajo experimental. La primera parte comprende la determinación del contenido de lignina en la materia prima y las tentativas para la obtención de los materiales lignopoliméricos a nivel laboratorio, y la segunda parte comprende la obtención de los materiales lignopoliméricos a nivel de planta piloto, así como la determinación de las propiedades físico-mecánicas más importantes de estos materiales.

IV.1 Resultados preliminares.

En esta parte se exponen los resultados obtenidos de la determinación de lignina contenida en la materia prima utilizada y de las pruebas de polimerización en medio seco basadas en estudios anteriores.

IV.1.1 Determinación cuantitativa de lignina en la materia prima.

Para la determinación cuantitativa de la lignina se tomó el método -- estandar de Análisis Cuantitativo TAPPI (TAPPI Standard T13 m.54) del Chemical Methode Commitees, descrito en la sección III.1.2 por ser uno de los más confiables y apropiado para determinaciones de lignina.

En el análisis cuantitativo de la lignina se emplearon muestras de bagazo de caña molido, polvo de madera y cáscara de coco molida, obteniéndose los resultados mostrados en la Tabla 4-1, los resultados son el promedio de malla 20, 40 y 80.

TABLA 4-1

ANALISIS CUANTITATIVO DE LA MATERIA PRIMA

	Bagazo de caña	Polvo de madera	Cáscara de coco
Humedad (%)	7.83	8.50	9.20
Taninos y catecoles (%)	19.90	0.35	17.50
Resinas y grasas (%)	4.70	5.10	6.61
Materiales solubles (%)	15.15	20.83	25.90
Carbohidratos (%) Celulosa	38.04	38.78	20.83
Lignina (%)	15.48	26.44	19.96

En los resultados mostrados en la Tabla 4-1, puede observarse que el contenido lignítico en la materia prima es del 15 al 26% y el contenido celulósico va del 20 al 39%, lo cual confirma la naturaleza esencialmente celulósica y lignítica de las materias primas. Además el contenido promedio de lignina (15-26%) hace factible la utilización de estas materias primas para la obtención de ligninas y materiales lignopoliméricos termofijos.

IV.1.2 Polimerización en medio seco.

Se seleccionó efectuar la polimerización en medio seco, ya que los resultados obtenidos de la polimerización en medio líquido no son favorables, debido a que las reacciones de condensación se llevan a cabo mediante la eliminación de agua, y en el medio líquido hay un exceso de agua en comparación con la cantidad producida de la macromolécula de lignina y el equilibrio no se desplaza a la derecha, la reacción se hace reversible y esto hace que no se efectúe el paso de reactivos a productos. Por esto se decidió eliminar la presencia de agua en la reacción de polimerización y se optó para efectuarla en medio seco.

Para realizar la polimerización en medio seco se emplea una prensa con platinas de calentamiento y un molde tipo macho-hembra. Para la polimerización, la lignina y reactivos se someten a presión y temperatura a tiempos definidos.

De las pruebas que se hicieron, en la prensa, a las materias primas con diferentes reactivos, como se menciona en la sección III.2, solo dieron buenos resultados las pruebas en las que se empleó la materia prima con diácidos de cadena lineal (Acido oxálico, Acido adípico y Acido sebásico) mezclados con Hexametilentetramina o Hexamina.

Las pruebas que no dieron buenos resultados, fueron en las que se utilizó como reactivos un diácido fenólico (Acido isoftálico), y en las que se empleó como formador de formaldehído al Trioxano.

La falla en polimerización con el ácido isoftálico, podría deberse al alto impedimento estérico y a la estructuración del polímero obtenido, aunado a que el ácido isoftálico tiene un alto punto de fusión (330°C) y la temperatura a la que se efectúa la polimerización o el moldeo (150°C), no alcanza a fundir al diácido para que se efectúe la reacción de polimerización. Al usar el trioxano ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$) como generador de formaldehído para la polimerización, tampoco se obtienen resultados satisfactorios.

Posteriormente se experimentó mezclando un diácido con el trioxano y a una temperatura de 150°C , poniéndose en un vidrio de reloj en la estufa durante 24 horas, obteniéndose un producto cristalino y quebradizo, mientras que el resultado de un diácido con hexametilentetramina dá un producto resinoso de color obscuro.

Esto hace pensar en el empleo de diácidos de cadena lineal y hexametilentetramina para termofijar la lignina que es exduda de la materia prima al aplicarle presión y temperatura.

IV.2 Resultados finales.

En esta sección se exponen los resultados obtenidos de las pruebas de polimerización diseñadas en planta piloto y la determinación de las propiedades físico-mecánicas del producto obtenido.

IV.2.1 Proceso de elaboración de materiales lignopoliméricos.

Aquí se describe esquemáticamente las etapas del proceso de elaboración, mediante un diagrama de bloques como el de la figura 4.1.

IV.2.2 Equipo para la elaboración de tableros aglomerados.

- Un molino de platos con capacidad para procesar 153 kg/hr. con motor de 20 HP.
- Un tamizador con motor de 3/4 HP.
- Un mezclador rotatorio con motor de 3 HP.
- Una prensa hidráulica con capacidad de 300 toneladas, con bomba hidráulica de 20 HP.
- Un marco de 25 x 25 x 10 cm. para el preformado.
- Dos placas de acero galvanizado de 25 x 25 x 0.1 cm. para el moldeo.

IV.2.3 Elaboración de materiales lignopoliméricos (polimerización).

Al efectuarse inicialmente las pruebas de polimerización en la planta piloto, en la etapa del prensado, se observó que al descomprimir súbitamente, los tableros obtenidos presentaban formación de burbújas en su superficie, debido este fenómeno a que los gases desprendidos (formaldehído, amoníaco, vapor de agua) durante la reacción quedaban atrapados dentro del material.

La alternativa empleada para aliviar este problema fué descomprimir lentamente hasta la liberación de gases y volviendo a comprimir para desalojar el exceso de gases atrapados dentro del material. Los ciclos de moldeo se presentan en las figuras 4.2 y 4.3

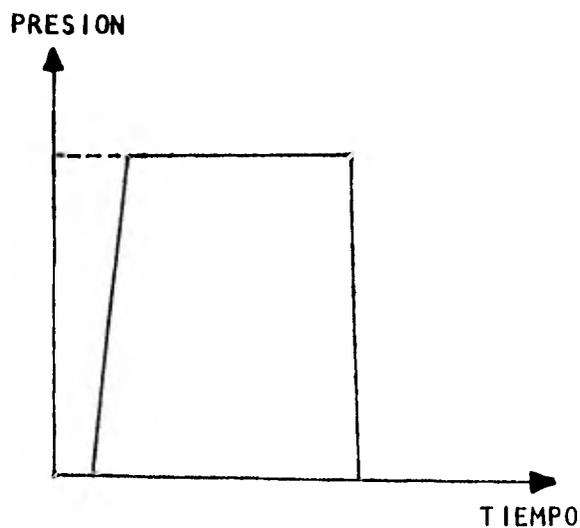


Figura 4.2 Ciclo de moldeo, hay formación de burbújas.

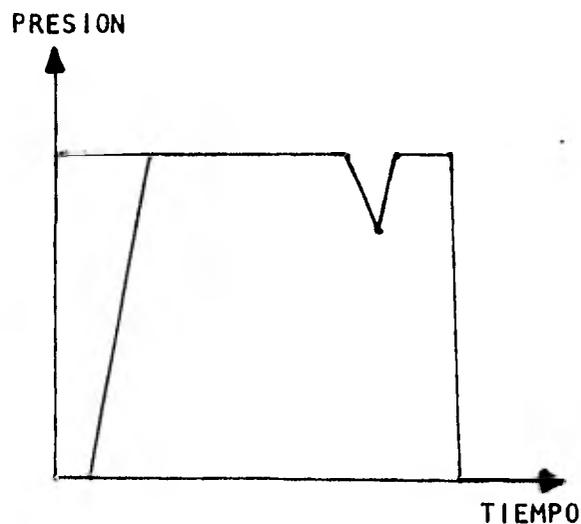


Figura 4.3 Ciclo de moldeo para abatir formación de burbújas.

MATERIA PRIMA (bagazo de caña, aserrín, cáscara de coco)

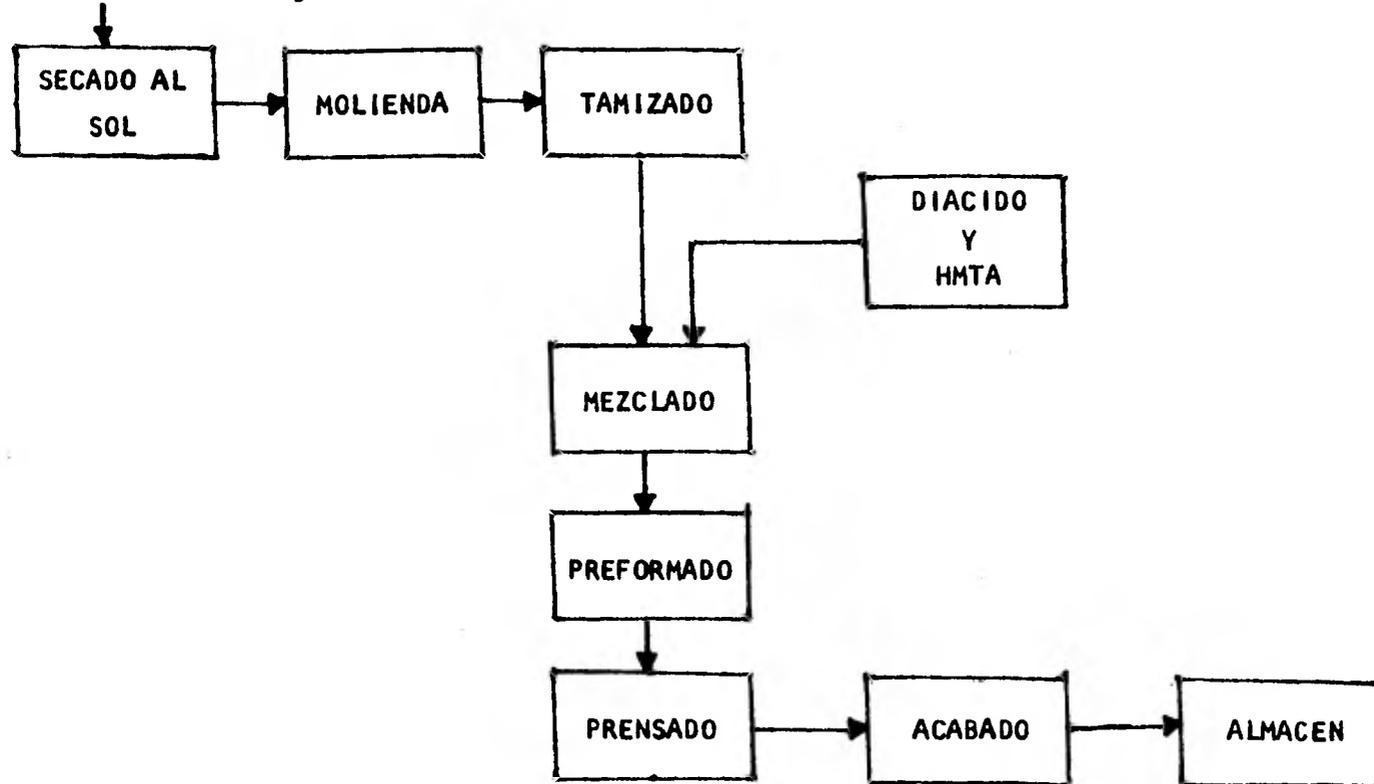


FIGURA 4.1 Diagrama de bloques del proceso de elaboración de materiales lignopoliméricos.

De los materiales obtenidos mediante este método de polimerización se toman las muestras para hacer las pruebas físico-mecánicas, como se verá en la sección IV.2.4.

IV.2.4 Pruebas Físico-Mecánicas.

En esta sección se reportan los resultados de las pruebas mecánicas y físicas aplicadas a los diferentes materiales obtenidos para así establecer las condiciones óptimas de moldeo y poder hacer comparaciones con otros materiales homólogos ya existentes.

Las pruebas mecánicas aplicadas a las diferentes series de muestras son: Flexión estática, Tensión estática, Impacto.

Las pruebas físicas aplicadas al material obtenido son: Conductividad térmica, Combustibilidad, Absorción de agua y Resistencia a disolventes ácidos y alcalinos.

Prueba de Tensión.- La prueba de tensión es uno de los experimentos más informativos sobre cualquier material, ya que, con esta prueba se obtienen las gráficas de esfuerzo-deformación, cuyas características se relacionan con las propiedades de los materiales.

Las curvas esfuerzo-deformación sirven para definir el esfuerzo máximo de tensión, el módulo de elasticidad y la deflección total, según la norma D 1037-72a del código ASTM.

Las pruebas de tensión se efectuaron en el equipo Instron de la Escuela Superior de Físico-Matemáticas del I.P.N.

Se realizan las pruebas de tensión bajo condiciones específicas, con probetas del material lignopolimérico obtenido del bagazo de caña, aserrín de madera y cáscara de coco, las dimensiones de las probetas se muestran en la figura 4.4 y las condiciones a las que se realizaron las pruebas se reportan en las tablas 4.2, 4.3 y 4.4.

Al realizar las pruebas, el equipo grafica la deformación que sufre el material cada mm., a consecuencia del aumento de carga en el espécimen, hasta llegar a la carga máxima que soporta el material haciendo que se rompa el espécimen o probeta de prueba. Los datos obtenidos nos sirven para construir las gráficas esfuerzo-deformación que se presentan desde las Figuras 4.4 a la Figura 4.8.

TABLA 4.2

Resultados de las pruebas de tensión aplicadas al material lignopolimérico obtenido del bagazo de caña.

MUESTRA DE PANEL	VEL. DE OPERACION (mm/min.)	AREA (cm ²)	VARIACION DE CARGA CADA 0.0833 mm. (Kg)	VARIACION DEL ESFUERZO (kg/cm ²)	DEFORMACION (mm)
1	1	0.473	20.964	44.341	0.08333
			38.3715	81.158	0.16666
			52.1498	110.300	0.24999
			53.7242	113.630	0.3332
			65.8894	139.360	0.3749
2	1	0.495	17.335	35.02	0.08333
			30.333	61.28	0.16666
			43.495	87.87	0.24999
			44.495	89.89	0.29158
			48.995	98.98	0.31223
3	1	0.517	22.499	43.52	0.08333
			46.250	89.45	0.16666
			47.047	91.00	0.2083
			53.000	102.515	0.24999
4	1	0.432	5.184	12.00	0.08333
			5.616	13.09	0.16666
			21.600	50.06	0.24999
			37.600	87.095	0.33332
			47.800	110.82	0.41666
			50.000	115.67	0.4583
5	1	0.487	4.366	8.96	0.08333
			4.833	9.92	0.16666
			21.999	45.17	0.24999
			37.666	77.34	0.33332
			46.333	95.14	0.41665
			52.683	108.18	0.47998

Continuación de la TABLA 4.2

MUESTRA DE PANEL	VEL. DE OPERACION (mm/min.)	AREA (cm ²)	VARIACION DE CARGA CADA 0.0833 mm. (Kg)	VARIACION DEL ESFUERZO (Kg/cm ²)	DEFORMACION (mm).
6	1	0.470	4.5998	9.787	0.08333
			4.7503	10.107	0.12449
			7.4998	15.957	0.16666
			23.50	50.004	0.24999
			43.05	91.50	0.32333
			47.9964	102.12	0.41666
			50.501	107.45	0.4583
7	1	0.498	4.299	8.6345	0.08333
			4.625	9.287	0.12499
			7.249	14.558	0.16666
			26.955	54.127	0.24999
			45.449	91.365	0.33333
			57.489	115.460	0.41666
			58.999	118.470	0.45833
			61.254	122.990	0.47914
			64.989	130.530	0.49999
8	1	0.500	3.135	6.250	0.04166
			4.437	8.875	0.08333
			4.537	9.075	0.12499
			5.875	11.750	0.16666
			22.750	45.500	0.24999
			37.750	75.500	0.33333
			47.125	94.250	0.41666
			58.000	116.000	0.45815
9	1	0.470	2.998	6.380	0.04166
			3.875	8.244	0.08333
			4.250	9.024	0.12499
			4.999	10.638	0.16666
			22.992	48.940	0.24999
			37.500	79.793	0.33333
			44.126	93.885	0.3958

Continuación de la TABLA 4.2

10	1	0.470	4.699	9.999	0.08333
			4.750	10.106	0.12499
			7.999	17.022	0.16666
			20.499	43.616	0.24999
			31.499	67.022	0.33333
			40.249	85.637	0.41666
			42.749	90.957	0.4583

TABLA 4.3

Resultados de las pruebas de tensión aplicadas al material lignopolimérico obtenido del aserrín de madera.

MUESTRA DE PANEL	VEL. DE OPERACION (mm/min.)	AREA (cm ²)	VARIACION DE CARGA CADA 0.0833 mm. (Kg)	VARIACION DEL ESFUERZO (Kg/cm ²).	DEFORMACION (mm.)
A	1	0.440	4.060	9.230	0.04166
			5.010	11.390	0.08333
			5.200	11.800	0.12499
			7.370	16.760	0.16666
			13.990	31.800	0.20833
			18.480	42.050	0.24999
			25.950	59.100	0.31237
B	1	0.473	3.623	7.660	0.04166
			4.810	10.174	0.08333
			4.999	10.570	0.12499
			5.870	12.420	0.16666
			15.990	33.820	0.20833
			24.870	52.590	0.24999
			32.000	67.9000	0.29166
36.750	77.700	0.33333			

Continuación de la TABLA 4.3

C	1	0.503	3.020	6.000	0.04166
			4.870	9.690	0.08333
			5.130	10.200	0.12499
			5.375	10.686	0.16666
			13.752	27.340	0.20833
			23.000	45.730	0.24999
			31.500	62.625	0.29166
			37.126	73.810	0.33333
			43.000	85.500	0.3749
D	1	0.441	4.760	10.796	0.04166
			5.080	11.517	0.08333
			5.312	12.046	0.12499
			9.375	21.260	0.16666
			19.000	43.085	0.20833
			27.870	63.210	0.24999
			35.375	80.215	0.29166
			39.125	88.720	0.33333
			42.000	95.240	0.3541
E	1	0.429	4.540	10.567	0.04166
			5.133	11.966	0.08333
			5.230	12.198	0.12499
			5.534	12.900	0.16666
			9.867	23.000	0.20833
			13.660	31.856	0.24999
			16.730	39.000	0.29166
			17.370	40.500	0.33333
F	1	0.420	4.060	9.670	0.04166
			4.998	11.900	0.08333
			5.120	12.187	0.12499
			5.218	12.425	0.16666
			18.375	43.750	0.24999
			22.250	52.980	0.29166

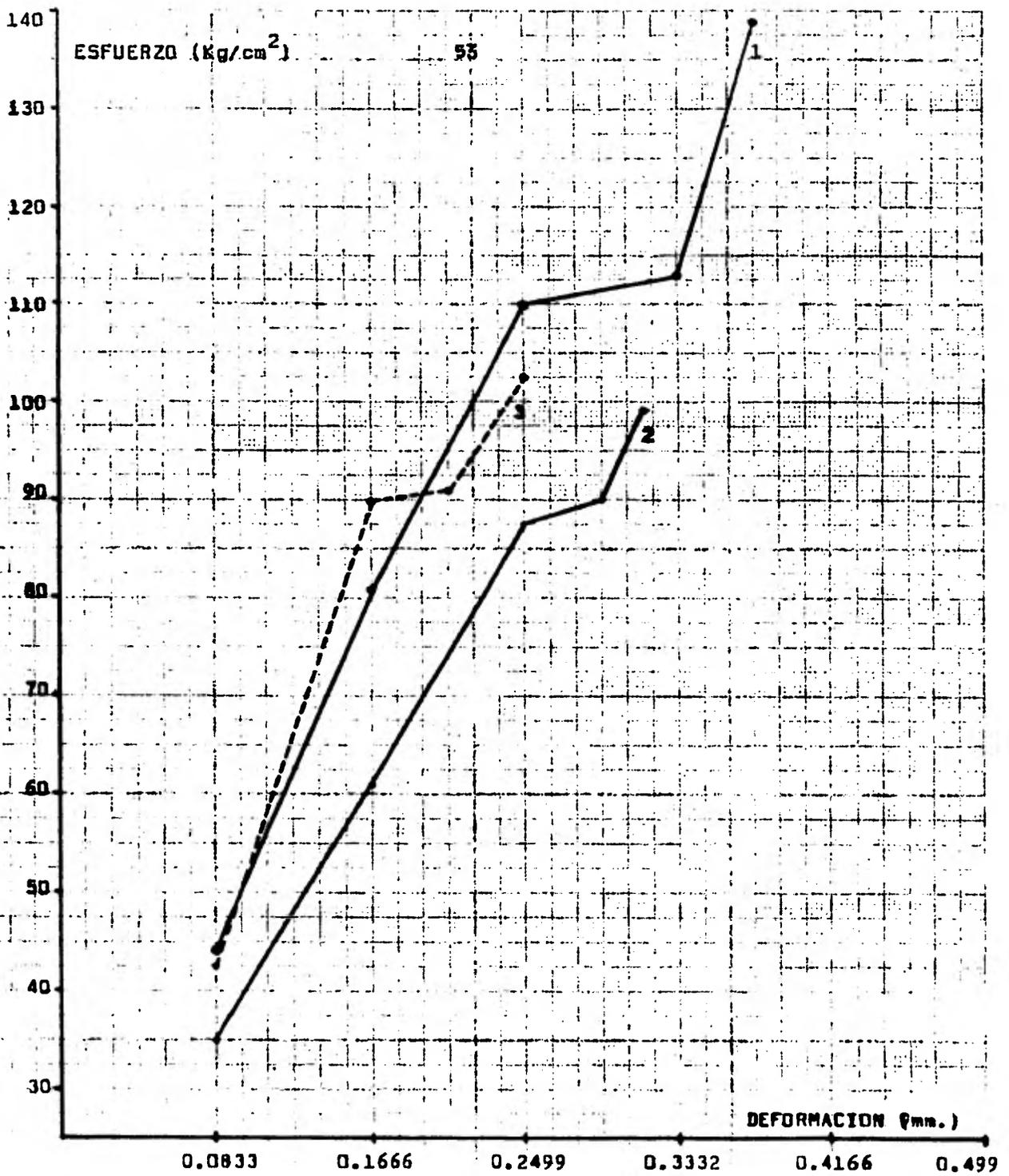


Figura 4.4 Curvas de esfuerzo-deformación del material lignopolimérico hecho de bagazo de caña.

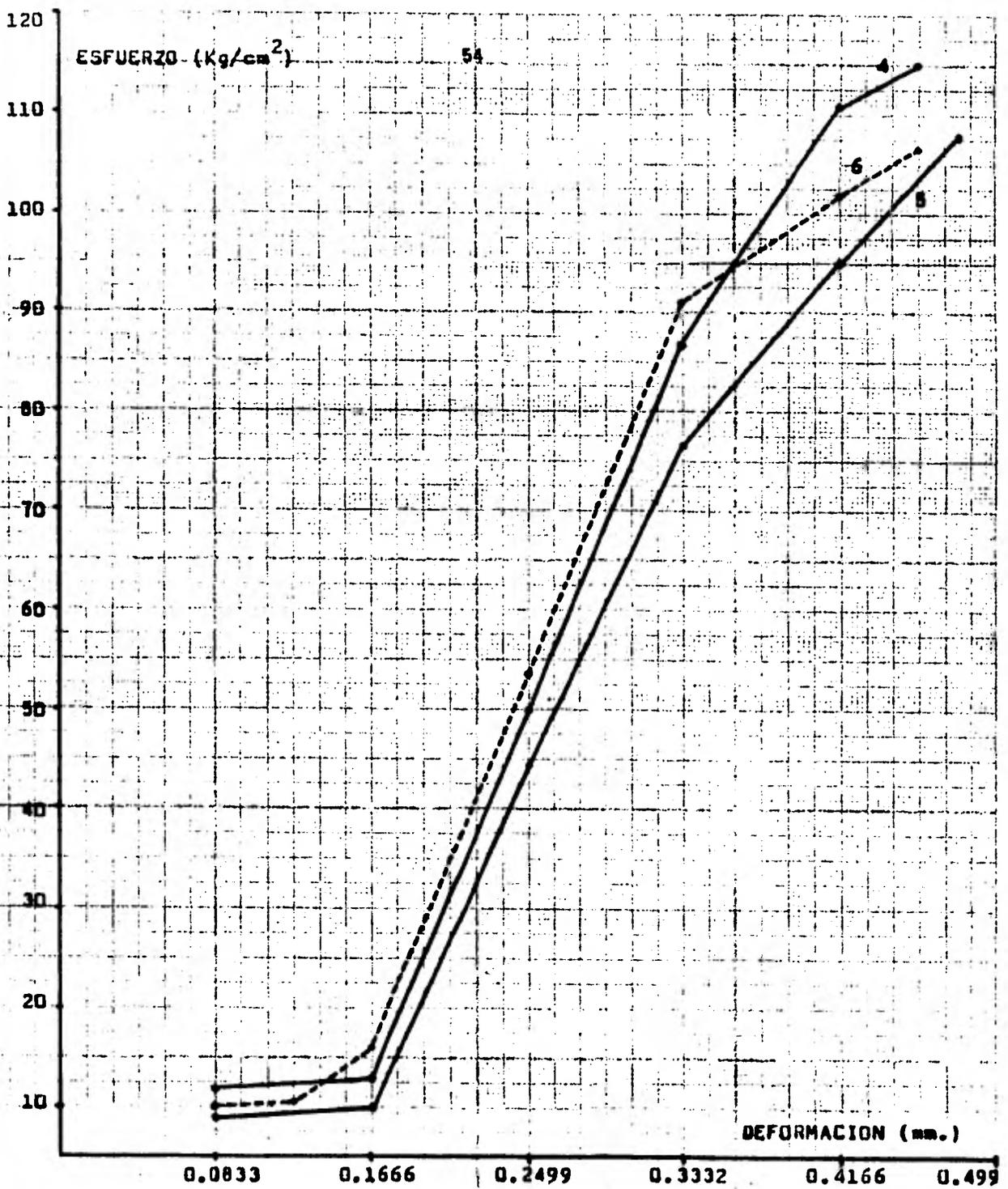


Figura 4.5 Curvas de esfuerzo-deformación del material lignopolimérico hecho de bagazo de caña.

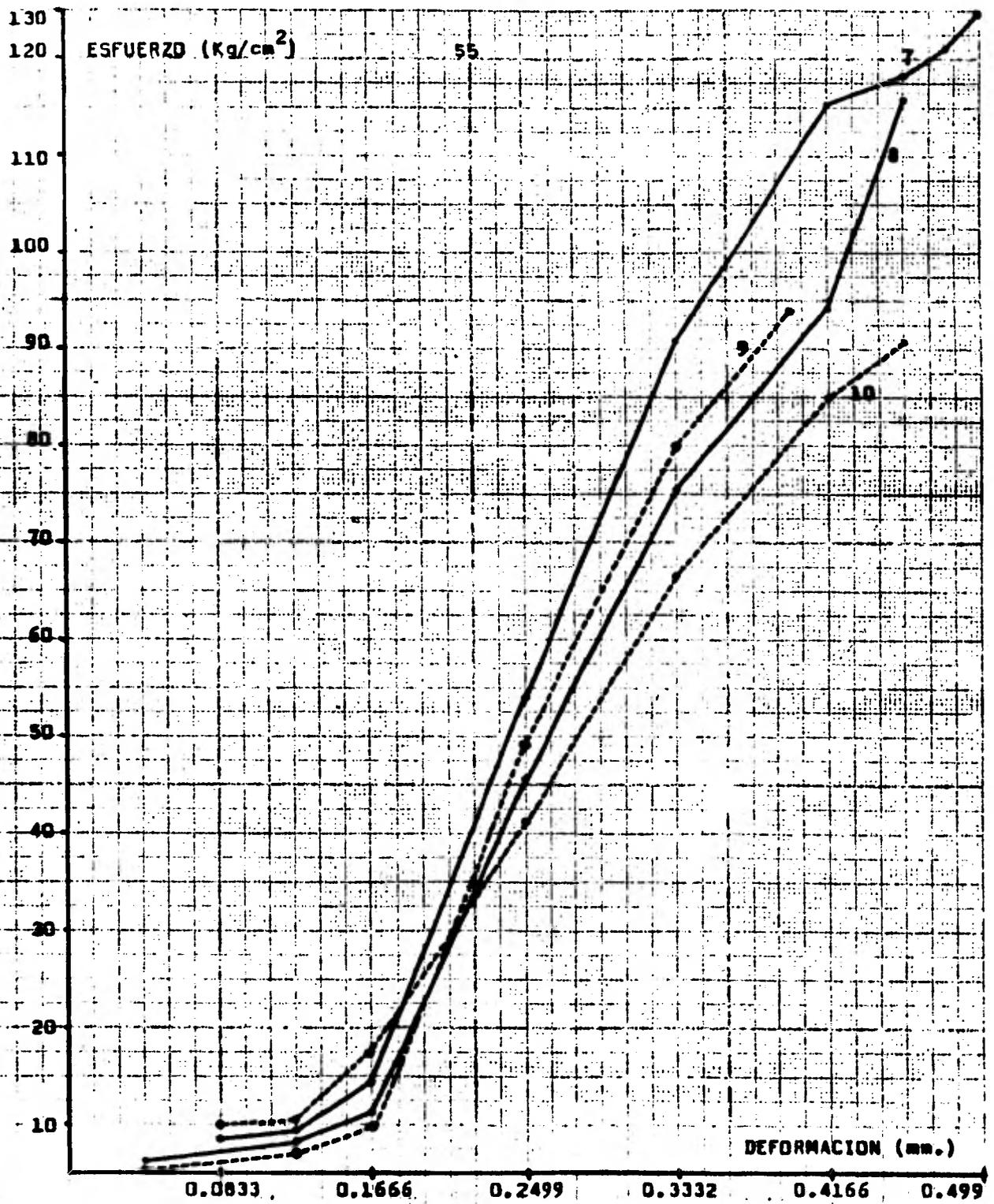


Figura 4.6 Curvas de esfuerzo-deformación del material lignopolimérico hecho de bagazo de caña.

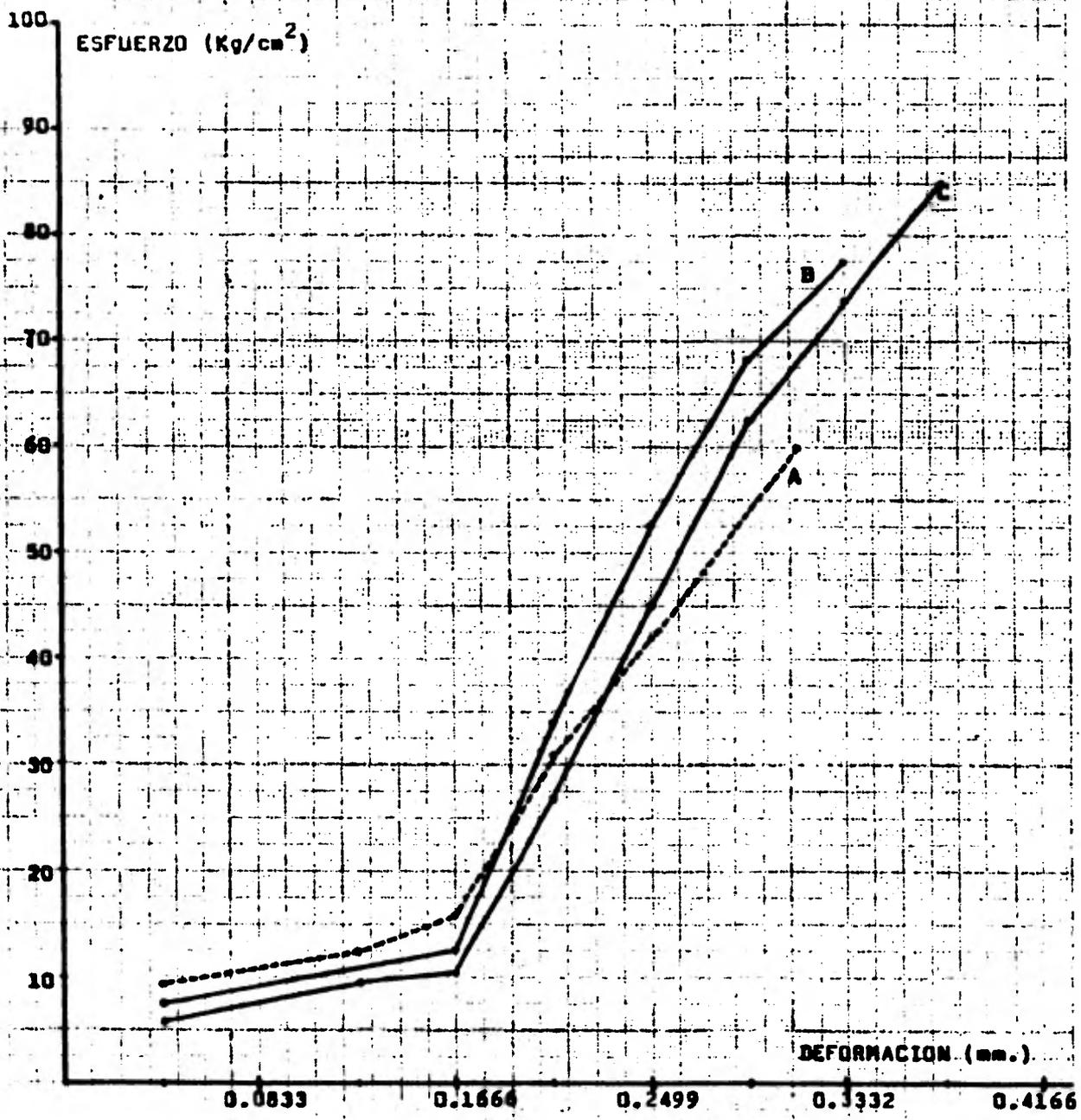


Figure 4.7. Curvas de esfuerzo-deformación del material lignopolimérico hecho de partículas de madera.

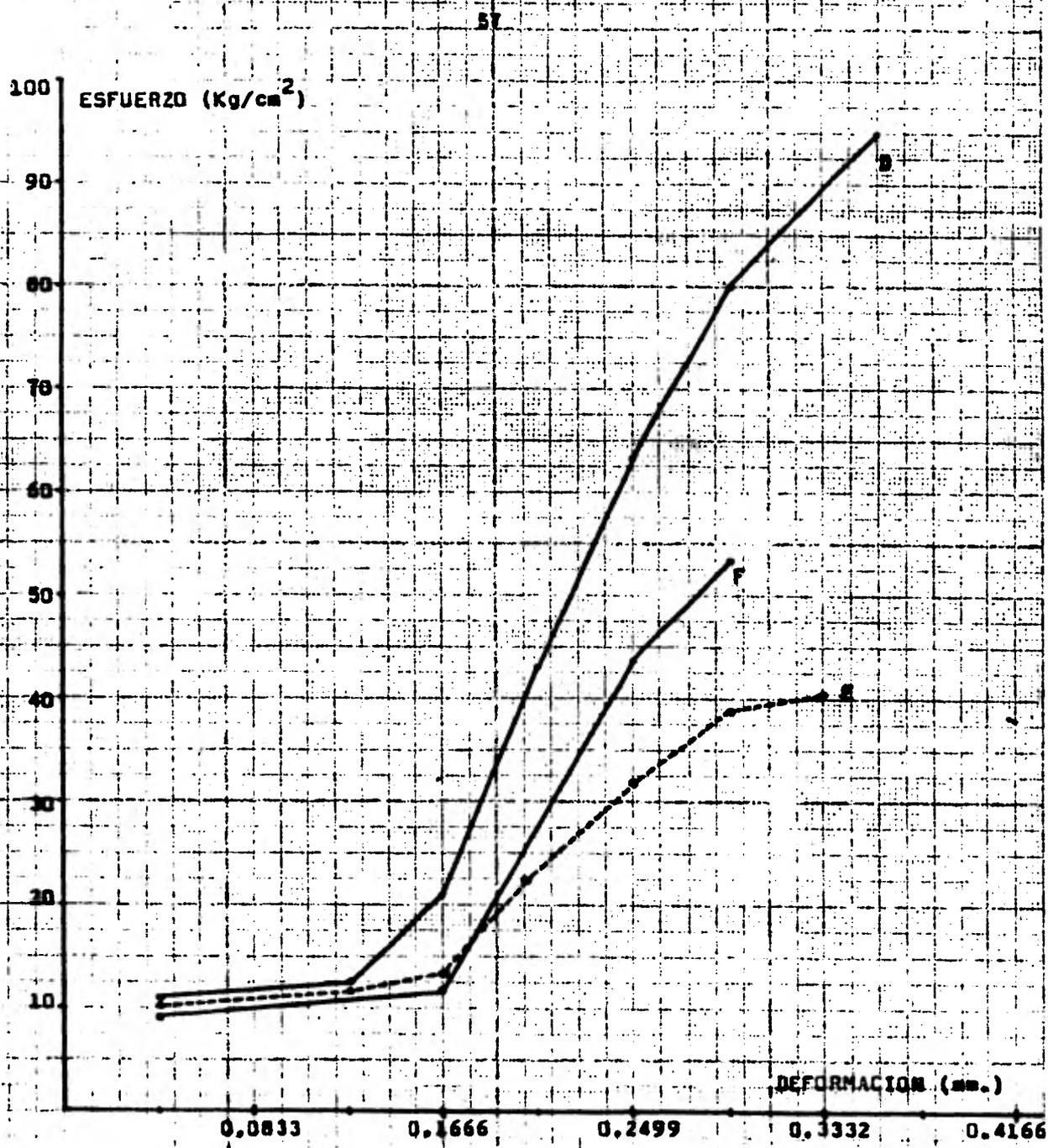


Figure 4.8. Curvas de esfuerzo-deformación del material lignopolimérico hecho de partículas de madera.

Al observar las curvas esfuerzo-deformación de las muestras del lignopolímero del bagazo de caña, puede concluirse que las curvas para cada una de las pruebas, son muy semejantes entre sí, esto es, que al inicio muestran una línea recta (hasta deformación de .1666 mm.) y después cambia la pendiente de la recta. Según la literatura este tipo de curvas corresponden a un material duro y resistente, lo que se puede checar al analizar los datos de esfuerzo máximo que van de 90 a 140 Kg/cm².

Lo mismo puede observarse en las curvas de esfuerzo-deformación para los materiales hechos de aserrín de madera, los cuales presentan el mismo tipo de curva, pero el esfuerzo máximo va de 40 a 95 Kg/cm².

También puede verse que la deformación sufrida por el material lignopolimérico es muy pequeña, lo cual indica que es un material rígido. En las pruebas al material de bagazo de caña se observó que las muestras que soportaron mayor esfuerzo son la 1, 4, 5, 6, 7 y 8, y en el material de aserrín de madera son la B, C y D.

Prueba de Flexión Estática.

La prueba de flexión estática se realizó en el mismo equipo que se utilizó para realizar las pruebas de tensión.

Para efectuar la prueba de flexión estática se coloca el espécimen o probeta sobre dos soportes fijos y se aplica carga al material a velocidad constante (fijada de antemano) hasta que se fractura, y se mide la deflexión del centro de la muestra, la cual es graficada por la máquina.

De los datos obtenidos de esta prueba se obtienen a su vez el módulo de ruptura, el módulo de elasticidad aparente, la carga máxima y las curvas de carga-deflexión, según la norma D 1037-72a del Código ASTM.

El módulo de ruptura se calcula, según la norma D 1037-72a del Código ASTM, con la fórmula siguiente:

$$R = 3PL/2db^2$$

donde R es el módulo de ruptura (Kg/cm^2), P es la carga máxima (Kg), L es la longitud del claro entre soportes (cm.), b es el ancho de la muestra (cm) y d es el espesor de la muestra (cm).

El módulo de elasticidad aparente se calcula de la ecuación:

$$E = P_1 L^3 / 4bd^3 y_1$$

donde E es el módulo de elasticidad aparente, P_1 es la carga en el límite proporcional (Kg), y_1 es la deflexión en el límite proporcional (cm).

El trabajo de carga máxima se calcula:

$$W_{ml} = A/bdL$$

donde W_{ml} es el trabajo a carga máxima ($\text{cm-Kg}/\text{cm}^3$) y A es el área bajo la curva carga-deflexión (cm-Kg).

Se realizan las pruebas de flexión con probetas del material lignopolimérico obtenido del bagazo de caña, aserrín de madera y cáscara de coco, cuyas dimensiones fueron de 3.1 cm. de ancho por 11.5 cm. de largo y un espesor promedio de 0.47 cm.

Las condiciones a las que se realizaron las pruebas se reportan en las tablas 4.5, 4.6 y 4.7.

Las gráficas de Carga-Deflexión se muestran de la Figura 4.9 a la figura 4.13.

TABLA 4.5

Resultados de las pruebas de flexión aplicadas al material ligno-polimérico obtenido del bagazo de caña.

MUESTRA DE PANEL	VEL. DE OPERACION (mm/min).	ESPESOR (cm.)	ANCHO (cm)	CLARO ENTRE SOPOR. (cm)	VARIACION DE CARGA C/0.0833 mm. (Kg.)	DEFLECCION (mm.)
1	1	0.463	2.98	5.4	3.30	0.2083
					7.16	0.4166
					14.46	0.8333
					20.03	1.2499
					20.96	1.4999
2	1	0.450	3.00	5.4	1.25	0.2083
					3.40	0.4166
					9.50	0.8333
					14.20	1.2499
					17.13	1.6666
3	1	0.470	3.10	5.4	1.50	0.2083
					3.87	0.4166
					9.12	0.8333
					13.75	1.2499
					16.00	1.6666
4	1	0.450	3.20	5.4	1.87	0.2083
					4.43	0.4166
					7.43	0.6249
					10.56	0.8333
					13.43	1.0416
					15.81	1.2499
					19.25	1.6666
23.75	2.0830					

Continuación de la TABLA 4.5

5	1	0.435	3.06	5.4	4.25	0.4166
					9.75	0.8333
					14.00	1.2499
					16.75	1.6666
					19.00	2.0830
6	1	0.470	3.00	5.4	2.37	0.2083
					6.68	0.4166
					11.25	0.6249
					15.00	0.8333
					17.87	1.0416
	19.56	1.2499				
7	1	0.470	3.06	5.4	3.41	0.2083
					9.25	0.4166
					15.08	0.6249
					19.83	0.8333
					23.41	1.0416
					25.50	1.2499
	26.00	1.3749				
8	1	0.470	3.10	5.4	2.30	0.4166
					5.83	0.8333
					9.00	1.2499
					11.60	1.6666
					14.00	2.0830
					15.00	2.4166
	16.50	2.8333				
9	1	0.470	3.10	5.4	1.75	0.4166
					4.75	0.8333
					7.50	1.2499
					10.00	1.6666
					11.75	2.0830
	12.75	2.4166				
10	1	0.460	3.10	5.4	1.75	0.2083
					5.75	0.4166
					9.50	0.6249
					12.25	0.8333
					13.50	1.0416

TABLA 4.6

Resultados de las pruebas de flexión aplicadas al material lignopolimérico obtenido del aserrín de madera.

MUESTRA DE PANEL	VEL. DE OPERACION (mm/mín.)	ESPESOR (cm)	ANCHO (cm.)	CLARO ENTRE SOPOR. (cm.)	VARIACION DE CARGA C./0.083 mm (Kg.)	DEFLECCION (mm).
A	1	0.431	3.09	5.4	4.25	0.4166
					7.87	0.8333
					10.13	1.2499
					10.75	1.4166
B	1	0.417	3.05	5.4	3.50	0.4166
					8.31	0.8333
					11.75	1.2499
					12.00	1.4166
C	1	0.457	3.07	5.4	5.50	0.4166
					10.55	0.8333
					13.65	1.2499
					14.50	1.4166
D	1	0.425	3.05	5.4	5.85	0.4166
					10.50	0.8333
					11.00	1.0416
					12.90	1.2499
E	1	0.373	3.08	5.4	3.25	0.4166
					6.37	0.8333
					7.08	1.0416
					7.25	1.2499
F	1	0.430	3.12	5.4	4.46	0.4166
					8.36	0.8333
					10.26	1.2499
G	1	0.420	3.12	5.4	4.00	0.4166
					7.70	0.8333
					8.00	1.2499

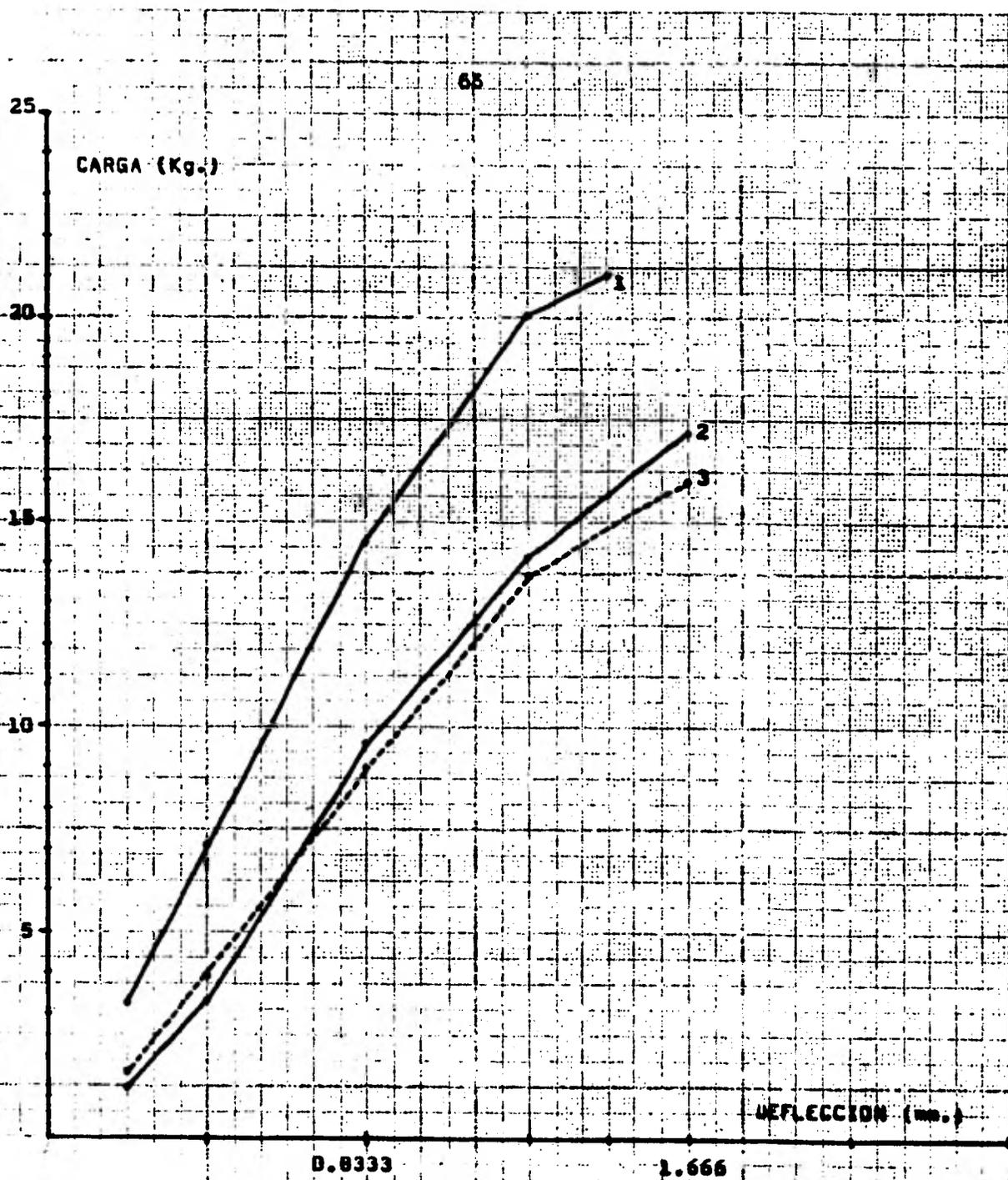


Figura 4.9 Curvas de resultados de pruebas de flexión aplicadas al material lignopolimérico hecho de bagazo de café.

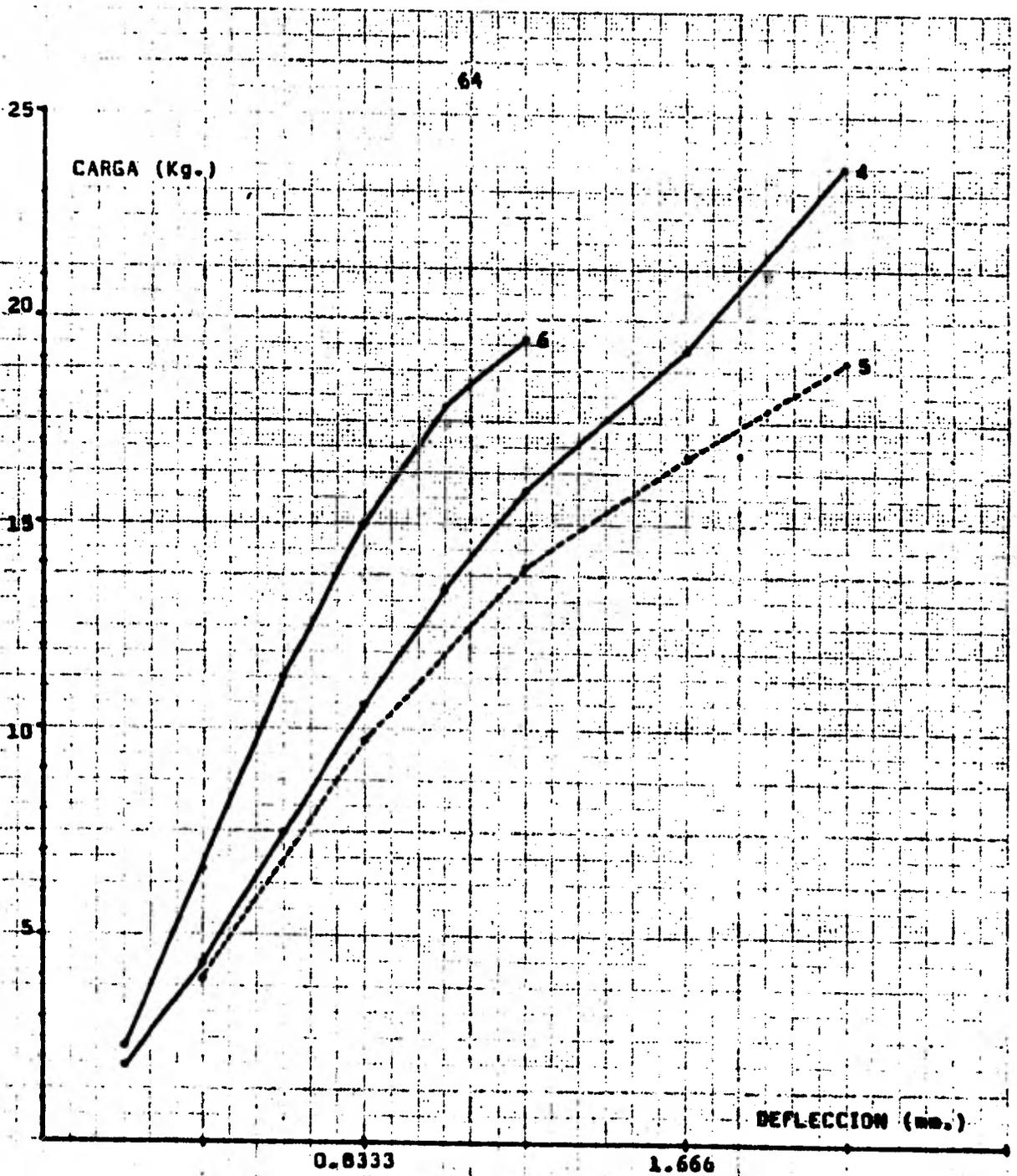


Figure 4.10 Curvas de resultados de pruebas de flexión aplicadas al material lignopolimérico hecho de bagazo de caña.

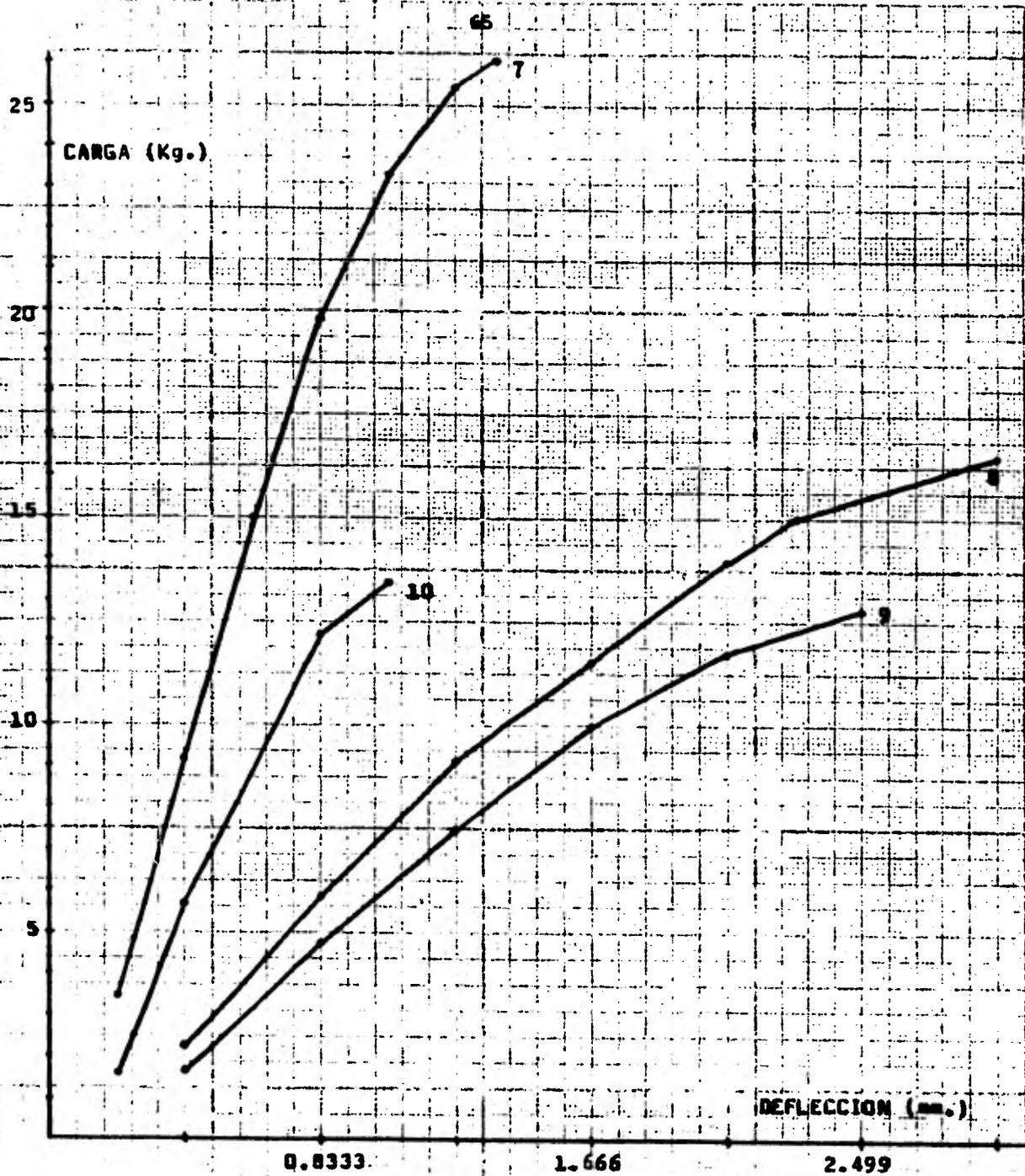


Figure 4.11 Curvas de resultados de pruebas de flexión aplicadas al material lignopolimérico hecho de bagozo de café.

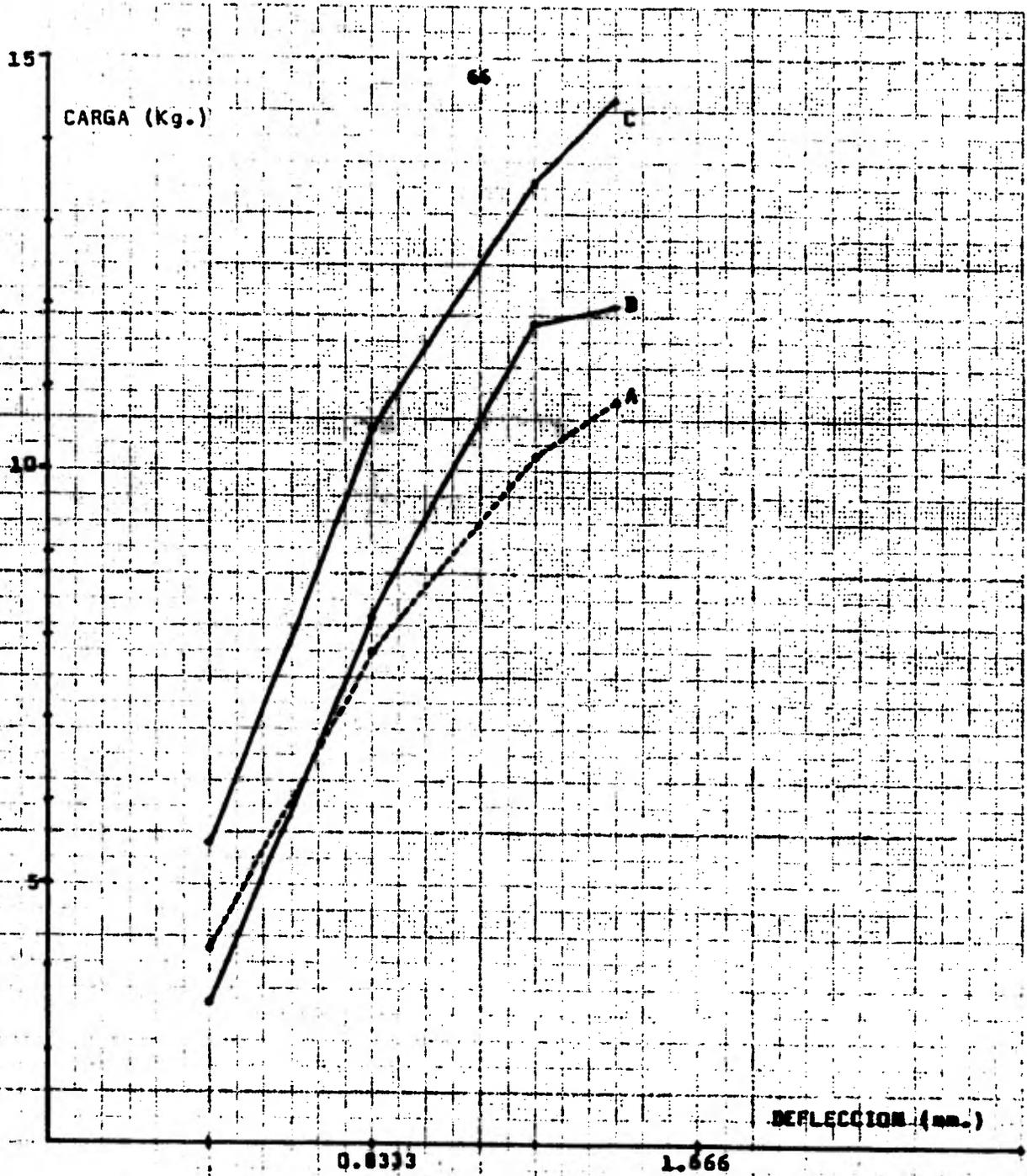


Figura 4.12 Curvas de resultados de pruebas de flexión aplicadas al material lignopolimérico hecho de partículas de madera.

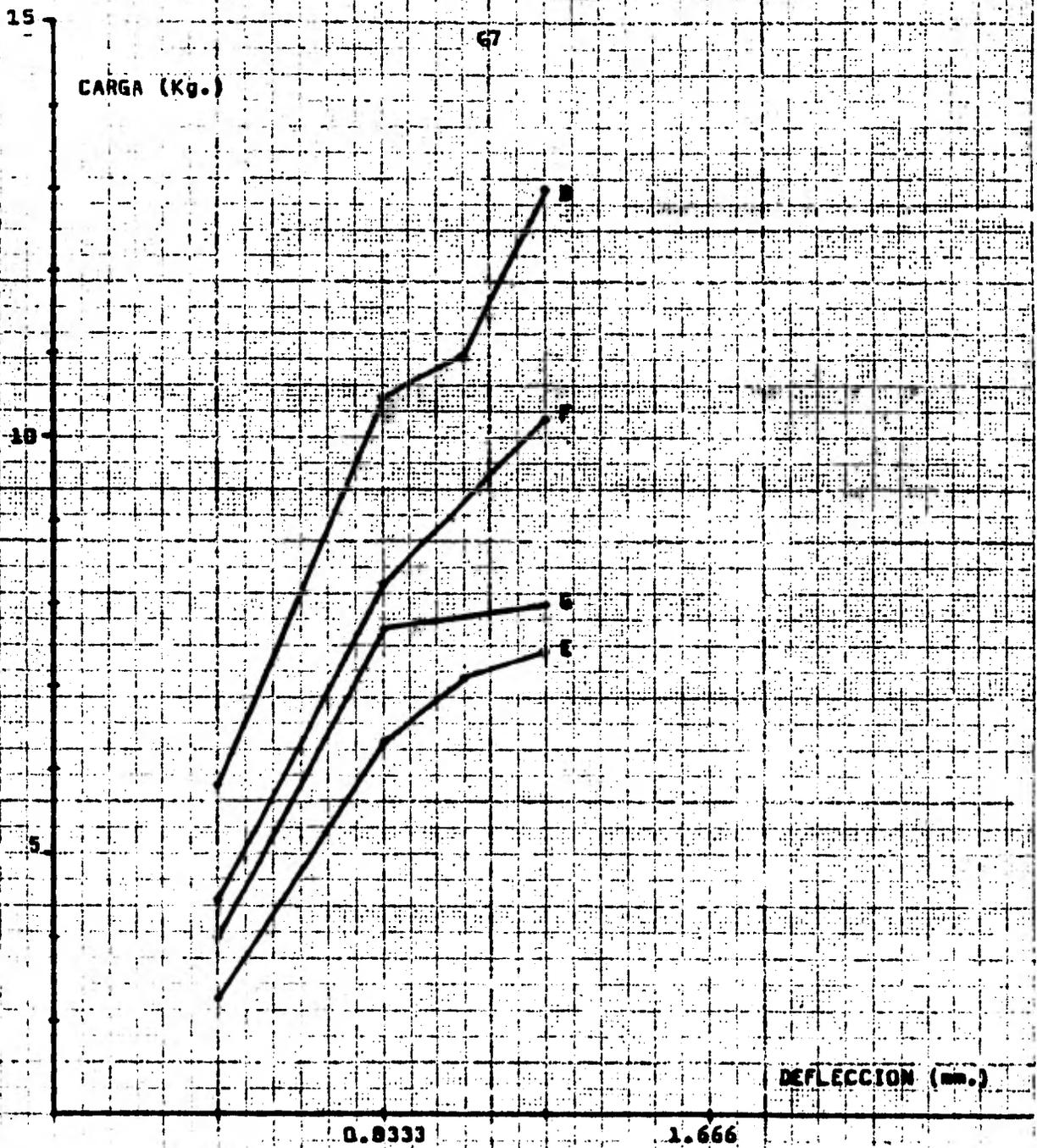


Figura 4.13 Curvas de resultados de pruebas de flexión aplicadas al material lignopolimérico hecho de partículas de madera.

Prueba de Impacto.

Para realizar la prueba de resistencia al impacto se empleó el impactómetro del laboratorio de Polímeros del Instituto de Investigación en Materiales de la U.N.A.M.

Para efectuar la prueba, se colocan la muestra en una base de madera y se les deja caer un dardo (de peso conocido) de diferentes alturas hasta que el material se fractura totalmente. La resistencia al impacto se determina multiplicando la altura a la cual el material sufre la fractura total por el peso del dardo, obteniéndose Kg-m. y con esto se determina que tan frágil es el material.

Las dimensiones de las muestras fueron de 11.6 cm. de largo, 5.2 cm. de ancho y 0.5 cm. de espesor. Los resultados de esta prueba se reportan en las tablas 4.8, 4.9 y 4.10, y en ellas se hacen observaciones desde el momento en que se empieza a fracturarse hasta que ésta es total.

TABLA 4.8

Resultados de la prueba de impacto aplicada al material lignopolimérico de bagazo de caña.

BASE: Madera		PESO DEL DARDO Y VASTAGO: 1.102 Kg.	
MUESTRA DE PANEL	ALTURA (m.)	RESISTENCIA AL IMPACTO (Kg-m.)	OBSERVACIONES
1	0.70	0.7714	Ligera marca.
	0.90	0.9918	Ligera fractura.
	1.00	1.1202	Fractura total.
2	0.90	0.9918	Ligera marca.
	1.00	1.1020	Ligera fractura.
	1.10	1.2122	Fractura total.
3	0.90	0.9918	Ligera marca.
	1.00	1.1020	Ligera fractura.
	1.10	1.2122	Fractura total.

Continuación de la TABLA 4.8

4	0.50	0.5510	Ligera marca.
	0.70	0.7714	Ligera fractura.
	0.90	0.9918	Ligera fractura.
	1.10	1.2122	Fractura notable.
	1.20	1.3224	Fractura total.
5	0.70	0.7714	Ligera marca.
	0.90	0.9918	Ligera marca.
	1.10	1.2122	Fractura notable.
	1.20	1.3224	Fractura notable.
	1.30	1.4326	Fractura total.
6	0.70	0.7714	Ligera marca.
	0.90	0.9918	Ligera fractura.
	1.10	1.2122	Fractura notable.
	1.30	1.4326	Fractura total.
7	0.70	0.7714	Ligera marca.
	0.90	0.9918	Ligera fractura.
	1.10	1.2122	Fractura total.
8	0.90	0.9918	Ligera marca.
	1.10	1.2122	Fractura notable.
	1.20	1.3224	Fractura notable.
	1.30	1.4326	Fractura total.
9	0.50	0.5510	Ligera fractura.
	0.60	0.6612	Fractura notable.
	0.70	0.7714	Fractura notable.
	0.90	0.9918	Fractura total.
10	0.70	0.7714	Ligera fractura.
	0.80	0.8816	Fractura notable.
	0.90	0.9918	Fractura total.

TABLA 4.9

Resultados de la prueba de impacto aplicada al material lignopolimérico de aserrín de madera.

BASE: Madera		PESO DEL DARDO Y VASTAGO: 1.102 Kg.	
MUESTRA DE PANEL	ALTURA (m)	RESISTENCIA AL IMPACTO (Kg - m).	OBSERVACIONES
A	0.60	0.6612	Ligera marca.
	0.90	0.9918	Fractura notable.
	1.00	1.1020	Fractura total.
B	0.50	0.5510	Ligera marca.
	0.60	0.6612	Ligera fractura.
	0.80	0.8816	Ligera fractura.
	0.90	0.9918	Fractura notable.
	1.00	1.1020	Fractura total.
C	0.70	0.7714	Ligera marca.
	0.90	0.9918	Ligera fractura.
	1.05	1.1571	Fractura notable.
	1.15	1.2673	Fractura total.
D	0.70	0.7714	Ligera marca.
	0.90	0.9918	Notable marca.
	1.10	1.2122	Ligera fractura.
	1.20	1.3224	Fractura notable.
	1.30	1.4326	Fractura total.
E	0.90	0.9918	Fractura ligera.
	1.10	1.2122	Fractura notable.
	1.30	1.4326	Fractura total.
F	0.80	0.8816	Ligera marca.
	0.90	0.9918	Ligera fractura.
	1.00	1.1020	Fractura notable.
	1.10	1.2122	Fractura total.
G	0.50	0.5510	Ligera marca.
	0.70	0.7714	Ligera fractura.
	0.90	0.9918	Fractura notable.
	1.20	1.3424	Fractura total.

TABLA 4.10

Resultados de la prueba de impacto aplicada al material lignopolimérico de cáscara de coco.

BASE: Madera		PESO DEL DARDO Y VASTAGO: 1.102 Kg.	
MUESTRA DE PANEL	ALTURA (m)	RESISTENCIA AL IMPACTO (Kg-m)	OBSERVACIONES
H	0.70	0.7714	Ligera marca.
	0.80	0.8816	Ligera fractura.
	0.90	0.9918	Fractura notable.
	1.05	1.1571	Fractura total.
I	0.70	0.7714	Ligera fractura.
	0.80	0.8816	Fractura notable.
	0.90	0.9918	Fractura total.

Los resultados mostrados en las Tablas 4.8, 4.9 y 4.10, nos indican que en general, todos los materiales obtenidos presentan muy buenas propiedades para la resistencia al impacto.

Prueba de Conductividad Térmica.

Para determinar la conductividad térmica de los materiales lignopoliméricos obtenidos, se hizo según la norma D 325-31T del Código ASTM.

Para efectuar esta prueba se utilizó una muestra que tiene 11.5 cm. de longitud, 5.11 cm. de ancho y un espesor de 0.65 cm. El procedimiento de esta prueba consiste en colocar la muestra entre dos placas de calentamiento con termopares, procurando aislar los lados de la muestra con asbesto, con el objeto de evitar pérdidas de calor, las cuales afectan la determinación precisa del coeficiente de conductividad térmica.

Colocada y aislada la muestra se empieza a calentar lentamente la placa de calentamiento inferior y a intervalos conocidos de tiempo se determinan las temperaturas en las placas inferior y superior, para así obtener el gradiente de temperatura (ΔT).

Los cálculos para determinar el coeficiente de conductividad térmica se hacen tomando las siguientes ecuaciones:

$$Q_p = m C_p \Delta T \quad (1.16 \times 10^{-6})$$

$$Q_s = Q_p \frac{A_s}{A_p} \quad (3413)$$

$$K = \frac{Q_s e}{A \Delta T}$$

donde:

Q_p es el calor cedido por la placa de calentamiento (KW-hr)

Q_s es el flujo de calor a través de la muestra (BTU/hr).

m es la masa de la placa de calentamiento (gramos)

C_p es la capacidad calorífica de la placa de calentamiento.

ΔT es el gradiente de temperatura entre las placas (C)

A_s es el área de la muestra (cm²).

A_p es el área de la placa de calentamiento (cm²).

K es el coef. de conduct. térmica (BTU-inch/ft²hr°F)

e es el espesor de la muestra (inch)

A es el área de la muestra (ft²).

1.16×10^{-6} es factor de conversión de Calorías a Kw-hr.

3413 es factor de conversión de Kw-hr a BTU.

Los resultados de esta prueba se reportan en las Tablas 4.11, 4.12 y 4.13.

Como se podrá observar, los coeficientes de conductividad térmica -- promedio para los materiales lignopoliméricos obtenidos van desde 0.27 - BTU.inch/ft²hr°F hasta 0.376 BTU.inch/ft²hr°F, lo cual indica que son buenos materiales aislantes térmicos, comparativamente con el asbesto, ladrillo de Kaolín, Tablacet y Novopan.

Comparativamente entre sí, la conductividad térmica de los materiales hechos de bagazo de caña y aserrín de madera son 1.33 veces mayores que -- la conductividad térmica del lignopolímero hecho de cáscara de coco y -- 2.44 veces mayor que la conductividad térmica de los plásticos fenólicos-reforzados con fibra de vidrio.

TABLA 4.11

Resultados de la prueba de conductividad térmica al material lignopolimérico de bagazo de caña.

TIEMPO (min.)	TEMPERATURA INFERIOR (°C)	TEMPERATURA SUPERIOR (°C)	ΔT (°C)	COEF. CONDUCTIV. TERMICA (BTU. inch/ft ² hr °F).
0	16	16	0	
3	22	17	5	0.59224
6	44	20	22	0.76408
9	64	25	39	0.61773
12	81	30	51	0.50014
15	96	34	62	0.41935
18	108	38	70	0.35883
21	120	42	78	0.31931
24	132	46	86	0.27970
27	142	50	92	0.25140
30	152	54	98	0.22961
33	161	58	103	0.20929
36	170	62	108	0.19313
39	179	64	115	0.18078

Coef. promedio 0.3760

TABLA 4.12

Resultados de la prueba de conductividad térmica al material lignopolimérico de aserrín de madera.

TIEMPO (min.)	TEMPERATURA INFERIOR (°C)	TEMPERATURA SUPERIOR (°C)	ΔT (°C)	COEF. CONDUCTIV. TERMICA (BTU. inch/ft ² hr °F)
0	17	17	0	-
3	22	18	4	0.49517
6	43	22	21	0.73042
9	64	28	36	0.60202
12	82	33	49	0.49496
15	96	39	57	0.41132
18	106	44	62	0.34960
21	118	49	69	0.30647
24	128	53	75	0.27266
27	138	56	82	0.24640
30	148	59	89	0.22489
33	158	63	95	0.20661
36	172	67	105	0.19237
39	181	71	110	0.17867

Coef. promedio 0.362

TABLA 4.12

Resultados de la prueba de conductividad térmica al material lignopolimérico de cáscara de coco.

TIEMPO (min.)	TEMPERATURA INFERIOR (°C).	TEMPERATURA SUPERIOR (°C).	ΔT (°C).	COEF. CONDUCTIV. TÉRMICA (BTU.inch/ft ² hr°F).
0	18	18	0	-
3	33	21	12	0.17190
6	60	23	37	0.27698
9	79	30	49	0.31170
12	98	45	53	0.28450
15	105	47	58	0.41130
18	110	53	57	0.41357
21	122	56	66	0.32060
24	146	60	86	0.23089
27	168	78	90	0.22489
30	180	79	101	0.19473
33	181	79	102	0.19352
Coef. promedio				0.2755

Prueba de Combustibilidad.

Para conocer o probar la flamabilidad del material lignopolímero obtenido, se le hace la prueba de combustibilidad, esta prueba se efectúa según la norma D 1433-58 del Código ASTM. Para la prueba se preparan muestras de 1.54 cm. de ancho y 12.6 cm. de largo.

La muestra se sujeta en un soporte o pinzas, cuyo eje longitudinal esté en posición horizontal y el eje transversal (muestra) esté inclinada 45° con respecto al plano horizontal. Se marcan dos líneas en la muestra a 2.5 cm. y 9.1 cm. del extremo libre y debajo se coloca un mechero Bunsen. Cuando la flama llega a la primera línea (a la de 2.5 cm) se retira el mechero, dejando que la muestra se queme sola y se cuantifica el tiempo que tarda la flama en llegar de la línea de 2.5 cm. a la de 9.1 cm. Si al quitar el mechero, la muestra se apaga, entonces se dice que el material es autoextinguible. Los resultados se muestran en las Tablas 4.13, 4.14 y 4.15.

TABLA 4.13

Resultados de prueba de combustibilidad en muestras de bagazo de caña.

MUESTRA	TIEMPO DE COMBUSTION (min.)	GRADO DE FLAMABILIDAD (cm/min.)	OBSERVACIONES
1	5.0	1.32	flamable
2	3.2	2.06	flamable
3	2.5	2.64	flamable
4	3.0	2.20	flamable
5	3.5	3.50	flamable

TABLA 4.14

Resultados de combustibilidad en muestras de aserrín de madera.

MUESTRA	TIEMPO DE COMBUSTION (min.)	GRADO DE FLAMABILIDAD (cm/min.)	OBSERVACIONES
A	3.0	2.20	flamable
B	2.75	2.40	flamable

TABLA 4.15

Resultados de combustibilidad en muestras de cáscara de coco.

MUESTRA	TIEMPO DE COMBUSTION (min.)	GRADO DE FLAMABILIDAD (cm/min.)	OBSERVACIONES
H	infinito	0	autoextinguible
I	infinito	0	autoextinguible

Prueba de Absorción de Agua.

Esta prueba es para determinar la cantidad de agua absorbida por el material y se expresa como el porcentaje de agua absorbida durante un tiempo determinado. Para este tipo de prueba se pesan muestras de material lignopolímero y se sumergen en agua durante 24 horas, después de este tiempo se pesan nuevamente y la diferencia en peso, es el porcentaje de agua absorbida por el material.

Los resultados aparecen en las Tablas 4.16, 4.17 y 4.18.

TABLA 4.16

Porcentaje de absorción de agua por material hecho de bagazo de caña.

MUESTRA	PESO INICIAL (gramos)	PESO FINAL (gramos)	PESO DE AGUA ABSORB. (gramos)	% ABSORCION DE AGUA
1	14.54	24.20	9.66	66.43
2	14.30	22.40	8.10	56.54
3	15.40	24.00	8.60	55.84
4	14.85	24.70	9.85	66.32
5	14.00	24.80	10.80	77.14
6	14.00	23.10	9.10	65.00
7	14.10	23.80	9.70	68.79
8	13.50	26.30	12.80	94.80
9	12.90	28.10	15.20	117.80
10	14.50	33.00	18.50	127.50

TABLA 4.17

Porcentaje de absorción de agua por material hecho de aserrín de madera.

MUESTRA	PESO INICIAL (gramos)	PESO FINAL (gramos)	PESO DE AGUA ABSORB. (gramos)	% ABSORCION DE AGUA
A	3.60	5.75	2.15	59.70
B	6.90	11.80	4.90	71.00
C	4.80	10.00	5.20	108.00
D	3.50	6.10	2.60	74.20
E	3.40	5.10	1.70	50.00
F	3.90	6.30	2.40	61.50
G	4.10	6.80	2.70	65.80

TABLA 4.18

Porcentaje de absorción de agua por material de cáscara de coco.

MUESTRA	PESO INICIAL (gramos)	PESO FINAL (gramos)	PESO DE AGUA ABSORB. (gramos)	% ABSORCION DE AGUA
H	3.51	5.69	2.18	62.10
I	3.65	5.94	2.29	62.73

Por los resultados obtenidos en las pruebas de absorción de agua, se determina que los materiales obtenidos no pueden ser empleados a la intemperie, ya que los datos arrojados en las pruebas son muy altos en comparación con otros polímeros.

Prueba de Resistencia a Ácidos y Alcalis.

Esta prueba química consiste en observar los efectos que producen los ácidos y los álcalis en los materiales lignopoliméricos.

Los ácidos empleados en esta prueba fueron:

Acido Sulfúrico al 72%, Acido Sulfúrico al 3%, Acido Clorhídrico concentrado 5N y Acido Clorhídrico diluido 1N.

Los álcalis empleados fueron:

Solución de NaOH 5N y Solución de NaOH 1N.

Los resultados de esta prueba se muestran en las Tablas 4.19, 4.20 y 4.21.

TABLA 4.19

Resistencia a ácidos y álcalis del material lignopolimérico de bagazo de caña. TIEMPO DE EXPOSICION: 24 horas.

MUESTRA	DISOLVENTE	OBSERVACIONES
1	H ₂ SO ₄ al 72%	lo ataca muy poco
2	H ₂ SO ₄ al 3%	no lo ataca.
3	HCl 5N	no lo ataca.
4	HCl 1N	no lo ataca.
5	NaOH 5N	lo ataca totalmente.
6	NaOH 1N	lo ataca totalmente.

TABLA 4.20

Resistencia a ácidos y álcalis del material lignopolimérico de aserrín de madera. TIEMPO DE EXPOSICION: 24 horas.

MUESTRA	DISOLVENTE	OBSERVACIONES
A	H ₂ SO ₄ al 72%	no lo ataca.
B	H ₂ SO ₄ al 3%	no lo ataca.
C	HCl 5N	no lo ataca.
D	HCl 1N	no lo ataca.
E	NaOH 5N	lo ataca totalmente.
F	NaOH 1N	lo ataca totalmente.

TABLA 4.21

Resistencia a ácidos y álcalis del material lignopolimérico de cáscara de coco. TIEMPO DE EXPOSICION: 24 horas.

MUESTRA	DISOLVENTE	OBSERVACIONES
I	H ₂ SO ₄ al 72%	lo ataca completamente.
II	H ₂ SO ₄ al 3%	no lo ataca.
III	HCl 5N	no lo ataca.
IV	HCl 1N	no lo ataca.
V	NaOH 5N	lo ataca totalmente.
VI	NaOH 1N	lo ataca totalmente.

Por la información arrojada se concluye que los materiales hechos de bagazo de caña y aserrín de madera, solo son atacados por los medios alcalinos, más no por los ácidos minerales, mientras que el material hecho de cáscara de coco es atacado por los álcalis y por los ácidos minerales concentrados.

IV.2.5. Análisis económico del proceso.

En esta parte se harán resaltar los aspectos económicos más importantes del proceso y comparativamente evaluar relacionando con otros materiales homólogos a los cuales puede hacer la competencia y aún desplazarlos del mercado.

Primeramente se calculará el consumo relativo de materia prima y reactivos químicos.

Materia prima.- Se emplean 400 gramos de materia prima para obtener una placa de 625 cm², es decir 0.64 g/cm². lo que es igual a 6.4 Kg/m².

Reactivos químicos.- Se utilizaron ácido adípico y hexametilentetramina en concentraciones del 1% para ambos, entonces se emplean 64 g/m², de cada uno de ellos.

Estimación del costo de la materia prima.- Debido a que las materias primas son desechos y que suelen quemarse, basaré la estimación de su costo en términos de su poder calorífico promedio al cual es de 7000 BTU/Lb., y se calculará su equivalente en combustible Diesel, que tiene poder calorífico de 11200 BTU/Lb.

Entonces, se tiene que:

$$\frac{11200 \text{ BTU/Lb. Diesel}}{7000 \text{ BTU/Lb. mat. prima}} = 1.60 \text{ Lb. mat. prima/Lb. Diesel.}$$

Lo que quiere decir, que 0.7264 Kg. de materia prima equivale a 0.454 Kg. de Diesel y por esto, 1 tonelada de materia prima equivale a 625 Kg. de Diesel. El costo por litro de Diesel es de \$ 2.50, entonces:

$$1 \text{ Ton. de mat. prima} = 625 \text{ Kg. Diesel} \times \$ 2.50/0.85 \text{ Kg. Diesel.} \\ = \$ 1838.25 \text{ M.N.}$$

1 Tonelada de materia prima tiene un costo (considerándola como combustible) de \$ 1838.25, por lo que 1 Kg. cuesta \$ 1.838.

Estimación del costo de los reactivos químicos.- Los precios comerciales al mayoreo son los siguientes:

Acido Adípico..... \$ 108.30 / Kg.

HMTA (Urotropina)..... \$ 115.50 / Kg.

El costo de estos reactivos por metro cuadrado de producto final se calcula como sigue:

$$\begin{array}{rcl} \text{Acido Adípico: } 64 \text{ g/m}^2 & \times & 0.1083 \text{ \$/g} = \$ 6.93 / \text{m}^2 \\ \text{HMTA (Urotropina)} 64 \text{ g/m}^2 & \times & 0.1155 \text{ \$/g} = \underline{\$ 7.39 / \text{m}^2} \\ & & \$ 14.32 / \text{m}^2 \end{array}$$

Estimación del costo unitario del producto final.- Se calcula el costo unitario superficial y volumétrico, considerando los costos de materia prima y reactivos.

$$\begin{array}{rcl} \text{Materia prima: } \$ 1.838/\text{Kg.} \times 6.4 \text{ Kg/m}^2 & = & \$ 11.76 / \text{m}^2 \\ \text{Reactivos:} & & \underline{\$ 14.32 / \text{m}^2} \\ & & \$ 26.08 / \text{m}^2 \end{array}$$

Estimación del costo unitario volumétrico.- El panel con 1 m² de superficie y con espesor de 4.5 mm. tiene un volumen de 0.0045 metros cúbicos ó 4.5 x 10⁻³ m³. (4500 cm³).

$$\$ 26.08 / \text{m}^2 \times 1 \text{ m}^2 / 4500 \text{ cm}^3 = \$ 0.0058 / \text{cm}^3$$

Estimación de costos de proceso.- Estos costos incluyen el costo unitario de cada operación que se realiza en el proceso. Esta estimación de costos, junto con las estimadas anteriormente nos da el costo total de producción del lignopolímero.

Los costos del proceso son los siguientes (ver diagramas de bloques en la figura 4.1.)

1) Costo por molienda de la materia prima.

Se usa un molino de platos con capacidad para moler 153 Kg/hr. y potencia de 20 HP, de esto, se tiene que 20 HP = 14.92 Kw.

$$\frac{14.92 \text{ Kw}}{153 \text{ Kg/hr}} = 0.0975 \text{ Kw-hr/Kg.}$$

Si para un metro cuadrado de producto final se requieren 6.4 Kg. de materia prima molida. El consumo de energía por metro cuadrado de producto final es:

$$\begin{aligned} 0.0975 \text{ Kw-hr/Kg.} \times 6.4 \text{ Kg/m}^2 &= 0.624 \text{ Kw-hr/m}^2 \\ 0.624 \text{ Kw-hr/m}^2 \times \$0.95/\text{Kw-hr} &= \$ 0.59/\text{m}^2 \end{aligned}$$

2) Costo por tamizado de la materia prima.

Para el tamizado se emplea un tamizador con capacidad para procesar 153 Kg/hr de materia prima, y accionado por un motor de potencia de 3/4 HP (0.75 HP). Esta potencia expresada en Kilowatts es: 0.75 HP x 0.746 Kw / HP = 0.559 Kw.

$$\frac{0.559 \text{ Kw}}{153 \text{ Kg/hr}} = 0.00365 \text{ Kw-hr/Kg.}$$

Para 1 m² de producto final, el consumo y costo de energía es:

$$\begin{aligned} 0.00365 \text{ Kw-hr/kg} \times 6.4 \text{ Kg/m}^2 &= 0.0233 \text{ Kw-hr/m}^2 \\ 0.0233 \text{ Kw-hr/m}^2 \times \$0.95/\text{Kw-hr} &= \$ 0.022/\text{m}^2 \end{aligned}$$

3) Costo por mezclado de la materia prima con los reactivos.

El mezclado requiere un mezclador rotatorio con capacidad para procesar 156 Kg/hr, el cual es accionado por un motor de 3 HP ó expresado en kilowatts sería:

$$3 \text{ HP} \times 0.746 \text{ Kw/HP} = 2.238 \text{ Kw}$$

$$\frac{2.238 \text{ Kw}}{156 \text{ Kg/hr}} = 0.0143 \text{ Kw-hr/Kg.}$$

Para 1 m² de tablero, el consumo y costo de energía es:

$$0.0143 \text{ Kw-hr/kg} \times 6.4 \text{ Kg/m}^2 = 0.0915 \text{ Kw-hr/m}^2$$

$$0.0915 \text{ Kw-hr/m}^2 \times \$ 0.95/\text{Kw-hr} = \$ 0.087 / \text{m}^2$$

4) Costo del moldeo de la materia prima con los reactivos.

En esta operación influyen dos factores que son: la temperatura y la presión, y se consideran para estimar los costos de moldeo.

Calentamiento.- Se consideran dos tiempos de calentamiento, el tiempo para calentar las platinas de la prensa a la temperatura de operación (150°C), y el tiempo de curado, en el que la temperatura se mantiene constante y este tiempo es de 20 minutos.

La energía necesaria para llegar a 150°C en las platinas, es:

$$Q = M \times C_p \times \Delta T$$

$$Q = 474 \text{ Kg} \times 0.12 \text{ Kcal/Kg}^\circ\text{C} \times 125^\circ\text{C}$$

$$Q = 7110 \text{ Kcal.} \times 1.16 \times 10^{-3} \text{ Kw-hr/Kcal.}$$

$$Q = 8.2476 \text{ Kw-hr.}$$

El costo del calentamiento de las platinas es :

$$8.2476 \text{ Kw-hr.} \times \$ 0.95/\text{Kw-hr.} = \$ 7.83$$

El costo del calentamiento para el tiempo de curado (20 min.) se estima considerando que hay un 20% de pérdidas de calor y es lo que se dá a las platinas.

$$8.2476 \text{ Kw-hr} \times 0.20 \times \$0.95/\text{Kw-hr.} = \$ 1.56$$

El costo total por calentamiento es de: \$ 9.39

Presión.- Para la presión de moldeo se emplea una prensa hidráulica accionada por una bomba hidráulica de 20 HP. El costo del uso de la bomba durante la compresión (20 minutos), es:

$$20 \text{ HP} \times 0.746 \text{ Kw/HP} = 14.92 \text{ Kw.}$$

$$14.92 \text{ Kw.} \times 0.333 \text{ hr.} = 4.968 \text{ Kw-hr.}$$

$$4.968 \text{ Kw-hr} \times \$ 0.95/\text{Kw-hr.} = \$ 4.72$$

El costo total por moldeo es la suma del costo por calentamiento y el costo por presión, dando una cantidad de \$ 14.10.

Estimación de costos de mano de obra. Para el cálculo de este costo, considero el empleo de un trabajador calificado con un sueldo mínimo de \$ 8,500.00 mensuales, por lo que el costo por mano de obra por metro cuadrado de producto final, es:

$$\$ 8500.00/\text{mes} \times 1 \text{ mes}/30 \text{ días} \times 1 \text{ día}/24 \text{ hr.} = \$ 11.80 /\text{hr.}$$

Si una placa de producto (1 m²) se obtiene en 0.5 horas, entonces:

$$0.5 \text{ hr}/\text{m}^2 \times \$ 11.80/\text{hr.} = \$ 5.90 /\text{m}^2$$

El costo total del proceso es la suma de el costo de materia prima, reactivos, operación y mano de obra. A esta suma se le adiciona un 30 % por mantenimiento y amortización del equipo.

El costo total del proceso se resume así:

Costo de materia prima.....	\$	11.75/ m ²
Costo de reactivos.....	\$	14.32/ m ²
Costos de operación.		
- Costo por molienda.....	\$	0.59/ m ²
- Costo por tamizado.....	\$	0.022/m ²
- Costo por mezclado.....	\$	0.087/m ²
- Costo por moldeo.....	\$	6.28/ m ²
Costos de mano de obra.....	\$	<u>5.90/ m²</u>
	\$	38.959/m ²
30% por mantenimiento y amortización....	\$	<u>11.687/m²</u>
	\$	50.646/m ²

TABLA 4.22

Propiedades de los lignopolímeros obtenidos y de tableros aglomerados a base de fibras y escamas de madera y resinas sintéticas.

	LIGNOPOLIMEROS					TABLA-
	BAGAZO	MADERA	COCO	FIBRACEL	NOVOPAN	CEL
Peso específico g/cm ³	1.42	1.42	1.4	0.98	0.65	0.70
Módulo ruptura a la flexión Kg./cm ²	311	190	350	306	220	200
Módulo de tensión kg/cm ²	140	95	210	190		
Módulo de elasticidad en Kg/cm ² x 10 ³	29.5	17	22	5	34	30
Resistencia al impacto en Kg/m.	1.43	1.26	0.9	1.8		
% de absorción humedad por inmersión 24 horas	55.8	50	62	25		
Conductividad térmica en BTU/hr-ft ² (°F/ft)	.031	.030	.023		.047	.065
Costo relativo \$/m ²	50.6	50.6	50.6	63.2	110.8	

En la tabla anterior se presenta un sumario de las propiedades más importantes de los lignopolímeros termofijos, así como las propiedades de algunos tableros aglomerados de fibras y escamas de madera y resinas sintéticas. De acuerdo a estos datos, se observa que el módulo de ruptura es relativamente mayor que el del novopan y tablacel, pero el módulo de elasticidad resulta ser menor que el del novopan y tablacel.

Puede decirse que el producto obtenido resulta superior en algunas características que los tableros aglomerados tradicionales, teniendo así la factibilidad de reemplazarlos en muchas aplicaciones.

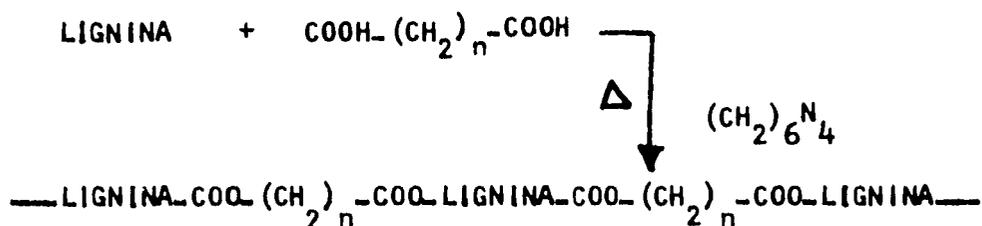
IV.3. Conclusiones.

1.- La finalidad de este trabajo, la cual consiste en aprovechar la lignina (resina natural) contenida en ciertos desechos vegetales, para elaborar materiales lignopoliméricos termofijo (tableros aglomerados), se cumplió ampliamente. Los desechos empleados: bagazo de caña, polvo de madera, y cáscara de coco, rindieron buenos resultados.

2.- Los materiales obtenidos se forman de la siguiente manera:

La lignina es exudada hacia la superficie de las partículas mediante la aplicación de calor y presión. Para efectuar la polimerización se emplearon reactivos químicos tales como diácidos orgánicos de cadena lineal y hexametilentetramina.

La polimerización se lleva a cabo por reacciones de condensación entre el ácido bifuncional y los grupos fenólicos de la lignina, supuestamente así:



3.- La cantidad de reactivos empleados está en función del contenido de lignina en la materia prima, y es en promedio del 1% de cada uno, para un contenido de lignina del 10%. La composición óptima para obtener un buen material lignopolimérico en base a sus propiedades físico-mecánicas y costos es de 98% de materia prima, 1% de diácido y 1% de hexametilentetramina.

4.- Las condiciones óptimas del proceso son:

- a) Secado de la materia prima hasta tener un contenido de humedad del 7 a 10%; dicha humedad se logra por secado natural al sol. Humedades superiores al 10% carbonizan el producto en la polimerización.
- b) Molienda de la materia prima hasta tener tamaños de partículas que pasan por tamices de malla 4,10,20 y 40.
- c) Mezclado homogéneo de la materia prima tamizada con los reactivos químicos.
- d) Preformado uniforme del fieltro, distribución uniforme de los diferentes tamaños de partículas y además espesor uniforme en todo el fieltro preformado.
- e) Ciclo de moldeo isobárico en dos etapas, en la primera etapa se comprime a una presión de 326-457 Kg/cm² y calentamiento de 140-150°C, con un tiempo de curado de 20 minutos; la segunda etapa consiste en comprimir nuevamente para desalojar el exceso de gases formados durante la polimerización, y evitar así la formación de burbújas en el material obtenido. Este ciclo de moldeo se muestra en la figura 4.3.
- f) Acabado del material obtenido, recortando uniformemente todos los tableros y almacenando para su expedición.

5.- Costos.- El estudio económico indica que los materiales obtenidos son relativamente más baratos que los homólogos, debido a que para su manufactura se emplean desechos vegetales sumamente baratos y el uso de reactivos en proporciones pequeñísimas evitando así el empleo de resinas sintéticas.

CAPITULO V.

BIBLIOGRAFIA.

- 1.- "Adler E., Lundquist K., Mirsche G." - Lignin structure and reactions.-
Advances in Chemistry Series - Tomo 59- Ed. American Chemical Society
Publications - 1966.
- 2.- "Freudenberg K." - Ind. & Eng. Chem.- Vol.49 No. 9 (1384) septiembre-
1957.- Ed. American Chemical Society Publications.
- 3.- "Erdtman H." - Ind. & Eng. Chem.- Vol. 49 No. 9 (1385, 1386) septiem-
bre 1957.- Ed. American Chemical Society Publications.
- 4.- "Schubert W. and Nord F." - Ind. & Eng. Chem.- Vol. 49 No. 9 (1387).-
septiembre 1957.- Ed. American Chemical Society Publications.
- 5.- "Irwin A. Pearl".- The Chemistry of Lignin.- Ed. M. Dekker New York.-
1967.
- 6.- "Ricciardi L.G." - Láminas para paredes.- Enciclopedia de Tecnología
Química KIRK-OTHMER.- Tomo 9 (Pag. 102-112).- Editorial UTEHA.
- 7.- "Pollak A".- Lignina.- Enciclopedia de Tecnología Química KIRK-OTHMER.
Tomo 10 (Pag. 836-850).- Editorial UTEHA.
- 8.- "Vera R. y Ballado D".- Elaboración de tableros aglomerados aprove --
chando la fibra y la resina contenidas en residuos agrícolas y fores-
tales.- Libro de memorias del VI Congreso ANIAC, pag. 141, 1980, Mex.
- 9.- "Libby Clearence E".- Ciencia y tecnología sobre pulpa y papel. Ed. -
Continental.- 1974.- México.
- 10.- "Perry and Chilton".- Chemical Engineer Handbook.- Editorial McGraw--
Hill.- Fifth edition 1973.

- 11.- "Saucedo González M".- Estudio monográfico sobre la aplicación de -
las resinas sintéticas en los aglomerados de madera.- U.N.A.M.- - -
1981.- Monografía.
- 12.- "Meza Z.R. y Castillo Becerril J".- Selección de un proceso de ob--
tención de ligninas adaptable a una planta de pulpa Kraft.- U.N.A.M.
1974.- Tesis.